

**NMR-spektroskopische Aufklärung des bei der
Umsetzung von Harnstoff mit Formaldehyd
auftretenden Reaktionsnetzwerks**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Oliver Steinhof

aus Wolfenbüttel

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse
Mitberichter: Prof. Dr. Dietrich Gudat

Tag der mündlichen Prüfung: 06. September 2010

Institut für Technische Thermodynamik und
Thermische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart

2010

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse für das in mich gesetzte Vertrauen. Er gab mir die Chance, dieses interessante Thema unter seiner Anleitung an seinem Institut zu bearbeiten. Er hat mir dabei viele Freiräume gewährt, hatte jedoch stets Zeit für fachliche Diskussionen, Rückmeldungen und Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dietrich Gudat vom Institut für Anorganische Chemie (IAC) der Universität Stuttgart danke ich für die unkomplizierte Übernahme des Mitberichts und die zügige Durchsicht.

Der BASF SE Ludwigshafen danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Große Anerkennung verdienen die Leistungen aller Studenten und Studentinnen, die an dieser Arbeit mitgewirkt haben. Ich danke Holger Werhan, Oliver Seyboth, Pushkar Arun Gaikwad, Silke Wüst, Christian Spengler und Christian Schauz.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. rer. nat. Michael Maiwald. Er hat mich mit dem weiten Feld der On-line-NMR-Spektroskopie und den von ihm geschaffenen Versuchsanlagen zur Reaktionsbeobachtung vertraut gemacht und stand für Fragen und fachliche Diskussionen jederzeit und uneigennützig zur Verfügung. Vielen Dank!

Zum Gelingen dieser Arbeit haben ebenfalls einige ehemalige Kollegen am ITT maßgeblich beigetragen. Ich danke Dr.-Ing. Thomas Grützner für Unterstützung bei der Modellierung. Sebastian Hoch danke ich für seine zupackende Hilfe bei den Untersuchungen mit Hilfe der Mikroreaktionstechnik. Meinem Büronachbarn Dr. rer. nat. Vladimir Knjasev bin ich für die stete Diskussionsbereitschaft hinsichtlich chemischer, politischer und sonstiger Fragestellungen zu Dank verpflichtet. Herrn Dr.-Ing. Markus Ottenbacher danke ich für seine Unterstützung hinsichtlich des Textverarbeitungssystems LyX mit dem die vorliegende Arbeit verfasst wurde.

Allen ehemaligen Kollegen am ITT möchte ich für das gute Klima, die Hilfsbereitschaft und die herzliche Arbeitsatmosphäre danken. Insbesondere möchte ich hier Herrn Dr.-Ing. Thorsten Schnabel und Herrn Dr.-Ing. Oliver Ryll nennen, deren Tür jederzeit für die Diskussion fachlicher und weniger fachlicher Themen offen stand.

Hamburg, im September 2010

Oliver Steinhof

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	3
Nomenklatur	11
Abstract	15
1 Einführung	19
1.1 Problemstellung	19
1.2 Stand der Forschung	23
1.3 Experimentelle Herausforderungen und eingesetzte Techniken	26
1.4 Verringerung der Komplexität durch Einsatz von Modellsystemen	29
1.5 Qualitative und semiquantitative Untersuchungen mit Hilfe von isoto- markierten Ausgangsstoffen	31
1.6 Reaktionskinetische Messungen und Modellierung	34
2 Grundlagen	37
2.1 NMR-Spektroskopie	37
2.1.1 Quantitative NMR-Spektroskopie	37
2.1.1.1 Standards	37
2.1.1.2 Besonderheiten im Vergleich zur qualitativen NMR- Spektroskopie	39
2.1.1.3 Gauss-Lorenz-Integration	41
2.1.2 NMR-Spektroskopie im Durchfluss	41
2.2 Reaktionskinetik und Reaktionsgleichgewicht	44
2.3 Stoffsysteme und Reaktionsnetzwerke	45
2.3.1 Vorbemerkungen	45
2.3.2 System Formaldehyd–Wasser	45
2.3.2.1 Oligomerengleichgewicht und reaktive Spezies	46
2.3.2.2 Nebenreaktionen im System Formaldehyd–Wasser	49
2.3.2.3 Reaktionskinetische Modellierung Formaldehyd–Wasser	51
2.3.3 Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd	54
2.3.3.1 Überblick	54
2.3.3.2 Reaktionskinetische Modellierung	57
2.3.4 Realsystem Harnstoff–Formaldehyd	59
2.3.4.1 Überblick	59
2.3.4.2 Reaktionskinetische Modellierung	63

2.3.5	Zur Quantifizierung von ^1H -NMR-Spektren der betrachteten Reaktionssysteme	66
2.3.6	Reaktionsmechanismen	68
3	Experimentelle Untersuchungen	73
3.1	Eingesetzte Techniken, Geräte und Substanzen	73
3.1.1	NMR-Spektrometer	73
3.1.2	Kontrolle und Erfassung von pH-Wert und Temperatur	75
3.1.3	Sonstige Analytik	75
3.1.4	Eingesetzte Stoffe und Reinheiten	76
3.2	Synthesen zur Signalzuordnung	76
3.2.1	Überblick	76
3.2.2	Synthese von Einzelkomponenten des Modellsystems 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd	78
3.2.3	Synthese von Einzelkomponenten des Realsystems Harnstoff-Formaldehyd	78
3.3	Signalzuordnung im Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd	79
3.4	Signalzuordnung im Realsystem Harnstoff-Formaldehyd	83
3.4.1	Aufstockungsversuche	83
3.4.2	Ergebnisse	85
3.5	Semiquantitative Untersuchungen am Realsystem Harnstoff-Formaldehyd mit ^{15}N -markiertem Harnstoff	94
3.5.1	Überblick	94
3.5.2	Vorgehen	94
3.5.3	Weitergehende Signalzuordnung	95
3.5.4	Ergebnisse der semiquantitativen Auswertung	104
3.5.4.1	Verschiebungsmuster	110
3.5.4.2	Literaturvergleich	113
3.5.5	Signalzuordnung auf Basis funktioneller Gruppen in Spektren auskondensierter Leimharze	113
3.6	Gleichgewichtsmessungen am System 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd	118
3.6.1	Durchführung	118
3.6.2	Ergebnisse	118
3.7	Reaktionskinetische Messungen	121
3.7.1	Allgemeines zu den reaktionskinetischen Messungen	121
3.7.2	Allgemeine Versuchsdurchführung	123
3.7.3	Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd	124
3.7.3.1	Durchführung	124
3.7.3.2	Wasserunterdrückung	126
3.7.3.3	Auswertung	126
3.7.3.4	Ergebnisse	128

3.7.3.5	Diskussion	131
3.7.4	Verdünnungsexperimente mit Hilfe von Mikroreaktionstechnik am Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd	132
3.7.4.1	Vorbemerkungen	132
3.7.4.2	Versuchsaufbau	132
3.7.4.3	Durchführung und Auswertung	133
3.7.4.4	Ergebnisse und Diskussion	134
3.7.5	System Harnstoff - Formaldehyd (Realsystem)	137
3.7.5.1	Durchführung	137
3.7.5.2	Auswertung	139
3.7.5.3	Ergebnisse	139
3.7.5.4	Diskussion	143
3.8	Exkurs: Etherbrücken	150
3.8.1	Allgemeines	150
3.8.2	Literatur	151
3.8.3	Indizien für die Existenz von Dimethylen-Etherbrücken	151
3.8.4	Direktsynthese von etherverbrückten Harnstoffen	159
3.8.5	Fazit	159
4	Modellierung und Simulation	161
4.1	Allgemeines	161
4.1.1	Überblick	161
4.1.2	Allgemeine Strategie	161
4.2	System Formaldehyd–Wasser	163
4.2.1	Überblick	163
4.2.2	Vorbemerkungen und Annahmen	163
4.3	System 1,3-Dimethylharnstoff - Formaldehyd (Modellsystem)	164
4.3.1	Vorbemerkungen und Annahmen	164
4.3.2	Problem der Etherbildung	165
4.3.3	Ergebnisse Parameteranpassung	165
4.3.4	Diskussion	172
4.3.4.1	Simulierte Verläufe und reaktionskinetische Konstanten .	172
4.3.4.2	Aktivierungsenergien	172
4.3.4.3	Reaktionsenthalpien	176
4.3.4.4	pH-Abhängigkeit	177
4.4	Realsystem Harnstoff–Formaldehyd	181
4.4.1	Vorbemerkungen und Annahmen	181
4.4.2	Ermittlung von Startwerten	181
4.4.3	Ergebnisse Parameteranpassung	182
4.4.4	Diskussion	188
4.4.4.1	Simulierte Verläufe und reaktionskinetische Konstanten .	188

4.4.4.2	Aktivierungsenergien	189
4.4.4.3	Reaktionsenthalpien	189
4.4.4.4	pH-Abhängigkeit	194
4.4.5	Literaturvergleich	197
4.5	Fazit	199
5	Zusammenfassung	201
Anhang		
A	Ergänzungen	207
A.1	NMR-Spektroskopie	207
A.1.1	Eingesetzte Probenköpfe	207
A.1.2	Eingesetzte Software und Pulsprogramme	208
A.1.3	Referenzierung der chemischen Verschiebung	208
A.1.4	Technische Umsetzung der Virtuellen Referenz	208
A.1.5	On-line Anbindung	209
A.1.5.1	Detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus	209
A.1.5.2	Kontrolle und Erfassung von pH-Wert und Temperatur	211
A.1.5.3	Messung der Verweilzeit	212
A.2	Sonstige Analytik	214
A.2.1	Natriumsulfitmethode	214
A.2.2	Schmelzpunkte	215
A.2.3	GC/MS	215
A.2.4	Dünnschichtchromatographie	215
A.3	Eingesetzte Stoffe und Reinheiten	216
A.3.1	Harnstoff - K1	216
A.3.2	Formaldehyd - K80	217
A.3.3	Sonstige verwendete Stoffe	217
A.4	Synthesen von Komponenten	217
A.4.1	Synthese von Einzelkomponenten des Modellsystems 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd	217
A.4.1.1	1-(1,3-Dimethylureidomethyl)-1,3-Dimethylharnstoff - K63	217
A.4.1.2	3,5-Dimethyl-[1,3,5]-Oxadiazinan-4-on - K66	218
A.4.1.3	1,3,5-Trimethyl-[1,3,5]-Triazinan-2-on - K67	218
A.4.1.4	1-Methoxymethyl-1,3-Dimethylharnstoff - K68	219
A.4.2	Synthese von Einzelkomponenten des Systems Harnstoff-Formaldehyd	220
A.4.2.1	N-Hydroxymethylharnstoff - K2 (Monomethylolharnstoff)	220

A.4.2.2	1,3-Dihydroxymethylharnstoff - K3 (<i>sym</i> -Dimethylolharnstoff)	220
A.4.2.3	1-Ureidomethylharnstoff - K20 (Methylendiharnstoff) . .	221
A.4.2.4	1-Hydroxymethyl-3-(3-Hydroxymethylureidomethyl)- Harnstoff - K23 (<i>sym</i> -Dimethylol-Methylendiharnstoff) .	221
A.4.2.5	1,3-Bis-Methoxymethylharnstoff - K40	222
A.4.2.6	1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K41 (Uron), sowie Mo- nomethyluron - K42 und Dimethyluron - K43 (3-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on und 3,5-Bis- Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K43)	222
A.4.2.7	3,5-Bis-Methoxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K44 (1,3-Dimethoxymethyluron)	223
A.4.3	Synthese der Etherkomponenten K69 und K118	225
A.4.3.1	1-Methoxymethyl-3-(3-Methoxymethyl-1,3-Dimethyl- ureidomethoxymethyl)-1,3-Dimethylharnstoff - K69 . . .	225
A.4.3.2	Bis-(N ⁷ -Phenylureidomethyl)-Ether - K118	226
A.5	Synthesen von UF-Leimharzen	226
A.5.1	Synthese mit ¹⁴ N-Harnstoff (technischer Harnstoff)	226
A.5.2	Synthese mit isotonenangereichertem Harnstoff (¹⁵ N-Harnstoff) . .	227
A.6	Semiquantitativen Versuche mit ¹⁵ N-markiertem Harnstoff	227
A.6.1	Versuchsüberblick	227
A.6.2	Akquisitionsparameter	228
A.7	Reaktionskinetische Experimente mit der On-line Technik	228
A.7.1	Detaillierte Versuchsbeschreibung	228
A.7.2	Reproduzierbarkeit und Besonderheiten	230
A.8	Auswertung und Parameteranpassung	232
A.8.1	Softwarelösung für die Gauss-Lorenz-Integration	232
A.8.2	Quantifizierbarkeit von Signalen unterschiedlicher Linienbreite . .	232
A.8.3	Berechnung der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten für das System Formaldehyd–Wasser	235
A.8.4	Methode zur quantitativen Auswertung von ¹ H-NMR-Spektren des Realsystems Harnstoff–Formaldehyd	238
A.8.5	Ermittlung von Startwerten für die Parameteranpassung	241
B	Experimentelle Ergebnisse und Simulationsergebnisse	243
B.1	Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd	243
B.2	Verdünnungsversuche Mikromischer	276
B.3	Realsystem Harnstoff–Formaldehyd	278
C	Überblick über die vorkommenden Stoffe	301
	Literaturverzeichnis	313

Nomenklatur

Lateinische Zeichen

a	Länge
A	Frequenzfaktor
A_i^*, A_i	Signalfläche, stöchiometrisch korrigierte Signalfläche
A_n	Korrelationsparameter $n = 1 \dots 3$
B	magnetisches Feld
B_n	Korrelationsparameter $n = 1 \dots 3$
C_n	Korrelationsparameter $n = 1 \dots 5$
E	Energie
E_A	Aktivierungsenergie
F	Fehlerquadratsumme
g_i	Anzahl Harnstoffglieder pro Molekül Komponente i
$G, \Delta_r G$	Freie Enthalpie, Freie Reaktionsenthalpie
h	Planck'sches Wirkungsquantum
$H, \Delta_r H$	Enthalpie, Reaktionsenthalpie
I	Kernspin, Signalintensität
${}^n J_{X,Y}$	Spin-Spin-Kopplungskonstante über n Bindungen zwischen Kern X und Y
k_j, k_j^*	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion j
k_B	Boltzmann-Konstante
K_j	Gleichgewichtskonstante der Reaktion j
K_j^*	Pseudo-Gleichgewichtskonstante der Reaktion j
M	Magnetisierung
n	Stoffmenge
N	Anzahl allgemein
$N_{\alpha,\beta}$	Anzahl Spins in den Zuständen α und β
N_j	Anzahl Reaktionen j
$N_{M,i}$	Anzahl der Meßwerte für die Variable i
N_V	Zahl der Variablen
P	Drehimpuls
p	Proportionalitätsfaktor
Q	Quadrupolmoment

r	Reaktionsgeschwindigkeit
R	allgemeine Gaskonstante, Anzahl Reaktionen
R	Anzahl der Reaktionen
R^2	Korrelationskoeffizient
$S, {}_rS$	Entropie, Reaktionsentropie
t	Zeit
T	Temperatur
T_1	Spin-Gitter-Relaxation
T_2	Spin-Spin-Relaxation
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
x_i	Stoffmengenanteil von Komponente i
\hat{x}_i	Stoffmengenanteil von Komponente i , bezüglich Ausgangsmenge Harnstoff
\tilde{x}_i	Stoffmengenanteil von Komponente i , bezüglich Ausgangsmenge Formaldehyd
$\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$	Massenanteil pauschalen Formaldehyds
z_i	Protonenzahl der Komponente i
z_{ij}	berechneter Wert j von Variable i
\tilde{z}_{ij}	Messwert j von Variable i

Griechische Zeichen

δ	chemische Verschiebung
Δ	Unterschied
ϵ_{ij}	Meßfehler der Messung j von Variable i
Φ	Zielfunktion
γ	Aktivitätskoeffizient, gyromagnetisches Verhältnis
θ	Satz der anzupassenden Parameter
μ	magnetisches Moment
ν	Frequenz
$\nu_{i,j}$	stöchiometrischer Faktor von Komponente i in Reaktion j
ρ	Dichte
ω	Kreisfrequenz
σ	Standardabweichung
$\hat{\sigma}_{ij}$	angenommene Varianzen der Messung j von Variable i
σ_{ij}^2	Varianz der Messung j von Variable i
τ	Zeit
χ^2	Chi-Quadrat

Abkürzungen

AD	Analog-Digital
C, ^{n}C	Kohlenstoff , Isotop n
Cl	Chlor
COSY	Correlated Spectroscopy
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSS	2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonsäure
FA	Formaldehyd
FEP	Fluorierter Ethylen-Propylen-Copolymer
gHMBC	gradient selected Hetero Multi Bond Coherence
gHSQC	gradient selected Hetero Single Quantum Coherence
H, ^{n}H	Wasserstoff , Isotop n
HF	Hochfrequenz
INADE- QUATE	INcredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment
N, ^{n}N	Stickstoff, Isotop n
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
MG $_n$	Methylenglykol mit n Formaldehydeinheiten
MV	Molverhältnis Formaldehyd zu Harnstoff(-verbindung)
O	Sauerstoff
P, ^{n}P	Phosphor, Isotop n
PEEK	Polyetheretherketon
PFG	Pulsed Field Gradient
PID	Proportional-Integral-Differential
pH	pH-Wert
PTFE	Polytetrafluorethen
TMS	Tetramethylsilan
TOCSY	Total Correlation Spectroscopy
TP	Trübungspunkt
TTL	Transistor-Transistor-Logic
UF	Urea-Formaldehyd
VR	Virtuelle Referenz
VT	Variable Temperature
VWZ	Verweilzeit
W	Wasser
WET	Water Eliminated through Transverse Gradients

Die Abkürzungen der Komponenten der Reaktionssysteme sind in Anhang C aufgeführt.

Einheiten

°C	Celsius
dB	Dezibel
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
G	Gauß
h	Stunde
Hz	Hertz
K	Kelvin
l	Liter
m	Meter
min	Minute
Pa	Pascal
rad	Radian
s	Sekunde
T	Tesla
V	Volt
VA	Voltampere
W	Watt

Indizes

0	Ausgangszustand, Normalzustand
α, β	Spinpopulationen
<i>calc</i>	berechnet
<i>exp</i>	experimentell
<i>ges</i>	gesamt
<i>i</i>	Komponente <i>i</i>
<i>j</i>	Laufindex, Reaktion <i>j</i>
<i>max</i>	maximal
MG _{<i>n</i>}	Methylenglykol mit <i>n</i> Formaldehydeinheiten
<i>R</i>	Referenz
<i>stat</i>	statisch
+	Hinreaktion
-	Rückreaktion
*	ohne vereinfachende Annahmen
°	Grad
⊖	unter Standardbedingungen

Abstract

Urea-Formaldehyde resins (UF resins) are the most important adhesives for the production of engineered wood products, mainly fibre boards. As these wood products are often used indoors, it is of utmost importance that no harmful emissions are produced. Formaldehyde is considered as potentially carcinogenic, therefore care has to be taken to keep this compound bound in the material. In the past this was a problem. Growing public consciousness led to significant improvements in production processes during the last 20 years regarding emissions of volatile organic compounds. Finding a compromise between low emissions and good adhesive properties together with a low price is a demanding task, as these are conflicting aims. Traditional process optimization mainly using trial & error approaches is ill equipped for solving this conflict. Making use of a rational approach based on sound knowledge of the physical and chemical processes during the synthesis of these resins is essential here. The aim of this work was to elucidate these processes and help rationalizing the UF resin synthesis. For a rational design of this process, the reaction kinetic parameters and their dependency on the process parameters temperature, pH and molar ratio are most important.

The urea-formaldehyde reaction system is highly complex, as numerous reactions proceed parallel and consecutively. Intermediates of different reactions can react with each other increasing complexity. This work gives an overview of the complex reaction network. The possible number of intermediates grows exponentially as the reaction progresses. The industrial production process starts with the conversion of solid urea and aqueous formaldehyde solution to hydroxymethyl ureas or methylol ureas under slightly basic conditions at elevated temperatures until the reactions reach a semi-equilibrium after about 20 minutes. Then the pH of the reaction mixture is lowered to about 4.5–5.0. Under these conditions the methylol-ureas condensate with each other and with unreacted urea to form methylene bridged ureas. The viscosity and/or the cloud point of the reaction mixture is constantly monitored during the condensation step. The reaction is stopped once the specifications are reached. Then the pH is raised to neutral or slightly basic. The true composition of the reaction mixture in both steps depends strongly on the reaction conditions. The molar ratio of formaldehyde and urea has the largest influence on it, followed by pH and temperature.

It is rather difficult to study the urea-formaldehyde system analytically. Besides the sheer number of possible products it is the fact that all reactions are equilibrium reactions that makes it very demanding to separate any intermediates from the reaction mixture or to identify and quantify components. It is a 'living system'. To access the required

reaction kinetic data, almost exclusively titrimetric techniques have been used so far. By default these methods are not able to differentiate between more than three groups of components. They can distinguish between unreacted formaldehyde, methylol ureas and methylene bridged ureas, all of which differ by availability of the bound formaldehyde.

In this work, which was conducted in a cooperation with BASF SE (Ludwigshafen, Germany), a new approach was followed. The methylation step (the first step in the UF synthesis) was monitored by On-line NMR spectroscopy. A thermostated batch reactor was connected to a NMR spectrometer which was equipped with a flow cell of 95 μl active volume. The reaction mixture was directly pumped through the flow cell, analysed by ^1H -NMR spectroscopy and transferred back to the external reactor, where the process parameters (mainly pH and temperature) were controlled at all times. The number of concurrently accessible reactions is only limited by the resolution of the acquired NMR spectrum. The minimum reaction half life accessible with this setup was limited to 5 minutes. For faster reactions a different experimental setup making use of a micro mixer directly coupled to the spectrometer was used. Reactions with half lives as low as a few seconds can be analyzed with this setup. As mentioned above, the intermediates resulting from the reaction of urea and formaldehyde are numerous and structurally very similar. Therefore for qualitative and semiquantitative analyses ^{13}C - and ^{15}N -NMR spectroscopy was used. Due to their larger spectral dispersion these techniques are able to distinguish between a much larger number of closely related compounds.

As a model, the equilibrium compositions and reaction kinetics of the system 1,3-dimethylurea and formaldehyde were studied. This system is closely related to the real system, but is not able to form polymers. This reduces the experimental challenges drastically, namely those caused by precipitation and high viscosity. Evidence was found for the formation of hemiformals of methylol ureas, which form by the addition of formaldehyde to methylol groups. This process was also quantified. Reaction kinetic experiments with variation of temperature, pH and molar ratio were conducted. The temperature was varied between 30–60°C, the pH was changed from pH 5 to 9.5 and molar ratios of formaldehyde to urea of 1, 2 and 4 were studied. Based on the results from these experiments, a reaction kinetic model was developed and implemented into the equation based process simulator “gPROMS”. The model can be used to simulate the real composition of aqueous formaldehyde solutions, which consist of a distribution of methylene glycols of different chain length. The model takes the methylation, the formation of hemiformals, and the condensation into methylene and ether bridges into account. The urea compounds are modelled to react with the formaldehyde monomer CH_2O , not with methylene glycol, which is the hydrated form (and which has been considered to be the reaction partner in the literature so far). The methylene glycol oligomers (polyoximethylene glycols) are taken into account up to a size of 10 formaldehyde units. The reaction rate constants and equilibrium constants were determined by parameter estimation and were then correlated following Arrhenius and Van’t Hoff yielding activation energies and reaction enthalpies. The methylation reaction was found to be of the acid

base catalyzed type with a minimum of the reaction rate at pH 7.0. The condensation reaction is acid catalyzed only. The formation of methylol hemiformals was found to be very fast, at 25° C with a half life of about 30 s at pH 7.0 and less than 10 s at all other studied pH values.

The literature reports the existence of ether bridged ureas since UF resins are known. Unlike most other intermediates, examples of this class of components have never been isolated or characterized. Therefore after finding evidence for the existence of methylol hemiformals it was assumed that these hemiformals and possibly methylolated methylenediureas might have been misinterpreted as ether bridges. But after finding discrepancies during the parameter estimation process, which could be remedied by taking the formation of ether bridges into account, a direct synthesis of an ether bridged component was attempted. Isolation from reactions mixtures did not succeed, but the formation of an ether component was observed on an alternative route. The formation of a related ether compound, derived from the N-phenylurea, was confirmed. A complete characterization of these compounds was beyond the scope of this work.

Prior to the reaction kinetic measurements a proper peak assignment of the urea formaldehyde system had to be done. A number of intermediates were synthesized directly. Semiquantitative equilibrium measurements with ¹⁵N-labelled urea were conducted in conventional NMR tubes. These made it possible to identify a large number of intermediates in the ¹⁵N-, ¹³C- and ¹H-NMR spectra. A Virtual Reference served as a standard in the 1D-¹⁵N-NMR spectroscopy and supported the quantification. Rules for the change in chemical shift depending on the substitution at the urea molecule were derived for all three nuclei.

Based on these peak assignments, semiquantitative analyses of fully condensed UF-resins were conducted. These resins were manufactured according to industrial methods of manufacture using both standard and ¹⁵N-labelled urea containing 99% ¹⁵N. Aim of these semiquantitative measurements was the identification of the chemical environment of all nitrogen centers and the approximate quantification of their distribution equilibria in the final product. The influence of additional dosages of urea on this distribution after condensation was also investigated.

Reaction kinetic studies of the urea formaldehyde system were conducted at temperatures between 40–80° C, in the range of pH 6–8 and at the molar ratios formaldehyde to urea of 1, 2 and 4 with aqueous formaldehyde solutions of 0.3 and 0.5 g/g. Due to numerous overlapping signals in the ¹H-NMR a complex method was developed for the analysis of the measurements. This algorithm allowed determination of the concentrations of urea, mono-, di- and trimethylol urea, the hemiformals of mono- and dimethylol urea and the overall concentration of the methylene diureas, which were not accessible individually due to signal overlap. By summarizing all concentrations and relating it to the starting amount of urea it was possible to calculate the molar amounts for each component at every point in time of the kinetic run without calibration or external standard.

The kinetic model was based on the mathematical model of the model system described above and was extended by the additional components and reactions. No ether bridged components were considered. The kinetic parameters were again correlated following Arrhenius and Van't Hoff. Observed scattering of these parameters can be explained by error propagation. Nevertheless the correlations can be used for the simulation of arbitrary reaction runs. The ratio of the reaction rates for the first, second and third addition of formaldehyde to urea is about 1:3:10.

This work provides new knowledge on the composition of urea formaldehyde reaction mixtures and on the nature of its components. ^{15}N -NMR spectroscopy in combination with labelled compounds proved to be highly useful, both in 1D- and 2D-techniques. Both the urea formaldehyde system and the closely related model system 1,3-dimethylurea formaldehyde were analyzed kinetically by Online-NMR spectroscopy for the first time. The addition of formaldehyde to methylol groups was confirmed and quantified for different reaction conditions. The reaction kinetics of both model and real system (urea-formaldehyde) were successfully modelled in a previously unachieved depth, assuming molecular formaldehyde as the reactive species and including the complete hydration equilibrium of formaldehyde in the model. The postulated incorporation of hemiformals into the polymer network was not confirmed. Answering this question requires more knowledge regarding the existence, the properties and the formation mechanisms of ether bridges. The methods developed in the present work as well as its results are a sound basis for further investigations.

1 Einführung

1.1 Problemstellung

Die Umsetzung von Harnstoff mit wäßriger Formaldehydlösung ist von elementarer Bedeutung für die Holzindustrie. Die aus diesen beiden Komponenten gewonnenen UF-Leimharze (Urea-Formaldehyd), sowie MUF-Leimharze (Melamin-Urea-Formaldehyd) und MF-Leimharze (Melamin-Formaldehyd) stellen die wichtigsten Bindemittel bei der Produktion von Holzfaserverleimplatten dar, denn die vereinen viele gute Eigenschaften mit einem günstigen Preis. Einen ausführlichen Überblick liefert das Buch "Holzwerkstoffe und Leime" von Dunky und Niemz [44]. Diese Leime sind einfach in der Verarbeitung, an verschiedene Einsatzbereiche problemlos anpassbar, schnell aushärtend und ergeben hochfeste und farblose Leimfugen. Der ausgehärtete Leim ist duroplastisch, unbrennbar und nach Aushärtung problemlos zu entsorgen. Reine UF-Leimharze sind nur sehr bedingt wasserbeständig, weshalb häufig ein Teil oder die gesamte Menge des Harnstoffs - K1¹ durch Melamin - K107 ersetzt wird. Dadurch wird das ausgehärtete Leimharz deutlich hydrolysebeständiger und der Holzwerkstoff damit wasserfester, aber auch deutlich teurer. Diese Arbeit behandelt ausschließlich Reaktionen mit Harnstoff.

Seit Beginn der Produktion von UF-Leimen in den 1930er Jahren bei der IG Farben wurde eine Vielzahl verschiedener Produktionsvorschriften entwickelt. Jeder Hersteller hat eigene Fahrweisen entwickelt und über die Jahre an sich verändernde Anforderungen angepaßt, wobei diese Vorschriften meist im Besitz der Hersteller und nicht öffentlich zugänglich sind. Alle diese Produktionsvorschriften haben gemein, daß sie empirisch an die Anforderungen des Endanwenders, an die vorhandenen Produktionsanlagen und an die verwendeten Ausgangsmaterialien angepasst wurden [44]. Es lassen sich jedoch grundlegende Gemeinsamkeiten finden. Die Abbildung 1 zeigt Temperatur- und pH-Wert-Profil eines typischen UF-Produktionsprozesses.

¹Sämtliche vorkommenden Stoffe finden sich nach Komponentenummer geordnet mit Strukturformeln und alternativen Bezeichnungen in den Stofftabellen in Anhang C.

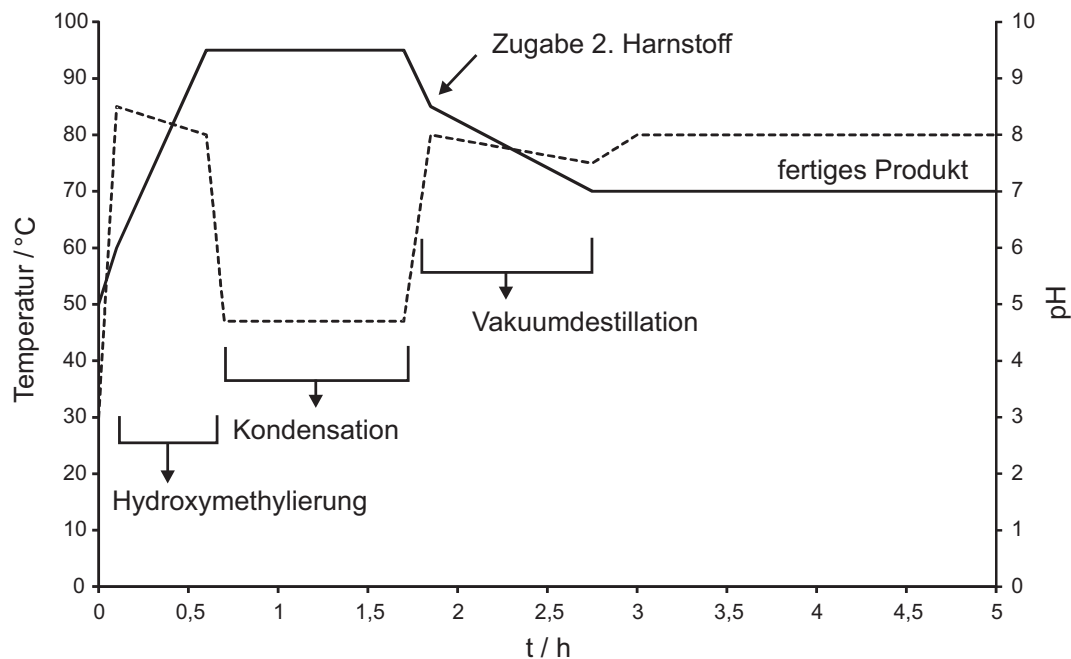


Abbildung 1: Typisches Temperatur/pH-Profil eines UF-Produktionsprozesses. Die genauen Temperaturen, pH-Werte und Zeiten können variieren. — Temperatur, ··· pH-Wert (erstellt in Anlehnung an [44]).

Die Synthese verläuft meist in zwei Teilschritten, wobei Formaldehyd in deutlichem Überschuss eingesetzt wird (Verhältnis FA/HS = 1,8–2,5). Im ersten Schritt addiert der Formaldehyd unter leicht basischen Bedingungen am Harnstoff unter Bildung von verschiedenen Methylolharnstoffen. Abbildung 2 zeigt diese Reaktion und das einfachste, mögliche Produkt. Die Methylolharnstoffe kondensieren in einem zweiten Schritt im leicht sauren Milieu zu methylenverbrückten Ketten (vgl. Abbildung 3). Mit Hilfe geeigneter Analytik (Viskositätsmessung, Messung des Trübungspunkts) wird der Polymerisationsgrad während der Kondensation überwacht. Anschließend wird die Kondensation am gewünschten Punkt durch Erhöhung des pH-Werts auf ca. 8 gestoppt. Bei modernen Leimen, bei denen ein sehr geringer Restgehalt an nicht umgesetztem Formaldehyd gefordert ist, wird nach dem Kondensationsschritt oft noch weiterer Harnstoff zugegeben. Dann folgt häufig noch ein Destillationsschritt, bei dem unter reduziertem Druck Wasser abdestilliert wird. Damit wird die Aktivität einer gegebenen Menge Leim erhöht, wodurch sich die Transport- und Lagerkosten reduzieren. Außerdem kann die Neigung zu Feststoffausfall durch einen geringeren Wassergehalt reduziert werden. Danach ist der Leim über eine Zeit von einigen Wochen lagerfähig und kann vertrieben werden. Der Endanwender vereinigt das Produkt unter Zugabe von sauren Katalysatoren mit den Holzfasern und verpreßt diese zu Platten. Bei den Katalysatoren handelt es sich meist um anorganische, saure Salze (z. B. Ammoniumsalze), die den pH-Wert in einen für eine schnelle Weiterkondensation günstigen Bereich absenken. Während des Preßvorgangs mit Hilfe von beheizten Walzen kommt es auf der Holzfaser zur schnellen

Weiterkondensation unter Bildung von Quervernetzungen (vgl. 2.3.4). Zusätzlich wird der Wasseranteil im Produkt reduziert.

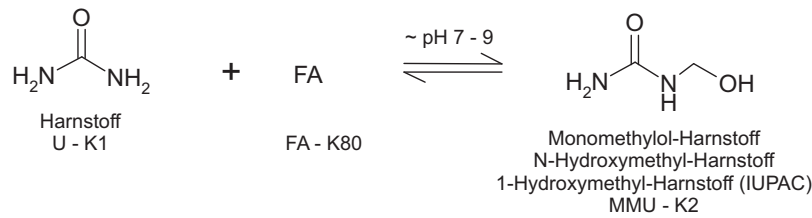


Abbildung 2: Erster Schritt bei der Umsetzung von Harnstoff mit Formaldehyd (FA).

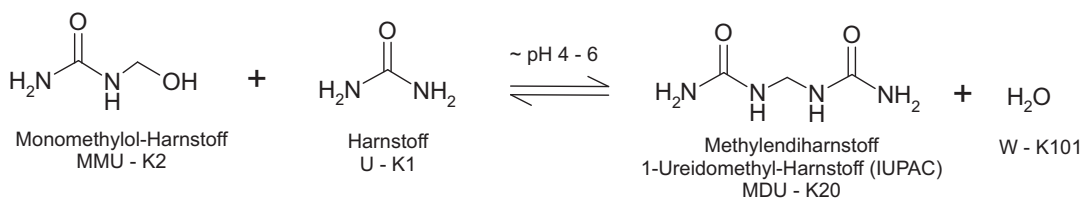


Abbildung 3: Einfachste Form der Kondensationsreaktion.

Durch das gestiegene Umwelt- und Gesundheitsbewusstsein werden Schadstoffemissionen aus Industrieprodukten intensiv öffentlich diskutiert. Besonders die Emission von Formaldehyd aus Möbeln und Baumaterialien steht dabei aufgrund der vermuteten Karzinogenität des Formaldehyds im Fokus [15]. Der Gesetzgeber hat Grenzwerte für die Formaldehydemission aus Produkten zur Verwendung in Innenräumen erlassen. Für Spanplatten werden mehrere Emissionsklassen unterschieden, die sich durch die maximal zugelassenen Formaldehydkonzentrationen für einen Innenraum mit definierter Luftwechselrate unterscheiden.

Diese Arbeit entstand in Kooperation mit der BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland), einem der größten Produzenten von Leimharzen in Europa. Eines der Hauptziele war die Untersuchung der Ursprünge möglicher Emission von Formaldehyd. Die primäre Quelle ist dabei der bei der Herstellung der Leimharze nicht vollständig umgesetzte Formaldehyd. Bei allen Reaktionen, die bei der Synthese von UF-Leimharzen auftreten, handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen. Das Gleichgewicht des ersten Reaktionsschritts, also das der Addition von Harnstoff an den Formaldehyd liegt zwar größtenteils auf der Seite der Produkte [58], es ist aber gleichgewichtsbedingt nicht möglich den eingesetzten Formaldehyd vollständig umzusetzen. Zur Verringerung des Restgehalts an freiem Formaldehyd kann der Anteil eingesetzten Harnstoffs im Verhältnis zum Formaldehyd erhöht werden. Dadurch läßt sich zwar ein Teil des freien Formaldehyds im Endprodukt beseitigen, ein zu großer Harnstoffanteil führt jedoch schon während der Produktion zum Ausfall von wasserunlöslichen Kondensationsprodukten. Außerdem ändern sich damit auch die Klebe- und Verarbeitungseigenschaften des Leims. Die Aktivität des Leims,

also die Klebkraft pro Mengeneinheit, ist bei höherem Harnstoffanteil geringer. Die Gründe dafür liegen im unterschiedlichen Kondensationsverhalten im zweiten Produktionsschritt. Es muss also mehr Leim für die gleiche Klebeleistung eingesetzt werden, was die Produktkosten erhöht. Auch die Lagerstabilität kann beeinträchtigt sein. Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe von Harnstoff nach dem Kondensationsschritt. Dadurch erhält man ein Kondensationsverhalten wie bei einem Leim mit höherem Formaldehyd-gehalt, kann aber durch Zugabe von Harnstoff nach dem Kondensationsschritt den nicht umgesetzten Formaldehyd mit diesem zusätzlichen Harnstoff "abfangen". Die entstehenden Produkte sind deutlich weniger flüchtig als Formaldehyd, was die Emissionen stark reduziert. Allerdings reduziert diese Zugabe natürlich ebenfalls die Aktivität und erhöht damit die Produktkosten. In welcher Form dieser zusätzliche Harnstoff im fertigen Leim vorliegt, war bisher nicht bekannt und sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

Mit diesen Maßnahmen konnte in den letzten 20 Jahren der größte Teil der Formaldehydemission beseitigt werden. Einhergehend mit der Verbesserung der Raumluftanalytik und dem steigenden Umweltbewusstsein wurden allerdings auch die Grenzwerte für Formaldehyd in der Raumluft weiter abgesenkt, so dass seitens der Hersteller in der Zukunft weitere Bemühungen nötig sein werden. Daher ist es wichtig, das bei der Synthese dieser Leime auftretende Reaktionsnetzwerk im Detail zu erforschen und auf weitere potentielle Quellen für Formaldehydemissionen zu untersuchen. Eine genaue Kenntnis des Reaktionssystems ermöglicht darüber hinaus natürlich auch andere Prozeß- und Produktoptimierungen. Wie bereits erwähnt handelt es sich bei allen vorkommenden Reaktionen um Gleichgewichtsreaktionen. Im Kondensationsschritt wird Wasser abgespalten, woraus folgt, daß das Produkt bei Anwesenheit von Wasser auch wieder hydrolysiert werden kann. Die dabei entstehenden Methylolharnstoffe stehen dann direkt im Gleichgewicht mit freiem Formaldehyd [25]. Eine postulierte, bisher aber noch nicht untersuchte Quelle für dauerhafte Restemissionen könnte die Anlagerung von weiteren Formaldehydeinheiten an bereits gebildete Methylolgruppen sein. Es entstünden somit Hemiformale dieser Methylolverbindungen. Die Bildung dieser Stoffgruppe wurde bereits 1954 von Staudinger vorhergesagt [167] und konnte 1976 von Tomita mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden [172, 173]. Wenn diese Komponenten in das endgültige Polymernetzwerk eingebaut werden, so könnte es später im fertigen Produkt zu einem langsamen Zerfall dieser Einheiten und damit zu geringen aber stetigen Emissionen kommen (vgl. 2.3.2). Die weitergehende Untersuchung dieser Stoffgruppe und die Klärung der Frage, ob der Einbau dieser Komponenten in Kondensationsprodukte möglich ist, stellt ein weiteres Ziel dieser Arbeit dar.

Zur rationalen Auslegung von Produktionsprozessen, zur gezielten Einstellung von Produkteigenschaften und zur Abschätzung potentieller Emissionsquellen ist neben einer guten Kenntnis der entstehenden Komponenten auch eine klare Vorstellung von den Kinetiken und Gleichgewichte im Reaktionsnetzwerk erforderlich. Bisher wurden die Rezepturen und Fahrweisen in der Produktion von UF-Leimharzen weitgehend empi-

risch entwickelt, wobei die phänomenologische Analytik im Vordergrund stand. Eine gezielte Optimierung des Produktionsprozesses erfordert jedoch genauere Kenntnisse der ablaufenden chemischen Reaktionen. Der größere Teil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit der systematischen Aufklärung und reaktionskinetischen Untersuchung des hier vorliegenden Reaktionssystems, um Grundlagen für die genannte Optimierung zu schaffen.

1.2 Stand der Forschung

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurden die ersten Untersuchungen zur Reaktion von Formaldehyd mit Harnstoff angestellt, zunächst noch ohne Bezug zu Polykondensaten. Die ersten Arbeiten stammen von Goldschmidt [59], die ersten systematischen Untersuchungen zunächst ganz allgemein zu Methylierungen von Säureamiden¹ wurden von Einhorn [53, 52] durchgeführt, wobei dieser sich auf die im ersten Reaktionsschritt entstehenden Methyloharnstoffe beschränkte. Dixon [40] untersuchte die Kondensationsprodukte aus dem zweiten Reaktionsschritt. Seit 1914 bestand dank des Haber-Bosch-Verfahrens [6] ein günstiger, großtechnischer Zugang zu Harnstoff und anderen Stickstoffverbindungen so daß den Aminoplasten bezüglich der Verwendbarkeit als synthetischer Werkstoff größere Aufmerksamkeit zuteil wurde. Intensiver haben sich Scheibler et. al. [153] in den 1920er Jahren mit den entstehenden Produkten befaßt. Um den Aufbau der Kondensate zu verstehen, verfolgten sie zwei Wege. Sie versuchten, sowohl Zwischenprodukte direkt zu synthetisieren, als auch festen Polymer chemisch in seine Bestandteile zu zerlegen. Viele der damaligen Erkenntnisse sind auch nach heutigem Wissenstand noch aktuell. Man wollte damals die UF-Harze eher als Werkstoff für Produkte aus massivem Kunstharz einsetzen. Auch der heute noch übliche Einsatz als langsam wirkender Stickstoffdünger war bereits angedacht worden. Aus dieser Zeit stammt auch eines der ersten Patente zum Thema UF-Kondensate [113]. Die Verwendung als Bindemittel für Holzfaserverplatten stand zu dieser Zeit noch nicht im Fokus. Bahnbrechende Pionierarbeiten zum Verständnis des Reaktionssystems Harnstoff-Formaldehyd wurden in den 1930er Jahren von Kadowaki [80] geleistet. Er synthetisierte und charakterisierte 30 verschiedene Produkte aus der Reaktion von Harnstoff und Alkylharnstoffen mit Formaldehyd, wobei ein großer Teil seiner Ergebnisse mit modernen Analysemethoden bestätigt werden konnte. In den 1930er Jahren wurden die Grundlagen für die industrielle Produktion von Holzfaserverwerkstoffen gelegt [44]. Damit einhergehend verstärkte sich auch das Interesse an der Erforschung der UF-Harze. Erste Studien zur Zusammensetzung von kondensierten Harzen stammen von Walter [178]. Zur optimalen Auslegung industrieller Synthesen benötigt man verlässliche quantitative Informationen, womit neben den Gleichgewichtszusammensetzungen der Reaktionsmischungen vor allem auch reaktionskinetische Informationen gemeint sind. Die ersten Studien dieser Art wurden in den

¹Harnstoff kann als das Diamid der Kohlensäure betrachtet werden

späten 1940er Jahren von Smythe [163], Bettelheim und Cedwall [14], sowie von Crowe und Lynch [33, 34] veröffentlicht. Aufgrund des starken industriellen Interesses arbeitete in den 1950er Jahren eine Vielzahl an Forschergruppen an diesem Thema und veröffentlichte eine große Anzahl an Arbeiten zur Reaktionskinetik und zum Reaktionsnetzwerk des Systems. Besonders umfassend sind dabei die Arbeiten von de Jong und de Jonge [72, 73, 74, 76, 75, 77, 78, 79], von Landqvist [97, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 105, 106] und von Květoň [95, 91, 92, 93, 94]. Daneben sind noch die Arbeiten von Hamada [65, 66], Donnally [41], Iliceto [70] und Dunn [45] zu erwähnen. Die damals verfügbaren analytischen Methoden zur Verfolgung von derartigen Reaktionsverläufen beschränkte sich vor allem auf Titrationsmethoden (bei allen Autoren außer Crowe und Lynch) und polarographische Methoden (bei Crowe und Lynch und später bei Nastke [132]), wodurch i. a. keine Einzelkomponenten bestimmt werden konnten. Durch ausgeklügelte und hochgradig standardisierte Titrationsmethoden konnte man jedoch Komponenten mit relativ geringem Fehler nebeneinander bestimmen. Die Forschungsergebnisse wurden zwischen den Gruppen intensiv diskutiert, wobei es auf einen Teil der damals strittigen Punkte nach wie vor keine endgültigen Antworten gibt. Zeitgleich untersuchten Zigeuner et al. [187, 184, 192, 189, 190, 191, 186, 185, 188] anhand von Derivatisierungen das Auftreten verschiedener Einzelkomponenten in UF-Harzen. Dabei wurden auch Modellsubstanzen eingesetzt, wobei als analytische Methoden nur die Elementaranalyse und die Schmelzpunktbestimmung verwendet wurden. Becher [9] nahm Ende der 1950er Jahre die ersten, rein qualitativen Infrarot-Schwingungsspektren von UF-Reaktionsprodukten auf. Vom Beginn der 1960er Jahren bis zum Aufkommen der NMR-Spektroskopie in den frühen 1970er Jahren ließ das Interesse an der Chemie des UF-Systems deutlich nach. Glutz und Zollinger [58] bestätigten 1969 die bisherige Vermutung daß die Reaktion von Harnstoff mit Formaldehyd der allgemeinen Säure-Base-Katalyse unterliegt. Lee [108] und Ludlam [110] veröffentlichten wichtige Arbeiten über die chromatographische Trennung und Anfärbung von UF-Reaktionsprodukten.

Im Jahr 1971 veröffentlichte Kambanis [81] dann die ersten Untersuchungen von UF-Reaktionsprodukten mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie. Durch verschiedene Derivatisierungstechniken konnte er trotz der schlechten Auflösung der damaligen 60 MHz-Protonenspektren tiefergehende Informationen über den Gehalt an einzelnen funktionellen Gruppen gewinnen. Yuska und Fishkin [183] arbeiteten die zweite NMR-Studie am UF-System aus, wobei sie das Anfangsstadium der Umsetzung von Harnstoff mit Formaldehyd semiquantitativ beobachteten. Chiavarini [26, 27] kombinierte die NMR-Spektroskopie mit Formaldehyd-Titrationsmethoden zur quantitativen Analyse von Reaktionsmischungen, während Duclairoir [43] erstmalig mit Hilfe der NMR-Spektroskopie *quantitative* Untersuchungen an auskondensierten UF-Harzen anstellte. Er zog so Rückschlüsse auf die Anteile an funktionalen Gruppen im Harz. Dankelmann kombinierte chromatographische Methoden mit ^1H -NMR [35]. Tomita [172, 173] untersuchte NMR-spektroskopisch die Methylierungsreaktionen und schlug 1976 erstmalig die Bildung von Methylol-Hemiformalen, also die Anlagerung von Formaldehyd an Methylolharn-

stoffen vor. Ebdon und Heaton [48], sowie Dankelmann und de Breet [35, 20] wendeten 1977 erstmalig mit Erfolg die ^{13}C -NMR-Spektroskopie auf das UF-Reaktionssystem an. Es handelt sich hier jedoch um rein qualitative Studien. Tomita verbesserte die Signalzuordnungen der ^{13}C -Spektren und führte auch quantitative Analysen [171, 176] durch, während Horn et. al. [69] eine Strukturgruppenanalyse für UF-Harze entwickelten. Dabei kamen neben der ^1H -NMR-Spektroskopie auch andere analytische Techniken zum Einsatz. Kumlin [87, 88, 89, 90] entwickelte 1978 eine Methode zur Trennung von UF-Reaktionsprodukten durch HPLC, wobei er die abgetrennten Komponenten NMR-spektroskopisch charakterisierte. Er fand erstmalig spektroskopische Hinweise auf die lange postulierten, durch Etherbrücken verbundenen Diharnstoffe (K30–39, vgl. Abbildung 15). Myers [130] verband 1981 die NMR-Spektroskopie mit der Infrarotspektroskopie, um einen analytischen Zugang zu nicht mehr löslichen Harzen zu bekommen. Dasselbe Ziel verfolgten Untersuchungen ausgehärteter Harze mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie [29, 30, 114]. Die ersten Untersuchungen der UF-Reaktionen mit Hilfe von ^{15}N -NMR-Spektroskopie veröffentlichte Ebdon et. al. im Jahr 1984 [46]. Tomita untersuchte 1995 Melamin-Harnstoff-Harze mit Hilfe von ^{13}C -NMR-Spektroskopie, wobei ihn die Verknüpfung der Melamin- mit den Harnstoffkomponenten besonders interessierte [174, 175]. Er setzte u. a. auch ^{13}C -angereicherten Formaldehyd ein. Soulard und Pizzi [165] untersuchten 1998 mit derselben Technik, jedoch ohne Isotopenanreicherung, den Einfluß verschiedener Prozeßparameter auf die Bildung von Uronen bei der UF-Synthese. Siimer [160] untersuchte den Einfluß dieser Parameter auf die Verteilung der funktionellen Gruppen im fertigen UF-Harz. Pizzi et. al. [136, 144, 145] sowie Kim [124, 125, 126, 127, 128] verknüpften makroskopische Eigenschaften (Viskosität, Klebkraft etc.) der fertigen UF- und MUF-Leime mit NMR-Daten, um den Einfluß der Prozeßparameter besser zu verstehen. Philbrook untersuchte 2005 [143] die Copolymerisation von MUF-Harzen mit Hilfe zweidimensionaler $^1\text{H}^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie, um die Verbindung von Melamin und Harnstoff über Methylenbrücken direkt nachzuweisen. Christjanson [28] untersuchte Komponentenverteilungen und die Einflüsse von Prozeßparametern darauf mit Hilfe semiquantitativer ^{13}C -NMR-Spektroskopie. In einer 2007 veröffentlichten Arbeit vergleicht Despres [39] die Ergebnisse aus massenspektrometrischen Untersuchungen von MUF-Harzen mit denen aus der ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Für quantitative Abschätzungen der Zusammensetzung von Leimharzen wurde die NMR-Spektroskopie seit den Anfängen in 1970er Jahren von mehreren Autoren herangezogen. Die ^1H -NMR-Spektroskopie kam ganz zu Beginn bei Chiavarini [27, 26], später dann bei Horn [69] und Myers [130] zum Einsatz. Wesentlich häufiger wurde und wird die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Quantifizierung eingesetzt. Dabei wurden praktisch nur fertig kondensierte, sowie bereits getrocknete und wieder gelöste Leimharze untersucht. Zu nennen sind die Arbeiten von Ebdon [49], Kim [128, 124, 125, 126, 127], Panangama und Pizzi [136, 145], Soulard [165], Siimer [160] und Despres [39]. Die ^{15}N -NMR-Spektroskopie wurde zur Quantifizierung dieses Reaktionssystems bisher nicht eingesetzt. Ebenso fand die NMR-Spektroskopie bisher keine Verwendung bei der Verfolgung der

Umsetzung von Harnstoff mit Formaldehyd. Entsprechend wurden mit dieser Technik auch keine reaktionskinetischen Studien an diesem System durchgeführt.

Reaktionskinetische Modellierungen des komplexen, bei der Synthese von UF-Harzen auftretenden Reaktionsnetzwerks sind, im Gegensatz zu NMR-spektroskopischen Untersuchungen, in der Literatur bisher kaum zu finden. Die erste Arbeit zum Thema wurde 1980 von Price et. al. [146] veröffentlicht. Er berichtet von einem einfachen Modell als Hilfsmittel zur Reaktionsplanung und -optimierung, das mit Hilfe eigener reaktionskinetischer Versuche parametrisiert wurde. 1990 folgte diesbezüglich ein weiterer Versuch von Kumar und Sood [86]. Sie verfolgten einen auf funktionellen Gruppen basierenden Ansatz, beschränkten sich jedoch auf die Methylierungsreaktionen. Eigene kinetische Messungen führten sie nicht durch, alle Daten stammten aus der Literatur, vor allem von de Jong und de Jonge [s. o.]. Eine neuere Arbeit stammt von Mejdell und Schjønsby [123], die ebenfalls einen Ansatz auf Basis funktioneller Gruppen verwendeten. Sie schlossen jedoch mehr Gruppen als Kumar und Sood ein, denn sie berücksichtigten ebenfalls die Kondensationsreaktionen. Die kinetischen Daten entnahmen auch sie der Literatur, korrigierten diese aber anhand von zwei eigenen Experimenten. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung bestimmten sie dabei mit Hilfe der Infrarotspektroskopie, sowie durch Titration und chromatographische Methoden. Die zum Zeitpunkt der Schriftlegung neueste Arbeit stammt von Carvalho et. al. [23]. Sie beschreibt ein relativ einfaches Modell zur Vorhersage der Temperaturabhängigkeit des Kondensationsprozesses und basiert auf reaktionskinetischen Messungen mit Hilfe der Raman-Spektroskopie, die mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie überprüft wurden.

1.3 Experimentelle Herausforderungen und eingesetzte Techniken

Die analytische Herausforderung des Systems Harnstoff-Formaldehyd liegt neben der Arbeit am "lebenden System" eindeutig in der großen chemischen Ähnlichkeit der entstehenden Zwischenprodukte. Im optimalen Fall lassen sich alle vorkommenden Komponenten eindeutig identifizieren und auch noch quantifizieren. Der größte Teil der bekannten analytischen Techniken ist nicht in der Lage, zufriedenstellend zwischen den verschiedenen Einzelkomponenten einer UF-Reaktionsmischung zu unterscheiden. Die in der Vergangenheit bei kinetischen Untersuchungen eingesetzten Titrationstechniken liefern zwar sehr genaue Ergebnisse, können aber nur pauschal quantifizieren. Die am weitesten entwickelten Methoden können dabei zwischen nicht reagiertem Formaldehyd, in Methylogruppen gebundenem Formaldehyd, sowie in Methylenbrücken gebundenem Formaldehyd unterscheiden [97, 103]. Eine Differenzierung nach Einzelkomponenten ist nicht möglich. Die optische Schwingungsspektroskopie (Infrarot-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie) ist zwar in der Lage, funktionelle Gruppen zu unterscheiden und deren ungefähre Menge zu bestimmen. Für eine quantitative Bestimmung einzel-

ner Komponenten reicht die Auflösung der Schwingungsspektroskopie in kondensierter Phase jedoch nicht aus [8, 130]. Allerdings ist sie gut geeignet, um in der industriellen Praxis z. B. Vergleiche zwischen Reaktionsmischungen zu ziehen, da Infrarotspektren für bestimmte Zusammensetzungen einem Fingerabdruck ähnliche, einmalige Absorptionmuster aufzuweisen [109]. Chromatographische Techniken wurden und werden eingesetzt, um Zusammensetzungen von fertig kondensierten Harzen zu analysieren. Die Leistung bezüglich Identifizierung und Quantifizierung ist bei modernen HPLC-Techniken mit sorgfältig entwickelter Methodik sehr gut. Allerdings handelt es sich um eine sehr langsame Analysetechnik, es können nur im Rahmen des benötigten Analysezeitraums stabile Verbindungen getrennt und analysiert werden. Deshalb ist der Einsatz der Chromatographie am System Harnstoff-Formaldehyd beschränkt auf die Untersuchung von kondensierten Leimharzen und stabilen Zwischenkomponenten [87, 110, 111]. Kinetische Untersuchungen können mit dieser Technik nicht durchgeführt werden. Die NMR-Spektroskopie arbeitet wesentlich schneller, da sie ohne Aufarbeitung der Mischung und, bei Durchführung der Reaktionen im Probenröhrchen selbst bzw. bei Verwendung der On-line-Technik, ohne Probenvorbereitung auskommt. Zudem ist sie aufgrund ihrer höheren Auflösung in der Lage, deutlich präzisere Aussagen zu Einzelkomponenten zu machen als die Schwingungsspektroskopie. Tomita nutzte die NMR-Spektroskopie erstmalig für systematische, reaktionskinetischen Versuche am UF-System. Er beobachtete den Zerfall von Methylolharnstoff - K2 bei einer konstanten Temperatur, einem konstanten pH-Wert und zwei verschiedenen Startkonzentrationen um Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten für vier beobachtbare Reaktionen zu ermitteln [172].

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Umsetzung von Formaldehyd mit Harnstoff beginnend mit der ersten Reaktion der beiden Ausgangsstoffe soweit als möglich qualitativ und kinetisch-quantitativ zu untersuchen. Aufgrund der genannten Eigenschaften der beteiligten Reaktionsprodukte und des Reaktionssystems im Ganzen kommt als analytische Methode nur die NMR-Spektroskopie, speziell in ihrer On-line-Ausprägung, in Frage. Mit dieser Technik wurden reaktionskinetische Untersuchungen am System Harnstoff-Formaldehyd unter Variation der Prozeßparameter Molverhältnis (der Einsatzstoffe), Temperatur, pH-Wert und Konzentration der wäßrigen Formaldehydlösung durchgeführt. Die Prozeßparameter wurden dabei im produktionsrelevanten Bereich variiert, um später Vorhersagen über die zu erwartende Komponentenverteilung einer Reaktionsmischung bei gegebenen Prozeßparametern zu machen. Dafür wurde ein reaktionskinetisches Modell entwickelt, das anders als die in der Literatur beschriebenen Modell auf Einzelspezies und nicht auf funktionellen Gruppen basiert. Damit wurde ein Werkzeug geschaffen, das sowohl bei der Auslegung von UF-Prozessen als auch im laufenden Produktionsbetrieb eingesetzt werden kann. In letztgenannter Anwendung soll es helfen, bei Abweichungen vom planmäßigen Betrieb die optimalen Entscheidungen bezüglich der weiteren Prozeßführung zu treffen.

Für die Messungen stand ein 400 MHz NMR-Spektrometer mit der Möglichkeit zur On-line-Ankopplung von Versuchsreaktoren zur Verfügung (vgl. 3.1.1). Mit diesem Ver-

suchsaufbau kann die zu untersuchende Reaktionsmischung direkt durch eine ins Spektrometer integrierte Messzelle gefördert und damit unter produktionsäquivalenten Bedingungen direkt beobachtet werden [117, 118, 119]. Die Prozeßparameter, hier z. B. Temperatur und pH-Wert, können dabei permanent beobachtet und kontrolliert werden. In ersten Versuchen am System Harnstoff-Formaldehyd zeigte sich, daß eine präzise Regelung des pH-Werts unabdingbar ist, um reproduzierbare Aussagen bezüglich des Reaktionssystems bei einem definierten pH-Wert zu machen. Zudem erschwert ein sich ändernder pH-Wert die Auswertung der Daten, da die Qualität der aufgenommenen Spektren stark abnimmt. Durch die basenkatalysiert ablaufende Cannizzaro-Reaktion, die eine Disproportionierung von Formaldehyd zu Ameisensäure und Methanol darstellt, fällt der ursprünglich eingestellte pH-Wert laufend ab (vgl. 2.3.2.2 und [112]). Daher wurde ein Konzept zur vollautomatischen pH-Regelung entwickelt und apparativ umgesetzt. Eine weitere Herausforderung stellt der Ausfall von schwerlöslichen Reaktionsprodukten aus der Reaktionsmischung dar. Diese Feststoffe fallen insbesondere in weniger gut temperierten Bereichen des Versuchsaufbaus (speziell des Leitungssystems) aus und verstopfen die Kapillaren zwischen Reaktor und NMR-Spektrometer oder sogar die Messzelle selbst. Das führte dazu, daß zumindest unter bestimmten, sehr interessanten Versuchsbedingungen keine Messungen durchgeführt werden konnten, vom hohen Arbeitsaufwand durch die Problembeseitigung ganz abgesehen. Um die Grenzen des Versuchsaufbaus zu erweitern und diese Messungen dennoch zu ermöglichen, wurden sämtliche Probenleitungen zum NMR-Spektrometer sowie im Probenkopf des Spektrometers aktiv beheizt. Dazu wurden neben flüssigkeitstemperierten Mantelleitungen speziell angefertigte elektrische Heizleitungen verwendet, um die Probenleitungen in der Bohrung des Kryomagneten und im Probenkopf zu temperieren. Dadurch waren auch Messungen mit konzentrierten Formaldehydlösungen möglich, die unter Normalbedingungen instabil sind. Zur Herstellung von Leimen wurde eine Apparatur im 1 kg-Maßstab aufgebaut, mit der auch Produktionsbedingungen nachgestellt werden konnten.

Neben diesen technischen Eigenheiten stellte vor allem die komplexe Chemie des Reaktionsnetzwerks selbst eine Herausforderung dar. Ausgehend von nur zwei Ausgangsstoffen bilden sich aufgrund der theoretisch vier aktiven Amidprotonen des Harnstoffs (s. Abbildung 4) eine Vielzahl von möglichen und oft strukturell und chemisch sehr ähnlichen Zwischen- und Endprodukten. In der Praxis bilden sich bestimmte Zwischenprodukte bevorzugt, andere in nicht erfassbaren Mengen bzw. überhaupt nicht. Dabei hängt die Produktverteilung sehr stark von den gewählten Reaktionsbedingungen ab, wobei das eingesetzte Molverhältnis den größten Einfluß hat, gefolgt von pH-Wert und Temperatur. Dazu kommt, daß es sich bei allen Reaktionen im System um Gleichgewichtsreaktionen handelt, die mit Folge-Gleichgewichtsreaktionen gekoppelt sind. Dabei sind die Reaktionen der ersten Reaktionsphase (Methylierung) deutlich schneller als die der zweiten Phase (Kondensation). Es ist nicht möglich, einen wirklichen Gleichgewichtszustand für die erste Phase der Reaktion herzustellen, da die zweite Phase immer mitläuft. Einen klaren Endpunkt gibt es auch für die Kondensationsreaktion der zweiten

Phase nicht. Auch die als fertiges Produkt betrachteten, kondensierten UF-Leimharze stellen nach wie vor ein reagierendes System dar. Daher sind diese Harze nur begrenzt lagerfähig. Die Leime sind je nach Typ wenige Wochen bis Monate lagerfähig, abhängig von Rezeptur und Lagertemperatur. Der eigentlich Endzustand wird, und auch dann nur annähernd, erst mehrere Jahre nach der Verpressung in der Holzfaserplatte erreicht. Es ist daher nicht möglich, auf das Reaktionssystem einzuwirken ohne die herrschende Zusammensetzung zu beeinflussen. Daher können nur wenige und einfache Zwischenprodukte aus der Reaktionsmischung isoliert werden. Die meisten zerfallen während des Aufreinigungsprozesses in ihre Ausgangsstoffe oder reagieren weiter.

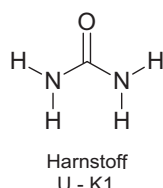


Abbildung 4: Harnstoff - K1 kann aufgrund seiner vier Amidprotonen theoretisch vier Verknüpfungen ausbilden.

1.4 Verringerung der Komplexität durch Einsatz von Modellsystemen

Wie in Abschnitt 1.3 bereits angedeutet, handelt es sich beim Reaktionssystem Harnstoff-Formaldehyd um ein hochkomplexes Reaktionsnetzwerk aus konsekutiven und parallelen Gleichgewichtsreaktionen unterschiedlicher Geschwindigkeit. Die hohe Komplexität erschwert die Analytik der entstehenden Reaktionsmischungen, zumal die im System Harnstoff-Formaldehyd entstehenden Produkte große strukturelle Ähnlichkeit zueinander besitzen. Sehr ähnliche Molekülstrukturen besitzen in den meisten Fällen auch ein sehr ähnliches physikalisches Verhalten, was wiederum zu ähnlichem spektroskopischen Verhalten führt. Die in Vorversuchen aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren zeigten bereits nach kurzer Reaktionszeit eine große Zahl Signale, die sich zum Teil stark überlappten. Auch die ^{13}C -NMR-Spektren wiesen eine große Zahl teilweise sehr eng beieinander liegender Signale auf. Vorhandene Literaturdaten von ^{13}C -NMR-Spektren von fertigen Leimharzen [171] halfen hier im Detail nicht weiter, da die Spektren in deuterierten Lösemitteln aufgenommen wurden und daher die Zusammensetzungen und chemischen Verschiebungen nicht direkt vergleichbar sind. Protonenspektren aus der Literatur [81, 172] sind aufgrund der damals geringen Auflösung der Spektrometer nicht detailliert genug. Neben dieser analytischen Herausforderung stellte sich die Neigung des Systems zu Feststoffausfall unter bestimmten Reaktionsbedingungen als störend dar. Z. B. kann die Gleichgewichtseinstellung der Methylierung oft nicht am homogenen System beobachtet werden, da es vorher zum Ausfall fester Reaktionsprodukte

kommt. Dabei handelt es sich einerseits um Methylolharnstoffe, andererseits jedoch um oligomere bzw. polymere Kondensationsprodukte.

Zur Erarbeitung eines grundlegenden und schrittweisen Verständnisses der Abläufe wurde der Ersatz des Harnstoffs - K1 gegen einen vergleichbaren Stoff mit einer verringerten Anzahl an reaktiver Amid-Protonen in Betracht gezogen. Dadurch sinkt die Anzahl an möglichen Produkten aufgrund einer geringeren Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten, was auch die Komplexität der Spektren stark reduziert. Ferner kann so auch Feststoffausfall vermieden werden. Die Modellschubstanz sollte dem Harnstoff - K1 möglichst ähnlich sein, die Schubstanz selbst und ihre Reaktionsprodukte mit Formaldehyd sollten eine mindestens ähnlich gute Löslichkeit im verwendeten Lösemittel Wasser besitzen wie Harnstoff - K1. Dazu bieten sich Harnstoffderivate an, bei denen Amid-Protonen durch Alkyl- oder Arylreste blockiert sind, denn diese Reste werden unter den Bedingungen der UF-Leimsynthese nicht abgespalten und führen keine neuen Funktionalitäten in das System ein. Abbildung 5 zeigt die in Erwägung gezogenen Modellschubstanzen. Formaldehyd reagiert mit den Amidprotonen aller Schubstanzen unter Bildung von Methylolgruppen. Der N-Phenylharnstoff - K110, obwohl in der Literatur häufig in Studien eingesetzt [187], kann hier aufgrund seiner schlechten Wasserlöslichkeit nicht eingesetzt werden. Imidazolidin-2-on - K108 reagiert mit bis zu zwei Teilen Formaldehyd, ebenso wie der N-Methylharnstoff - K109, der die größte physikalische Ähnlichkeit zum Harnstoff - K1 besitzt. Um die Komplexität des Reaktionssystems zu klein wie möglich zu halten, sollte die Modellschubstanz jedoch mit nur einem Teil Formaldehyd reagieren und möglichst symmetrisch sein. Die Wahl fiel daher auf den 1,3-Dimethylharnstoff - K60. Dieser ist sehr gut wasserlöslich, sogar besser als Harnstoff - K1 selbst. Dazu reagiert er maximal mit einem Molekül Formaldehyd - K80, wodurch die Methylolierung, die Bildung von Hemiformalen (s. Abbildungen 15 und [173]) und die Kondensation stark vereinfacht untersucht werden konnten. Das System 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd wird daher im weiteren Verlauf dieser Arbeit als *Modellsystem* bezeichnet. Harnstoff und die genannten Methyllderivate reagieren in wässriger Lösung mit $N - 1$ Molekülen Formaldehyd - K80, wenn N die Anzahl an vorhandenen Amidprotonen bezeichnet. Das bedeutet, daß sich weder Tetramethylolharnstoff - K6 bilden, noch 1,3-Dimethylol-1,3-Dimethylharnstoff - K69. Der Grund dafür liegt nach infrarotspektroskopischen Befunden von Becher [8] darin, daß eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem letzten verbleibenden Amid-Proton und dem Sauerstoffatom der an der gegenüberliegenden Amidgruppe gebundenen Methylolgruppe besteht. Die prognostizierte Konformation ist in Abbildung 6 dargestellt. Erst unter drastischen Reaktionsbedingungen (stark saure Bedingungen, hohe Temperaturen) reagiert auch das verbleibende Amidproton, wobei es zur Bildung von ringförmigen Uronstrukturen kommt (vgl. 2.3.3 und 2.3.4).

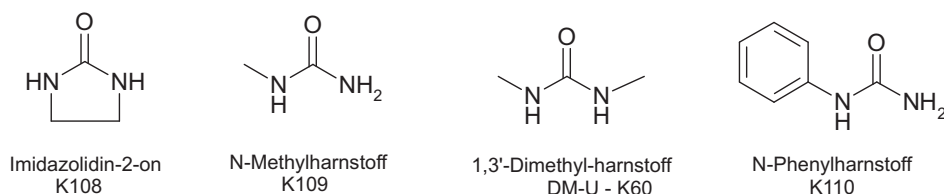


Abbildung 5: Modellsubstanzen, die zur Verringerung der Komplexität des UF-Systems statt Harnstoff - K1 eingesetzt werden können.

1.5 Qualitative und semiquantitative Untersuchungen mit Hilfe von isotopenmarkierten Ausgangsstoffen

Vor der Durchführung von systematischen kinetischen Messungen muß möglichst vollständig bekannt sein, welche Reaktionen im interessierenden Zeitrahmen mit signifikantem Umsatz ablaufen. Das setzt hier streng genommen voraus, daß *alle* Signale in den NMR-Spektren vollständig verstanden werden. Bezüglich des Systems Harnstoff-Formaldehyd war dies nach Abschluß der Untersuchungen am Modellsystem und der begleitenden Direktsynthesen einfacher Zwischenprodukte der UF-Synthese noch nicht der Fall. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt starke Überlappungen und auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind Signalüberlappungen und Gruppenbildungen zu verzeichnen. Daten aus der Literatur konnten nicht ohne weiteres übernommen werden (vgl. 1.4). Da aus Gründen der Empfindlichkeit (s. u.) für die Gewinnung von kinetischen Daten nur die ^1H -NMR-Spektroskopie in Frage kommt, musste das ^1H -NMR-Spektrum mit allen Überlappungen vollständig analysiert werden. Daher wurden Einzelkomponenten, Reaktionsmischungen und fertige UF-Leime mit Hilfe der ^{15}N -NMR-Spektroskopie untersucht, wobei auch (zweidimensionale) Korrelationsspektroskopie zum Einsatz kam, um die Ergebnisse mit den ^1H -NMR-Spektren zu verknüpfen. Mit der ^{15}N -NMR-Spektroskopie können direkt die Stickstoffkerne der Harnstoffkomponenten beobachtet werden, die neben den Methylengruppen des Formaldehyds die Reaktionszentren der UF-Leimsynthese darstellen. Daher zeigen diese Stickstoffzentren nach erfolgter Reaktion eine deutliche Veränderung in ihrer chemischen Verschiebung. Zudem besitzt das NMR-Spektrum des Stickstoffs eine spektrale Dispersion von ca. 900 ppm, die etwa dreimal größer als die des Kohlenstoffs und dreißig mal größer als die des Protons ist. Dies führt zu einer Verbesserung der Signalauftrennung im Vergleich zum Kohlenstoffspektrum. Allerdings hat die ^{15}N -NMR-Spektroskopie nur eine sehr geringen Empfindlichkeit. Diese beträgt nur ca. 2% der Empfindlichkeit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, die wiederum nur 1% der Empfindlichkeit der ^1H -NMR-Spektroskopie aufweist. Diese geringe Empfindlichkeit ist zum einen auf die geringe natürliche Häufigkeit des ^{15}N -Isotops zurückzuführen, das nur zu 0,37% im natürlich vorkommenden Stickstoff enthalten ist. Die restlichen 99,63% bestehen aus dem Isotop ^{14}N . (Dieses ist mit einem Kernspin von 1 zwar NMR-aktiv, es besitzt jedoch ein Quadrupolmoment, was zu extremen Linienbreiten von ca. 70 ppm führt.) Zudem besitzt der ^{15}N -Kern ein im Vergleich zu ^1H und ^{13}C kleines und negatives

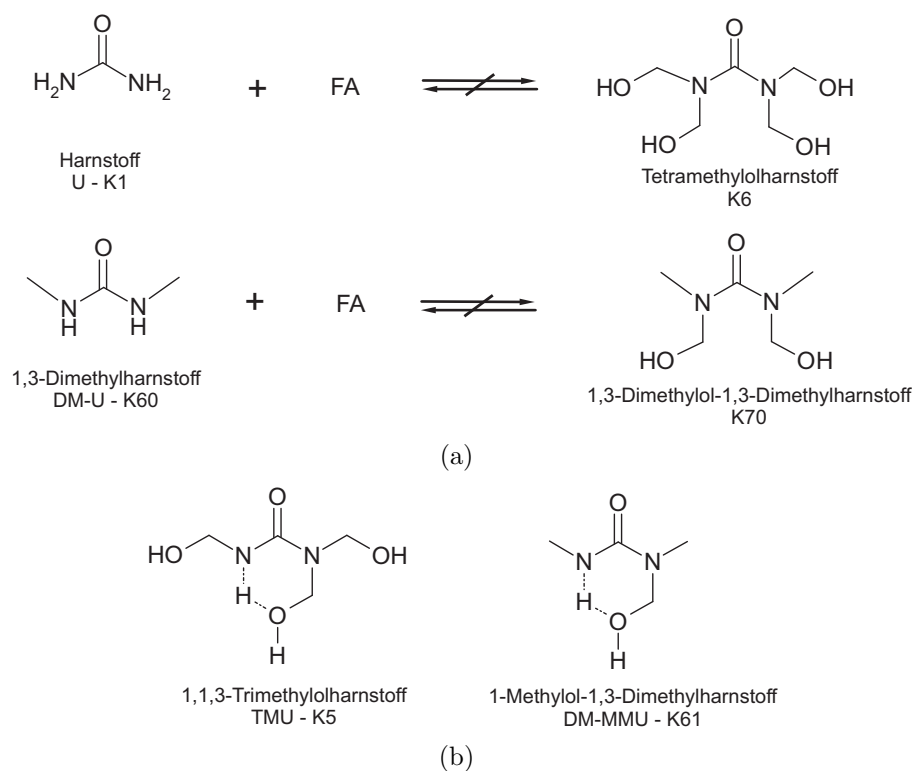


Abbildung 6: (a) Harnstoffe werden in wässriger Lösung nie vollständig methyliert, K6 und K69 konnten bisher nicht nachgewiesen werden, (b) die von Becher [8] postulierte Struktur für methylierte Harnstoffe mit intramolekularer Wasserstoffbrücke.

gyromagnetisches Verhältnis, so daß sich zusammengenommen eine Empfindlichkeit von nur $385 \cdot 10^{-6}$ relativ zum Proton ergibt. Tabelle 1 stellt die für die NMR-Spektroskopie relevanten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Kerne gegenüber.

Tabelle 1: NMR-relevante Eigenschaften aller Isotope der für diese Arbeit relevanten Kerne [13, 31].

Kerneigenschaft	¹ H	² H (D)	¹² C	¹³ C	¹⁴ N	¹⁵ N
natürliche Häufigkeit (%)	99,98	0,02	98,89	1,11	99,63	0,37
Kernspin <i>I</i>	1/2	1	0	1/2	1	1/2
gyromagnetisches Verhältnis $\frac{\gamma}{2\pi} = \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$	42,55	6,53	-	10,70	3,072	-4,31
NMR-Frequenz ν_0 / MHz bei 9,4 T	400	61,38	-	100,55	28,88	40,52
Quadrupolmoment Q / m ² ·10 ⁻²⁸	-	0,00273	-	-	0,017	-
Empfindlichkeit relativ zu ¹ H	1	1,44·10 ⁻⁶	-	1,75·10 ⁻⁴	0,001	3,85·10 ⁻⁶
Empfindlichkeit relativ zu ¹³ C	5714	0,0082	-	1	5,7	0,022
Standardreferenz	TMS	TMS	-	TMS	Nitromethan	Nitromethan

Diese geringe Empfindlichkeit des ¹⁵N-Kerns führt trotz der Verfügbarkeit großer Probenmengen zu sehr langen Meßzeiten im Bereich von vielen Stunden bis Tagen. Eine Verdoppelung der Meßzeit führt in der NMR-Spektroskopie nur zu einer Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses um den Faktor $\sqrt{2}$. Es muss zudem davon ausgegangen werden, daß sich die Analyten während dieser Zeit verändern. Daher wurde mit isotonenangereicherten Reagenzien gearbeitet, wodurch die nötige Meßzeit auf wenige Minuten reduziert wird. Diese Messungen wurden allerdings aufgrund der hohen Kosten der angereicherten Substanzen und der Empfindlichkeit des verwendeten Probenkopfes nicht mit der On-line-Ankopplung durchgeführt, sondern in üblichen NMR-Probenröhrchen. Es wurden qualitative Analysen von Einzelkomponenten und semiquantitative Analysen von Harnstoff-Formaldehyd-Reaktionsmischungen bei konstanter Temperatur, konstantem pH-Wert und verschiedenen Molverhältnissen nach einer konstanten Reaktionszeit durchgeführt. Der pH-Wert wurde dabei durch Pufferlösungen auf einem definierten Wert gehalten. Aufgrund der Spin-Spin-Kopplung zwischen den Stickstoffkernen und den daran gebundenen Protonen musste mit Protonen-Entkopplung gearbeitet werden. Durch den dabei zum Tragen kommenden nuklearen Overhauser-Effekt (NOE) müssen die Ergebnisse als semiquantitativ betrachtet werden. Vergleiche zwischen chemisch ähnlichen Gruppen können aufgrund des vergleichbaren Einflusses des NOE auf dieselben jedoch gezogen werden. Mit diesen Versuchen konnten mehr als ein Dutzend verschiede-

ne Methylolharnstoffe identifiziert und quantifiziert werden. Kopplungen zwischen ^{15}N -Kernen und zwischen ^{15}N - und ^{13}C -Kernen haben die Identifizierung der Signale in den 1D-Spektren erleichtert und aussagekräftige zweidimensionale Korrelationsspektroskopie ermöglicht. Die Quantifizierung dieser Spektren erfolgte mit Hilfe eines elektronischen, virtuellen Referenzsignals (Virtuelle Referenz, VR oder ERETIC, vgl. [121, 16]), das an beliebiger Stelle des Spektrums eingestrahlt und kalibriert werden kann. Es handelt sich um den ersten Einsatz dieser Technik in der ^{15}N -Spektroskopie. Mit den so gewonnenen Informationen konnten neben grundsätzlichen Erkenntnissen zum System unter anderem Aussagen darüber getroffen werden, in welcher Form der Harnstoff nach der Kondensation im Leim vorliegt. Ein Anwendungsbeispiel findet sich im Abschlußbericht des Kooperationsprojekts [168].

1.6 Reaktionskinetische Messungen und Modellierung

Es wurden systematische, kinetische Messungen mit Hilfe der in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Auf Basis der qualitativen und semiquantitativen Untersuchungen wurde ein reaktionskinetisches Modell aufgestellt, das die wichtigsten Reaktionen im vorliegenden System abbildet. Dieses wurde mit Hilfe des gleichungsbasierten Prozeßsimulators „gPROMS Modelbuilder“ von Process Systems Enterprise (London, UK) in ein Simulationsprogramm umgesetzt. Mit diesem Programm können die reaktionskinetischen Konstanten sowie die Gleichgewichtskonstanten anhand von Meßdaten ermittelt werden. Die Kinetik der Oligomerisationsreaktionen des Systems Formaldehyd-Wasser (vgl. 2.3.2) wird dabei auf der Basis von Literaturangaben beschrieben [62, 63, 152]. Mit dem entwickelten Modell lassen sich die Versuchsdaten sowohl am Modellsystem mit 1,3-Dimethylharnstoff (K60), als auch am Realsystem gut wiedergeben. Die von Tomita [173] beschriebene Anlagerung von weiteren Formaldehydeinheiten an bestehenden Methylolgruppen unter Bildung von Methylol-Hemiformalen (K62 und K10–16) wird an beiden Systemen beobachtet und quantifiziert. Die Reaktion wird in ihrer einfachsten Form in Abbildung 7 dargestellt. Es konnte durch Online-Verdünnungsexperimente mit Hilfe eines Mikromischers (vgl. 3.7.4) gezeigt werden, daß diese Anlagerung sehr schnell verläuft (Halbwertszeiten in der Größenordnung von Sekunden). Die Kinetik kann bei den interessierenden Bedingungen mit der zur Beobachtung aller anderen Reaktionen eingesetzten Durchflußtechnik (vgl. 2.1.2 und 3.1.1) nicht verfolgt werden. Man beobachtet für die oligomeren Methylolharnstoffe immer nur Gleichgewichtszustände. Die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der oligomeren Methylolharnstoffe wird daher für die Modellierung der übrigen Reaktionen als unendlich angenommen. Aufgrund der großen chemischen Ähnlichkeit der Methylolgruppen am Harnstoff und am 1,3-Dimethylharnstoff - K60 kann angenommen werden, dass dieser Befund (im Gegensatz zur Methylolierungsreaktion selbst) auch auf das System Harnstoff-Formaldehyd übertragen werden kann.

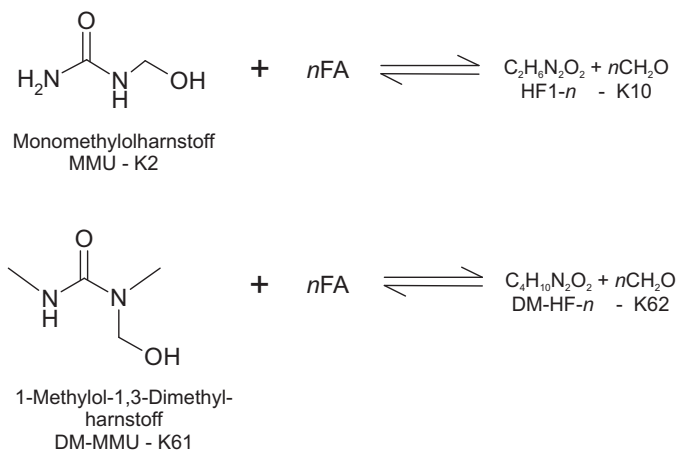


Abbildung 7: Anlagerung von Formaldehyd an Methylolharnstoffe unter Bildung von Methylol-Hemiformalen. Die Anlagerung findet analog bei allen anderen Methylolgruppen im betrachteten Reaktionssystem statt. (Die Strukturen der Komponenten K10 und K62 finden sich im Projektabschlußbericht [168].)

Das Meßprogramm beinhaltet dabei Variationen des pH-Werts im Bereich von 5,0 bis 9,0. Dieser Bereich stellt für die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten, analytischen Techniken auch das obere und untere Limit dar. Untersucht wurden in erster Linie die Methylolierungsreaktionen, bei pH-Werten unter 6,0 steigt die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion jedoch sehr stark an. Dies führt zu einer massiven Zunahme der Komponentenvielfalt und damit zu nicht mehr auswertbaren ^1H -NMR-Spektren. Daneben sind auch die Spektren der Kerne ^{13}C und ^{15}N nicht mehr eindeutig und quantitativ auswertbar. Neben der zunehmenden Anzahl an Signalen führen polymere Strukturen zu starken Linienverbreiterungen. Im pH-Bereich oberhalb von 8,0 kommt es dagegen zu einer stark zunehmenden Verbreiterung der zur Auswertung der Protonenspektren verwendeten NH-Signale. Diese Verbreiterung lässt sich mit der stark steigenden Geschwindigkeit des NH-OH-Protonenaustauschs erklären. Daher kann mit der eingesetzten Methodik nur im mittleren pH-Bereich eine komponentengenaue, quantitative kinetische Auswertung für den ersten Teil der UF-Leimsynthese durchgeführt werden. In den anderen Bereichen können Spektren nur noch qualitativ, mit statistischen Methoden (z. B. Chemometrie) bzw. anhand von Signalformen analysiert werden.

2 Grundlagen

2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR- oder Kernresonanz-Spektroskopie stellt heute eine der wichtigsten Analysetechniken in der Chemie dar. Die Technik arbeitet non-invasiv, bei empfindlichen Kernen und/oder hohen Probenkonzentrationen schnell und liefert umfangreiche qualitative und quantitative Informationen über die Zusammensetzung der untersuchten Probe. Insbesondere können detaillierte Aussagen über die molekulare Struktur von Komponenten der Probe getroffen werden. Hier wird die NMR-Spektroskopie nur noch von der Röntgenstrukturanalyse kristalliner Stoffe übertroffen. Zusätzlich können mit der NMR-Spektroskopie auch Aussagen zu dynamischen Eigenschaften von Stoffen und Stoffgemischen getroffen werden. Dazu gehört z. B. die Messung von Diffusionskoeffizienten [169], Messung von kinetischen Konstanten von Austauschvorgängen (z. B. Protonenaustausch), sowie Abschätzung von Molekülbeweglichkeiten von z. B. von Polymerketten anhand von Relaxationsstudien.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen ist die NMR-Spektroskopie die wichtigste Analysetechnik. Mit ihr wurde der größte Teil der qualitativen Analysen und sämtliche quantitativen Analysen bei den kinetischen Messungen durchgeführt. Auf die physikalischen Grundlagen der NMR soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, da diese in der Literatur erschöpfend behandelt werden [10, 31, 42] und daher als bekannt vorausgesetzt werden können.

2.1.1 Quantitative NMR-Spektroskopie

2.1.1.1 Standards

Die Intensitäten von Resonanzen in einem NMR-Spektrum können integriert und miteinander verglichen werden, denn die Signalstärke ist immer proportional zur Anzahl der Kerne, die zur betreffenden Resonanz beitragen. Jedoch kann nicht von der Signalstärke auf die absolute Stoffmenge in einer Probe geschlossen werden. Daher können Signale aus verschiedenen Messungen nicht direkt miteinander verglichen werden. Es ist jedoch immer möglich, die Verhältnisse verschiedener Komponenten in einer Probe zueinander zu bestimmen. Ist die Konzentration einer der Komponenten oder die Gesamtkonzentration bekannt, können die Einzelkonzentrationen der übrigen Komponenten ermittelt werden. Voraussetzung ist jedoch, daß alle Komponenten im Spektrum

auftauchen und korrekt interpretiert werden. Soll jedoch eine Komponente in einer Mischung unbekannter Zusammensetzung oder unbekannter Gesamtkonzentration absolut bestimmt werden, so müssen Standards eingesetzt werden. Es gibt verschiedene Arten von Standards, die in der NMR-Spektroskopie verwendet werden können:

- Beim *internen Standard* wird eine bekannte Menge eines Stoffs zur Probe hinzugegeben. Die Signalfäche des Standards kann dabei mit den Signalfächen der Analyten verglichen werden. Dabei muss darauf geachtet werden, daß dieser Stoff unter den gegebenen Bedingungen stabil ist und mit keiner der Komponenten in der Probe reagiert. Zudem soll das Signal des Standards nicht mit einem Analyt-signal überlappen. Diese Bedingungen machen die Wahl des Standards oft nicht einfach.
- Durch Verwendung eines *externen Standards* kann verhindert werden, daß dieser mit Bestandteilen der Probe reagiert und dadurch die Messung verfälscht. Dadurch besteht auch mehr Freiheit bei der Auswahl des Standards nach passender chemischer Verschiebung. Es wird eine bekannte Menge des Standards in einem separaten Behälter in den Probenbehälter oder in einen separaten Bereich des NMR-Probenkopfes gebracht.
- Völlig ohne chemische Standardsubstanzen kommt die *Virtuelle Referenz* oder *ERETIC*¹ aus, die auf eine Idee von Mahon zurückgeht und von anderen in den letzten Jahren verstärkt aufgegriffen wurde [1, 16, 115, 121]. Hierbei wird über einen zusätzlichen Signalgenerator ein synthetischer FID über einen beliebigen freien Eingang des Probenkopfes in die Empfangsspule eingespeist. Dieser FID erscheint dann im Spektrum als zusätzliches Signal. Frequenz, Intensität und Linienform dieses Signals können frei eingestellt werden. Dadurch können Überlappungen vermieden werden. Zur Quantifizierung wird das Signal anhand einer Referenzprobe mit einer bekannten Menge Analyt kalibriert. Dann wird die unbekannt Probe unter Beibehaltung aller Spektrometereinstellungen vermessen. Diese Technik basiert auf der Stabilität moderner Spektrometer. Trotz der gewachsenen Popularität weist diese Technik aber auch Nachteile auf. So ist die Phase des virtuellen Referenzsignals völlig unabhängig von der Phase des gemessenen Spektrums der Probe. Die korrekte Phasenlage muss während der Kalibrierung so eingestellt werden, daß diese mit der Phasenlage des übrigen Spektrums zusammenfällt. Besitzt die unbekannt Probe eine andere Suszeptibilität als der Referenzstandard, treten nicht korrigierbare Phasenfehler auf, die zu nicht quantifizierbaren Spektren führen können. Bei statischen Proben ist dieser Effekt korrigierbar. Bei reagierenden Proben, die ihre Suszeptibilität während der zu quantifizierenden Reaktion ändern, gelingt das oft nicht. Da die virtuelle Referenz wie oben genannt auf der Stabilität moderner Spektrometer basiert, kann das zusätzliche Signal auch weggelassen und das Spektrometer ohne dessen Zuhilfenahme kalibriert werden. Dazu wird auf ei-

¹Electronic Reference to Assess In Vivo Concentrations

ne Referenzprobe kalibriert und für die Vermessung der unbekanntem Mischung alle Spektrometereinstellungen unverändert gelassen.

2.1.1.2 Besonderheiten im Vergleich zur qualitativen NMR-Spektroskopie

Um NMR-Spektren erfolgreich zu quantifizieren, müssen von der physikalischen Seite her bei der Akquisition einige Punkte berücksichtigt werden, die im Folgenden aufgelistet werden:

- Eine möglichst vollständige Relaxation aller relevanten Kerne ist essentiell. Quantitative Ergebnisse werden erhalten, wenn vor der Anregung alle Kerne nach Boltzmann im Gleichgewicht sind [31]. Wird mehr als ein FID von einer Probe akquiriert, so sollte zwischen den Einzelakquisitionen eine Zeit von mindestens $5 \cdot T_1$ abgewartet werden. Nach dieser Zeit sind 99,3% der Kerne in den Ausgangszustand zurückgekehrt [31]. Dabei ist die T_1 -Zeit des am langsamsten relaxierenden Kerns ausschlaggebend. Wird diese Bedingung nicht eingehalten, so wird die Menge der langsamer relaxierenden Kerne unterschätzt, weil diese noch partiell gesättigt sind. Sind die T_1 -Zeiten der Stoffe nicht bekannt, so sollten diese bestimmt werden. Im Allgemeinen wird dies mit Hilfe des *Inversion-Recovery*-Experiments durchgeführt [56]. Bei Kernen mit sehr langen Relaxationszeiten (z. B. ^{15}N) kann die Einhaltung dieser Bedingung zu Wartezeiten von mehreren Minuten zwischen den Scans führen. Haben alle Kerne von Interesse jedoch eine gleiche oder sehr ähnliche Relaxationszeit, so muss nicht zwingend $5 \cdot T_1$ abgewartet werden, da nicht die absoluten Besetzungszahlen sondern nur die relativen Unterschiede für die Quantifizierung von Bedeutung sind.
- Eine ausreichende Anzahl an Datenpunkten sollte aufgenommen werden, damit die Signalform, insbesondere die Höhe, korrekt erfaßt wird. Die digitale Auflösung sollte mindestens 0,25 Hz pro Datenpunkt betragen [116].
- Der Anregungspuls muss den interessierenden Frequenzbereich ausreichend abdecken. Ein konventioneller, rechteckiger Anregungspuls besitzt über die Frequenz ein gaußförmiges Leistungsprofil. Die zu untersuchenden Signale sollten in der Mitte des Anregungsprofils liegen, damit alle Resonanzen mit möglichst gleicher Leistung angeregt werden [31].
- Die spektrale Breite muss ausreichend groß gewählt werden, damit alle Signale im linearen Bereich der Filter des Empfängers liegen. Signale am Rand der spektralen Breite der Filter werden sonst gedämpft und damit unterschätzt [31].
- Wird eine Entkopplung vorgenommen, so sollte die Entkopplungssequenz nur während der Akquisitionsphase aktiv sein, nicht während der Relaxationsphase zwischen den Scans (*Inverse Gated Decoupling*). Damit wird verhindert, daß durch den NOE-Effekt (*Nuclear Overhauser Effect*) [135] während der Relaxationsphase

Magnetisierung zwischen den Kernen übertragen werden kann. Durch den genannten Effekt kann es zu einer schnelleren oder langsameren Relaxation von Kernen kommen und damit zu einer Verzerrung der Signalintensitäten. Allerdings führt diese Entkopplungsmethode zu Einbußen in der Signalintensität im Vergleich zur Vollbandentkopplung, was wiederum zu verlängerten Meßzeiten führt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten *Heterokernen* (Jargon: alle Kerne außer ^1H) war eine Protonenentkopplung aufgrund der ansonsten entstehenden Aufspaltung der Signale hinsichtlich Signal-zu-Rausch-Verhältnis und Spektrenkomplexität meist unumgänglich.

- Nach dem Einbringen einer Probe in das Magnetfeld muss vor Beginn der Akquisition eine bestimmte Zeit abgewartet werden, die die Spinpopulationen benötigen, um den Gleichgewichtszustand bezüglich der Besetzungszahlen zu erreichen. Diesen Vorgang nennt man Vormagnetisierung. Er ist der Relaxation äquivalent, für jeden Kerntyp verschieden und kann wie die longitudinale Relaxation mit der Zeitkonstante T_1 beschrieben werden. Entsprechend haben nach $5 \cdot T_1$ 99,3% der Kerne ihren Gleichgewichtszustand erreicht. Die Vormagnetisierung muß besonders bei Experimenten im Durchfluß beachtet werden, daß sie dort die maximale Durchflußgeschwindigkeit begrenzt.

Während der Transformation und Aufarbeitung der Spektren müssen weitere Punkte beachtet werden:

- Eine sorgfältige Phasenkorrektur ist von großer Bedeutung. Bei modernen Spektrometern werden immer zwei FIDs mit um 90° versetzter Phase aufgenommen (*Quadrature Detection*). Ein reines Absorptionsspektrum wird nur erhalten, wenn die Phase des ersten Detektors 0° und die des zweiten 90° beträgt. Da dies praktisch nie der Fall ist, muss vor einer quantitativen Auswertung eine Phasenkorrektur durch Mischen der beiden FIDs durchgeführt werden, um ein reines Absorptionsspektrum zu erhalten. Dies geschah im Rahmen dieser Arbeit rein visuell (es existieren z. Z. keine reproduzierbareren Alternativen) mit Hilfe der Akquisitionsoftware. Diese Korrektur musste für jede Probe einzeln durchgeführt werden, da sich die elektrischen und magnetischen Eigenschaften verschiedener Proben meist geringfügig unterscheiden. Im Fall eines reaktionskinetischen Experiment benötigt man streng genommen für jedes Einzelspektrum eine separate Phasenkorrektur. Darauf wurde hier verzichtet, da die Unterschiede sehr gering sind und eine manuelle Einzelkorrektur zu Zufallsfehlern führen kann, die größer sind als die Fehler durch die Phasenänderung während des Experiments. Daher wurde die Phasenkorrektur meist an einem Einzelspektrum mit einer bezüglich des gesamten Reaktionsverlaufs durchschnittlichen Zusammensetzung durchgeführt. Enthalten einzelne Signale noch disperse (negative) Anteile, so wird die Intensität des betreffenden Signals unterschätzt.
- Es empfiehlt sich, durch "*Zero-filling*" den vorhandenen Datenpunkten des FID

durch Interpolation weitere hinzuzufügen. Dadurch verbessert sich die Güte der resultierenden Signalform.

- Bereiche des Spektrums, die keine Resonanzen aufweisen, sollten den Wert null besitzen. Aufgrund von technischen Unvollkommenheiten ist das selten der Fall, daher sollte die Basislinie daraufhin korrigiert werden.

Die Integration der Signale kann direkt nach der Korrektur der Basislinie mit Hilfe von Standardroutinen erfolgen (Direktintegration). Dabei wurde im Fall von reaktionskinetischen Experimenten darauf geachtet, daß die Stützpunkte für die Nulllinie bei allen Spektren eines Experiments gleich positioniert waren. Auch über allen kinetische Experimente eines Reaktionssystems wurde versucht, die Stützpunkte möglichst gleich zu positionieren. Diese direkte Integration ist nur möglich, wenn keine Signalüberlappungen auftreten. In dieser Arbeit war die direkte Integration in den meisten Fällen aufgrund starker Überlappungen nicht möglich. Daher wurde die Gauss-Lorentz-Integration verwendet, die im folgenden Abschnitt erläutert wird. Ausführlichere Informationen liefern Malz [122] und Maiwald [116].

2.1.1.3 Gauss-Lorentz-Integration

Die für die quantitative Auswertung notwendige Integration kann für überlappende Signale mit den Standardroutinen nur abschätzungsweise durchgeführt werden. Für genaue Ergebnisse ist eine Integration mit Hilfe von Bandenanpassung erforderlich. Dazu eignet sich die Anpassung einer Lorentz-Gauß-Funktion an das interessierende NMR-Signal mit Hilfe eines rechnergestützten Verfahrens. Es wird angenommen, daß der Lorentz-Anteil das ideale NMR-Signal darstellt, während durch den Gauß-Anteil statistische Abweichungen berücksichtigt werden. Die verwendete Funktion nach Gleichung (1) besitzt dabei vier anzupassende Parameter, wobei durch I_{max} und δ_{max} die Intensität und die chemische Verschiebung am Maximum der Bande beschrieben werden.

$$I(\delta) = I_{max} \cdot \frac{1}{1 + a^2 \cdot (\delta - \delta_{max})^2} \cdot e^{-b^2 \cdot (\delta - \delta_{max})^2} \quad (1)$$

Jedes Signal wird von mindestens einer Bande wiedergegeben, die durch 4 Parameter beschrieben wird. Dies führt bei mehreren Signalen zu einer großen Zahl anzupassender Parameter. Die Parameter können im Vorfeld schlecht abgeschätzt werden, so daß das Auffinden geeigneter Startwerte in der Praxis problematisch sein kann. Bezüglich Details zur verwendeten Softwarelösung sei auf Anhang A.8.1 verwiesen.

2.1.2 NMR-Spektroskopie im Durchfluß

Bereits in den 1960er Jahren wurden NMR-Spektrometer im Durchfluß betrieben. Schon früh stand hierbei die Beobachtung schneller Reaktionen im Fokus [116]. Die haupt-

sächliche Anwendung dieser Technik liegt heute jedoch im Bereich der HPLC, weshalb Probenköpfe für die Durchflußtechnik kommerziell verfügbar sind. Hier wird das NMR-Spektrometer als Detektor eingesetzt, um die aufgetrennten Komponenten zu identifizieren. Daneben bietet sich der Einsatz in der *High-Throughput-NMR-Spektroskopie* an, da man die gesamte Probenvorbereitung und die Beschickung des Spektrometers auf diese Weise automatisieren kann. Die neueste Entwicklung auf diesem Gebiet stellen Probenköpfe dar, bei denen die Meßzelle durch eine Kapillare oder durch eine Mikrostruktur gebildet wird. Dadurch liegt das benötigte Probenvolumen nur noch im Bereich von Nanolitern, durch den hohen Füllfaktor der Spule ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis den konventionellen Bauformen ebenbürtig, oft sogar überlegen. Besonders die Arbeiten von Albert et. al. sind in diesem Bereich hervorzuheben. Sein Buch bietet einen guten Überblick über das Thema [2].

Mit Hilfe der Durchfluß- oder On-line-NMR-Spektroskopie lassen sich Reaktionen und Prozesse noninvasiv und in Echtzeit verfolgen. Bei der Untersuchung großtechnischer Prozesse ist es von Bedeutung, von den in der Großanlage herrschenden Bedingungen möglichst wenig abzuweichen, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Das ist mit dieser Technik wesentlich besser möglich als mit konventionellen Probenröhrchen. Der Versuchsaufbau basiert zum größten Teil auf kommerziell verfügbaren Bauteilen. Die in dieser Arbeit verwendeten Probenzellen bestehen aus Glas und haben ein aktives Probenvolumen von 95 µl. Zusammen mit den in dieser Arbeit verwendeten Reaktoren und Leitungen erschliesst sich ein Temperaturbereich von ca. 290–400 K, wobei die Meßzelle bis ca. 3 MPa druckfest ist. Details zum Versuchsaufbau werden in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Nur die On-line-NMR-Spektroskopie mit externem Reaktor bietet die Möglichkeit, auch während der Reaktionsbeobachtung auf die Reaktionsmischung Einfluß zu nehmen. Wie in Abschnitt 1.3 schon erwähnt, führt beispielsweise bei Reaktionen mit Formaldehyd die Cannizzaro-Reaktion zu einem permanenten Absinken des pH-Werts. Bei einem Experiment im Probenröhrchen müsste man dies entweder in Kauf nehmen, was aufgrund des Einflusses des pH-Werts auf die Kinetik, besonders bei den betrachteten Reaktionssystemen, nicht akzeptabel ist. Oder der pH-Wert muß mit Hilfe von Puffern stabilisiert werden [172]. Damit werden jedoch Fremdkomponenten in beträchtlicher Menge in das System eingeführt. Dieses Problem wird durch die On-line-Ankopplung des Spektrometers eliminiert, da die Umsetzung in einem externen Reaktor stattfindet, wodurch der pH-Wert sehr einfach kontrolliert werden kann. Daneben ist im Probenröhrchen, bedingt durch die geringe Größe, die genaue Einstellung und Nachbildung industrieller Reaktionsbedingungen schwierig. So fallen z. B. Wägefehler stärker ins Gewicht und es ist keine externe Agitation der Reaktionsmischung möglich.

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, On-line-NMR-Spektroskopie zu betreiben. Bei der ersten Methode hält man den Fluß an, während man ein Spektrum aufnimmt. Diese Methode nennt man *Stopped-Flow*-Betrieb, die NMR-Akquisition unterscheidet sich in diesem Fall physikalisch nicht von der im Probenröhrchen. Bei der zweiten wird der Fluß über die Akquisitionszeit aufrechterhalten, hier als *Flow*-Betrieb bezeichnet. Dabei

sind einige zusätzliche Effekte zu berücksichtigen, die im Folgenden kurz angesprochen werden sollen. In dieser Arbeit wurden Durchfluß-Experimente ausschliesslich im Flow-Betrieb durchgeführt, der Fluß wurde während der Akquisitionsphasen *nicht* angehalten.

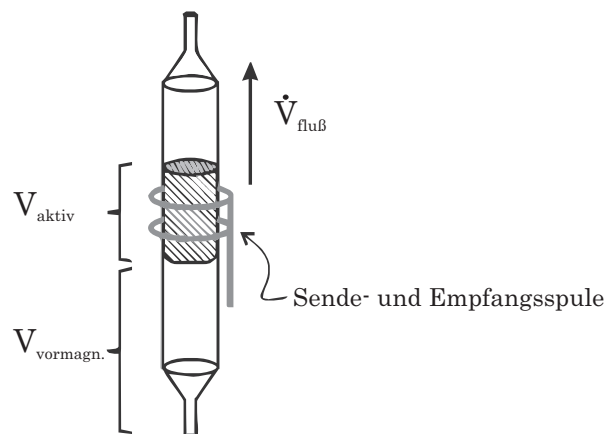


Abbildung 8: Schematische Darstellung der verwendeten Durchflußprobenzelle. Die Flußrichtung ist entgegen der Gravitation von unten nach oben. Der aktive Bereich V_{aktiv} wird definiert durch das von der Sendespule umschlossene Volumen definiert und beträgt typisch $95 \mu\text{l}$. Darunter befindet sich das Volumen $V_{\text{vormagn.}}$, in dem die Vormagnetisierung stattfindet.

Der Effekt des Flusses kann als Beitrag zur Relaxation verstanden werden, denn noch unrelaxierte Kerne werden durch den den Fluß durch neue, noch nicht angeregte Kerne ersetzt. Dadurch wird die longitudinale Relaxationszeit T_1 scheinbar verkürzt. Voraussetzung dafür ist, daß die in den aktiven Bereich neu einströmenden Kerne bereits vollständig vormagnetisiert sind (vgl. Abschnitt 2.1.1). Der Einfluß der Flußrate auf die scheinbare Relaxationszeit wird von Gleichung (2) beschrieben.

$$\frac{1}{T_{i,\text{Fluss}}} = \frac{1}{T_{i,\text{stat}}} + \frac{1}{\tau} \quad \text{mit } \tau = \frac{V_{\text{aktiv}}}{\dot{V}_{\text{Fluss}}} \quad (2)$$

T_i ist dabei sowohl T_1 , als auch die transversale Relaxationszeit T_2 . Deren scheinbare Verkürzung durch den Fluß führt zu einer leichten Signalverbreiterung. Die maximal mögliche Flußrate muss sich am interessierenden Kern mit der längsten Relaxationszeit orientieren und kann nach Gleichung (3) berechnet werden.

$$\dot{V}_{\text{Fluss}} = \frac{V_{\text{vormagn.}}}{5 \cdot T_{1,\text{max}}} \quad (3)$$

Die erlaubten Flußraten sind dabei im Verhältnis zum Volumen des Leitungssystems sehr niedrig und führen bedingt durch die räumliche Entfernung zwischen Reaktor und Spektrometer zu einem sehr langsamen Proben-transport vom Reaktor zur Probenzelle. Daher wird mit erheblich höherer Flußrate zum Spektrometer gefördert und dieser Strom

dann mit Hilfe eines Splitventils aufgeteilt. Der größere von beiden Strömen wird direkt zurück in den Reaktor geleitet, während der kleinere zunächst die Flußzelle durchströmt und dann ebenfalls in den Reaktor zurückfließt (vgl. Abschnitt 3.1.1, Abbildung 18).

2.2 Reaktionskinetik und Reaktionsgleichgewicht

In homogener Phase ergibt sich die zeitliche Änderung der Molzahl einer Komponente i in einem gekoppelten Reaktionssystem bestehend aus R reversiblen Reaktionen, mit r_j als Reaktionsgeschwindigkeiten nach:

$$\frac{dn_i}{dt} = V \cdot \sum_{j=1}^{2R} \nu_{i,j} \cdot r_j^* \quad (4)$$

Hier ist $\nu_{i,j}$ der stöchiometrische Faktor von Komponente i in der Reaktion j . Es wird über $2R$ Gleichungen summiert, da bei reversiblen Reaktionen Hin- und Rückreaktion jeweils als einzelne Reaktion betrachtet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten r_j werden mit Stoßansätzen modelliert, wobei die Reaktionsgeschwindigkeiten in Mol ausgedrückt werden. In Gleichung (5) werden die reaktionskinetischen Konstanten für jede Reaktion j durch k_j^* ausgedrückt. N_j ist die Anzahl der bei der Reaktion j entstehenden Produkte, x_i ist der Molanteil der Komponente i :

$$r_j^* = k_j^* \prod_{i=1}^{N_j} x_i^{|\nu_{i,j}|} \quad (5)$$

Es wird angenommen, daß die molare Dichte des Reaktionssystems konstant bleibt. Daraus folgt unter Verwendung von

$$k_j = \frac{k_j^*}{\rho} \quad (6)$$

aus Gleichung (5) und Gleichung (4):

$$\frac{dn_i}{dt} = n_{\text{ges}} \cdot \sum_{j=1}^{2R} \nu_{i,j} \cdot k_j \prod_{i=1}^{N_j} x_i^{|\nu_{i,j}|} \quad (7)$$

Damit wird die zeitliche Änderung der Stoffmengen in einem beliebigen System gekoppelter Reaktionen in homogener Phase beschrieben. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn Gleichung (7) gleich null ist, also die zeitliche Änderung der Stoffmengen Null ist. Zur Beschreibung des Gleichgewichts wird die Gleichgewichtskonstante K_j eingeführt, die sich aus dem Quotienten der Hin- und Rückreaktionsgeschwindigkeitskonstanten ergibt:

$$K_j = \frac{k_j^+}{k_j^-} \text{ für } j = 1, \dots, R. \quad (8)$$

Die reaktionskinetischen Geschwindigkeitskonstanten zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die oft mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden kann:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (9)$$

Es gilt:

$$K_j = \prod_{i=1}^{N_j} x_i^{|\nu_{i,j}|} \quad (10)$$

Dies widerspricht i. A. der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung

$dG = \sum_{i=1}^{N_j} \nu_i \mu_i = 0$, wonach nur das Produkt der *Aktivitäten*, nicht aber das der Molanteile eine Konstante ist. Diese Inkonsistenz des Ansatzes wird hier in Kauf genommen, da das Arbeiten mit Aktivitäten bei den hier betrachteten, außerordentlich komplexen Mischungen, über deren Realverhalten wenig bekannt ist, zum gegebenen Zeitpunkt keine Vorteile verspricht.

2.3 Stoffsysteme und Reaktionsnetzwerke

2.3.1 Vorbemerkungen

Im Folgenden werden die Stoffsysteme besprochen, die für diese Arbeit relevant sind. Dabei werden sowohl beim System 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd (vgl. Abschnitt 2.3.3), als auch beim System Harnstoff–Formaldehyd (vgl. Abschnitt 2.3.4) Ergebnisse aus Kapitel 3 dieser Arbeit vorweggenommen. Das ermöglicht einen systematischen Aufbau der Arbeit, wodurch dem das Verständnis der späteren Kapitel erleichtert werden soll. Besonders die Reaktionsschemata der Abbildungen 14 und 15 (vgl. Abschnitte 2.3.3 und 2.3.4) sind auch zum späteren Nachschlagen vorgesehen.

2.3.2 System Formaldehyd–Wasser

Ogleich nicht Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit, ist das System Formaldehyd–Wasser von zentraler Bedeutung für diese Arbeit und wird daher hier besprochen.

2.3.2.1 Oligomerengleichgewicht und reaktive Spezies

Formaldehyd oder Methanal - K80 löst sich in reaktiver Weise in Wasser unter Bildung von Hydraten. Zunächst bildet sich Methylenglykol (MG_1 , K81), das eine weitere Formaldehydeinheit unter Bildung von Dimethylenglykol (MG_2 , K82, IUPAC: Methoxymethyl-Methanol) anlagern kann. An dieses wiederum lagern sich weitere Formaldehydeinheiten an, so daß eine Verteilung von Methylenglykol-Oligomeren entsteht [166, 177] (vgl. Abbildung 9).

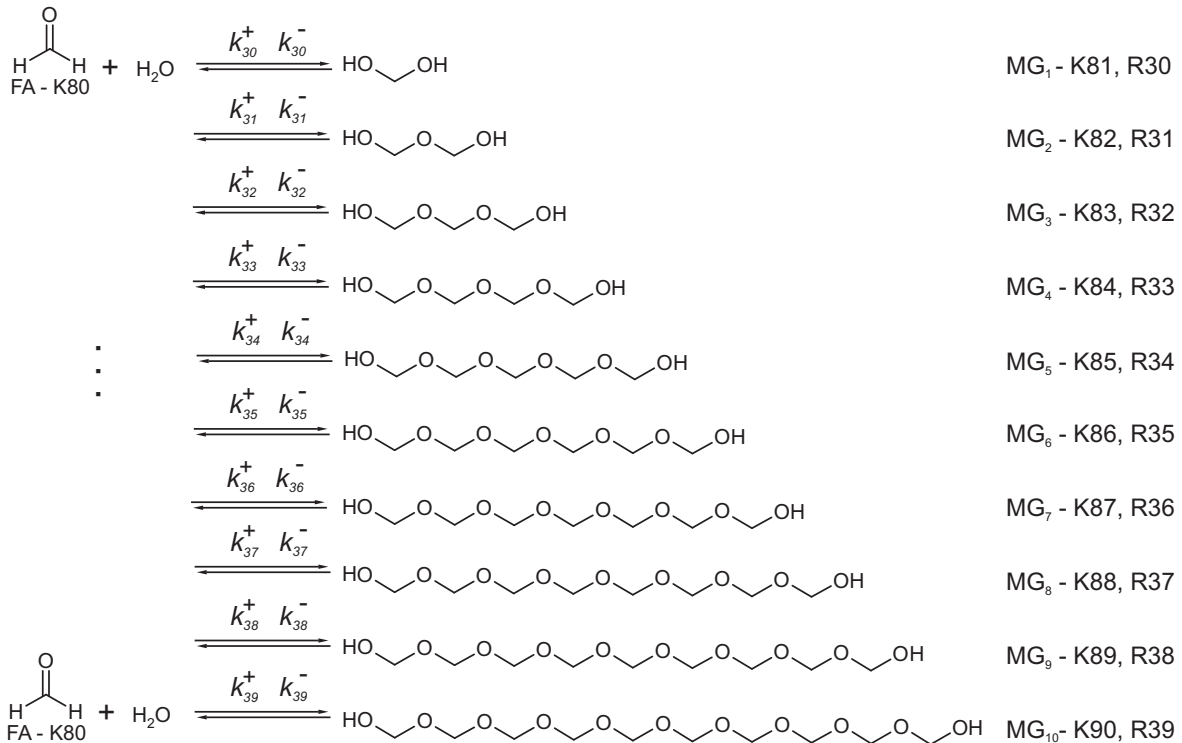


Abbildung 9: Im System Formaldehyd–Wasser auftretende Reaktionen, Oligomere berücksichtigt bis zur Länge von 10 Formaldehydeinheiten.

Es handelt sich durchweg um Gleichgewichtsreaktionen, wobei das Gleichgewicht der ersten Reaktion sehr weit auf der Seite des Methylenglykols liegt [152]. Abbildung 10(a) zeigt zwei nach Hahnenstein et. al. [62] berechnete Oligomerenverteilungen bei zwei verschiedenen Formaldehyd-Konzentrationen. Man erkennt, daß unter diesen Bedingungen der Anteil der höheren Oligomere sehr gering ist. Für die hier betrachtete Anwendung ist es ausreichend, nur Oligomere mit einer Länge von weniger als zehn Formaldehydeinheiten zu berücksichtigen. Bei steigender Konzentration nimmt der Anteil an langkettigen Spezies zu. Diese sind schwerer löslich als kurzkettige Oligomere, weshalb es bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze zur Bildung von Niederschlag kommt, der aus langkettigen Oligomeren (trivial: Paraformaldehyd) besteht. Abbildung 10(b) zeigt, daß eine steigende Temperatur eine Zunahme des Anteils an kurzkettigen Oligomeren bewirkt. Dieser Einfluß ist jedoch gering. Der nicht hydratisierte, “freie” Formaldehyd (FA, K80)

liegt nur in sehr geringer Menge in der Lösung vor. NMR-spektroskopisch kann dieser geringe Anteil nicht direkt nachgewiesen werden. Andere analytische Methoden sind dazu jedoch in der Lage. Schecker und Schulz [151, 152], sowie Winkelmann [180] setzten dafür die UV-Spektroskopie ein. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist der "freie" Formaldehyd - K80 die reaktive Spezies bei Reaktionen in wäßriger Formaldehydlösung. Diese Vermutung wurde schon von Walker [177] geäußert, in der Literatur wird jedoch diese Rolle oft dem Methylenglykol zugesprochen. Gegen diese Hypothese sprechen jedoch verschiedene Tatsachen. So kommt es in Mischungen von Formaldehyd, Wasser und Methanol bei neutralem pH-Wert nicht zu einer Bildung von Vollacetalen des Formaldehyds mit Methanol. Veränderungen der Oligomerenverteilung finden unter diesen Bedingungen dennoch statt, wenn Parameter des Systems (z. B. die Zusammensetzung der Mischung) verändert werden. Vollacetale bilden sich jedoch erst unter stark sauren Bedingungen. Das dem Methylenglykol verwandte Ethylenglykol, für das kein dem Formaldehyd vergleichbares Anhydrid bekannt ist, kondensiert erst unter stark sauren Bedingungen mit sich selbst zu Polyethylenglykolen. Im neutralen pH-Bereich ist keine Oligomerisierung zu beobachten. Beide Argumente sprechen gegen Methylenglykol als reaktive Spezies im System Formaldehyd-Wasser. In der vorliegenden Arbeit wird daher der monomere Formaldehyd als reaktive Spezies angesehen. Ott hat sich in seiner Arbeit mit dieser Fragestellung im Rahmen von Destillationsversuchen wässriger Formaldehydlösungen befaßt [134]. Neuesten Arbeiten zufolge stellt jedoch auch das Formaldehydmolekül CH_2O noch nicht die eigentliche, aktive Spezies dar. Diese Rolle wird übernommen vom hochreaktiven und entsprechend kurzlebigen Singlett-Carben Hydroxymethylen $\text{H}-\ddot{\text{C}}-\text{OH}$, das ein Tautomer des Formaldehyds darstellt. Dieses Molekül wurde von Schreiner et. al. erst im Jahr 2008 in einer Argon-Matrix bei 11 K nachgewiesen [155].

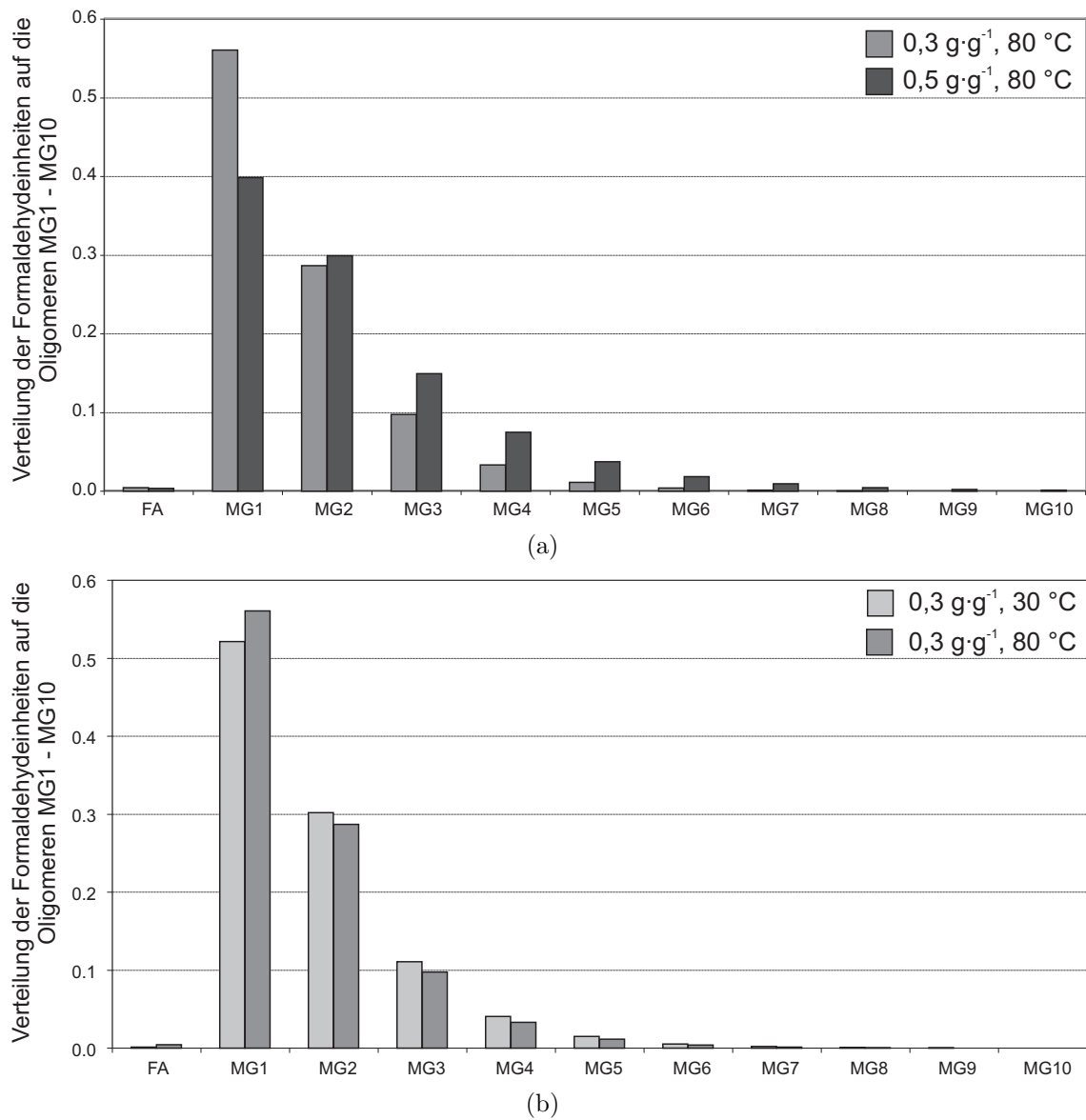


Abbildung 10: Darstellung von simulierten Speziesverteilungen im System Formaldehyd–Wasser bei je zwei (a) verschiedenen Konzentrationen und (b) Temperaturen. Man erkennt den großen Einfluß der Konzentration, die Temperatur übt deutlich weniger Einfluß aus. Berechnet nach Hahnenstein [62].

2.3.2.2 Nebenreaktionen im System Formaldehyd–Wasser

Formaldehyd reagiert analog zum Wasser auch mit anderen Stoffen, die Hydroxylgruppen aufweisen. In erster Linie sind Alkohole zu nennen, die mit Formaldehyd Hemiformale bilden. In dieser Arbeit spielt einzig die Reaktion mit Methanol eine Rolle. Methanol ist der Ausgangsstoff für die Synthese von Formaldehyd und daher in technischen Formaldehydlösungen immer enthalten. Auch wenn in dieser Arbeit grundsätzlich methanolarme Formaldehydlösungen eingesetzt wurden, so sind diese Hemiformale des Methanol in den NMR-Spektren der untersuchten Reaktionsmischungen stets in geringer Menge präsent. Unter Säurekatalyse kommt es zur Bildung von Vollacetalen, wobei dieser Reaktionsschritt eine Kondensationsreaktion von Halbacetalen mit sich selbst oder weiterem Alkohol darstellt und nach einem gänzlich anderen Mechanismus abläuft als die Addition von Hydroxylgruppen am Formaldehyd (vgl. 2.3.2.1). Abbildung 11 zeigt beide Reaktionen schematisch. Genau wie bei der Reaktion mit Wasser bildet sich eine Verteilung von Oligomeren verschiedener Kettenlängen, wobei diese Verteilung wiederum von den Konzentrationen der Komponenten abhängt. Näheres bei Ott [134].

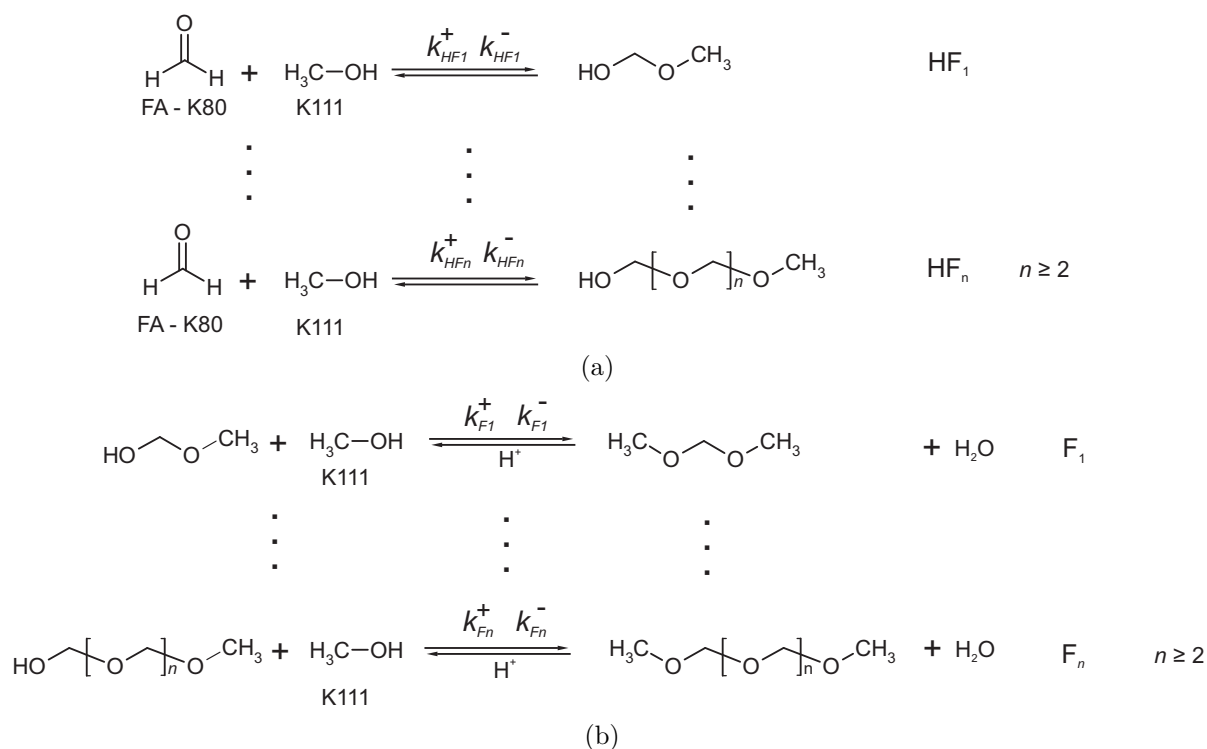


Abbildung 11: (a) Bildung von Halbacetalen durch Addition von Methanol am Formaldehyd. (b) Kondensation von Halbacetalen (Hemiformalen) zu Vollacetalen unter Säurekatalyse.

Ebenfalls unter sauren Bedingungen bildet sich das trimere, zyklische Kondensationsprodukt Trioxan - K112. Grützner konnte nachweisen, daß dieses sich durch intramolekulare Kondensation des Trimethylenglykol MG₃ - K83 bildet (vgl. Abbildung 12). Trioxan

tritt in dieser Arbeit nur in geringen Mengen in Formaldehydlösungen auf, die aus festem Paraformaldehyd selbst hergestellt wurden, da dessen Löseprozeß säurekatalysiert abläuft.

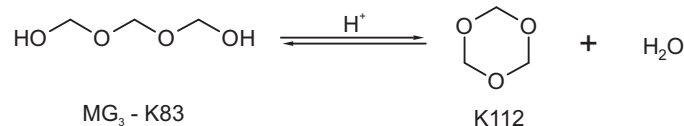


Abbildung 12: Bildung von Trioxan aus MG3 - K83 durch intramolekulare Kondensation unter Säurekatalyse (nach Grützner [61]).

Die für diese Arbeit wichtigste Nebenreaktion ist die Cannizzaro-Reaktion [22], denn diese Reaktion machte die aufwendige Kontrolle des pH-Werts während der reaktionskinetischen Experimente notwendig. Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine Disproportionierung eines Aldehyds zu einem Alkohol und einer Säure. Der Aldehyd darf dabei kein α -ständiges Proton besitzen, da sonst die schnellere Aldol-Reaktion auftritt. Im Grunde stellt die Cannizzaro-Reaktion eine Redoxreaktion dar, bei der Oxidations- und Reduktionsmittel gleich sind. Hier ist die Reaktion, entsprechend Cannizzaros Beobachtungen [22], rein basenkatalysiert. Später wurde auch eine Säurekatalyse beobachtet, die nach Staudinger et. al. [?] jedoch erst bei hohen Säurekonzentrationen und erhöhten Temperaturen auftrat. Diese Unterschiede sprechen für sehr verschiedene Reaktionsmechanismen. Im Fall des Formaldehyds [112] reagieren bei der Cannizzaro-Reaktion zwei Moleküle Formaldehyd zu je einem Molekül Methanol und Ameisensäure (vgl. Abbildung 13). Die Ameisensäure neutralisiert die dabei zur Einstellung des pH-Werts zugegebene Base, wodurch der pH-Wert sinkt und die Reaktion immer langsamer abläuft, vorausgesetzt es wird keine Base nachdosiert. Der pH-Wert von Formaldehydlösungen liegt daher immer im sauren Bereich, der genaue Wert ist abhängig vom Alter der Lösung. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß bei laufender Nachführung der neutralisierten Base der Formaldehyd vollständig zu Methanol und Ameisensäure (bzw. Formiat) umgesetzt werden kann. Als Grund dafür kann man die Entfernung der Ameisensäure aus dem Gleichgewicht in Form von (Natrium-)Formiat annehmen. Nachgelagert kann es in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zu einer Veresterung der Produkte unter Bildung von Methylformiat - K103 kommen (vgl. Abbildung 13).

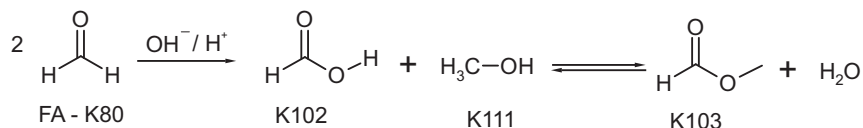


Abbildung 13: Die Cannizzaro-Reaktion am Formaldehyd, eine basenkatalysierte Disproportionierung, hier mit nachgelagerter Veresterung der Produkte.

2.3.2.3 Reaktionskinetische Modellierung Formaldehyd–Wasser

Die im Folgenden beschriebene reaktionskinetische Modellierung wird bei den Modellierungen der Harnstoff-Systeme eingesetzt, um das Verhalten des Formaldehyds chemisch und physikalisch möglichst realitätsgetreu zu beschreiben. Eine Beschreibung des Formaldehyds als pauschale Komponente würde der Komplexität des Systems nicht gerecht werden. Der verwendete Ansatz basiert auf den experimentellen Arbeiten von Schecker und Schulz [152], sowie Hahnenstein et. al. [63, 62] und ist konzentrationsbasiert. Die Nebenreaktionen nach Abschnitt 2.3.2.2 wurden nicht berücksichtigt, da keine Versuche unter Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, bei denen diese Nebenprodukte in signifikanten Mengen gebildet werden. In Tabelle 2 sind alle modellierten Reaktionen und Komponenten aufgelistet.

Tabelle 2: Für die Modellierung des Systems Formaldehyd–Wasser berücksichtigte Reaktionen (vgl. Abbildung 9 für Strukturen).

Reaktions-Nr.	Reaktion
R30	$\text{FA} + \text{W} \rightleftharpoons \text{MG}_1 \quad (\text{K80} + \text{K101} \rightleftharpoons \text{K81})$
R31	$\text{FA} + \text{MG}_1 \rightleftharpoons \text{MG}_2 \quad (\text{K80} + \text{K81} \rightleftharpoons \text{K82})$
R32	$\text{FA} + \text{MG}_2 \rightleftharpoons \text{MG}_3 \quad (\text{K80} + \text{K82} \rightleftharpoons \text{K83})$
R33	$\text{FA} + \text{MG}_3 \rightleftharpoons \text{MG}_4 \quad (\text{K80} + \text{K83} \rightleftharpoons \text{K84})$
R34	$\text{FA} + \text{MG}_4 \rightleftharpoons \text{MG}_5 \quad (\text{K80} + \text{K84} \rightleftharpoons \text{K85})$
R35	$\text{FA} + \text{MG}_5 \rightleftharpoons \text{MG}_6 \quad (\text{K80} + \text{K85} \rightleftharpoons \text{K86})$
R36	$\text{FA} + \text{MG}_6 \rightleftharpoons \text{MG}_7 \quad (\text{K80} + \text{K86} \rightleftharpoons \text{K87})$
R37	$\text{FA} + \text{MG}_7 \rightleftharpoons \text{MG}_8 \quad (\text{K80} + \text{K87} \rightleftharpoons \text{K88})$
R38	$\text{FA} + \text{MG}_8 \rightleftharpoons \text{MG}_9 \quad (\text{K80} + \text{K88} \rightleftharpoons \text{K89})$
R39	$\text{FA} + \text{MG}_9 \rightleftharpoons \text{MG}_{10} \quad (\text{K80} + \text{K89} \rightleftharpoons \text{K90})$

Das reaktionskinetische Modell wird durch die Gleichungen (11) – (16) dargestellt:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{FA,K80}}}{dt} = & k_{30}^- \cdot x_{\text{MG}_1,\text{K81}} + k_{31}^- \cdot x_{\text{MG}_2,\text{K82}} \\
& + k_{32}^- \cdot x_{\text{MG}_3,\text{K83}} + k_{33}^- \cdot x_{\text{MG}_4,\text{K84}} \\
& + k_{34}^- \cdot x_{\text{MG}_5,\text{K85}} + k_{35}^- \cdot x_{\text{MG}_6,\text{K86}} \\
& + k_{36}^- \cdot x_{\text{MG}_7,\text{K87}} + k_{37}^- \cdot x_{\text{MG}_8,\text{K88}} \\
& + k_{38}^- \cdot x_{\text{MG}_9,\text{K89}} + k_{39}^- \cdot x_{\text{MG}_{10},\text{K90}} \\
& - k_{30}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{W,K101}} - k_{31}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_1,\text{K81}} \\
& - k_{32}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_2,\text{K82}} - k_{33}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_3,\text{K83}} \\
& - k_{34}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_4,\text{K84}} - k_{35}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_5,\text{K85}} \\
& - k_{36}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_6,\text{K86}} - k_{37}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_7,\text{K87}} \\
& - k_{38}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_8,\text{K88}} - k_{39}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_9,\text{K89}} \quad (11)
\end{aligned}$$

Im Folgenden wird dies als Summe ausgedrückt:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{FA,K80}}}{dt} = & k_{30}^- \cdot x_{\text{MG}_1,\text{K81}} + \sum_{i=1}^9 k_{30+i}^- \cdot x_{\text{MG}_{i+1},\text{K81}+i} \\
& - k_{30}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{W,K101}} - \\
& \sum_{i=1}^9 k_{30+i}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_i,\text{K80}+i} \quad (12)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{MG}_1,\text{K81}}}{dt} = & k_{30}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{W,K101}} + k_{31}^- \cdot x_{\text{MG}_2,\text{K82}} \\
& - k_{30}^- \cdot x_{\text{MG}_1,\text{K81}} - k_{31}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_1,\text{K81}} \quad (13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{MG}_{i+1},\text{K81}+i}}{dt} = & k_{30+i}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_i,\text{K80}+i} + k_{31+i}^- \cdot x_{\text{MG}_{i+2},\text{K82}+i} \\
& - k_{30+i}^- \cdot x_{\text{MG}_{i+1},\text{K81}+i} - k_{31+i}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_{i+1},\text{K81}+i} \\
& \text{für } 1 \leq i \leq 8 \quad (14)
\end{aligned}$$

$$\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{MG}_{10},\text{K90}}}{dt} = k_{39}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_9,\text{K89}} - k_{39}^- \cdot x_{\text{MG}_{10},\text{K90}} \quad (15)$$

$$\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{W,K101}}}{dt} = k_{30}^- \cdot x_{\text{MG}_1,\text{K81}} - k_{30}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{W,K101}} \quad (16)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_n^+ der Hinreaktion sowie die Gleichgewichtskonstanten K_{MG_n} werden nach empirischen Korrelationen abgeschätzt. Alle Korrelationen mit den dazugehörigen Parametern sowie Erläuterungen zur Umrechnung der Literaturdaten zur Verwendung mit "freiem" Formaldehyd - K80 als reaktive Spezies sind im Anhang A.8.3 aufgeführt.

2.3.3 Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd

2.3.3.1 Überblick

Die Abbildung 14 zeigt alle im System 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd nachgewiesenen Reaktionen. Der aus Gründen der Übersichtlichkeit als “FA” bezeichnete Formaldehyd entspricht einer wäßrigen Formaldehydlösung, die sich aus dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen System aus oligomeren Methylenglykolen zusammensetzt. Die fett gedruckten Pfeile stellen die Hauptreaktionsrichtung dar. Alle übrigen Reaktionen sind Nebenreaktionen, die bei der Umsetzung in Abhängigkeit von den spezifischen Reaktionsbedingungen auftreten können. Die angegebenen pH-Bereiche sind als fließende Übergänge zu betrachten und wurden rein pragmatisch und im Hinblick auf Vergleichbarkeit mit dem industriellen System Harnstoff–Formaldehyd gewählt. So finden z. B. auch bei pH-Werten über 7 noch Kondensationsreaktionen statt, allerdings werden diese dann so langsam, daß die entstehenden Produkte im Zeitrahmen der durchgeführten Versuche nicht mehr nachweisbar oder zumindest nicht mehr sinnvoll quantifizierbar sind.

Die Reaktion beginnt mit der Zugabe von 1,3-Dimethylharnstoff - K60 zu Formaldehydlösung, die zuvor auf die gewünschte Temperatur und den gewünschten pH-Wert gebracht wurde. Beide Parameter werden über den gesamten Verlauf der Reaktionsbeobachtung konstant gehalten, was im Gegensatz zur Fahrweise bei der industriellen Produktion steht (vgl. Abschnitt 1.1). Nur so lassen sich aussagekräftige kinetische Daten gewinnen. Der Hauptpfad der Reaktion verläuft über die Additionsreaktion R20 zum Methylol-1,3-Dimethylharnstoff - K61. Dieser reagiert in Reaktion R22 mit weiterem 1,3-Dimethylharnstoff zum 1-(1,3-Dimethylureidomethyl)-1,3-Dimethylharnstoff - K63. Diese Kondensationsreaktion ist im untersuchten pH-Bereich ungefähr eine Größenordnung langsamer als die Hydroxymethylierung R20. An den Methylolharnstoff K61 lagern sich in Reaktion R21 weitere Formaldehydeinheiten unter Bildung des Hemiformals K62 an. Diese Anlagerung verläuft analog der Bildung von oligomeren Methylenglykolen im System Formaldehyd–Wasser (vgl. Abschnitt 2.3.2). Diese Anlagerungsreaktionen sind, abhängig von den Reaktionsbedingungen, 1–2 Größenordnungen schneller als die Hydroxymethylierung. Die Menge an gebildetem Hemiformal hängt von der verfügbaren Menge noch nicht umgesetzten Formaldehyds und damit vom Einsatzmolverhältnis $MV_{FA/U}$ ab.

Die Kondensationsreaktion R22 konnte durch Isolation des Produkts nachgewiesen werden (vgl. A.4.1.1). Die Bildung der etherverbrückten Spezies K64 jedoch kann nicht durch Isolation dieser Substanz belegt werden, sie wird aufgrund von Indizien angenommen (vgl. 3.8). Der angegebene Bildungsweg von K64 aus dem Hemiformal K62 und dem 1,3-Dimethylharnstoff - K60 (R23) wird durch mechanistische Überlegungen nahegelegt. Die ebenfalls denkbare Bildung aus zwei Molekülen der Methylolverbindung K61 sollte, analog zur Bildung der Vollacetale im System Formaldehyd–Wasser–Methanol (vgl. 2.3.2.2), nur unter stark sauren Bedingungen erfolgen. Die Reaktionsweg aus der

Reaktionen im Stoffsystem 1,3-Dimethylharnstoff - Formaldehyd

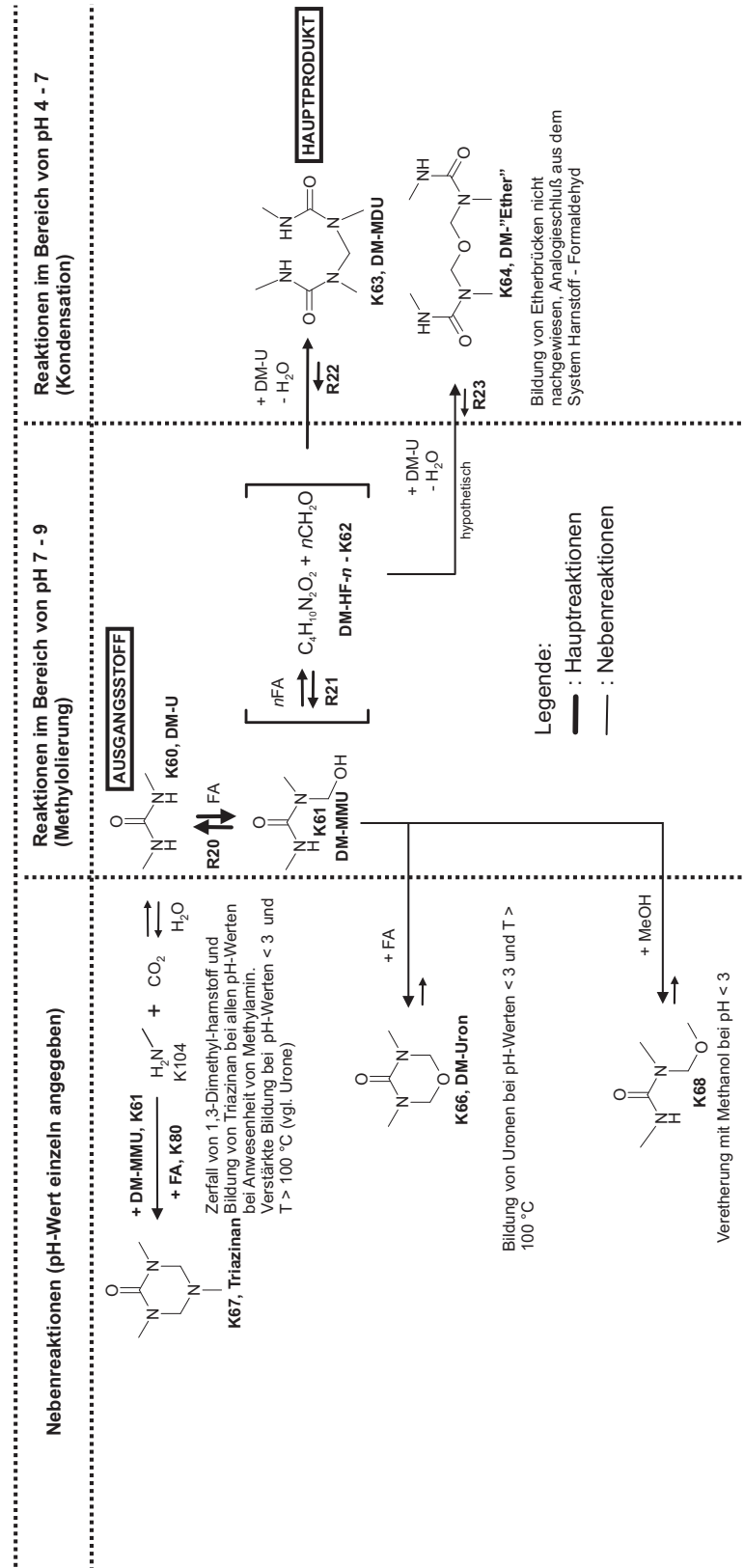


Abbildung 14: Reaktionsnetzwerk des Systems 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd.

Hydroxymethylgruppe von K62 und der Amidgruppe des 1,3-Dimethylharnstoffs - K60 ist jedoch analog zur Kondensationsreaktion des Methylolharnstoffs K61 mit K60 zu Methylendiharnstoff K63 (R22), der bereits im leicht sauren Milieu gebildet wird. Das ringförmige Uron K66 (IUPAC: 3,5-Dimethyl-[1,3,5]-Oxadiazinan-4-on) wurde nur unter deutlich drastischeren Reaktionsbedingungen beobachtet, als sie bei der Leimsynthese auftreten. K66 konnte isoliert werden, zur Synthese vgl. Abschnitt 3.2.2. Im Rahmen der reaktionskinetischen Experimente trat die Verbindung nicht auf. Dasselbe läßt sich vom Methylether des Methylolharnstoffs K68 sagen. Dieser bildet sich in meßbaren Mengen nur im stark sauren pH-Bereich bei Anwesenheit von größeren Anteilen Methanol, unter diesen Bedingungen konnte er auch synthetisiert werden. Im Rahmen der kinetischen Messungen trat die Verbindung nicht auf. Nachweisbar waren jedoch in den meisten Fällen kleine Mengen des cyclischen Triazinans K67 (IUPAC: 1,3,5-Trimethyl-[1,3,5]-Triazinan-2-on). Dieses entsteht bei Anwesenheit von Methylamin - K104 durch cyclische Kondensation. Methylamin wiederum entsteht durch umgekehrten Verlauf der Bildungsreaktion von Methylharnstoffen, die aus Amin und Kohlenstoffdioxid über Carbamat-Zwischenstufen abläuft. Diese Reaktion ist deutlich langsamer als die interessierenden Reaktionen, die gebildete Menge Triazinan war daher vernachlässigbar. Die Verbindung ließ sich jedoch durch gezielte Zugabe von Methylamin in größerer Ausbeute gewinnen und zeigte eine hohe Stabilität gegen Hydrolyse (vgl. 3.2.2).

2.3.3.2 Reaktionskinetische Modellierung

Bei der reaktionskinetischen Modellierung dieses Reaktionsnetzwerks wurden nur Reaktionen berücksichtigt, die bei den kinetischen Experimenten auch tatsächlich in quantifizierbaren Mengen auftraten. Es wurden nicht alle Reaktionen aus Abbildung 14 modelliert. Tabelle 3 listet die tatsächlich modellierten Reaktionen auf. Die Reaktion R23, die zur Bildung der Etherverbindung führt, wurde dabei nur in einigen Versuchen berücksichtigt. Sämtliche Bildungsreaktionen und die Hydrolysereaktionen werden als Reaktionen zweiter Ordnung, sämtliche Zerfallsreaktionen als Reaktionen erster Ordnung modelliert. Im Fall der Bildungsreaktionen wurden diese Reaktionsordnungen im Rahmen dieser Arbeit durch Auftragungen entsprechend dem Geschwindigkeitsgesetz überprüft [5]. Die Ordnungen der übrigen Reaktionen wurden der Literatur entnommen [73, 78, 99, 100], wobei von der Übertragbarkeit vom Realsystem Harnstoff–Formaldehyd auf das Modellsystem ausgegangen wurde.

Tabelle 3: Für die Modellierung des Systems 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd berücksichtigte Reaktionen (vgl. Abbildung 14 für Strukturen).

Reaktions-Nr.	Reaktion
R20	FA + DM-U \rightleftharpoons DM-MMU (K80 + K60 \rightleftharpoons K61)
R21	n FA + DM-MMU \rightleftharpoons DM-HF- n (n K80 + K61 \rightleftharpoons K62)
R22	DM-U + DM-MMU \rightleftharpoons DM-MDU + W (K60 + K61 \rightleftharpoons K63 + K101)
R23	DM-U + DM-HF- n \rightleftharpoons DM-Ether + W (K60 + K62 \rightleftharpoons K64 + K101)

Die Modellierung verläuft nach dem gleichen Ansatz wie die des Systems Formaldehyd–Wasser. Die Stoffmengenänderungen für die neu hinzukommenden Reaktionen lauten:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{DM-U,K60}}}{dt} &= k_{20}^- \cdot x_{\text{DM-MMU,K61}} + k_{22}^- \cdot x_{\text{DM-MDU,K63}} \cdot x_{\text{W,K101}} \\
 &\quad + k_{23}^- \cdot x_{\text{DM-Ether,K64}} \cdot x_{\text{W,K101}} - k_{20}^+ \cdot x_{\text{DM-HS,K60}} \cdot x_{\text{FA,K80}} \\
 &\quad - k_{22}^+ \cdot x_{\text{DM-HS,K60}} \cdot x_{\text{DM-MMU,K61}} \\
 &\quad - k_{23}^+ \cdot x_{\text{DM-HS,K60}} \cdot x_{\text{DM-HF-}n\text{,K62}}
 \end{aligned} \tag{17}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{DM-MMU,K61}}}{dt} &= k_{20}^+ \cdot x_{\text{DM-HS,K60}} \cdot x_{\text{FA,K80}} + k_{21}^- \cdot x_{\text{DM-HF-}n\text{,K62}} \\
 &\quad + k_{22}^- \cdot x_{\text{DM-MDU,K63}} \cdot x_{\text{W,K101}} - k_{20}^- \cdot x_{\text{DM-MMU,K61}} \\
 &\quad - k_{21}^+ \cdot x_{\text{DM-MMU,K61}} \cdot x_{\text{FA,K80}} \\
 &\quad - k_{22}^+ \cdot x_{\text{DM-HS,K60}} \cdot x_{\text{DM-MMU,K61}}
 \end{aligned} \tag{18}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{DM-HF-n,K62}}}{dt} &= k_{21}^+ \cdot x_{\text{DM-MMU,K61}} \cdot x_{\text{FA,K80}} + k_{23}^- \cdot x_{\text{DM-Ether,K64}} \cdot x_{\text{W,K101}} \\
&\quad - k_{21}^- \cdot x_{\text{DM-HF-n,K62}} \\
&\quad - k_{23}^+ \cdot x_{\text{DM-HS,K60}} \cdot x_{\text{DM-HF-n,K62}} \tag{19}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{DM-MDU,K63}}}{dt} &= k_{22}^+ \cdot x_{\text{DM-HS,K60}} \cdot x_{\text{DM-MMU,K61}} \\
&\quad - k_{22}^- \cdot x_{\text{DM-MDU,K63}} \cdot x_{\text{W,K101}} \tag{20}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{DM-Ether,K64}}}{dt} &= k_{23}^+ \cdot x_{\text{DM-HS,K60}} \cdot x_{\text{DM-HF-n,K62}} \\
&\quad - k_{23}^- \cdot x_{\text{DM-Ether,K64}} \cdot x_{\text{W,K101}} \tag{21}
\end{aligned}$$

Die Beziehungen (13) bis (15) für die Stoffmengenänderungen der Komponenten MG_1 bis MG_{10} (K81 bis K90) werden unverändert aus Abschnitt 2.3.2 übernommen. Die Stoffmengenänderungen für Formaldehyd - K80 und Wasser - K101 (vgl. Gleichungen (11) und (16)) ändern sich jedoch wie folgt:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{FA,K80}}}{dt} &= k_{20}^- \cdot x_{\text{DM-MMU,K61}} + k_{21}^- \cdot x_{\text{DM-HF-n,K62}} \\
&\quad + k_{30}^- \cdot x_{\text{MG}_1,\text{K81}} + \sum_{i=1}^9 k_{30+i}^- \cdot x_{\text{MG}_{i+1},\text{K81}+i} \\
&\quad - k_{20}^+ \cdot x_{\text{DM-HS,K60}} \cdot x_{\text{FA,K80}} - k_{21}^+ \cdot x_{\text{DM-MMU,K61}} \cdot x_{\text{FA,K80}} \\
&\quad - k_{30}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{W,K101}} - \sum_{i=1}^9 k_{30+i}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_i,\text{K80}+i} \tag{22}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{W,K101}}}{dt} &= k_{22}^+ \cdot x_{\text{DM-HS,K60}} \cdot x_{\text{DM-MMU,K61}} \\
&\quad + k_{23}^+ \cdot x_{\text{DM-HS,K60}} \cdot x_{\text{DM-HF-n,K62}} + k_{30}^- \cdot x_{\text{MG}_1,\text{K81}} \\
&\quad - k_{22}^- \cdot x_{\text{DM-MDU,K63}} \cdot x_{\text{W,K101}} \\
&\quad - k_{23}^- \cdot x_{\text{DM-Ether,K64}} \cdot x_{\text{W,K101}} - k_{30}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{W,K101}} \tag{23}
\end{aligned}$$

2.3.4 Realsystem Harnstoff–Formaldehyd

2.3.4.1 Überblick

In Abbildung 15 sind die Reaktionen des industriell relevanten Systems Harnstoff–Formaldehyd dargestellt. Die auftretenden Reaktionen sind analog zum oben beschriebenen Modellsystem, wobei die Hauptreaktionswege fett gedruckte Reaktionspfeile aufweisen. Harnstoff - K1 weist vier freie Amidprotonen auf, von denen unter den untersuchten Bedingungen bis zu drei mit Formaldehyd - K80 reagieren können. Dadurch kommt es zunächst zur Bildung einer größeren Anzahl von primären Zwischenprodukten. Diese verfügen über mehr als eine Funktionalität und können daher sowohl intra- als auch intermolekulare Reaktionen eingehen. Letztere führen zur Ausbildung von Molekülketten und damit zur gewünschten Polymerisierung. Zur Bildung linearer Polymere sind lediglich zwei Anknüpfungsstellen pro Monomer notwendig. Harnstoff verfügt jedoch über vier mögliche Verknüpfungsmöglichkeiten, von denen nachgewiesen bis zu drei aktivierbar sind. Dadurch kommt es im System Harnstoff–Formaldehyd auch zu Quervernetzungen. Der Grad dieser dreidimensionalen Vernetzung hängt dabei von den Reaktionsbedingungen ab. Hohe Temperaturen und niedriger pH-Wert fördern die Quervernetzung. Auch das Molverhältnis von Harnstoff zu Formaldehyd $MV_{FA/U}$ hat darauf einen großen Einfluß. Bei den ausgehärteten Leimharzen handelt es sich um stark quervernetzte Duromere. Diese sind weder schmelz- noch anderweitig formbar und nicht brennbar. Die in der Literatur angegebenen durchschnittlichen Molmassen schwanken beträchtlich. Es werden Werte zwischen ca. 3000 g/mol und 500.000 g/mol genannt [44].

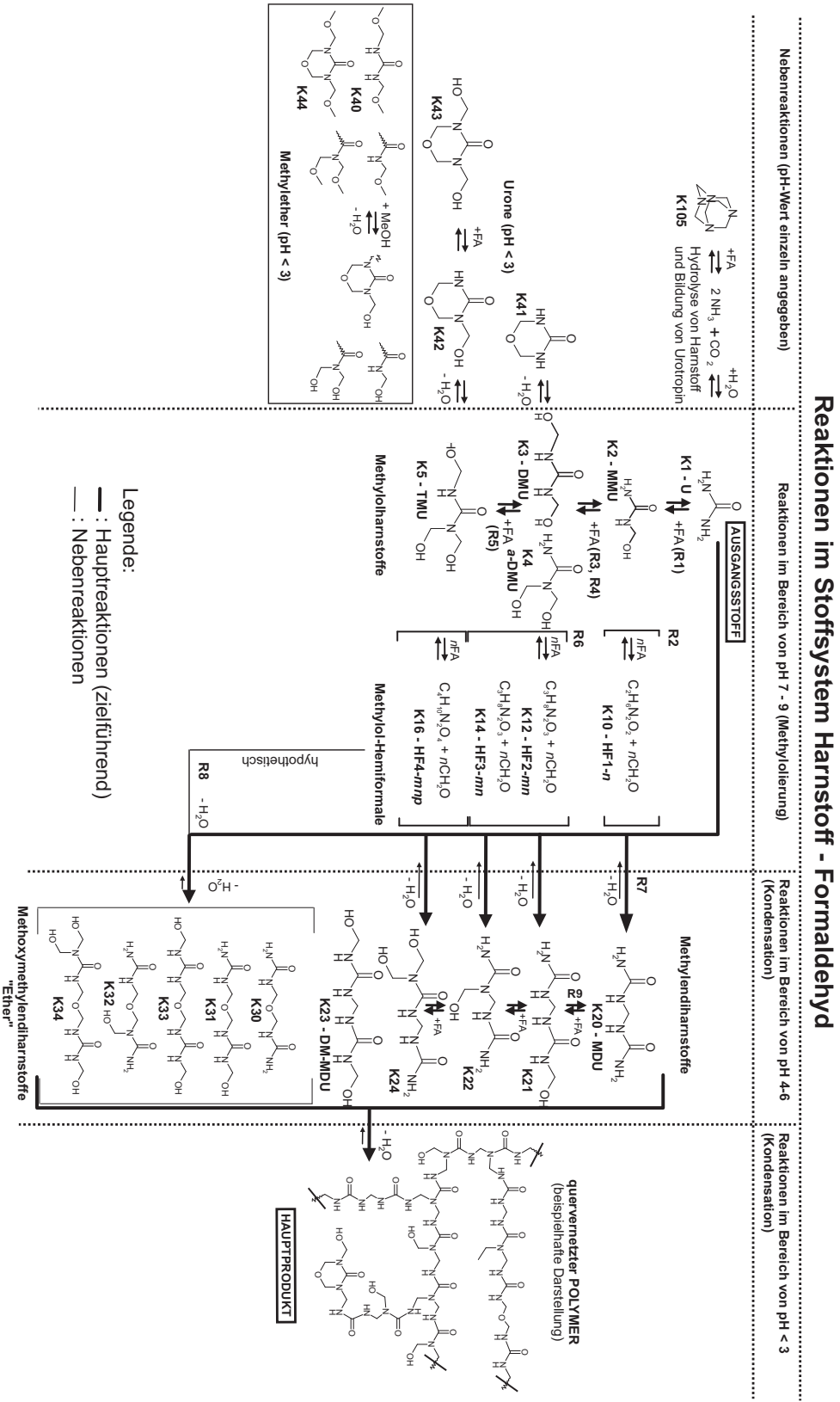


Abbildung 15: Reaktionsnetzwerk des Systems Harnstoff-Formaldehyd, bei der Synthese von UF-Leimharzen auftretend.

Die Leimsynthese beginnt mit der ersten Addition des Formaldehyds an den Harnstoff (R1) unter Bildung von Monomethylolharnstoff - K2. Dieser lagert in der schnellen Reaktion R2 weitere Formaldehydeinheiten an die Methylolgruppe unter Bildung des Hemiformals K10 an. Der Monomethylolharnstoff - K2 addiert ein weiteres Molekül Formaldehyd an ein freies Amidproton unter Bildung von Dimethylolharnstoff. Abhängig von der Position des substituierten Amidprotons bildet sich entweder symmetrischer Dimethylolharnstoff - K3 in Reaktion R3 oder asymmetrischer Dimethylolharnstoff - K4 in Reaktion R4. Das symmetrische Isomer wird dabei stark bevorzugt gebildet, da die Addition an einer unsubstituierten NH_2 -Gruppe gegenüber einer NH-Gruppe kinetisch bevorzugt ist. Auch hier kommt es in Reaktion R6 wieder zu einer Anlagerung von Formaldehyd an die Methylolgruppen unter Bildung von Methylol-Hemiformalen (K12, K14). Eine weitere Addition von Formaldehyd führt in Reaktion R5 zum Trimethylolharnstoff - K5, der ebenfalls Hemiformale (K17) ausbilden kann. Wie schon oben angedeutet werden unter den untersuchten Reaktionsbedingungen höchstens drei Amidprotonen durch Methylolgruppen substituiert. Tetramethylolharnstoff - K6 konnte nicht beobachtet werden. Über dessen Nachweis wurde in der Literatur bisher auch noch nicht berichtet. In dieser Arbeit konnten der Monomethylolharnstoff - K2 und der symmetrische Dimethylolharnstoff - K3 isoliert und charakterisiert werden. Der Trimethylolharnstoff (TMU - K5) wurde nicht isoliert, er konnte jedoch NMR-spektroskopisch identifiziert und quantifiziert werden.

Diese Methylolharnstoffe kondensieren miteinander und mit nicht substituiertem Harnstoff - K1 unter Bildung von methylenverbrückten Harnstoffen. Der einfachste Vertreter dieser Stoffgruppe ist der Methylendiharnstoff - K20, der in Reaktion R7 aus Monomethylolharnstoff - K2 und Harnstoff - K1 unter Abspaltung von Wasser gebildet wird. Diese Komponente konnte direkt synthetisiert und charakterisiert werden. Analog zu Reaktion R7 reagieren die Methylolharnstoffe K2–K5 miteinander und mit Harnstoff unter Bildung einer Vielzahl möglicher Produkte, abhängig von den beteiligten Reaktionspartnern. Abbildung 15 zeigt nur eine Auswahl der möglichen Produkte. Weitere sind in Anhang C aufgelistet. Die Bildung methylierter Methylendiharnstoffe ist allerdings auf alternativem Wege durch die nachträgliche Addition von Formaldehyd möglich, soweit noch reaktionsfähige Amidprotonen vorhanden sind. Allgemein lässt sich sagen, daß die Kondensation einer Methylolgruppe mit einer NH_2 -Gruppe kinetisch stark bevorzugt ist gegenüber einer Kondensation mit einer NH-Gruppe, die bereits eine Methylolgruppe trägt. Auch hier werden maximal drei Amidprotonen des Harnstoffs substituiert. Abbildung 16(a) zeigt die möglichen Substitutionsmuster der Methylendiharnstoffe.

In der Literatur wird die Existenz von durch Etherbrücken (Methoxymethylenbrücken) verbundener Harnstoffeinheiten postuliert [80, 171, 172], die Bildung soll analog zu den Methylenbrücken durch die Kondensation zweier Methylolgruppen erfolgen, jedoch soll die Reaktion bevorzugt unter basischen Bedingungen stattfinden. Eine Isolation und Charakterisierung dieser Komponenten, hier durch die Verbindungen (K30–K39) dargestellt, wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. Zigeuner berichtet über die Isola-

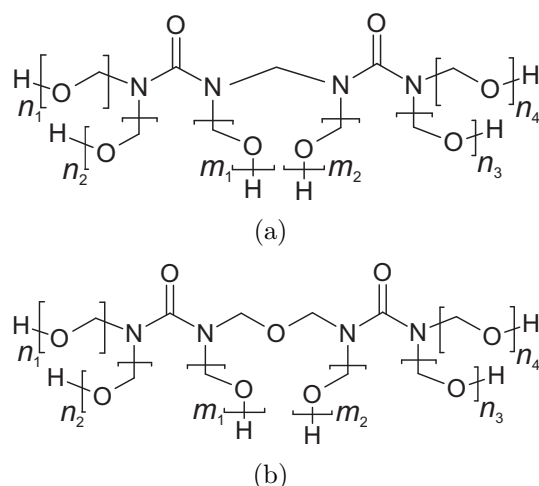


Abbildung 16: (a) Mögliche Substitutionsmuster der Methylenharnstoffe K20–K29, (b) Mögliche Substitutionsmuster der Methoxymethylenharnstoffe (“Ether”) (K30–K39). Wenn $m_{1...2} = 0$, dann ist werden bis zu vier der äusseren Amidprotonen $n_{1...4}$ substituiert. Ist $m = 1$, so reduziert sich diese Zahl auf maximal drei Amidprotonen. Diese Beobachtung liegt in der Nichtexistenz vierfach substituierten Harnstoffs begründet.

tion eines etherverbrückten N-Phenyl-Diharnstoffs, wobei der Nachweis über Derivatisierung geführt wurde [187]. In dieser Arbeit konnten diese Verbindungen nicht direkt und isoliert nachgewiesen werden, ihre Bildung in signifikanten Mengen ist im Bereich von pH 6–9 im Vergleich zu ähnlichen Reaktionssystemen zu bezweifeln. Aufgrund starker Überlappungen der NMR-Signale in den entsprechenden Bereichen des Spektrums kann die Existenz jedoch nicht ausgeschlossen werden, daher wurden die Bildungsreaktionen in die reaktionskinetische Modellierung mit einbezogen. Dabei wurde angenommen, daß die Bildung aus Methylol-Hemiformalen und Harnstoff erfolgt. Dadurch kann ein Reaktion R7 vergleichbarer Reaktionsmechanismus angenommen werden. Abbildung 16(b) zeigt die möglichen Substitutionsmuster der methoxymethylenverbrückten Komponenten.

Die Bildung von Uronen, also ringförmigen Produkten von intramolekularen Kondensationen, konnte unter den untersuchten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden. Das unsubstituierte Uron K41, sowie die Methylolurone K42 und K43 sind durch direkte Synthese zugänglich. Da für alle Experimente methanolarme Formaldehydlösungen verwendet wurden, spielten Methoxymethyl-Verbindungen keine Rolle. Die Verbindungen Dimethoxymethylharnstoff - K40, sowie das Dimethoxymethyluron - K44 waren jedoch ebenfalls synthetisch zugänglich (vgl. 3.2.2).

Durch die Hydrolyse von Harnstoff können Ammoniak bzw. Ammoniumsalze entstehen, die sich im basischen Bereich mit Formaldehyd zu Hexamethylentetramin umsetzen. Eine Bildung von Triazinanen analog zum Modellsystem (vgl. 2.3.3) konnte hier nicht beobachtet werden.

Tabelle 4: Für die Modellierung des Systems Harnstoff–Formaldehyd berücksichtigte Reaktionen (vgl. Anhang C für Strukturen). Die eingeklammerten Reaktionen wurden ins Modell implementiert, jedoch nicht zur Parameteranpassung verwendet, da nicht für alle Versuchsbedingungen dafür verwertbare Meßdaten zur Verfügung standen.

Reaktions-Nr.	Reaktion		
R1	FA + U	\rightleftharpoons	MMU (K80 + K1 \rightleftharpoons K2)
R2	<i>n</i> FA + MMU	\rightleftharpoons	HF1- <i>n</i> (<i>n</i> K80 + K2 \rightleftharpoons K10)
R3	FA + MMU	\rightleftharpoons	DMU (K80 + K2 \rightleftharpoons K3)
R4	FA + MMU	\rightleftharpoons	<i>a</i> -DMU (K80 + K2 \rightleftharpoons K4)
R5	FA + DMU	\rightleftharpoons	TMU (K80 + K3 \rightleftharpoons K5)
R6	<i>n</i> FA + DMU	\rightleftharpoons	HF2- <i>mn</i> (K80 + K3 \rightleftharpoons K12)
R7	MMU + U	\rightleftharpoons	MDU + W (K2 + K1 \rightleftharpoons K20 + K101)
(R8a)	MMU- <i>On</i> + U	\rightleftharpoons	Ether + W (K10 + K1 \rightleftharpoons K30 + K101)
(R8b)	2 MMU	\rightleftharpoons	Ether + W (2 K2 \rightleftharpoons K30 + K101)
(R9)	FA + MDU	\rightleftharpoons	MM-MDU (K80 + K20 \rightleftharpoons K21)

2.3.4.2 Reaktionskinetische Modellierung

Auch hier wurden, analog zum Modellsystem, nur Reaktionen modelliert, die bei den reaktionskinetischen Experimenten tatsächlich auftraten und quantifizierbar waren. In Tabelle 4 sind diese Reaktionen aufgeführt. Die Reaktionen R8 und R9 (Etherbildung und Addition von Formaldehyd an Methylendiharnstoff, vgl. Abbildung 15) wurden dabei mangels eindeutig zuzuordnender Signale nicht berücksichtigt. Die Bildungsgeschwindigkeit der Hemiformalbildungen R2 und R6 wurde auf Basis von Vorversuchen und Experimenten mit Mikromischern als im Vergleich zu den übrigen Reaktionen als instantan angenommen (vgl. 3.7.4) und daher als reine Gleichgewichtsreaktion modelliert. Wie beim Modellsystem beschrieben (vgl. 2.3.3.2) werden alle Bildungs- und Hydrolysereaktionen als Reaktionen zweiter Ordnung, alle Zerfallsreaktionen nach erster Ordnung modelliert. Die Reaktionen R30–R39 werden unverändert vom System Formaldehyd–Wasser übernommen (vgl. 2.3.2). Die zeitlichen Stoffmengenänderungen für die neu hinzugekommenen Komponenten lauten:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{U,K1}}}{dt} &= k_1^- \cdot x_{\text{MMU,K2}} + k_7^- \cdot x_{\text{MDU,K20}} \cdot x_{\text{W,K101}} \\
&+ k_8^- \cdot x_{\text{Ether,K30}} \cdot x_{\text{W,K101}} - k_1^+ \cdot x_{\text{U,K1}} \cdot x_{\text{FA,K80}} \\
&- k_7^+ \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{U,K1}} \\
&- k_8^+ \cdot x_{\text{HF1-n,K10}} \cdot x_{\text{U,K1}} \tag{24}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{MMU,K2}}}{dt} &= k_1^+ \cdot x_{\text{U,K1}} \cdot x_{\text{FA,K80}} + k_3^- \cdot x_{\text{DMU,K3}} \\
&+ k_4^- \cdot x_{\text{aDMU,K4}} + k_7^- \cdot x_{\text{MDU,K20}} \cdot x_{\text{W,K101}} \\
&- k_1^- \cdot x_{\text{MMU,K2}} - k_3^+ \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{FA,K80}} \\
&- k_4^+ \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{FA,K80}} - k_7^+ \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{U,K1}} \\
&- (K_2 \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{FA,R80}} - x_{\text{HF1-n,K10}}) \tag{25}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{DMU,K3}}}{dt} &= k_3^+ \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{FA,K80}} + k_5^- \cdot x_{\text{TMU,K5}} \\
&- k_3^- \cdot x_{\text{DMU,K3}} - k_5^+ \cdot x_{\text{DMU,K3}} \cdot x_{\text{FA,K80}} \\
&- (K_6 \cdot x_{\text{DMU,K3}} \cdot x_{\text{FA,R80}} - x_{\text{HF2-mn,K12}}) \tag{26}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{aDMU,K4}}}{dt} &= k_4^+ \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{FA,K80}} + k_5^- \cdot x_{\text{TMU,K5}} \\
&- k_4^- \cdot x_{\text{aDMU,K4}} - k_5^+ \cdot x_{\text{DMU,K3}} \cdot x_{\text{FA,K80}} \tag{27}
\end{aligned}$$

$$\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{TMU,K5}}}{dt} = k_5^+ \cdot x_{\text{DMU,K3}} \cdot x_{\text{FA,K80}} - k_5^- \cdot x_{\text{TMU,K5}} \tag{28}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{HF1-n,K10}}}{dt} &= (K_2 \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{FA,R80}} - x_{\text{HF1-n,K10}}) \\
&+ k_8^- \cdot x_{\text{Ether,K30}} \cdot x_{\text{W,K101}} - k_8^+ \cdot x_{\text{HF1-n,K10}} \cdot x_{\text{U,K1}} \tag{29}
\end{aligned}$$

$$\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{HF2-mn,K12}}}{dt} = (K_6 \cdot x_{\text{DMU,K3}} \cdot x_{\text{FA,R80}} - x_{\text{HF2-mn,K12}}) \tag{30}$$

$$\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{MDU,K20}}}{dt} = k_7^+ \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{U,K1}} + k_9^- \cdot x_{\text{MM-MDU,K21}} - k_7^- \cdot x_{\text{MDU,K20}} \cdot x_{\text{W,K101}} - k_9^+ \cdot x_{\text{MDU,K20}} \cdot x_{\text{FA,K80}} \quad (31)$$

$$\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{MM-MDU,K21}}}{dt} = k_9^+ \cdot x_{\text{MDU,K20}} \cdot x_{\text{FA,K80}} - k_9^- \cdot x_{\text{MM-MDU,K21}} \quad (32)$$

$$\frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{Ether,K30}}}{dt} = k_8^+ \cdot x_{\text{HF1-n,K10}} \cdot x_{\text{U,K1}} - k_8^- \cdot x_{\text{Ether,K30}} \cdot x_{\text{W,K101}} \quad (33)$$

Die Beziehungen 13 bis 15 für die Stoffmengenänderungen der Komponenten MG_1 bis MG_{10} (K81 bis K90) können unverändert aus Abschnitt 2.3.2 übernommen werden. Die Stoffmengenänderungen für Formaldehyd - K80 und Wasser - K101 (vgl. Gleichungen (11) und (16)) ändern sich jedoch wie folgt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{FA,K80}}}{dt} = & k_1^- \cdot x_{\text{MMU,K2}} + k_3^- \cdot x_{\text{DMU,K3}} \\ & + k_4^- \cdot x_{\text{aDMU,K4}} + k_5^- \cdot x_{\text{TMU,K5}} \\ & + k_9^- \cdot x_{\text{MM-MDU,K21}} + k_{30}^- \cdot x_{\text{MG}_1,\text{K81}} \\ & + \sum_{i=1}^9 k_{30+i}^- \cdot x_{\text{MG}_{i+1},\text{K81+i}} - k_1^+ \cdot x_{\text{U,K1}} \cdot x_{\text{FA,K80}} \\ & - k_3^+ \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{FA,K80}} - k_4^+ \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{FA,K80}} \\ & - k_5^+ \cdot x_{\text{DMU,K3}} \cdot x_{\text{FA,K80}} - k_9^+ \cdot x_{\text{MDU,K20}} \cdot x_{\text{FA,K80}} \\ & - k_{30}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{W,K101}} - \sum_{i=1}^9 k_{30+i}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{MG}_i,\text{K80+i}} \\ & - (K_2 \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{FA,R80}} - x_{\text{HF1-n,K10}}) \\ & - (K_6 \cdot x_{\text{DMU,K3}} \cdot x_{\text{FA,R80}} - x_{\text{HF2-mn,K12}}) \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{dn_{\text{W,K101}}}{dt} = & k_7^+ \cdot x_{\text{MMU,K2}} \cdot x_{\text{U,K1}} + k_8^+ \cdot x_{\text{HF1-n,K10}} \cdot x_{\text{U,K1}} \\ & + k_{30}^- \cdot x_{\text{MG}_1,\text{K81}} - k_7^- \cdot x_{\text{MDU,K20}} \cdot x_{\text{W,K101}} \\ & - k_8^- \cdot x_{\text{Ether,K30}} \cdot x_{\text{W,K101}} - k_{30}^+ \cdot x_{\text{FA,K80}} \cdot x_{\text{W,K101}} \end{aligned} \quad (35)$$

2.3.5 Zur Quantifizierung von ^1H -NMR-Spektren der betrachteten Reaktionssysteme

Allgemein ist jede im ^1H -NMR-Spektrum auftretende Signalfäche unter Berücksichtigung der in Abschnitt 2.1.1 angesprochenen Bedingungen nach

$$n = pA^* \quad (36)$$

proportional der Anzahl der Protonen der entsprechenden Resonanzfrequenz. Der Proportionalitätsfaktor p ist unbekannt. Er hängt von einer Reihe geräte- und probenspezifischer Faktoren ab, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Der Faktor kann nicht ohne weiteres berechnet werden und wird in der Praxis experimentell ermittelt. Eine Möglichkeit, diesen zu bestimmen, ist die Verwendung eines Standards. Darauf wurde im Rahmen der reaktionskinetischen Untersuchungen in dieser Arbeit verzichtet, da möglichst wenig zusätzliche Komponenten in das Reaktionssystem eingeführt werden sollten.

Besitzt ein Molekül einer Komponente i mehrere, ^1H -NMR-aktive Gruppen j mit unterschiedlicher Protonenzahl oder sollen verschiedene Komponenten nebeneinander untersucht werden, so muss in Gleichung (36) ein stöchiometrischer Faktor eingeführt werden. Mit diesem Faktor z_{ij} werden die experimentell ermittelten Signalfächen A_{ij}^* nach

$$A_{ij} = \frac{A_{ij}^*}{z_{ij}}, \quad (37)$$

in stöchiometrisch korrigierte Signalfächen umgerechnet, die direkt miteinander verglichen werden können. Gleichung (36) wird damit zu

$$n_{ij} = z_{ij}pA_{ij}^* \quad (38)$$

erweitert. Da p nicht bekannt ist, benötigt man zur Berechnung der molaren Konzentrationen weitere Informationen. Da die Stoffmenge der Ausgangsstoffe $\sum_i n_{ij}^0$ zum Start des Experiments bekannt ist, kann nach

$$n_{ij} = x_{ij} \cdot \sum_i n_{ij}^0 \quad (39)$$

die molare Konzentration berechnet werden. Die Stoffmengenanteile werden nach

$$x_{ij} = \frac{A_{ij}}{\sum_i A_{ij}} \quad (40)$$

aus den stöchiometrisch korrigierten Signalfächen berechnet. Voraussetzung für dieses Vorgehen ist, daß sämtliche Komponenten im Reaktionssystem mit mindestens einer

Gruppe j im ^1H -NMR-Spektrum erfaßt werden können und daß alle vorkommenden Umsetzungen bekannt sind. Wenn $j > 1$ ist, wird hier jeweils nur eine Gruppe j für jede Komponente i ausgewertet.

Bei beiden untersuchten Stoffsystemen gestaltete sich die quantitative Erfassung *aller* Komponenten als nicht praktikabel (vgl. 3.2). Zur Ermittlung von reaktionskinetischen Parametern ist es hier jedoch hinreichend, nur einen der beiden Reaktionspartner zu erfassen. Die Normierung erfolgte daher immer nur auf die Ausgangsstoffmenge der Harnstoffkomponente (U - K1 oder DM-U - K60). Daher werden im folgenden Stoffmengenanteile, die nur auf die Harnstoffkomponenten bezogen sind, als \hat{x}_i bezeichnet und nach

$$\hat{x}_i = \frac{n_i}{n_{\text{K1/K60}}^0} \quad (41)$$

berechnet. Die Verwendung dieser Größe ermöglicht zusätzlich eine bessere Vergleichbarkeit zwischen Experimenten verschiedener Molverhältnisse. \hat{x}_i ist immer auf die Ausgangsstoffmenge und nicht auf die aktuell in der Reaktionsmischung vorhandene Gesamtstoffmenge an Harnstoffderivaten \hat{n}_{ges} normiert. Daher müssen Kondensationsreaktionen und andere Reaktionen, die eine Verringerung der Gesamtstoffmenge nach sich ziehen, besonders berücksichtigt werden. Dies erfolgt mit Hilfe des Korrekturfaktors g_i , der die Anzahl an Harnstoffmolekülen im jeweiligen Kondensationsprodukt i angibt (dazu mehr in den Abschnitten 3.7.3.3 und 3.7.5.2). Außerdem dürfen keine Komponenten auftreten, die in den auszuwertenden Spektren nicht mehr erfassbar sind, also z. B. keine Protonen mehr besitzen. Besitzt eine Komponente i mehrere Gruppen j mit Protonen verschiedener Resonanzfrequenz, so sind im Spektrum j Signale dieser Komponente zu beobachten. Wie oben bereits erwähnt, darf bei $j > 1$ in der Summe $\sum_i A_{ij}$ jede Komponente i nur einmal berücksichtigt werden. Daher wird entweder nur eines dieser Signale ausgewertet, wobei man sich entweder für das stärkste Signal oder für jenes mit den geringsten Überlappungen entscheiden wird. Alternativ bildet man einen Mittelwert aus allen vorhandenen Signalen. Hier wurde grundsätzlich nur ein Signal verwendet. Bei korrekter Signalzuordnung und Integration muss dabei für eine beliebige Komponente gelten $A_{ij} = A_{i,j+1}$. Allgemein ergibt sich die Gesamtstoffmenge \hat{n}_{ges} zu einem beliebigen Zeitpunkt der Reaktionskinetik also in Abhängigkeit von der Ausgangsstoffmenge $n_{\text{K1/K60}}^0$ zu

$$\hat{n}_{\text{ges}} = n_{\text{K1/K60}}^0 \cdot \sum_i \hat{x}_i = \frac{\sum_i \frac{A_{ij}^*}{z_{ij}}}{\sum_i \left(\frac{A_{ij}^* \cdot g_i}{z_{ij}} \right)} \cdot n_{\text{K1/K60}}^0 \quad (42)$$

Mit den Gleichungen 37 bis 42 wird die Stoffmenge n_i der Einzelkomponente i nach

$$n_i = \frac{\frac{A_{ij}^*}{z_{ij}}}{\sum_i \left(\frac{A_{ij}^* \cdot g_i}{z_{ij}} \right)} \cdot n_{K1/K60}^0 \quad (43)$$

direkt als Funktion der gemessenen Flächeninhalte A_{ij}^* und der Startmenge Harnstoff $n_{K1/K60}^0$ berechnet. Die Stoffmengen von Komponenten, deren Signalfläche A_{ij}^* einzeln bestimmt werden kann, können nun direkt mit Gleichung 43 berechnet werden. Die Signalflächen einiger Komponenten konnten jedoch nur in der Summe mit anderen Komponenten bestimmt werden, was zusätzliche Berechnungen erforderte. Darauf wird im Detail bei den einzelnen Stoffsystemen eingegangen (vgl. 3.7.3.3 und 3.7.5.2).

Sind die Stoffmengenanteile aller in nennenswerten Mengen vorkommenden Harnstoffkomponenten bekannt, so kann über die Stoffmengenbilanz der Stoffmengenanteil \tilde{x} an gebundenem, sowie freiem, pauschalen Formaldehyd nach

$$\tilde{x}_{\text{FA pauschal, gebunden}} = f_i \cdot \hat{x}_i \quad (44)$$

und

$$\tilde{x}_{\text{FA pauschal, ungebunden}} = \tilde{x}_{\text{FA pauschal}}^0 - f_i \cdot \hat{x}_i \quad (45)$$

abgeschätzt werden, wobei der Faktor f_i die Anzahl der in der Komponente i gebundenen Formaldehydeinheiten angibt. Dieser Faktor findet sich für die entsprechenden Stoffsysteme in den Abschnitten 3.7.3.3 und 3.7.5.2. Für pauschalen Formaldehyd gilt allgemein

$$\tilde{x}_{\text{FA pauschal}} = x_{\text{FA, K80}} + \sum_{i=1}^9 x_{\text{MG}_i, \text{K80}+i} \quad (46)$$

Die Größe \tilde{x}_i ist dabei auf die zum Zeitpunkt des Reaktionsstarts vorhandene Stoffmenge pauschalen Formaldehyds normiert. Diese Betrachtungsweise gewährt auf einfache Weise einen Überblick über den Verbleib des Formaldehyds.

2.3.6 Reaktionsmechanismen

Methylierung In der Literatur wird einheitlich von den in Abbildung 17 dargestellten Reaktionsmechanismen für die Methylierung und die nachfolgende Kondensation ausgegangen [103, 19]. Wie Glutz und Zollinger [58] nachweisen konnten, ist die Methylierungsreaktion allgemein Säure-Base-katalysiert. Die Abbildung zeigt nur die für diese Arbeit relevante Basenkatalyse. Beim Methylierungsschritt handelt es sich um eine nukleophile Addition an eine Carbonylgruppe, wobei anzunehmen ist, daß die Bildung

des Harnstoff-Anions den geschwindigkeitsbestimmende Schritt darstellt. Harnstoff ist aufgrund des hohen pK_A -Werts von 26,9 [11] nicht leicht zu deprotonieren, so daß diese Zwischenstufe nur in geringer Menge vorliegen dürfte. Dadurch wird der Forderung von Glutz und Zollinger [58] entsprochen, daß der Katalysator am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sein muß, ohne daß ein (unwahrscheinlicher) termolekularer Übergangszustand angenommen werden muß. Wie Landqvist [103] bemerkt, stellt die Dehydratisierung des Methylenglykols - K81 zu Formaldehyd - K80 lediglich ein vorgelagertes Gleichgewicht dar und beeinflußt nicht die Geschwindigkeit der Methylierung. Die Dehydratisierungsreaktion ist selbst bei den niedrigsten, hier untersuchten Temperaturen mindestens um den Faktor 4 schneller als die ermittelte Methylierungsgeschwindigkeit.

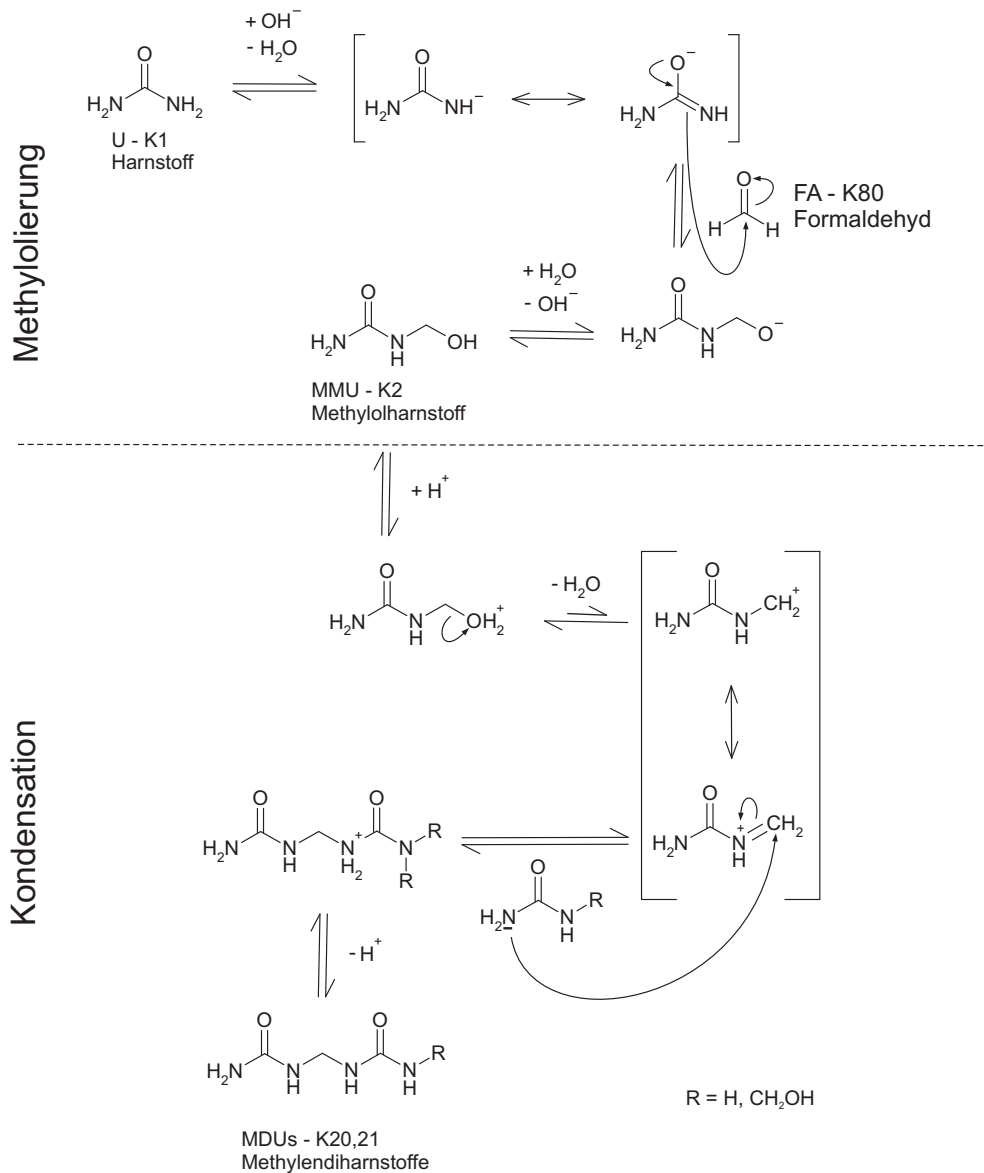


Abbildung 17: Postulierte Reaktionsmechanismen für die Methylierung und Kondensation von Harnstoffen und Methylolharnstoffen.

Kondensation Die Kondensationsreaktion ist rein säurekatalysiert. Unter sehr stark basischen Bedingungen findet zwar ebenfalls eine Kondensationsreaktion statt, diese verläuft jedoch wesentlich langsamer und offensichtlich nach einem anderen Mechanismus [53, 91, 187]. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von Berge, Ugelstadt et. al. [12] kann die säurekatalysierte Kondensation von Methylolharnstoffen mit Harnstoff und mit sich selbst als spezieller Fall der Mannich-Reaktion [17] betrachtet werden, bei der die CH-azide Verbindung durch ein Carbamid ersetzt wurde. Dabei spielt der Methylolharnstoff die Rolle der Mannich-Base, die durch Protonierung und Wasserabspaltung in die Schiff'sche Base umgewandelt wird. Diese wird dann nukleophil vom Carbamid unter Bildung der Methylenbrücke angegriffen. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit

abnehmendem pH-Wert (vgl. 4.4.4 und [76, 91, 162, 164]), die Protonierung des Methylolharnstoffs stellt daher vermutlich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar und überwiegt den Einfluß der Deprotonierung bzw. Protonierung des Carbamids.

Leuckart-Wallach-Reaktion Durch die besonders unter stark basischen Reaktionsbedingungen begünstigte Cannizzaro-Reaktion (vgl. 2.3.2.2) entsteht neben Methanol auch Ameisensäure - K102, die eine reduzierende Wirkung auf bereits gebildete Methylolgruppen haben kann. Dabei wird entsprechend der Leuckart-Wallach-Reaktion [71] die Methylolgruppe zur Methylgruppe reduziert, während die Ameisensäure zu CO₂ oxidiert wird. Die Methylgruppen reduzieren dabei die Quervernetzungsmöglichkeiten des Harnstoffs und führen zu schlechteren mechanischen Eigenschaften des Leimharzes. Im Gegensatz zur Reaktion von Formaldehyd mit Anilin [83], die unter stark sauren Bedingungen stattfindet, ist die Bildung größerer Mengen Ameisensäure hier unwahrscheinlich. Diese signifikanten Mengen Ameisensäure bzw. Formiat können nur in ungünstigen Fällen auftreten, wenn z. B. wäßrige Formaldehydlösung sehr lange unter Aufrechterhaltung von hohen pH-Werten und erhöhten Temperaturen gelagert wurde.

3 Experimentelle Untersuchungen

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen und die dabei eingesetzten Geräte beschrieben, wobei zunächst auf die für die Mehrzahl der Versuche eingesetzten Geräte und Techniken eingegangen wird. Nur in einzelnen Experimenten eingesetzte Versuchsanordnungen werden bei der betreffenden Versuchsbeschreibung behandelt.

3.1 Eingesetzte Techniken, Geräte und Substanzen

3.1.1 NMR-Spektrometer

Am ITT stand NMR-Spektrometer vom Typ Unity Inova der Firma Varian Inc. (Palo Alto, USA) zur Verfügung. Das Instrument verfügt über einen supraleitenden Kryomagneten vom Typ OX-400 der Firma Oxford Instruments (Abingdon Oxon, Vereinigtes Königreich) mit einer Feldstärke von 9,4 T, was einer ^1H -Resonanzfrequenz von 400 MHz entspricht. Die verfügbaren Kanäle der Konsole sind in Tabelle 5 aufgelistet. Kanal 3 verfügt nicht über einen Leistungsverstärker und wurde eingesetzt, um das virtuelle Referenzsignal zu erzeugen (vgl. 2.1.1). Zusätzlich verfügt das Gerät über eine Gradienteneinheit (PFG-Einheit, engl. pulsed field gradient) vom Typ Performa II, die gepulste Feldgradienten von bis zu 60 G/cm^{-1} erzeugen kann. Diese Einheit ermöglicht das Gradient Shimming und diffusionsaufgelöste Spektroskopie. Details zur den verwendeten Probenköpfen und zur Akquisitionsoftware werden im Anhang in den Abschnitten A.1.1 und A.1.2 beschrieben.

Tabelle 5: Verfügbare Kanäle der Konsole “Varian Unity Inova” des verwendeten NMR-Spektrometers.

Kanal	Bandbreite	Frequenzbereich / MHz	Leistung / W	Merkmale
1	Vollband	15–480	300	-
2	^1H	395–405	50	Waveform generator
3	X-Nuklei	15–320	ca. 0,01 (TTL)	Waveform generator
Lock	^2H	60,4–62,4	-	-

On-line Anbindung Hier werden die Überlegungen aus Abschnitt 2.1.2 weiter vertieft. In Abbildung 18 ist der experimentelle Aufbau der Online-Anbindung des externen

Reaktors an die Durchflußzelle des Spektrometers dargestellt. Wie schon in Abschnitt 2.1.2 kurz erwähnt wird die Reaktionslösung aus dem Reaktor 1 mit Hilfe der Pumpe 3 mit erhöhter Geschwindigkeit bis zum Splitventil V6 gefördert. Dort wird der Strom aufgespalten, wobei nur der langsamere Strom durch die Spektrometerzelle 4 geleitet wird. Der schnellere Strom wird direkt zurück in den Reaktor geleitet. Direkt hinter der Pumpe ist das Filter F1 angeordnet, das eine Verstopfung der Leitungen durch Partikel verhindern soll. Sämtliche Teile sind temperiert. Alle Teile und Leitungen außerhalb des Probenkopfes und des Magneten werden durch ein flüssiges Wärmeübertragungsmedium (Triethylenglykol) temperiert, das mit Hilfe des Thermostaten 6 beheizt, geregelt und gefördert wird. Die Teile der Probenleitungen innerhalb des Probenkopfes und des Kryomagneten werden durch elektrische Heizleitungen geführt. Die Temperatur der Probenzelle selbst wird durch die Temperiervorrichtung des Spektrometers geregelt. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird über einen Sensor erfaßt und geregelt, der direkt in den Reaktorinhalt eintaucht. Der Pumpenvordruck wird einmal direkt durch einen Drucksensor in der Pumpe und ein weiteres Mal durch einen zweiten Sensor kurz vor dem Probenkopf gemessen. Dort befindet sich ebenfalls das mechanische Überdruckventil V3, das eine Zerstörung der Durchflußzelle durch einen Druckanstieg bei Verstopfungen verhindern soll. Detaillierte Angaben zu den verwendeten Bauteilen sind im Anhang in Abschnitt A.1.5 angegeben. Überlegungen zur Ermittlung des Verweilzeitverhaltens dieses Versuchsaufbaus werden in Abschnitt A.1.5.3 angestellt.

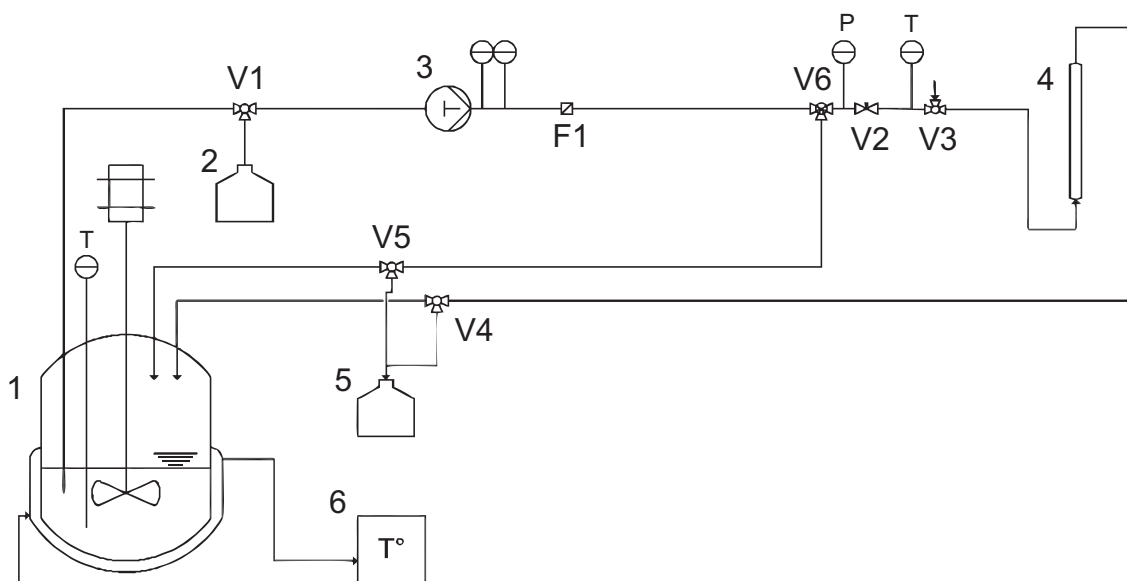


Abbildung 18: Schematischer Aufbau der Kopplung des NMR-Spektrometers mit einem Versuchsreaktor. Bezeichnung der Baugruppen: (1) Reaktor, (2) Behälter für Spülflüssigkeit, (3) Pumpe, (4) Meßzelle, (5) Abfallbehälter, (6) Thermostat

3.1.2 Kontrolle und Erfassung von pH-Wert und Temperatur

Die Regelung des pH-Werts ist für die untersuchten Reaktionssysteme von großer Bedeutung. Bei den ersten Vorversuchen wurde noch versucht, den pH-Wert manuell durch Zutropfen von Säure und Lauge einzustellen. Dadurch entstanden jedoch starke Schwankungen des pH-Werts, verbunden mit beträchtlichen lokalen Unterschieden über die Versuchsanlage hinweg. Diese führten zu temporären Signalverbreiterungen bei den akquirierten Spektren, die diese nicht auswertbar machten. Zudem war neben der schlechten Reproduzierbarkeit der Zeitaufwand seitens des Experimentators durch ständige Kontrolle und Nachjustierung des pH-Werts immens. Daher war eine automatische Regelung des pH-Werts unabdingbar. Eine Aufzeichnung der Werte sollte ebenfalls erfolgen.

Mit Hilfe der Regelung kann der pH-Wert in einem Intervall von $\pm 0,1$ pH-Einheiten um den Sollwert gehalten werden. Die Regelparameter müssen dabei jeweils an die Versuchsbedingungen angepasst werden. Dabei erfolgt die Parameteroptimierung manuell so, daß schnellstmögliches Einregeln ohne Überschwingen eintritt. Besonders ein Überschwingen in den sauren Bereich ist aufgrund der Neigung zum Feststoffausfall bei der Kondensation unbedingt zu vermeiden. Die absolute Genauigkeit der pH-Messung kann mit $\pm 0,05$ pH-Einheiten angenommen werden. Hier wird in hochkonzentrierten Lösungen gemessen, wobei grundsätzlich bei einer pH-Messung immer nur die Aktivität der Hydroniumionen erfasst wird, nicht jedoch deren absolute Konzentration. Anders als bei hochverdünnten Lösungen kann hier nicht unbedingt die Aktivität mit der Konzentration gleichgesetzt werden. Nähere Untersuchungen dazu wurden jedoch nicht durchgeführt. Weiterführendes findet sich bei Galster [57] und Deligny [36, 37, 38].

Die Regelung der Temperatur erfolgt wie in Abschnitt 3.1.1 angegeben durch den Kryostat. Details zur technischen Ausführung der pH- und Temperaturregelung sind im Anhang in Abschnitt A.1.5.2 zu finden.

3.1.3 Sonstige Analytik

Gehaltsbestimmungen von wäßrigen Formaldehydlösungen werden durch Titration nach der Natriumsulfitmethode [177] durchgeführt. Schmelzpunkte werden zur Charakterisierung und Validierung von synthetisierten Komponenten bestimmt. Ebenfalls zum o. g. Zweck werden Massenspektren von synthetisierten Verbindungen mit einem Gaschromatographen mit massenspektrographischen Detektor (GC/MS) aufgenommen. Zur Kontrolle des Reaktionsfortschritts bei Synthesen wird die Dünnschichtchromatographie (DC) eingesetzt. Die im UV-VIS-Spektrum inaktiven Komponenten werden dabei nach Ludlam [110] angefärbt, wobei zusätzlich qualitative Strukturinformationen gewonnen werden können.

3.1.4 Eingesetzte Stoffe und Reinheiten

Details zu den eingesetzten Stoffen und deren Reinheiten finden sich im Anhang in Abschnitt A.3.

3.2 Synthesen zur Signalzuordnung

3.2.1 Überblick

Vor der Durchführung einer quantitativen Auswertung von NMR-Spektren steht eine möglichst vollständige *qualitative* Analyse. Es ist erforderlich, die beobachteten Signale den einzelnen Komponenten klar zuzuordnen. Da einzelne Komponenten meist verschiedene NMR-aktive Gruppen besitzen können, sind für eine Komponente oft mehrere Signale zu beobachten. Die in der Literatur verfügbaren Informationen waren für die Anforderungen dieser Arbeit nicht präzise genug und teilweise auch widersprüchlich. So waren Informationen zu chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum für das System Harnstoff-Formaldehyd nur in wenigen, älteren Publikationen zu finden [81, 172, 183], die auf Instrumenten relativ niedriger Feldstärke gemessen worden sind. Veröffentlichungen zu chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum sind zwar weitaus zahlreicher (vgl. Abschnitt 1.2), weisen jedoch beträchtliche Toleranzen auf [165, 128, 127], da diese in unterschiedlichen Lösemitteln, in stark unterschiedlichen Konzentrationen und bei unterschiedlichen Reaktionsfortschritten (auskondensiertes Harz, Reaktionslösung etc.) gemessen worden sind. Zur ^{15}N -NMR-Spektroskopie von UF-Harzen existieren nur sehr wenige Publikationen [143, 47, 46], die die Fragen zur Signalzuordnung nicht beantworten konnten. Zur Signalzuordnung des Modellsystems 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd waren in der Literatur keinerlei Daten verfügbar. Lediglich das Kondensationsprodukt Bis-Dimethylureidomethan (K63) ist auf alternativem Wege hergestellt und charakterisiert worden [50].

Für beide Reaktionssysteme war es daher erforderlich, Versuche zur Signalzuordnung durchzuführen, um eine verlässliche Basis für die quantitative Auswertung der reaktionskinetischen Untersuchungen bereitzustellen. Dabei wurden hier verschiedene Wege begangen:

1. Sind die zu erwartenden Zwischenprodukte hinreichend stabil, um als Reinstoff isoliert zu werden, so können diese einzeln charakterisiert werden. Anschließend werden Mischungen erstellt, um die zu analysierende Reaktionsmischung nachzustellen und die Spektren zu vergleichen. Außerdem können die reinen Zwischenkomponenten der Reaktionsmischung zugegeben werden, wodurch die Signale der betreffenden Komponente durch entsprechende Zunahme einwandfrei identifiziert werden können ("Aufstocken"). Diese Methode ist sehr zuverlässig, aber durch

die Synthese bzw. Isolierung der Einzelkomponente sehr aufwendig. Bei den untersuchten Systemen war dieses Vorgehen nur für wenige einfache und chemisch deutlich verschiedene Einzelkomponenten möglich.

2. Die präparative Flüssigkeitschromatographie und die Gaschromatographie waren *nicht* in der Lage, eine zufriedenstellende Trennung zu erzielen. Durch die langsame Arbeitsweise der Flüssigkeitschromatographie bzw. durch die hohen Temperaturen der Gaschromatographie kommt es während der Trennung zu einer erneuten Gleichgewichtseinstellung innerhalb der getrennten Fraktionen. Es konnten nur die Komponenten isoliert werden, die auch nach Punkt 1 zugänglich sind.
3. Für die Untersuchung von Reaktionsmischungen in Probenröhrchen können Ansätze der Ausgangsstoffe mit verschiedenen Molverhältnissen $MV_{FA/U}$ hergestellt werden. Durch pH-Stabilisierung mittels Pufferlösungen kann nach angemessener Reaktionszeit ein quasi-Gleichgewichtszustand erreicht werden, währenddessen die Probe mit Hilfe verschiedener, NMR-spektroskopischer Techniken untersucht werden kann. Aufgrund der kleinen Probenmengen ist auch die Verwendung von isoto-
penmarkierten Ausgangsstoffen möglich. Dieser Ansatz wurde für die Signalzuordnung im Rahmen der semiquantitativen Untersuchungen von Gleichgewichtszuständen mit Hilfe von isoto-
penangereichertem Harnstoff angewendet (vgl. 3.5).
4. Der Fortschritt der Reaktion kann mit Hilfe des Versuchsaufbaus zur Online-Anbindung nach Abschnitt 3.1.1 von Beginn der Reaktion an beobachtet werden. Anhand der zeitlichen Abfolge des Auftretens verschiedener Signale und deren chemischer Verschiebung können Rückschlüsse auf die Identität gezogen werden. Von dieser Methode wurde Gebrauch gemacht, soweit die Auflösung der ^1H -Spektroskopie hinreichend war. ^{13}C -Spektren wurden zwar aufgenommen, aufgrund der nichtinversen Spulenordnung des verwendeten Durchflussprobenkopfes (vgl. Abschnitt A.1.1) war dies jedoch mit deutlich höherem Zeitaufwand verbunden. Die Verwendung von isoto-
penmarkierten Ausgangsstoffen war aufgrund der für diese Technik benötigten großen Substanzmengen nicht möglich, da diese Stoffe sehr teuer sind. Eine Anzahl von Versuchsansätzen des Systems Harnstoff-Formaldehyd konnte jedoch nach Abschluß der reaktionskinetischen Messungen noch qualitativ untersucht werden. Dabei wurden zweidimensionale ^1H - $\{^{15}\text{N}\}$ -HSQC-Spektren (vgl. 3.7.5.4) und eindimensionale ^{13}C -Spektren aufgenommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Zwischenprodukte nach Punkt 1 synthetisiert. Diese Synthesen werden im Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Dabei kam auch eingeschränkt Punkt 2 zur Anwendung. Auf die Versuche nach Punkt 3 wird in Abschnitt 3.5 eingegangen werden. Reaktionskinetische Untersuchungen entsprechend Punkt 4 werden im Abschnitt 3.7 vorgestellt.

3.2.2 Synthese von Einzelkomponenten des Modellsystems 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd

Weder das einfache Additionsprodukt des 1,3-Dimethylharnstoffs, der 1-Hydroxymethyl-1,3-Dimethylharnstoff (K61), noch dessen Hemiformale konnten aus der Reaktionsmischung isoliert werden. Diese Verbindungen zerfallen während der Isolierung wieder in die Ausgangsstoffe oder kondensieren zu Folgeprodukten. Nur Verbindungen, bei denen die Methylolgruppe durch Veretherung, Ringschluß oder Methylenbrückenbildung blockiert ist, konnten isoliert werden. In Tabelle 6 sind die direkt synthetisierten Komponenten aufgeführt. Die Synthesen werden im Anhang in Abschnitt A.4.1 im Detail beschrieben.

Tabelle 6: Einzelkomponenten des Modellsystems 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd, die direkt synthetisiert worden sind.

Bezeichnung	Nr.	Abkürzung
1-(1,3-Dimethylureidomethyl)-1,3-Dimethylharnstoff	K63	DM-MDU, BDMUM
3,5-Dimethyl-[1,3,5]-Oxadiazinan-4-on	K66	DM-Uron
1,3,5-Trimethyl-[1,3,5]-Triazinan-2-on	K67	Triazinan
1-Methoxymethyl-1,3-Dimethylharnstoff	K68	-

3.2.3 Synthese von Einzelkomponenten des Realsystems Harnstoff–Formaldehyd

Die gezielte Synthese von Methylolharnstoffen (K2–5) mit einer definierten Anzahl an Formaldehydsubstituenten oder von Methylendiharnstoffen und Methylol-Methylendiharnstoffen (K20–29) ist auf Basis von wäßrigen Formaldehydlösungen und Harnstoff nicht möglich. Es wird immer eine Verteilung von Produkten in einem quasi-Gleichgewichtszustand gewonnen. Aus dieser Mischung können dann unter Ausnutzung der unterschiedlichen Löslichkeitsprodukte in verschiedenen Lösemitteln und der langsamen Rückreaktionen einige Zwischenprodukte isoliert werden. In Tabelle 7 sind die direkt synthetisierten Komponenten aufgeführt. Im Detail werden die Synthesen im Anhang in Abschnitt A.4.1 beschrieben.

Tabelle 7: Einzelkomponenten des Realsystems 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd, die direkt synthetisiert worden sind.

Bezeichnung	Nr.	Abkürzung
N-Hydroxymethylharnstoff	K2	MMU
1,3-Dihydroxymethylharnstoff	K3	DMU
1-Ureidomethylharnstoff	K20	MDU
1-Hydroxymethyl-3-(3-Hydroxymethylureidomethyl)-Harnstoff	K23	DM-MDU
1,3-Bis-Methoxymethylharnstoff	K40	-
1,3,5-Oxadiazinan-4-on	K41	Uron
3-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on	K42	MM-Uron
3,5-Bis-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on	K43	DM-Uron
3,5-Bis-Methoxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on	K44	-

3.3 Signalzuordnung im Modellsystem

1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd

Die Zuordnung der Signale im Modellsystem erfolgte durch Vergleich zwischen den NMR-Spektren der direkt synthetisierten Komponenten und den Spektren von reaktionskinetischen Vorversuchen. Aufgrund der stark verringerten Komplexität im Vergleich zum Realsystem war die Zuordnung weitaus weniger aufwändig. Sehr aussagekräftig war die zeitliche Reihenfolge, in der die Signale nach dem Reaktionsstart auftraten, da hieraus Rückschlüsse auf deren Identität gezogen werden können (vgl. 3.7.3.3). Die Abbildungen 19 und 20 stellen die Signalzuordnung graphisch dar. In Tabelle 8 sind die chemischen Verschiebungen numerisch aufgeführt. Zu bemerken ist, daß die Signale der Methylgruppen und die der Amidprotonen Dublett- bzw. Quartetaufspaltungen zeigen. Diese rühren von einer J -Kopplung zwischen diesen beiden Gruppen her, die eine Größe von ${}^3J_{\text{H,H}} = 3,8 \dots 4,4$ Hz besitzt.

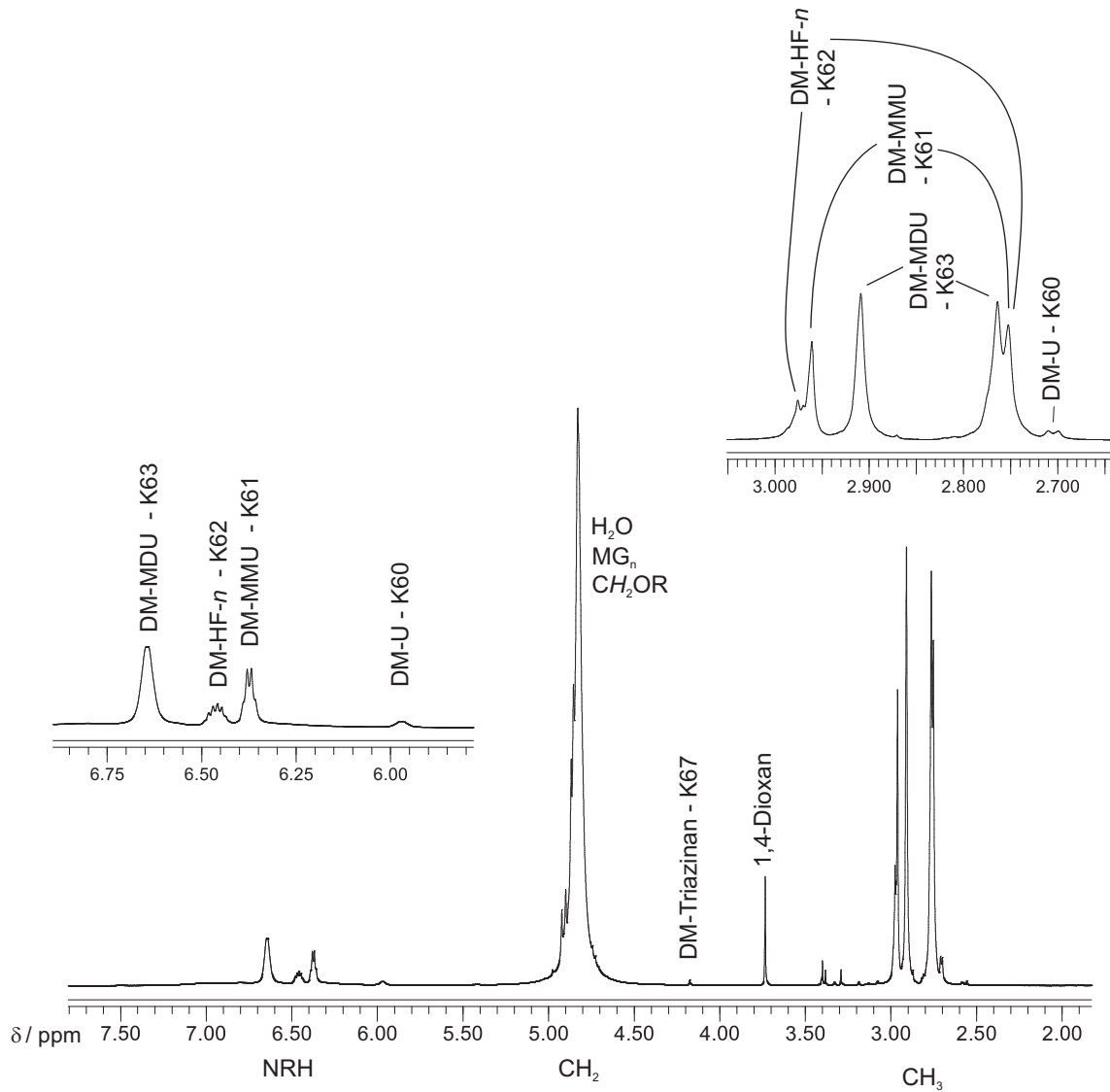
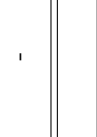
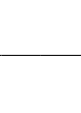
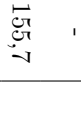
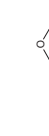



Abbildung 19: Signalzuordnung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd. $\text{MV}_{\text{FA/DM-U}} 1$, 40°C , $\text{pH } 6,0$.

Tabelle 8: Überblick über die chemischen Verschiebungen der identifizierten Komponenten im Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd (die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf die schräg gestellten Kerne).

Gruppe	Struktur	Kern	δ / ppm						
			C=O	NHCH ₃	NCH ₃ - CH ₂ OH	NHCH ₃	NCH ₃ CH ₂ OR	NCH ₂ N	HF- <i>n</i>
DM-U - K60		¹ H	-	5,95	-	2,70	-	-	-
		¹³ C	161,6	-	-	26,5	-	-	-
		¹⁵ N	-	-310,5	-	-	-	-	-
DM-MMU - K61		¹ H	-	6,35	-	2,75	2,96	-	-
		¹³ C	160,5	-	72,0	27,0	33,3	-	-
DM-HF- <i>n</i> - K62	$C_4H_{10}N_2O_2 + nCH_2O$	¹ H	-	6,45	-	2,75	2,98	-	-
		¹³ C	160,4	-	77,0	27,0	34,0	-	86,5
DM-MDU, BDMUM - K63		¹ H	-	6,65	-	2,75	2,91	-	-
		¹³ C	160,2	-	-	27,0	33,0	61,0	-
		¹⁵ N	-	-309,1	-	-	-	-294,6	-
DM-Uron - K66		¹ H	-	-	-	-	2,87	4,84	-
		¹³ C	155,7	-	-	-	30,7	79,5	-
		¹⁵ N	-	-	-	-	-300,0	-	-
DM-Triazinam - K67		¹ H	-	-	-	-	2,84; 2,52	4,20	-
		¹³ C	156,3	-	-	-	38,3; 32,4	68,9	-
		¹⁵ N	-	-	-	-	-307,1	-346,9	-

3.4 Signalzuordnung im Realsystem Harnstoff–Formaldehyd

3.4.1 Aufstockungsversuche

Mit den verfügbaren Einzelkomponenten wurden zur unmißverständlichen Signalzuordnung Aufstockungsexperimente durchgeführt. Dabei wurde zunächst eine Komponente analysiert, sukzessive weitere Komponenten zugefügt und die Änderungen im Spektrum beobachtet. Diese Experimente wurden nach Möglichkeit in Wasser und in möglichst hohen Konzentrationen durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit mit den technischen Mischungen zu gewährleisten. Da besonders die Methylenharnstoffe schlecht löslich sind, wurden einzelne Experimente auch in DMSO- d_6 durchgeführt. Es wurden die drei relevanten Kerne ^1H , ^{13}C und ^{15}N untersucht. Dabei kamen sowohl eindimensionale, als auch zweidimensionale NMR-Experimente zum Einsatz. Abbildung 21 zeigt ein ^1H - $\{^{15}\text{N}\}$ -gHSQC-Spektrum zur Zuordnung der Protonenresonanzen zu den zugehörigen ^{15}N -Zentren. In diesem Beispiel wurde auf eine Protonenentkopplung verzichtet, um die $^1J_{\text{N,H}}$ -Kopplungskonstanten abschätzen zu können. Außerdem wird das Spektrum 'entzerrt' bzw. gespreizt, da durch die Verdoppelung aller Resonanzen die Unterscheidung der Resonanzen von Artefakten vereinfacht wird.

Der größte Beitrag zur Signalzuordnung der nicht isolierbaren Zwischenkomponenten wurde mit Hilfe der semiquantitativen Untersuchungen mit ^{15}N -markiertem Harnstoff geleistet (vgl. 3.5. Dies betrifft nicht nur die ^{15}N -NMR-Spektren, sondern auch die beiden Kerne ^1H und ^{13}C).

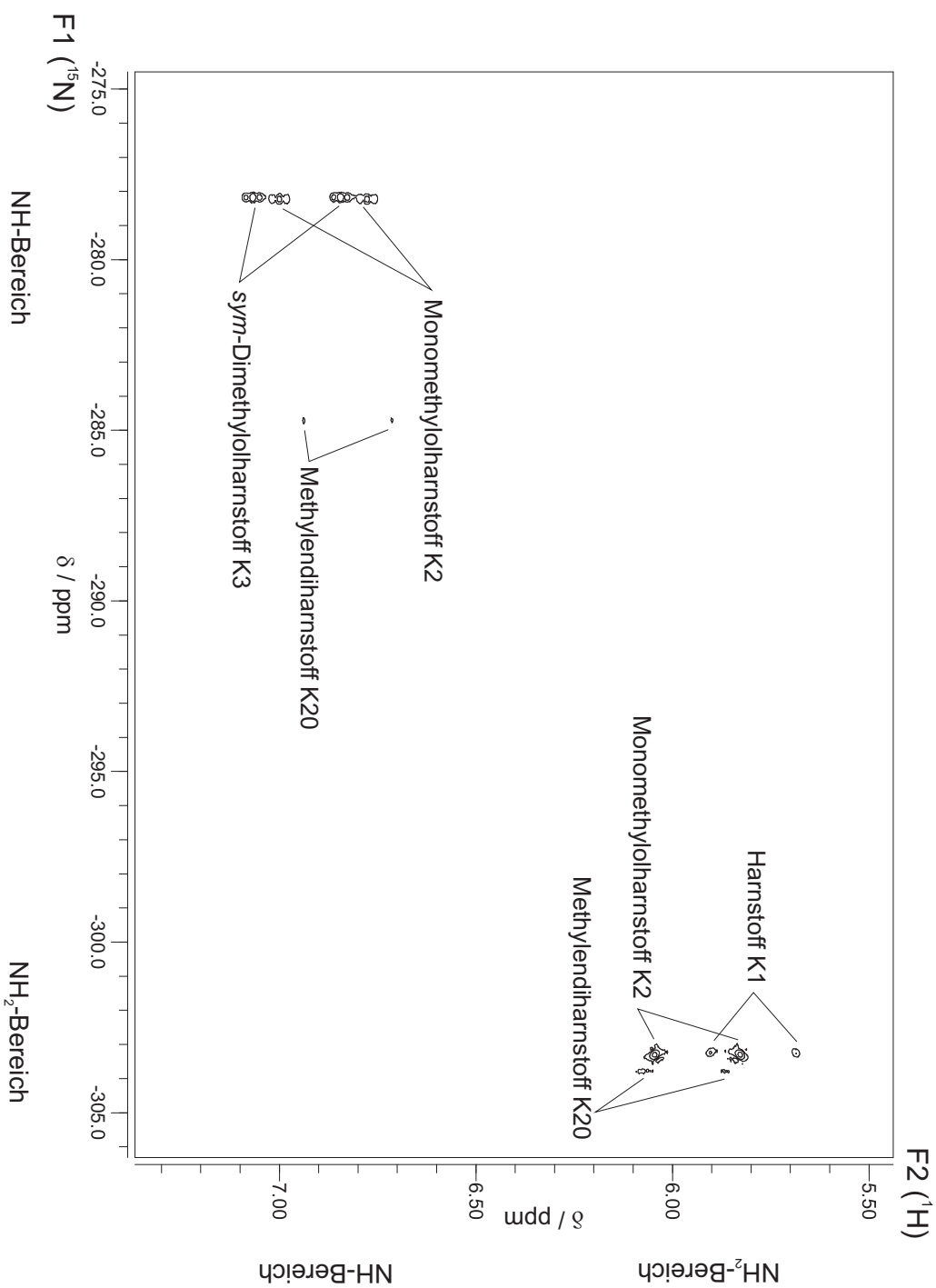


Abbildung 21: Endergebnis eines Aufstockungsexperiments zur Signalzuordnung: ^1H - $\{^{15}\text{N}\}$ -gHSQC-Spektrum (nicht ^1H -entkoppelt, nicht ^{15}N -angereichert) einer Mischung von Harnstoff, Monomethylharnstoff, *sym*-Dimethylharnstoff und Methylendiharnstoff im Molverhältnis $\text{MV}_{\text{FA/U}} 0,2:0,65:1:0,4$.

3.4.2 Ergebnisse

Ein großer Teil der Signalzuordnung des Realsystems wurde anhand der im Abschnitt 3.5 beschriebenen semiquantitativen Untersuchungen mit ^{15}N -markiertem Harnstoff erarbeitet. Für weiterführende Details und zusätzliche (2D-)Spektren sei daher auf den genannten Abschnitt verwiesen. An dieser Stelle werden ausschließlich tabellierte chemische Verschiebungen sowie aussagekräftige 1D-Spektren zur Unterstützung der tabellierten Daten dargestellt. Die Abbildungen 22, 23 und 24 zeigen zusammengefasst die Signalzuordnungen für das Realsystem Harnstoff-Formaldehyd im ^1H -, ^{15}N - und ^{13}C -NMR-Spektrum. Es wurden jeweils die Bedingungen gewählt, bei denen die Darstellung der interessierenden Komponenten möglichst optimal ist. Die Tabellen 9 bis 13 führen alle im System Harnstoff-Formaldehyd identifizierten Komponenten mit ihren chemischen Verschiebungen für alle drei Nuklei auf. Die beobachteten chemischen Verschiebungen sind von den Versuchsbedingungen abhängig. Den größten Einfluß hat dabei die absolute Wasserkonzentration, also das Verhältnis zwischen der Gesamtmenge gelöster Substanzen und der Lösemittelmenge. Die Verschiebungen der Amidprotonen zeigen dabei die größten Abhängigkeiten. Die im Folgenden angegebenen Werte beziehen sich daher auf Bedingungen, die im Rahmen dieser Arbeit als mittlere Werte angenommen werden können. Die angegebenen Werte wurden bei $MV_{\text{FA/U}} = 2$, einem pH-Wert von 7,0, einer Temperatur von 40°C und einer Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ von 0,3 g/g gemessen. Aufgrund der Veränderlichkeit der chemischen Verschiebungen sollten zur klaren Identifizierung von Komponenten in Mischungen jedoch auch immer die relativen Verschiebungen der Signale zueinander berücksichtigt werden [175].

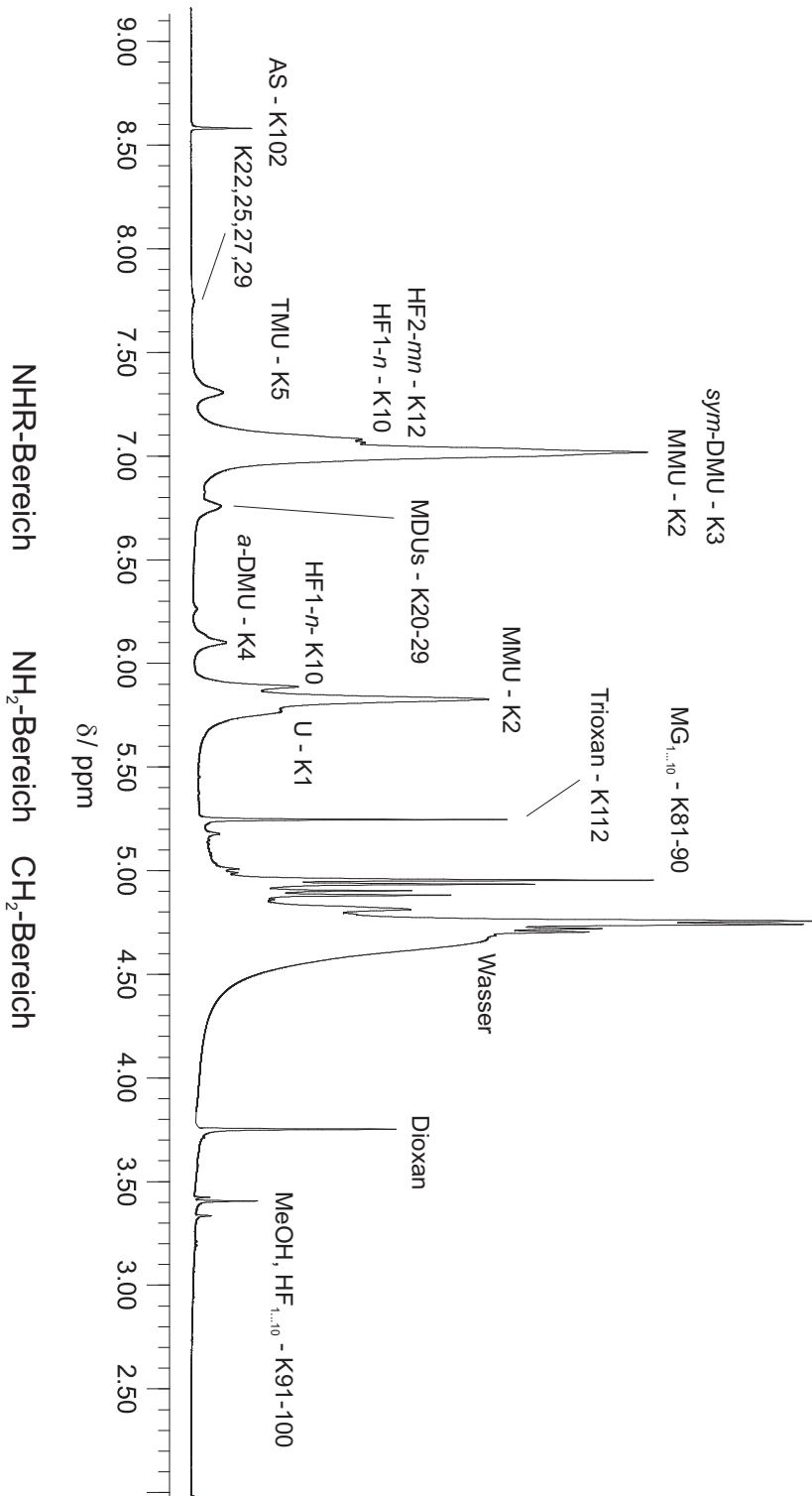


Abbildung 22: Signaltzuordnung im ^1H -Spektrum im System Harnstoff-Formaldehyd. MV_{FA/UV} 2 bei pH 7,0.

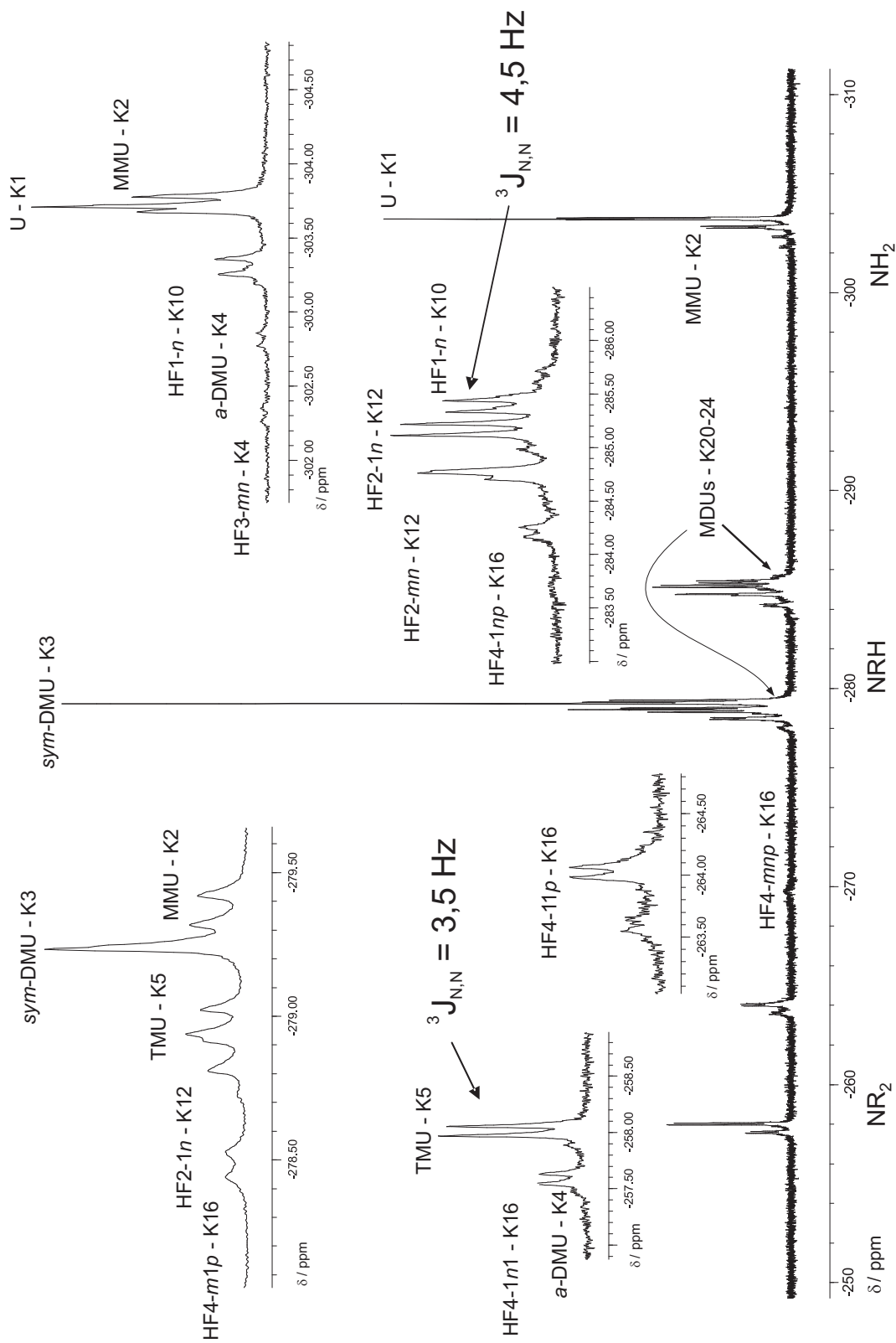


Abbildung 23: Signalzuordnung im ^{15}N -Spektrum im System Harnstoff-Formaldehyd. MV_{FA/U} 4 bei pH 7,5 und \bar{x}_{FA}^m 0,3 g/g.

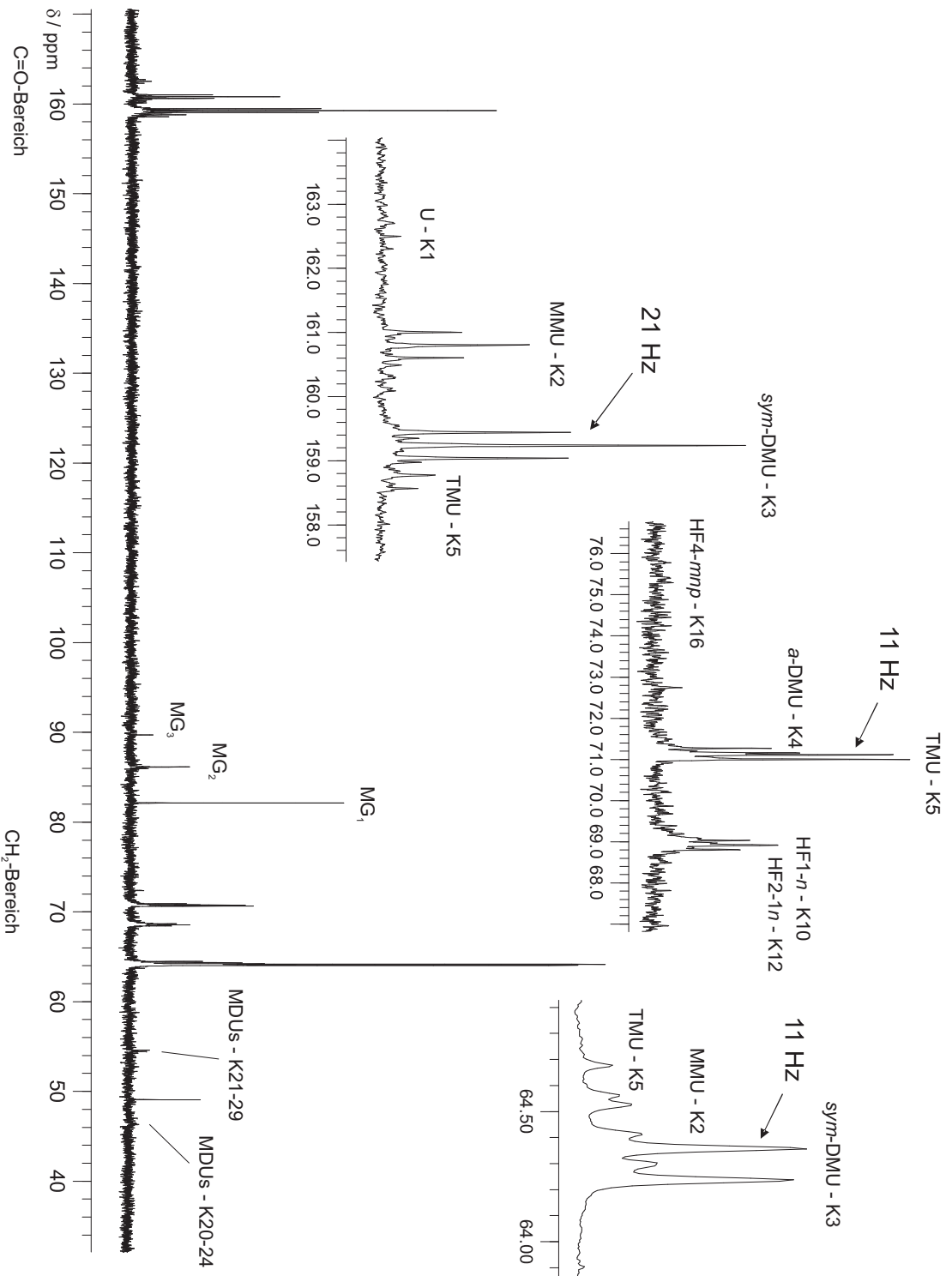


Abbildung 24: Signalzuordnung im ^{13}C -Spektrum im System Harnstoff-Formaldehyd. $\text{MV}_{\text{FA/U}}^1$ bei pH 7,5 und $\bar{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g.

Tabelle 9: Überblick über die chemischen Verschiebungen der identifizierten Komponenten im System Harnstoff-Formaldehyd, Teil I (die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf die schräg bzw. fett gesetzten Kerne).

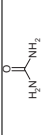
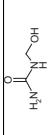
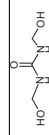
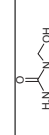
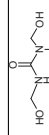
Gruppe	Komponente	Struktur	Kern	δ / ppm						
				C=O	NH ₂	NHCH ₂ OH	N(CH ₂ OH) ₂	NHCH ₂ NR	HF _n -mnp	
U - K1		¹ H	-	5,7	-	-	-	-	-	
		¹³ C	162,5	-	-	-	-	-	-	
		¹⁵ N	-	-303,7	-	-	-	-	-	
MMU - K2		¹ H	-	5,8	6,95; 4,64	-	-	-	-	
		¹³ C	160,8	-	64,3	-	-	-	-	
		¹⁵ N	-	-304,8	-280,7	-	-	-	-	
DMU - K3		¹ H	-	-	6,95; 4,69	-	-	-	-	
		¹³ C	159,3	-	64,4	-	-	-	-	
		¹⁵ N	-	-	-280,5	-	-	-	-	
<i>a</i> -DMU - K4		¹ H	-	6,05	-	-	-	-	-	
		¹³ C	160,2	-	70,8	-	-	-	-	
		¹⁵ N	-	-302,8	-257,5	-	-	-	-	
TMU - K5		¹ H	-	-	7,3	-	-	-	-	
		¹³ C	158,8	-	64,6	71,0	-	-	-	
		¹⁵ N	-	-	-279,0	-258,0	-	-	-	

Tabelle 10: Überblick über die chemischen Verschiebungen der identifizierten Komponenten im System Harnstoff-Formaldehyd, Teil II (die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf die schräg bzw. fett gesetzten Kerne).

Gruppe (Details vgl. [168])	Komponente	Struktur	Kern	δ / ppm					
				C=O	NH ₂	NHCH ₂ OH	N(CH ₂ OH) ₂	NHCH ₂ NR	HF _n - <i>mmp</i>
HF1- <i>n</i> - K10 <i>n</i> ≥ 1		C ₂ H ₆ N ₂ O ₂ + <i>n</i> CH ₂ O	¹ H	-	5,8	-	-	-	-
			¹³ C	160,8	-	-	-	-	-
HF2-1 <i>n</i> - K12 <i>n</i> ≥ 1		C ₃ H ₈ N ₂ O ₃ + <i>n</i> CH ₂ O	¹⁵ N	-	-303,4	-	-	-	-
			¹ H	-	-	6,95	-	-	7,05
			¹³ C	159,3	-	64,5	-	-	68,6;
			¹⁵ N	-	-	-279,5	-	-	86,0–86,5 -285,2
HF2- <i>mn</i> - K12 <i>m, n</i> ≥ 1		s.o.	¹ H	-	-	-	-	-	7,05
			¹³ C	159,3	-	-	-	-	68,6;
HF3- <i>mm</i> - K14 <i>m, n</i> ≥ 1		s.o.	¹⁵ N	-	-	-	-	-	-284,9
			¹ H	-	6,1	-	-	-	-
HF3- <i>mn</i> - K14 <i>m, n</i> ≥ 1		s.o.	¹³ C	160,2	-	-	-	-	75,0;
			¹⁵ N	-	-302,3	-	-	-	86,0–86,5 -269,8
HF4-1 <i>m</i> 1 - K16 <i>n</i> ≥ 1		C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₄ + <i>n</i> CH ₂ O	¹ H	-	-	-	-	-	7,3
			¹³ C	158,8	-	-	71,0	-	-
HF4-11 <i>p</i> - K16 <i>p</i> ≥ 1		s.o.	¹⁵ N	-	-	-	-257,5	-	-284,2
			¹ H	-	-	7,3	-	-	-
HF4-11 <i>p</i> - K16 <i>p</i> ≥ 1		s.o.	¹³ C	158,8	-	-	71,0	-	75,0;
			¹⁵ N	-	-	-	-264,0	-	86,0–86,5 -264,0

Tabelle 11: Überblick über die chemischen Verschiebungen der identifizierten Komponenten im System Harnstoff-Formaldehyd, Teil III (die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf die *schräg* bzw. **fett** gesetzten Kerne).

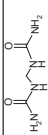
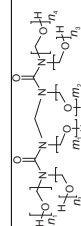
Gruppe (Details vgl. [168])	Struktur	Kern	δ / ppm					
			C=O	NH ₂	NHCH ₂ OH	N(CH ₂ OH) ₂	NHCH ₂ NR	HF _n -mnp
HF4- <i>m</i> 1 <i>p</i> - K16 <i>m</i> , <i>p</i> ≥ 1 <i>n</i> = 1	s.o.	¹ H ¹³ C ¹⁵ N	- 158,8 -	- - -	7,3 64,5 -278,5	- - -	- - -	- 75,0; 86,0-86,5 -269,8
HF4- <i>mnp</i> - K16 <i>m</i> , <i>n</i> , <i>p</i> ≥ 1	C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₄ + <i>n</i> CH ₂ O	¹ H ¹³ C ¹⁵ N	- 158,8 -	- - -	- - -	- - -	- - -	7,3 68,6 (<i>sec</i>); 75,0 (<i>tert</i>); 86,0-86,5 -269,8; -284,2
MDU - K20		¹ H ¹³ C ¹⁵ N	- 161,2 -	5,8 - -303,4	- - -	- - -	6,8 46,4 -285,5	- - -
<i>m</i> _{1...2} , <i>n</i> _{1...4} MDUs K21-29		¹ H ¹³ C ¹⁵ N	- 160,8- 158,8 -	5,8-6,0 - -304,8	7,1-7,3; 7,5 64,1-64,4 -280,0 - -279,0	- 71,0 -258,0	6,95-7,05 46,3 (R=H); 52,8 (R=CH ₂ X) -286 - -284	7,1-7,3 68,5-69,5 (<i>sec</i>); 74,8-76,0 (<i>tert</i>); 86 -286,5 - -284,0; -270 - -269; -264 - -263

Tabelle 12: Überblick über die chemischen Verschiebungen der identifizierten Komponenten im System Harnstoff-Formaldehyd, Teil IV (die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf die *schräg* bzw. **fett** gesetzten Kerne).

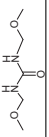
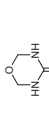
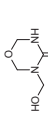
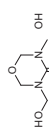
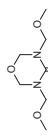








Gruppe	Komponente	Struktur	Kern	δ / ppm				
				C=O	NH ₂	NHCH ₂ OH	N(CH ₂ OH) ₂	NHCH ₂ NR
K40		¹ H	-	-	7,3; 4,58; 3,29 (OCH ₃)	-	-	-
		¹³ C	159,5	-	72,1; 54,4 (OCH ₃)	-	-	-
		¹⁵ N	-	-	-286,8	-	-	-
Uron - K41		¹ H	-	-	7,0; 4,86 (Ring)	-	-	-
		¹³ C	156,5	-	74,1 (Ring)	-	-	-
		¹⁵ N	-	-	-	-	-	-
MM-Uron - K42		¹ H	-	-	7,0; 4,81	4,99; 4,88 (Ring)	-	-
		¹³ C	155,5	-	67,3	77,7; 74,6 (Ring)	-	-
		¹⁵ N	-	-	-	-	-	-
DM-Uron - K43		¹ H	-	-	4,84	5,02 (Ring)	-	-
		¹³ C	154,8	-	67,7	78,2 (Ring)	-	-
		¹⁵ N	-	-	-	-	-	-
K44		¹ H	-	-	5,03; 3,34 (OCH ₃)	4,78 (Ring)	-	-
		¹³ C	155,1	-	78,3; 55,2 (OCH ₃)	75,6 (Ring)	-	-
		¹⁵ N	-	-	-280,0	-	-	-

Tabelle 13: Überblick über die chemischen Verschiebungen der identifizierten Komponenten im System Harnstoff-Formaldehyd, Teil V (die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf die schräg bzw. fett gesetzten Kerne).

Gruppe	Komponente	Struktur	Kern	C=O	NH ₂	CH ₂ O	δ / ppm			HFh- <i>mnp</i>
							N(CH ₂ OH) ₂	NHCH ₂ NR		
MG ₁ - K81		¹ H	-	-	4,80	-	-	-	-	
			¹³ C	-	82,4	-	-	-	-	
MG ₂ - K82		¹ H	-	-	4,85	-	-	-	-	
			¹³ C	-	85,9	-	-	-	-	
MG ₃ - K83		¹ H	-	-	4,90; 4,84	-	-	-	-	
			¹³ C	-	89,8; 86,1	-	-	-	-	
MG _{4...10} - K84-90		¹ H	-	-	≈4,9; ≈4,85	-	-	-	-	
			¹³ C	-	≈90; ≈86	-	-	-	-	
HF _{1...10} - K91-100		¹ H	-	-	4,8-4,6	-	-	-	-	
			¹³ C	-	≈93; ≈90; ≈86; ≈54	-	-	-	-	
AS - K102		¹ H	8,27	-	-	-	-	-	-	
			¹³ C	165,9	-	-	-	-	-	-
MeFo - K103		¹ H	8,18	-	3,8 (CH ₃)	-	-	-	-	
			¹³ C	164,5	-	51,5 (CH ₃)	-	-	-	-
K105		¹ H	-	-	-	-	-	4,64	-	
			¹³ C	-	-	-	-	-	71,5	-
			¹⁵ N	-	-	-	-	-	-	-339,3
MeOH - K111	CH ₃ OH	¹ H	-	-	3,3 (CH ₃)	-	-	-	-	
			¹³ C	-	-	49,0 (CH ₃)	-	-	-	-
K112		¹ H	-	-	5,2	-	-	-	-	
			¹³ C	-	-	93,5	-	-	-	-

3.5 Semiquantitative Untersuchungen am Realsystem Harnstoff-Formaldehyd mit ^{15}N -markiertem Harnstoff

3.5.1 Überblick

Die hier beschriebenen Experimente mit isotonenangereichertem Harnstoff waren Voraussetzung für das Verständnis der ^{15}N -NMR-Spektren des Systems Harnstoff-Formaldehyd. Eine Untersuchung der technischen Reaktionsmischungen und isolierten Zwischenkomponenten wäre zwar möglich, aufgrund der Unempfindlichkeit und des geringen natürlichen Vorkommens des ^{15}N -Kerns jedoch sehr zeitaufwendig gewesen. Da es sich um reagierende Mischungen handelt, war es wichtig, eine ausreichend schnelle Analytik zur Verfügung zu haben. Daher wären über viele Stunden aufgenommene Spektren nicht repräsentativ gewesen. Durch die Verwendung von Harnstoff mit 99% ^{15}N -Anteil konnten die Analysenzeiten auf weniger als 10 min für ein eindimensionales ^{15}N -NMR-Spektrum beschränkt werden. Mit Hilfe von Pulssequenzen, die von indirekter Detektion über den ^1H -Kern Gebrauch machen, sind ähnlich kurze Analysenzeiten auch mit den technischen Mischungen möglich. Diese wurden später im Rahmen der kinetischen Experimente mit der zweidimensionalen $^1\text{H}\{-^{15}\text{N}\}$ -gHSQC-Sequenz zum Einsatz gebracht (vgl. 3.7.5.4). Allerdings können auf diese Weise keine tertiären Stickstoffzentren detektiert werden, die hier von besonderem Interesse sind. Die Auflösung der indirekten Techniken ist aufgrund der großen Linienbreite der Amidprotonen im ^1H -Spektrum im Vergleich zur direkten ^{15}N -Spektroskopie wesentlich geringer.

3.5.2 Vorgehen

Die Versuche wurden aufgrund der hohen Kosten durch den isotonenangereicherten Ausgangsstoff als Mikroansätze im NMR-Röhrchen realisiert. In diesem Maßstab war eine kontinuierliche, extern gesteuerte pH-Regelung nicht möglich, so daß auf Pufferlösungen zurückgegriffen werden mußte, um einen konstanten pH-Wert sicherzustellen. Hierbei wurde eine definierte Menge Harnstoff in Phosphat-Puffer des gewünschten pH-Werts vorgelegt und eine definierte Menge wäßriger Formaldehydlösung zugegeben. Die Formaldehydlösung wurde zuvor auf $\pm 0,5$ pH-Einheiten in Bezug auf den angestrebten Wert eingestellt. Zusätzlich wurde $^{15}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ (99% ^{15}N -Anteil) als sekundärer Referenzstandard für die chemische Verschiebung zugegeben (ca. 0,01 g/g bezogen auf die Harnstoffmenge). Die Probe wurde für 45 min bei 60°C equilibriert und dann bei derselben Temperatur vermessen. Zunächst wurden eindimensionale ^{15}N -Spektren aufgenommen, dann folgten ^1H - und ^{13}C -Spektren. Im Anhang im Abschnitt A.6 sind die durchgeführten Versuche tabellarisch aufgelistet.

Es wurden einfache 1D-Pulssequenzen mit ^1H -Entkopplung und der Möglichkeit der Zuschaltung eines Virtuellen Referenzsignals verwendet. In Vorversuchen wurden die longitudinalen Relaxationszeiten (T_1) für die ^{15}N -Zentren bestimmt, um die notwendige

Wartezeit zwischen zwei Pulsen für quantitative Messungen abschätzen zu können. Diese liegen für NH_2 - und NRH -Gruppen bei 1–5 s (Meßfehler ca. 10%). Die T_1 -Zeiten der tertiären NR_2 -Zentren liegen mit 28–54 s deutlich höher. Wird mehr als eine Folge aus Anregungspuls und Akquisition des FID (Scans) benötigt, um ein Spektrum mit akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, so ist es für ein quantitatives Spektrum notwendig, eine Zeit von $5 \cdot T_1$ zwischen den Scans abzuwarten. Hier wurden 4–8 Scans für gut integrierbare Spektren mit wenig Rauschen aufgenommen. Da die Meßzeiten 10 min nicht überschreiten sollten, wurde die Wartezeit zwischen zwei Scans auf 60 s festgelegt. Nach dieser Zeit sind die NH_2 - und NRH -Gruppen vollständig, die NR_2 -Zentren zu ungefähr 80% relaxiert, vorausgesetzt es wurde mit einem 90° -Puls angeregt. In diesem Fall würden die tertiären Gruppen um ca. 20% unterschätzt. Da jedoch mit den verwendeten 45° -Pulsen nur ca. 60% der Kerne angeregt wurden, verkürzt sich die Zeit zur vollständigen Relaxation auf ca. $0,5 \cdot T_1$ (näheres hierzu bei Claridge [31]). Die Wartezeit von 60 s reicht also für eine quantitative Abschätzung aus. Die im Interesse eines geringen Signal-Rausch-Verhältnisses eingesetzte ^1H -Vollbandentkopplung sollte hier zu keinem zusätzlichen Fehler durch beschleunigte Relaxation der primären und sekundären Gruppen durch den Kern-Overhauser-Effekt führen. Da dieser Effekt jedoch auch die Gleichgewichtszustände direkt beeinflusst, kann es dennoch zu Signalintensitäten kommen, die weder zum Stoffmengenanteil noch zur Relaxationszeit proportional sind. Aufgrund des negativen gyromagnetischen Verhältnisses des ^{15}N -Kerns kann es sogar zu Abschwächungen von Signalen bis zur völligen Auslöschung kommen [13]. Diese Einflüsse wurden nicht näher untersucht. Es wurden jeweils 5 Scans beim Molverhältnis $MV_{\text{FA/U}}$ 1 und 9 Scans bei den Molverhältnissen $MV_{\text{FA/U}}$ 2 und 4 aufgenommen. Die verwendeten Akquisitionsparameter finden sich im Anhang in Abschnitt A.6. Eine ungerade Anzahl Scans ist für den Einsatz der Virtuellen Referenz notwendig. Aufgrund des "Phasecycling" wird die Virtuelle Referenz bei gerader Anzahl an Scans aus dem Spektrum eliminiert. Einzelne Proben wurden in zweidimensionalen Experimenten untersucht, die teilweise mehrere Stunden Akquisitionszeit in Anspruch nahmen. Eine der Proben mit $MV_{\text{FA/U}}$ 4 wurde nach Abschluß der semiquantitativen Untersuchungen durch Zugabe reiner Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3–4 angesäuert und nach 12 h Lagerung bei Umgebungstemperatur untersucht. Damit sollte der Einfluß der Kondensation abgeschätzt werden. Letztgenannte Experimente sind als rein qualitative Versuche zu verstehen und dienen in erster Linie der eindeutigen Signalzuordnung.

3.5.3 Weitergehende Signalzuordnung

Zunächst wurden die eindimensionalen Spektren der drei Molverhältnisse $MV_{\text{FA/U}}$ 1, 2 und 4 (vgl. A.6) miteinander verglichen. Es ergibt sich ein pseudozeitlicher Verlauf, wobei die Versuche mit dem kleinsten Anteil an Formaldehyd die frühesten Zeitpunkte im angenommenen Reaktionsverlauf darstellen. Die Abbildungen 25, 27 und 26 demonstrieren diesen Verlauf.

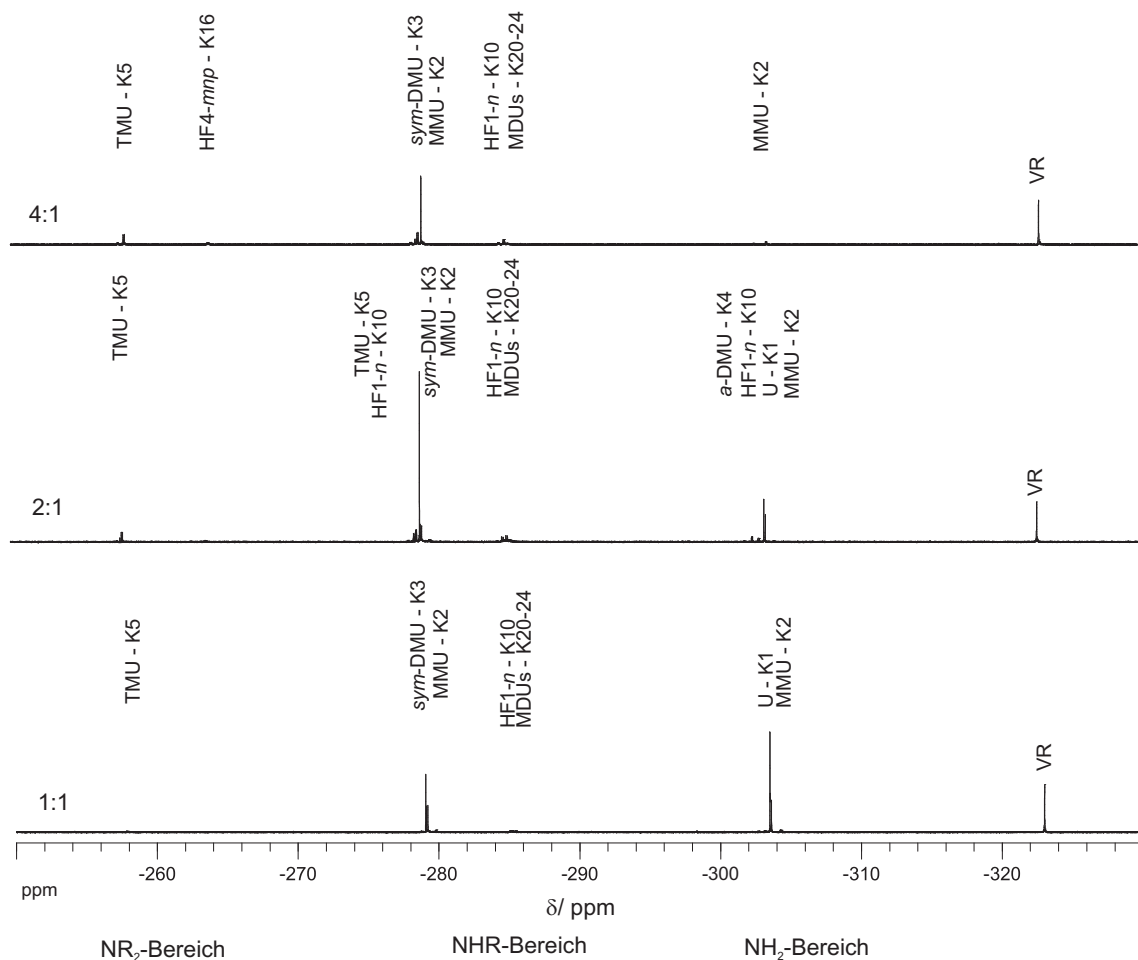


Abbildung 25: Zusammenstellung von ^{15}N -NMR-Spektren des Systems Harnstoff-Formaldehyd bei drei Molverhältnissen $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ und pH 7,5 mit Signalzuordnung (für Versuchsdetails vgl. A.6).

Diese Analyse ermöglicht bereits die Zuordnung der funktionellen Gruppen und der Hauptkomponenten. Besonders hilfreich sind dabei die Kopplungen zwischen den verschiedenen Kernen. Abbildung 28 zeigt die relevanten Kopplungskonstanten. Da der verwendete Harnstoff zu 99% das ^{15}N -Isotop enthielt, sind Kopplungen zwischen den beiden Stickstoffzentren der Methylolharnstoffe über zwei Bindungen zu beobachten. Diese unterscheiden sich in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster an den beiden Zentren. Verfügen beide Zentren über mindestens noch ein Proton, so beträgt die Kopplungskonstante ${}^2J_{\text{N,N}} \cong |4,5| \text{ Hz}$. Ist eines der Zentren vollständig substituiert, so beobachtet man einen Wert von ${}^2J_{\text{N,N}} \cong |3,5| \text{ Hz}$.

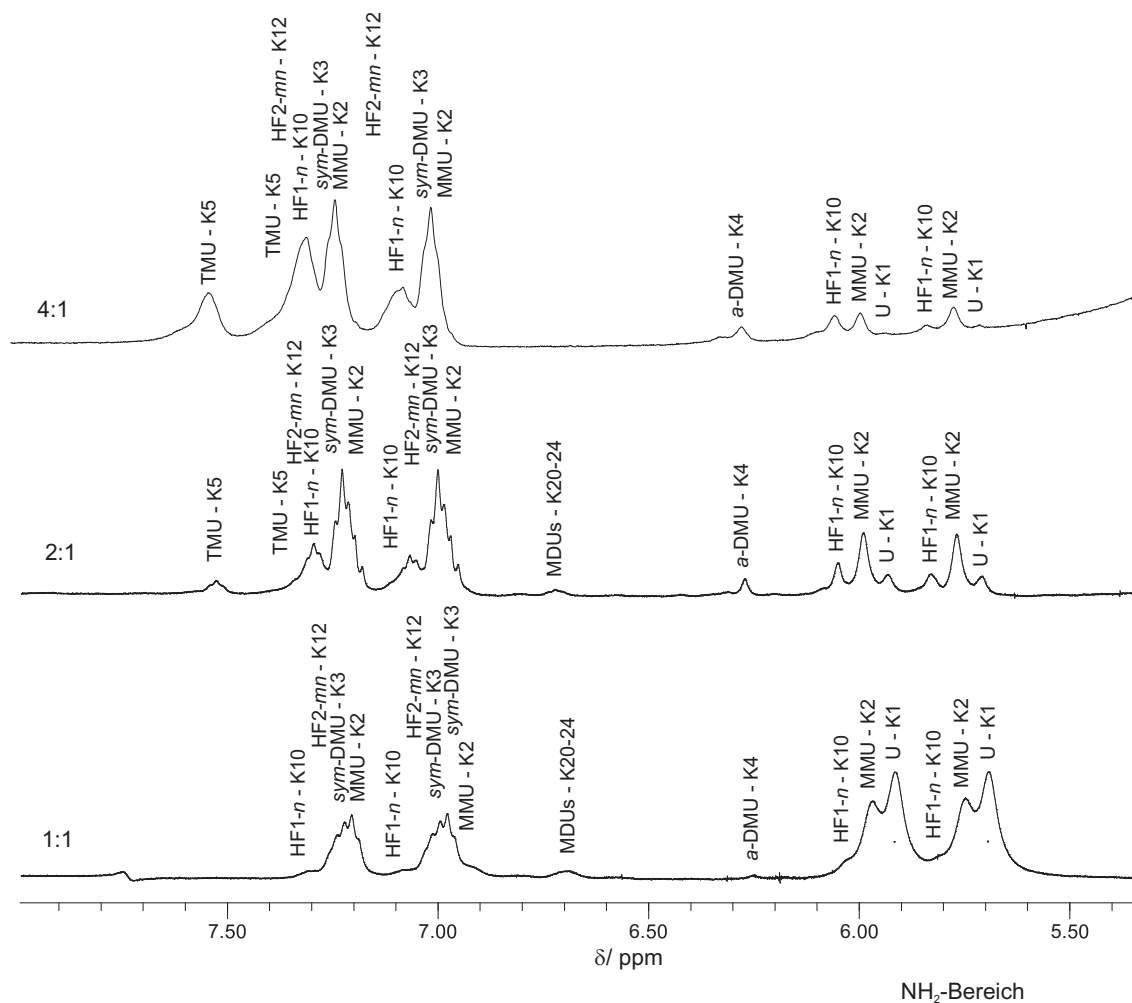


Abbildung 26: ^1H -NMR-Spektren des Systems Harnstoff-Formaldehyd bei drei Molverhältnissen $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ bei pH 7,5 mit Signalzuordnung (für Versuchsdetails vgl. A.6). Nur der Bereich der Amidprotonen ist gezeigt. Bemerkenswert ist die Aufspaltung aller Signale in Dubletts durch die N,H-Kopplung mit $^1J_{\text{N,H}} = |86 \dots 90| \text{ Hz}$.

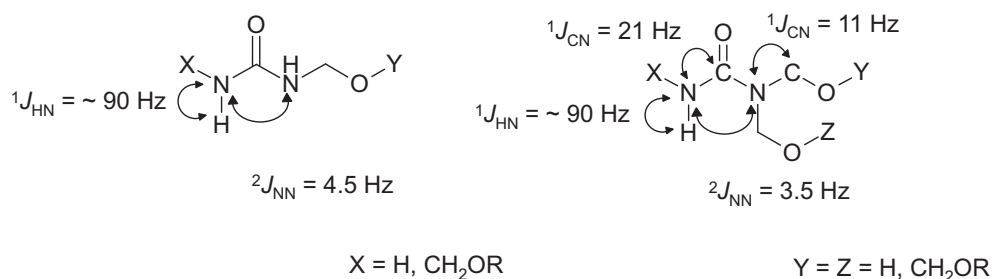


Abbildung 28: Kopplungskonstanten in Methylolharnstoffen.

Mit Hilfe dieser Information ist eine weitgehend vollständige Zuordnung der Signale im ^{15}N -Spektrum möglich. Außerdem wurde diese Kopplung ausgenutzt, um die Zuordnun-

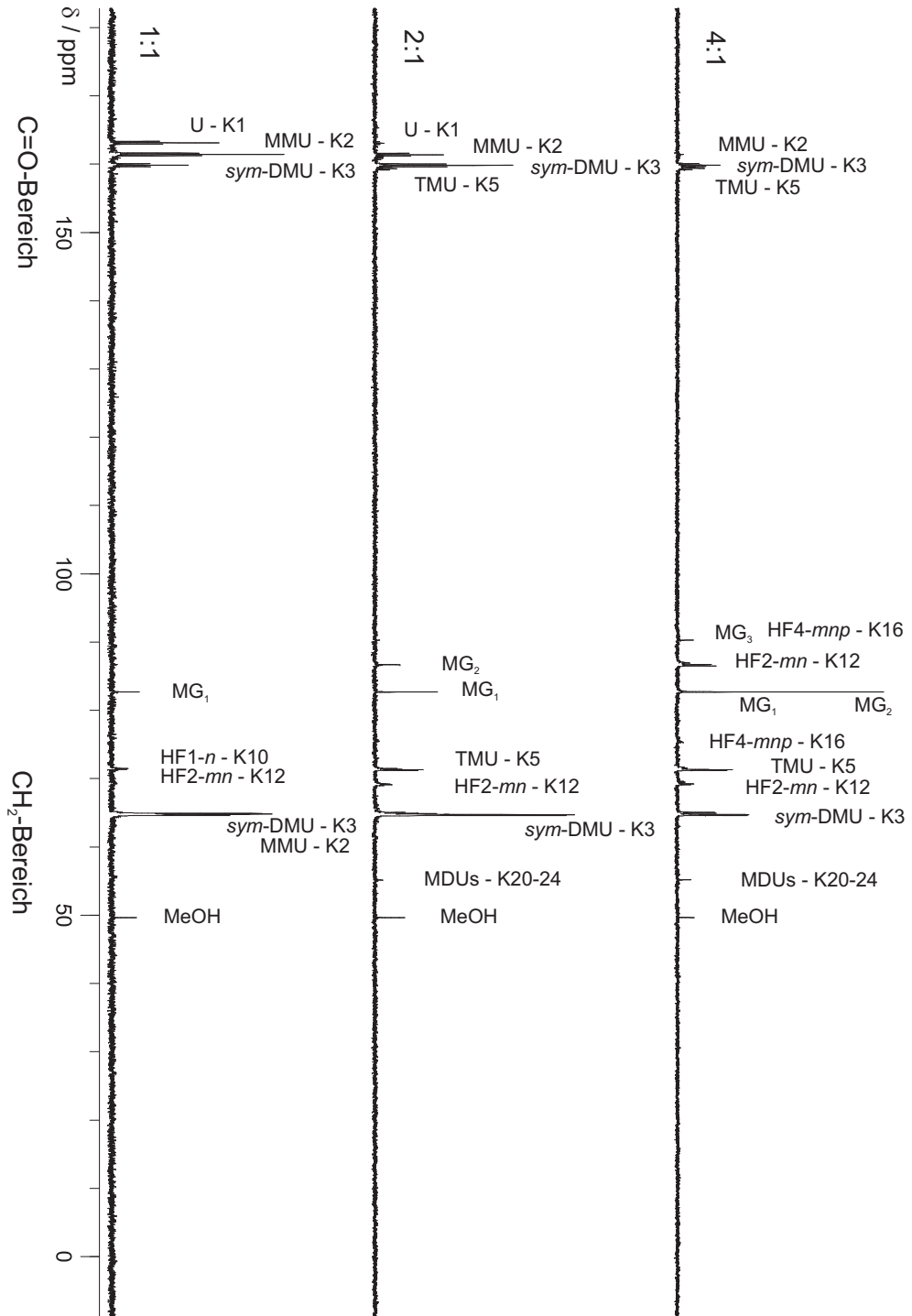


Abbildung 27: Zusammenstellung von ^{13}C -NMR-Spektren des Systems Harnstoff-Formaldehyd bei drei Molverhältnissen MV_{FA}/V_U und pH 7,5 mit Signalzuordnung (für Versuchsdetails vgl. A.6).

gen mit Hilfe zweidimensionaler Korrelationsspektroskopie nochmals zu bestätigen. Dabei kamen aufgrund der kleinen Kopplungskonstanten die ^{15}N -TOCSY-Sequenz (*T*Otal *C*orrelation *S*pectroscop*Y* [18], Abbildung 29) und die ^{15}N -INADEQUATE-Sequenz (*I*Ncredible *N*atural *A*bundance *D*ouble *Q*uantum *T*ransfer *E*xperiment [21]) zum Einsatz. Die Abbildungen 30 zeigt ein Beispiel dazu. Beide Sequenzen korrelieren ^{15}N -Zentren, die zum gleichen Molekül in der Mischung gehören, die Resultate entsprechen einander.

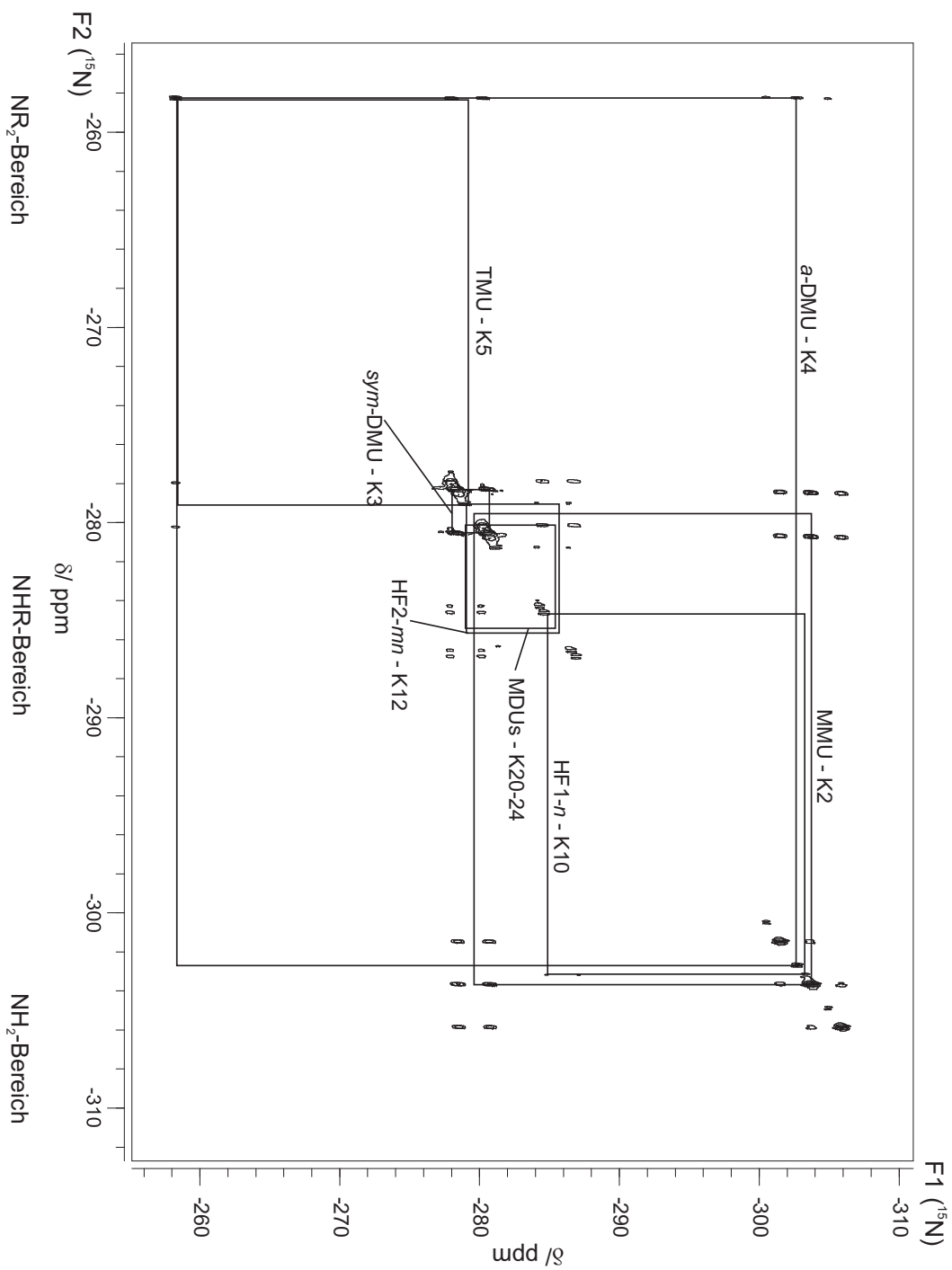


Abbildung 29: ^{15}N -TOCSY-Spektrum des Systems Harnstoff-Formaldehyd. $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ 4 bei pH 7,5. Keine ^1H -Entkopplung, 90° Anregungspuls, 128 Inkremente, 4 Scans pro Inkrement, 0,06 s mixing time.

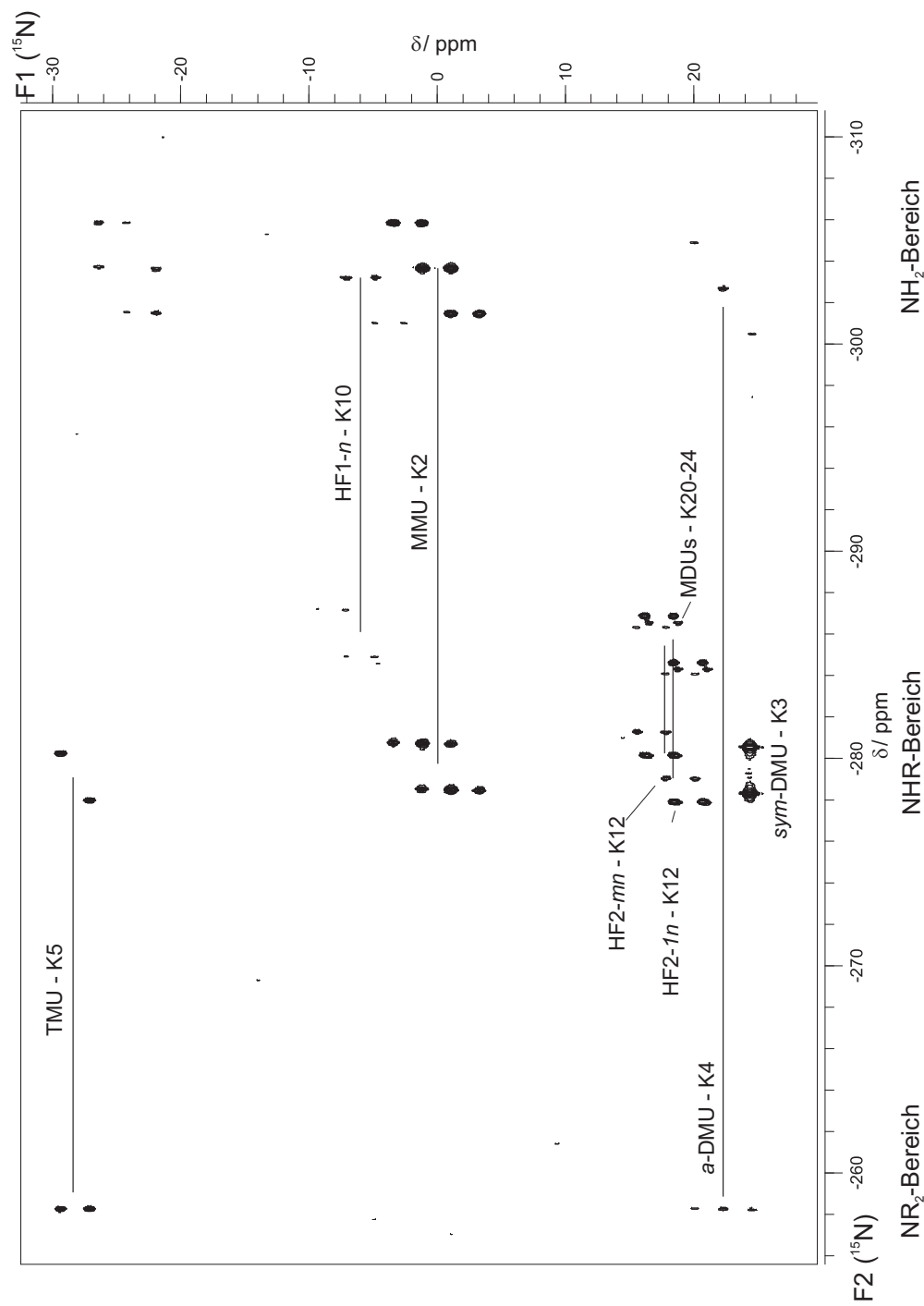


Abbildung 30: ^{15}N -INADEQUATE-Spektrum des Systems Harnstoff-Formaldehyd. $MV_{\text{FA}/\text{U}} = 4$ bei pH 7,5. Keine ^1H -Entkoppelung, 90° Anregungspuls, 128 Inkremente aufgenommen mit 16 Scans pro Inkrement, $J_{\text{N}_1\text{N}_2} \approx 5$ Hz.

Ebenfalls aufgrund der hohen Anreicherung sind in den ^{13}C -Spektren Kopplungen zwischen den Kohlenstoffzentren und den direkt an diese gebundenen ^{15}N -Zentren zu beobachten. In den ^{15}N - und ^1H -Spektren sind diese Kopplungen nicht erkennbar, da die Ausgangsstoffe nur den natürlich vorkommenden Anteil an ^{13}C enthalten und die Intensität der zu erwartenden Satelliten unterhalb des Grundrauschens liegt. Es wurde eine Kopplungskonstante von $^1J_{\text{C,N}} \cong |21| \text{ Hz}$ zwischen den ^{15}N -Zentren und dem Carbonylkohlenstoff, sowie von $^1J_{\text{C,N}} \cong |11| \text{ Hz}$ zwischen den ^{15}N -Zentren und dem ^{13}C -Zentren der Methylengruppen gemessen. Vor allem letztere Kopplung ermöglicht die klare Unterscheidung zwischen an Harnstoff gebundenen und anderen Methylengruppen. Die Zuordnung wurde bestätigt durch ^{13}C - ^{15}N -Korrelationsexperimente mit Hilfe der gHMBC-Sequenz (*gradient selected Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy* [133, 138]). Abbildung 31 zeigt ein solches Spektrum.

Die Kopplungskonstante zwischen den ^{15}N -Zentren und den direkt gebundenen Protonen beträgt $^1J_{\text{N,H}} = |86 \dots 90| \text{ Hz}$ und wird zur Unterscheidung zwischen NH_2 - und NRH -Gruppen genutzt. Im ersten Fall zeigt das ^{15}N -Spektrum ein Triplett, im zweiten Fall ein Dublett. Im Fall der 2D-Spektren wurde meist auf eine Protonenentkopplung verzichtet. Die Aufspaltungsmuster der Signale führen zwar zu komplexeren Spektren, machen hier aber die Identifikation von Artefakten und Fremdkomponenten durch die Aufspreizung der Einzelsignale deutlich leichter. Dies gilt auch für das eindimensionale ^1H -Spektrum, wo die Signale der Amidprotonen zu Dubletts aufgespalten werden (vgl. 3.5.2), die bei Versuchen mit technischem Harnstoff fehlen (vgl. 3.7.5.2).

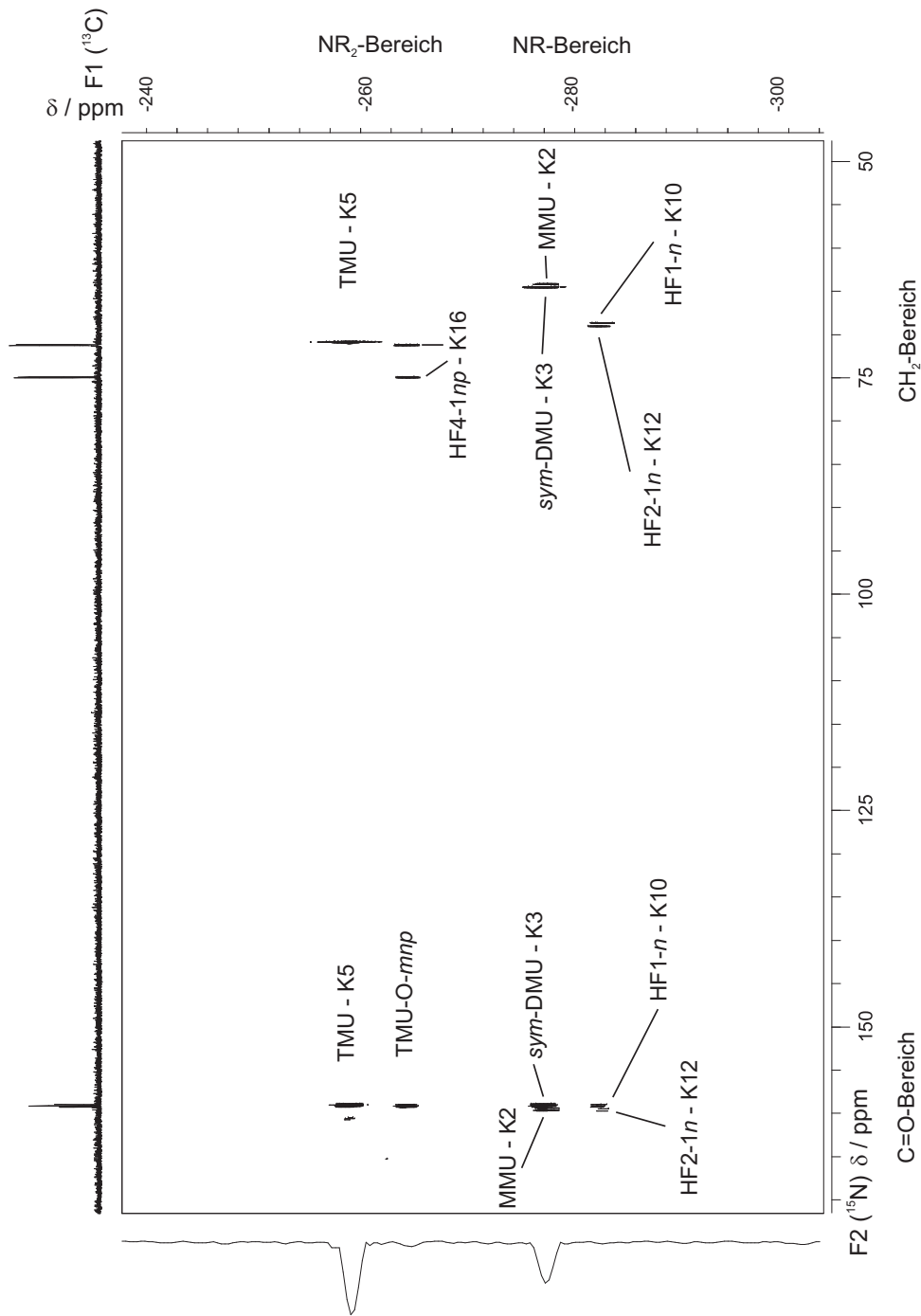


Abbildung 31: $^{13}\text{C}\{-^{15}\text{N}\}$ -gHMBC-Spektrum des Systems Harnstoff-Formaldehyd, $\text{MV}_{\text{FA/U}} 4$ bei pH 7,5. ^1H -Entkopplung, 400 Inkremente, 64 Scans pro Inkrement (gemessen auf Varian Inova 600).

3.5.4 Ergebnisse der semiquantitativen Auswertung

Entsprechend dem in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Vorgehen wurden insgesamt 7 semiquantitative Gleichgewichtsmessungen durchgeführt (vgl. Anhang, Abschnitt A.6). Dabei wurden ausschließlich die vollbandentkoppelten 1D- ^{15}N -NMR-Spektren analysiert (für Akquisitionsparametern vgl. A.6). Es wurden drei Molverhältnisse $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ bei zwei pH-Werten untersucht. Zusätzlich wurde zur Abschätzung des Einflusses des Puffersalzes ein Versuch mit reduzierter Pufferkonzentration durchgeführt. Einer der Ansätze wurde nach 14 Stunden Lagerung bei 60°C ein weiteres Mal vermessen, um den Einfluss der Kondensationsreaktionen festzustellen. Ein weiterer wurde zum selben Zweck angesäuert und 12 h bei Umgebungstemperatur gelagert. (Dieser Versuch wurde nicht quantitativ ausgewertet.) Die Integration der Signale erfolgte direkt und ohne Bandenanpassung. Überlappungen wurden ggf. durch Differenzbildung getrennt. Die deutlich zeitaufwendigere Integration durch Anpassung von Gauss-Lorentz-Kurven wurde für einen der Versuche durchgeführt und ergab keine Verbesserung der Ergebnisse. Die Abweichungen zur Direktintegration lagen pro Komponente bei weniger als 5%. Die ermittelten Stoffmengenanteile sind in den Abbildungen 32 und 33 grafisch dargestellt. In Tabelle 14 sind diese Daten numerisch aufgelistet.

Tabelle 14: Ergebnisse der semiquantitativen Untersuchungen mit ^{15}N -markiertem Harnstoff. Nicht angegebene Komponenten waren nicht bestimmbar.

Komponente	Molverhältnis $MV_{\text{FA}/\text{U}}$							
	pH 7,5			pH 8,5				
	1	2	4	1	1 (1/10 Puffer)	2	2 (14 h)	4
	$\hat{x}_i / \text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$							
U – K1	0,253	0,027	-	0,274	0,272	0,035	0,020	-
MMU – K2	0,420	0,224	0,050	0,456	0,453	0,275	0,193	0,057
HF1- n – K10	0,035	0,059	-	0,022	0,024	0,044	0,061	0,006
<i>sym</i> -DMU – K3	0,150	0,344	0,300	0,180	0,175	0,432	0,400	0,283
<i>a</i> -DMU – K4	0,015	0,034	0,026	0,014	0,020	0,041	0,013	0,026
HF2-1 n – K12	0,055	0,114	0,154	0,044	0,044	0,062	0,158	0,179
HF2- mn – K12	-	0,018	0,091	-	-	0,022	-	0,086
TMU – K5	-	0,092	0,236	-	-	0,085	0,111	0,221
HF4- $mn1$ – K16	-	0,018	0,087	-	-	-	-	0,098
HF4-1 np – K16	-	0,019	0,057	-	-	-	-	0,044
MDUs – K20-K24	0,072	0,052	-	0,012	0,012	0,003	0,045	-

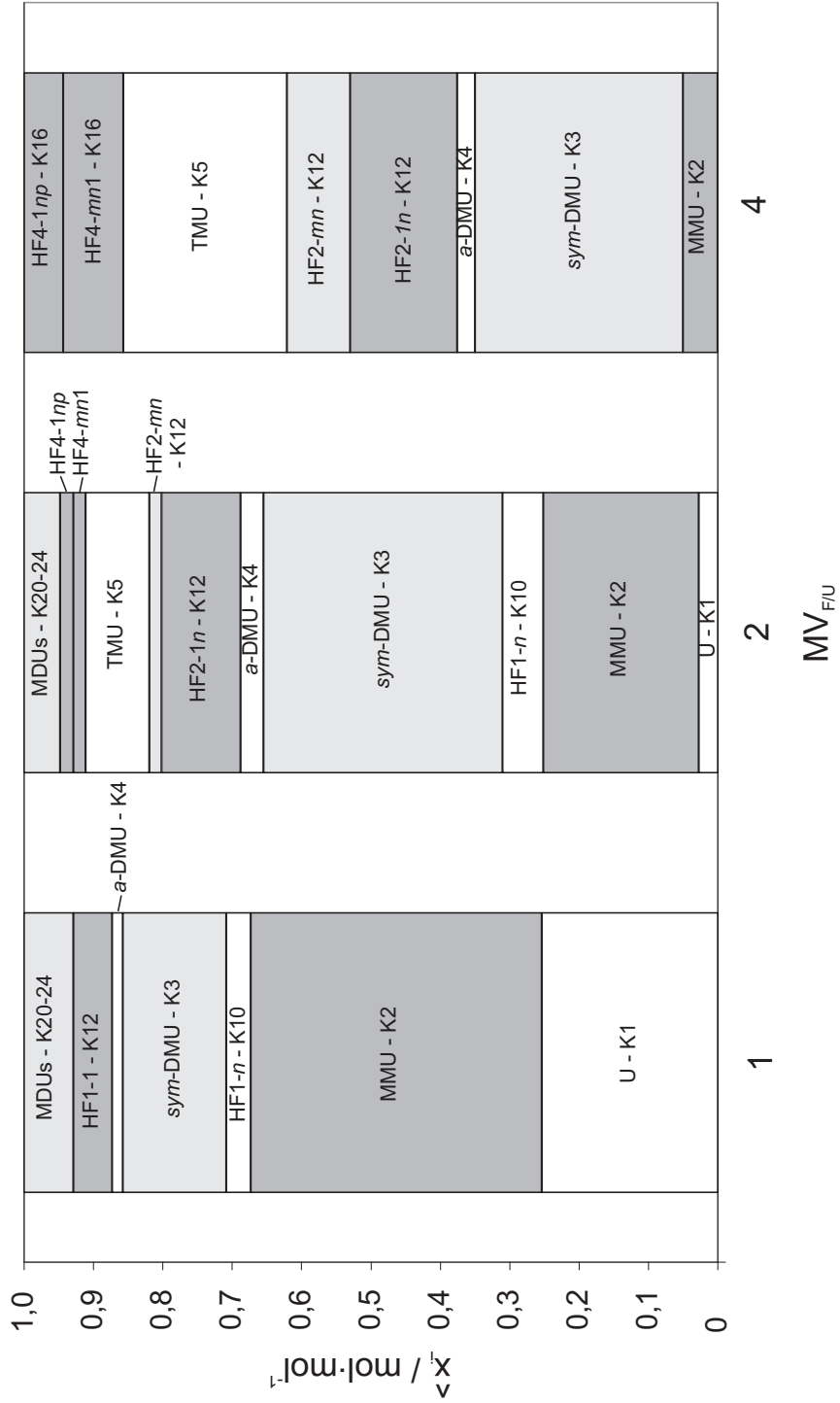


Abbildung 32: Komponentenverteilung der Methylierungsreaktion von Harnstoff nach 45 min Reaktionszeit bei 60° C, pH 7,5 bei den $\tilde{x}_{FA,U}^m$ 1, 2 und 4 sowie \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g. Ergebnisse der semiquantitativen Untersuchungen mit ^{15}N -markiertem Harnstoff.

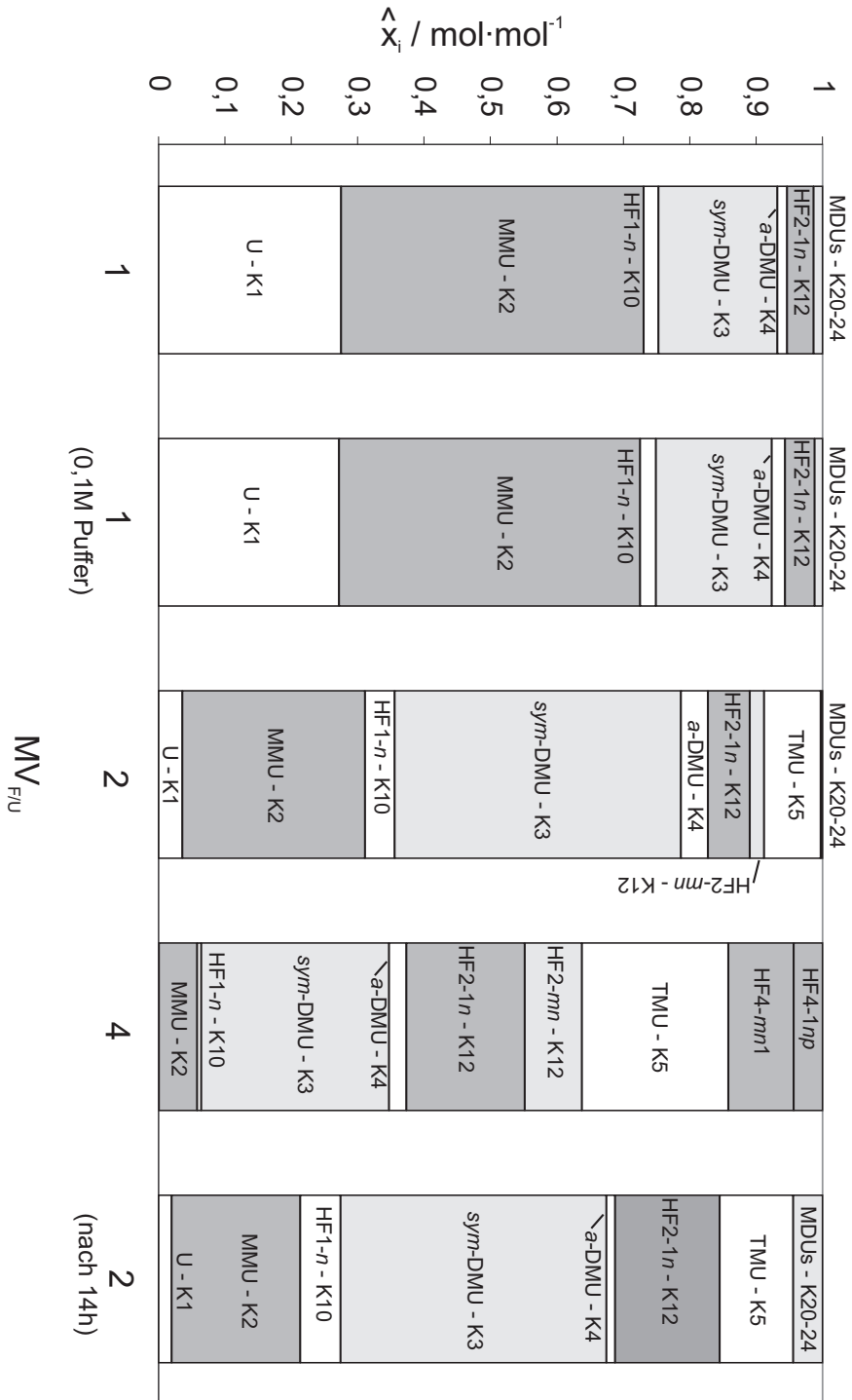


Abbildung 33: Komponententverteilung der Methylierungsreaktion von Harnstoff nach 45 min Reaktionszeit bei 60° C und **pH 8,5** bei MV_{FA/U} 1, 2 und 4 sowie 1 mit einer um den Faktor 10 reduzierten Pufferkonzentration. Die Konzentration der wäßrigen Formaldehydlösung \bar{x}_{FA}^m beträgt jeweils 0,3 g/g. Zusätzlich wurde die Verteilung der niedrigmolekularen Komponenten bei MV_{FA/U} 2 nach 14 h gemessen. Ergebnisse der semiquantitativen Untersuchungen mit ¹⁵N-markiertem Harnstoff.

Einen Eindruck von der Genauigkeit dieser Untersuchung gibt die Darstellung der Wiederfindungsrate der Experimente bei pH 8,5 in Abbildung 34. Diese ist durchweg größer als 100%, und liegt im besten Fall ($MV_{FA/U}$ 1, 0,1 M Puffer) bei 103,9%, im schlechtesten Fall bei 139%. Diese Überschätzung ist vor allem auf das relativ niedrige Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die geringe Signalbreite zurückzuführen, wodurch Schwierigkeiten bei der Abgrenzung der Signale zum umgebenden Rauschen entstehen. Je geringer der Anteil an Harnstoff, desto schlechter ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Daher werden die Signale bei $MV_{FA/U}$ 4 am stärksten überschätzt.

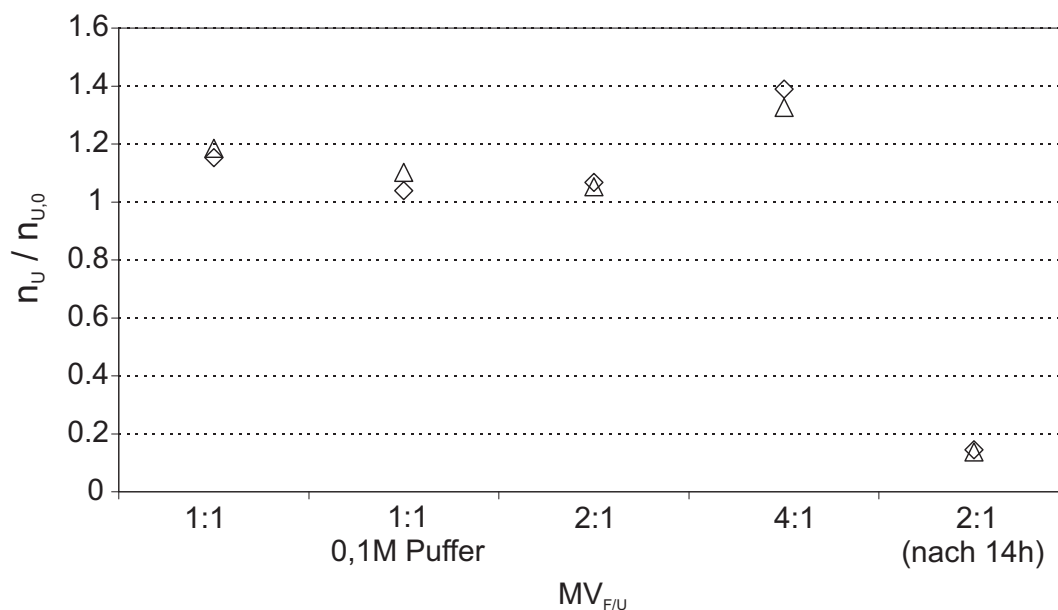


Abbildung 34: Wiederfindungsrate der semiquantitativen Auswertung der Versuche bei pH 8,5. Angegeben ist das Verhältnis zwischen gemessener und erwarteter Menge an Harnstoff. Schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund der geringeren absoluten Harnstoffmenge bei $MV_{FA/U}$ 4 führt zu schlechteren Ergebnissen. Die sehr schlechte Wiederfindung nach 14 h zeigt, daß höhere Kondensate (Polymere) aufgrund der Signalbreite nicht mehr erfaßt werden können. \diamond Auswertung aller Signale, \triangle Auswertung nur der NH₂-Signale.

Die geringe Wiederfindungsrate von 14,5% bei der Vermessung der Probe mit $MV_{FA/U}$ 2 nach 14 h Lagerung hat jedoch andere Ursachen. Der nicht mehr erfassbare Stickstoff liegt nach dieser Zeit in den entstandenen, langkettigen Kondensationsprodukten vor. Diese können aufgrund sehr großer Linienbreiten, die durch sehr kleine transversalen Relaxationszeiten T_2 entstehen (vgl. [31]), nicht mehr erfaßt werden. In Abschnitt 3.5.5 werden dazu Beispielspektren angeführt, die dieses Phänomen sehr deutlich zeigen. Abbildung 35 zeigt das ausgewertete ¹⁵N-INADEQUATE-Spektrum der auf pH 3–4 angesäuerten Probe nach 12 h Lagerung. Man erkennt sehr deutlich die Existenz von durch Methylenbrücken verbundenen Harnstoffeinheiten, die an ihren Enden jeweils eine oder zwei Methylolgruppen tragen. Über die Kettenlänge dieser verbrückten Einheiten kann

keine Aussage gemacht werden. Eine komponentengenaue Analyse ist auf Basis der vorhandenen Informationen nicht möglich. Hierzu muß entweder die Mischung aufgetrennt werden oder es müssen gezielt verbrückte Zwischenkomponenten synthetisiert werden.

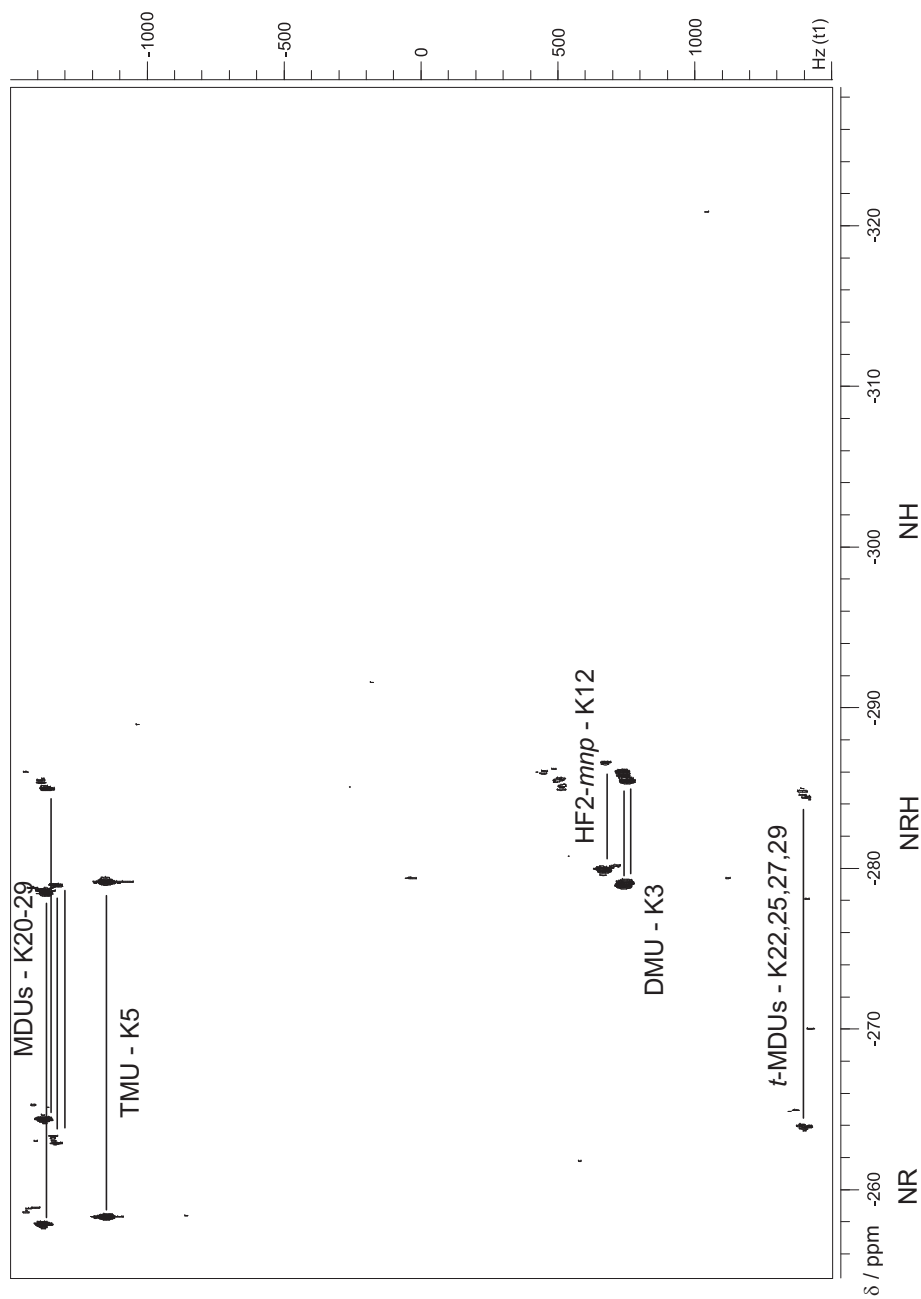


Abbildung 35: ^{15}N -INADEQUATE-Spektrum, $\text{MV}_{\text{FA/U}} 4$, angesäuert mit Ameisensäure auf pH 3–4, gemessen nach 12 h Lagerung. ^1H -Entkopplung, $^2J_{\text{N,N}} = 5 \text{ Hz}$, 96 Inkremente, 16 Scans pro Inkrement. Man erkennt sehr gut, daß sich sehr viele Harnstoffeinheiten mit Methylolgruppen an einem Stickstoffzentrum und Methylenbrücken am anderen gebildet haben.

3.5.4.1 Verschiebungsmuster

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden systematische Änderungen der chemischen Verschiebungen der Kerne im Harnstoffmolekül in Abhängigkeit von der Anlagerung von Formaldehydeinheiten festgestellt. Diese Systematiken waren im ^{15}N -NMR-Spektrum am signifikantesten, traten aber auch im ^{13}C - und ^1H -Spektrum auf. Abbildung 36 demonstriert den Effekt anhand eines ^{15}N -Beispielspektrums ($\text{MV}_{\text{FA/U}} 4$, pH 7,5). Die direkte Addition einer Formaldehydeinheit führt am betreffenden Stickstoffzentrum zu einer Tieffeldverschiebung von ca. 24 ppm. Am nicht beteiligten Stickstoffzentrum beträgt diese Verschiebung lediglich 0,2–0,4 ppm. Eine Anlagerung einer zweiten Formaldehydeinheit an eine vorhandene Methylolgruppe führt beim direkt an die Methylolgruppe gebundenen Stickstoffzentrum zu einer Hochfeldverschiebung von ca. 6 ppm. Das nicht direkt beteiligte Stickstoffzentrum zeigt jedoch eine Tieffeldverschiebung von ca. 0,4 ppm. Im ^{13}C -Spektrum sind ähnliche Effekte für die Kohlenstoffzentren der Methylolgruppen zu beobachten. So führt die Addition einer zweiten Formaldehydeinheit an das verbliebene Amidproton zu einer Verschiebung der beiden Methylolgruppen um ca. 6 ppm hin zum tiefen Feld. Die Anlagerung einer zusätzlichen Formaldehydeinheit an eine vorhandene Methylolgruppe unter Bildung eines Hemiformals führt zu einer Verschiebung von ca. 4 ppm. Die Methylolgruppen am nicht beteiligten Stickstoffzentrum zeigen eine kaum meßbare Verschiebung von $<0,2$ ppm. Die Carbonylgruppe wird in Abhängigkeit von der Anzahl Methylolgruppen am Harnstoff zum hohen Feld hin verschoben. Relativ zum freien Harnstoff betragen die Verschiebungen -1,7, -1,5 und -0,5 ppm entsprechend MMU - K2, *sym*-DMU - K3 und TMU - K5. Ein Einfluß durch die Bildung von Hemiformalen ist für den Carbonylkohlenstoff nicht mehr erfaßbar. Im ^1H -Spektrum führt die Addition einer Formaldehydeinheit an eine NH_2 -Gruppe zu einer Tieffeldverschiebung des verbliebenen Amidprotons von ca. 1,3 ppm. Die nicht beteiligte NH_2 -Gruppe weist eine ebensolche Verschiebung von ca. 0,06 ppm auf. Die Anlagerung weiteren Formaldehyds an die Methylolgruppe unter Bildung von Hemiformalen führt zu einer Tieffeldverschiebung des verbliebenen Protons von ca. 0,075 ppm, die nicht beteiligte NH_2 -Gruppe verschiebt sich ebenfalls um 0,075 ppm. Die Anlagerung einer Formaldehydeinheit an einer noch freien NH_2 -Gruppe unter Bildung von *sym*-Dimethylolharnstoff führt zu einer Verschiebung von $<0,02$ ppm zum tiefen Feld hin. Addiert jedoch ein drittes Molekül Formaldehyd unter Bildung von Trimethylolharnstoff, so ist eine deutliche Tieffeldverschiebung von ca. 0,3 ppm zu verzeichnen. Vergleiche mit dem Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd lassen vermuten, daß die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung für diesen deutlichen Unterschied zu den übrigen Anlagerungen verantwortlich ist, denn diese relativ starke Verschiebung ist nur im ^1H -Spektrum zu beobachten (vgl. Abschnitt 1.4). Im ^{15}N -Spektrum zeigt dieselbe nicht beteiligte NHR-Gruppe beim Übergang vom Dimethylol- zum Trimethylolharnstoff relativ betrachtet nur eine sehr kleine Verschiebung. Die beobachteten Verschiebungen sind in Tabelle 15 nochmals zusammengefaßt. Die Zuordnung der Verschiebungsmuster

zu den exakten Strukturen findet sich in [168].

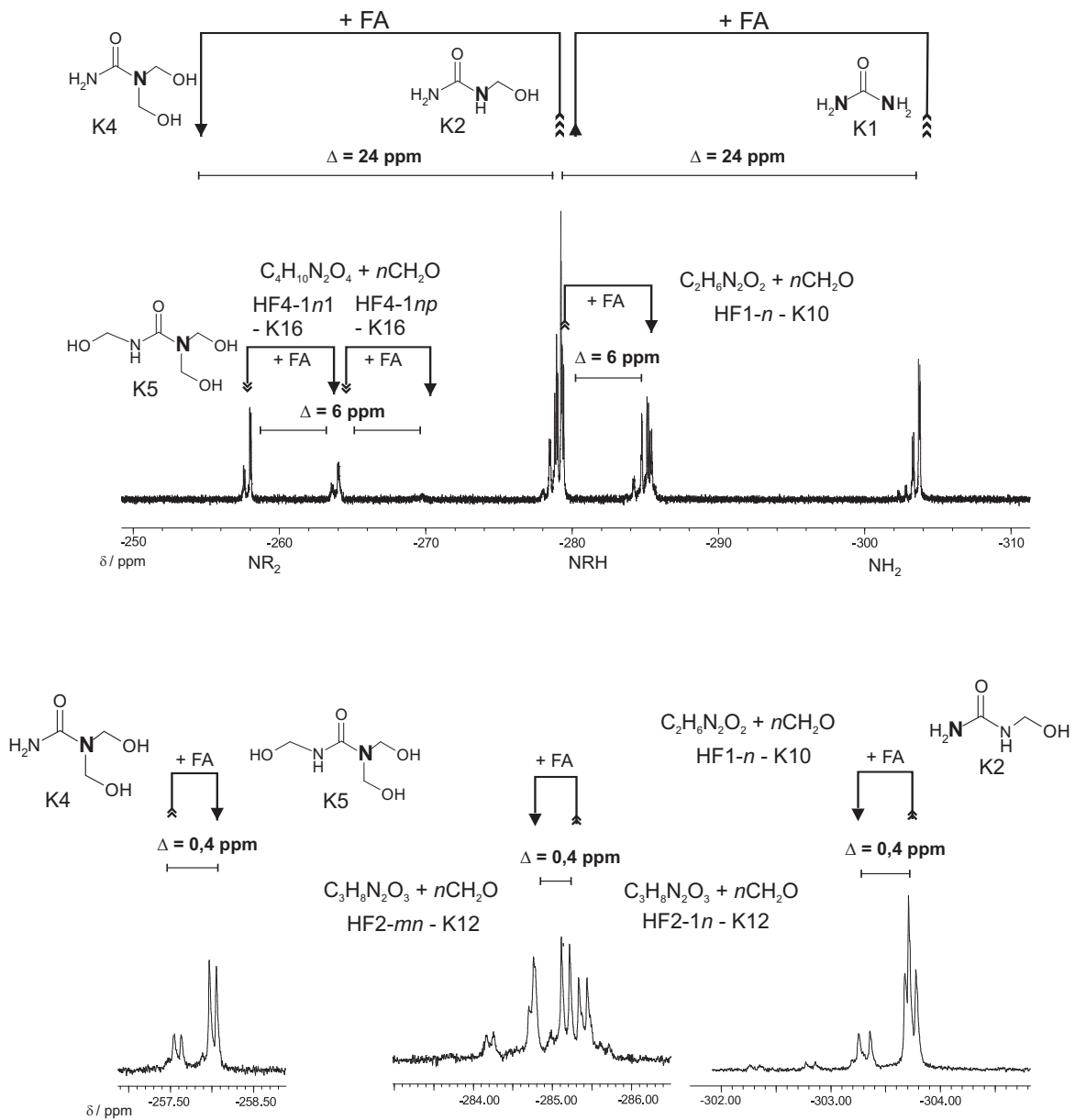


Abbildung 36: Änderungen der chemischen Verschiebung der Stickstoffzentren von Methyloharnstoffen in Abhängigkeit der Anlagerung von Formaledehydeinheiten ($\text{MV}_{\text{FA}/\text{U}}$ 4, pH 7,5).

Tabelle 15: Die bei der Anlagerung von Formaldehydeinheiten am Harnstoff auftretenden Feldverschiebungen, die in Abbildung 36 grafisch dargestellt sind. Die Bezeichnungen “direkt” und “indirekt” beziehen sich auf die beiden Stickstoffzentren des Harnstoffs - K1, wobei “direkt” das in die Anlagerungsreaktion einbezogene bzw. nächstliegende Zentrum kennzeichnet. Die exakten Strukturen der Hemiformale findet sich in [168].

Kern/Gruppe Verschiebung	^{15}N (direkt)	^{15}N (indirekt)	^{13}C (CH_2O)	^{13}C ($\text{C}=\text{O}$)	^1H (direkt)	^1H (indirekt)
	δ / ppm					
$\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}(\text{CH}_2\text{OH})$	+24	+0,2– 0,4	-	-1,7 / -1,5	+1,3	+0,06
$\text{NH}(\text{CH}_2\text{OH}) \rightarrow \text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	+24	+0,2– 0,4	+6	-0,5	-	+0,3
$\text{NH}(\text{CH}_2\text{OH}) \rightarrow \text{HF1-1}; \text{HF2-1n}$	-6	+0,4	+4	< 0,1	+0,075	+0,075
$\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2 \rightarrow \text{HF3-1n};$ HF4-1np	-6	+0,4	+4	< 0,1	-	n.b.
$\text{HF3-1n}; \text{HF4-1np} \rightarrow \text{HF3-mn};$ HF4-mnp	-6	+0,4	+4	< 0,1	-	n.b.
$\text{HF1-1}; \text{HF2-1n} \rightarrow \text{HF3-1n};$ HF4-1np	+24	+0,2– 0,4	+6	-0,5	-	+0,3

3.5.4.2 Literaturvergleich

Die Literatur bestätigt die Ergebnisse. Beim Vergleich der absoluten Werte für die chemischen Verschiebungen muss aufgrund unterschiedlicher experimenteller Bedingungen und Referenzierungsmethoden eine gewisse Variationsbreite toleriert werden. Demnach entsprechen die ^1H -NMR-Daten den Ergebnissen von Kambanis, Chiavarini und Tomita [81, 27, 172, 173]. Die ^{13}C -NMR-Daten entsprechen sowohl den älteren Ergebnissen von Tomita [171], als auch den neuesten Arbeiten auf diesem Gebiet von Christjanson [28] und Despres [39]. Einzig die von den genannten Autoren postulierte Existenz von Etherbrücken kann hier nicht bestätigt werden. ^{15}N -NMR-Daten in dieser Detailtiefe wurden bisher nicht veröffentlicht. Die Ergebnisse auf diesem Gebiet von Sibi [158] und Ebdon [46] konnten in dieser Arbeit jedoch reproduziert und vertieft werden.

3.5.5 Signalzuordnung auf Basis funktioneller Gruppen in Spektren auskondensierter Leimharze

Wie in Kapitel 1.5 erwähnt, wurden zum Verständnis des Kondensationsprozesses UF-Leimharze nach Standardverfahren [44] synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Vorschriften werden im Abschnitt A.5 näher beschrieben. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Kondensate und der damit einhergehenden großen Komplexität der Spektren konnte keine komponentengenaue Signalzuordnung mehr erfolgen. Die beobachteten Signale sind sehr breit, zudem liegt eine große Vielfalt an Komponenten vor. Es kam daher ein Ansatz auf Basis einer Analyse der funktioneller Gruppen zum Einsatz, der im folgenden anhand von Beispielspektren näher erläutert wird.

Anhand der in Abschnitt 3.5 beschriebenen, semiquantitativen Untersuchungen ist während des Methylierungsschritts eine weitgehend vollständige Signalzuordnung der NMR-Spektren aller drei untersuchten Kerne möglich. Für eine quantitative Abschätzungen kann die Virtuelle Referenz verwendet, die in Abschnitt 2.1.1 beschrieben wird. In Tabelle 16 werden die vorkommenden funktionellen Gruppen jeweils den Einzelkomponenten gegenübergestellt, die diese Gruppen enthalten. Die Gruppeneinteilung wird so gewählt, daß keine überlappenden Signale ausgewertet werden müssen. Es werden sechs Gruppen definiert. Diese variieren zunächst bezüglich des Substitutionsgrads der NH_2 -Gruppe und dann bezüglich der Art der Substituenten. Dabei wird unterschieden zwischen einfachen Methyloolgruppen CH_2OH , sowie von einfachen Methyloolgruppen abgeleitete Methylengruppen. Das können Hemiformale, Methylenbrücken sowie Etherbrücken sein. Die bei den Gruppen angegebenen Komponenten zeigen zwar Resonanzen im jeweils ausgewerteten Verschiebungsbereich. Jedoch müssen unter den jeweils betrachteten Bedingungen *nicht alle* angegebenen Komponenten präsent sein und zu den beobachteten Signalflächen beitragen. Die verwendeten Platzhalter A, R, X und Y werden in der Tabellenbeschreibung im Detail erläutert. A steht für den übrigen Teil des Harnstoffmoleküls. R entspricht einer einfachen Methyloolgruppe. X und Y stehen für

weitere Gruppen, über deren genaue Struktur keine Aussagen getroffen werden können. X und Y können gleich oder verschieden sein. Die Abbildungen 37, 38 und 39 zeigen repräsentative ^1H -, ^{15}N - und ^{13}C -NMR-Spektren kondensierter Leimharze.

Tabelle 16: Zuordnung von funktionellen Gruppen zu den Einzelkomponenten (A = Harnstoffrest $\text{C}=\text{ONH}_2$; R = Methylolgruppe CH_2OH ; X = OCH_2 -, NHA, NRA; Y = OH, OCH_2 -, NHA, NRA).

Gruppenname	Strukturformel	Enthaltene Einzelkomponenten (in Klammern Anzahl Stickstoffzentren pro Gruppe)
NH_2		U - K1(2), MMU - K2 (1), <i>a</i> -DMU - K4 (1), HF1 - K10 (1), MDU - K20 (2), K21 (1), K22 (2), K24 (1), K25 (1)
NHR		MMU - K1 (1), DMU - K3 (2), TMU - K5 (1), HF4- <i>m1p</i> - K16 (1)
NR_2		<i>a</i> -DMU - K4 (1), TMU - K5 (1)
NHCH_2X		HF1 - K10 (1), HF2 - K12 (2), HF4- <i>mnp</i> - K16 (1), sekundäre Stickstoffzentren an Methylenbrücken: MDUs - K20, 21, 23, 24, 26, 28 (je 2) - K22, K25, K27, K29 (je 1)
NRCH_2X		HF4- <i>1np</i> - K16 (1), MDUs - tertiäre Stickstoffzentren an Methylenbrücken mit freier Methylolgruppe: K22, K25, K27, K29 (je 1)
$\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{XY}$		HF3- <i>mn</i> -K14 (1), HF4- <i>mnp</i> - K16 (1), MDUs - tertiäre Stickstoffzentren an Methylenbrücken mit gebundenen Methylolgruppen (nicht katalogisiert)

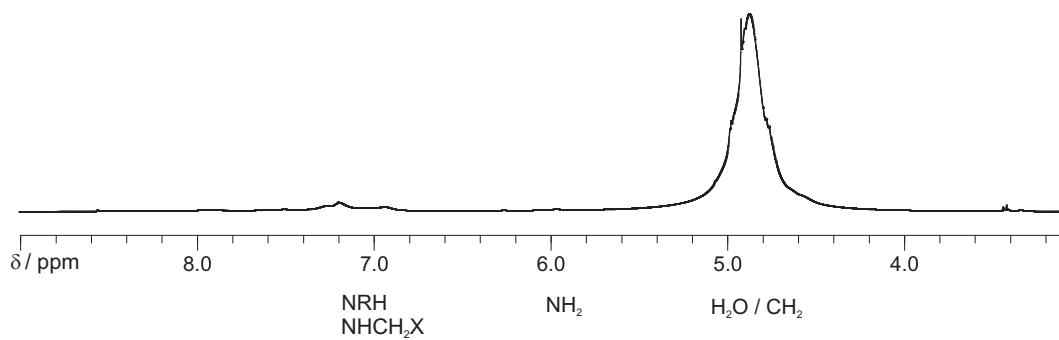


Abbildung 37: ^1H -NMR-Spektrum eines UF-Leimharzes auf Basis von technischem (^{14}N -) Harnstoff.

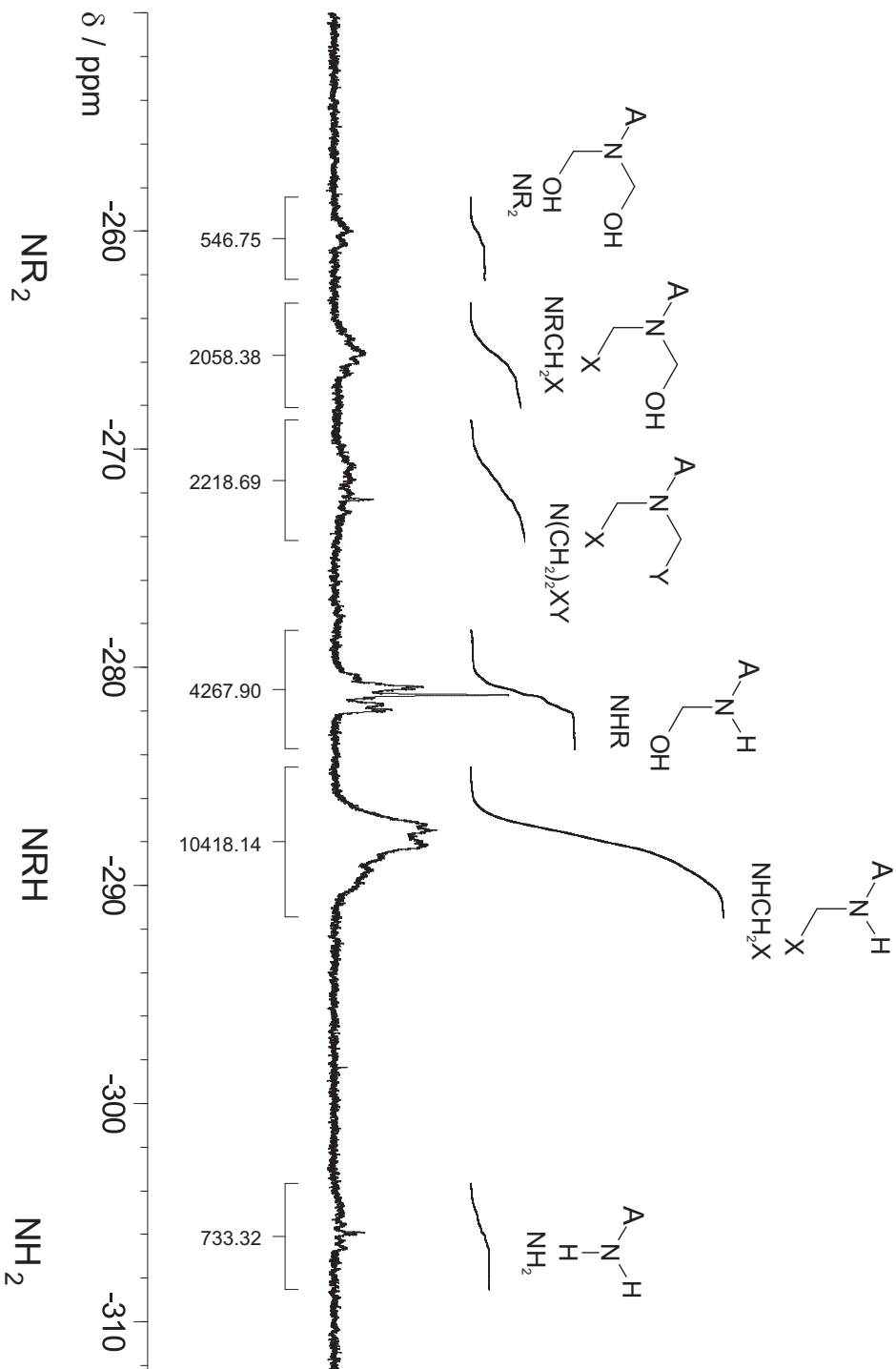


Abbildung 38: ^{15}N -NMR-Spektrum eines UF-Leimharzes auf Basis von ^{15}N -angereicherterem Harnstoff (Vollband-Protonenkopplung).

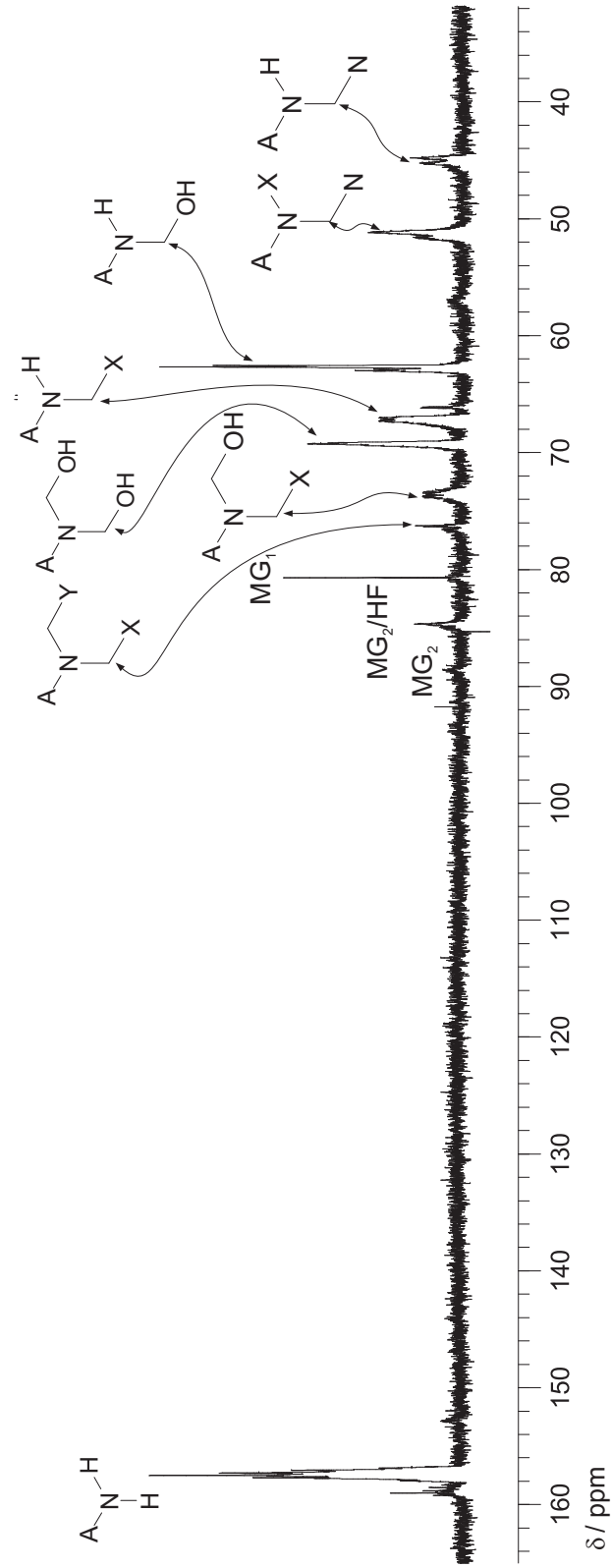


Abbildung 39: ^{13}C -NMR-Spektrum eines UF-Leimharzes auf Basis von ^{15}N -Harnstoff.

3.6 Gleichgewichtsmessungen am System 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd

Vor Beginn der reaktionskinetischen Untersuchungen am Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd wurden statische Gleichgewichtsmessungen als Vorversuche durchgeführt.

3.6.1 Durchführung

Alle Versuche wurden bei Umgebungstemperatur und pH 8,5 durchgeführt. Zunächst wurde wäßrige Formaldehydlösung der Konzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Dann wurde 1,3-Dimethylharnstoff - K60 entsprechend Tabelle 17 zudosiert und diese bei Umgebungstemperatur 48 h gerührt. Proben dieser Lösungen wurden anschließend im 5 mm Probenröhrchen NMR-spektroskopisch vermessen. Es wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen.

Tabelle 17: Eingesetzte Stoffmengen Formaldehyd - K80 und 1,3-Dimethylharnstoff - K60. Die Konzentration der wäßrigen Formaldehydlösung beträgt $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g.

$MV_{\text{FA/DM-U}}$	$n_{\text{FA/mol}}$	$n_{\text{DM-U/mol}}$
0,5	0,5	1
1	1	1
2	1	0,5
4	1	0,25
8	1	0,125
16	1	0,0625

3.6.2 Ergebnisse

Zur Auswertung wurden jeweils im ^1H -NMR-Spektrum die Harnstoffkomponenten direkt anhand der Signale der Amidgruppen quantifiziert und auf die Einwaagemenge 1,3-Dimethylharnstoff normiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden jeweils die Formaldehydkomponenten anhand der Methylengruppen quantifiziert und auf die Einwaagemenge pauschalen Formaldehyds normiert. Die quasi-Gleichgewichtszusammensetzungen sind in den Abbildungen 40 und 41 dargestellt. Die numerischen Werte finden sich in Tabelle 18. Die Anteile der Kondensationsprodukte K63 und K64 sind aufgrund der sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit als Momentaufnahme zu verstehen, denn nach 48 h ist Gleichgewichtseinstellung dieser Reaktionen noch nicht abgeschlossen.

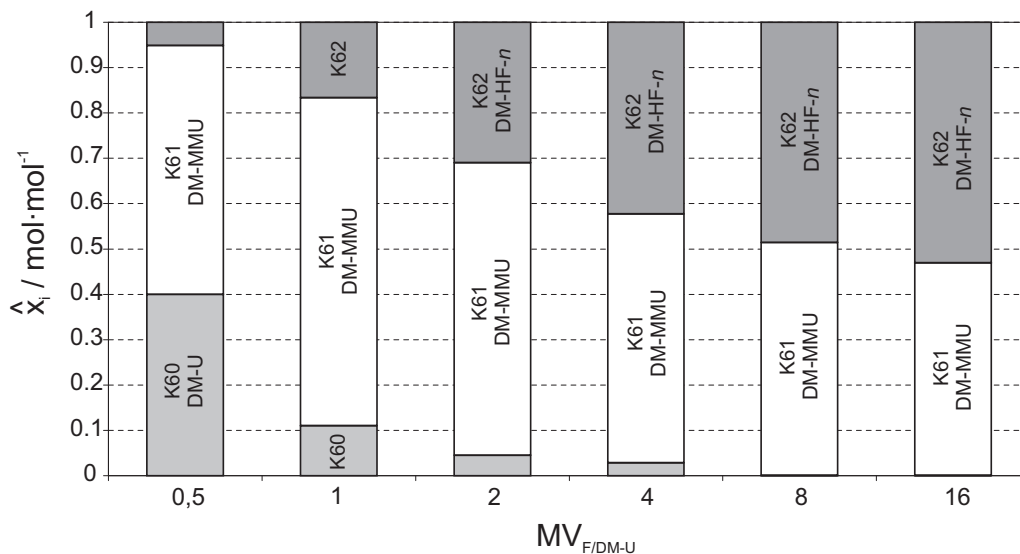


Abbildung 40: Zusammensetzung der nach Tabelle 17 hergestellten Lösungen von 1,3-Dimethylharnstoff in wässriger Formaldehydlösung nach 48 h ($\tilde{x}_{FA}^m = 0,3 \text{ g/g}$). Ermittelt durch Analyse der Harnstoffkomponenten anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

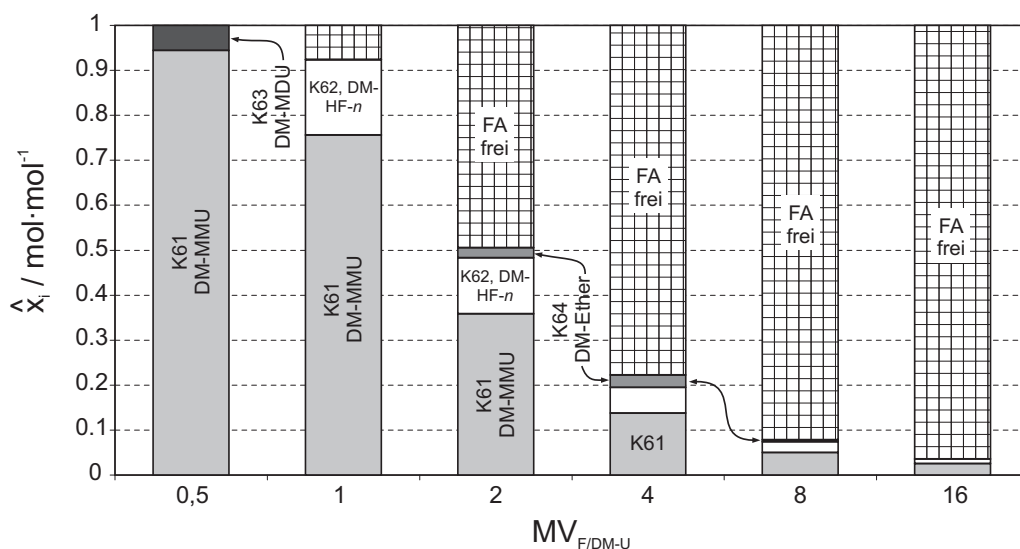


Abbildung 41: Zusammensetzung der nach Tabelle 17 hergestellten Lösungen von 1,3-Dimethylharnstoff - K60 in wässriger Formaldehydlösung nach 48 h ($\tilde{x}_{FA}^m = 0,3 \text{ g/g}$). Ermittelt durch Analyse der Formaldehydkomponenten anhand der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren.

Tabelle 18: Zusammensetzung der nach Tabelle 17 hergestellten Lösungen von 1,3-Dimethylharnstoff - K60 in wäßriger Formaldehydlösung nach 48 h ($\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}} = 0,3 \text{ g/g}$). Ermittelt durch Analyse der Harnstoff- bzw. Formaldehydkomponenten anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

$\text{MV}_{\text{FA}}/\text{DM-U}$	DM-U - K60	DM-MMU - K61	DM-HF- <i>n</i> - K62	DM-MDU - K63	DM-Ether - K64	nicht umgesetzter FA
$\hat{x}_i / \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ (aus ^1H -NMR)						
0,5	0,38	0,521	0,049	-	-	-
1	0,11	0,721	0,166	-	-	-
2	0,045	0,645	0,31	-	-	-
4	0,028	0,549	0,423	-	-	-
8	0,001	0,513	0,486	-	-	-
16	0,001	0,468	0,53	-	-	-
$\tilde{x}_i / \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ (aus ^{13}C -NMR)						
0,5	-	0,943	0	0,056	0	0
1	-	0,757	0,167	0	0,001	0,076
2	-	0,311	0,108	0	0,020	0,429
4	-	0,113	0,047	0	0,022	0,638
8	-	0,049	0,023	0	0,004	0,898
16	-	0,025	0,010	0	0	0,955

3.7 Reaktionskinetische Messungen

3.7.1 Allgemeines zu den reaktionskinetischen Messungen

Die Abhängigkeit der Reaktionskinetiken der Einzelkomponenten von den Prozeßparametern Temperatur, pH-Wert und Molverhältnis $MV_{FA/U}$ soll durch Variation einzelner Parameter ermittelt werden. Die mögliche Variationsbandbreite unterliegt dabei den im Folgenden erläuterten Einschränkungen. Wie in Abschnitt 1.3 bereits angesprochen stellt die Nachstellung der technisch relevanten Reaktionsbedingungen sehr hohe experimentelle Anforderungen:

1. Bei Temperaturen ab ca. 80° C sind die Methylierungsreaktionen sehr schnell. Bezogen auf die Methylol- und Dimethylolharnstoffe (K2, K3, K4) ist bereits nach weniger als 20 min ein quasi-Gleichgewichtszustand erreicht. Dieser ist nicht stabil, da die genannten Komponenten umgehend durch weitere Methylierungsreaktionen und Kondensation abgebaut werden, weshalb hier keine Gleichgewichtszusammensetzungen bestimmt werden konnten. Es dauert mit dem verwendeten Versuchsaufbau ca. 5 min, um die Meßzelle vollständig mit Reaktionsmischung zu füllen (vgl. 2.1.2). Dadurch wird bei hohen Temperaturen eventuell nur der letzte Teil der Reaktionskinetik vor der quasi-Gleichgewichtseinstellung erfaßt, wodurch der relative Fehler zunimmt.
2. Bei Verwendung von technischen Formaldehydlösungen mit einer Konzentration \tilde{x}_{FA}^m von 0,5 g/g führen nicht beheizte Teile der Probenleitungen zum Ausfall festen Paraformaldehyds (vgl. 2.3.2), und damit zum Abbruch des Versuchs durch Leitungsverstopfung.
3. Die Reaktionsprodukte sind i. A. schwerer löslich als die Ausgangsstoffe, so daß es im Reaktionsverlauf zu Feststoffausfall kommen kann, die die Probenleitungen verstopfen und eine Fortsetzung der Messung unmöglich machen. Deren Auftreten ist dabei abhängig von Reaktionstemperatur (Löslichkeit), pH-Wert (Produktspektrum) und Molverhältnis $MV_{FA/U}$ (u. a. bedingt durch Wassermenge).
4. Änderungen von Konzentrationen, pH-Werten und Temperaturen während einer Messung können zu starken temporären Signalverbreiterungen und -verzerrungen führen, bedingt durch temporäre Inhomogenitäten im Magnetfeld. Die betroffenen Messungen sind dann oft nicht mehr auswertbar.
5. Eine große Vielfalt an unterschiedlichen Produkten erschwert die quantitative Auswertung der Spektren durch Überlagerung von Signalen sehr stark (vgl. 3.4.2). Diese Vielfalt entsteht vor allem durch Kondensationsprozesse. pH-Werte < 7,0 begünstigen diese und führen daher zu komplexeren Spektren, die die Auswertung stark erschweren.
6. Eine physikalisch sinnvolle, reaktionskinetische Messung setzt die Konstanzhaltung sämtlicher Prozeßparameter voraus. Die Nachstellung des industriell relevan-

ten Wechsels des pH-Werts zwischen Methylierungs- und Kondensationsschritt macht eine reaktionskinetische Auswertung unmöglich.

7. Hohe Temperaturen und hohe pH-Werte führen zu sehr starker Verbreiterung der zur Auswertung verwendeten Signale der Amidprotonen. Temperaturen $> 80^\circ\text{C}$, pH-Werte $> 8,5$, sowie niedrige Stoffkonzentrationen führen zu nicht mehr auswertbaren Spektren. Dies ist bedingt durch die Beschleunigung der Austauschkinetik zwischen den Amidprotonen und dem Lösemittel Wasser. Diese wurde im Detail von Yavari an Alkyl-Harnstoffen untersucht [181].

Die Herausforderungen der ersten beiden Punkte sind durch den experimentellen Aufbau und die Versuchsdurchführung bedingt (vgl. Abschnitt 3.1.1) und lassen sich durch deren Optimierung beheben. Punkt 2 wird durch eine vollständige Beheizung sämtlicher Teile des Probenkreislaufs oder durch Verwendung von wäßriger Formaldehydlösung niedrigerer Konzentration begegnet (hier $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g statt 0,5 g/g). Entsprechend Punkt 4 werden sämtliche Prozeßparameter über den Beobachtungszeitraum unbedingt konstant gehalten. Im Fall des Modellsystems 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd traten die in den Punkten 3 und 5 genannten Probleme nicht auf, weshalb an diesem System Einzelphänomene untersucht werden.

Die Ermittlung von reaktionskinetischen Parametern setzt entsprechend Punkt 6 voraus, daß alle anderen Prozeßparameter konstant gehalten werden, denn die zu erfassenden Größen sind Funktionen dieser Parameter. Daher ist die Implementierung eines pH-Sprungs in das kinetische Experiment (wie im industriellen Prozeß) nur dann möglich, wenn die Abhängigkeit der reaktionskinetischen Größen vom pH-Wert im Vorfeld bekannt ist. Andernfalls ist eine Auswertung nicht möglich. Die in Punkt 7 angesprochene Signalverbreiterung stellte das größte Hindernis bei der Untersuchung im industriell relevanten Temperatur- und pH-Bereich dar. Denn unter den genannten Bedingungen fallen alle Signale zu einer sehr breiten Resonanz zusammen. Eine Gauss-Lorenz-Anpassung (vgl. 2.1.1.3) ist so nicht mehr möglich. Die Verbreiterung ist zwar auch bei niedrigeren Temperaturen und pH-Werten zu beobachten, jedoch ist eine Auswertung aufgrund der noch vorhandenen Signaltrennung noch möglich. Bei der Versuchsplanung wird daher eine Temperatur von 80°C und ein pH-Wert von 8,0 als Obergrenze akzeptiert. Zur Vermeidung von Feststoffausfall wird eine untere Temperaturgrenze von 30°C bzw. 50°C (Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g bzw. 0,5 g/g) und ein minimaler pH-Wert von 6,0 angenommen. Diese Variationsintervalle berühren den industriell relevanten Bereich, schließen ihn jedoch nicht vollständig ein. Daher wird für eine spätere praktische Anwendung die Extrapolierbarkeit der Parameter in den nicht erfassbaren Bereich angenommen werden.

3.7.2 Allgemeine Versuchsdurchführung

Eine ausführliche Beschreibung des Ablaufs einer reaktionskinetischen Untersuchung mit Hilfe der On-line-NMR-Spektroskopie findet sich im Anhang im Abschnitt A.7.

Dauer der Messung, Anzahl und Art der aufgenommenen Spektren Die Dauer der Messungen beträgt abhängig von den Reaktionsbedingungen 1–12 h. Innerhalb dieses Zeitraums wurden 40–70 ^1H -NMR-Spektren aufgenommen, wobei die Dichte der Messungen vom Beginn zum Ende des Versuchs hin abnimmt, um dem exponentiellen Abfall der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit gerecht zu werden. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Messungen beträgt dabei ca. 10 s, der längste ca. 30 min. Die genauen Zeitpunkte der Messungen können willkürlich verteilt werden, da die Auswertung mit einer beliebigen Verteilung der Meßpunkte möglich ist. Spektren, die weniger als 5 min nach Reaktionsbeginn aufgenommen werden, dienen Kontrollzwecken und werden für die Auswertung verworfen. In der Praxis werden vorbereitete Meßprogramme mit verschiedenen langer Gesamtmeßzeit als “Makros” mit Hilfe der Software des NMR-Hostrechners vorbereitet¹, mit denen das Spektrometer bei Bedarf in kurzer Zeit auf die Messung vorbereitet werden kann. Die Gesamtmeßzeit wird dabei nach der zu erwartenden Zeit für die Gleichgewichtseinstellung gewählt, die aus Erfahrungen mit Vorversuchen bekannt ist. Ist nach Abschluß des reaktionskinetischen Meßprogramms die Reaktionsmischung noch homogen, so werden weitere qualitative NMR-Experimente durchgeführt. Bei beiden Reaktionssystemen werden eindimensionale ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen, um weitere qualitative Informationen über die enthaltenen Komponenten zu erhalten. Die Akquisitionsdauer hängt dabei davon ab, wie lange die Reaktionsmischung homogen bleibt. Im Fall des Systems Harnstoff-Formaldehyd wird vor Aufnahme des Kohlenstoffspektrums ein zweidimensionales ^1H - $\{^{15}\text{N}\}$ -gHSQC-Spektrum aufgenommen, mit dessen Hilfe die qualitative Zusammensetzung der Signale im ^1H -Spektrum anhand der Verschiebungen im ^{15}N -Spektrum analysiert werden kann. Eine qualitativ zufriedenstellende Messung ist dabei *ohne* Verwendung isopenangereicherter Harnstoffs in weniger als 10 min unter Beibehaltung des Durchflußbetriebs möglich (vgl. 51).

Korrekturen, Export und Integration der Spektren Nach Abschluß eines reaktionskinetischen Experiments liegt ein Satz von ^1H -NMR-Spektren vor (vgl. Abbildung 47, Abschnitt 3.7.5.2). Man erkennt, daß sich die auszuwertenden Signale teilweise überlappen. Nach Phasenkorrektur und der Korrektur der Basislinie (vgl. 2.1.1) werden die auszuwertenden Spektren aus der Akquisitionsoftware exportiert und der Gauss-Lorenz-Integration unterworfen. Aufgrund des hohen Zeitaufwandes für diesen manuellen Arbeitsschritt, der in der Größenordnung von Stunden für ein Einzelspektrum liegen

¹Es wird der Parameter *pad* genutzt, um einen zweidimensionalen Parametervektor (*array*) zu definieren, mit dessen Hilfe eine Anzahl Spektren zu definierten Zeitpunkten automatisch aufgenommen werden.

kann, werden meist nur etwa 15–20 der vorhandenen Spektren ausgewertet. Dabei wird darauf geachtet, daß der Bereich mit der höchsten, absoluten Reaktionsgeschwindigkeit ($\frac{dn}{dt}$ groß) mit möglichst vielen Spektren abgedeckt wird. Nach der Integration wird ein Satz quantitativer Rohdaten erhalten, die zunächst nur Peakflächenverhältnisse darstellen. Erst mit Hilfe der qualitativen Informationen aus den Vorarbeiten zur Signalzuordnung (vgl. Abbildung 19 im Abschnitt 3.2) können diese ausgewertet werden. Mit diesem Wissen können die Peakflächenverhältnisse entsprechend der allgemeinen Beschreibung in Abschnitt 2.3.5 in Stoffmengenanteile übersetzt werden, indem die Daten um stöchiometrische Faktoren korrigiert und auf die Gesamtstoffmenge normiert werden. Details dazu finden sich bei den betreffenden Stoffsystemen (vgl. 3.7.3.3 und 3.7.5.2).

3.7.3 Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd

3.7.3.1 Durchführung

In Tabelle 19 sind die durchgeführten, reaktionkinetischen Versuche dargestellt. Die Auswahl der Versuchsbedingungen basiert auf den in Abschnitt 3.7 gemachten Überlegungen. Bei zwei pH-Werten wurde das Molverhältnis $MV_{\text{FA/DM-U}}$ (Formaldehyd–1,3-Dimethylharnstoff) vom Basiswert 2 ausgehend jeweils halbiert und verdoppelt. Diese Punkte wurden bei vier verschiedenen Temperaturen vermessen. Zusätzlich wurde bei einer Temperatur von 40° C und dem Basismolverhältnis $MV_{\text{FA/DM-U}}$ 2 der pH-Wert um zwei weitere Einheiten nach unten und um drei halbe Einheiten nach oben variiert. In Tabelle 20 sind die für die Versuche eingesetzten Stoffmengen aufgeführt. Die Durchführung erfolgte wie in Abschnitt 3.7.2 beschrieben.

Tabelle 19: Übersicht über die durchgeführten, reaktionskinetischen Messungen am System 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd.

Nr.	MV _{FA/DM-U}	T / °C	pH	Nr.	MV _{FA/DM-U}	T / °C	pH	Nr.	MV _{FA/DM-U}	T / °C	pH
M1	1	30	7	M13	1	30	8	M25	2	40	5
M2	1	40	7	M14	1	40	8	M26	2	40	6
M3	1	50	7	M15	1	50	8	M27	2	40	8,5
M4	1	60	7	M16	1	60	8	M28	2	40	9
M5	2	30	7	M17	2	30	8	M29	2	40	9,5
M6	2	40	7	M18	2	40	8				
M7	2	50	7	M19	2	50	8				
M8	2	60	7	M20	2	60	8				
M9	4	30	7	M21	4	30	8				
M10	4	40	7	M22	4	40	8				
M11	4	50	7	M23	4	50	8				
M12	4	60	7	M24	4	60	8				

Tabelle 20: Bei den reaktionskinetischen Messungen am System 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd eingesetzte Stoffmengen Formaldehyd - K80 und 1,3-Dimethylharnstoff - K60. Die Konzentration \hat{x}_{FA}^m der wässrigen Formaldehydlösung beträgt 0,3 g/g.

MV _{FA/DM-U}	n_{FA}/mol	$n_{\text{DM-U}}/\text{mol}$
1	1	1
2	1	0,5
4	1	0,25
1–4	0,1 g DSS - K114	

3.7.3.2 Wasserunterdrückung

Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurden Pulstechniken zur Unterdrückung des (besonders bei hohen Molverhältnissen $MV_{FA/U}$) großen Wassersignals getestet. Dabei kamen sowohl die WET-Sequenz¹, als auch die WATERGATE-Sequenz² zum Einsatz. Beide basieren auf der gezielten Anregung von Spins mit Hilfe von selektiven Pulsen (*Shaped Pulses*). Mit Hilfe von Gradientenpulsen wird die Phasenkohärenz der unerwünschten Spins zerstört, so daß diese am darauf folgenden Anregungs-Akquisitionsprozeß nicht mehr teilnehmen können. Beide Techniken unterdrücken das Wassersignal zuverlässig und selektiv. Benachbarte Signale werden hier nicht meßbar beeinflusst, vorausgesetzt es besteht ein Mindestabstand von ca. 75 Hz zum Wassersignal. Signale, die direkt in einer der Flanken des Wassersignals lagen, können nicht zuverlässig quantifiziert werden [116]. Bei Temperaturen $\geq 40^\circ\text{C}$ führt jedoch die zunehmend schnellere Austauschkinetik der Protonen zwischen Wasser und den zur Auswertung verwendeten Amidprotonen der Harnstoffverbindungen zusammen mit der relativ langen Pulssequenz dazu, daß die Signale der Amidprotonen ebenfalls unterdrückt werden. Daher wurde in dieser Arbeit keine Wasserunterdrückung eingesetzt.

3.7.3.3 Auswertung

Die Abbildung 42 zeigt einen typischen Reaktionsverlauf. Nach der Phasen- und Basislinienkorrektur werden ausgewählte Spektren der Gauss-Lorenz-Integration unterzogen. Der erhaltene Satz von Signalfächenverhältnissen wird nach der in Abschnitt 2.3.5 beschriebenen Methode mit Hilfe der jeweils bekannten Einwaagestoffmenge 1,3-Dimethylharnstoff in quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i umgerechnet. Dabei werden die in Tabelle 21 aufgeführten Korrekturfaktoren für die Einzelkomponenten eingesetzt. Eine Angabe der absoluten, im Reaktor enthaltenen Stoffmengen ist mit Gleichung (39) ebenfalls möglich.

Tabelle 21: Die Anzahl identischer funktioneller Gruppen $NHCH_3$, die stöchiometrischen Korrekturfaktoren $z_{i,NH}$, die Anzahl der Harnstoffeinheiten g_i und der Formaldehydeinheiten f_i der im System 1,3-Dimethylharnstoff - Formaldehyd vorkommenden Komponenten.

Komponente		$NHCH_3$	$z_{i,NH}$	g_i	f_i
DM-U	K60	2	2	1	0
DM-MMU	K61	1	1	1	1
DM-HF- n	K62	1	1	1	≈ 2
DM-MDU	K63	2	2	2	1

¹Water Eliminated through Transverse Gradients [161]

²WATER suppression by GrADient-Tailored Excitation [150]

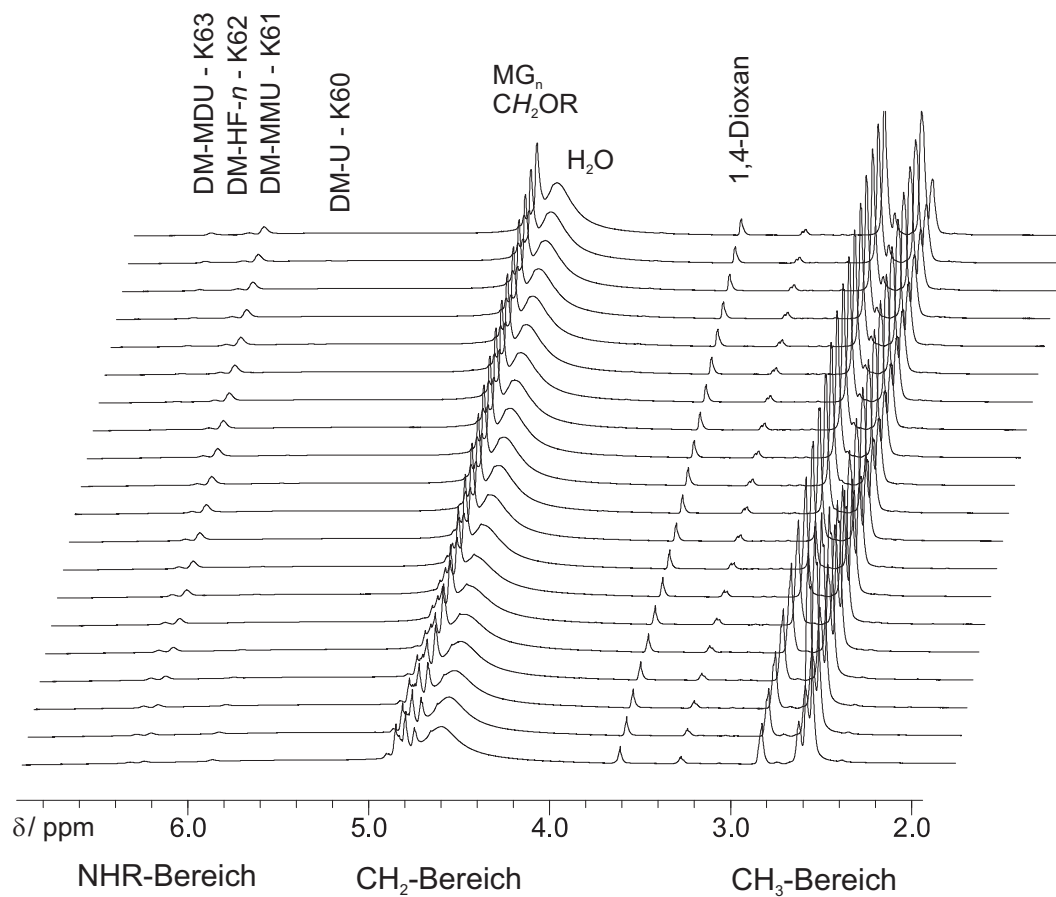


Abbildung 42: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des reaktionskinetischen Experiments M15. System 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd. $MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} = 1$, 50°C , pH 8. Dargestellt ist der Verlauf der Reaktion über 6 h.

3.7.3.4 Ergebnisse

In Abbildung 43 sind als repräsentative Beispiele die quantitativen Auswertungen der Versuche M15, M19 und M23 dargestellt. Die Versuche wurden bei 50° C, pH 8,0 und drei verschiedenen $MV_{FA/DM-U}$ durchgeführt. Abbildung 44 zeigt die Versuche M3, M7 und M11 bei gleichen $MV_{FA/DM-U}$ und Temperaturen, jedoch bei pH 7,0. Im Fall von M15 wurden 17 Einzelspektren im Zeitraum zwischen 257 s und 28537 s nach Reaktionsbeginn integriert. Die Datentabellen der Experimente, sowie die Diagramme aller übrigen in Tabelle 19 aufgeführten Versuche finden sich im Anhang B.1.

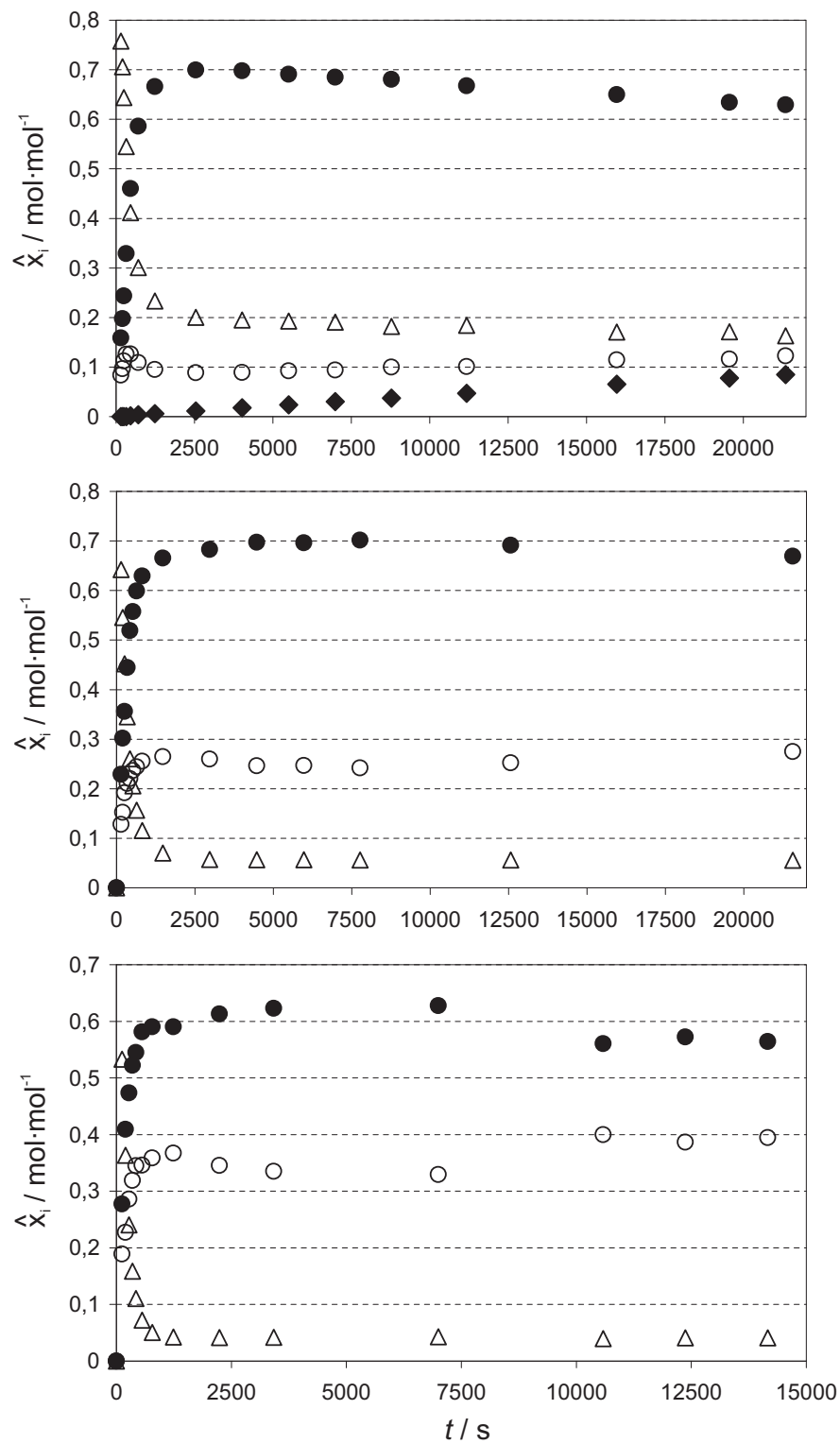


Abbildung 43: Experimentell ermittelte Stoffmengenanteile \hat{x}_i der reaktionskinetischen Versuche mit 1,3-Dimethylharnstoff, *oben* M15 ($MV_{\text{FA/DM-U}} 1$, 50°C , $\text{pH } 8,0$), *mitte* M19 ($MV_{\text{FA/DM-U}} 2$, 50°C , $\text{pH } 8,0$), *unten* M23 ($MV_{\text{FA/DM-U}} 4$, 50°C , $\text{pH } 8,0$). Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63.

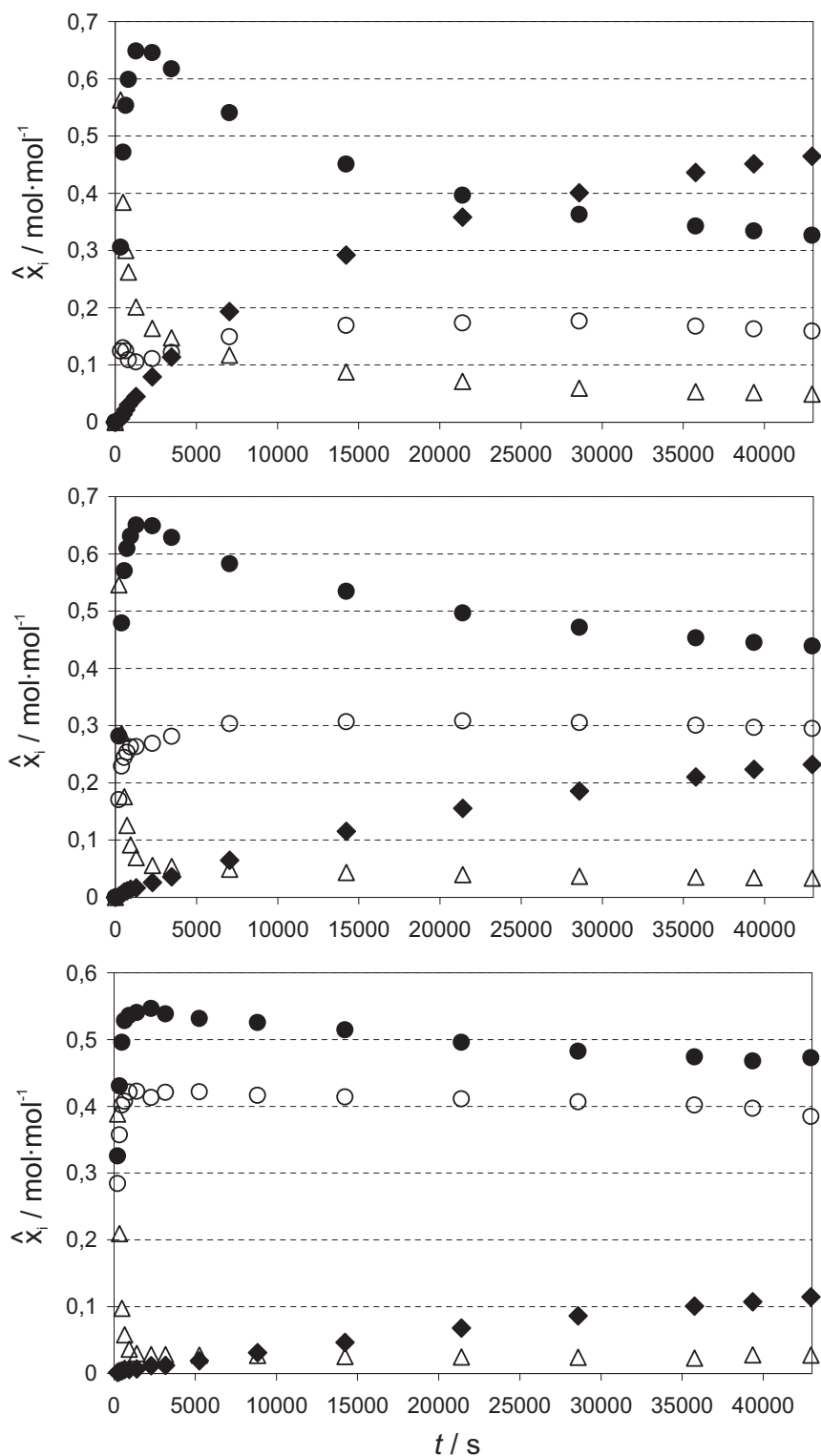


Abbildung 44: Experimentell ermittelte Stoffmengenanteile \hat{x}_i der reaktionskinetischen Versuche mit 1,3-Dimethylharnstoff: *Oben* M3 ($MV_{\text{FA/DM-U}} 1$, 50°C , $\text{pH } 7.0$), *mitte* M7 ($MV_{\text{FA/DM-U}} 2$, 50°C , $\text{pH } 7.0$), *unten* M11 ($MV_{\text{FA/DM-U}} 4$, 50°C , $\text{pH } 7.0$). Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63.

3.7.3.5 Diskussion

Am Beispiel M15 ist das Erreichen eines quasi-Gleichgewichtszustandes für die Methylierungsreaktion R20 (vgl. 2.3.3.2) nach ca. 2500 s sehr gut erkennbar. Bedingt durch die langsam ablaufende Kondensationsreaktion R22 ist dieser Gleichgewichtszustand jedoch nicht stabil, was am langsamen, quasi-linearen Anstieg des Kondensationsprodukts DM-MDU - K63 gut erkennbar ist. Die Versuche bei pH 7,0 weisen diesen Effekt noch deutlicher auf. Die Kondensationsreaktion zeigt klar eine Geschwindigkeitszunahme hin zu niedrigen pH-Werten. Zudem ist erkennbar, daß ein kleines Molverhältnis $MV_{FA/DM-U}$ die Kondensationsreaktion ebenfalls beschleunigt. Dies ist mit der verfügbaren Menge an nicht umgesetztem Harnstoff erklärbar, der für die Kondensation als Reaktionspartner zur Verfügung stehen muss. Die auf Reaktion R21 basierende Hemiformalbildung befindet sich im Vergleich zu den beiden genannten Reaktionen zu jeder Zeit des Reaktionsverlaufs im Gleichgewicht. Klar erkennbar ist auch die Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen Methylolharnstoff und Hemiformal vom Molverhältnis $MV_{FA/DM-U}$. Für alle Experimente kann auf Basis der Stoffbilanzen nach Gleichungen (44) und (45) die Menge an gebundenem und pauschaalem, freien Formaldehyd abgeschätzt werden. Der größte Anteil an Hemiformal liegt kurz nach Reaktionsstart vor. Dieser geht nach Erreichen eines Maximums wieder zurück, um dann proportional mit der Kondensationsreaktion wieder anzusteigen. Das anfängliche Maximum läßt sich durch das Verhältnis zwischen bereits gebildetem Methylolharnstoff K61 und freiem Formaldehyd nach

$$K_{R21}^* = \frac{x_{DM-HF-n,K62}}{x_{DM-MMU,K61} \cdot x_{FA,K80}} \quad (47)$$

erklären. Zu Beginn ist nur sehr wenig Methylolharnstoff K61 vorhanden, dem eine große Menge noch nicht umgesetzten Formaldehyds entgegensteht. Dadurch ist der Anteil an Hemiformal zu Beginn der Reaktion am größten. Später werden dem Gleichgewicht durch die Kondensationsreaktion, die aufgrund ihrer niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit als quasi-irreversibel angesehen werden kann, Harnstoff und Formaldehyd entzogen. (Der Gleichgewichtszustand für die Kondensationsreaktion R22 wurde bei keinem der Experimente erreicht.) Das Kondensationsprodukt DM-MDU - K62 setzt sich aus zwei Einheiten 1,3-Dimethylharnstoff und einer Einheit Formaldehyd zusammen. Dadurch nimmt mit fortschreitender Kondensation das Verhältnis zwischen verbleibendem Methylolharnstoff und unreaktiertem Formaldehyd ab, wodurch entsprechend Gleichung (47) mehr Hemiformal entsteht. Man erkennt diesen Sachverhalt auch daran, daß parallel zur Kondensation der Anteil an DM-MMU stärker abnimmt als der Anteil des Produkts DM-MDU ansteigt. Die Abnahme des Reaktionspartners DM-U entspricht dabei der Menge gebildeten Produkts. Aufgrund der rein bilanziellen Betrachtungsweise könnte dieser Effekt jedoch auch mit der Bildung der Etherverbindung K63 nach Reaktion R23 aus zwei Molekülen DM-MMU erklärt werden (vgl. Exkurs zu den Etherbrücken, Abschnitt 3.8). Auf Basis der durchgeführten Messungen und unter Verwendung der

rechnerisch ermittelten, pauschalen Formaldehydkonzentration wäre es möglich, quasi-Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung (47) für die Reaktionen R20 und R21 zu berechnen. Das wurde später im Rahmen der Startwertfindung für die Parameterabschätzungen für einzelne Experimente gemacht (vgl. 4.3). Das Ziel dieser Arbeit war jedoch eine reaktionskinetische Charakterisierung unter Einbeziehung von Reaktionsgeschwindigkeiten, so daß die Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten erst im Rahmen der Parameteranpassungen in Kapitel 4 erfolgten.

3.7.4 Verdünnungsexperimente mit Hilfe von Mikroreaktionstechnik am Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd

3.7.4.1 Vorbemerkungen

In Vorversuchen zu den Messungen am Modellsystem zeigte sich, daß die Bildung und der Zerfall der Hemiformale DM-HF-*n* - K62 aus Dimethyl-Methylolharnstoff (DM-MMU - K61) und Formaldehyd - K80 (Reaktion R21) und damit auch die Gleichgewichtseinstellung so schnell ist, daß der Reaktionsverlauf mit dem Versuchsaufbau nach Abschnitt 3.1.1 nicht mehr beobachtet werden kann. Bei der Modellierung dieser Reaktionen wurde daher im Fall des Realsystems Harnstoff-Formaldehyd zur Reduzierung der Komplexität angenommen, daß die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der Hemiformale im Vergleich zu den übrigen Reaktionen unendlich groß ist und die Gleichgewichtseinstellung daher instantan erfolgt. Um diese Annahme zu validieren und eine Abschätzung der Halbwertszeiten dieser Reaktion zu erhalten, wurden Verdünnungsexperimente am Modellsystem durchgeführt.

Dazu wird ausgegangen von einer im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsmischung mit $MV_{FA/DM-U} = 1$ auf Basis von wäßriger Formaldehydlösung der Konzentration $\tilde{x}_{FA}^m = 0,3 \text{ g/g}$. Diese wird mit wäßriger Formaldehydlösung der Konzentration $0,3 \text{ g/g}$ mit Hilfe eines Mikromischers verdünnt und der Zustand der Reaktionsmischung nach einer bestimmten Reaktionszeit unter stationären Durchflußbedingungen mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erfaßt.

3.7.4.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 45 schematisch dargestellt. Kern des Aufbaus ist ein statischer Lamellen-Mikrostrukturmischer vom Typ SIMM-V2¹ vom Institut für Mikrotechnik (Mainz, Deutschland). Dieser Mischertyp basiert auf einer Aufspaltung der Reaktandenströme in lamellenähnliche Einzelströme, die anschließend zusammengeführt werden. Die eigentliche Vermischung erfolgt dann durch Diffusion innerhalb weniger Millisekunden. Die beiden verwendeten Pumpen waren vom Typ Multitherm 200 mit Pumpenköpfen aus Hastelloy C mit Flußraten von 0,1–19,99 ml/min bzw. 0,010–4,99 ml/min

¹Flußrate 0,04–2,51/h; Innenvolumen 8 µl; Verweilzeit 14,4–720 ms; Material Hastelloy.

(Bischoff Chromatography, Leonberg, Deutschland). Die NMR-Meßzelle und die Konfiguration des NMR-Spektrometers verbleiben wie in den Abschnitten 3.1.1 und 3.7.2 beschrieben. Nach Passieren der Meßzelle wurde die Reaktionsmischung verworfen.

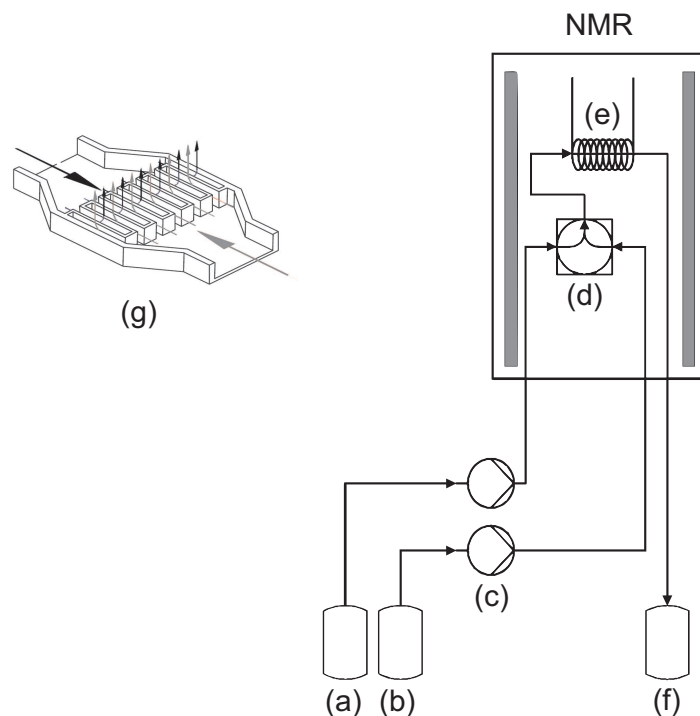


Abbildung 45: Schematische Darstellung der Ankopplung des Mikromischers an das NMR-Spektrometer: (a) Reaktionsmischung, (b) Formaldehydlösung, (c) Pumpen, (d) Mikromischer, (e) NMR-Meßzelle mit Sende-/Empfangsspule, (f) Abfallbehälter; (g) Detaildarstellung des Mischers.

3.7.4.3 Durchführung und Auswertung

Herstellung der Reaktionsmischungen Zur Herstellung einer Reaktionsmischung mit $MV_{FA/DM-U} 1$ werden zu 500 g (5 mol) einer wäßrigen Formaldehydlösung der Konzentration $\tilde{x}_{FA}^m 0,3 \text{ g/g}$, die auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt wurde, 440,5 g (5 mol) 1,3-Dimethylharnstoff - K60 gegeben. Die Mischung wird 48 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Nach dieser Zeit befindet sich die Methylierungsreaktion im quasi-Gleichgewicht (vgl. 3.7.3).

Einstellung korrekter Verweilzeiten Die Förderraten der Pumpen konnten nur über Volumenströme eingestellt werden. Zur korrekten Einstellung der gewünschten Mischungsverhältnisse war es jedoch notwendig, die Molenströme zu kennen. Dazu wurden zunächst Kennlinien der verwendeten Pumpen aufgenommen, wobei die Abweichungen des tatsächlich gemessenen Volumenstroms vom voreingestellten Wert erfaßt wurden.

Dann wurde die Dichte der beiden Ausgangslösungen mit Hilfe eines Pyknometers (25 ml Volumen) ermittelt, um die Volumenströme über die Massenströme in Molenströme umrechnen zu können. Dabei wurde die Dichte der Mischung über das arithmetische Mittel der beiden Einzeldichten abgeschätzt. Zuletzt wurde das Volumen des Reaktionsraums nach $V_{\text{Reaktion}} = V_{\text{Mischer}} + V_{\text{Zuleitung}} + V_{\text{Meßzelle}}$ berechnet und für die gewünschte Verweilzeit wurden die an den Pumpen einzustellenden Volumenströme berechnet.

Versuchsdurchführung und Auswertung Die nach obiger Methode hergestellte Reaktionsmischung wird mit wäßriger Formaldehydlösung der Konzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g mit Hilfe des Mikromischer verdünnt und der Zustand der Reaktionsmischung nach einer bestimmten Reaktionszeit unter stationären Durchflußbedingungen mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erfaßt. Die Reaktionszeit wird über die Verweilzeit der Reaktionsmischung in der Probenleitung *nach* dem Mikromischer gesteuert. Alle Versuche werden bei einer Temperatur von 25° C durchgeführt. Der pH-Wert wird in Schritten von 0,5 pH-Einheiten zwischen 6,0 und 8,5 variiert. Die Reaktionsmischung wird mit wäßriger Formaldehydlösung der Konzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g auf $\text{MV}_{\text{FA/DM-U}}$ 2, 4 und 16 verdünnt. Insgesamt wurden bei 17 verschiedene Reaktionsbedingungen 56 Messungen durchgeführt. In Tabelle 71 im Anhang B.2 sind alle durchgeführten Versuche und die zugehörigen Reaktionsbedingungen aufgeführt. Bei allen Versuchen werden die Reaktionszeiten 5, 10 und 20 s untersucht. Abhängig von den Beobachtungen während der Versuche wurden zusätzlich auch längere bzw. kürze Reaktionszeiten vermessen. Da zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung noch keine geeignete Temperierungsmethode für den Mikromischer und die Zuleitung im Magneten existierte, konnte nur bei Umgebungstemperatur gemessen werden. Die in Abschnitt 3.7 diskutierte Verbreiterung der NH-Signale stellt bei dieser Temperatur noch kein Problem dar. Messungen auch bei pH 8,5 sind daher problemlos möglich. Vor der Messung werden die Reaktionsmischung und die zur Verdünnung verwendete wäßrige Formaldehydlösung auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Dazu wird die in Abschnitt 3.1.2 beschriebene, automatische pH-Regelung mit den dort genannten Reagenzien eingesetzt. Die im Vorfeld für die gewünschte Verweilzeit ermittelten Volumenströme werden an den Pumpen eingestellt und nach einer Wartezeit von $5 \cdot \text{VWZ}$ wird ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Die interessierenden Signale werden direkt mit Hilfe der Akquisitionsoftware integriert, normiert und das Verhältnis zwischen Dimethyl-Methylolharnstoff (DM-MMU - K61) und den zugehörigen Hemiformalen (DM-HF-*n* - K62) ermittelt. Eine Gauss-Lorenz-Integration ist für die angestrebte Genauigkeit nicht erforderlich.

3.7.4.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen zeigen, daß bei allen pH-Werten außer bei pH 7,0 die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem 1,3-Dimethyl-Methylolharnstoff (DM-MMU - K61) und den

zugehörigen Hemiformalen DM-HF- n innerhalb von weniger als 10 s erfolgt. Die Reaktionsmischung befindet sich daher bereits im Gleichgewicht, wenn sie die NMR-Meßzelle erreicht. Die linke Seite von Abbildung 46 verdeutlicht diese Beobachtungen anhand der Auftragung des Verhältnisses $\frac{\hat{x}_{\text{DM-MMU,K61}}}{\hat{x}_{\text{DM-HF-n,K62}}}$ für die pH-Werte 6,5, 7,0 und 7,5 in Abhängigkeit von den Reaktionszeiten. Bereits eine Abweichung von 0,5 pH-Einheiten von Neutralpunkt führt zu einer starken Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung. Bei keinem pH-Wert außer bei 7,0 ist nach einer Reaktionszeit von > 10 s noch eine Veränderung zu erkennen. So ist bei pH 6,5 nach 10 s der Gleichgewichtszustand gerade erreicht, bei pH 7,5 ist dies nach 5 s der Fall, bei pH 8,5 sogar nach nur 2 s. Teilweise ist sogar wieder ein Anstieg des Verhältnisses zu erkennen. Dies kann durch die Neubildung von 1-Methylol-1,3-Dimethylharnstoff zu Lasten des freien 1,3-Dimethylharnstoffs - K60 erklärt werden, denn das Gleichgewicht der zugrundeliegenden Methylolierungsreaktion wurde ja durch die Zugabe von Formaldehyd gestört.

Für die rechte Seite von Abbildung 46 wurde das Verhältnis $\frac{\hat{x}_{\text{DM-MMU,K61}}}{\hat{x}_{\text{DM-HF-n,K62}}}$ gegen den pH-Wert für die untersuchten Molverhältnisse $MV_{\text{FA/DM-U}}$ und Reaktionszeiten aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß der Gleichgewichtszustand für alle pH-Werte $> 7,5$ und $< 6,5$ bereits nach 5 s Reaktionszeit erreicht ist. Wie oben gesagt, sind lediglich im Bereich von pH 6,5–7,0 über den untersuchten Zeitraum von 20 s noch Änderungen erkennbar. Diese Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert steht im Widerspruch zu den nah verwandten Systemen Formaldehyd–Wasser und Formaldehyd–Methanol [62]. Bei diesen liegt das Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich von pH 4–5, hier jedoch genau bei pH 7,0. Auch in der Asymmetrie der Gleichgewichtslagen Reaktionsgeschwindigkeiten unterscheidet sich das betrachtete System von den genannten, deren Oligomerengleichgewichte unabhängig vom pH-Wert sind. Hier unterscheiden sich die Gleichgewichtslagen bei pH 6,5, 7,0 und 7,5 jedoch deutlich. Zur Bestätigung der Beobachtungen muss jedoch zunächst der Einfluß der hier eingesetzten, recht kruden Integrationsmethode von der pH-abhängigen Linienbreite der Signale der Amidprotonen ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse zu allen durchgeführten Versuchen sind im Anhang in Abschnitt B.2 aufgeführt.

Mit den Ergebnissen dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, daß die Modellierung der Hemiformalbildung als reine Gleichgewichtsreaktion (vgl. 2.3.4.2) mit instantaner Gleichgewichtseinstellung im Vergleich zur Geschwindigkeit der übrigen Reaktionen im System gerechtfertigt ist. Diese sind ca. zwei Größenordnungen langsamer. Einzig Versuche im Bereich von pH 7,0 sind mit Vorsicht zu betrachten. Das Realsystem Harnstoff–Formaldehyd wurde jedoch nur bei Temperaturen > 40 °C untersucht, so daß die Zeit bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung selbst bei pH 7,0 im Bereich von weniger als einer Minute liegen sollte. Beim Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd wurde eine größere Anzahl von Experimenten bei pH 7,0 und Temperaturen von 30 °C durchgeführt. Daher und aufgrund der geringeren Komplexität des Reaktionssystems wurde die Hemiformalbildung wie alle anderen Reaktionen im System als Kombination aus Hin- und Rückreaktion mit zwei Geschwindigkeitskonstanten modelliert.

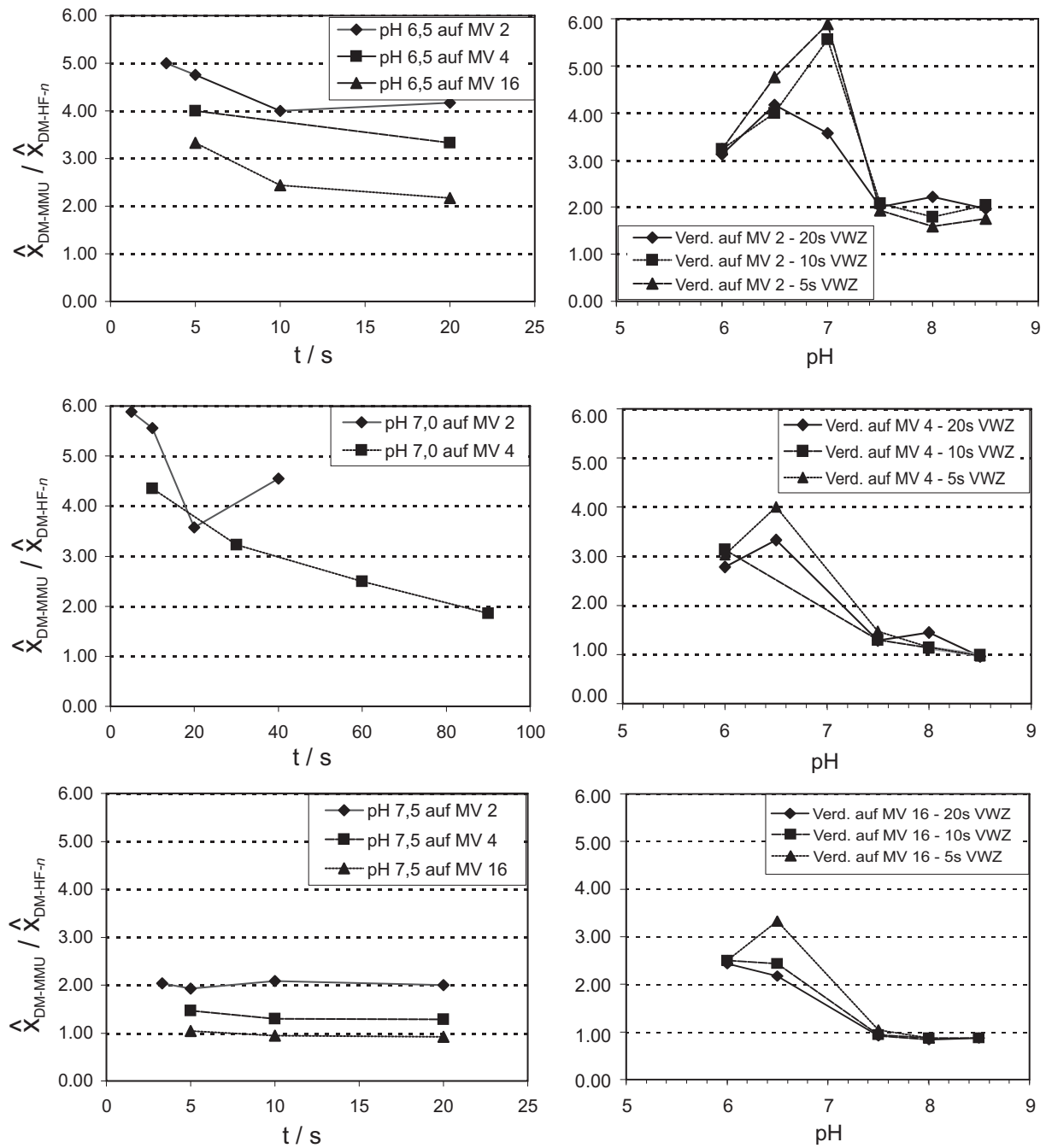


Abbildung 46: Linke Seite: Dargestellt ist das Verhältnis $\frac{\hat{x}_{\text{DM-MMU,K61}}}{\hat{x}_{\text{DM-HF-}n,\text{K62}}}$, also der Stoffmengenanteil von Dimethyl-Methylolharnstoff (DM-MMU - K61) im Verhältnis zu den zugehörigen Hemiformalen DM-HF- n - K62 bei Verdünnungen auf $MV_{\text{FA/DM-U}}$ 2 und 4 bei pH 7,0 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t (Verweilzeit). Rechte Seite: Dargestellt ist dasselbe Verhältnis $\frac{\hat{x}_{\text{DM-MMU,K61}}}{\hat{x}_{\text{DM-HF-}n,\text{K62}}}$ in Abhängigkeit vom pH-Wert bei der Verdünnung auf $MV_{\text{FA/DM-U}}$ 2, 4 und 16. Alle Versuche wurden bei 25°C durchgeführt.

3.7.5 System Harnstoff - Formaldehyd (Realsystem)

3.7.5.1 Durchführung

In Tabelle 22 sind alle reaktionskinetischen Versuche aufgeführt, die auf Basis von wäßriger Formaldehydlösung der Massenkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g durchgeführt wurden. Nach Verbesserung der Versuchsanlage durch lückenlose Beheizung der Probenleitungen waren auch Versuche mit Formaldehydlösung der Konzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,5 g/g möglich. Tabelle 23 führt die damit durchgeführten Versuche auf. Die bei den jeweiligen Molverhältnissen $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ und Formaldehydkonzentrationen $x_{\text{w,FA}}$ eingesetzten Stoffmengen können Tabelle 24 entnommen werden. Nachdem die Akquisition der quantitativen ^1H -NMR-Spektren abgeschlossen war, wurden qualitative $^1\text{H}\{-^{15}\text{N}\}$ gHSQC-Experimente durchgeführt, sowie 1D- ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Voraussetzung dafür war eine homogene Reaktionsmischung ohne Feststoffanteile. Zur Vermeidung von Verstopfungen wurde auch für diese Experimente der Durchflußbetrieb beibehalten.

Tabelle 22: Für die reaktionskinetischen Messungen am System Harnstoff-Formaldehyd durchgeführte Versuche, Konzentration der wäßrigen Formaldehydlösung $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g.

Nr.	$MV_{\text{FA}/\text{U}}$	T/° C	pH	Nr.	$MV_{\text{FA}/\text{U}}$	T/° C	pH	Nr.	$MV_{\text{FA}/\text{U}}$	T/° C	pH
U1	1	40	6	U13	1	40	7	U24	1	40	8
U2	1	50	6	U14	1	50	7	U25	1	50	8
U3	1	60	6	U15	1	60	7	U26	1	60	8
U4	1	70	6	U16	1	80	7	U27	1	70	8
U5	1	80	6	U17	2	40	7	U28	1	80	8
U6	2	40	6	U18	2	50	7	U29	2	40	8
U7	2	50	6	U19	2	60	7	U30	2	50	8
U8	2	60	6	U20	2	70	7	U31	2	60	8
U9	2	80	6	U21	2	80	7	U32	2	80	8
U10	4	40	6	U22	4	40	7	U33	4	40	8
U11	4	60	6	U23	4	60	7	U34	4	60	8
U12	4	80	6					U35	2	60	9

Tabelle 23: Für die reaktionskinetischen Messungen am System Harnstoff-Formaldehyd durchgeführte Versuche, Konzentration der wäßrigen Formaldehydlösung $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,5 g/g.

Nr.	MV _{FA/U}	T/° C	pH	Nr.	MV _{FA/U}	T/° C	pH	Nr.	MV _{FA/U}	T/° C	pH
U36	2	40	6	U40	2	60	7	U44	2	40	8
U37	2	60	6	U41	2	70	7	U45	2	60	8
U38	2	70	6	U42	2	80	7	U46	2	70	8
U39	2	80	6	U43	4	60	7	U47	2	80	8
								U48	4	60	8

Tabelle 24: Für die reaktionskinetischen Messungen am System Harnstoff-Formaldehyd eingesetzte Stoffmengen Formaldehyd (FA - K80) und Harnstoff (U - K1).

MV _{FA/U}	$x_{\text{FA}}/\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	n_{FA}/mol	$n_{\text{U,K1}}/\text{mol}$
1	0,3	1	1
1	0,5	1,66	1,66
2	0,3	1	0,5
2	0,5	1,66	0,83
4	0,3	1	0,25
4	0,5	1,66	0,416
alle	0,1 g DSS - K114		

3.7.5.2 Auswertung

Abbildung 47 zeigt beispielhaft den Reaktionsverlauf des Versuchs U14. Sehr gut ist die starke Überlappung der Signale im Bereich 4,5–5,0 ppm (Wasser und CH₂-Gruppen) zu erkennen, die eine Auswertung in diesem Bereich unmöglich macht. Jedoch auch die zur Auswertung geeigneteren Signale der Amidgruppen zwischen 5,5 und 7,5 ppm zeigen noch Überlappungen, so daß die Signalgruppen einer Gauss-Lorenz-Integration (vgl. 2.1.1.3) unterworfen werden mußten. Die daran anschließende Umrechnung in Molanteile und Stoffmengenanteile wurde nach einer Methode durchgeführt, die auf der in Abschnitt 2.3.5 beschriebenen Vorschrift basiert, jedoch bezüglich nicht einzeln erfaßbarer Komponenten erweitert wurde. Im Gegensatz zum Modellsystem (vgl. 3.7.3) lassen sich die Signale einiger Komponenten wegen der sehr großen Ähnlichkeit der zugrundeliegenden Gruppen nicht getrennt erfassen. Insbesondere betrifft dies die Signale der NHCH₂X-Gruppen. Die Verschiebungsdifferenzen dieser Gruppen liegen unterhalb der durchschnittlichen Linienbreite der Signale, so daß die zugrundeliegenden Einzelsignale nur als Summe erfaßt werden können (vgl. 3.4.2). Komponenten, die nur NHCH₂X-Gruppen besitzen (mit Ausnahme von Trimethylolharnstoff K5), können daher nur über Umwege quantifiziert werden. Dabei wird die Tatsache genutzt, daß der größere Teil der vorkommenden Komponenten mehr als eine Amidgruppe besitzt. Wenn eine dieser weiteren Gruppen separat erfaßt werden kann, so kann das Summensignal der NHCH₂OR-Gruppe um die Signalfläche der betreffenden Komponente korrigiert werden. Die Vorschrift wird im Anhang in Abschnitt A.8.4 im Detail beschrieben.

3.7.5.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Versuche U14 und U43 sind als repräsentative Beispiele für Auswertungen entsprechend Abschnitt 3.7.5.2 in den Abbildungen 48 und 49 dargestellt. Es handelt sich bei diesen Versuchen um Beispiele aus entgegengesetzten Teilen der Versuchsmatrix. U14 repräsentiert einen gut auswertbaren Versuch bei niedrigem Molverhältnis $MV_{FA/U}$. Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum sind gut getrennt, die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht zu hoch für den Versuchsaufbau. U43 zeigt aufgrund des hohen $MV_{FA/U}$, der höheren Formaldehydkonzentration und der etwas höheren Temperatur eine wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit, die bereits an der Grenze des mit dem eingesetzten Versuchsaufbau Erfassbaren liegt. Der neutrale pH-Wert ermöglicht jedoch noch eine zufriedenstellende Signaltrennung und Auswertung. Auch hier wird wie beim Modellsystem (vgl. 3.7.3.4) aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit zwischen Experimenten verschiedener Molverhältnisse $MV_{FA/U}$ grundsätzlich die quasi-Stoffmengenkonzentration \hat{x}_i angegeben, die auf die Einsatzstoffmenge Harnstoff bezogen ist. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung für alle in Abschnitt 3.7.5.1 aufgeführten Versuche finden sich im Anhang B.3.

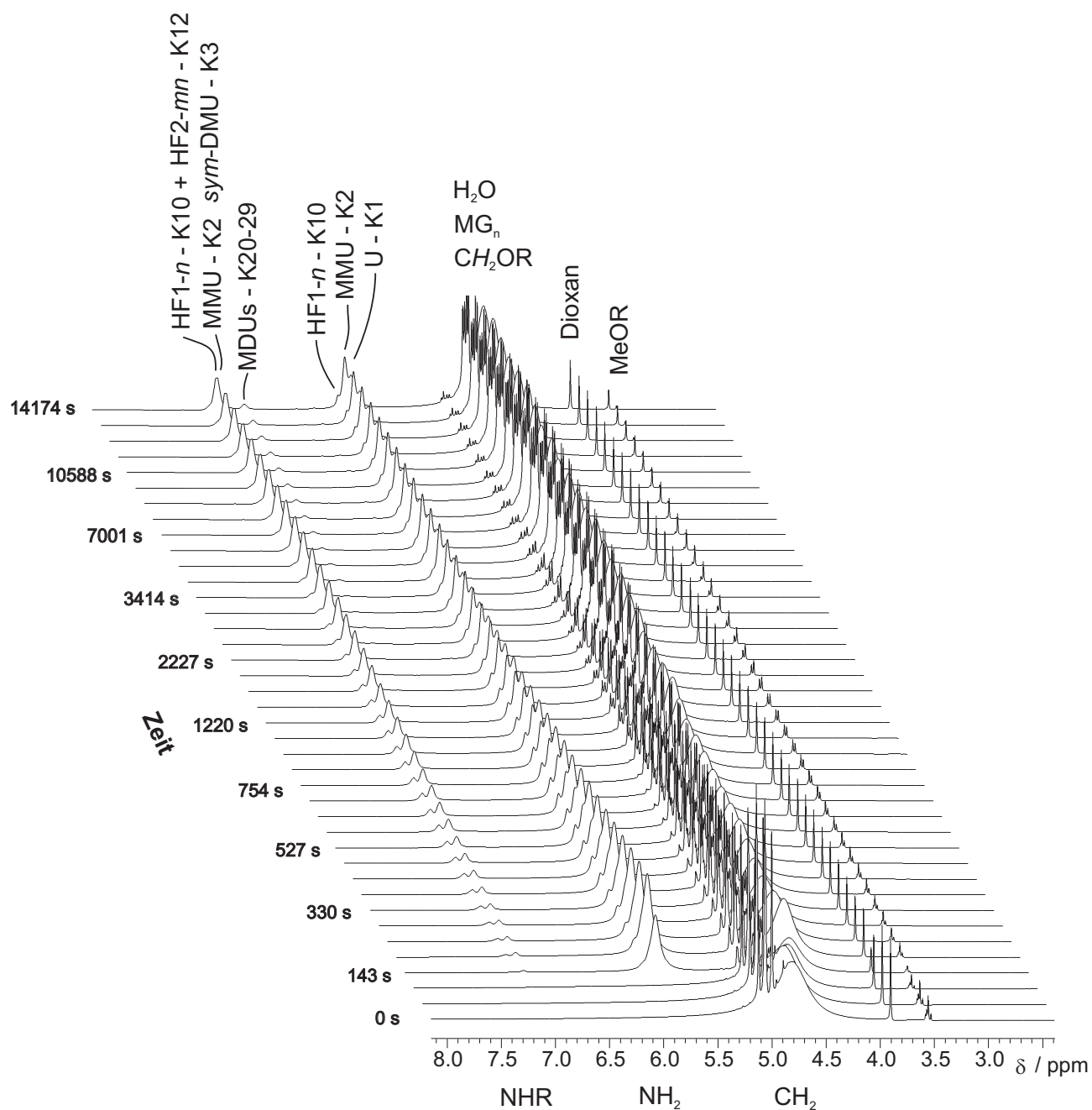


Abbildung 47: Beispiel für den in einem reaktionskinetischen Experiment erhaltenen Satz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Dargestellt ist der Versuch U14 am System Harnstoff-Formaldehyd (Molverhältnis $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ 1, 50°C , pH 7), Beobachtungszeitraum 236 min.

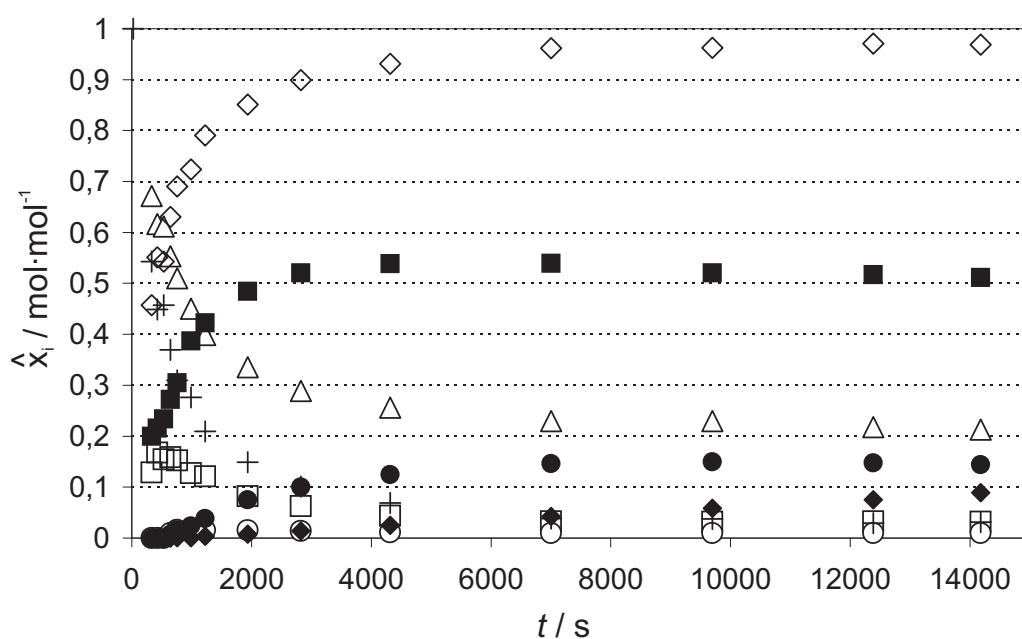


Abbildung 48: quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U14 ($MV_{FA/U}$ 1, 50°C , pH 7, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29 (verdeckt von \circ).

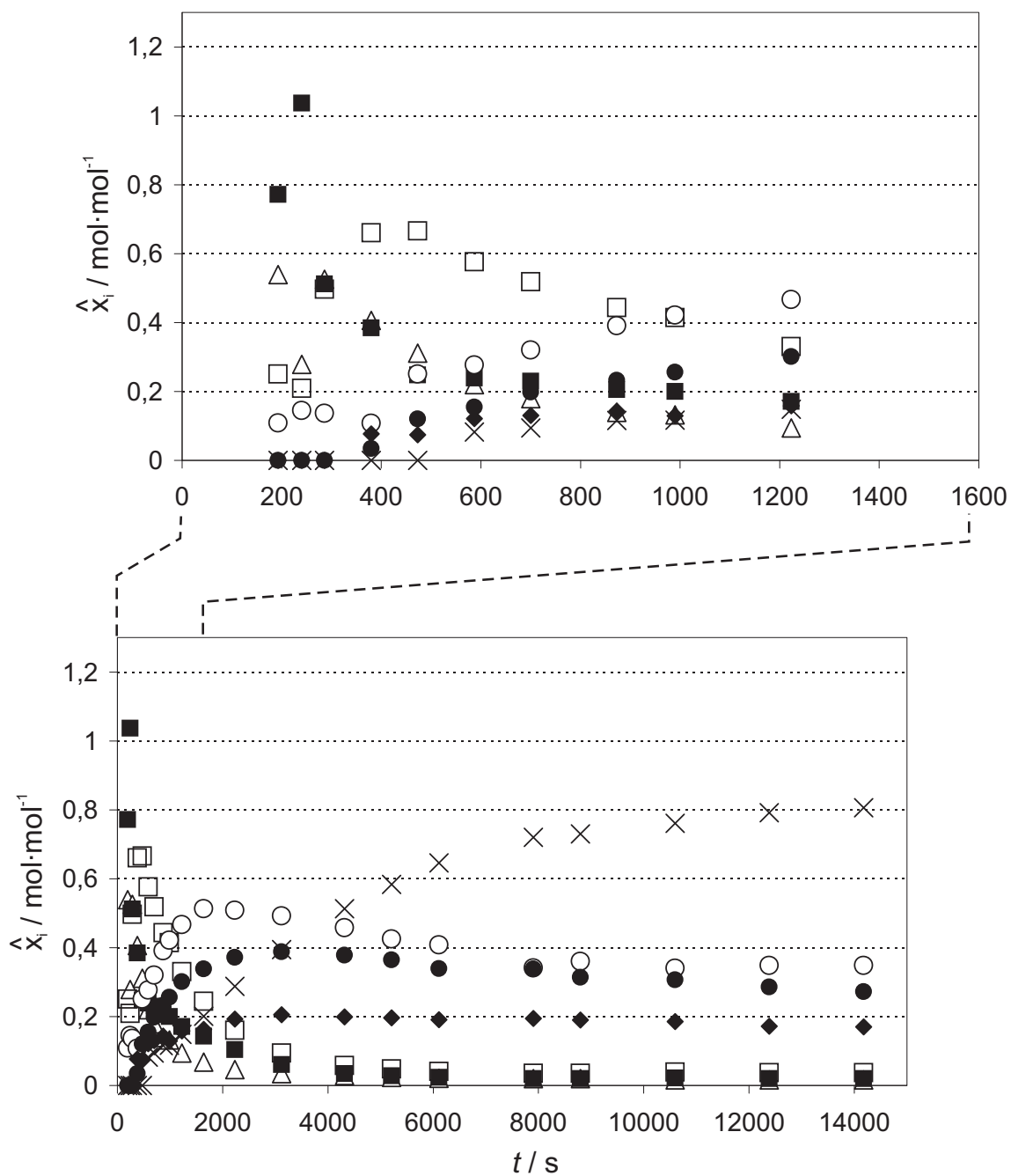


Abbildung 49: Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U43 ($MV_{FA/U}$ 4, 60° C, pH 7, Formaldehydkonzentration \hat{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \times TMU - K5, \blacklozenge MDUs - K20–29.

3.7.5.4 Diskussion

Im Fall von Versuch U14 wurden 14 Einzelspektren im Zeitraum zwischen 333 s und 14177 s nach Reaktionsbeginn ausgewertet. Der pH-Wert liegt nicht im basischen Bereich, die Temperatur unterhalb 80° C, wodurch die Signale der Amidprotonen schmal genug für eine gute Trennung sind. Durch das niedrige Molverhältnis $MV_{FA/U}$ von 1 fällt auch das störende Wassersignal kleiner aus als bei höheren Molverhältnissen, was zu größeren Analytsignalen und besserer Auswertbarkeit führt. Die Komponenten *a*-Dimethylolharnstoff (*a*-DMU - K4) und Trimethylolharnstoff (TMU - K5) werden bei diesem Versuch aufgrund sehr kleiner Stoffmengenanteile nicht erfaßt. Die Qualität der Auswertung unter diesen Reaktionsbedingungen ist gut und mit denen des Modellsystems vergleichbar. Versuch U43 dagegen stellt deutlich höhere Ansprüche an die Methodik zur Auswertung. Aufgrund des hohen Molverhältnisses $MV_{FA/U}$ von 4, der höheren Temperatur und der Verwendung höher konzentrierter Formaldehydlösung verlaufen alle Reaktionen schneller und es stellt sich ein anderes Produktspektrum ein als bei Versuch U14. In Abbildung 49 ist zu erkennen, daß der Anteil von Monomethylolharnstoff (MMU - K2) bereits nach ca. 200 s Reaktionszeit ein Maximum durchläuft. Zum Ende des Versuchs ist diese Komponente, genau wie Harnstoff selbst, kaum noch nachzuweisen. Es kommt zur schnellen Weiterreaktion zu Dimethylolharnstoff (DMU - K3) und dessen Hemiformal (HF2-*mn* - K12), die Maxima bei ca. 2000 s Reaktionszeit aufweisen. Hauptprodukt hier ist der Trimethylolharnstoff (TMU - K5), der am Ende des Beobachtungszeitraums von 236 min ca. 50% der auf die Startmenge Harnstoff bezogenen Stoffmenge ausmacht. In solchen Fällen ist die Bildung des Monomethylolharnstoffs als erstes Produkt noch beobachtbar, wenngleich die Zeit bis zur Einstellung des quasi-Gleichgewichts bereits an der Grenze des mit dieser Meßtechnik Erfassbaren liegt. Wird die Temperatur weiter erhöht, so befindet sich der Monomethylolharnstoff bereits im Gleichgewicht oder ist sogar bereits wieder abgebaut, bevor die ersten belastbaren Einzelspektren akquiriert werden können. In diesem Fall existieren keine auswertbaren Signale mehr im Bereich der NH₂-Gruppen. Lediglich das NHCH₂X-Summensignal und das Signal der NHCH₂NH-Gruppen der Kondensationsprodukte (Methylendiharnstoffe K20–29) (vgl. 3.7.5.2) sind dann noch erfaßbar. Derartige Versuche wurden durchgeführt, können jedoch nur eingeschränkt ausgewertet werden. Wie in Abbildung 49 erkennbar, kommt es beim betrachteten Versuch U43 jedoch nur in geringem Maße zu einer Bildung von Kondensationsprodukten. Dies ist auf die geringe Menge an freien NH₂-Gruppen aufgrund des hohen Molverhältnisses $MV_{FA/U}$ von 4 zurückzuführen. Dieser Effekt wurde bereits am Modellsystem beobachtet (vgl. 3.7.3.5). Die Kondensationsreaktion verläuft bei den untersuchten Bedingungen offensichtlich nur zwischen Methylolgruppen und NH₂-Gruppen in meßbarer Geschwindigkeit. Nur bei $MV_{FA/U}$ 1 und 2 kam es zu Problemen mit Feststoffausfall während der Versuchsdauer. Dies kann zum Teil mit der unterschiedlichen Menge vorhandenen Lösemittels in Bezug auf die Harnstoffmenge erklärt werden. Jedoch blieben nach Abschluß der Experimente bei Umgebungstemperatur

aufbewahrte Reaktionsansätze oft über Wochen klar, während vergleichbare Ansätze mit kleineren Molverhältnissen $MV_{FA/U}$ meist nach kurzer Zeit einen starken Viskositätsanstieg und Feststoffausfall aufwiesen. Selbst eine direkte Ansäuerung auf pH 2 bewirkte keine mit niedrigeren Molverhältnissen vergleichbar schnelle Kondensation. Offensichtlich spielt hier die geringe Geschwindigkeit der Rückreaktionen von Methylolgruppen zu NH_2 -Gruppen und Formaldehyd eine entscheidende Rolle, da NH_2 -Gruppen für die Bildung langkettiger Produkte essentiell sind.

Für alle Experimente können auf Basis der Stoffbilanzen nach Gleichung (44) und (45) auch Aussagen über die Menge an gebundenem und pauschalem, freien Formaldehyd gemacht werden. Abbildung 50 zeigt diese Abschätzungen anhand der Versuche U14 und U43. Klar ist der Einfluß des Molverhältnisses $MV_{FA/U}$ zu erkennen. Während bei Versuch U14 mit $MV_{FA/U}$ 1 mehr als 95% der gesamten Formaldehydmenge an Harnstoff gebunden vorliegt, ist das bei Versuch für lediglich 62,5% des Formaldehyds der Fall. Die übrigen 37,5% liegen noch frei in Lösung vor.

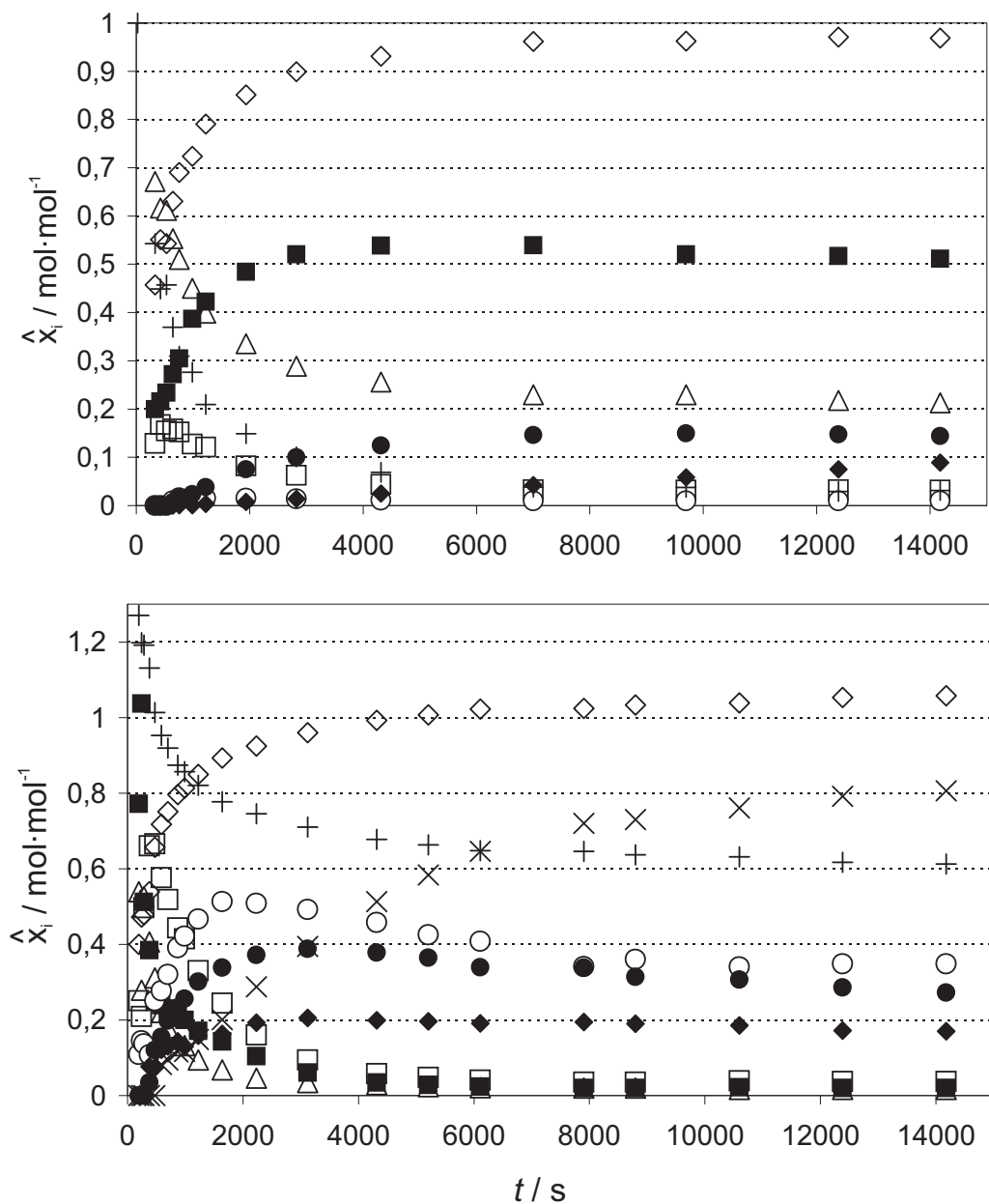


Abbildung 50: Darstellung der quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i der Harnstoffkomponenten, sowie der Verteilung des Formaldehyds auf gebundenen und pauschalen, freien Formaldehyd. *Oben:* Versuch U14, $MV_{\text{FA}/U}$ 1, 50°C , pH 7, \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g. *Unten:* Versuch U43, $MV_{\text{FA}/U}$ 4, 60°C , pH 7, \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \times TMU - K5, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA.

On-line-2D-NMR-Spektroskopie Abbildung 51 zeigt eine Auswahl der nach Abschluß der Akquisition der quantitativen ^1H -Spektren aufgenommenen ^1H - $\{^{15}\text{N}\}$ gHSQC-Spektren, darunter solche der beiden oben beschriebenen Experimente U14 und U43. Diese Spektren bestätigen qualitativ die obigen Aussagen bezüglich der enthaltenen Komponenten. (Die Intensitäten der Einzelkomponenten in den gHSQC-Spektren können sich von den nach Betrachtung der Reaktionverläufe erwarteten Intensitäten unterscheiden. Die 2D-Spektren wurden zu einem späteren Reaktionszeitpunkt aufgenommen, zudem ist hier kein linearer Zusammenhang zwischen Stoffmenge und Signalintensität vorauszusetzen.) Bei Versuch U14 ist klar erkennbar, daß trotz des niedrigen Molverhältnisses $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ Hemiformale der Methylolharnstoffe vorhanden sind, obwohl gleichzeitig noch freier Harnstoff vorliegt. Man erkennt sehr gut, daß sich die Verschiebung der Signale der Hemiformale im ^1H -Spektrum kaum von der der NHCH_2OH -Signale der Methylolharnstoffe unterscheidet. Im ^{15}N -Spektrum ist jedoch die bereits bekannte Verschiebungsdifferenz von ca. 6 ppm zu verzeichnen (vgl. 3.5.4). Die NHCH_2NH -Gruppen der Methylendiharnstoffe K20–29 zeigen dagegen in den Spektren beider Kerne klare Verschiebungsunterschiede gegenüber den NHCH_2X -Gruppen. Im Spektrum des Versuchs U40 sind beide Signalgruppen aufgrund des höheren Molverhältnisses $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ und der geringeren Wasserkonzentration noch deutlicher erkennbar. Der Anteil an Methylendiharnstoffen ist hier vor allem aufgrund des niedrigeren pH-Werts erhöht. Bei Versuch U43 mit $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ 4 fehlen dagegen diese Komponenten fast vollständig. Stattdessen ist ein beträchtlicher Anteil an Trimethylolharnstoff zu erkennen, jedoch keinerlei NH_2 -Gruppen. Diese Beobachtungen unterstützen die obigen Aussagen, daß zur Bildung von Kondensationsprodukten die Anwesenheit von freien NH_2 -Gruppen notwendig ist. Verringert man $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ auf 2 und behält alle übrigen Reaktionsbedingungen bei, so ist eine beträchtliche Bildung von Methylendiharnstoffen zu verzeichnen (vgl. Versuch U42 in Anhang B, dort ca. 10% Anteil MDUs). Das gHSQC-Spektrum von Versuch U31 verdeutlicht den Einfluß von höheren pH-Werten. Die Linienbreiten im ^1H -Spektrum haben deutlich zugenommen, was die Auflösung und Auswertbarkeit ungünstig beeinflusst. Eine Bildung von Kondensationsprodukten ist hier aufgrund des pH-Werts von 8,0 nicht zu verzeichnen, obwohl Methylolgruppen und NH_2 -Gruppen in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen. Hemiformale sind nur in geringer Menge vorhanden, aufgrund der großen Linienbreite konnten diese hier nicht aufgelöst werden, ebenso wie die vorhandene kleinere Menge Trimethylolharnstoff. Das Verschiebungsmuster dieser Komponente unterscheidet sich deutlich von denen der niedrig substituierten Methylolharnstoffe Mono- und Dimethylolharnstoff (K2, K3). Während die chemische Verschiebung der NHCH_2OH -Gruppe im ^{15}N -Spektrum den übrigen Methylolharnstoffen sehr ähnelt, ist im ^1H -Spektrum eine deutliche Abweichung hin zum tiefen Feld zu beobachten. Dies spricht für eine Abnahme der Elektronendichte nur am Proton, nicht jedoch am Stickstoffzentrum selbst. Diese Beobachtung stützt die Annahme, daß sich hier analog zum 1-Methylol-1,3-Dimethylharnstoff - K61 eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ausbildet, die zu einer vergleichsweise stabilen Sechsringsstruktur

führt (vgl. 1.4). Dies würde auch erklären, warum bisher kein vierfach substituierter Harnstoff (Tetramethylolharnstoff - K6) nachgewiesen werden konnte. Die dadurch erhöhte Aktivierungsenergie für die Anlagerung einer vierten Formaldehydeinheit steht unter den betrachteten Reaktionsbedingungen nicht zur Verfügung, sondern vermutlich erst bei den deutlich höheren Temperaturen während des Preßvorgangs.

Fehlerabschätzung Der Fehler der direkt erfassbaren Komponenten entspricht dem der Messungen am Modellsystem (vgl. A.7.2). Bei den indirekt durch Differenzbildung erfassten Komponenten pflanzt sich dieser Fehler entsprechend durch die Auswertung fort, so daß mit größeren Fehlern von 10–30% gerechnet werden muss. Die Angaben zu den betreffenden Komponenten sind daher als faktenbasierte Abschätzungen zu verstehen. Fehler bei der Erfassung einzelner Komponenten können sich durch die Berechnung des Stoffmengenanteils mit Hilfe der Gesamtsumme (vgl. Gleichung (40)) auch auf andere Komponenten auswirken. Es war daher sehr wichtig, auf Konstanz dieser Gesamtsumme über den Reaktionsverlauf zu achten. Schwankungen im Bereich von 5–20% mußten jedoch toleriert werden. Ein stetiger Anstieg oder Abfall kann in der Koaleszenz von Signalen seine Ursache haben, dazu sei auf Abschnitt A.7.2 verwiesen. Dort sind die Auswirkungen dieses Phänomens für das Modellsystem beschrieben, diese können analog auch beim Realsystem auftreten. Durch die größere Komplexität der Spektren, bedingt durch die größere Anzahl von Komponenten in der Reaktionsmischung, sind die Folgen jedoch deutlich schwerer überschaubar. Koaleszenz von Signalen oder deutliche Linienverbreiterung können auch dazu führen, daß Signale (oder Teile davon) mit unpassenden stöchiometrischen Faktoren korrigiert werden. In der Folge kommt es zu einer scheinbaren Zu- oder Abnahme der Gesamtstoffmenge. In vielen Fällen kann dem Problem mit einer verbesserten Gauss-Lorenz-Integration abgeholfen werden, wobei eine präzise Vorstellung von den Abläufen während der Reaktion für den Erfolg entscheidend ist. Oft mussten betroffene Datenpunkte auch verworfen werden, was dann i. A. auch alle zeitlich folgenden Datenpunkte und somit den restlichen Verlauf des Experiments betraf. Die Tatsache, daß bei einer großen Anzahl von Versuchen eine weitgehend konstante Gesamtsumme über den Reaktionsverlauf erzielt werden konnte, spricht für die grundlegende Richtigkeit der Signalzuordnung, der darauf basierten stöchiometrischen Korrekturfaktoren, sowie der Methodik der Auswertung. Abbildung 52 zeigt zusammen mit den stöchiometrisch korrigierten Peakflächenanteilen A_i von Versuch U43 die Gesamtsumme $\sum A_i$, auf die später normiert wird.

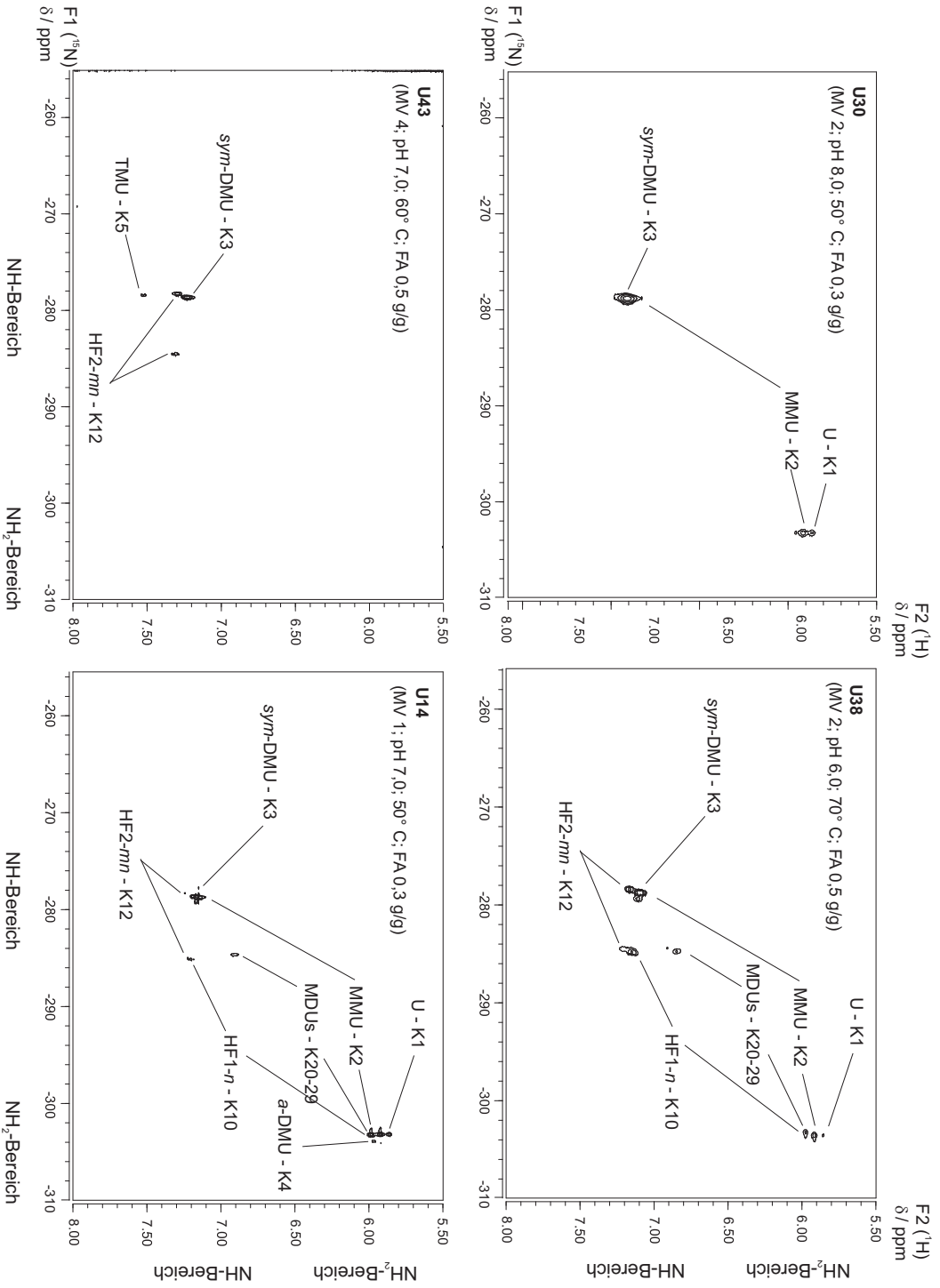


Abbildung 51: Qualitative ^1H - ^{15}N -gHSQC-NMR-Spektren, nach Abschluß der reaktionskinetischen Versuche aufgenommen. Dargestellt sind die Spektren der Versuche U14, U30, U38, und U43. Für Erläuterungen s. Abschnitt 3.7.5.4.

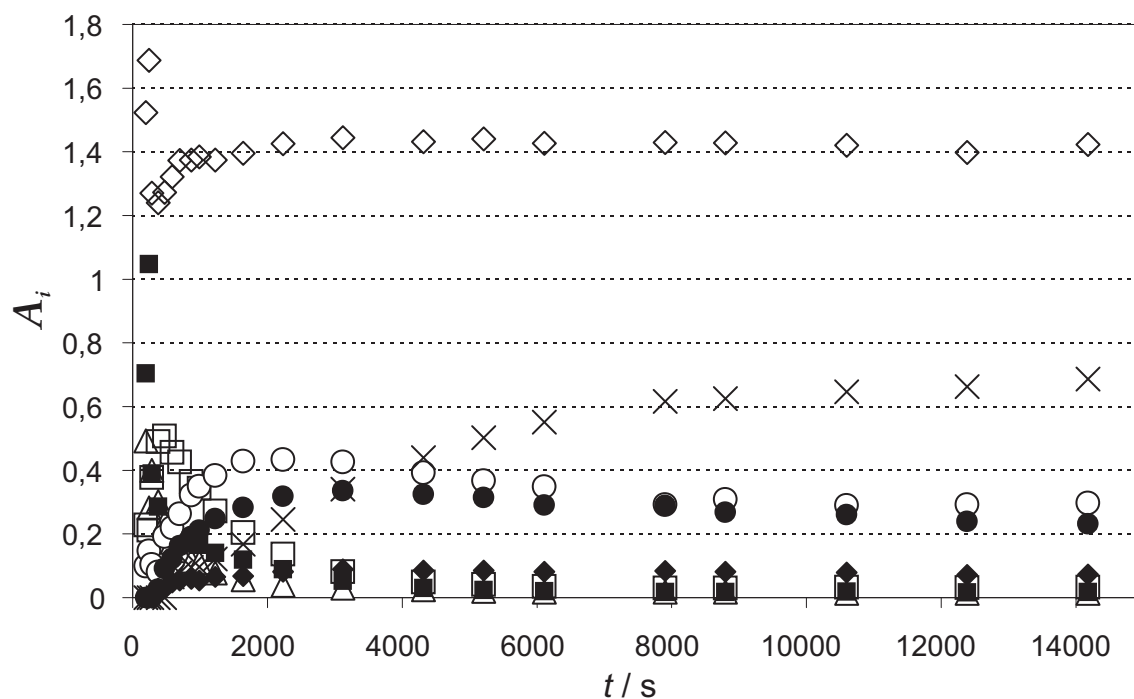


Abbildung 52: Stöchiometrisch korrigierte Peakflächenanteile A_i von Versuch U43 mit der Gesamtsumme $\sum A_i$, auf die später normiert wird. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1-n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2-mn K12, \times TMU - K5, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond Gesamtsumme $\sum A_i$.

3.8 Exkurs: Etherbrücken

3.8.1 Allgemeines

Die Existenz von etherverbrückten Harnstoffeinheiten entsprechend den Komponenten K30–39 und K64 (vgl. Anhang C) ist seit dem Beginn der Erforschung der Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd zu UF-Harzen Gegenstand von Diskussionen. Einen guten Überblick dazu gibt Květoň in [91]. Das Grundproblem stellt dabei die Schwierigkeit dar, zwischen etherverbrückten Diharnstoffen, metholylierten Methylharnstoffen und Hemiformalen zu unterscheiden (vgl. Abbildung 53). Die Summenformeln der beiden erstgenannten Komponenten sind identisch, wodurch beispielsweise die Unterscheidung durch Elementaranalyse nicht mehr möglich ist. Es ist außerdem zu erwarten, daß die NMR-Spektren der erst- und letztgenannten Verbindungen sehr ähnlich sind. Erschwerend kommt die eingeschränkte Stabilität und die Möglichkeit der Umwandlung der Verbindungen ineinander hinzu. Es existieren zahlreiche Hinweise auf die Bildung von Etherbrücken. Ein klarer Nachweis durch Isolation oder Direktsynthese einer solchen Verbindung, untermauert von einer eindeutigen Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse konnte bisher nicht erbracht werden. Für einen Teil der reaktionskinetischen Modellierungen am Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd (vgl. 4.3.3) wurde für diese Arbeit daher die Existenz von Etherbrücken als Arbeitshypothese angenommen, da dadurch deutlich bessere Simulationsergebnisse erzielt werden konnten. Für alle übrigen Modellierungen wird die Bildung von Etherbrücken ausgeschlossen, da keine Möglichkeit besteht, qualitative und quantitative Aussagen über deren Vorhandensein zu treffen. Es erschien daher sinnvoller, die Einführung zusätzlicher Freiheitsgrade ins System zu vermeiden.

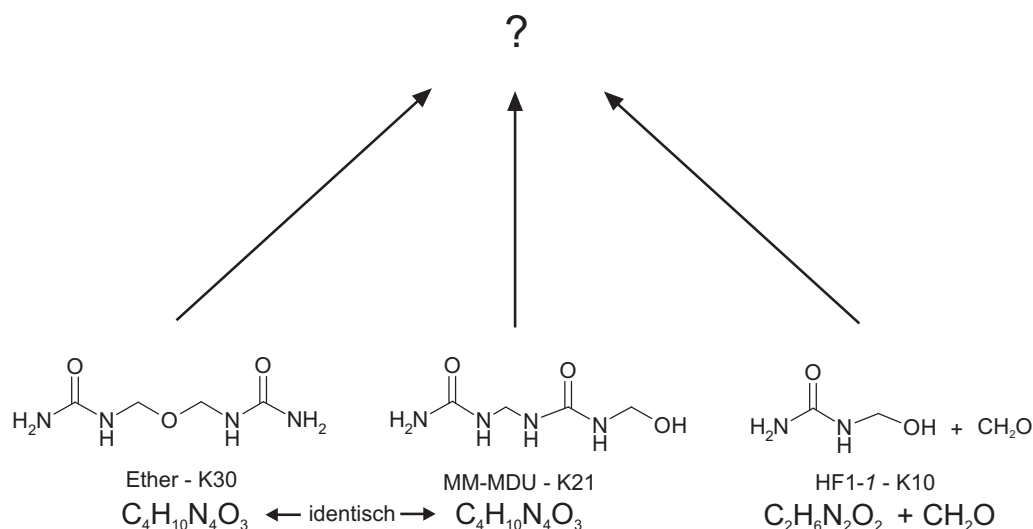


Abbildung 53: Dilemma bei der analytischen Unterscheidung zwischen etherverbrückten Harnstoffen und anderen Komponenten.

3.8.2 Literatur

Hervorzuheben sind die Bemühungen von Zigeuner et. al. [187, 192], der von der Synthese etherverbrückter, monosubstituierter Arylharnstoffe berichtet. Eine zentrale Rolle spielte dabei der Bis-(N'-Phenylureidomethyl)-Ether K118. Zigeuner führte Derivatisierungen mit Hilfe von 2,4-Dimethylphenol durch und konnte anhand der entstandenen Derivate etherverbrückte Harnstoffe von methylierten Methylenharnstoffen unterscheiden. Die von ihm zur Identifizierung eingesetzte Analytik beschränkte sich dabei auf Elementaranalyse und Schmelzpunkte. Später berichtet er auch von der Identifizierung von methylierten, etherverbrückten Diharnstoffen [189]. Er arbeitete dabei jedoch nicht mit klar identifizierten Einzelkomponenten, sondern mit Mischungen. Die Ergebnisse erscheinen daher wenig belastbar. Květoň [93] berichtet ebenfalls von der Synthese von etherverbrücktem N-Phenylharnstoff, sowie von N-Ethylharnstoff und untersuchte deren Zerfall, setzte allerdings ebenfalls nur die Elementaranalyse und Schmelzpunkte zur Identifikation ein. King [82] berichtet von der Herstellung von Bis-(N'-Phenylureidomethyl)-Ether K118 aus Oxidimethylen-Diisocyanat und Anilin. Berge et. al. [12] untersuchten den Zerfall etherverbrückten Ethyl- und Phenyl-diharnstoffs anhand einer Mannich-Reaktion mit Piperazin. Sie stellten dabei fest, daß diese Etherbrücken etwas schneller zerfallen als die entsprechenden Methylolharnstoffe. Sollten es sich bei den für die genannte Studie verwendeten Ausgangsstoffen wirklich um Etherverbindungen und nicht um Methylendiharnstoffe handeln, so würden dadurch die Schwierigkeiten der Isolation und Synthese der Etherkomponenten teilweise erklärt. Chiavarini [27] ermittelte den Anteil des in Etherbrücken gebundenen Formaldehyds durch Vergleich der Signalflächen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit Titrationsergebnissen. Kumlin [90] isolierte mit Hilfe chromatographischer Methoden Komponenten aus kondensierten UF-Leimharzen, die er durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als etherverbrückte Diharnstoffe identifizierte. Eine vollständige und unzweifelhafte Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte jedoch in keinem Fall.

3.8.3 Indizien für die Existenz von Dimethylen-Etherbrücken

Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Beobachtungen gemacht, die mit der Existenz von etherverbrückten Harnstoffen erklärt werden können. Der Nachweis dieser Verbindungen stand jedoch nicht im Vordergrund dieser Arbeit. Abbildung 54 zeigt zwei $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der im quasi-Gleichgewicht befindlichen Reaktionslösung von Versuch M15, nachdem die reaktionskinetischen Messungen abgeschlossen wurden (vgl. 3.7.3).

Das obere Spektrum wurde unter homonuklearer Entkopplung der Methylgruppen von den NH-Gruppen aufgenommen. Dadurch fallen die im unteren Spektrum erkennbaren Quartetts zu Singulets zusammen. Erkennbar wird dadurch, daß sich das Signal der Hemiformale bei 6,45 ppm aus zwei Einzelsignalen zusammensetzt. Das größere Signal

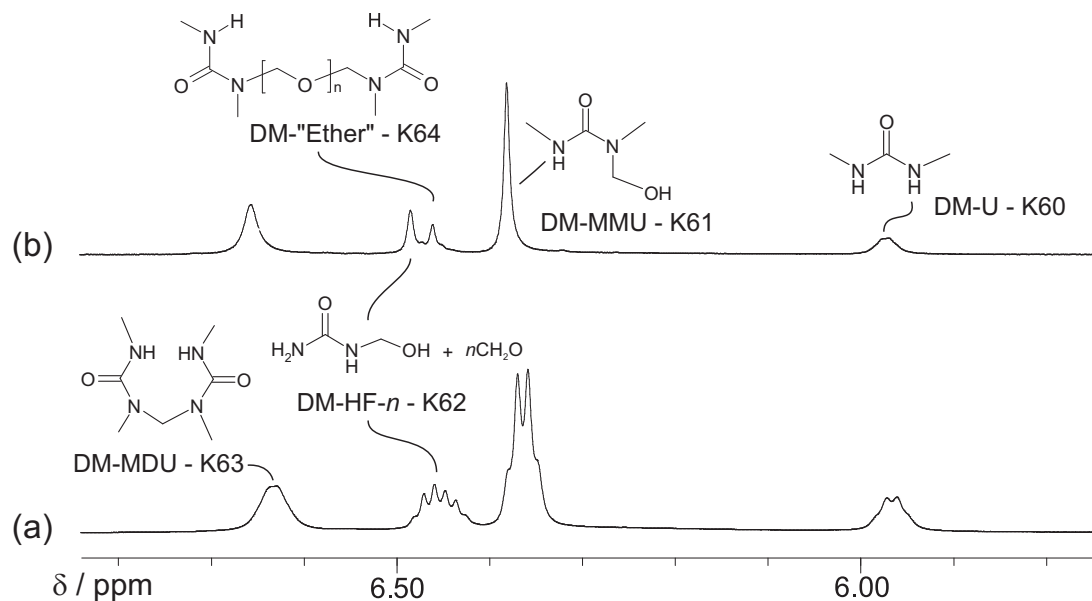


Abbildung 54: Homonukleares Entkopplungsexperiment an Versuchsansatz M15 ($MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 1$; 50°C ; $\text{pH } 8,0$), im quasi-Gleichgewicht befindlich. Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd. (a) Ausschnitt eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ohne Entkopplung; (b) mit Entkopplung.

stammt vom Hemiformal K62, als Ursprung des kleineren kann entweder ein Hemiformal (mit $n = 2$) oder die Etherkomponente K64 angenommen werden. Parallel zum Auftreten dieses zweiten Signals im ^1H -Spektrum war ein Signal im ^{13}C -Spektrum zu beobachten, das gegenüber dem Signal des Hemiformals um $0,6\text{ ppm}$ zum tiefen Feld hin verschoben war. Abbildung 55 zeigt die Auswirkungen nachträglicher Formaldehyd- bzw. Harnstoffzugaben auf dieses Signal. Die Reaktionsmischung wurde ursprünglich bei einem Molverhältnis $MV_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ von 1 hergestellt und nach Einstellung des quasi-Gleichgewichts mit 1,3-Dimethylharnstoff auf $MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 0,5$ eingestellt.

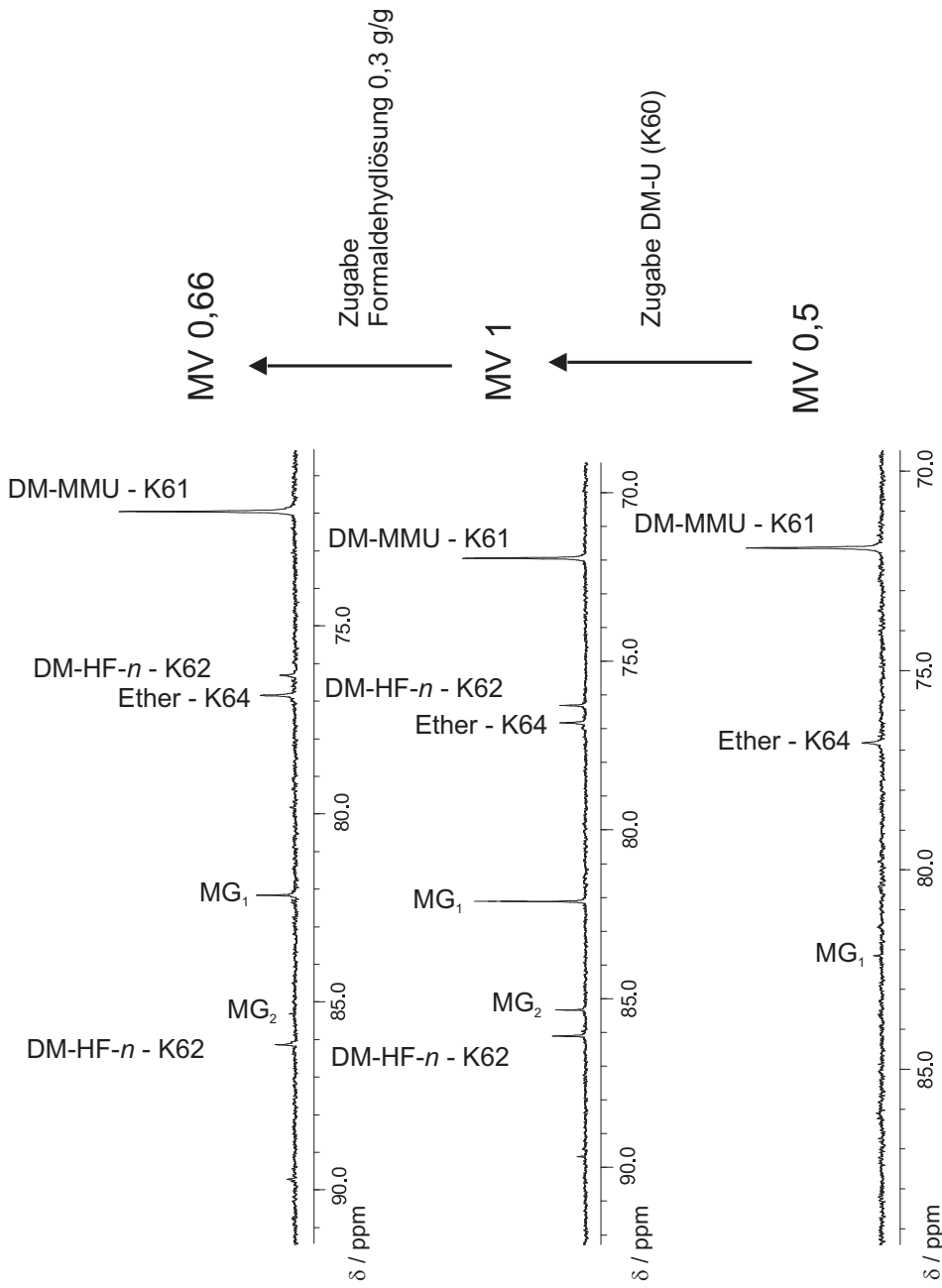


Abbildung 55: Einfluß der Veränderung des Molverhältnisses $\text{MV}_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ durch aufeinanderfolgende Zugaben von 1,3-Dimethylharnstoff und wäßriger Formaldehydlösung zu einer Reaktionsmischung von 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd. Diese hat zu Beginn das Molverhältnis $\text{MV}_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ 0,5. Zwischen den einzelnen ^{13}C -NMR-Spektren liegen jeweils mehrere Stunden Zeit für die Gleichgewichtseinstellung (bei Umgebungstemperatur).

Man erkennt, daß bei diesem Molverhältnis $MV_{FA/DM-U}$ kein Hemiformal mehr vorhanden ist. Eine Aufstockung mit Formaldehyd auf $MV_{FA/DM-U}$ 1 führt zur Neubildung von Hemiformal, das wiederum teilweise wieder abgebaut wird, wenn mit Harnstoff auf $MV_{FA/DM-U}$ 0,66 aufgestockt wird. Wie in Abschnitt 3.7.4 gezeigt werden konnte, erfolgen Bildung und Zerfall von Hemiformalen äußerst schnell. Da zwischen den Aufstockungen jedoch mehrere Stunden lagen, muss es sich hier um eine andere Komponente handeln. Zudem fehlt das korrespondierende Signal der CH_2OH -Endgruppen im Bereich von 85–86 ppm, das bei den Hemiformalen immer vorhanden sein muß. Zusätzliche NMR-Signale in anderen Bereichen des 1H - und ^{13}C -Spektrums sind nicht festzustellen. Dies kann jedoch auch auf die große chemische Ähnlichkeit der übrigen Gruppen zu den anderen Komponenten in der Reaktionslösung zurückgeführt werden. Laht [96] berichtet von einer chemischen Verschiebung von 74 ppm für ein etherverbrücktes, methyliertes Triazinan-2-on. Es handelt sich dabei um die einzige, eindeutig zugeordnete, chemische Verschiebung für eine terminal an Stickstoff gebundene Dimethylen-Etherbrücke, die in der Literatur beschrieben ist. In Abbildung 56 sind zwei Versuche mit verschiedenen Molverhältnissen dargestellt, bei denen die Bildung der mutmaßlichen Etherkomponente K64 beobachtet werden kann.

In Teil (a) ist ein Versuch mit einem Molverhältnis $MV_{FA/DM-U}$ von 2 dargestellt, bei dem neben der Etherkomponente auch die Bildung höherer Hemiformale erkennbar ist. In Teil (b) bei $MV_{FA/DM-U}$ 1 entsteht nur das einfache Hemiformal zusammen mit der Etherkomponente. Man beobachtet, daß hohe Temperaturen und niedrige pH-Werte die Bildung der Etherkomponente fördern, was sich mit den Beobachtungen von Kumlin [90] deckt. Hohe Molverhältnisse führen dagegen bevorzugt zur Bildung von Hemiformalen. Demnach ist freier Harnstoff zur Etherbildung offensichtlich notwendig. Diese Bedingungen sind ganz analog denen, die für die Bildung von Methylenbrücken günstig sind. Es läßt sich daher vermuten, daß sowohl die Bildung der Methylen- und Etherbrücken nach ähnlichen Mechanismen ablaufen, eventuell sogar Konkurrenzreaktionen darstellen. Demnach sollte die Etherbrücke *nicht* durch die Kondensation von zwei Methylolgruppen entstehen, sondern sich analog zum Reaktionsmechanismus der Bildung von Methylenbrücken (vgl. 2.3.6) aus einem Molekül Hemiformal - K62 und einem Molekül freien Harnstoffs - K60 bilden. Würde sie sich, wie in der Literatur postuliert [69, 76, 123], aus zwei Methylolgruppen bilden, so müsste ein hohes Molverhältnis $MV_{FA/DM-U}$ konsequent zu einem hohen Anteil an Etherbrücken führen. In Abbildung 57 ist ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Aufgrund der relativen Stabilität der mutmaßlichen Etherverbindung wurde versucht, die Reaktionsmischung mit Hilfe chromatographischer Techniken aufzutrennen. Sämtliche Versuche mit Dünnschicht- und präparativer Flüssigkeitschromatographie schlugen jedoch fehl. Am Ende des Trennungsgangs wurden stets die Ausgangsstoffe Formaldehyd und 1,3-Dimethylharnstoff zurückerhalten. Gleiches gilt für den Versuch, freien Formaldehyd mit Hilfe von Dimedon - K116 auszufällen [182], um Komponenten mit weitgehend irreversibel gebundenem Formaldehyd zu isolieren.

Realsystem Harnstoff-Formaldehyd Auch am Realsystem Harnstoff-Formaldehyd können Hinweise auf die mögliche Existenz von Etherbrücken gefunden werden. Abbildung 58 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum eines fertig auskondensierten UF-Leimharzes. Details zur Signalzuordnung finden sich in Abschnitt 3.5.5, im Projektabschlussbericht [168] und bei Despres, Soulard und Tomita [39, 165, 171].

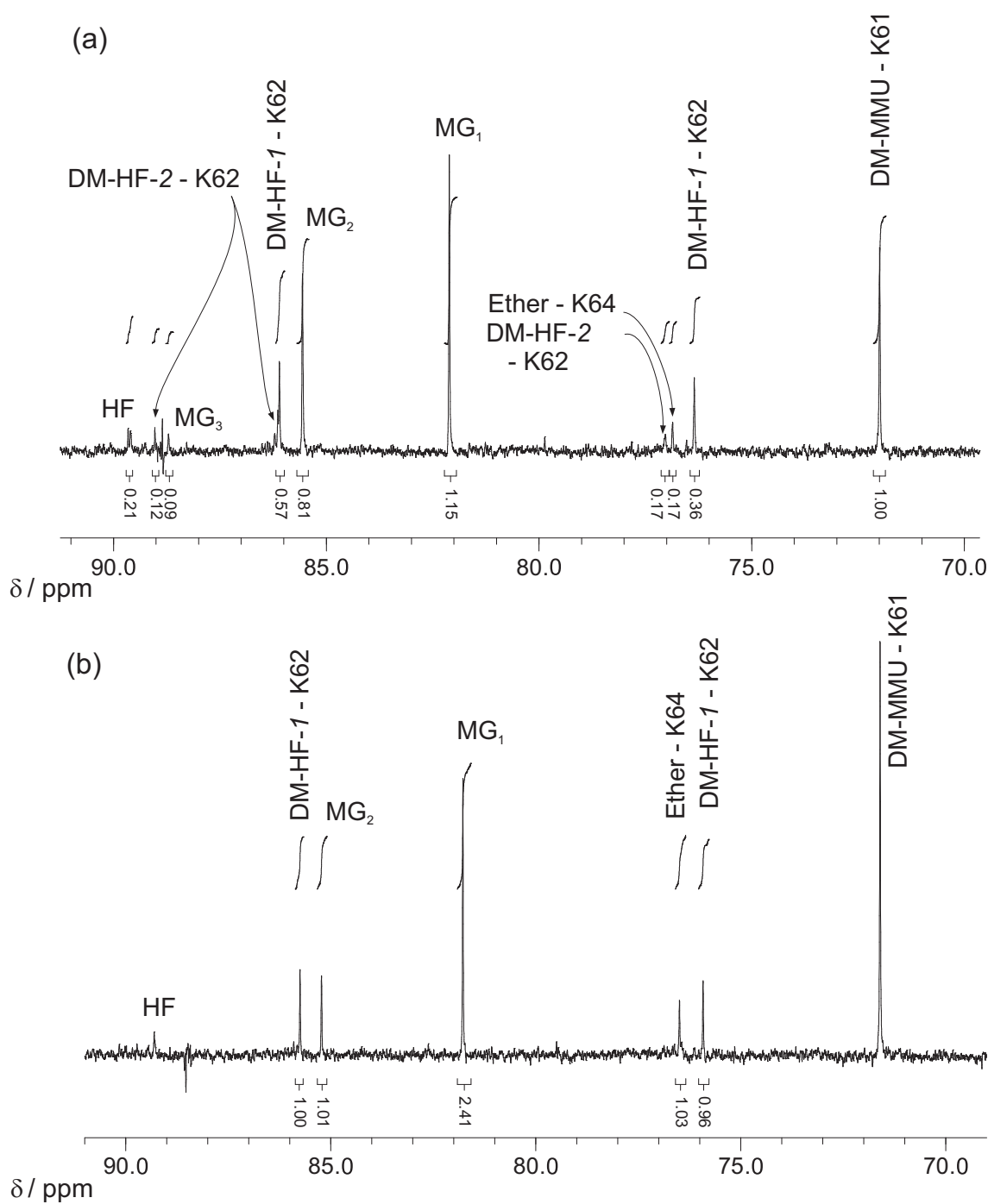


Abbildung 56: Parallele Bildung von Hemiformalen und Etherkomponenten: (a) Versuch M26 ($MV_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ 2; 40° C; pH 6,0); (b) Versuch M4 ($MV_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ 1; 60° C; pH 7,0).

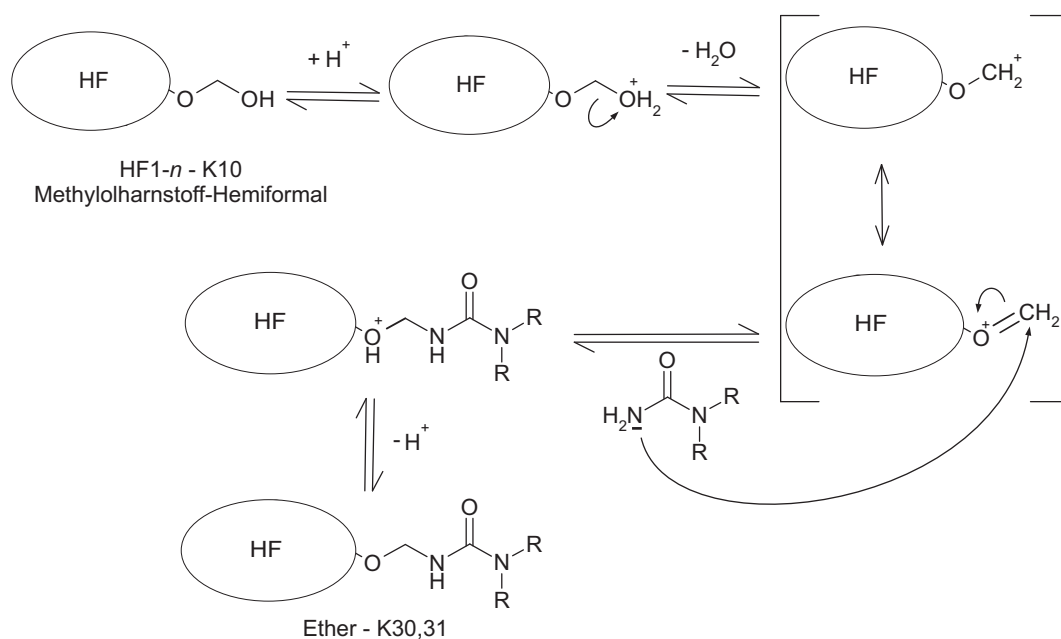


Abbildung 57: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Bildung von etherverbrückten Harnstoffen aus Hemiformalen von Methylolharnstoffen. Die Reaktion steht in Konkurrenz zur Kondensation von Methylolharnstoffen zu methylenverbrückten Harnstoffen (vgl. Abbildung 17).

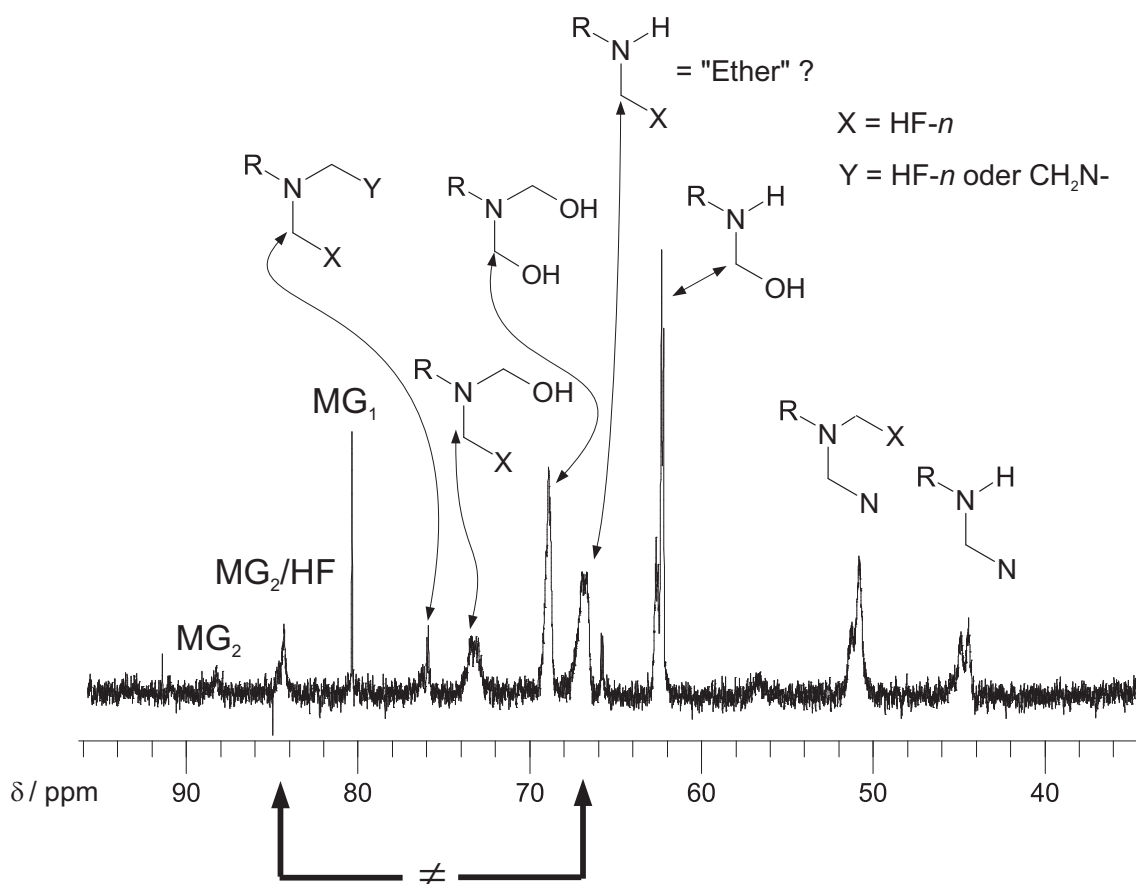


Abbildung 58: Ausschnitt eines ^{13}C -NMR-Spektrums eines UF-Leimharzes. Man erkennt eine Diskrepanz zwischen der Signalfäche der Hemiformale bei 68 ppm gegenüber der Fläche des korrespondierenden (Endgruppen-)Signals bei 86 ppm.

3.8.4 Direktsynthese von etherverbrückten Harnstoffen

Zunächst wurde versucht, etherverbrückte Komponenten aus den Reaktionsmischungen zu isolieren bzw. diese aus den Ausgangsstoffen Harnstoff K1 und 1,3-Dimethylharnstoff K60 direkt herzustellen. Dies gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht. Auch die Literatur berichtet bisher nicht von einer erfolgreichen Isolation oder Synthese von Komponenten des Typs K30–39 sowie K64. Daher wurde eine Synthese einer etherverbrückten Komponente vom Typ K64 auf alternativem Weg versucht. Ist es möglich, eine Substanz mit gleicher chemischen Verschiebungen wie die mutmaßliche Etherkomponente K64 auf alternativem Wege herzustellen, so kann angenommen werden, daß K64 existieren kann und daß die Signale im NMR-Spektrum von dieser Substanz stammen können. Es wurden verschiedene Syntheseansätze theoretisch und auch experimentell untersucht. Der in Abschnitt A.4.3, Abbildung 76 dargestellte Weg erschien am erfolgversprechendsten. Das Kernstück der Etherverbindung, die Etherbrücke, wurde in Form des Bis-(Chloromethyl)-Ethers K117 bereitgestellt, da dessen Methylengruppen einer nukleophilen Substitution gut zugänglich sind [85, 84]. Als Harnstoffkomponente wurde der im Rahmen der Signalzuordnung hergestellte 1-Methoxymethyl-1,3-Dimethylharnstoff (K68, Synthese s. A.4.1.4) ausgewählt, da an diesem bereits eines der Amidprotonen durch die Methoxymethylengruppe blockiert ist. Die Bildung oligomerer Produkten mit mehr als zwei Harnstoffgliedern soll so vermieden werden. Die Amidgruppe wird durch Kalium-*tert*-Butoxid deprotoniert. Mit diesem Ansatz konnte ein Rohprodukt gewonnen werden, dessen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren den Erwartungen entsprechen. Eine vollständige Aufreinigung und Charakterisierung, gefolgt von Untersuchungen zur Stabilität, konnte aufgrund des zeitlich begrenzten Rahmens dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden. Zusätzlich wurde versucht, die vom N-Phenylharnstoff - K110 abgeleitete Etherverbindung Bis-(N'-Phenylureidomethyl)-Ether - K118 herzustellen, von der Zigeuner ausführlich berichtet [187, 192]. Diese Verbindung konnte ebenfalls NMR-spektroskopisch bestätigt werden, auf eine vollständige Aufreinigung und Charakterisierung mußte jedoch ebenfalls verzichtet werden. Die Synthesen werden im Detail im Anhang in Abschnitt A.4.3 beschrieben.

3.8.5 Fazit

Es existieren starke Hinweise auf die Existenz von Etherbrücken bei substituierten Harnstoffen. Die Bildung der Verbindung K118 nach Zigeuner [187] konnte bestätigt werden. Die Herstellung des Methoxyderivats K69 der Etherverbindung 1-(1,3-Dimethyl-Ureidomethoxymethyl)-1,3-Dimethylharnstoff K64 gelang auf alternativem Weg, was die Annahme der Existenz etherverbrückter Spezies untermauert. K64 selbst, sowie Etherkomponenten des Realsystems Harnstoff-Formaldehyd (K30–39) konnten im Rahmen dieser Untersuchungen jedoch nicht gewonnen werden. Ebenso steht eine vollständige Charakterisierung, nach Möglichkeit mit Untersuchung der Kristallstruktur, weiterhin

aus. Weitere Bemühungen in dieser Richtung sind notwendig. Bezüglich des Reaktionsmechanismus der Etherbildung in den wäßrigen Reaktionssystemen und dessen pH-Abhängigkeit können keine Aussagen gemacht werden. Angesichts der Ergebnisse der reaktionskinetischen Untersuchungen am Modellsystem (vgl. 4.3.3) kann nicht von einer ausschließlichen Bildung dieser Komponenten im stark basischen pH-Bereich gesprochen werden. Offensichtlich liegt eine Säure-Base-Katalyse vor, wobei nicht davon ausgegangen werden kann, daß die Reaktion in allen pH-Bereichen nach dem gleichen Mechanismus mit den gleichen Ausgangsstoffen und Reaktionsgeschwindigkeiten abläuft. Es ist durchaus denkbar, daß im neutralen und leicht sauren Bereich eine Bildung aus den Hemiformalen der Methylolharnstoffe erfolgt, im stark basischen und stark sauren Bereich jedoch möglicherweise zusätzlich zum genannten Mechanismus eine Kondensation zweier Methylolgruppen stattfindet. Letztere Reaktion entspräche dann der klassischen Etherkondensation, wie sie von z. B. Alkoholen bekannt ist. Zusammengefaßt kann gesagt werden, daß viele Hinweise auf die Bildung von Etherbrücken gefunden werden konnten, ein endgültiger Beweis für ihre Existenz jedoch aber noch aussteht.

4 Modellierung und Simulation

4.1 Allgemeines

4.1.1 Überblick

In diesem Kapitel wird dargestellt, wie mit Hilfe der im Abschnitt 2.3 beschriebenen Modellansätze aus den durchgeführten reaktionskinetischen Messungen (vgl. 3.7) reaktionskinetische Parameter abgeleitet werden, die zur Simulation von Reaktionsverläufen verwendet werden. Damit können die Auswirkungen von Änderungen der Reaktionsbedingungen auf die Produktzusammensetzung abgeschätzt werden

Alle Parameteranpassungen und Simulationen wurden in der gleichungsbasierten Prozesssimulations-Umgebung *gPROMS* (Process Systems Enterprise Limited, London, Vereinigtes Königreich) realisiert. Die Modellierung für das System Formaldehyd–Wasser basiert auf Literaturwerten und wird eingesetzt, um die Reaktionskomponente des pascalen Formaldehyds in den beiden anschließend beschriebenen Harnstoff-Systemen realitätsgetreu darzustellen. Alle Modelle basieren auf Stoffmengenanteilen und berücksichtigen keine Aktivitäten.

4.1.2 Allgemeine Strategie

Zunächst wurden reaktionskinetische Parametersätze an jedes Einzelexperiment angepasst. Dies geschah mit Hilfe des im *gPROMS*-Paket enthaltenen *Parameter Estimation Solvers* [147], der nach der Maximum-Likelihood-Methode [3, 55] arbeitet. Damit werden Parameter so abgeschätzt, daß die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der experimentellen Werte maximal ist. Dazu wird eine Zielfunktion

$$\Phi = \frac{N}{2} \ln(2\pi) + \frac{1}{2} \min_{\theta} \left\{ \sum_{i=1}^{N_V} \sum_{j=1}^{N_{M,i}} \left[\ln(\sigma_{ij}^2) + \frac{(\tilde{z}_{ij} - z_{ij})^2}{\sigma_{ij}^2} \right] \right\} \quad (48)$$

definiert, die vom Algorithmus des *Parameter Estimation Solvers* minimiert wird. Die Größen in Gleichung (48) haben folgende Bedeutung:

- N : Gesamtzahl aller Messwerte in allen Experimenten
 θ : Satz der anzupassenden Parameter mit Angabe der oberen und unteren Grenzen, $\theta_{min} \leq \theta \leq \theta_{max}$

N_V :	Anzahl der Variablen im betreffenden Experiment
$N_{M,i}$:	Anzahl der Meßwerte für die Variable i
σ_{ij}^2 :	Varianz der Messung j von Variable i
\tilde{z}_{ij} :	Messwert j von Variable i
z_{ij} :	auf Basis des Modells berechneter Wert j von Variable i

Der Meßwert j von Variable i ist hier mit der Messung der Variable i zum Zeitpunkt t während des Reaktionsverlaufs gleichzusetzen. Angenommen werden unabhängige, normalverteilte Meßfehler ϵ_{ij} mit den Standardabweichungen σ_{ij} . Die Varianz der Meßwerte muß vorgegeben werden und daher im Vorfeld bekannt sein. Eine statistische Ermittlung der Standardabweichungen mit Hilfe einer größeren Anzahl gleicher Versuche war aufgrund des sehr großen zeitlichen Aufwands nicht durchführbar. Daher wurden diese auf Basis der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit (vgl. Abschnitt A.7.2) abgeschätzt. Eine wichtige Rolle kommt dabei dem eingesetzten Varianzmodell zu, denn die Größe der Zielfunktion Φ und damit das Abbruchkriterium des *Parameter Estimation Solvers* hängen direkt von den Varianzen ab. Hier wurde im Fall des Modellsystems 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd angenommen, daß die Varianz linear mit der Größe des Meßwerts nach $\sigma_{ij}^2 = \hat{\sigma}_{ij} \cdot z_{ij}$ zunimmt. Beim Realsystem Harnstoff-Formaldehyd wurde dies für die Meßwerte der Komponenten Harnstoff (U - K1) und Monomethylharnstoff (MMU - K2) ebenfalls angenommen. Aufgrund der größeren Streuung der Meßwerte hat es sich für alle übrigen Komponenten jedoch als sinnvoll erwiesen, die Varianz als unabhängig von der absoluten Größe der Meßwerte zu betrachten ($\sigma_{ij}^2 = \hat{\sigma}_{ij}$), was sich im Verlauf der praktischen Arbeiten am Realsystem mit seinen komplexen Spektren auch bewährt hat. Es war nicht davon auszugehen, daß absolut kleinere Meßwerte einen kleineren prozentualen Fehler als absolut größere Meßwerte im gleichen Spektrum aufweisen. Im Gegenteil konnte erwartet werden, daß diese kleineren Signale aufgrund von Basislinienverzerrungen, Integrationsfehlern und anderen Einflüssen sogar einen größeren prozentualen Fehler aufweisen als große Signale. Zudem sollte sichergestellt werden, daß die Signalverläufe aller erfassten Komponenten in gleichem Maße bei der Berechnung der Zielfunktion berücksichtigt wurden. Dazu wurden die Meßdaten vor der Berechnung der Zielfunktion normiert, so daß deren Größen nur noch zwischen -1 und 1 variierten. Diese Funktion ist bereits im Solver des Programmpakets integriert [148]. Bezüglich Details zum Konvergenzkriterium¹ des Abschätzungsprozesses sei auf [148] verwiesen. Da die Standardabweichungen der Meßgrößen nicht bekannt sind, wurde die statistische Signifikanz der Ergebnisse anhand eines t -Tests für das Gesamt- t anhand eines Signifikanzniveaus von 5% überprüft [149]. Zusätzlich wurde die Güte der Abschätzung (Goodness-of-Fit-Test, Lack-of-Fit-Test) mit Hilfe von Pearson's χ^2 -Tests bewertet [24, 149].

¹Der Parameter für die Lösungstoleranz "OptTol" wurde auf 10^{-5} gesetzt.

4.2 System Formaldehyd–Wasser

4.2.1 Überblick

Das System wird mit Hilfe des in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen reaktionskinetischen Modells dargestellt. Dieses komplexe Reaktionssystem ersetzt im Fall der beiden Harnstoff-Systeme den Reaktionspartner "pauschaler Formaldehyd", dessen Verhalten in anderer Weise nicht angemessen wiedergegeben werden kann. Zudem soll die Anlagerung von Formaldehydeinheiten an Methylolharnstoffe korrekt wiedergegeben werden, was eine Modellierung des "freien" Formaldehyds CH_2O - K80 erfordert. Dieser wiederum bedingt die Modellierung des gesamten Methylenglykolsystems. Die Vorgabe der gesamten Einwaagemenge Formaldehyd als CH_2O würde zu Ergebnissen führen, die dann letztlich wieder der Modellierung mit pauschalem Formaldehyd entsprächen. Außerdem bietet die Anwesenheit des Methylenglykolsystems die Möglichkeit, dessen Eigenschaften mit Verhalten der Hemiformale der Harnstoffderivate zu vergleichen.

Die Modellierung basiert grundsätzlich auf dem Ansatz von Hahnenstein et. al. [62] und wurde in einigen Punkten modifiziert. Die reaktionskinetischen Parameter konnten jedoch vollständig von Hahnenstein, sowie Schecker und Schulz [152] übernommen werden.

4.2.2 Vorbemerkungen und Annahmen

Das reaktionskinetische Modell von Hahnenstein et. al. [62] wurde bezüglich der aktiven Spezies modifiziert. Hahnenstein ging von Methylenglykol (MG_1 - K81) als aktiver Spezies aus. Hier wird jedoch angenommen, daß nur der "freie" Formaldehyd (CH_2O , K80) bei den untersuchten Reaktionsbedingungen in der Lage ist, mit Methylenglykolen, Harnstoffen und Harnstoffderivaten zu reagieren. Details dazu wurden bereits im Abschnitt 2.3.2 ausführlich diskutiert. Dort findet sich auch eine ausführliche Darstellung des reaktionkinetischen Modells. Folgende Annahmen wurden im Rahmen der Modellierung des Systems Formaldehyd–Wasser gemacht:

- Formaldehyd (CH_2O , K80) ist die aktive Spezies.
- Die Reaktionen von Formaldehyd mit Methanol zu Hemiformalen (Reaktionen R91–100, vgl. 2.3.2.2) wurden aufgrund des sehr geringen Massenanteils an Methanol in den verwendeten wäßrigen Formaldehydlösungen von $< 1\%$ vernachlässigt.
- Die Cannizzaro-Reaktion (vgl. 2.3.2.2) wurde ebenfalls vernachlässigt, denn unter den untersuchten Bedingungen führt diese nicht zu signifikanten Verlusten an Formaldehyd. Sie führt lediglich zum Absinken des pH-Werts, weshalb über den Reaktionsverlauf kontinuierlich Lauge nachgeführt wird. Selbst bei einem pH-Wert von 9,0 und 60°C werden pro Stunde nur 0,002 mol an Formaldehyd umgesetzt,

was nur $2/1000$ der Einwaagemenge entspricht. Alle zur Parameterabschätzung verwendeten Experimente wurden bei kleineren pH-Werten durchgeführt, so daß dieser Wert bereits als oberes Limit betrachtet werden kann.

- Die Bildung und Anwesenheit von Trioxan (K112, vgl. 2.3.2.2) wurde vernachlässigt. Diese Verbindung war in durch Auflösung von festem Paraformaldehyd unter saurer Katalyse selbst hergestellten, wäßrigen Formaldehydlösungen der Konzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,5 g/g in sehr geringen Mengen zu beobachten. In kommerziellen Lösungen der Konzentration 0,3 g/g trat sie nicht auf.
- Das Modell basiert auf Konzentrationen, nicht auf Aktivitäten.
- Für den Temperaturbereich von 60–80° C und für pH-Werte $> 6,0$ (nur Reaktionen R31–39) wurden die Parametersätze nach Hahnenstein et. al. [62], sowie Schecker und Schulz [151] extrapoliert.
- Es wurden nur Methylenglykole bis zu einer Kettenlänge von 10 Formaldehydeinheiten berücksichtigt.

Die Speziesverteilungen in Abbildung 10 (vgl. 2.3.2) wurden mit Hilfe dieses Modells für verschiedene Reaktionsbedingungen berechnet. Man erkennt den sehr geringen Anteil an “freiem” Formaldehyd, sowie die zu längeren Methylenglykolen hin stark abnehmende Häufigkeitsverteilung.

4.3 System 1,3-Dimethylharnstoff - Formaldehyd (Modellsystem)

4.3.1 Vorbemerkungen und Annahmen

- Die Modellierung des Hemiformals des 1-Methylol-1,3-Dimethylharnstoffs (DM-HF- n - K62) erfolgte unter der Annahme, daß gegenüber dem 1-Methylol-1,3-Dimethylharnstoff (DM-MMU - K61) durchschnittlich *eine* Formaldehydeinheiten zusätzlich angelagert ist ($n = 1$).
- Die Bildung der Etherverbindung K64 wurde mangels belastbarem Nachweis nicht durchgängig berücksichtigt, jedoch als Korrekturfaktor eingeführt.

Die erste Annahme stützt sich auf die Tatsache, daß in ^{13}C -NMR-Spektren keine erfaßbaren Mengen höherer Hemiformale vom Typ DM-HF- n beobachtet werden können. Im Fall der Methylenglykole sind die Verbindungen MG_1 bis MG_3 (K81–83) jedoch klar unterscheidbar [119, 120]. Beobachtungen zeigten, daß die Stoffmengenanteile von nicht umgesetztem Formaldehyd, also Methylenglykolen, und den Hemiformalen des Methylolharnstoffs (DM-HF- n - K62) stark miteinander korrelieren (vgl. 3.5.2). Bei Molverhältnissen ≥ 4 ist die Annahme von einer zusätzlich angelagerten Formaldehydeinheiten vermutlich nicht mehr ausreichend. Eine Ankopplung des Oligomerisierungsgrades

der Hemiformale an das System Formaldehyd–Wasser wäre eine denkbare Lösung. Die Anzahl angelagerter Einheiten könnte anhand des Verhältnisses zwischen den beiden kleinsten Methylenglykolen MG_1 und MG_2 abgeschätzt werden. In Vorversuchen konnte das Verhalten des Systems mit diesem Ansatz jedoch nicht adäquat wiedergegeben werden und führte im zu deutlich schlechteren Simulationsergebnissen, weshalb er nicht weiter verfolgt wurde. Im 1H -NMR-Spektrum können die Hemiformale nur als Summe erfaßt werden und auch im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen die betreffenden Signale sehr eng beieinander.

4.3.2 Problem der Etherbildung

Wie bereits in den Abschnitten 3.7.3.5 und 3.8 angesprochen konnte die Existenz der Etherverbindung K64 nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Sowohl die Literatur (vgl. 1.2 und 3.8) als auch verschiedene Indizien, die im Rahmen dieser Arbeit gesammelt wurden, sprechen jedoch für die Existenz von Etherbrücken. Zunächst wurde Verbindung K64 und damit Reaktion R23 bei der Modellierung nicht berücksichtigt¹. Im Verlauf der Parameteranpassungen zeigte sich, daß bei einigen Experimenten mit den verbliebenen vier Komponenten keine zufriedenstellende Anpassung möglich war. Dies betraf vor allem die Versuche bei niedrigen Molverhältnissen $MV_{FA/DM-U}$, wobei solche bei pH 7,0 am stärksten betroffen waren. Besonders im späten Stadium der reaktionskinetischen Versuche zeigten sich Abweichungen. Hier war ein stärkeres Ansteigen der Signale für die Hemiformale festzustellen, als nach den Modellrechnungen zu erwarten gewesen wäre. Nach den in Abschnitt 3.8 durchgeführten Untersuchungen war zu vermuten, daß sich das Signal der Hemiformale mit dem einer weiteren Komponente überlagert. Daher wurden die reaktionskinetischen Parameter von Reaktion R23 zur Parameteranpassung freigegeben, wobei die Meßwerte der Hemiformale K62 dem Modell nun als Summe der Komponenten K62 und K64 vorgegeben wurden. Diese Maßnahme führte zu deutlich besseren Simulationsergebnissen. Ein Vergleich ist in Abbildung 59 anhand von Versuch M3 dargestellt. Die Etherverbindung wird nicht separat dargestellt, es wurde wieder die Summe beider Komponenten aufgetragen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit zu Versuchen ohne Berücksichtigung der Etherverbindung wurden zunächst die Parameter der Reaktionen R20–22 angepasst, erst dann wurden die der Reaktion R23 abgeschätzt.

4.3.3 Ergebnisse Parameteranpassung

Für die Parameteranpassung wurden geeignete Startwerte benötigt. In Abschnitt A.8.5 im Anhang ist erläutert, wie diese ermittelt wurden. In Tabelle 25 sind die Ergebnisse der Parameteranpassungen für alle Versuche aufgeführt, wobei die Bildung der Etherverbindung K64 nicht berücksichtigt wurde. In Tabelle 26 finden sich die angepassten

¹Die Reaktion war im Modell implementiert, die Geschwindigkeitskonstanten jedoch auf null gesetzt.

Parameter von den in Tabelle 25 aufgelisteten Versuchen, bei denen die Berücksichtigung der Etherverbindung zu deutlichen Verbesserungen bei den simulierten Reaktionsverläufen geführt hat. Die Abbildungen 60 und 61 zeigen die Meßwerte und die simulierten Reaktionsverläufe von zwei repräsentativen Versuchen. Diese werden in Abschnitt 3.7.3.5 diskutiert. Für die Verläufe der dargestellten Versuche M3, M7 und M15 wurden die Parametersätze aus Tabelle 26 (mit R23/K64) verwendet. Die simulierten Reaktionsverläufe für alle übrigen Versuche finden sich im Anhang B.1.

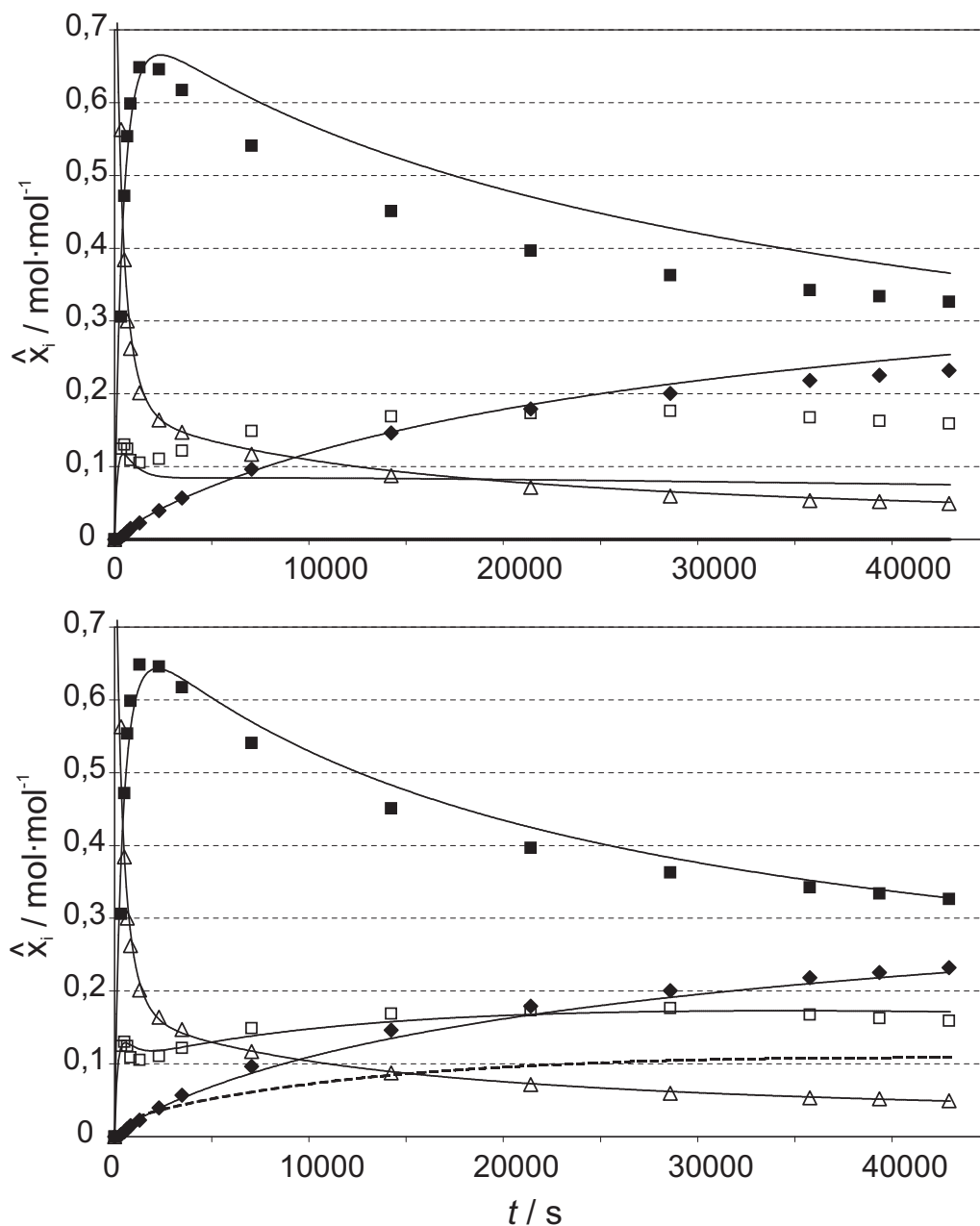


Abbildung 59: Vergleich einer Parameteranpassung. *Oben ohne* und *unten mit* Berücksichtigung der Bildung der Etherkomponente K64. Dargestellt ist Experiment M3 ($MV_{\text{FA/DM-U}} 1$; pH 7,0; 50°C). Δ DM-U - K60, \blacksquare DM-MMU - K61, \square DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Der Verlauf der Hemiformale DM-HF- n - K62 entspricht der Summe aus K62 und K64. Die dicke, gestrichelte Kurve im unteren Diagramm beschreibt den berechneten Verlauf der Konzentration von K64.

Tabelle 25: Ergebnisse der Parameteranpassung an die Versuche am Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd. Für Erläuterungen zu den Reaktionen vgl. Abschnitt 2.3.3.

Nr.	MV _{FA/DM-U}	T	pH	k_{20}^+	k_{21}^+	k_{22}^+	K_{20}	K_{21}	K_{22}
		°C		s ⁻¹					
M1	1	30	7	3,30	37277	0,000056	147606	3991	-
M2	1	40	7	5,25	37943	0,000160	83751	2460	3468
M3	1	50	7	8,53	41068	0,000605	53058	1566	15658
M4	1	60	7	9,97	40534	0,001277	47976	2232	-
M5	2	30	7	4,95	30073	0,000133	160876	4234	-
M6	2	40	7	7,36	40335	0,000290	100425	3101	-
M7	2	50	7	12,19	26428	0,000765	65930	2482	28641
M8	2	60	7	13,41	50309	0,001949	41742	1828	-
M9	4	30	7	7,76	36716	0,000346	196211	4853	-
M10	4	40	7	10,89	32846	-	113998	3681	-
M11	4	50	7	16,33	47194	0,001579	71537	2991	-
M12	4	60	7	20,70	46799	0,001953	45779	1178	-
M13	1	30	8	4,05	24627	0,000015	160725	4172	-
M14	1	40	8	5,03	30269	0,000026	73176	1905	-
M15	1	50	8	7,72	30217	0,000077	47903	1774	-
M16	1	60	8	9,58	40960	0,000227	34384	1811	-
M17	2	30	8	6,09	22219	-	152493	3946	-
M18	2	40	8	8,15	30237	-	110629	2371	-
M19	2	50	8	11,63	30114	-	61350	1825	-
M20	2	60	8	15,66	36672	0,0001968	39123	1719	-
M21	4	30	8	8,56	18073	-	178549	4963	-
M22	4	40	8	12,92	29013	-	99362	3016	-
M23	4	50	8	18,72	28597	-	54587	2296	-
M24	4	60	8	23,48	32773	-	32519	2062	-
M25	2	40	5	14,37	51158	0,015031	458072	683,4	-
M26	2	40	6	11,93	36876	0,003821	213787	3517	42017
M27	2	40	8,5	9,54	57274	-	103657	4519	-
M28	2	40	9	11,72	57397	-	95456	4757	-
M29	2	40	9,5	13,72	57391	-	105736	3846	-

Tabelle 26: Ergebnisse der Parameteranpassung an die Versuche am Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd unter Berücksichtigung der Reaktion R23 (Etherbildung). Für Erläuterungen zu den Reaktionen vgl. Abschnitt 2.3.3.

Nr.	M _{FA/DM-U}	T °C	pH	k ₂₀ ⁺	k ₂₁ ⁺	k ₂₂ ⁺	k ₂₃ ⁺	K ₂₀	K ₂₁	K ₂₂	K ₂₃
M1	1	30	7	3,20	38406	0,000060	0,000213	120768	3100	(10,28)	43685
M2	1	40	7	5,25	37943	0,000160	0,000514	83751	2460	3468	4620
M3	1	50	7	8,53	41069	0,000605	0,001413	53058	1566	15658	(68,33)
M4	1	60	7	8,39	35603	0,001247	0,002474	34164	1201	87418	32785
M5	2	30	7	4,89	30073	0,000132	0,000624	147620	3664	2759	32343
M6	2	40	7	7,38	40336	0,000288	0,001103	93774	2769	4389	32346
M7	2	50	7	12,30	36480	0,000986	0,001181	57447	1989	28705	43621
M8	2	60	7	12,97	50309	0,001907	0,002396	39081	1515	8387	32342
M13	1	30	8	3,88	24652	0,000015	0,000134	139670	3401	8591	31734
M14	1	40	8	4,89	30241	0,000027	0,000054	72949	1877	3496	1125
M15	1	50	8	7,50	30269	0,000077	0,000189	45735	1580	3575	1873
M16	1	60	8	9,09	50003	0,000179	0,000434	32601	1460	28648	43593
M20	2	60	8	15,51	41670	0,000289	0,000762	37478	1562	8507	32262

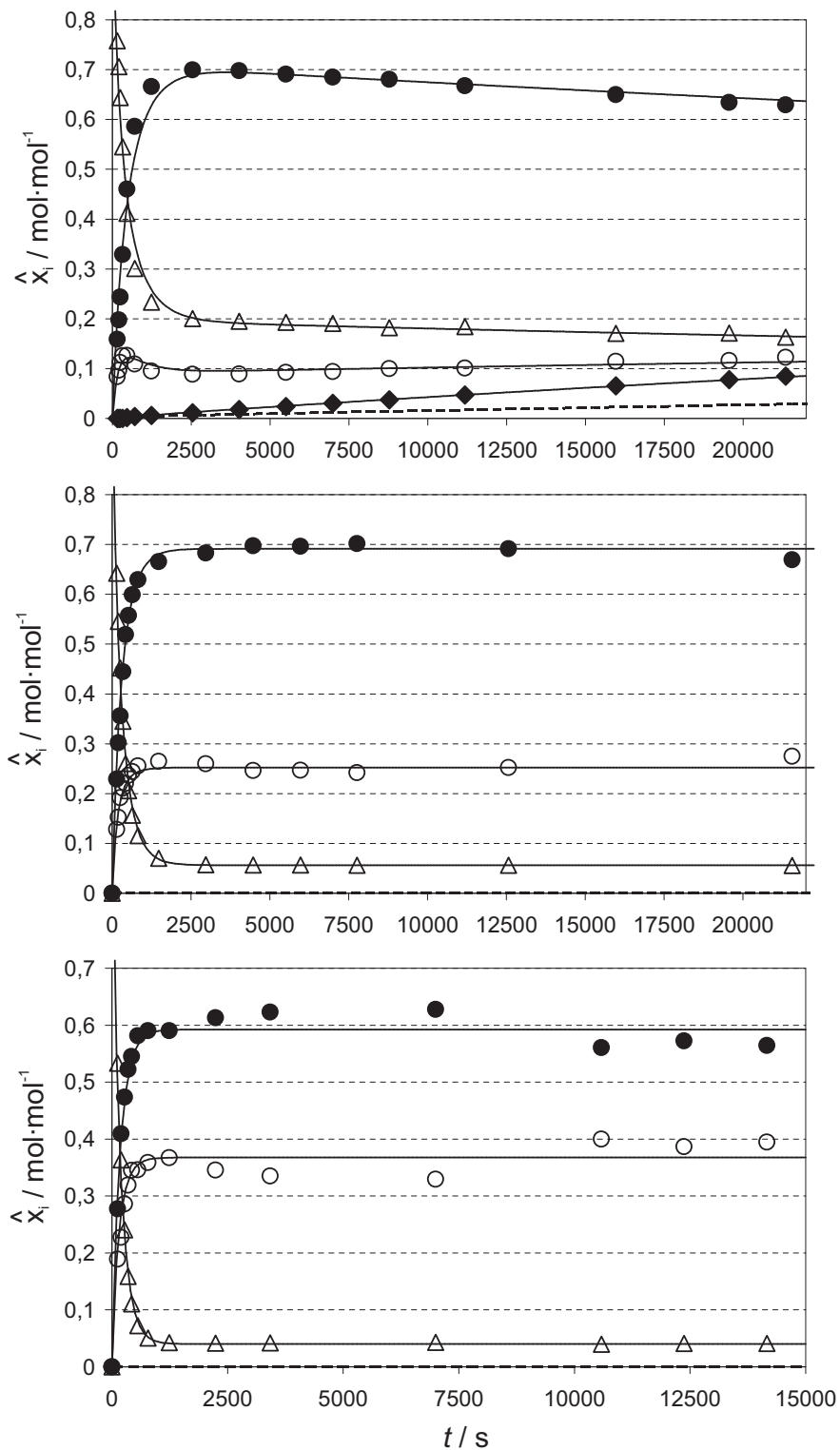


Abbildung 60: Graphische Auftragung der experimentell ermittelten und der simulierten Stoffmengenanteile \hat{x}_i der Experimente M15 *oben* ($MV_{FA/DM-U}$ 1, 50° C, pH 8,0), M19 *mitte* ($MV_{FA/DM-U}$ 2, 50° C, pH 8,0) und M23 *unten* ($MV_{FA/DM-U}$ 4, 50° C, pH 8,0). Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63.

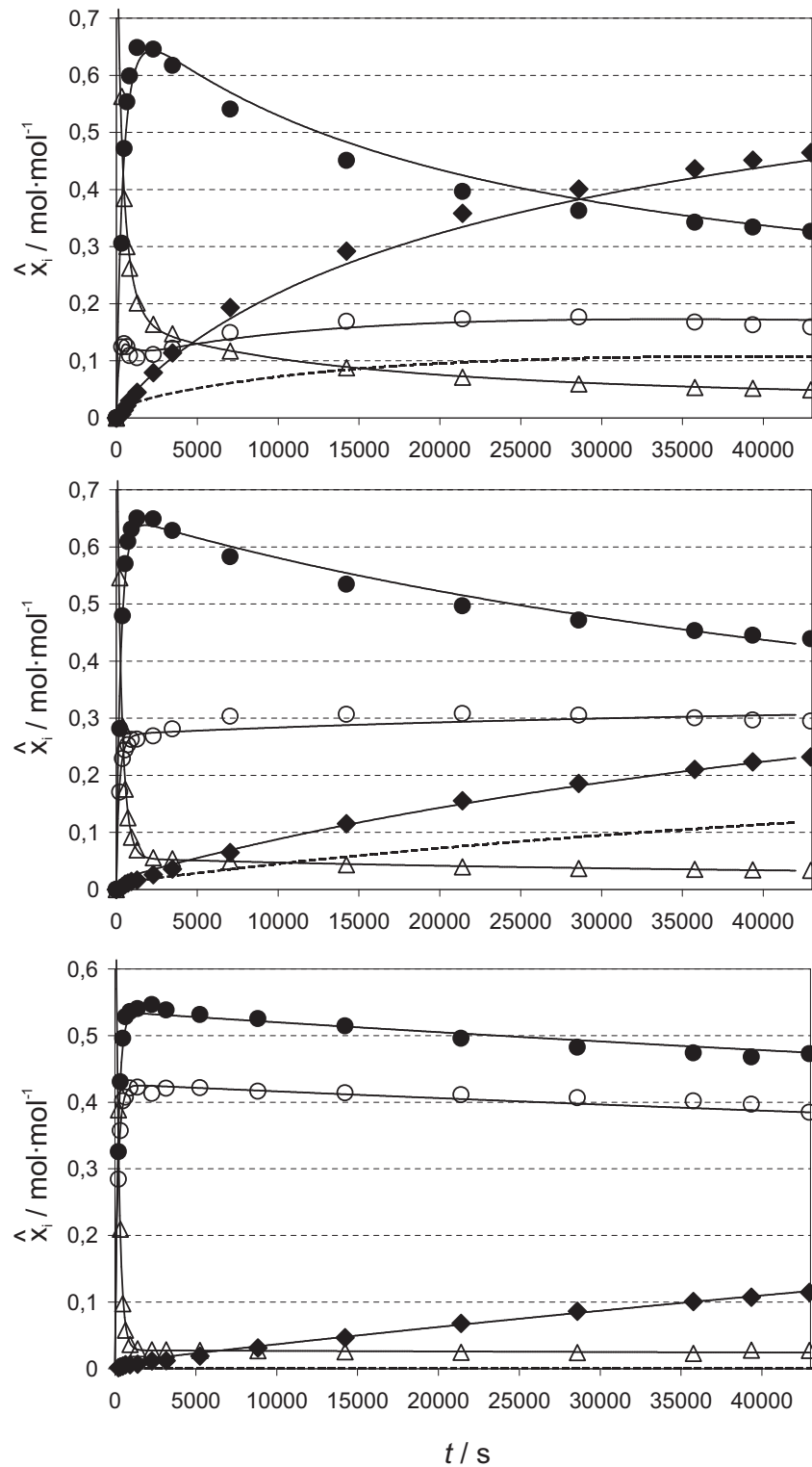


Abbildung 61: Graphische Auftragung der experimentell ermittelten und der simulierten Stoffmengenanteile \hat{x}_i der Experimente M3 *oben* ($MV_{FA/DM-U}$ 1, 50° C, pH 7,0), M7 *mitte* ($MV_{FA/DM-U}$ 2, 50° C, pH 7,0), M11 *unten* ($MV_{FA/DM-U}$ 4, 50° C, pH 7,0). Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF-*n* - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63.

4.3.4 Diskussion

4.3.4.1 Simulierte Verläufe und reaktionskinetische Konstanten

Die in den Abbildungen 60 und 61 dargestellten, modellbasiert nachgebildeten Reaktionsverläufe geben die experimentellen Werte gut bis sehr gut wieder. Daher ist anzunehmen, daß der dem Modell zugrunde gelegte Reaktionsablauf weitgehend den physikalischen Gegebenheiten entspricht. Auffallend sind die im Vergleich zu Literaturwerten (im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ [73, 98]) sehr großen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_{R20}^+ und k_{R21}^+ und die Gleichgewichtskonstanten. Dies ist zurückzuführen auf die Verwendung des "freien" Formaldehyds CH₂O - K80 als aktive Spezies. Da dieser aufgrund der Gleichgewichtslage von Reaktion R30 nur in sehr geringen Mengen in der Reaktionsmischung vorliegt, müssen die Geschwindigkeitskonstanten zur Erzielung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechend groß ausfallen. Mit Hilfe von Gleichung (61) können die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten jedoch auf Methylenglykol (MG₁ - K81) als aktive Spezies umgerechnet werden. Ausgehend davon wäre auch eine Umrechnung auf pauschalen Formaldehyd, auf dem die Literaturangaben basieren, möglich. Die Werte für die Geschwindigkeitskonstante k_{R21}^+ sind abgeschätzte Werte, die mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet sind. Bildung und Abbau der Hemiformale erfolgen sehr schnell und können mit der verwendeten Apparatur nicht direkt beobachtet werden (vgl. 3.7.4). Die Qualität der Parameteranpassung für k_{R21}^+ wird dann als akzeptabel betrachtet, wenn die berechneten Stoffmengenanteile mit den gemessenen gut übereinstimmen. Dies ist jedoch bei Reaktion R21 auch dann der Fall, wenn $k_{R21}^+ \rightarrow \infty$. Die abgeschätzten Werte für diesen Parameter können daher nur Untergrenzen darstellen und hängen auch stark von der Größe von k_{R30}^+ und damit von der Korrelation für die Reaktion R30 ab (vgl. Gleichung (56)).

4.3.4.2 Aktivierungsenergien

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten werden hier nach der Arrhenius-Gleichung

$$k/s^{-1} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (49)$$

$$\ln(k/s^{-1}) = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (50)$$

über die reziproke Temperatur aufgetragen werden, um die Aktivierungsenergie E_A und den Frequenzfaktor A zu ermitteln [5]. Mit diesen Parametern können die reaktionskinetischen Konstanten dann mit Gleichung (50) für beliebige Temperaturen berechnet werden. Abbildung 62 zeigt die Arrhenius-Auftragungen für alle modellierten Reaktionsparameter aus Tabelle 25. In Tabelle 27 sind die ermittelten Werte aufgelistet.

Die beste Datenqualität mit einem Bestimmtheitsgrad $R^2 > 0,9$ zeigt Reaktion R20.

Tabelle 27: Über die Molverhältnisse gemittelte Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren der am Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd untersuchten Reaktionen, jeweils mit und ohne Berücksichtigung der Reaktion R23 mit Bildung der Etherverbindung K64.

Reaktion	pH	E_A	A	E_A	A
		ohne R23		mit R23	
		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
		ohne R23		mit R23	
R20	7,0	29,0	$6,5 \cdot 10^5$	27,7	$3,3 \cdot 10^5$
	8,0	26,9	$3,6 \cdot 10^5$	25,1	$8,5 \cdot 10^5$
R21	7,0	12,0	$1,0 \cdot 10^6$	8,2	$2,3 \cdot 10^6$
	8,0	13,5	$5,1 \cdot 10^5$	16,3	$1,7 \cdot 10^7$
R22	7,0	78,5	$5,34 \cdot 10^{10}$	78,3	$2,6 \cdot 10^{10}$
	8,0	77,6	$2,90 \cdot 10^8$	71,9	$3,2 \cdot 10^7$
R23	7,0	-	-	36,5	$1,4 \cdot 10^8$
	8,0	-	-	39,1	$4,3 \cdot 10^2$

Es ist eine deutliche Abhängigkeit des Stoßfaktors vom Molverhältnis erkennbar. Diese Abhängigkeit zeigt, daß die Aktivitäten von Einzelkomponenten bei den eingesetzten Konzentrationen nicht vernachlässigt werden können. Die in der Reaktionslösung vorhandene Wassermenge ist so gering, daß nicht mehr von verdünnten Lösungen gesprochen werden kann. Dies wird jedoch als Voraussetzung für die Substitution von Aktivitäten durch Konzentrationen angenommen. Die Wasserkonzentration bewegt sich hier lediglich zwischen 0,37 g/g und 0,57 g/g. Die Korrelationsgeraden fallen für verschiedene Molverhältnisse zwar nicht zusammen, die Steigungen unterscheiden sich jedoch nur geringfügig (vgl. Abbildung 62). Also beeinflußt das Molverhältnis vor allem den Frequenzfaktor, während die Aktivierungsenergie im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle Molverhältnisse konstant ist. Das Ergebnis spricht auch für die Unabhängigkeit der Messungen von den Linienbreiten der NH-Signale, die sich mit den Versuchsbedingungen ändern (vgl. A.8.2). Bei pH 7,0 streuen die Werte für R20 etwas stärker, was hier auf den Einfluß der Etherkomponente K64 auf die Signale der Hemiformal zurückgeführt wird. Dieser Einfluß zeigt sich bei Betrachtung der Auftragungen für die Hemiformalbildung R21. Bei pH 8,0 existiert eine klare Temperaturabhängigkeit der Größe k_{R21}^+ . Diese Abhängigkeit fehlt bei pH 7,0 weitgehend, was von o. g. Einfluß herrührt. Bezieht man jedoch die Etherbildungsreaktion R23 in die Modellierung mit ein, so streuen die Ergebnisse weitaus weniger. Die Kondensationreaktion R22 verhält sich entsprechend Gleichung (50). Bei pH 8,0 konnten nur für $MV_{\text{FA/DM-U}}$ 1 Meßdaten gewonnen werden, bei pH 7,0 gelang dies für alle Molverhältnisse. Alle ermittelten Größen wurden über $MV_{\text{FA/DM-U}}$ arithmetrisch gemittelt (vgl. Tabelle 27). Die Aktivierungsenergien für R20 liegen mit 29 bzw. 26 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in einem physikalisch sinnvollen Bereich, wobei die Temperaturabhängigkeit gering ausgeprägt ist. In der Literatur sind keine Daten zu dieser Reaktion veröffentlicht, Vergleiche sind daher nur mit ähnlichen Reaktionssys-

temen möglich. Weidenbächer [179] hat die Methylierung von 2-Imidazolidon (K108) untersucht und dabei einen Wert von $47,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gefunden. Näher liegt der Vergleich mit der Methylierung des Harnstoffs (dazu mehr im Abschnitt 4.4.4). Die Bildungsreaktion der Hemiformale R21 zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur. Bei Berücksichtigung der Etherbildung R23 nähern sich die gefundenen Werte für die ermittelten Aktivierungsenergien an den von Schecker und Schulz [152] für die Methylenglykolbildung R30 gefundenen Wert von $15,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ an, mit der diese Reaktion vergleichbar ist. Die Hemiformalbildung R21 ist offensichtlich an die Bildungsreaktion von Methylenglykol R30 gekoppelt. Die Kondensationsreaktion R22 wiederum zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit, was sich mit den Beobachtungen am Realsystem und den Erfahrungen aus der Leimproduktion deckt [44]. Die indirekt ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die mutmaßliche Etherbildungsreaktion R23 zeigen ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit, die zu Aktivierungsenergien in derselben Größenordnung wie die der übrigen Reaktionen führt. Insgesamt gesehen verbessert die Berücksichtigung dieser Reaktion die simulierten Reaktionsverläufe, die ermittelten Aktivierungsenergien bleiben jedoch im Rahmen der Genauigkeit der Methode konstant. Lediglich die Werte der direkt betroffenen Hemiformalbildung R21 zeigen signifikante Veränderungen.

Die Ursache für die in Abbildung 62 bei Reaktion R20 und pH 8,0 erkennbaren Parallelverschiebungen der Korrelationsgeraden liegen vermutlich in der o. g. Abhängigkeit der Aktivitäten der aktiven Komponenten von den Molverhältnissen. Die Annahme einer inkorrekten Reaktionsordnung kann als Ursache ausgeschlossen werden, nachdem die Korrelationsgeraden trotz einer frei anpassbaren, formalen Reaktionsordnung für R20 nicht zur Deckung gebracht werden konnten.

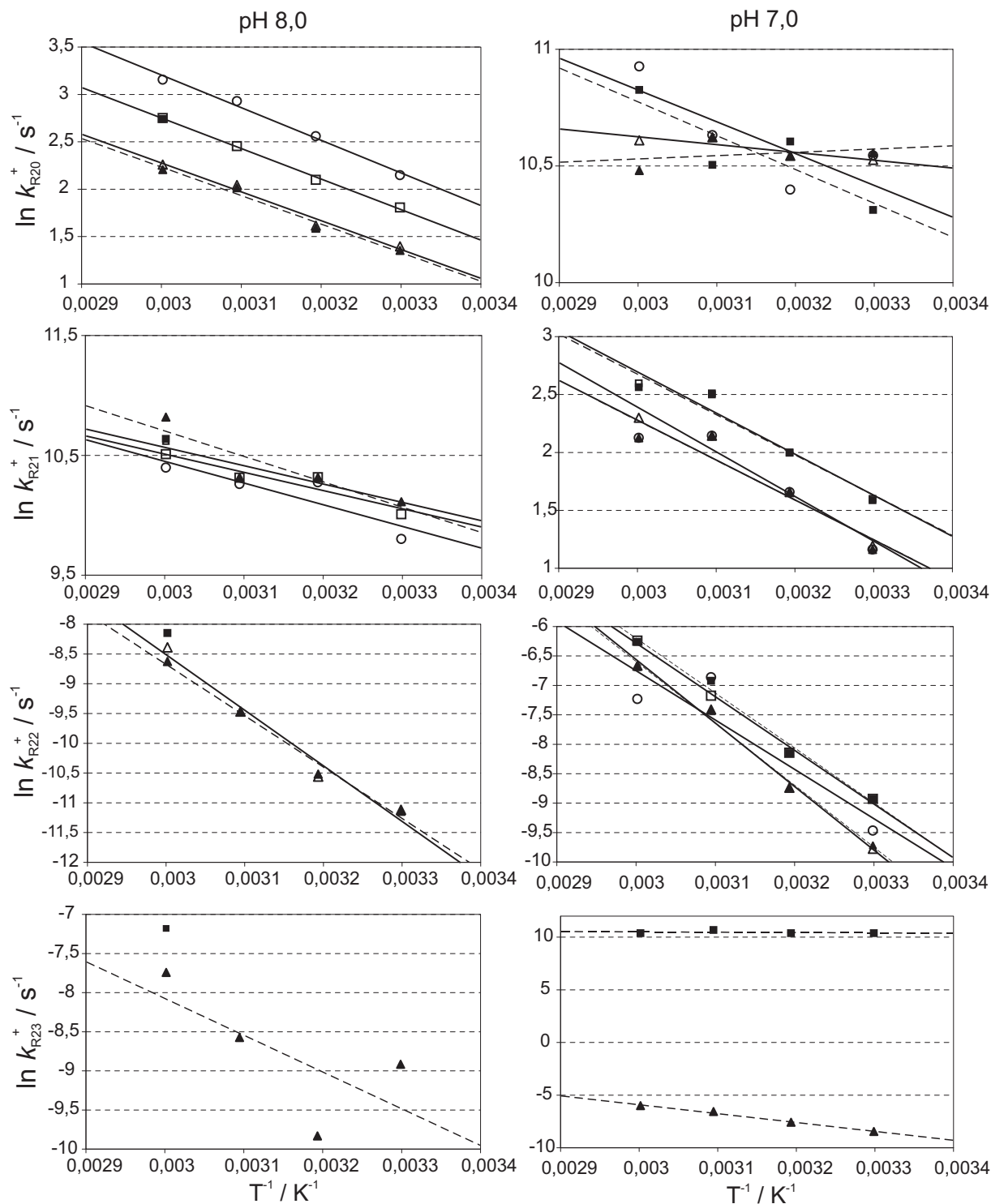


Abbildung 62: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_{R20}^+ , k_{R21}^+ , k_{R22}^+ und k_{R23}^+ des Modellsystems 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd bei den pH-Werten 7,0 und 8,0 und verschiedenen Molverhältnissen. Symbole: Δ $MV_{FA/DM-U} 1$, \square $MV_{FA/DM-U} 2$, \circ $MV_{FA/DM-U} 4$ (ohne Berücksichtigung der Etherbildungsreaktion R23, Korrelationsgeraden durchgezogen), \blacktriangle $MV_{FA/DM-U} 1$, \blacksquare $MV_{FA/DM-U} 2$ (mit Anpassung der Etherbildung R23, Korrelationsgeraden dick gestrichelt).

4.3.4.3 Reaktionsenthalpien

Eine Aussage über die Reaktionsenthalpien der untersuchten Reaktionen im Referenzzustand kann nach van't Hoff durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten getroffen werden [5]. Bei konstantem Druck wird diese Abhängigkeit durch die van't Hoffsche Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r h^{\text{ref}}}{RT^2} \quad (51)$$

beschrieben. Trägt man $\ln K$ gegen T^{-1} auf, so lässt sich $\Delta_r h^{\text{ref}}$ aus der Geradensteigung bestimmen. Nimmt die Gleichgewichtskonstante K mit steigender Temperatur ab, so ergibt sich eine negative Steigung. Damit ist die Reaktionsenthalpie ebenfalls negativ, was auf eine exotherme Reaktion hinweist. Mit

$$\ln K = -\frac{\Delta_r h^{\text{ref}}}{RT} + \frac{\Delta_r s^{\text{ref}}}{R} \quad (52)$$

läßt sich die Reaktionsentropie im Referenzzustand bestimmen. Abbildung 63 zeigt die Auftragung nach Gleichung 52 für die Reaktionen R20–R23. Die Kondensationsreaktion R22 wurde zunächst als irreversible Reaktion betrachtet, erst bei Einbeziehung der Etherbildung R23 wurden alle Reaktionen als Gleichgewichtsreaktionen modelliert. Daher stehen im ersten Fall keine Gleichgewichtskonstanten zur Verfügung. Dieses Verfahren ist im Vergleich zu kalorimetrischen Verfahren nicht besonders genau und eher als Abschätzung zu verstehen. (Die Werte für $\Delta_r s^{\ominus}$ sind daher von wenig praktischem Wert.) Bei komplexen Systemen stellt es jedoch oft den einzigen Zugang zu den Reaktionsenthalpien dar. Allerdings besitzt $\Delta_r h^{\text{ref}}$ eine Temperaturabhängigkeit, die bei diesem Verfahren vernachlässigt wird, denn diese ist kleiner als die Unsicherheit des Meßverfahrens. Die Abbildung zeigt praktisch lineare Verläufe, was die Annahme der Konstanz von $\Delta_r h^{\text{ref}}$ rechtfertigt. In Tabelle 28 sind die über die Molverhältnisse gemittelten Werte für $\Delta_r h^{\text{ref}}$ und $\Delta_r s^{\text{ref}}$ aufgeführt. Man erkennt, daß sowohl die Methylierungsreaktion R20, als auch die Hemiformalbildung R21 in ihrer Gesamtheit von Hin- und Rückreaktion exotherme Reaktionen darstellen (vgl. 2.2). Die Ergebnisse für die Hemiformalbildung entsprechen gut dem von Schecker und Schulz ermittelten Wert für die Methylenglykolbildung R30 (26,75 kJ · mol⁻¹) [152]. Literaturdaten zur Reaktion R20 stehen nur für das Realsystem zur Verfügung und werden in Abschnitt 4.4.4 diskutiert. Werte für die Kondensation R22 sind aufgrund der großen Unsicherheit der Gleichgewichtskonstanten nicht zuverlässig ermittelbar, da zwar eine Abschwächung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende der Beobachtungszeiträume feststellbar war, eine klare Gleichgewichtseinstellung für diese Reaktion jedoch nicht beobachtet werden konnte. Die ermittelte Endothermie dieser Reaktion ist daher als Artefakt zu betrachten, was sich auch in der großen Schwankungsbreite äußert. Wenig physikalische

Bedeutung ist auch den Werten für die Etherbildung R23 beizumessen. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion scheinen weitgehend temperaturunabhängig zu sein, was zu kleinen, hier positiven, Reaktionsenthalpien führt. Ein solches Verhalten kann durch Aktivierungsenergien entgegengesetzter Vorzeichen bei der Hin- und Rückreaktion von Reaktion R23 erklärt werden, wodurch sich eine Temperaturunabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante ergibt. Bei angenommener Bildung der Verbindung K64 durch eine Kondensationsreaktion des Hemiformals K62 mit Harnstoff - K60 kann daher die Schwierigkeit der Isolierung von K64 mit der weitaus schnelleren Zerfallsreaktion erklärt werden. Dies steht im Gegensatz zur beobachteten Stabilität des Methylendiharnstoffs K63 und würde sich mit den Ergebnissen von Berge et. al. [12] decken. Er fand, daß der Zerfall der Etherverbindungen schneller abläuft als der der Methylolverbindungen.

Letztlich handelt es sich jedoch bei den Werten für R23 um Korrekturfaktoren für alle übrigen Reaktionen dieses Systems mit Fokussierung auf die Meßwerte der Hemiformale. Daher ist es auch möglich, daß es sich bei Reaktion R23 nicht um eine real ablaufende Reaktion handelt, sondern um ein Artefakt, das die Unsicherheiten bei der Bestimmung der übrigen Werte reflektiert. Zur klaren Beantwortung dieser Frage ist es notwendig, die Existenz von etherverbrückten Harnstoffen wie K64 unzweideutig zu beweisen bzw. zu widerlegen.

Tabelle 28: Über die Molverhältnisse gemittelte Standard-Reaktionsenthalpien und Standard-Reaktionsentropien der am Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd untersuchten Gleichgewichtsreaktionen, jeweils mit und ohne Berücksichtigung der Reaktion R23 mit Bildung der Etherverbindung K64.

Reaktion	pH	$\Delta_r h^{\text{ref}}$	$\Delta_r s^{\text{ref}}$	$\Delta_r h^{\text{ref}}$	$\Delta_r s^{\text{ref}}$
		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
		ohne R23		mit R23	
R20	7,0	-36,1	19,6	-37,3	23,7
	8,0	-43,2	42,9	-44,3	46,9
R21	7,0	-22,0	3,2	-25,6	15,6
	8,0	-23,3	8,5	-23,8	10,3
R22	7,0	-	-	92,2	364,1
	8,0	-	-	28,9	165,2
R23	7,0	-	-	2,9	93,8
	8,0	-	-	8,8	101,8

4.3.4.4 pH-Abhängigkeit

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Methylolierungsreaktion R20, der Hemiformalbildung R21 und der Kondensationsreaktion R22 vom pH-Wert wurde bei einer konstanten Temperatur von 40°C und $MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} = 2$ untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 64 dargestellt. Die numerischen Werte sind in Tabelle 25 (vgl. 4.3.3) zu

finden. Man erkennt bei der Methylierung ein deutliches Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit bei pH 7,0. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen aus den Mikromischer-Experimenten (vgl. 3.7.4) und mit kinetischen Daten zum Realsystem in der Literatur [73, 97, 142, 141, 162, 170] überein. Glutz und Zollinger [58] wiesen eine allgemeine Säure-Basen-Katalyse für die Methylierung am Harnstoff nach. Die Hemiformalbildung zeigt weitaus weniger deutliche Tendenzen, wenngleich die Reaktionsgeschwindigkeiten im Bereich von pH 5–8 deutlich unter denen bei $\text{pH} \geq 8,5$ liegen. Die starke Streuung läßt sich auf die o. g. Unsicherheit bei der Erfassung der sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit zurückführen (vgl. 4.3.3). Für die Kondensation R22 ist dagegen klar eine Säurekatalyse feststellbar, über die auch in der Literatur für das Realsystem berichtet wurde [76] Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit abnehmendem pH-Wert stark zu. Bei $\text{pH} > 7$ wurden keine erfaßbaren Mengen an Kondensationsprodukt mehr gebildet.

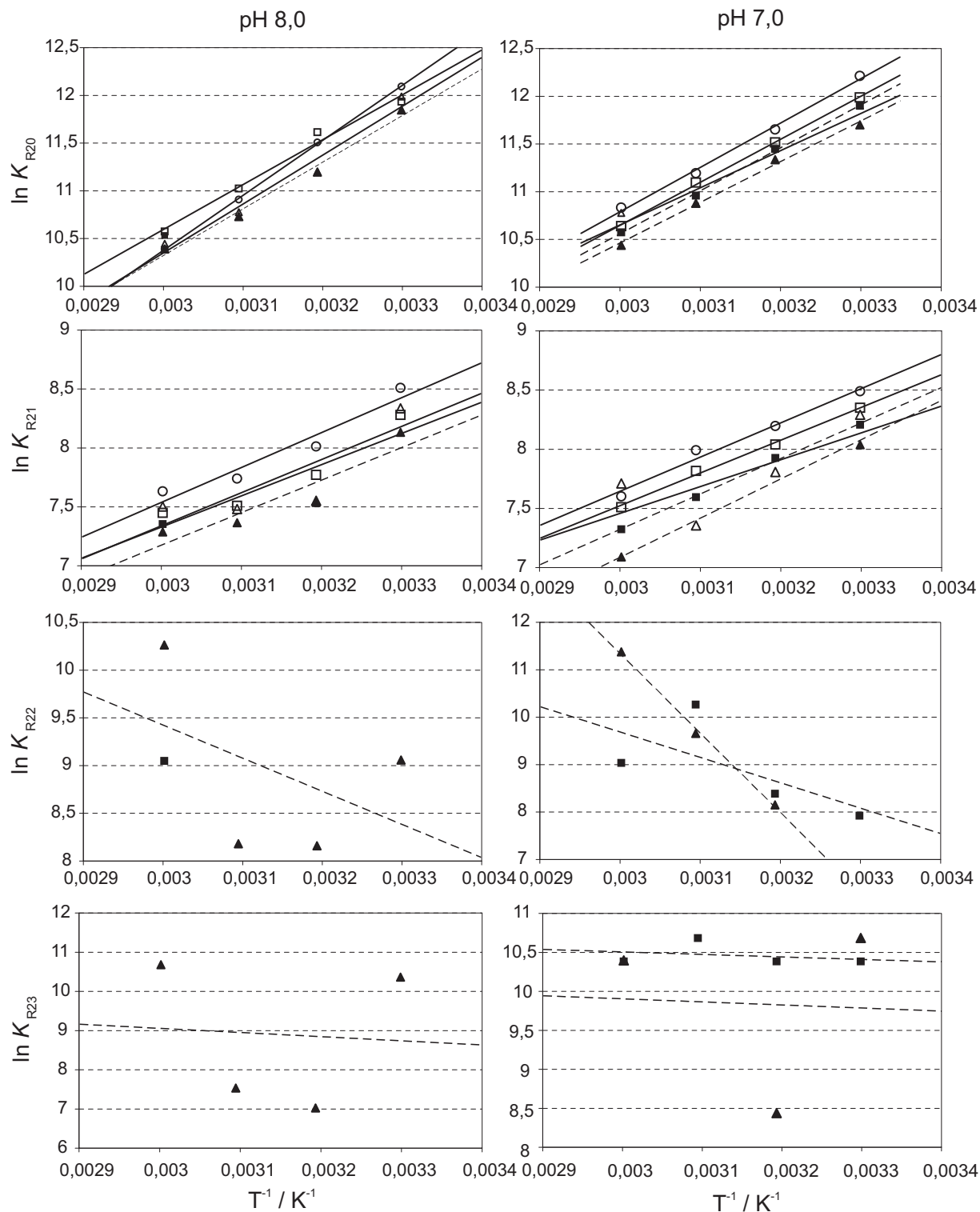


Abbildung 63: Van't Hoff-Auftragung der Gleichgewichtskonstanten K_{R20} , K_{R21} , K_{R22} und K_{R23} des Modellsystems 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd bei den pH-Werten 7,0 und 8,0 und verschiedenen Molverhältnissen. Aus den Geradensteigungen können die Standard-Reaktionsenthalpien $\Delta_r h^{ref}$ abgeschätzt werden. Symbole: Δ $MV_{FA/DM-U} 1$, \square $MV_{FA/DM-U} 2$, \circ $MV_{FA/DM-U} 4$ (Anpassung ohne Berücksichtigung der Etherbildungsreaktion R23, Korrelationsgeraden durchgezogene Linien), \blacktriangle $MV_{FA/DM-U} 1$, \blacksquare $MV_{FA/DM-U} 2$ (R23 berücksichtigt, Korrelationsgeraden gestrichelt).

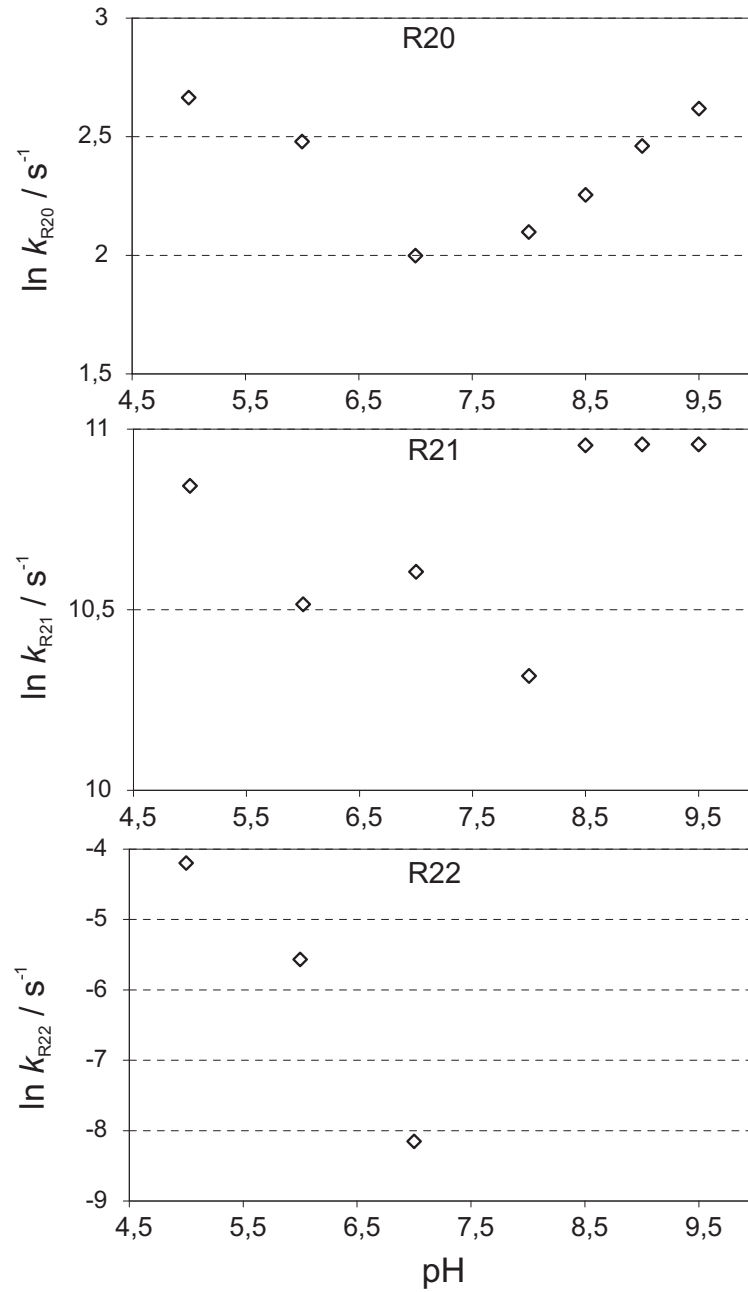


Abbildung 64: pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen R20–22 des Modellsystems 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd.

4.4 Realsystem Harnstoff–Formaldehyd

4.4.1 Vorbemerkungen und Annahmen

Für die Modellierung des Realsystems Harnstoff–Formaldehyd werden folgende Annahmen getroffen:

- Die Modellierung der Bildungsreaktionen R2 und R6 der Hemiformale HF1- n - K10 und HF2- mn - K12 erfolgt als reine Gleichgewichtsreaktionen. Es wird angenommen, daß die Gleichgewichtseinstellung relativ zu den übrigen Reaktionen instantan erfolgt. Zudem wird angenommen, daß die Gleichgewichtskonstanten beider Reaktionen gleich sind, also daß $K_2 = K_6$ ist.
- Die Modellierung der Hemiformale HF1- n - K10 und HF2- mn - K12 erfolgt mit *einer* gegenüber den korrespondierenden Methyloolharnstoffen zusätzlich angelagerten Formaldehydeinheit ($n = 1$).
- Die Kondensationsreaktion R7, sowie die Bildungsreaktionen R4 und R5 (Bildung von α -DMU - K4 und TMU - K5) werden aufgrund der relativ zu den übrigen Reaktionen langsamen Gleichgewichtseinstellung als irreversibel modelliert, indem $K_n = \infty$ angenommen wird.

Auf die Modellierung der Bildung der Etherverbindungen K30–39 nach Reaktion R8 wird mangels belastbarer Nachweise vollständig verzichtet. Aufgrund des fehlenden, direkten Nachweises dieser Verbindungen können keine Aussagen über die Position der zugehörigen Signale im ^1H -NMR-Spektrum getroffen werden. Es ist daher im Gegensatz zum Modellsystem (vgl. 4.3) nicht klar, welches Summensignal Anteile aus Etherverbindungen enthält. Signalanteile, die bereits aus Differenzen und Verhältnissen nach der in Abschnitt 3.7.5.2 beschriebenen Methode gewonnen worden sind, weisen dadurch bereits einen geschätzten Fehler auf, der in der Größenordnung der nach den Modellversuchen zu erwartenden Menge an Etherkomponenten liegt. Die Einführung einer weiteren Korrekturkomponente erscheint wenig zielführend und wurde daher verworfen¹.

4.4.2 Ermittlung von Startwerten

Die Startwerte und Erwartungsbereiche für die anzupassenden Parameter werden vom Modellsystem übernommen (vgl. 4.3.1 und A.8.5), wobei im Verlauf des Anpassungsprozesses bezüglich der Erwartungswerte kleinere Modifikationen vorgenommen worden sind. Die Größenordnungen der Startwerte waren jedoch für vergleichbare Reaktionen jeweils gleich.

¹In Vorversuchen wurde die Etherkomponente ins Modell einbezogen, sie führte jedoch zu keiner Verbesserung der Anpassung.

4.4.3 Ergebnisse Parameteranpassung

In den Tabellen 29 und 30 sind die Ergebnisse der Parameteranpassungen für alle Versuche am Realsystem mit wäßriger Formaldehydlösung der Konzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}} 0,3 \text{ g/g}$ aufgeführt (die Ergebnisse für Versuche mit $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}} 0,5 \text{ g/g}$ finden sich im Projektabschlußbericht [168]). Die Abbildungen 65 und 66 zeigen Meßwerte und simulierte Reaktionsverläufe der Versuche U14 und U43, deren experimentelle Aspekte bereits im Abschnitt 3.7.5.4 ausführlich besprochen worden sind. Abbildung 67 stellt die Versuche U14 und U43 mit den experimentellen und berechneten Anteilen bereits umgesetzten (gebundenen) und freien Formaldehyds dar.

Es werden nicht bei allen Versuchen sämtliche im Modell vorhandenen Parameter angepaßt. Um die Zahl der möglichen Freiheitsgrade bei der Anpassungsroutine möglichst klein zu halten, werden nur die Parameter zur Anpassung freigegeben, für die die Meßdaten belastbar erschienen. Signale, die weniger als 5% zur Gesamtstoffmenge beitragen, werden nicht zur Anpassung von Parametern verwendet. Im Fall der Reaktionen R4 und R5 treten die betreffenden Produkte in den meisten Versuchen gar nicht oder nur in Spuren auf, in anderen jedoch in signifikanten Mengen, die nicht vernachlässigt werden konnten. Bei Reaktion R4 (Bildung von *a*-DMU - K4) ist dies nur bei den Versuchen U34 und U48 der Fall. Eine nennenswerte Bildung von Trimethylolharnstoff (TMU - K5) nach Reaktion R5 ist bei den Versuchen U12, U20, U34, U43 und U48 zu beobachten. Im Fall von Versuch U10 hat erst die separate Anpassung der Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Hemiformals K12 aus Dimethylolharnstoff - K3 eine zufriedenstellende Parameteranpassung ermöglicht. Für eine Anzahl Versuche war keine Parameteranpassung möglich. Dies ist vor allem auf zusammenfallende Einzelsignale im Bereich der NH_2 -Protonen, zurückzuführen (vgl. 3.7.5.2), meist begleitet von Reaktionsgeschwindigkeiten, die an der Grenze des mit dem Versuchsaufbau Erfassbaren liegen. Im Anhang B.3 finden sich die simulierten Reaktionsverläufe für alle übrigen Versuche.

Tabelle 29: Ergebnisse der Parameteranpassung am Realsystem Harnstoff-Formaldehyd für alle Versuche, bei denen wäßrige Formaldehydlösung der Konzentration \bar{x}_{FA}^m 0,3 g/g eingesetzt wurde, Teil I.

Nr.	pH	\bar{M}_{FA}/\bar{V}	T °C	k_1^+	k_3^+	k_4^+	k_5^+	k_7^+	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
U1	6,0	1	40	2,64	0,426	0	0	0,439·10 ⁻³	0,366·10 ⁵	2498	1,48·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U2	6,0	1	50	2,80	1,45	0	0	0,993·10 ⁻³	1,15·10 ⁵	2223	1,58·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U3	6,0	1	60	4,67	1,80	0	0	2,49·10 ⁻³	1,06·10 ⁵	1125	0,016·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U4	6,0	1	70											
U5	6,0	1	80											
U6	6,0	2	40	3,75	0,675	0	0	0,577·10 ⁻³	0,540·10 ⁵	3612	1,64·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U7	6,0	2	50	4,65	1,18	0	0	2,05·10 ⁻³	1,44·10 ⁵	2726	1,15·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U8	6,0	2	60	7,09	1,18	0	0	2,05·10 ⁻³	1,44·10 ⁵	2726	1,15·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U9	6,0	2	80	14,97	2,76	0	0	12,8·10 ⁻³	2,41·10 ⁵	679	2,72·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U10	6,0	4	40	3,14	0,976	0	0	1,60·10 ⁻³	2,34·10 ⁵	3965	0,889·10 ⁵	∞	∞	57197
U11	6,0	4	60	10,20	2,14	0	0	1,76·10 ⁻³	1,94·10 ⁵	1063	1,97·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U12	6,0	4	80	33,3	3,52	0	0,470	45,5·10 ⁻³	3,68·10 ⁵	501	0,516	∞	∞	K ₂
U13	7,0	1	40	3,84	0,80	0	0	0,042·10 ⁻³	1,17·10 ⁵	7209	1,42·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U14	7,0	1	50	3,89	1,06	0	0	0,113·10 ⁻³	1,30·10 ⁵	3055	1,41·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U15	7,0	1	60	5,86	1,04	0	0	0,383·10 ⁻³	1,42·10 ⁵	3175	1,40·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U16	7,0	1	80	6,80	3,14	0	0	2,01·10 ⁻³	0,198·10 ⁵	2996	1,10·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U17	7,0	2	40	4,19	0,79	0	0	0,318·10 ⁻³	2,21·10 ⁵	5031	1,64·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U18	7,0	2	50	4,71	1,35	0	0	0,389·10 ⁻³	0,652·10 ⁵	2820	1,23·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U19	7,0	2	60	6,69	2,01	0	0	1,27·10 ⁻³	0,901·10 ⁵	2393	1,99·10 ⁵	∞	∞	K ₂
U20	7,0	2	70	6,91	4,44	0	0,460	2,40·10 ⁻³	3,67·10 ⁵	1342	0,140·10 ⁵	∞	∞	K ₂

nicht auswertbar

nicht auswertbar

Tabelle 30: Ergebnisse der Parameteranpassung am Realsystem Harnstoff-Formaldehyd für alle Versuche, bei denen wässrige Formaldehydlösung der Konzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g eingesetzt wurde, Teil II.

Nr.	pH	$MV_{\text{FA/U}}$	T °C	s^{-1}						K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
				k_1^+	k_3^+	k_4^+	k_5^+	k_7^+							
U21	7,0	2	80	11,76	6,75	0	0	55,2·10 ⁻³	0,297·10 ⁵	109	1,87·10 ⁵	∞	∞	∞	K_2
U22	7,0	4	40	6,39	2,07	0	0	0	0,140·10 ⁵	4232	0,890·10 ⁵	∞	∞	∞	K_2
U23	7,0	4	60	6,71	3,69	0	0	0	1,33·10 ⁵	1879	1,40·10 ⁵	∞	∞	∞	K_2
U24	8,0	1	40	3,59	1,43	0	0	0,119·10 ⁻³	0,477·10 ⁵	7580	1,36·10 ⁵	∞	∞	∞	K_2
U25	8,0	1	50	6,03	1,22	0	0	0,108·10 ⁻³	0,755·10 ⁵	4878	1,38·10 ⁵	∞	∞	∞	K_2
U26	8,0	1	60	6,45	2,92	0	0	0,260·10 ⁻³	1,47·10 ⁵	1912	1,13·10 ⁵	∞	∞	∞	K_2
U27	8,0	1	70	8,92	8,51	0	0	0,622·10 ⁻³	0,257·10 ⁵	6077	1,18·10 ⁵	∞	∞	∞	K_2
U28	8,0	1	80	<i>nicht auswertbar</i>											
U29	8,0	2	40	4,00	0,849	0	0	0	1,05·10 ⁵	3849	1,71·10 ⁵	∞	∞	∞	K_2
U30	8,0	2	50	4,44	0,895	0	0	0,478·10 ⁻³	0,549·10 ⁵	3288	2,38·10 ⁵	∞	∞	∞	K_2
U31	8,0	2	60	5,57	4,07	0	0	0	0,113·10 ⁵	3431	0,311·10 ⁵	∞	∞	∞	K_2
U32	8,0	2	80	<i>nicht auswertbar</i>											
U33	8,0	4	40	4,37	1,51	0	0	0	2,60·10 ⁵	4322	0,644·10 ⁵	∞	∞	∞	K_2
U34	8,0	4	60	6,14	2,22	1,92	2,23	0	2,00·10 ⁵	5903	1,00·10 ⁵	∞	∞	∞	K_2
U35	9,0	2	70	<i>nicht auswertbar</i>											

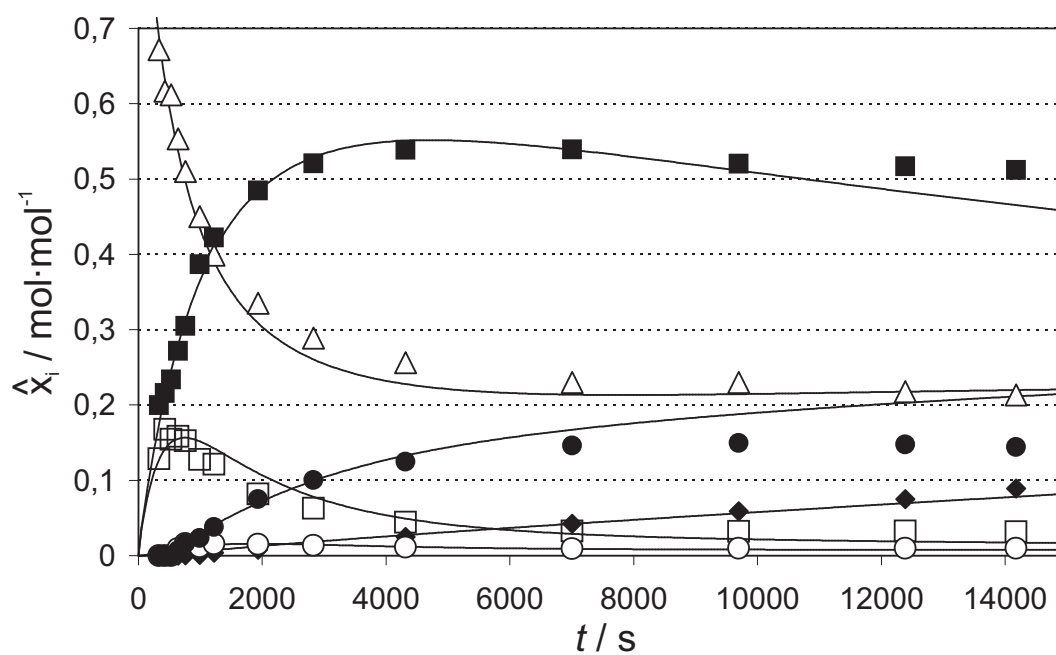


Abbildung 65: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U14 ($MV_{\text{FA}/U}$ 1, 50°C , pH 7, Formaldehyd \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20-29.

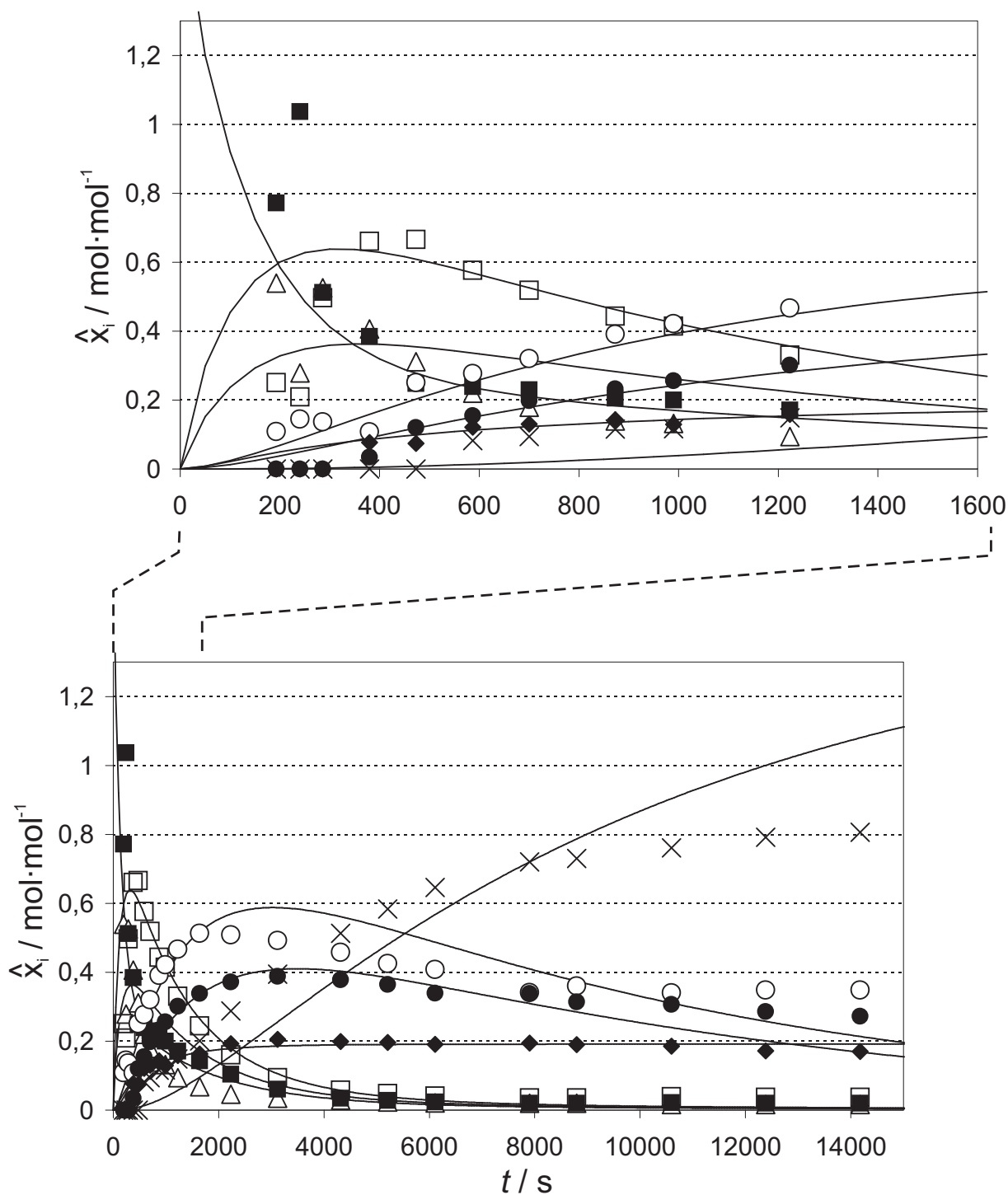


Abbildung 66: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U43 ($MV_{FA/U}$ 4, 60°C , pH 7, Formaldehyd \hat{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \times TMU - K5, \blacklozenge MDUs - K20-29.

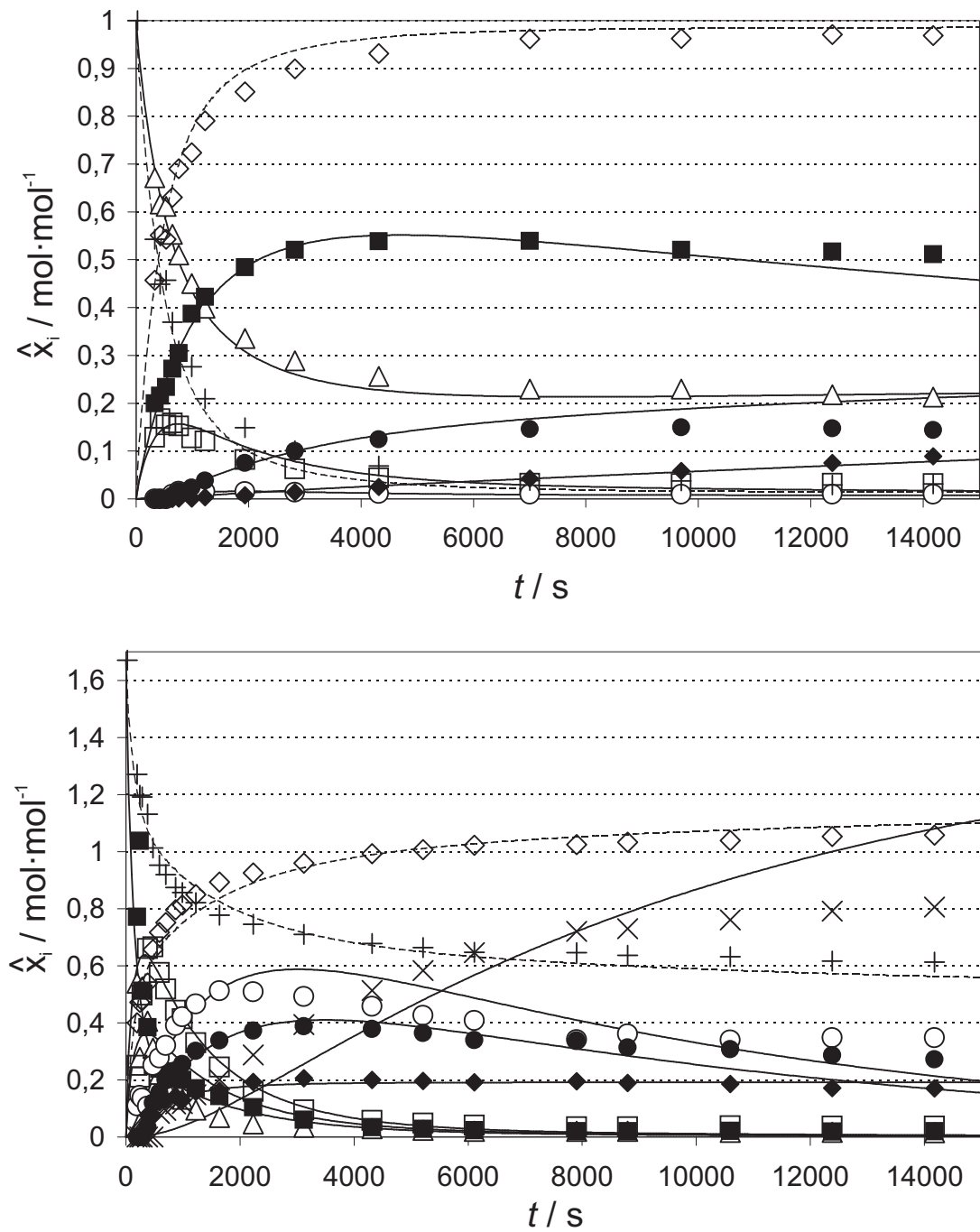


Abbildung 67: Darstellung der Stoffmengenanteile der Harnstoffkomponenten, sowie der Verteilung der Formaldehydmenge auf gebundenen und pauschalen, freien Formaldehyd. *Oben* U14 mit $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ 1, *unten* U45 mit $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ 4. \triangle U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1-n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2-mn K12, \times TMU - K5, \blacklozenge MDUs - K20-29, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA.

4.4.4 Diskussion

4.4.4.1 Simulierte Verläufe und reaktionskinetische Konstanten

Die modellbasierte Vorhersage der Reaktionsverläufe gelingt gut bis zufriedenstellend, ist im Vergleich zum Modellsystem (s. 3.7.3.5) jedoch deutlich weniger präzise. Kleine Molverhältnisse, niedrige Temperaturen und pH-Werte im Neutralbereich führen zu besseren Ergebnissen, hohe Molverhältnisse und hohe pH-Werte führen zu deutlichen Verschlechterungen aufgrund suboptimaler Signalqualität. Die Darstellung der simulativen Vorhersage von Versuch U14 (Abbildung 65) zeigt eine weitgehende Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den simulierten Stoffmengenanteilen. Lediglich gegen Ende der Reaktionszeit sind Abweichungen bei den Komponenten Monomethylolharnstoff (MMU - K2) und *sym*-Dimethylolharnstoff (*sym*-DMU - K3) erkennbar, die auf Fehler bei der Auswertung des mit dem Reaktionsfortschritts zunehmend koaleszierenden NH₂-Signals zurückzuführen sind. Versuch U43, dargestellt in Abbildung 66, stellt aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit und der großen Anzahl relevanter Komponenten deutlich größere Herausforderungen an die Auswertung und Modellierung. Die höher substituierten Methylolharnstoffe (*sym*-DMU - K3 und TMU - K5), sowie deren Hemiformale spielen eine wesentlich größere Rolle als bei Versuch U14. Die Simulation gibt die Vorgänge zu Beginn der Reaktion noch gut wieder, im späteren Verlauf der Reaktion kommt es jedoch zunehmend zu Abweichungen. Besonders die Überschätzung des Anteils an Trimethylolharnstoff fällt dabei auf. Da bei der Modellierung von einer konstanten Stoffmenge ausgegangen wird, muß die Überschätzung einer Komponente ihre Ursache in der Unterschätzung einer oder mehrerer andere Komponenten haben. Besonders gut wird dies durch die in Abbildung 67 zusätzlich dargestellte Formaldehydbilanz verdeutlicht. Die Mengen umgesetzten und freien Formaldehyds werden trotz der Über- bzw. Unterschätzung einzelner Komponenten vom Modell gut wiedergegeben. In diesem Fall ist zu vermuten, daß die Unterschätzung der Hemiformale HF2-*mn* des *sym*-Dimethylolharnstoffs die Ursache darstellt. Das Modell sieht nur die Anlagerung von maximal einem zusätzlichen Molekül Formaldehyd pro Molekül *sym*-Dimethylolharnstoff (*sym*-DMU - K3) vor. Diese Annahme kann bei Molverhältnissen ≥ 4 als nicht mehr als hinreichend betrachtet werden. Die Bildung von Hemiformalen des Trimethylolharnstoffs (Bildung von HF4-*mnp*) muß für eine korrekte Vorhersage des Reaktionsverlaufs ebenfalls berücksichtigt werden. Da Molverhältnisse ≥ 4 jedoch keine technische Relevanz besitzen, wurde im Rahmen dieser Arbeit von einer Erweiterung des reaktionskinetischen Modells auf hohe Molverhältnisse abgesehen. Im Vergleich zu den Literaturwerten, die im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ [98, 73] liegen, besitzen die ermittelten reaktionskinetischen Konstanten für die Reaktionen R1 und R3 analog zum Modellsystem sehr große Zahlenwerte. Das ist auf den kleinen Anteil freien Formaldehyds CH₂O - K80 zurückzuführen, der hier im Gegensatz zu früheren Arbeiten als aktive Komponente angenommen wird (vgl. 4.3.3).

4.4.4.2 Aktivierungsenergien

Analog zum Modellsystem (vgl. 4.3.4) können mit Hilfe der Arrheniusgleichung Gleichung (50) die Aktivierungsenergien E_A und die Frequenzfaktoren A der modellierten Reaktionen R1, R3 und R7 abgeschätzt werden. Die Reaktionen R2 und R6 wurden als reine Gleichgewichtsreaktionen modelliert (für die Reaktionen R4 und R5 stehen nicht genügend Meßwerte zur Verfügung). Dazu werden die logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke, absolute Temperatur aufgetragen. Abbildung 68 zeigt diese Auftragungen für die genannten Reaktionen für die Formaldehydkonzentration 0,3 g/g und für die drei untersuchten pH-Werte (die Ergebnisse für die Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g finden sich im Projektabschlussbericht [168]). Im Gegensatz zum Modellsystem ist kein klarer Einfluß des Molverhältnisses $MV_{\text{FA}/U}$ erkennbar. Die Unsicherheit bei der Parameterabschätzung ist bei diesem System deutlich größer. Daher kann davon ausgegangen werden, daß der Einfluß des Molverhältnisses aufgrund der Streuung der Werte nicht erkennbar ist. Entsprechend werden Mittelwerte über die Molverhältnisse gebildet und für die drei untersuchten pH-Werte einzeln aufgetragen. Im untersuchten pH-Bereich (pH 6,0–8,0) ist keine klare Abhängigkeit von diesem Prozeßparameter erkennbar, weshalb hier auch über die pH-Werte gemittelt wird. Diese Mittelwerte werden dann für die Regressionsanalyse herangezogen, die Geraden sind in der Abbildung dargestellt. Die Werte werden zusätzlich noch über die Formaldehydkonzentration gemittelt und in Abbildung 70 dargestellt. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 31 aufgeführt, die Meßwerte sind in Abbildung 68 graphisch dargestellt.

Tabelle 31: Über Molverhältnisse $MV_{\text{FA}/U}$ und pH-Werte gemittelte Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren der am System Harnstoff-Formaldehyd untersuchten Reaktionen.

Reaktion	\tilde{x}_{FA}^m	E_A	A	R^2
	g/g	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
R1	0,3	29,0	$2,4 \cdot 10^5$	0,93
R3	0,3	40,7	$5,5 \cdot 10^6$	0,81
R7	0,3	124,9	$2,9 \cdot 10^{16}$	0,92

4.4.4.3 Reaktionsenthalpien

Eine Abschätzung von Reaktionsenthalpien nach van't Hoff (vgl. 4.3.4.3 und Gleichung 52) führte aufgrund der unsystematischen Streuung der ermittelten Gleichgewichtskonstanten zu wenig sinnvollen Ergebnissen. In Abbildung 69 sind die Auftragungen der Gleichgewichtskonstanten K_{R1} , K_{R2} und K_{R3} nach van't Hoff dargestellt. Die Regressionsgeraden entsprechen jeweils den über die Molverhältnisse und den pH-Wert gemittelten Werten. Die ermittelten Steigungen sind jedoch aufgrund der schlechten Werte von R^2 nicht physikalisch signifikant, sondern sind als Modellparameter zu verstehen. Die

über Molverhältnisse $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ und pH-Werte gemittelten Werte sind in Tabelle 32 aufgeführt. Literaturwerte finden sich zum Vergleich in Tabelle 33. Die Ergebnisse für die Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,5 g/g sind im Projektabschlussbericht [168] aufgeführt.

Tabelle 32: Über Molverhältnis $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ und pH-Werte gemittelte Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien der bei einer Formaldehydkonzentration $x_{\text{w,FA}}$ von 0,3 g/g am System Harnstoff–Formaldehyd untersuchten Gleichgewichtsreaktionen.

Reaktion	pH	$\Delta_r h^{\text{ref}}$	$\Delta_r s^{\text{ref}}$	R^2
		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	
R1	6,0	29,6	188,5	0,97
	7,0	-5,7	77,9	0,01
	8,0	-37,8	-24,1	0,81
R2	6,0	-6,9	73,9	0,04
	7,0	-19,2	35,3	0,11
	8,0	-7,5	73,99	0,08
R3	6,0	-40,8	-62,0	0,99
	7,0	-48,1	-81,6	0,95
	8,0	3,2	79,7	0,03

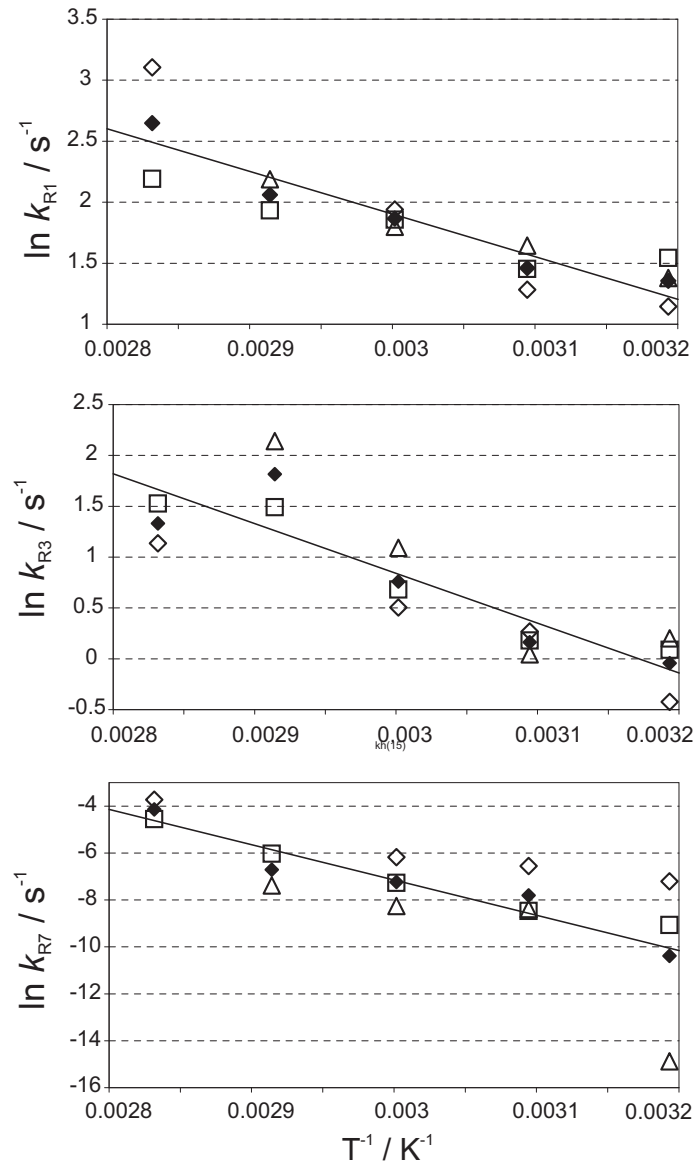


Abbildung 68: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_{R1}^+ , k_{R3}^+ (Bildung von MMU und *sym*-DMU) und k_{R7}^+ (Kondensation zu MDU). Es wurde über die Molverhältnisse gemittelt. Eingesetzte Konzentration \tilde{x}_{FA}^m der wässrigen Formaldehydlösung 0,3 g/g. Symbole: \diamond pH 6,0; \square pH 7,0; \triangle pH 8,0; \blacklozenge Mittelwerte über alle pH-Werte. Regressionsgeraden jeweils berechnet für die Mittelwerte (die Ergebnisse für die Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g finden sich im Projektabschlussbericht [168]).

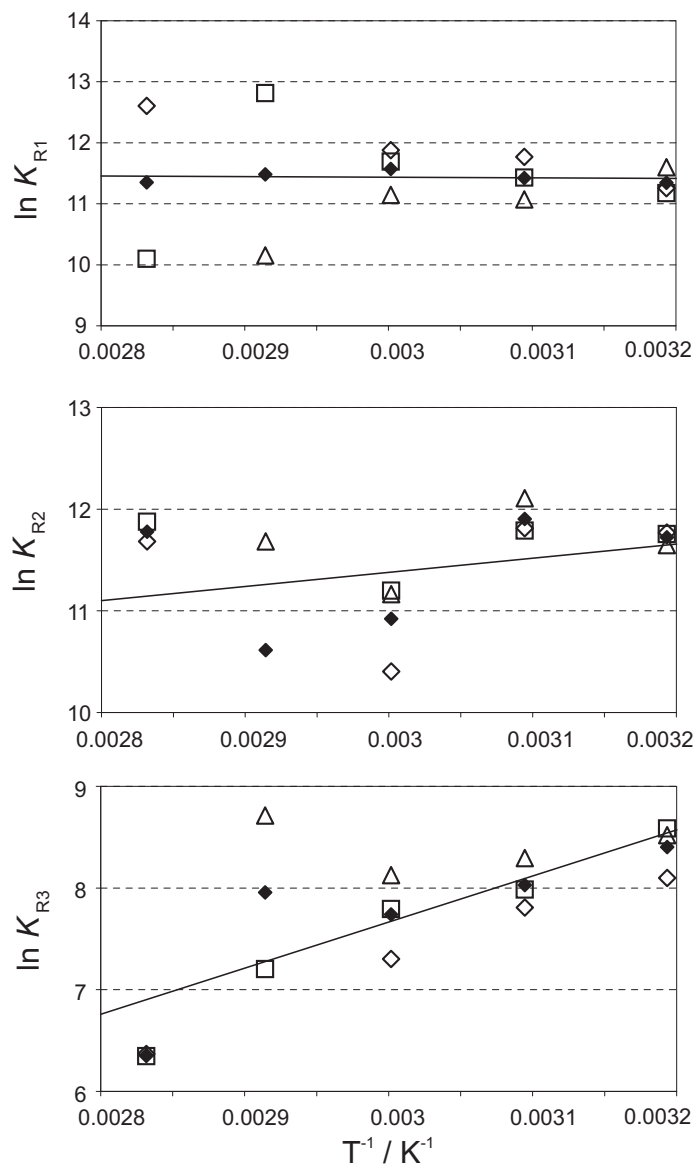


Abbildung 69: van't Hoff-Auftragung der Gleichgewichtskonstanten K_{R1} , K_{R2} , K_{R3} (Bildung von MMU, HF1-*n* und *sym*-DMU). Es wurde über die Molverhältnisse gemittelt. Eingesetzte Konzentration \tilde{x}_{FA}^m der wässrigen Formaldehydlösung 0,3 g/g. Symbole: \diamond pH 6,0; \square pH 7,0; \triangle pH 8,0; \blacklozenge Mittelwerte über alle pH-Werte. Regressionsgeraden jeweils berechnet für die Mittelwerte (die Ergebnisse für die Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g finden sich im Projektabschlussbericht [168]).

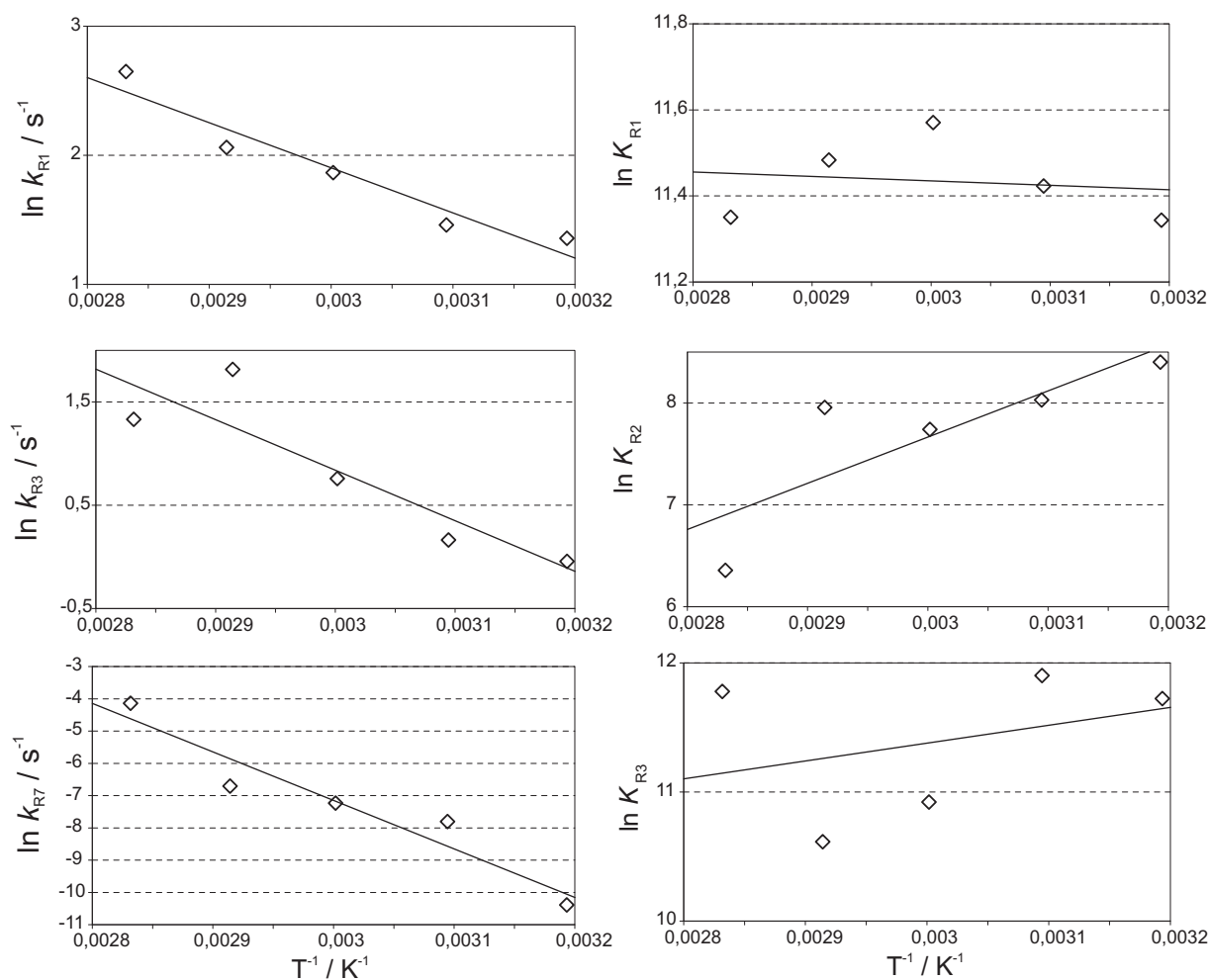


Abbildung 70: Links Arrhenius-Auftragung der gemittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{R1}^+ , k_{R3}^+ und k_{R7}^+ . Rechts Van't Hoff-Auftragung der Gleichgewichtskonstanten K_{R1} , K_{R2} , K_{R3} . Eingesetzte Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g. Die Regressionsgeraden wurden jeweils für die Mittelwerte berechnet, die Ergebnisse für die Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g sind im Projektabschlussbericht [168] aufgeführt.

4.4.4.4 pH-Abhängigkeit

In Abbildung 71 sind die Geschwindigkeitskonstanten gegen den pH-Wert für die untersuchten Temperaturen aufgetragen. Einzig die Kondensationsreaktion R7 zeigt konsistent einen deutlichen Geschwindigkeitsanstieg mit abnehmendem pH-Wert, der auch in Abbildung 68 erkennbar ist. Für die Methylierungsreaktionen R1 und R3 wäre nach der Literatur ein U-förmiger Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit mit einem Minimum bei pH 7,0 zu erwarten [58, 73, 131]. Im Fall des Modellsystems konnte ein solcher Verlauf bestätigt werden (vgl. Abbildung 64). Hier ist jedoch anzunehmen, daß die Streuung der Parameter mindestens in der gleichen Größenordnung liegt wie die Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten mit dem pH-Wert. Das in der Literatur beschriebene U-Profil weist im Bereich von pH 5–9 nur eine sehr geringe Steigung auf, erst jenseits dieser Grenzen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit stark an. Experimente jenseits des besagten pH-Bereichs konnten aufgrund der Signalverbreiterungen bzw. der stark ansteigenden Komplexität der Spektren nicht mehr ausgewertet werden. Beobachtungen weisen jedoch bei pH-Werten $> 8,0$ auf eine stark steigende Reaktionsgeschwindigkeit hin. Eine signifikante pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ist im untersuchten Parameterraum nicht erkennbar. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 72 die Größen K_{R1} , K_{R2} und K_{R3} gegen den pH-Wert aufgetragen.

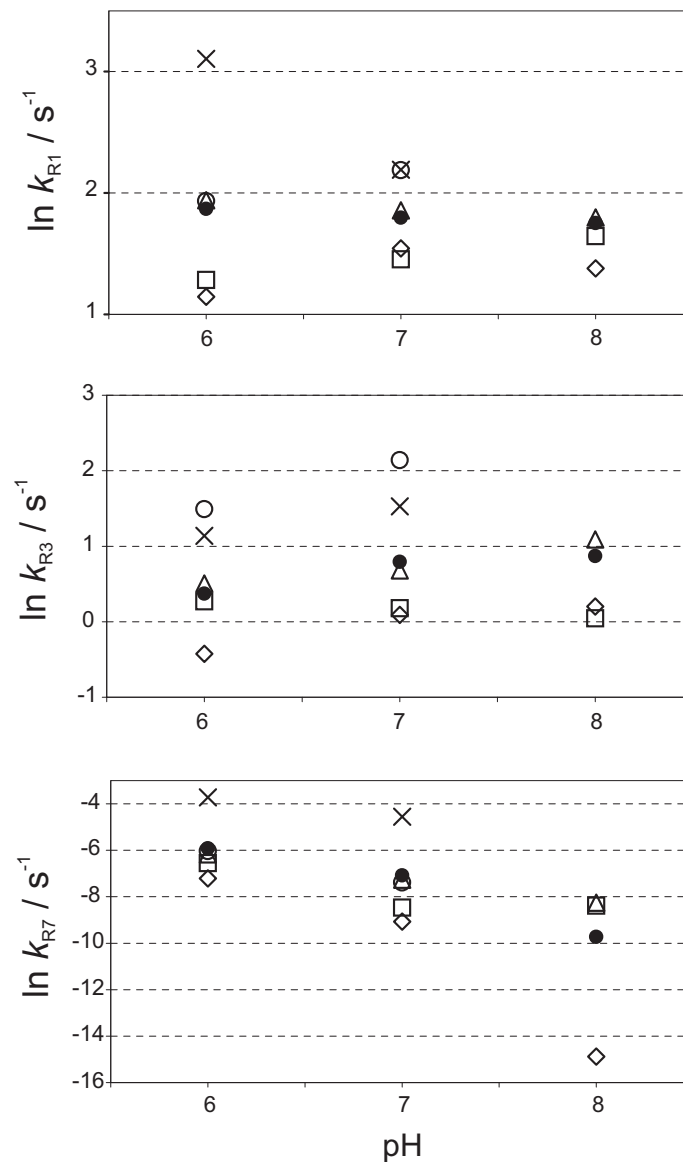


Abbildung 71: Darstellung der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{R1}^+ , k_{R3}^+ und k_{R7}^+ vom pH-Wert. Konzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ der eingesetzten, wäßrigen Formaldehydlösung 0,3 g/g. Symbole: \diamond 40°C, \square 50°C, \triangle 60°C, \circ 70°C, \times 80°C, \bullet gemittelt über alle Temperaturen (die Ergebnisse für die Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,5 g/g sind im Projektabschlussbericht [168] aufgeführt).

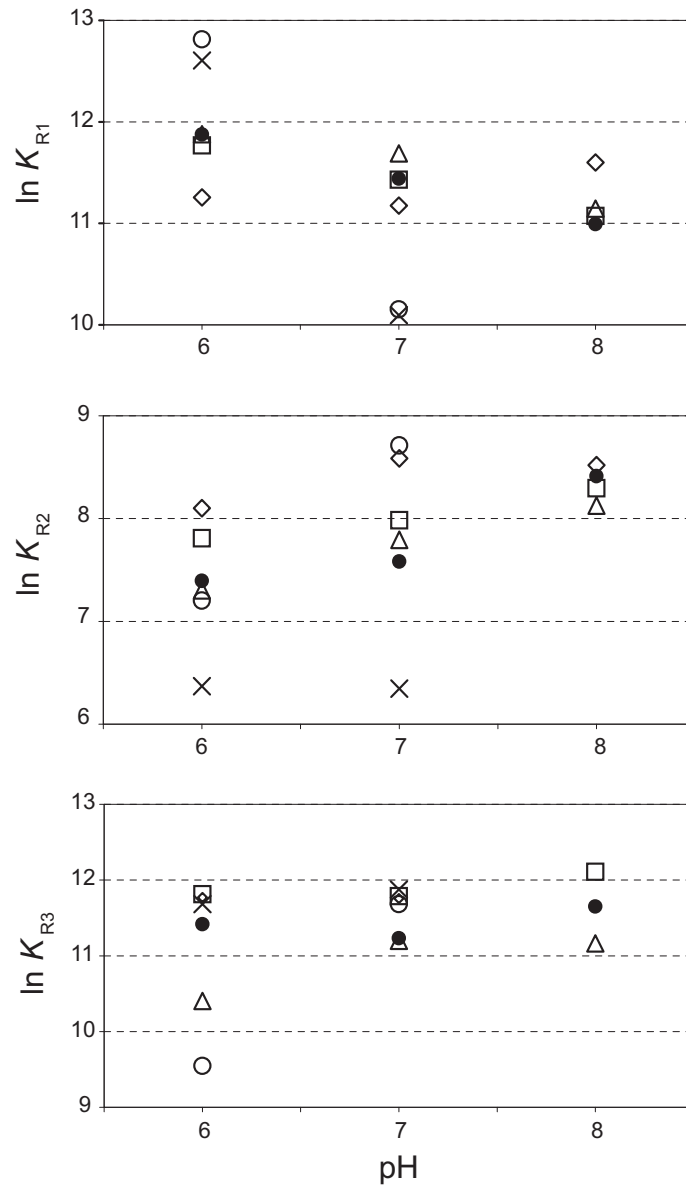


Abbildung 72: Darstellung der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_{R1} , K_{R2} und K_{R3} vom pH-Wert. Konzentration \tilde{x}_{FA}^m der eingesetzten, wässrigen Formaldehydlösung 0,3 g/g. Symbole: \diamond 40°C, \square 50°C, \triangle 60°C, \circ 70°C, \times 80°C, \bullet gemittelt über alle Temperaturen (die Ergebnisse für die Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g sind im Projektabschlussbericht [168] aufgeführt).

4.4.5 Literaturvergleich

Im Vergleich zu den in Tabelle 33 aufgeführten, bisher veröffentlichten Literaturwerten existieren recht große, systematische Abweichungen bei den für die Methylierungsreaktionen R1 und R3 ermittelten Aktivierungsenergien (vgl. 4.4.4.2) und Reaktionsenthalpien (vgl. 4.4.4.3). (Die Literaturwerte der Reaktionsenthalpien für R1 und R3 entsprechen dabei ungefähr dem 1,5-fachen der in dieser Arbeit ermittelten Werte.) Dies kann mit der bisher bei allen Studien eingesetzten, titrimetrischen Analysetechnik erklärt werden, die nicht zwischen den Methyolverbindungen K2–5 unterscheiden kann. Daher wurde immer eine Summe aus den Reaktionen R1 und R3 erfaßt. Dafür spricht auch, daß die Literaturwerte der Aktivierungsenergien für die Bildung von *sym*-DMU - K3 mit denen für die Bildung von MMU - K2 übereinstimmen. Bei der erstgenannten handelt es sich um zwei konsekutive Reaktionen, die zusammen eine höhere Aktivierungsenergie aufweisen sollten als Reaktion R1. Da die Literaturwerte für R3 stets aus dem Zerfall von *sym*-DMU - K3 zu Harnstoff und Formaldehyd ermittelt wurden und die Werte denen von R1 gleichen, spricht also vieles dafür, daß anstelle von R1 eher ein Wert für eine Kombination aus R1 und R3 ermittelt wurde.

Tabelle 33: Literaturwerte für die Aktivierungsenergien E_A der drei Hauptreaktionen R1, R3 und R7.

Reaktion	E_A kJ · mol ⁻¹	$\Delta_r h^{\text{ref}}$ kJ · mol ⁻¹	Autor	Jahr	Referenz
R1	61,5		Smythe	1947	[163]
	66,5		Crowe	1948	[33]
	71,1–91,21		Smets	1952	[162]
	54,4		Jong & de Jonge	1952	[73, 74]
		-20,5	Iliceto	1953	[70]
	62,8	-20,5	Landqvist	1956	[102]
	65,7	-20,9	Perepelkova	1980	[139, 140]
	43,9–69,9		Nair	1983	[131]
		-20	Siimer	1994	[159]
	29,0	-14,1	<i>diese Arbeit</i>		
	R3	56,5–76,6		Smets	1952
		-20,9	Jong & de Jonge	1952	[73, 74]
		-15,7; -9,5 (R5, R9, R10)	Iliceto	1953	[70]
40,7		-34,0	<i>diese Arbeit</i>		
R7	62		Jong & de Jonge	1953	[76]
	62,8		Kveton	1956	[91]
	83–138 (Gesam- reaktion)		Sebenik	1982	[156]
	104		Halasz	2000	[64]
		-22	Carvalho	2006	[23]
	124,9	-16,1	<i>diese Arbeit</i>		

Der in dieser Arbeit ermittelte Wert für R7 liegt im Vergleich zur Literatur recht hoch. Dies ist vermutlich ebenfalls auf eine methodisch bedingte Summenbildung zurückzuführen, denn in dieser Arbeit konnte nicht zwischen unsubstituiertem Methylendiharnstoff (MDU - K20) und methylierten Varianten (K21–29) unterschieden werden. So wurden vermutlich zur reinen Kondensationsreaktion noch Anteile einer Methylierungsreaktion eingerechnet, was bei den titrimetrisch bestimmten Werten aus der Literatur nicht der Fall war.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Bildungsreaktionen R1, R3 und R5 der drei erfaßbaren Methyolverbindungen MMU -K2, *sym*-DMU - K3 und TMU - K5 liegen ungefähr im Verhältnis 1:3:10, wobei die Bildungsgeschwindigkeit von Trimethylolharnstoff (TMU - K5) nur anhand weniger Versuche abgeschätzt werden konnte. Dieses Verhältnis entspricht den Ergebnissen von de Jong und de Jonge [79]. Der Geschwindigkeitsunterschied zwischen R1 und R3 kann mit der Kollisionstheorie erklärt werden, denn die beiden NH₂-Gruppen am Harnstoff beeinflussen sich sehr wenig. Es kommt nur zu geringen Unterschieden in der chemischen Verschiebung des NMR-Signals einer NH₂-Gruppe,

wenn die korrespondierende Gruppe im gleichen Molekül eine Reaktion eingegangen ist (vgl. 3.2). Der Unterschied zwischen R3 und R5 liegt jedoch in der im Vergleich zur NH_2 -Gruppe deutlich geringeren Reaktivität der einfach substituierten NHCH_2OH -Gruppe begründet. Die Methyolgruppe vermindert die Elektronendichte am Stickstoffzentrum und reduziert dessen Nukleophilie. Zusätzlich behindert die Methyolgruppe den freien Zugang des Formaldehyds zum Stickstoff.

4.5 Fazit

In dieser Arbeit wurden zwei komplexe Reaktionsnetzwerke auf Basis der wahren Zusammensetzung der wässrigen Formaldehydlösung modelliert. In der Modellierungstiefe geht dieser Ansatz dabei über alle bisherigen Arbeiten hinaus [23, 86, 123, 131, 146]. Eine Untersuchung der Reaktionssysteme unter industriell relevanten Bedingungen wurde angestrebt. Jedoch mußten hier bedingt durch die begrenzte minimale Verweilzeit des verwendeten Versuchsaufbaus und die Verwendung von Amidprotonen mit schneller Austauschkinetik zur Bestimmung der Stoffmengenanteile Kompromisse eingegangen werden. Das Modell für das System 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd beschreibt die Versuche mit einem Fehler von weniger als 5%. Das Modell für das System Harnstoff-Formaldehyd weist Fehler bis zu 30% auf, wobei die Unsicherheit abhängig von den Versuchsbedingungen stark schwankt und meist durch Abweichungen einzelner Komponenten verursacht wird. Der Formaldehyd-Umsatz bzw. der Restgehalt an pauschalem Formaldehyd kann durchgängig mit geringerem Fehler abgeschätzt werden (5–10%).

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung der Umsetzung von Formaldehyd mit Harnstoff. Das Endprodukt dieser Umsetzung sind Harnstoff-Formaldehyd-Leimharze (UF-Leimharze), die eines der wichtigsten Bindemittel für die Herstellung von Holzfaserverleimungen darstellen und damit von elementarer Bedeutung für die Holzindustrie sind. Diese Faserwerkstoffe werden häufig in Wohnräumen verwendet. Daher muss sichergestellt sein, daß der eingesetzte Formaldehyd aufgrund seiner vermuteten Karzinogenität [15] in den Werkstoffen gebunden bleibt und nicht in die Raumluft emittiert wird. Diese Formaldehydemission stellte in der Vergangenheit häufig ein Problem dar, konnte jedoch in den letzten 20 Jahren durch Optimierung der Herstellverfahren erfolgreich reduziert werden. Dabei stehen sich reduzierte Emissionen und hohe Klebkraft in Form eines Zielkonfliktes konträr gegenüber, so daß mit Hilfe geschickter Prozeßführung Kompromisse gefunden werden müssen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sollen dabei einer rationalen Optimierung der Prozeßführung fundierte Informationen auf Basis der realen physikalisch-chemischen Vorgänge in der Reaktionsmischung zur Verfügung stellen. Bisher erfolgte diese weitgehend empirisch mit Hilfe rein phänomenologischer Meßmethoden.

Das System Harnstoff-Formaldehyd ist sehr komplex, da zahlreiche Reaktionen parallel und konsekutiv ablaufen. Auch können sich Reaktionswege kreuzen, indem Zwischenprodukte unterschiedlicher Reaktionsstufen miteinander reagieren. Dadurch nimmt die Anzahl möglicher Produkte mit dem Reaktionsfortschritt exponentiell zu. Bei der industriellen UF-Leimsynthese wird Harnstoff mit wäßriger Formaldehyd zunächst unter leicht basischen Bedingungen umgesetzt, wobei sich verschiedene Hydroxymethyl-Harnstoffe (Methylolharnstoffe) bilden. Dieser Reaktionsteil wird Methylierung genannt. Diese werden dann unter leicht sauren Bedingungen miteinander und mit nicht umgesetztem Harnstoff bis zum gewünschten Viskositätsgrad kondensiert, wobei sich Methylenbrücken bilden (vgl. 2.3.4).

In bisherigen Arbeiten wurden für die reaktionskinetische Untersuchung dieses Reaktionssystems vorwiegend titrimetrische Techniken eingesetzt, die zwischen höchstens drei Arten gebundenen Formaldehyds unterscheiden können. Um zumindest zu Beginn der Umsetzung Abbau und Bildung von Einzelkomponenten verfolgen zu können, wird in der vorliegenden Arbeit das Reaktionssystem erstmalig mit Hilfe der On-line-NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei wird ein Batchreaktor über thermostatisierte Transferleitungen direkt an ein NMR-Spektrometer angekoppelt, das mit einer Durchflußzelle ausgerüstet ist. Damit können Reaktionen unter verschiedenen Prozeßbedingungen bis

zu einer minimalen Halbwertszeit von ca. 5 min mit der ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht werden. Für schnellere Prozesse steht im späteren Teil dieser Arbeit ein direkt an das Spektrometer angekoppelter Mikromischer zur Verfügung. Für qualitative und semiquantitative Analysen wird zusätzlich die ^{13}C - und die ^{15}N -NMR-Spektroskopie herangezogen. Mit diesen Techniken kann aufgrund einer wesentlich größeren spektralen Dispersion weitaus besser zwischen sehr ähnlichen Stoffen unterschieden werden.

Zunächst werden Gleichgewichtszusammensetzungen studiert und reaktionskinetische Untersuchungen am Reaktionssystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd durchgeführt. Dieses System ist nicht zur Ausbildung von Polymeren und Quervernetzungen fähig, wodurch beträchtliche experimentelle Probleme vermieden werden können. Ansonsten ist es dem Realsystem Harnstoff-Formaldehyd sehr ähnlich. Besonderes Interesse gilt dabei dem Nachweis der Bildung von Hemiformalen des Methylolharnstoffs und deren Quantifizierung. (Es besteht die Vermutung, daß diese Hemiformale in das Polymernetzwerk des Realsystems eingebaut werden und aufgrund ihrer geringeren Hydrolysestabilität für langfristige Formaldehydemissionen verantwortlich sein können.) Es werden Versuche unter Variation der Temperatur von 30–60°C und des pH-Werts von pH 5–pH 9,5 bei den Molverhältnissen $MV_{\text{FA/DM-U}}$ 1, 2 und 4 durchgeführt. Auf Basis dieser Messungen wird ein reaktionskinetisches Modell entwickelt, dessen praktische Implementierung mit Hilfe des gleichungsbasierten Prozeßsimulators gPROMS erfolgt. Dieses Modell basiert auf Stoffmengenanteilen und berücksichtigt die wahre Zusammensetzung wäßriger Formaldehydlösungen, indem die Hydratisierung des Formaldehyds und die Oligomerisierung der entstehenden Methylenglykole modelliert werden. Im Modell 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd werden drei Gruppen von Reaktionen berücksichtigt. Dies ist die Methylolierungsreaktion, die Anlagerung weiterer Formaldehydeinheiten an die Methylolharnstoffe (Hemiformalbildung), sowie die Kondensation von Methylolverbindungen und 1,3-Dimethylharnstoff. Reaktionspartner der Harnstoffkomponenten ist dabei nicht wie bei allen bisherigen Arbeiten pauschaler Formaldehyd oder Methylenglykol, sondern das freie Formaldehydmolekül CH_2O . Die Polyoximethylenglykole werden dabei bis zu einer Länge von 10 Formaldehydeinheiten berücksichtigt. Die ermittelten Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten werden zur Ermittlung der Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien nach Arrhenius bzw. van't Hoff korreliert. Es wird eine Säure-Base-Katalyse der Methylolierungsreaktion mit einem Minimum bei pH 7 festgestellt. Die Kondensationsreaktion ist rein säurekatalysiert. Mit Hilfe der Mikroreaktionstechnik werden zusätzlich Untersuchungen zur Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen den Methylol-Hemiformalen K62 und dem System Formaldehyd-Wasser angestellt. Dabei zeigte sich, daß die Halbwertszeit dieser Reaktion bei einer Temperatur von 25°C bei pH 7,0 im Bereich von 30 s liegt, in allen anderen pH-Bereichen bei weniger als 10 s.

Anfangs wird angenommen, daß die in der Literatur erwähnten, im Gegensatz zu allen übrigen Komponenten jedoch nie isolierten, etherverbrückten Diharnstoffe (K30–39, K64) ein Produkt der Verwechslung mit den Hemiformalen der Methylolharnstoffe (K10–

16, K62) sowie mit methylierten Methylenharnstoffen (K21–29) darstellen. Aufgrund von Diskrepanzen bei der Parameteranpassung am Modellsystem, sowie der Existenz nicht identifizierter Signale im ^{13}C -Spektrum wird hier die Bildung von Etherverbindungen parallel zur Bildung von Hemiformalen angenommen und in die Modellierung des Systems 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd mit einbezogen. In Synthesversuchen kann die Bildung des etherverbrückten Diharnstoffs K69 auf alternativem Wege beobachtet werden. Ebenso kann die Bildung des etherverbrückten N-Phenyl-Diharnstoffs - K118 bestätigt werden. Eine vollständige Charakterisierung dieser Stoffe, verbunden mit Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus, wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Bevor reaktionskinetische Untersuchungen am Realsystem Harnstoff–Formaldehyd durchgeführt werden können, wird mit Hilfe von Direktsynthesen von Zwischenkomponenten und Derivaten, sowie mit zahlreichen qualitativen und semiquantitativen Untersuchungen eine belastbare Signalzuordnung erarbeitet. Dabei wird erstmalig ein großer Teil der bei der Methylierung entstehenden Zwischenkomponenten im ^{15}N -NMR-Spektrum identifiziert und es wird die Zusammensetzung der quasi-Gleichgewichtszustände quantifiziert. Die Quantifizierung der 1D- ^{15}N -Spektren erfolgt mit Unterstützung einer virtuellen Referenz. Aus diesen Untersuchungen werden zudem Gesetzmäßigkeiten für die Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Signale der Harnstoffkomponenten vom Substitutionsgrad abgeleitet.

Im Rahmen dieser semiquantitativen Untersuchungen werden ebenfalls ^{15}N -NMR-spektroskopische Messungen an auskondensierten UF-Leimharzen angestellt. Zu diesem Zweck werden UF-Leimharze nach industrieller Vorgabe mit technischem Harnstoff und mit isopenangereichertem Harnstoff hergestellt, der zu 99% das Isotop ^{15}N enthält.

Reaktionkinetische Untersuchungen am Realsystem Harnstoff–Formaldehyd werden im Temperaturbereich 40–80°C, im Bereich von pH 6–8 und bei den Molverhältnissen $MV_{\text{FA}/\text{U}}$ 1, 2 und 4 mit wäßriger Formaldehydlösung der Konzentrationen $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g und 0,5 g/g durchgeführt. Aufgrund zahlreicher Überlappungen von Signalen in den auszuwertenden ^1H -NMR-Spektren wird ein Algorithmus zur Auswertung entwickelt. Mit dessen Hilfe ist es möglich, die Konzentrationsverläufe des Harnstoffs, des Mono-, Di- und Trimethylharnstoffs, der Hemiformale des Mono- und Dimethylharnstoffs, sowie des pauschalen Anteils der Methylenharnstoffe zur reaktionskinetischen Auswertung heranzuziehen. Durch Summierung aller Komponenten zur jeweiligen Gesamtstoffmenge und Rückrechnung auf die bekannte Startmenge Harnstoffs können die Konzentrationen für jeden Meßpunkt ohne Kalibrierung oder externen Standard ermittelt werden. Das zur Parameteranpassung verwendete Modell basiert auf dem für das Modellsystem verwendeten Ansatz und wird um die neu hinzukommenden Komponenten erweitert. Eine Berücksichtigung von Etherkomponenten findet hier mangels Erfäßbarkeit dieser Verbindungen nicht statt. Die ermittelten Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten werden analog zum Modellsystem nach Arrhenius und van't Hoff korreliert. Dabei

ist eine starke Streuung zu beobachten, die auf Fehlerfortpflanzung durch die indirekte Ermittlung einiger Komponenten bei der Auswertung erklärt werden kann. Die dabei ermittelten Reaktionsenthalpien sind physikalisch wenig aussagekräftig, ermöglichen aber eine Korrelation für Berechnungen beliebiger Reaktionsverläufe. Die Anlagerungsgeschwindigkeiten von Formaldehyd an nicht, sowie einfach und zweifach substituierten Harnstoff verhalten sich ungefähr wie 10:3:1.

Im Rahmen dieser Arbeit können umfangreiche, neue Erkenntnisse über die Zusammensetzung von Harnstoff-Formaldehyd-Reaktionsmischungen vor dem Kondensations-schritt gewonnen werden. (Diese entspricht der Zusammensetzung der Mischung vor Absenkung des pH-Werts.) Besonders die ^{15}N -NMR-Spektroskopie ist dabei von großem Nutzen, wobei erst durch deren Kombination mit der ^{13}C - und der Online- ^1H -NMR-Spektroskopie einige Fragen zufriedenstellend beantwortet werden können. Dies zeigt auch der Vergleich mit ähnlich gelagerten, aktuellen Arbeiten [23, 28]. Erstmals wird hier das System Harnstoff-Formaldehyd, sowie ein nah verwandtes Modellsystem mit Hilfe der Online-NMR-Spektroskopie reaktionskinetisch untersucht. Die Anlagerung von Formaldehyd an Methylolverbindungen unter Bildung von Hemiformalen kann bestätigt und für verschiedene Reaktionsbedingungen reaktionskinetisch quantifiziert werden. Die Umsetzung von Harnstoff mit wässrigen Formaldehydlösungen wird auf Basis dieser Messungen erfolgreich in einer zuvor nicht berichteten Tiefe reaktionskinetisch modelliert, wobei erstmalig freier Formaldehyd als reaktive Spezies berücksichtigt wird und das gesamte Hydratisierungsgleichgewicht des Formaldehyds ins Modell einbezogen wird. Der postulierte Einbau der genannten Hemiformale in die Polymernetzwerke des fertigen Leimharzes und die eventuell daraus resultierenden, langsamen Formaldehydemissionen können in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Anhang A Ergänzungen

A.1 NMR-Spektroskopie

A.1.1 Eingesetzte Probenköpfe

Die verwendeten Probenköpfe sind:

- Ein “autoswitchable” 4-Kern-Probenkopf für Messungen in konventionellen 5 mm-Probenröhrchen aus Glas. Der 4-Kern-Probenkopf kann, wenn auch zu Lasten der Empfindlichkeit, so eingestellt werden, daß dessen Schwingkreise gleichzeitig bei vier Frequenzen Resonanz zeigen. Hier wird jedoch im Interesse eines besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nur auf zwei Resonanzfrequenzen eingestellt. Die Frequenzbereiche umfassen dabei 39,5–170 MHz (^{15}N – ^{31}P) im unteren Frequenzband (X-Nuklei) und ca. 370–405 MHz im oberen Frequenzband (^{19}F – ^1H). Die Anordnung der Spulen ist invers. D. h. die Spule für das niedrige Frequenzband liegt innen, die für das höhere Band außen. Erstere besitzt damit aufgrund des höheren Füllfaktors einen höheren Gütefaktor, was zu höherer Empfindlichkeit des Probenkopfes bei den X-Nuklei führt. Das ist sinnvoll, denn die X-Nuklei besitzen aufgrund ihres durchgängig niedrigeren, gyromagnetischen Verhältnisses im Vergleich zum Proton immer ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Der Probenkopf verfügt außerdem über eine Gradientenspule. Die zulässigen Temperaturen liegen dabei im Bereich von 253–393 K.
- Ein Probenkopf vom Typ “PFG Triple-Resonance Interchangeable Flow Cell Microflow Probe” mit einer im ausgebauten Zustand wechselbaren Durchflußzelle. Dieser Kopf ist fest auf die Resonanzfrequenzen für ^1H , ^{13}C sowie ^{15}N eingestellt und besitzt je einen separaten Anschluß für diese drei Frequenzen und für das ^2H -Locksignal. Eine Gradientenspule ist ebenfalls vorhanden. Die Spulenanordnung ist direkt, d. h. die Spule für ^1H befindet sich näher an der Durchflußzelle als die Spule für die beiden anderen Kerne. Die Zelle besteht aus Glas und ist nach Entfernen des Kopfes aus dem Magneten austauschbar (Zeitaufwand ca. 1 h). Es sind Durchflußzellen mit verschiedenen Volumina verfügbar, für alle Versuche in dieser Arbeit werden Zellen mit einem aktiven Volumen von 95 μl und einem Gesamtvolumen von ca. 120 μl verwendet. Diese Zellen wurden zusammen mit dem Kopf von der Firma Varian Inc. geliefert, später wurden speziell für das ITT angefertigte Nachbauten mit identischen Abmessungen von der Firma Frank Optic Products GmbH (Berlin, Deutschland) verwendet. Die zulässigen Temperaturen liegen dabei im Bereich von 253–403 K.

Die ^1H -Kanäle der Probenköpfe wurden grundsätzlich über ein Hochpassfilter (untere Sperrfrequenz ca. 340 MHz) an die Sende-/Empfangseinheit angeschlossen. Die X-Kanäle sowie der Lock-Kanal wurden über geeignete Bandpaßfilter angeschlossen (Mittelfrequenz 40 und 100 MHz, sowie 61,5 MHz). Die Filter wurden über die Firmen Varian Inc. und Spectrum Microwave Inc. (Palm Bay, USA) bezogen.

A.1.2 Eingesetzte Software und Pulsprogramme

Für alle Messungen wurde die Software VNMR 6.1C der Firma Varian Inc. unter dem Betriebssystem Solaris 9 auf einem Hostrechner vom Typ Sun Ultra 10 mit 300 MHz Taktfrequenz eingesetzt (Sun Microsystems, Santa Clara, USA). Alle eingesetzten Pulsprogramme wurden von Varian Inc. bezogen und nach Vorgaben des Herstellers kalibriert und verwendet. Teilweise wurden Befehlssequenzen zu Makros zusammengefaßt, um schnelleres Arbeiten zu ermöglichen.

A.1.3 Referenzierung der chemischen Verschiebung

Der größte Teil der NMR-Spektren wurde in wäßriger Lösung aufgenommen. Tetramethylsilan (TMS), die von der IUPAC [67] empfohlene Referenzsubstanz für die ^1H - und ^{13}C -Spektroskopie, ist in Wasser nur in sehr geringem Maße löslich. Daher wurde die ebenfalls von der IUPAC empfohlene Referenzsubstanz 2,2-Dimethyl-2-silapentanon-5-sulfonsäure (DSS, K114) in Form des Natriumsalzes als interner Referenzstandard eingesetzt. Als Referenzsignal dient dabei die Methylgruppen der Silylgruppe, deren Abschirmung der der Methylgruppen des TMS sehr nahe kommt. ^{15}N -NMR-Spektren wurden extern auf den gebräuchlichen Standard Nitromethan referenziert. (Die Referenzsubstanz befand sich in einer geschlossenen Kapillare im Probenröhrchen und war deuteriert, um ein Field Lock zu ermöglichen.) Der von der IUPAC empfohlene flüssige Ammoniak [68] wurde aus Gründen der Praktikabilität nicht eingesetzt. Für die Arbeiten mit isotope markierten Stoffen wurde vollständig mit ^{15}N markiertes Ammoniumnitrat in D_2O als sekundäre, externe Referenzsubstanz verwendet.

Die Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Spektren, die in dieser Arbeit angegeben werden, wurden auf TMS als Referenzsubstanz zurückgerechnet. Dieses Vorgehen gewährleistet die Vergleichbarkeit der Werte mit Literaturdaten. Dazu wurde der in der Tabelle 34 genannte Wert verwendet. Verschiebungen aus ^1H - und ^{15}N -Spektren werden angegeben wie gemessen.

A.1.4 Technische Umsetzung der Virtuellen Referenz

Abbildung 73 zeigt die Verschaltung der Kanäle des Spektrometers bei Einsatz der Virtuellen Referenz. Das VR-Signal wird durch den Wellenformgenerator des dritten Kanals erzeugt und in einen nicht benötigten Eingang des Probenkopfes eingespeist. Der

Tabelle 34: Überblick über die eingesetzten Referenzstandards für die chemische Verschiebung nach [68](*kennzeichnet die nach IUPAC empfohlene Standardsubstanz).

Name	^1H , δ relativ zu TMS	^{13}C , δ relativ zu TMS	^{15}N , δ relativ zu CH_3NO_2	Strukturformel
TMS*	0	0	-	
DSS (K114)	0	-2,66	-	
CH_3NO_2	-	-	0	-
NH_4NO_3	-	-	-3,9 (NO_3^-); -359,6 (NH_4^+)	-
$\text{NH}_3(\text{fl.})^*$	-	-	380,44	-

dritte Kanal besitzt hier weder ein eigenes Frequenznormal, noch Abschwächer oder Verstärker. Das Frequenznormal wird daher mit Hilfe eines T-Stücks vom programmierbaren Synthesizer (PTS) der ersten beiden Kanäle abgezweigt. Die Ausgangsleistung des dritten Kanals entspricht einem TTL-Signal (5 V, ca. 0,01 W). Im Fall der ^{13}C und ^{15}N -Spektroskopie ist dieses Signal um mehrere Größenordnungen stärker als das von der Probe empfangene Signal. Um ein Übersteuern des Empfängers zu vermeiden, muß das Ausgangssignal abgeschwächt werden. Dies geschieht über manuell zu bedienende Abschwächer. Es stehen zwei Abschwächer zur Verfügung, die in Reihe vor den Probenkopf geschaltet werden, um die benötigte Leistungsreduzierung zu erreichen. Beim ersten Modell handelt sich um einen Abschwächer vom Typ 355D von Hewlett Packard (Palo Alto, USA). Dieses Gerät bietet 0–120 dB Abschwächung in Stufen von 10 dB und kann für Frequenzen bis 1 GHz und Leistungen bis 0,5 W verwendet werden. Für eine feinere Einstellung der gewünschten Signalhöhe wird ein weiteres Gerät von der Firma Schlumberger in Reihe geschaltet, das in 1 dB-Schritten von 0–50 dB einstellbar ist. Gegenüber der Verwendung von separaten Widerstandsgliedern fällt hier die Phasenänderung beim Umschalten geringer aus, da die Leitungslänge konstant bleibt. Außerdem kann schneller umgeschaltet werden. Für die Verwendung der Virtuellen Referenz sind speziell angepasste Pulsprogramme nötig. Diese wurden dem Institut von der Firma Varian auf Anfrage zur Verfügung gestellt.

A.1.5 On-line Anbindung

A.1.5.1 Detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus

Für alle reaktionskinetischen Versuche wird ein Glasreaktor mit Temperiermantel mit einem Volumen von ca. 200 ml eingesetzt (vgl. Abbildung 18 in Abschnitt 3.1.1). Dieser Reaktor verfügt über mehrere Öffnungen, die mit Normschliff- bzw. GL-Verbindungen versehen sind. Sämtliche Zu- und Abführungen, sowie Sensoren können so dampfdicht montiert werden. Der Reaktorinhalt wird mit Hilfe eines Magnetrührers (RCT basic,

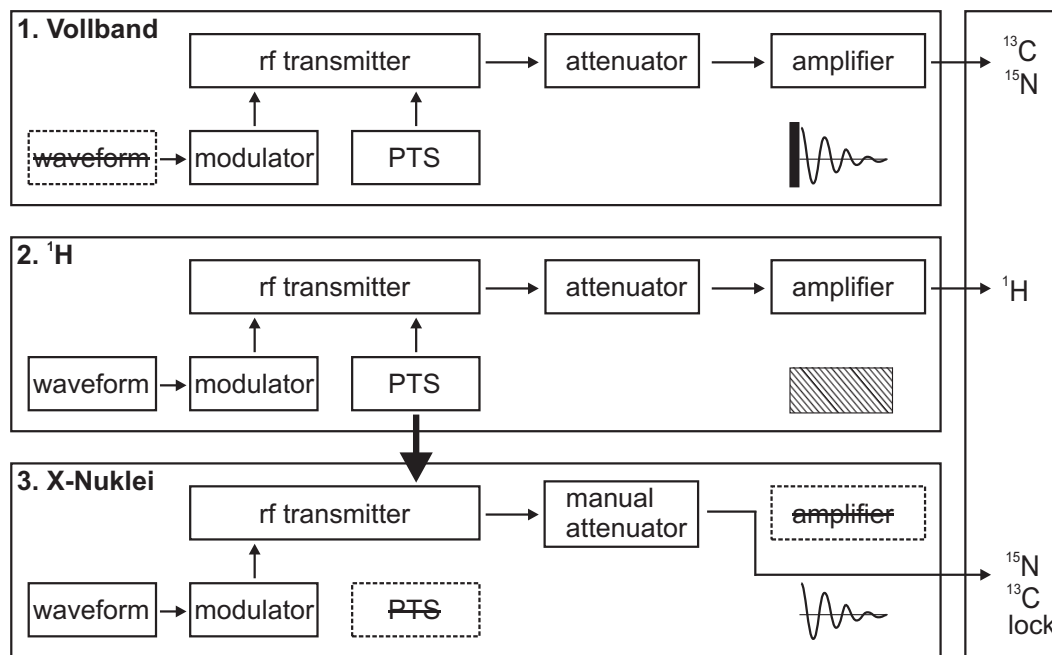


Abbildung 73: Schematische Darstellung der Verschaltung beim Einsatz der Virtuellen Referenz (VR).

IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) durchmischt. Die Probenleitungen bestehen aus Kunststoff und werden in thermisch isolierten Schläuchen aus Silikonkautschuk geführt, die von Temperiermedium durchflossen sind. Der Übergang der Probenleitungen in die Schläuche erfolgt über T-Stücke aus Glas, die mit Septen versehen sind. Die Leitungen, die zum Spektrometer führen, bestehen aus druckfestem Polyetheretherketon (PEEK) mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm und besitzen eine Länge von ca. 4 m. Sämtliche Rückleitungen bestehen aus FEP (Fluorierter Ethylen-Propylen-Copolymer) mit einem Innendurchmesser von 1 mm, um den Rückdruck möglichst gering zu halten. Alle Ventile, Fittings und Adapter bestehen ebenfalls aus PEEK oder Fluorkunststoffen (FEP, PTFE). Bei den Ventilen handelt es sich um einfache Zwei- bzw. Dreiweeventile. Lediglich das Splitventil V6 ist als Dreiwege-Nadelventil ausgeführt. Der Filter F1 besteht aus Edelstahl und verfügt über eine Filterfritte aus Edelstahl mit 10 μm Porenweite. Alle Leitungen, Ventile, Verbindungsteile und Filter wurden bezogen von der Firma Upchurch Scientific (Oak Harbor, USA). Die verwendete Pumpe ist vom Typ Multitherm 200 mit einem Pumpenkopf aus Hastelloy C und stammt von der Firma Bischoff Chromatography (Leonberg, Deutschland). Der Pumpenkopf kann bis zu 200 °C temperiert werden. Es sind Förderraten von 0,1–20 ml/min bei einem maximalen Druck von 20 MPa möglich. Das verwendete Temperiermedium ist Triethylenglykol. Es wird ein Kryothermostat mit Fuzzy-Regelung vom Typ Haake N8/C41 des Herstellers Thermo Fisher Scientific Inc. (Waltham, USA) verwendet. Die elektrischen Heizleitungen sind Sonderanfertigungen der Firma Hillesheim (Waghäusel, Deutschland). Die Heizleitung, die zur Beheizung der Hinleitung in den Probenkopf eingeführt wird, besitzt eine Länge

von 75 cm und einen Außendurchmesser von 10,5 mm. Es handelt sich um eine Leitung der Serie HMI300 mit einer Außenhülle aus FEP, einer maximalen Temperatur von 120 °C, sowie einer Leistungsaufnahme von ca. 50 W. Die Heizleitung für die Rückleitung wird durch die obere Öffnung des Magneten geführt und besitzt eine Gesamtlänge von 4 m. Diese Leitung weist auf 2,5 m einen Durchmesser von 20 mm auf und verjüngt sich auf den verbleibenden 1,5 m auf 16 mm. Diese Leitung entspricht der Serie H300 DN4 mit einer Außenhülle aus Polyamid, einer Maximaltemperatur von 120 °C und einer Leistungsaufnahme von 240 W. Beide Leitungen sind für eine Betriebsspannung von 24 V vorgesehen, die Verwendung magnetischer Werkstoffe wurde vermieden. Zur Regelung der Temperatur sind beide Leitungen herstellereitig mit Temperatursensoren vom Typ Pt100 versehen. Die Regelung der Leitungen erfolgt über einen PID-Regler vom Typ HT55-10P (Hillesheim), der über zwei Regelkanäle mit einer Phasenanschnittsteuerung verfügt. Die Wechselspannung von 24 V für die Heizleitungen wird über einen Netztransformator mit 500 VA Nennleistung zur Verfügung gestellt (Ismet AG, Villingen-Schwenningen, Deutschland). Der direkt vor dem Probenkopf eingesetzte Drucksensor vom Typ XT-190M stammt von der Firma Kulite Semiconductor Products (Leonia, USA) und kann Drücke bis 3 MPa erfassen.

A.1.5.2 Kontrolle und Erfassung von pH-Wert und Temperatur

Herzstück der pH-Regelanlage ist der Meßumformer Liquisys M CPM253 von der Firma Endress + Hauser (Weil am Rhein, Deutschland) mit dem pH-Sensor Tophit CPS441. Dieser Sensor basiert auf einem ionensensitiven Feldeffekttransistor (ISFET), der gegenüber konventionellen Glaselektroden eine kürzere Ansprechzeit und eine bessere Langzeitstabilität aufweist. Der Sensor ist speziell für verblockende Medien entwickelt worden und besitzt ein externes Reservoir für das flüssige Elektrolyt (KCl), das zusätzlich mit Druck beaufschlagt werden kann. So wird durch einen geringen Elektrolytfluß aus der Elektrode heraus verhindert, daß sich das poröse Diaphragma zusetzen kann, das die elektrische Verbindung zur internen Referenzelektrode herstellt. Die Elektrode wird symmetrisch angeschlossen, d. h. der Potentialausgleich des Meßumformers muß mit der zu analysierenden Lösung elektrisch in Verbindung stehen. Dies erfolgt über einen der in die Lösung eintauchenden Temperatursensor aus Edelstahl. Die Messung ist dadurch weniger störanfällig. Der Meßumformer verfügt über einen integrierten PID-Regler, sowie über mehrere Schaltausgänge. Über diesen Regler, sowie über an die Ausgänge angeschlossene automatische Büretten wird die pH-Regelung realisiert. Die verwendeten Büretten sind vom Typ Dosimat E 655 von der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz). Die Volumina der verwendeten Büretten betragen 5 ml für die verwendete Natronlauge der Konzentration 4 mol/l, sowie 10 ml für die Ameisensäure der Konzentration 2 mol/l. Die minimal mögliche Dosiermenge beträgt dabei im ersten Fall 1 µl, im zweiten Fall 10 µl. Die Reagenzien werden über Leitungen aus FEP mit einem Innendurchmesser von 1 mm in die Reaktionslösung gefördert. Dabei muß einerseits eine Tropfenbildung vermieden

werden, da diese zu inakzeptablen Schwankungen des pH-Werts führt. Andererseits kann die Leitungen nicht direkt in die Lösung getaucht werden, da dies durch die hohen lokalen Säure- bzw. Laugenkonzentrationen an den Leitungsenden zu einem Zusetzen der Leitungen durch Kondensationsprodukte führt. Daher werden kurze Stücke röhrenförmigen Glasfasergewebes über die Leitungen gezogen, durch das die Reagenzien durch den Kapillareffekt in die Reaktionslösung transportiert werden.

Die Kalibrierung der Meßanlage erfolgt unter Berücksichtigung des relevanten pH-Bereichs mit auf das National Institute of Standards rückführbaren Pufferlösungen vom Typ Duracal pH 7,00 und Duracal pH 9,21. Diese Lösungen stammen von der Firma Hamilton Company (Bonaduz, Schweiz). Die Temperaturkompensation wird bei allen Messungen manuell auf Basis der separat gemessenen Temperatur durchgeführt, da sich der in den pH-Sensor eingebaute Pt1000-Sensor bei geringer Eintauchtiefe als unzuverlässig erwiesen hat.

Die Aufzeichnung des pH-Werts und der Temperatur erfolgt PC-basiert mit Hilfe einer Software auf Basis der Labview-Entwicklungsumgebung (National Instruments, Austin, USA). Da der pH-Meßumformer nur über einen analogen Stromausgang verfügt, wird ein zusätzlicher AD-Wandler benötigt. Diesen Zweck erfüllt das FieldBus-System von der Firma National Instruments mit dem 16-bit Wandler vom Typ FP-AI-110. Die bereits zudosierte Menge an Reagenzien wird über den BCD-Ausgang (*Binary Coded Decimal*) der automatischen Büretten erfasst und über ein BCD-RS232-Interface (LDP-BCD von Omega / Newport Electronics GmbH, Deckenpfronn, Deutschland) in den PC eingelesen.

Zur Aufzeichnung der Temperatur mit dem PC wird ein weiterer Sensor vom Typ Pt100 in Verbindung mit einem digitalen Meßumformer mit Anzeige vom Typ PAX T mit PAXCDC (Wachendorff Prozesstechnik GmbH & Co KG, Geisenheim, Deutschland) eingesetzt. Über die eingebaute RS232-Schnittstelle des Meßumformers werden die Meßwerte an den PC weitergegeben. Zur Überprüfung der Temperaturmessung wurde eine Eispunktmessung durchgeführt. Die absolute Genauigkeit der Temperaturmessung kann mit ± 1 K angenommen werden.

A.1.5.3 Messung der Verweilzeit

Die Zeitverzögerung, die beim Transport der Probe durch die Verbindungsleitungen zwischen Reaktor und Spektrometer entsteht, muss bekannt sein. Bei den reaktionskinetischen Versuchen in der vorliegenden Arbeit wurde die gesamte Versuchsanlage zunächst mit einer bekannten Menge Lösung der ersten Komponente gefüllt. Dann wurde die zweite Komponente in den Reaktor gegeben. Es ist von großer Bedeutung für die Aussagekraft der erhaltenen Meßdaten, genaue Kenntnisse über das Verweilzeitverhalten des zur Meßzelle führenden Leitungssystems zu haben. Direkt nach der Zudosierung der zweiten Komponente in den Reaktor befindet sich in der Meßzelle noch reine Lösung der ersten Komponente. Diese wird durch den Fluß nach und nach durch reagierende

Mischung ersetzt. Auswertbare Spektren können erst dann aufgenommen werden, wenn die Zusammensetzung der Reaktionmischung im Reaktor und in der Probenzelle gleich ist. Man geht davon aus, daß die Reaktion in allen Teilen der Anlage mit derselben Geschwindigkeit abläuft. Es muss daher in Vorversuchen bestimmt werden, nach welcher Zeit der Austausch der Ausgangslösung unter den gegebenen Versuchsbedingungen abgeschlossen ist. Die Verweilzeit im System setzt sich zusammen aus der Zeit, die eine ideale Pfropfenströmung für den Transport benötigt und der Zeitverzögerung durch Dispersionseffekte, die durch laminare Strömung, stagnante Bereiche und Rückvermischung bedingt ist. Zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens wurden von Maiwald et. al. [118] *Step-Tracer-Experimente* durchgeführt. Dazu wurde in einen Strom aus Lösemittel A ein Puls in Form einer definierten Menge von Stoff B aufgegeben und danach Lösemittel A durch Lösemittel C ersetzt. Währenddessen wurden in definierten Zeitabständen NMR-Spektren akquiriert und die Zusammensetzung der Mischung in der Probenzelle analysiert. Anhand der Konzentrationsverläufe von Stoff B lässt sich das Verweilzeitverhalten des Systems direkt beobachten. Abbildung 74 zeigt anhand einer allgemeinen Beispielkinetik, welche Konsequenzen diese Untersuchungen für reaktionskinetische Experimente haben. Bei einer typischen Flußrate der Pumpe von 6 ml/min müssen alle Datenpunkte, die weniger als vier Minuten nach dem Start der Reaktion akquiriert worden sind, verworfen werden. Erst nach dieser Zeit hat die reagierende Mischung die Ausgangsmischung in der Probenzelle vollständig ersetzt und das System erfüllt die o. g. Bedingung gleicher Konzentrationen an jedem Punkt der Versuchsanlage.

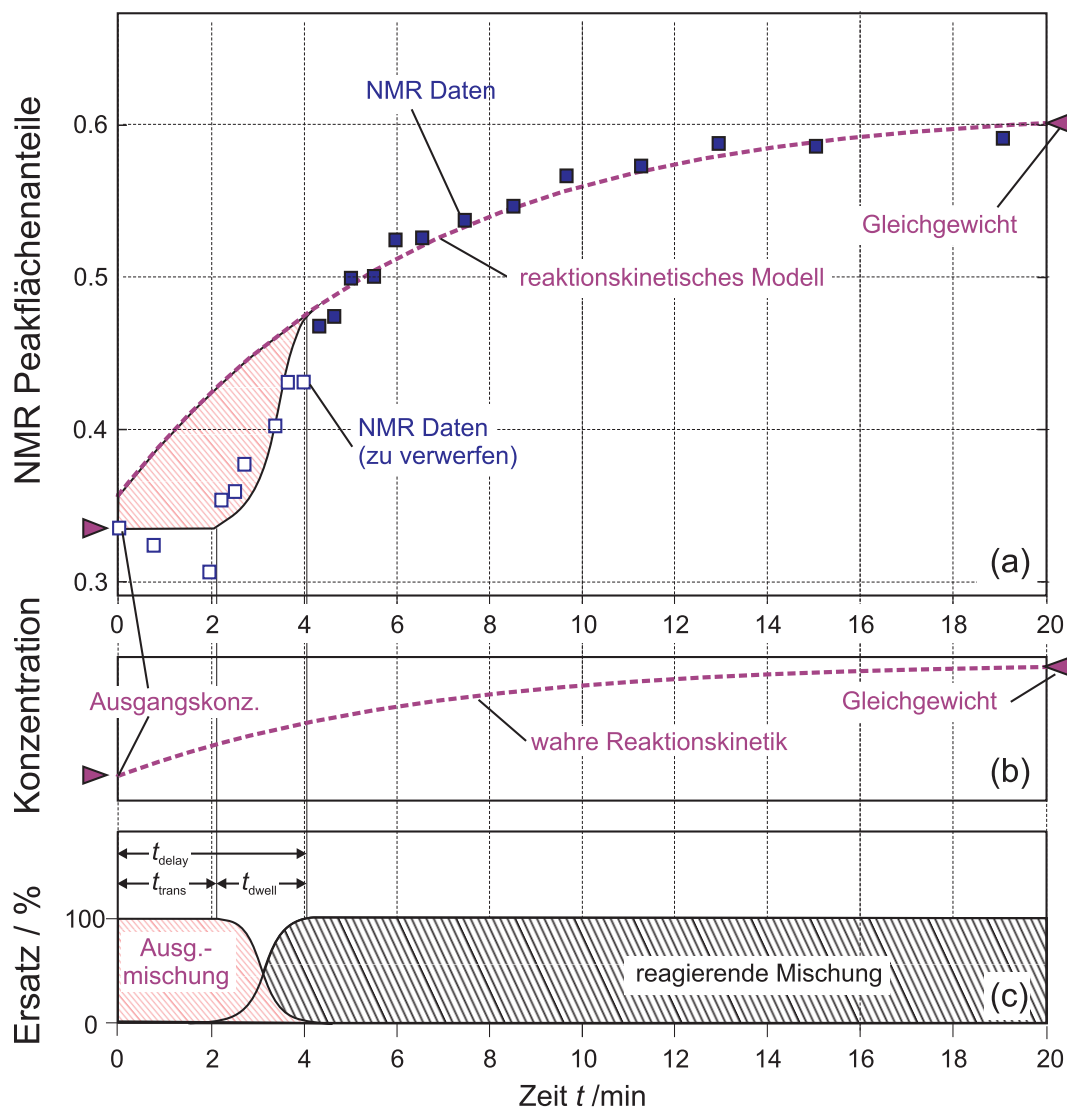
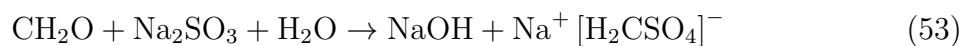


Abbildung 74: (a) Experimentelle Datenpunkte einer Beispielkinetik mit reaktionskinetischem Modell, (b) erwartete Konzentrationsverläufe, (c) durch Step-Tracer-Experimente ermitteltes Verweilzeitverhalten. Quelle: Maiwald 2004 [118].

A.2 Sonstige Analytik

A.2.1 Natriumsulfitmethode

Diese Methode stellt den Standard zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd dar. Die Methylenglykole werden vollständig erfasst. Eine bekannte Menge Probe wird mit einem Überschuß an wäßriger Natriumsulfitlösung versetzt. Dabei addiert der Formaldehyd nach Gleichung 53 quantitativ am Sulfit unter Bildung von Hydroxylionen. Dann wird mit Schwefelsäure gegen Phenolphthalein titriert. Die relative Genauigkeit kann mit 2% angenommen werden.



A.2.2 Schmelzpunkte

Diese wurden mit dem digitalen Schmelzpunktbestimmungsgerät Stuart SMP10 bestimmt (Bibby Scientific Limited, Stone Staffordshire, Vereinigtes Königreich). Die relative Genauigkeit beträgt ca. 1 %.

A.2.3 GC/MS

Das verwendete GC/MS-System Clarus 500 von der Firma Perkin Elmer Inc. (Waltham, USA) verfügt über einen automatischen Probensammler und über ein Massenspektrometer auf Basis eines Quadrupol-Massenfilters mit einem Scanbereich von 1–1200 m/z. Als Detektor dient ein Photomultiplier. Die verwendete Trennsäule vom Typ CP Wax 52 CB besitzt eine Länge von 30 m, einen Innendurchmesser von 0,25 mm und eine Schichtdicke von 0,25 µm. Die Ionisierung erfolgt durch Elektronenstoßionisierung mit einer Elektronenenergie von 70 eV. Zur Steuerung und Auswertung wird die Software TurboMass 5.0 von PerkinElmer verwendet. Bei einem Trägergasfluß von 1 ml/min wird 1 µl Analytlösung injiziert. Als Trägergas wird Helium verwendet, der Split beträgt 1:50. Die Injektortemperatur wird bei 250 °C gehalten, die Ofentemperatur wird innerhalb von 20 min von 100 °C auf 250 °C angehoben. Der Scanbereich des Massenspektrometers wird auf 20–500 m/z festgelegt. Die Temperatur der Transferleitung beträgt 250 °C, die der Elektronenquelle 150 °C. Es wird rein qualitative ausgewertet.

A.2.4 Dünnschichtchromatographie

Es kommen mit Kieselgel 60 beschichtete Polyester-Fertigplatten vom Typ SIL G/UV₂₅₄ im Format 4 x 8 cm zum Einsatz (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Deutschland). Als Laufmittel werden Mischungen aus Methanol und Ethylacetat in den Volumenverhältnissen 1:3, 1:1 und 3:1 eingesetzt. Dem Laufmittel wird zur Stabilisierung der säureempfindlichen Komponenten der untersuchten Reaktionssysteme 1 Vol% wäßrige Ammoniaklösung der Konzentration 0,25 g/g zugesetzt. Da die untersuchten Komponenten im UV-VIS-Spektrum keinerlei Absorptionen zeigen, wird zur Sichtbarmachung der Spots auf den Platten eine Anfärbung durchgeführt. Dabei hat sich die Methode von Ludlam [110] bewährt. Dazu wird die Platte nach Abdampfen des Laufmittels für 10 s einer Atmosphäre in einer Chromatographiekammer ausgesetzt, die einen kleinen Anteil Chlorgas enthält (hergestellt durch Versetzen von KMnO₄ mit wenigen Tropfen konz. HCl in der genannten Kammer). Anschließend wird die Platte in eine Lösung aus 0,05 g/g *o*-Toluidin (2-Methylanilin - K113) in 100%iger Essigsäure getaucht. Die

aufgetrennten Komponenten färben sich dabei durch eine Kopplungsreaktion in Abhängigkeit von ihrer chemischen Konstitution in drei verschiedenen Farben. Harnstoffe ohne angelagertes Formaldehyd zeigen eine rein blaue Färbung, Harnstoffe ohne freie Aminogruppen mit fest gebundenem Formaldehyd ergeben eine gelbe Farbe. Komponenten mit freien Aminogruppen und festgebundenem Formaldehyd, sowie Komponenten mit locker gebundenem Formaldehyd ergeben Mischfarben im grünen Bereich. So werden neben der Retentionszeit noch qualitative Informationen bezüglich der chemischen Eigenschaften der aufgetrennten Stoffe erhalten (vgl. Abbildung 75). Die Entwicklung der Anfärbung dauert dabei je nach Substanz zwischen wenigen Sekunden und 24 Stunden. Entscheidend für die Dauer scheint dabei die Gleichgewichtskonstante der Formaldehydanlagerung bzw. -abspaltung zu sein. Besonders langsam erfolgte die Anfärbung bei den sehr stabilen ringförmigen Uronen und bei den mit Methanol veretherten Komponenten. Reiner Methyldiharnstoff (MDU - K20) ergibt eine rein blaue Färbung, was bezeichnend für dessen Stabilität bezüglich Formaldehydabspaltung ist.

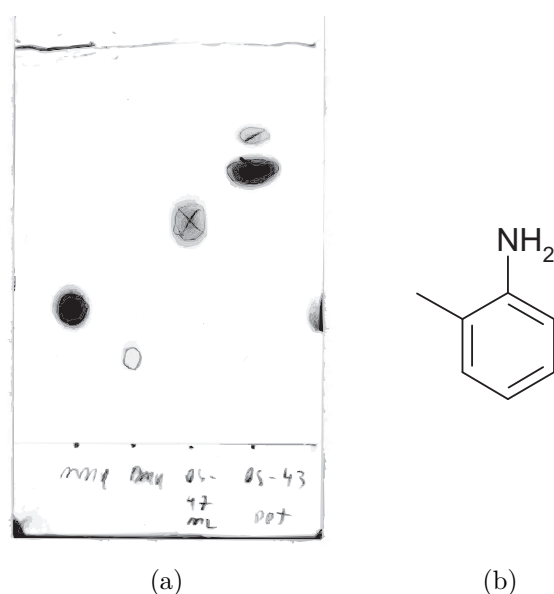


Abbildung 75: (a) Beispiel für eine dünnschichtchromatographische Trennung von Harnstoffderivaten nach Ludlam [110], (b) *o*-Toluidin (K113).

A.3 Eingesetzte Stoffe und Reinheiten

A.3.1 Harnstoff - K1

Die Komponente Harnstoff - K1 wurde als Feststoff in Form von Prills (aus der Schmelze geformte Kugeln, 1–2 mm Durchmesser) bezogen von der BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland). Es handelt sich um technisch reinen Harnstoff mit sehr geringem Anteil an Ammoniak und Biuret - K106. Dieses Material wurde verwendet wie geliefert.

A.3.2 Formaldehyd - K80

Ebenfalls von der BASF SE stammte die technische Formaldehydlösung der Konzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g. Diese Lösung besaß einen Methanolgehalt von weniger als 1% und wurde nach einer titrimetrischen Gehaltsbestimmung und Filtration für die Versuche verwendet. Formaldehydlösung der Konzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,5 g/g wurde hergestellt aus Paraformaldehyd ("reinst", Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) und bidestilliertem Wasser. Nach Absenken des pH-Werts durch Zugabe von 0,25 g konzentrierter Schwefelsäure auf 1 kg Lösung konnte nach 48 h Aufbewahrung bei 90° C (unter gelegentlichem Schütteln) eine klare Lösung erhalten werden.

A.3.3 Sonstige verwendete Stoffe

Die Modellsubstanz 1,3-Dimethylharnstoff - K60 wurde mit einer Reinheit von mindestens 99% bezogen von Riedel-de Haën (Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze, Deutschland).

Deuterierte Lösemittel und isopenmarkierte Substanzen wurden bezogen von der Firma Deutero GmbH (Kastellaun, Deutschland) und von Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München, Deutschland). Sämtliche übrigen Reagenzien und Lösemittel wurden in der Qualität "reinst" oder besser von den Lieferanten Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland), Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München, Deutschland), Carl Roth GmbH & Co KG (Karlsruhe, Deutschland) und Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe, Deutschland) bezogen.

A.4 Synthesen von Komponenten

A.4.1 Synthese von Einzelkomponenten des Modellsystems

1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd

A.4.1.1 1-(1,3-Dimethylureidomethyl)-1,3-Dimethylharnstoff - K63

Nach Ebisuno [50] wurde eine Mischung aus 1-Methoxymethyl-1,3-dimethylharnstoff - K68 (5 g; 0,0375 mol), 1,3-Dimethylharnstoff (3,3 g; 0,0375 mol) und *p*-Toluolsulfonsäure (0,1 g, saurer Katalysator) für 30 min unter Rühren auf 110° C erhitzt. Nach 48 h bei 0° C wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Das Produkt entsprach K63 (NMR-spektroskopisch), die Mutterlauge enthielt größere Mengen Triazinan - K67. Die Ausbeute betrug 3,2 g (45%).

R_f = 0,55 (blauer Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃); ¹H-NMR (D₂O): δ = 6,6 (bq, 2H, NH); 4,83 (s, 2H, CH₂); 2,85 (s, 6H, CH₂NCH₃); 2,72 (d, 6H, HNCH₃). ¹H-NMR

(DMSO-*d*6): $\delta = 6,7$ (bq, 2H, NH); 4,70 (s, 2H, CH₂); 2,79 (s, 6H, CH₂NCH₃); 2,57 (d, 6H, HNCH₃). ¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 160,9$ (1C, C=O); 61,0 (1C, CH₂); 32,9 (2C, CH₂NCH₃); 26,9 (2C, HNCH₃). ¹³C-NMR (DMSO-*d*6): $\delta = 158,8$ (1C, C=O); 60,8 (1C, CH₂); 33,5 (2C; CH₂NCH₃); 27,1 (2C; HNCH₃). ¹⁵N-NMR (H₂O): $\delta_{\text{CD}_3\text{NO}_2} = -294,6$ (CH₂NCH₃); $-309,0$ (HNCH₃). ¹⁵N-NMR (DMSO-*d*6): $\delta_{\text{CD}_3\text{NO}_2} = -297,3$ (CH₂NCH₃); $-311,5$ (HNCH₃). MS (EI): $m/z = 188,2$ (M); 130,1 (M⁺- OCNCH₃); 88,0 (K60); 58,0 (OCNCH₃; M⁺- 130,1). Schmelzpunkt: 156° C.

A.4.1.2 3,5-Dimethyl-[1,3,5]-Oxadiazinan-4-on - K66

Nach Eisenbraun [54], sowie Shiba [157] wurde 1,3-Dimethylharnstoff - K60 (176,2 g; 2 mol) mit Paraformaldehyd (192,76 g; 6 mol) und Borsäure (H₃BO₃; 20 g; 0,3 mol) verrieben und in einer Destillationsapparatur langsam auf ca. 125° C erhitzt. Dabei schmolz der Harnstoff und begann, mit dem Formaldehyd unter dem katalytischen Einfluß der Borsäure zu reagieren. Das entstandene Wasser und überschüssiger Formaldehyd wurden durch Destillation entfernt, bis die Reaktionsmischung nach ca. 2 h klar wurde, wobei ca. 100 ml wäßrige Formaldehydlösung als Destillat erhalten wurde. Die nach dem Abkühlen ausgefallenen Feststoffe wurden abfiltriert und das Filtrat wurde einer Vakuumdestillation bei 6–8 mbar unterworfen. Bei 100–110 °C wurden dabei mehrere Fraktionen gewonnen. Die erste Fraktion enthielt noch größere Mengen Formaldehyd-Oligomere und Wasser, die späteren Fraktionen bestanden jedoch zu mindestens 90% aus K66 (NMR-spektroskopisch), wobei das Triazinan K67 (vgl. A.4.1.3) die anteilig größte Verunreinigung darstellte. Die Gesamtausbeute betrug 192 g K66 (73%).

$R_f = 0,66$ (gelber Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃); ¹H-NMR (D₂O): $\delta = 4,84$ (s, 4H, CH₂); 2,87 (s, 6H, CH₃). ¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 155,7$ (C=O); 79,5 (CH₂); 30,7 (CH₃). ¹⁵N-NMR (H₂O): $\delta_{\text{CD}_3\text{NO}_2} = -300,0$ (s). MS (EI): $m/z = 130,1$ (M⁺); 100,1 (M⁺- CH₃NH). Schmelzpunkt: 35–38° C.

A.4.1.3 1,3,5-Trimethyl-[1,3,5]-Triazinan-2-on - K67

Das Triazinan K67 wurde als Nebenprodukt bei allen Reaktionen von 1,3-Dimethylharnstoff und Formaldehyd beobachtet. Zur Bestätigung der Hypothese, daß dabei das Methylamin - K104 eine wichtige Rolle spielt, das durch Umkehrung der Bildungsreaktion des 1,3-Dimethylharnstoffs entsteht, sollte dieses gezielt zugegeben werden. NMR-spektroskopische Daten wurden zwar schon von Larsen [107] angegeben, er synthetisierte die Substanz jedoch nach Clemens [32] über Isocyanate.

In einer Rückflußapparatur wurden 1,3-Dimethylharnstoff - K60 (25 g; 0,28 mol) und wäßrige Formaldehydlösung (\tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; 32,1 g Lösung; 1 mol) nach Einstellung eines pH-Werts von 8,0 auf 90° C erhitzt und 30 min gerührt. Die Temperatur wurde auf 50° C reduziert und ein Überschuß von Methylamin - K104 (0,4 g/g; 66,3 g Lösung;

0,85 mol) zugegeben. Die Mischung wurde weitere 30 min unter Rückfluß gerührt, dann wurden Wasser und überschüssiges Methylamin im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde einer Vakuumdestillation bei 2–4 mbar unterzogen. Das bei 85–95° C gewonnene Destillat entspricht K67 (NMR-spektroskopisch). Die Ausbeute betrug 26,5 g (64%).

$R_f = 0,70$ (gelber Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃); ¹H-NMR (D₂O): $\delta = 4,17$ (s, 4H, CH₂); 2,84 (s, 6H, CH₃); 2,52 (s, 3H, CH₃). ¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 156,3$ (C=O); 68,9 (CH₂); 38,3 (1C, CH₃); 32,4 (2C, CH₃). ¹⁵N-NMR (H₂O): $\delta_{CD_3NO_2} = -307,1$ (s, 2N); -346,9 (s, 1N). MS (EI): $m/z = 143,0$ (M⁺). Schmelzpunkt: 46–48° C.

A.4.1.4 1-Methoxymethyl-1,3-Dimethylharnstoff - K68

Die Synthese erfolgte nach Eggington [51, 80]. Zu einer Lösung von 1,3-Dimethylharnstoff - K60 (88,1 g; 1 mol) in 90 ml bidest. Wasser wurden wäßrige Formaldehydlösung der Konzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g (310,8 g; 3 mol) und 5 g Ba(OH)₂ gegeben. Es wurde für 15 min auf 80° C unter Rühren erhitzt, dann mit H₂SO₄ neutralisiert und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bei ca. 70° C auf 200 ml eingengt und der Rückstand in 1,5 l Methanol aufgenommen das mit 6 ml Salzsäure (0,37 g/g) versetzt worden war. Nach 20 min Rührens bei Umgebungstemperatur wurde das Methanol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der zähflüssige Rückstand wurde mit wenig Methanol versetzt und zur Entfernung des Bariumsulfats filtriert. Dann wurde 1 l Methanol zugesetzt und zur Entfernung von Wasser erneut am Rotationsverdampfer eingengt. Der sehr viskose Rückstand wurde mit 600 ml Chloroform und K₂CO₃ versetzt und nach intensiver Vermischung 2 Tage bei RT gelagert. Das Trockenmittel K₂CO₃ und das Lösemittel wurden entfernt und der zähe Rückstand einer Vakuumdestillation bei 2–4 mbar unterworfen. Es wurden drei Fraktionen einer öligen Flüssigkeit mit Siedepunkten von 94–102° C gewonnen, alle mit Reinheiten von mindestens 90%. Die NMR-Spektroskopie bestätigte die Identität des Produkts als K68. Die Gesamtausbeute betrug 86 g K68 (64,5%).

$R_f = 0,79$ (gelber Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃); ¹H-NMR (H₂O): $\delta = 6,38$ (q, $J = 4,6$ Hz, 1H, NHCH₃); 4,72 (s, 2H, NCH₂O); 3,29 (s, 3H, CH₃O); 2,95 (s, 3H, NCH₃); 2,75 (d, $J = 4,6$ Hz, 3H, NHCH₃). ¹³C-NMR (H₂O): $\delta = 160,6$ (C=O); 79,9 (NCH₂O); 54,6 (CH₃O); 33,7 (NCH₃); 26,8 (NHCH₃). ¹⁵N-NMR (H₂O): $\delta_{CD_3NO_2} = -297,0$ (s, NCH₃); -312,5 (d, $^1J_{N,H} = |91,8|$ Hz, NHCH₃). MS (EI): $m/z = 117,1$ (M⁺-CH₃); 74,0 (M⁺-CH₃NH); 44,0 (M - CH₃OCH⁺).

A.4.2 Synthese von Einzelkomponenten des Systems Harnstoff–Formaldehyd

A.4.2.1 N-Hydroxymethylharnstoff - K2 (Monomethylolharnstoff)

In Anlehnung an de Jong und de Jonge [74] wurden in einem 2l-Rundkolben mit KPG-Rührer 540 g Harnstoff - K1 (9 mol) in 375 ml Wasser gelöst und auf ca. 5 °C gekühlt. Der pH-Wert wurde mit Hilfe der automatischen pH-Regelung auf pH 8,0 eingestellt (vgl. Abschnitt 3.1.2). Dann wurde eine wäßrige Formaldehydlösung ($\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g; 675,6 g; 6,75 mol) im Verlauf von 1 h unter Rühren und Konstanthaltung des pH-Werts zuge- tropft. Die Temperatur der Mischung sollte dabei 25 °C nicht überschreiten. Der pH- Wert wurde auf 8,7 eingestellt und die Mischung für ca. 48 h bei 5 °C gelagert. Dann wurden 650 ml Wasser am Rotationsverdampfer bei einer maximalen Temperatur von 50 °C abdestilliert, der entstandene Niederschlag abfiltriert, 2x mit je 500 ml Ethanol und 1x mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 221 g K2 (2,4 mol) mit einer Reinheit > 90% gewonnen, was einer Ausbeute von 26,6% bezogen auf Harnstoff entspricht. Weitere Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Ethanol. Die Verunreinigungen sind vor allem Harnstoff - K1 und 1,3-Dihydroxymethylharnstoff - K3. Die Mutterlauge enthielt vor allem 1,3-Dihydroxymethylharnstoff, höhere Hydroxy- methylharnstoffe, Kondensationsprodukte und Formaldehyd. Die Ethanol-Waschphasen enthielten größtenteils Harnstoff.

$R_f = 0,30$ (grüner Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃); ¹H-NMR (H₂O): $\delta = 7,1$ (bt, $J = 7,0$ Hz, 1H, OCH₂NH); 5,9 (2H, NH₂); 4,64 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H, OCH₂NH). ¹³C-NMR (H₂O): $\delta = 160,8$ (1C, C=O); 64,3 (1C, CH₂). ¹⁵N-NMR (H₂O): $\delta_{\text{CD}_3\text{NO}_2} = -280,7$ (d, ¹ $J_{\text{N,H}} = |91,5|$ Hz, OCH₂NH,); -304,8 (t, ¹ $J_{\text{N,H}} = |89,2|$ Hz, NH₂). Schmelzpunkt: 110 °C.

A.4.2.2 1,3-Dihydroxymethylharnstoff - K3 (*sym*-Dimethylolharnstoff)

Eine wäßrige Formaldehydlösung ($\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g; 400 g; 4 mol) wurde auf 5 °C gebracht, auf pH 8,0 eingestellt und mit Hilfe der pH-Regelung auf diesem Wert gehalten (vgl. Abschnitt 3.1.2). Dann wurde fester Harnstoff (120 g; 2 mol) langsam zugegeben, so daß die Temperatur 25 °C nicht überstieg, dann wurde 2 h gerührt. Die Mischung wurde 16 h bei 0 °C gelagert, wobei kein Feststoffausfall zu bemerken war. Am Rotationsverdampfer wurde bei maximal 50 °C Wasser abdestilliert, bis das Volumen der Reaktionsmischung um ca. 50% reduziert war und größere Mengen Feststoff ausfielen. Der Feststoff wurde abgetrennt und jeweils 1x mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Eine weitere Fraktion wurde durch Lagern der Mutterlauge bei 0 °C für 24 h gewonnen. Der Gehalt beider Fraktionen an K3 betrug ungefähr 70% (NMR-spektroskopisch). Die vereinig- ten Fraktionen wurden aus 1,5l einer Ethanol/Methanol-Mischung im Verhältnis 3:2

umkristallisiert, der 1 g K_3PO_4 als Puffersubstanz zugegeben wurde. Die Ausbeute an K3 nach Umkristallisation betrug 107,8 g (0,87 mol) mit ca. 95% Reinheit, entsprechend 43% bezogen auf Harnstoff.

$R_f = 0,21$ (gelber Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃); 1H -NMR (D₂O): $\delta = 7,1$ (bt, $J = 6,8$ Hz, 2H, OCH₂NH); 4,69 (d, $J = 6,8$ Hz, 4H, OCH₂NH). ^{13}C -NMR (D₂O): $\delta = 159,3$ (1C, C=O); 64,2 (2C, CH₂). ^{15}N -NMR (H₂O): $\delta_{CD_3NO_2} = -280,5$ (OCH₂NH). Schmelzpunkt: 114°C.

A.4.2.3 1-Ureidomethylharnstoff - K20 (Methylendiharnstoff)

Nach Murray [129] wurde eine wäßrige Formaldehydlösung (\tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; 41,6 g; 0,416 mol) im Verlauf von 1 h zu einer Lösung von Harnstoff (0,5 kg; 8,32 mol) in 350 ml Wasser getropft, die mit 2,5 g *ortho*-Phosphorsäure (0,85 g/g) angesäuert wurde (ca. pH 3,0). Die Reaktionsmischung wurde anschließend 24 h bei Umgebungstemperatur gerührt und dann für 24 h bei 5°C gelagert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in 0,75 l Ethanol suspendiert, aufgekocht und heiß filtriert. Durch Einengen des Filtrats auf 350 ml und Lagern bei 5°C für 12 h konnte eine weitere Fraktion an Niederschlag gewonnen werden. Beide Niederschläge wurden zweimal aus Wasser umkristallisiert und NMR-spektroskopisch als 1-Ureidomethylharnstoff - K20 identifiziert. Die Reinheit der ersten Fraktion entspricht 99%, die der zweiten 95% K20. Die Gesamtausbeute betrug 36 g (0,27 mol), was 65% Ausbeute bezogen auf Formaldehyd entspricht. Auf demselben Weg wurde 1-Ureidomethylharnstoff aus mit dem Isotop ^{15}N angereichertem Harnstoff gewonnen (99% ^{15}N). Als Ansatz wurden 0,5 g ^{15}N -Harnstoff (0,0081 mol) und 0,05 g wäßrige Formaldehydlösung (\tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; 0,0005 mol) gewählt. Die Ausbeute betrug hier aufgrund des kleinen Maßstabs jedoch nur 30%.

$R_f = 0,30$ (blauer Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃); 1H -NMR (H₂O): $\delta = 6,8$ (bt, $J = 6,3$ Hz, 2H, NHCH₂NH); 5,8 (s, 4H, NH₂); 4,43 (t, $J = 6,3$ Hz, 4H, NHCH₂NH). ^{13}C -NMR (H₂O): $\delta = 161,2$ (2C, C=O); 46,4 (1C, NHCH₂NH). ^{15}N -NMR (H₂O): $\delta_{CD_3NO_2} = -286$ (d, $^1J_{N,H} = |90|$ Hz, 2N, NHCH₂NH); -303 (t, $^1J_{N,H} = |86|$ Hz, 2N, NH₂). Schmelzpunkt 201°C (unter Zersetzung).

A.4.2.4 1-Hydroxymethyl-3-(3-Hydroxymethylureidomethyl)-Harnstoff - K23 (*sym*-Dimethylol-Methylendiharnstoff)

Zu einer Lösung von 1-Ureidomethylharnstoff K20 (3 g; 0,023 mol) in 100 ml Wasser wurde bei 60°C eine wäßrige Formaldehydlösung (\tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; 3,46 g; 0,0345 mol) getropft. Beide Lösungen wurden zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 9 gebracht. Die Mischung wurde 20 min gerührt und der entstandene Niederschlag sofort abfiltriert. Der Feststoff wurde zweimal mit je 10 ml Wasser und einmal mit Diethylether gewaschen,

dann wurde im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wurde verworfen. Der Niederschlag wurde NMR-spektroskopisch als 1-Hydroxymethyl-3-(3-Hydroxymethylureidomethyl)-Harnstoff - K23 identifiziert. Die Ausbeute betrug 1,4 g (0,0073 mol), was 31,6% entspricht.

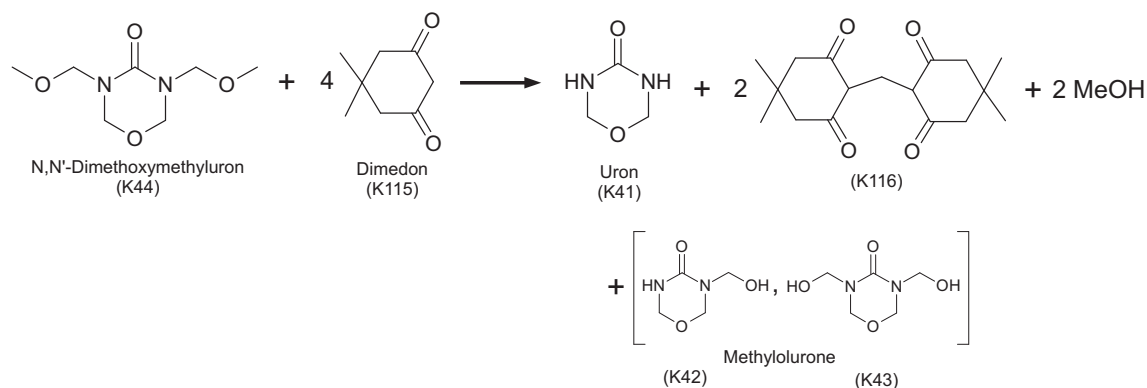
$R_f = 0,21$ (grüner Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃); ¹H-NMR (H₂O): $\delta = 7,0$ (2H, NHCH₂OH); 6,8 (2H, NHCH₂NH); 4,8 (4H, NHCH₂OH); 4,4 (2H, NHCH₂NH). ¹³C-NMR (H₂O): $\delta = 159,5$ (2C, C=O); 64,2 (2C, NHCH₂OH); 46 (1C, NHCH₂NH). ¹⁵N-NMR (H₂O): $\delta_{CD_3NO_2} = -279$ (2N, NHCH₂OH); -286 (2N, NHCH₂NH).

A.4.2.5 1,3-Bis-Methoxymethylharnstoff - K40

In Anlehnung an Kadowaki [80] wurde 1,3-Dihydroxymethylharnstoff - K3 (10 g; 0,08 mol) in 100 ml Methanol gelöst und bei 0° C mit 0,5 ml Schwefelsäure (0,1 g/g) versetzt. Nach 20 min Rühren wurde die Lösung mit 0,5 g Ba(OH)₂ neutralisiert und weitere 10 min gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer bei maximal 30° C entfernt und der Rückstand zweimal aus Ethylacetat umkristallisiert. Es wurden 3,94 g (0,0285 mol) 1,3-Bis-Methoxymethylharnstoff - K40 als feine Nadeln der Reinheit 99% erhalten, was 35,6% Ausbeute entspricht (NMR-spektroskopisch).

$R_f = 0,70$ (gelber Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃); ¹H-NMR (H₂O): $\delta = 7,3$ (bt, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH₃OCH₂NH); 4,58 (d, $J = 6,8$ Hz, 4H, CH₃OCH₂NH); 3,29 (s, 6H, CH₃OCH₂NH). ¹³C-NMR (H₂O): $\delta = 159,5$ (1C, C=O); 72,1 (2C, CH₃OCH₂NH); 54,4 (2C, CH₃OCH₂NH). ¹⁵N-NMR (H₂O): $\delta_{CD_3NO_2} = -286,8$ (d, $^1J_{N,H} = |91,6|$ Hz, CH₃OCH₂NH). MS (EI): $m/z = 133,1$ (M⁺ - CH₃); 117,1 (M⁺ - OCH₃); 101,1 (M⁺ - OCH₃ - CH₃); 85,0 (M⁺ - 2 OCH₃); 60,1 (M⁺ - 2 CH₂OCH₃). Schmelzpunkt: 96° C.

A.4.2.6 1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K41 (Uron), sowie Monomethyluron - K42 und Dimethyluron - K43 (3-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on und 3,5-Bis-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K43)



Nach Beachem [7] wurde eine Lösung von 3,5-Bis-Methoxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K44 (1 g; 0,00525 mol) mit Dimedon (5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-Dion) - K115 (2,95 g; 0,021 mol) in 300 ml Wasser für 20 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur wurde ausgefallener Feststoff abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer auf ca. 10 ml reduziert, wobei die Temperatur 50° C nicht überstieg. Dabei ausgefallener Feststoff wurde wiederum abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. Sowohl die gewonnenen Kristalle als auch die überstehende Lösung wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Die Kristalle wurden als 1,3,5-Oxadiazinan-4-on (Uron - K41) mit Resten von Dimedon - K115 identifiziert. Die Mutterlauge enthielt eine Mischung der beiden Methylolurone 3-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K42 und 3,5-Bis-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K43. Eine weitergehende Trennung der Mutterlauge wurde nicht vorgenommen.

1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K41 (Uron): $R_f = 0,46$ (gelber Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃). ¹H-NMR (D₂O): $\delta = 7$ (s, 2H, NHCH₂OCH₂NH); 4,86 (s, 4H, NHCH₂OCH₂NH). ¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 156,5$ (1C, C=O); 74,1 (2C, NHCH₂OCH₂NH).

3-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K42

(Monomethyloluron): ¹H-NMR (D₂O): $\delta = 7$ (s, 1H, HOCH₂NCH₂OCH₂NH); 4,99 (s, 2H, HOCH₂NCH₂OCH₂NH); 4,88 (s, 2H, HOCH₂NCH₂OCH₂NH); 4,81 (s, 2H, HOCH₂NCH₂OCH₂NH). ¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 155,5$ (1C, C=O); 77,7 (1C, HOCH₂NCH₂OCH₂NH); 74,6 (1C, HOCH₂NCH₂OCH₂NH); 67,3 (1C, HOCH₂NCH₂OCH₂NH).

3,5-Bis-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K43 (Dimethyloluron):

¹H-NMR (D₂O): $\delta = 5,02$ (s, 4H, HOCH₂NCH₂OCH₂NCH₂OH); 4,84 (s, 4H, HOCH₂NCH₂OCH₂NCH₂OH). ¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 154,8$ (1C, C=O); 78,2 (2C, HOCH₂NCH₂OCH₂NCH₂OH); 67,7 (2C, HOCH₂NCH₂OCH₂NCH₂OH).

A.4.2.7 3,5-Bis-Methoxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K44 (1,3-Dimethoxymethyluron)

In Anlehnung an Kadowaki [80] und Paquin [137]. In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler wurde eine wäßrige Formaldehydlösung (\tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; 400,36 g; 4 mol) mit 15 g Ba(OH)₂ versetzt und fester Harnstoff (60,1 g; 1 mol) zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren auf 100° C erhitzt und 10 min auf dieser Temperatur gehalten. Dann wurde bei maximal 40° C der größte Teil des Wassers am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 1 l Methanol aufgenommen und 40 ml Salzsäure (0,37 g/g)

zugeben. Die Mischung wurde 12 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Dann wurde mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ neutralisiert, das Methanol wurde am Rotationsverdampfer vollständig entfernt und der Rückstand mit 0,5 l Chloroform aufgenommen, um anorganische Salze zu entfernen. Die Suspension wurde gefiltert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wurde wiederum mit Diethylether aufgenommen, wobei sich 1,3-Bis-Methoxymethylharnstoff - K40 als Feststoff abschied. Die Suspension wurde gefiltert, das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand einer Vakuumdestillation bei 1,5–1,7 mbar unterworfen. Es wurden drei Fraktionen im Siedebereich 110–115° C gewonnen, die als 3,5-Bis-Methoxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K44 identifiziert wurden (NMR-spektroskopisch). Die Ausbeute betrug 4 g (0,02 mol) K44, was lediglich 2% bezogen auf Harnstoff entspricht. Der größte Teil des Harnstoffs wurde zu verschiedenen Methoxymethylharnstoffen und höheren Methoxymethyl-Methylendiharnstoffen umgesetzt, die von Kadowaki [80] angegebene Ausbeute konnte in mehrfachen Versuchen nicht reproduziert werden. Auch ein Ersatz des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch 40 g Natronlauge (0,4 g/g) und Erhöhung des Formaldehydüberschusses auf 8:1 führten zum gleichen Ergebnis.

$R_f = 0,79$ (gelber Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃); ¹H-NMR (D₂O): $\delta = 5,03$ (s, 4H, NCH₂OCH₃); 4,78 (s, 4H, NCH₂OCH₂N); 3,34 (s, 6H, OCH₃). ¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 155,1$ (1C, C=O); 78,3 (2C, NCH₂OCH₃); 75,6 (2C, NCH₂OCH₂N); 55,2 (2C, OCH₃). ¹⁵N-NMR (H₂O): $\delta_{\text{CD}_3\text{NO}_2} = -280,0$ (NCH₂OCH₂N). MS (EI): $m/z = 190,1$ (M⁺); 175,1 (M⁺ - CH₃); 159,1 (M⁺ - OCH₃); 143,1 (M⁺ - CH₂OCH₃); 128,1 (M⁺ - 2 OCH₃); 114,1 (M⁺ - 2 CH₂OCH₃).

A.4.3 Synthese der Etherkomponenten K69 und K118

A.4.3.1 1-Methoxymethyl-3-(3-Methoxymethyl-1,3-Dimethylureidomethoxymethyl)-1,3-Dimethylharnstoff - K69

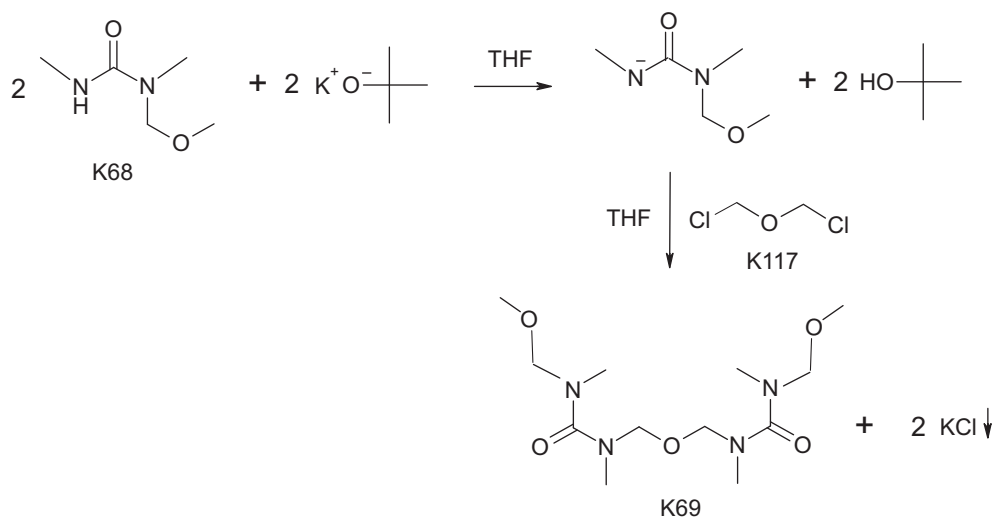


Abbildung 76: Direktsynthese der Etherverbindung K69.

Unter Luftausschluß wurde in einem 50 ml-Schlenk-Kolben mit Septum 1 g (0,0076 mol) K68 in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran¹ gelöst und 0,856 g (0,0076 mol) Kalium-*tert*-Butoxid zugegeben. Dann wurden bei -78°C 0,438 g (0,0038 mol) Bis-(Chloromethyl)-Ether (K117, nach Schneider [154]) gelöst in 2 ml Tetrahydrofuran mit Hilfe einer Spritze durch das Septum zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Umgebungstemperatur wurde die Mischung noch 2 h gerührt, der weiß-gelbe Niederschlag abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und die Lösung 3x mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt und alle Lösungen im Vakuum bis zur Trockene reduziert. Der Rückstand der wäßrige Phase enthielt Produkt K69 neben nicht umgesetztem Edukt K68 (NMR-spektroskopisch, nach Integralverhältnissen).

$R_f = 0,85$ (gelber Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃); ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): $\delta = 4,61$ (s, 4H, NCH₂OCH₃); 4,51 (s, 4H, NCH₂OCH₂N); 3,16 (s, 6H, CH₃O); 2,75 (s, 6H, NCH₃); 2,70 (s, 6H, NCH₃). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): $\delta = 158,3$ (C=O); 81,6 (NCH₂O); 78,3 (NCH₂O); 54,8 (CH₃O); 34,9 (NCH₃); 34,6 (NCH₃).

¹getrocknet nach Armarego [4]

A.4.3.2 Bis-(N¹-Phenylureidomethyl)-Ether - K118

Nach der Methode von Zigeuner [187]. 7,35 g wäßrige Formaldehydlösung ($\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g; 0,073 mol) wurden mit 1 g Kaliumcarbonat versetzt. Nach Auflösung wurden 5 g N-Phenylharnstoff (0,036 mol; K110) zugegeben und bis zur Auflösung erwärmt. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mehrfach mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde identifiziert als Mischung aus Methylol-N-Phenylharnstoff und K118. Umkristallisierung führte zu weiteren Umsetzungen. Die Mutterlauge enthielt K118 jedoch zu ca. 80% in wäßriger Lösung.

$R_f = 0,8$ (gelber Fleck, 70:29:1, EtAc:MeOH:NH₃); ¹H-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 9,1$ (s, NH); 7,4 (m, 4 H, *o*-Phenyl); 7,2 (m, 4 H, *m*-Phenyl); 6,9 (m, 2 H, *p*-Phenyl); 4,55 (s, 4H, NCH₂OCH₂N). ¹³C-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 155,1$ (C=O); 140,3 (N-Phenyl); 128,6 (*o*-Phenyl); 121,3 (*p*-Phenyl); 117,8 (*m*-Phenyl); 70,0 (NCH₂OCH₂N).

A.5 Synthesen von UF-Leimharzen

A.5.1 Synthese mit ¹⁴N-Harnstoff (technischer Harnstoff)

Zunächst wird ein repräsentatives UF-Leimharz mit einem Endmolverhältnis MV_{FA/U} von 1,0 und einem Molverhältnis während der Kondensation von 2,2 hergestellt. Es wird eine Apparatur im 1 kg-Maßstab verwendet, in der alle Reaktionsschritte entsprechend der Synthesevorschrift durchgeführt werden können. Dazu wird ein 2l-Mehralskolben mit einem Aufsatz zur Vakuumdestillation, mit einem Temperatursensor und mit einem Rührverschluß für einen mechanischen Rührer versehen. Zusätzlich werden der pH-Sensor und die Zuleitungen für Ameisensäure- und Natronlaugemaßlösungen der automatischen pH-Regelanlage eingesetzt (vgl. Abschnitt 3.1.2). Der Aufbau wird vakuumdicht ausgeführt. Eine verschließbare Öffnung wird für die Harnstoffdosierung freigelassen. Die Beheizung erfolgt durch eine elektrische Heizhaube, die über den genannten Temperatursensor (Pt100) und einen PID-Regler mit stufenloser Leistungseinstellung gesteuert wird. Zunächst werden 449,7 g wäßrige Formaldehydlösung ($\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,5 g/g; 7,5 mol) im Kolben vorgelegt und auf 70° C temperiert. Der pH-Wert wird auf 7,5 eingestellt. Die erste Menge Harnstoff (191,4 g; 3,185 mol) wird so schnell wie möglich zugegeben. Die Temperatur steigt dabei durch die frei werdende Reaktionsenthalpie auf ca. 90° C. Diese Temperatur wird für 20 min gehalten. Es wird eine Probe von ca. 5 g abgenommen, anschließend wird der pH-Wert auf 4,7 abgesenkt. Bei einer Temperatur von ca. 95° C wird kondensiert, bis nach 22 min ein Trübungspunkt¹ (TP) von 30° C

¹Ein Maß für den Polymerisationsfortschritt: 1 ml Reaktionsmasse wird abgenommen, mit 5 Teilen Wasser von 95° C vermischt und die Mischung in Eiswasser unter Rühren und dauernder Temperaturkontrolle abgekühlt. Die Temperatur, bei der erstmalig eine Trübung auftritt, entspricht dem Trübungspunkt.

festgestellt wird. Der pH-Wert wird auf 8,0 erhöht und eine weitere Probe von ca. 5 g abgenommen. Dann wird die zweite Menge Harnstoff zugegeben (229,0 g; 3,815 mol). Es wird auf 85° C erhitzt, um den Harnstoff vollständig in Lösung zu bringen, dann werden unter Vakuum 79,5 ml Wasser (4,4 mol) durch Destillation entfernt. Nach dem Abkühlen erhält man 750 g einer leicht trüben, zähflüssigen Masse.

A.5.2 Synthese mit isotonenangereichertem Harnstoff (¹⁵N-Harnstoff)

Das UF-Leimharz auf Basis des isotonenangereicherten Harnstoffs wird im 1 g-Maßstab synthetisiert. Dabei wird auf die Einhaltung der oben beschriebenen Fahrweise geachtet, allerdings muß aufgrund des Mikromaßstabs auf den Destillationsschritt verzichtet werden. In einem Reagenzglas mit 20 mm Innendurchmesser werden 2,2 g wäßriger Formaldehydlösung (\tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g; 0,0367 mol) vorgelegt, auf 80° C temperiert und mit Natronlauge auf pH 7,5 eingestellt. Dann werden 1,03 g Harnstoff-¹⁵N (0,0167 mol) zugegeben und 20 min bei 80° C gerührt. Der pH-Wert wird auf 4,7 abgesenkt und ca. 35 min kondensiert (Trübungspunkt ca. 30° C). Dann wird der pH-Wert zur Beendigung der Kondensation auf 8–9 eingestellt.

A.6 Semiquantitativen Versuche mit ¹⁵N-markiertem Harnstoff

A.6.1 Versuchsüberblick

Tabelle 35: Überblick über die für Abschnitt 3.5 durchgeführten Versuche.

MV _{FA/U}	Formaldehyd- lösung, wäßrig (\tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g)	Harnstoff K1	Phosphatpuffer	Konzentration Puffer	pH-Wert
	Masse / g			mol / l	
1	0,157	0,0995	0,333	1	7,5
2	0,325	0,102	0,176	1	7,5
4	0,322	0,0505	0,174	1	7,5
1	0,160	0,101	0,345	1	8,5
1	0,163	0,101	0,337	0,1	8,5
2	0,321	0,101	0,180	1	8,5
4	0,323	0,0502	0,174	1	8,5

A.6.2 Akquisitionsparameter

Tabelle 36: Akquisitionsparameter für die 1D-NMR-Spektren im Rahmen der semiquantitativen Untersuchungen.

Kern	¹⁵ N	¹ H	¹³ C
Parameter			
Akquisitionszeit / s	3	3	1,2
Datenpunkte	150000	29910	46930
Spektrale Breite / Hz	25000	5000	19608
Pulswinkel / °	45	23,4	56,8
Entkopplungssequenz	WALTZ-16	-	WALTZ-16
Zero Filling	-	128k	128k
Exponentielle Gewichtungsfunktion / Hz	1	-	1
Scans	5 bzw. 9	1	64 bzw. 128
Repetitionszeit / s	60	-	15
Dämpfung des VR-Signals (TTL) / dB	-75	-	-

A.7 Reaktionskinetische Experimente mit der On-line Technik

A.7.1 Detaillierte Versuchsbeschreibung

Die Durchführung eines reaktionskinetischen Experiments mit Hilfe der Durchfluss-NMR-Spektroskopie nach Abschnitt 2.1.2 ist für beide beschriebenen Reaktionssysteme gleich. Bevor die Reaktion gestartet werden kann, sind einige Vorbereitungen notwendig. Zunächst müssen Reaktor, Probenleitungen und Meßzelle auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Es dauert bis zu 1 h, bis alle Anlagenteile sich im thermischen Gleichgewicht befinden. In dieser Zeit wird die Kalibrierung der pH-Sonde mit Hilfe von Pufferlösungen geprüft und bei Abweichungen von mehr als 0,1 pH-Einheiten wiederholt. Die abgewogene Menge wäßriger Formaldehydlösung wird in den Reaktor eingefüllt, nachdem 0,1 g DSS - K114 (2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonsäure, Natriumsalz) zugesetzt wurden. Der Magnetprüher wird eingeschaltet und die pH-Sonde sofort im Anschluß in den Reaktor eingeführt, so daß die Flüssigkeit im Reaktor nicht unkontrolliert verdampfen kann. Die Elektrolytnachführung der pH-Sonde wird mit ca. 1 bar Druck beaufschlagt, um ein Eindringen von Reaktionsmischung in das Diaphragma zu verhindern. Die Meßzelle im Probenkopf wird über das Spülventil mit Hilfe einer Spritze mit einer Reaktionslösung gefüllt, die in Zusammensetzung und pH-Wert der zu vermessenden Lösung nahekommt. Das Magnetfeld des Spektrometers wird auf diese Lösung "geschimmt"¹. Die Meßzelle wird anschließend mit bidestilliertem Wasser gespült und

¹Das Magnetfeld wird mit Hilfe von Zusatzspulen homogenisiert, um möglichst symmetrische Signale möglichst kleiner Linienbreite zu erhalten.

mit Hilfe des 6-Wege-Ventils wieder in den Online-Kreislauf geschaltet. Die Pumpe wird mit einer Flußrate von 6 ml/min in Betrieb gesetzt, wobei die vom Spektrometer zurückströmende Flüssigkeit zunächst noch nicht in den Reaktor, sondern mit Hilfe von zwei 3-Wege-Ventilen (V4, V5) in einen Abfallbehälter geleitet wird. Die Ventile werden einzeln in Richtung Reaktor umgeschaltet, sobald durch Schlierenbildung in der (wäßrigen) Abfallflüssigkeit offensichtlich wird, daß die angesaugte Formaldehydlösung die betreffende Rückleitung weitgehend vollständig durchlaufen hat. Dann wird mit Hilfe des Nadel-Splitventils das Splitverhältnis zwischen dem die Meßzelle durchfließenden und dem direkt in den Reaktor zurückfließenden Strom auf ca. 1:6 durch Abzählen der in den Reaktor zurückfallenden Tropfen eingestellt. Die benötigte Menge Harnstoff bzw. 1,3-Dimethylharnstoff wird abgewogen, die Software des NMR-Spektrometers und das rechnergestützte Erfassungsprogramm für pH und Temperatur werden auf die Messung vorbereitet. Die Kapillaren für Natronlauge und Ameisensäure werden positioniert. Dabei wird über den gesamten Reaktionsverlauf darauf geachtet, daß die über die Kapillaren gezogenen "Strümpfe" aus Glasfasergewebe (vgl. 3.1.1) zwar in die Reaktionslösung eintauchen, die Kapillaren selbst jedoch immer ca. 1 cm über der Oberfläche der Lösung enden. Damit wird ein Zusetzen der Kapillaren, besonders der Säureleitung, durch Kondensationsprodukte zuverlässig verhindert. Nun wird die pH-Regelung aktiviert, indem der gewünschte pH-Wert eingestellt und die Regelparameter wenn nötig manuell optimiert werden. Die Prozeßtemperatur wird dabei dem Meßumformer manuell vorgegeben, da sich der in die pH-Sonde eingebaute Temperatursensor als nicht unabhängig von der Reaktorfüllhöhe erwiesen hat. Nachdem der pH-Wert stabil eingeregelt ist, wird der Harnstoff in fester Form zugegeben. Durch einen Helfer wird die Messung am NMR-Spektrometer und am Meßerfassungsrechner zeitgleich gestartet. Es wird darauf geachtet, daß der gesamte Feststoff in die Reaktionslösung gebracht wird und nichts am Reaktorrand haften bleibt. Zunächst ist, bedingt durch die positive Lösungsenthalpie des Harnstoffs, eine Temperaturabnahme von ca. 2–10 K zu beobachten. Sobald diese innerhalb weniger Minuten durch die Reaktorheizung und die Reaktionsenthalpie ausgeglichen wurde, erfolgt die Temperaturregelung des Reaktors und damit die gesamte Flüssigtemperierung der Anlage durch den in die Reaktionslösung eintauchenden Temperatursensor. Dies ist nicht von Beginn an möglich, da es sonst aufgrund der anfänglichen Abkühlung der Lösung durch die Harnstoffzugabe zu starken Übersteuerungseffekten kommt, die mit starken Temperaturerhöhungen verbunden wären. Der Reaktionsfortschritt wird kontinuierlich mit Hilfe des NMR-Spektrometers beobachtet. Eventuelle Verstopfungen des Leitungssystems zeigen sich meist anhand plötzlich abweichender Spektrenqualität. Auch der Vordruck der Pumpen, das Zurücktropfen der Reaktionslösung in den Reaktor und die Nachregelung des pH-Werts müssen laufend kontrolliert werden. Zum Abschluß eines Experiments wird die Ansaugleitung der Pumpe mit Hilfe des Ventils V1 auf reines Wasser umgestellt und weitergefördert, bis anhand der Schlierenbildung beim Zurücktropfen die in den Reaktor festgestellt wird, daß die Leitungen vollständig gespült sind. Die Ventile V4 und V5 werden dann auf den Abfall-

behälter umgeschaltet und es wird noch mindestens 30 min gespült, um Verstopfungen des Leitungssystems durch langsam kondensierende Restmengen an Reaktionsmischung zu vermeiden. Der Reaktor wird entleert und sorgfältig gespült, ebenso die pH-Sonde und sämtliche sonstigen Teile, die mit der Reaktionsmischung in Kontakt kamen.

A.7.2 Reproduzierbarkeit und Besonderheiten

Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit der Methode wurde der Versuch M17 (System 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd) von unterschiedlichen Experimentatoren durchgeführt und ausgewertet. Die Versuche lagen ca. 8 Monate auseinander. Abbildung 77 zeigt, daß mit Hilfe der Online-NMR-Spektroskopie eine hervorragende Reproduzierbarkeit von Versuchsbedingungen und Meßergebnisse erreicht werden kann. Die Abweichung zwischen beiden Messungen liegt bei ca. 5%. Allerdings müssen einige häufige Fehlerquellen dabei immer berücksichtigt werden. Da sich während der Messung die Zusammensetzung der Reaktionsmischung durch die fortschreitende Reaktion permanent ändert, verändert sich zwangsläufig auch deren Suszeptibilität. Dies kann durch Verschlechterung der Homogenität des Magnetfelds ("Shim") zu einer Vergrößerung der Linienbreiten führen, was die Trennung der Signale durch Gauss-Lorenz-Integration (vgl. 2.1.1.3) erschweren bzw. unmöglich machen kann. Temporäre Störungen verursachten gelegentlich temporäre Koaleszenzen von zur Auswertung benötigten Signalgruppen, wodurch die betreffenden Einzelspektren verworfen werden müssen. Dadurch stehen dann weniger Datenpunkte zur Auswertung zur Verfügung. Außerdem führen auch diese Schwankungen oft zu Schwierigkeiten bei der Gauss-Lorenz-Integration, denn diese Methode funktioniert dann am zuverlässigsten, wenn keine zu großen Sprünge in den Signalflächen zwischen zwei Einzelspektren auftreten. Noch problematischer ist jedoch die partielle oder vollständige Koaleszenz von Signalen durch (ungleiche) Veränderung der chemischen Verschiebung während eines Experiments. Es kommt zur "Überkreuzung" der Konzentrationsverläufe von zwei Komponenten. Das ist ein Artefakt des Anpassungsprozesses und entspricht nicht den physikalischen Gegebenheiten. Abhilfe hat hier oft die Durchführung der Gauss-Lorenz-Integration in inverser zeitlicher Abfolge geschaffen. Man beginnt mit dem letzten Spektrum des Reaktionsverlaufs, da hier sämtliche Komponenten bereits vorhanden sind. Ein Beginn in der Mitte eines Verlaufs ist ebenfalls möglich. Sind auch dadurch keine Verbesserungen erzielbar, so müssen die zweifelhaften Datenpunkte verworfen oder das Experiment wiederholt werden.

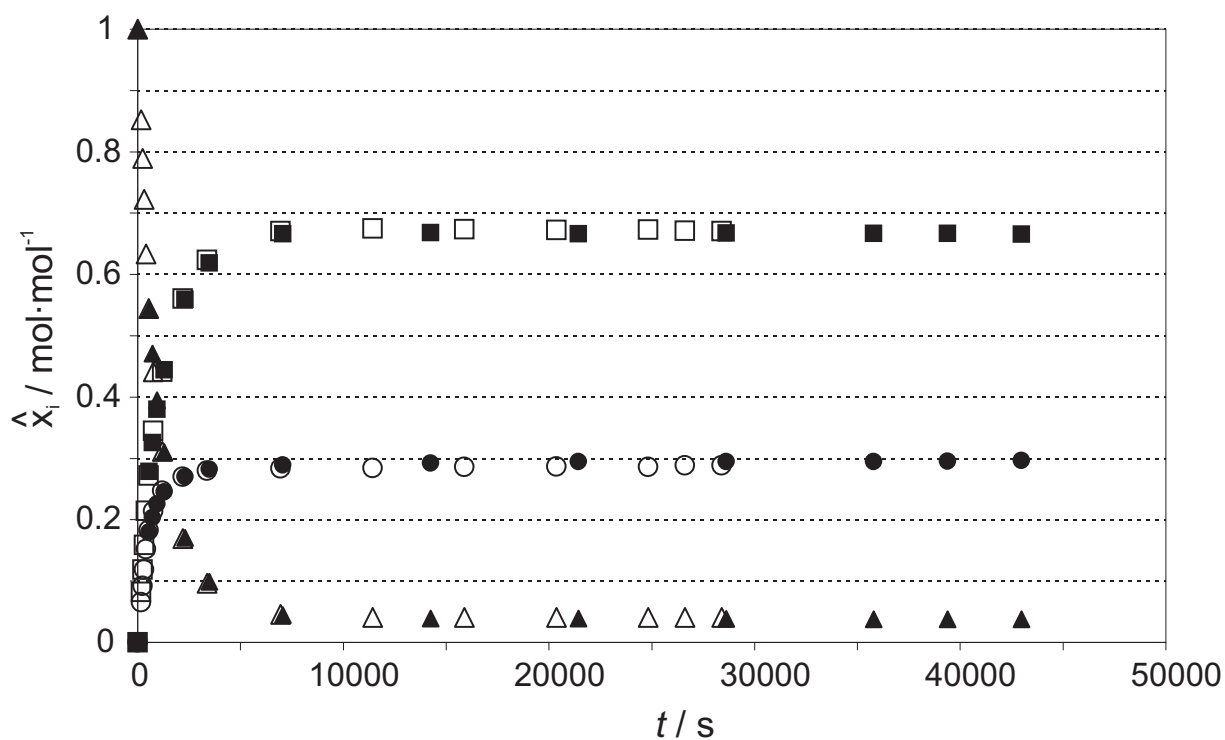


Abbildung 77: Untersuchung zur Reproduzierbarkeit der gesamten Analyse­methode anhand von Experiment M17 (30°C , $MV_{\text{FA/DM-U}} 2$, $\text{pH } 8,0$). Versuch 2 wurde ca. 8 Monate nach Versuch 1 von einem anderen Experimentator durchgeführt und ausgewertet. \blacktriangle DM-U - K60 Versuch 1, \blacksquare DM-MMU - K61 Versuch 1, \bullet DM-HF- n - K62 Versuch 1, \triangle DM-U - K60 Versuch 2, \square DM-MMU - K61 Versuch 2, \circ DM-HF- n - K62 Versuch 2.

A.8 Auswertung und Parameteranpassung

A.8.1 Softwarelösung für die Gauss-Lorenz-Integration

Die Anpassungs- und Integrationsroutinen wurden mit Hilfe der MATLAB-Umgebung¹ zu einem benutzerfreundlichen Werkzeug entwickelt [60]. Damit können Spektren, die zuvor bezüglich Phase und Basislinie korrigiert wurden, als numerische Daten eingelesen werden. Die zu integrierenden Signale können dann per Mausklick ausgewählt und mit geeigneten Startwerte versehen werden. Dann wird mit Hilfe der Routinen des Programms eine Parameteranpassung durchgeführt, die zu einer minimalen Fehlerquadratsumme nach Gleichung (54) führt:

$$F = \sum_{i=1}^m [I_{exp}(\delta_i) - I_{calc}(\delta_i)]^2 \quad (54)$$

Dabei ist $I_{calc}(\delta_i)$ nach Gleichung (55) die Summe aller Einzelintensitäten an der Stelle δ_i :

$$I_{calc}(\delta_i) = \sum_{k=1}^l I_{k,calc}(\delta_i) \quad (55)$$

Abbildung 78 zeigt eine Darstellung der Bildschirmdarstellung der Software nach erfolgter Anpassung. Daraufhin integriert die Software die berechneten Banden und exportiert die Ergebnisse zur Weiterverarbeitung. Der gesamte Prozess ist sehr zeitaufwendig, da z. B. für einen kinetischen Verlauf die Startwerte für jedes Einzelspektrum von Hand angepaßt werden müssen. Eine Automatisierung war aufgrund der beträchtlichen Unterschiede zwischen den Einzelspektren bisher nicht möglich. Eine ständige Kontrolle des Anpassungsprozesses durch den Experimentator war unabdingbar. Die Anpassung selbst ist aufgrund der großen Anzahl der Parameter ein rechenintensiver Prozeß. Die Rechenzeiten für die Anpassung eines Einzelspektrums mit 6-8 Banden betragen auf einem Rechner mit einem Prozessor vom Typ „Athlon XP“ mit 1,8 GHz Taktfrequenz (AMD Inc., Sunnyvale, USA) mehrere Minuten, in Einzelfällen bis zu einer Stunde.

A.8.2 Quantifizierbarkeit von Signalen unterschiedlicher Linienbreite

Die zur Quantifizierung eingesetzten Signale der NH- und NH₂-Gruppen der verschiedenen Harnstoffkomponenten weisen eine deutliche Abhängigkeit der Linienbreite von den Prozeßgrößen Temperatur und pH-Wert auf. Dies ist auf die Abhängigkeit der Austauschkinetik dieser Gruppen von den genannten Größen zurückzuführen. Zur Abschätzung des Fehlers, der bei der Quantifizierung von derartigen Signalen auftritt, wurde

¹Mathematische Programmierumgebung der Firma 'The Mathworks Inc.', Massachusetts, USA

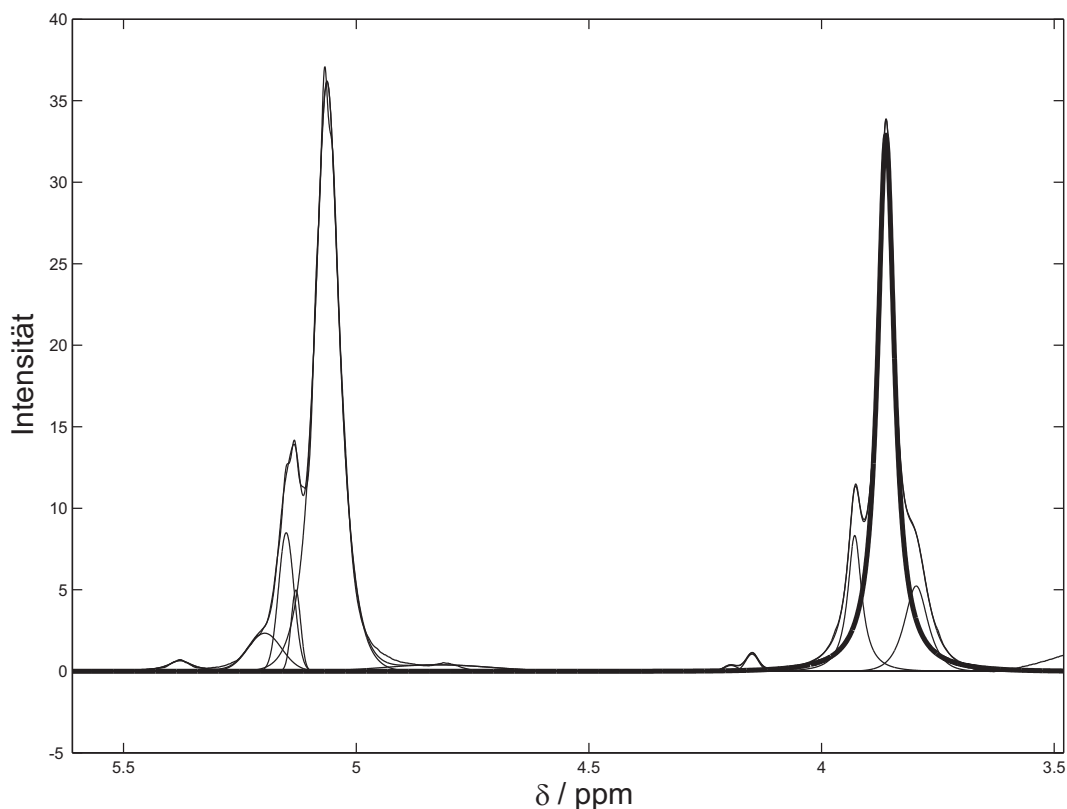


Abbildung 78: Bildschirmdarstellung des Werkzeugs zur Lorentz-Gauß-Integration. Die Einzelbanden werden so angepaßt, daß die Summe der darunterliegenden Banden (die Hüllkurve) möglichst mit der gemessenen Spektralkurve übereinstimmt.

eine wäßrige Lösung von 1 mol (74 g) N-Methyl-Harnstoff - K109 in 70 g Wasser unter Variation von pH-Wert und Temperatur in der Durchflußapparatur (vgl. 3.1.1) quantifiziert. N-Methyl-Harnstoff (vgl. Abbildung 79) stellt für diesen Zweck eine geeignete Testkomponente dar, denn dieser Stoff besitzt sowohl eine NH_2 -Gruppe, als auch eine NH -Gruppe.

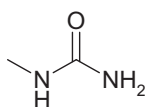


Abbildung 79: N-Methylharnstoff - K109

Zudem ist er im Gegensatz zu Methylolkomponenten mit verschiedenen NH -Gruppen (z. B. Monomethylolharnstoff - K2) in wäßriger Lösung hinreichend stabil. Vorversuche haben Hinweise darauf gegeben, daß die Austauschkinetik von NH - und NH_2 -Gruppen in unterschiedlicher Weise von Temperatur und pH-Wert abhängt. Die Ergebnisse der Integration der Einzelversuche sind in Abbildung 80 dargestellt. Es wurden Spektren bei drei pH-Werten zwischen 6,0 und 8,0 und bei drei Temperaturen zwischen 40° und 80° C aufgenommen. Es wurde jeweils auf das Signal der NH_2 -Gruppe normiert, in-

dem angenommen wurde, daß dieses genau zwei Protonen entspricht. Am Integral der NH-Gruppe sind dann eventuelle Abweichungen erkennbar. Die Abweichung beträgt im ungünstigsten Fall (pH 6,0; 80°C) ca. 6%. In allen übrigen Fällen liegt sie darunter. Insgesamt kann die Erfassung von Signalen unterschiedlicher Linienbreiten als zuverlässig und hinreichend genau betrachtet werden. Hier wurde aufgrund der guten Signaltrennung direkt integriert, es wurde keine Gauss-Lorenz-Integration (vgl. 2.1.1.3) durchgeführt. Aufgrund besserer Abschätzung der realen Linienbreiten kann bei Einsatz letzterer Integrationsmethode nochmals eine Verringerung der Abweichungen erwartet werden.

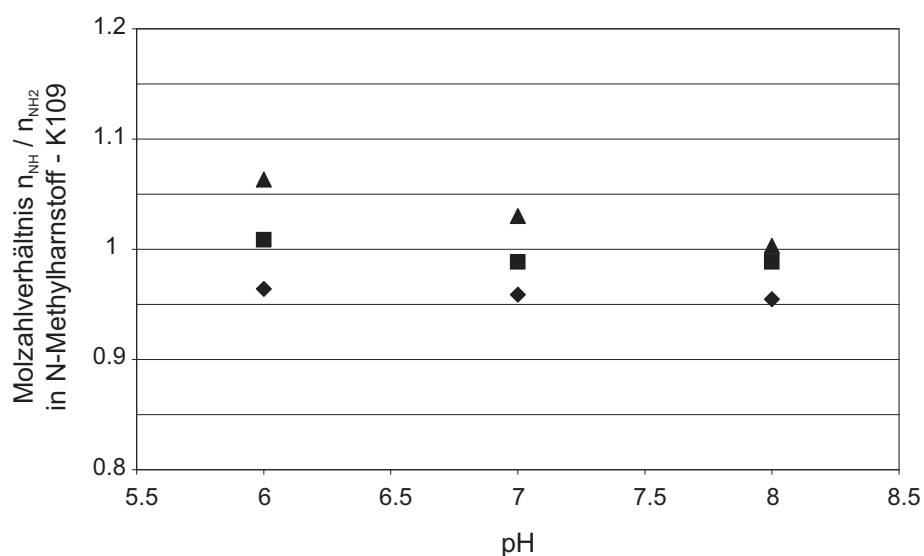


Abbildung 80: Untersuchung der Quantifizierung der NH- und NH₂-Signale des N-Methylharnstoffs - K109 in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert. Symbole: ◆ 40°C; ■ 60°C; ▲ 80°C.

A.8.3 Berechnung der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten für das System Formaldehyd–Wasser

Für die Geschwindigkeit der Hydratisierung von Formaldehyd (Reaktion R30) haben Schecker und Schulz [152] folgende Korrelation aufgestellt:

$$k_{30}^+/s^{-1} = \left(1 + C_1 \cdot 10^{-\text{pH}} + C_2 \cdot 10^{+\text{pH}}\right) e^{\left(A_1 - \frac{B_1}{(T/K)}\right)} \quad (56)$$

Die zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nötigen Parameter sind in Tabelle 37 zusammengefaßt. Die zugrundeliegenden Messungen decken dabei einen Temperaturbereich von 20–60 °C und pH-Werte von 2–10 ab.

Tabelle 37: Die zur Berechnung von k_{30}^+ nach Gleichung 56 benötigten Parameter, nach Schecker und Schulz [152].

Parameter	A_1	B_1	C_1	C_2
k_{30}^+	8,962	$1,913 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^2$	$6,3 \cdot 10^{-8}$

Für die Bildungsgeschwindigkeit der Methylenglykole MG_{2-10} , die aus mehr als einer Formaldehydeinheit bestehen, werden Konstanten nach Gleichung (57) abgeschätzt. Diese Korrelation basiert auf Messungen von Hahnenstein und deckt einen Temperaturbereich von 0 – 60 °C und einen pH-Bereich von 2 – 6 ab.

$$k_{31-39}^+/s^{-1} = \left(1 + C_3 \cdot 10^{-\text{pH}} + e^{\left(C_4 - \frac{C_5}{(T/K)}\right)} \cdot 10^{+\text{pH}}\right) \cdot e^{\left(A_2 - \frac{B_2}{(T/K)}\right)} \quad (57)$$

Die für Gleichung (57) benötigten Parameter ergeben sich aus Tabelle 38. Für die Modellierung wird angenommen, daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der höheren Methylenglykole MG_{2-10} gleich sind, so daß gilt:

$$k_{31}^+ = k_{32}^+ = k_{33}^+ = k_{34}^+ = k_{35}^+ = k_{36}^+ = k_{37}^+ = k_{38}^+ = k_{39}^+ \quad (58)$$

Die Rückreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_n^- ergeben sich mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten aus Gleichung (8).

Tabelle 38: Parameter zur Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit der Methylenglykole MG_{2-10} , nach Hahnenstein et. al. [62].

Parameter	A_2	B_2	C_3	C_4	C_5
k_{31-39}^+	$2,312 \cdot 10^1$	$8,551 \cdot 10^3$	$2,473 \cdot 10^2$	$-8,380 \cdot 10^{-1}$	$3,102 \cdot 10^3$

Die Gleichgewichtskonstanten werden analog zu den Geschwindigkeitskonstanten nach empirischen Korrelationen von Hahnenstein et. al. [63] entsprechend Gleichung (59) berechnet. Die Parameter für diese Korrelation sind in Tabelle 39 aufgeführt.

$$\ln(K(T)) = A_3 + \frac{B_3}{(T/K)} \quad (59)$$

Tabelle 39: Parameter zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach dem Reaktionsmechanismus nach Hahnenstein et. al. [63] mit Hilfe von Gleichung 59.

Parameter	A ₃	B ₃
K_{MG_1}	-2,325	2579,0
K_{MG_2}	0,01449	560,9
$K_{MG_{3-10}}$	-0,1084	460,4

Es wird angenommen, daß alle Gleichgewichtskonstanten von Reaktion R32 an aufwärts gleich sind, also ab der Anlagerung des dritten Formaldehydmoleküls an ein Molekül Methylenglykol. Dieser Zusammenhang wird durch Gleichung 60 verdeutlicht.

$$\begin{aligned} K_{MG_1} &\neq K_{MG_2} \neq K_{MG_3} = K_{MG_4} = K_{MG_5} \\ &= K_{MG_6} = K_{MG_7} = K_{MG_8} = K_{MG_9} = K_{MG_{10}} \end{aligned} \quad (60)$$

Hahnenstein ging bei der Anpassung seiner Meßdaten von einem anderen Reaktionsmechanismus, und damit von einem anderen reaktionskinetischen Modell aus. Dieses ist in Tabelle 40 dargestellt. Er nahm an, daß die Methylenglykole in der Lage sind, miteinander unter Wasserabspaltung zu reagieren und daß demnach das Methylenglykol MG₁ - K81 die aktive Spezies in diesem Reaktionssystem darstellt. Um in dieser Arbeit mit "freiem" Formaldehyd als reaktiver Spezies arbeiten zu können, mussten die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten umgerechnet werden. Diese Umrechnungen basieren auf der bereits von Ott [61, 134] getroffenen Annahme, daß sich die Reaktion R30 aufgrund ihrer gegenüber den übrigen Reaktionen R31–39 um zwei Größenordnungen höheren Reaktionsgeschwindigkeit dabei stets im Gleichgewicht befindet. Reaktion R30 wird also als vorgelagertes Gleichgewicht betrachtet. Wird Formaldehyd durch eine Reaktion aus dem Gleichgewicht entfernt, so wird dieses quasi-instantan durch R30 aus dem 'Reservoir' an MG₁ nachgeliefert. Die Konzentration an "freiem" Formaldehyd - K80 ist also jederzeit durch die Gleichgewichtsbedingung von Reaktion R30 vorgegeben, so daß die Gleichgewichtskonstanten von Hahnenstein problemlos nach Gleichung 61 umgerechnet werden können.

$$\begin{aligned} K_{30} &= K_{30} \\ K_{31} &= K_{31a} \cdot K_{30} \\ K_{32-39} &= K_{32a-39a} \cdot K_{30} \end{aligned} \quad (61)$$

Tabelle 40: Von Hahnenstein für die Modellierung des Systems Formaldehyd–Wasser berücksichtigte Reaktionen.

Reaktions-Nr.	Reaktion
30	FA + W \rightleftharpoons MG ₁ (K80 + K101 \rightleftharpoons K81)
31a	MG ₁ + MG ₁ \rightleftharpoons MG ₂ (K81 + K81 \rightleftharpoons K82)
32a	MG ₁ + MG ₂ \rightleftharpoons MG ₃ (K81 + K82 \rightleftharpoons K83)
⋮	⋮
39a	MG ₁ + MG ₉ \rightleftharpoons MG ₁₀ (K81 + K89 \rightleftharpoons K90)

Anhand der Gleichung (62) bis (65) ist die Umrechnung anhand der Gleichgewichtskonstanten für R31 detailliert dargestellt. Aus

$$K_{30} = \frac{x_{\text{MG}_1}}{x_{\text{FA}} \cdot x_{\text{W}}} \quad (62)$$

ergibt sich

$$x_{\text{MG}_1} = K_{30} \cdot x_{\text{FA}} \cdot x_{\text{W}} \quad (63)$$

$$K_{31a} = \frac{x_{\text{MG}_2} \cdot x_{\text{W}}}{x_{\text{MG}_1} \cdot x_{\text{MG}_1}} = \frac{x_{\text{MG}_2} \cdot x_{\text{W}}}{x_{\text{MG}_1} \cdot K_{30} \cdot x_{\text{FA}} \cdot x_{\text{W}}} \quad (64)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (63) in Gleichung (64) folgt dann die Beziehung entsprechend Gleichung (61):

$$K_{31a} \cdot K_{30} = \frac{x_{\text{MG}_2}}{x_{\text{MG}_1} x_{\text{FA}}} = K_{31} \quad (65)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_{31-39}^+ müssen ebenfalls umgerechnet werden, jedoch muß diese Umrechnung entsprechend Gleichung (58) nur einmal durchgeführt werden. Dazu geht man von der Definition der Reaktionsgeschwindigkeit von R31a analog Gleichung (5) aus:

$$r_{31a} = k_{31a}^+ \cdot x_{\text{MG}_1} \cdot x_{\text{MG}_1} - k_{31a}^- \cdot x_{\text{MG}_2} \cdot x_{\text{W}} \quad (66)$$

In Gleichung (66) wird x_{MG_1} entsprechend Gleichung (63) ersetzt, woraus folgt:

$$r_{31a} = K_{30} \cdot x_{\text{W}} \left(k_{31a}^+ \cdot x_{\text{MG}_1} \cdot x_{\text{FA}} - \frac{k_{31a}^- \cdot x_{\text{MG}_2}}{K_{30}} \right) \quad (67)$$

Die Konstanten k_{31-39}^+ werden dann definiert nach:

$$k_{31-39}^+ = K_{30} \cdot x_W \cdot k_{31a-39a}^+ \quad (68)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion ergibt sich aufgrund der Definition nach Gleichung (8) über die bereits umgerechneten Gleichgewichtskonstanten.

A.8.4 Methode zur quantitativen Auswertung von ^1H -NMR-Spektren des Realsystems Harnstoff-Formaldehyd

Hier wird die in Abschnitt 3.7.5.2 angesprochene Methode zur Auswertung von ^1H -NMR-Spektren des Systems Harnstoff-Formaldehyd im Detail beschrieben. Die Korrektur der Signalflächen wird gemäß der allgemeinen Vorschrift

$$A_1^{*\text{NH}_B} = \sum_i^2 A_i^{*\text{NH}_B} - A_2^{*\text{NH}_A} \frac{z_{2,\text{NH}_B}}{z_{2,\text{NH}_A}} \quad (69)$$

durchgeführt. Die Signale der NH_B -Gruppen entsprechen dabei z. B. dem Summensignal der NHCH_2X -Gruppen, die Flächen der NH_A -Gruppen entsprechen den zur Korrektur verwendeten Signalen anderer im Molekül vorhandener Amidgruppen. Als Beispiel wird hier die Ermittlung der Signalfläche des 1,3-Dimethylolharnstoffs (DMU - K3) beschrieben. Dieser stellt das wichtigste, nur indirekt erfaßbare Zwischenprodukt im betrachteten Stoffsystem dar. Er besitzt zwei NHCH_2OH -Gruppen gleicher Resonanzfrequenz. Die einzelne NHCH_2OH -Gruppe des Monomethylolharnstoffs (MMU - K2) zeigt ebenfalls eine nur geringfügig verschiedene Resonanzfrequenz und überlappt weitgehend mit der von DMU - K3. Ersterer verfügt jedoch zusätzlich über eine NH_2 -Gruppe, die separat erfaßt werden kann. Daher kann die Signalfläche des 1,3-Dimethylolharnstoffs aus dem gemeinsamen Signal durch Differenzbildung nach Gleichung (69) ermittelt werden. Weitere Beiträge zum NHCH_2X -Summensignal liefern die Hemiformale der Methylolharnstoffe (HF1- n - K10 und HF2- mn - K12), sowie die Methylolgruppen von Methylendiharnstoffen (betrachtet werden nur die sich zuerst bildenden, einfachen Vertreter MM-MDU - K21 und DM-MDU - K23). Für die Korrektur des NHCH_2X -Summensignals bezüglich des Monomethylolharnstoffs und seines Hemiformals genügt es also zunächst, die betreffenden Signale im NH_2 -Bereich klar unterscheiden und quantifizieren zu können. Jedoch haben die in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen, qualitativen Aufstockungsexperimente gezeigt, daß sich die Signale der NH_2 -Gruppen der aus Kondensationsreaktionen gebildeten Methylendiharnstoffe mit den entsprechenden Signalen der Monomethylolharnstoffe überlagern. Die in der Reaktionsmischung vorliegenden Methylendiharnstoffe können jedoch unabhängig von den Methylolharnstoffen anhand des Signals der NHCH_2NH -Gruppen bei ca. 6,7 ppm erfaßt werden. Mit dieser Information kann das NH_2 -Signal des Monomethylolharnstoffs und auch das NHCH_2X -Summensignal korrigiert werden. Denn einfacher Methylendiharnstoff - K20 reagiert bei Verfügbarkeit von Formaldehyd zu methylierten Methylendiharnstoffen weiter, deren NHCH_2OH -Gruppen natür-

lich auch Beiträge zum NHCH_2X -Summensignal liefern. Vereinfachend wird hier angenommen, daß sich zunächst einfacher Methyldiharnstoff - K20 aus der Kondensation von Monomethylolharnstoff - K2 mit Harnstoff - K1 bildet, der mit Formaldehyd zu Monomethylol-Methyldiharnstoff - K21 und symmetrischem Dimethylol-Methyldiharnstoff - K23 weiterreagiert. In der Praxis sind verschiedene Kombinationsmöglichkeiten von Methylolharnstoffen miteinander und mit Harnstoff denkbar, die zu einer Vielfalt von Methyldiharnstoffen führen können (vgl. 2.3.4). Diese untereinander sehr ähnlichen Komponenten können hier weder einzeln erfaßt noch berücksichtigt werden. Da nur ein Summensignal für alle Methyldiharnstoffe erfaßt werden kann, wird für eine korrekte Formaldehydbilanz ein Maß für den Methylierungsgrad dieser Komponenten benötigt. Dafür wird das Verhältnis zwischen freiem Harnstoff und Monomethylolharnstoff - K2 herangezogen. Anhand des Verhältnisses dieser beiden Stoffe zueinander wird das Verhältnis zwischen NH_2 - und NHCH_2OH -Gruppen in der erfaßten Menge Methyldiharnstoff nach

$$\frac{A_{\text{U,K1}}^{\text{NH}_2}}{A_{\text{MMU,K2}}^{\text{NH}_2}} = \frac{A_{\text{MDUs,K20-29}}^{\text{NH}_2}}{A_{\text{MDUs,K20-29}}^{\text{NH}}} \quad (70)$$

abgeschätzt. Angesichts der chemischen Ähnlichkeit der NH_2 -Gruppen verschiedener Komponenten untereinander und der Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit von 1–2 Größenordnungen zwischen Methylierung und Kondensation kann diese Annahme als zulässig betrachtet werden. Nach Anwendung der genannten Korrekturen erhält man als verbleibende Signalfläche die Summe aus den Flächen der Komponenten 1,3-Dimethylolharnstoff (DMU - K3) und den zugehörigen Hemiformalen $\text{HF2-}mn$ - K12. Zur Trennung dieser beiden Signale stehen zunächst keine weiteren Informationen zur Korrektur zur Verfügung. Allerdings ist das Verhältnis zwischen Monomethylolharnstoff (MMU - K2) und dessen Hemiformalen $\text{HF1-}n$ - K10 bekannt. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen diesen beiden Komponenten und Formaldehyd ist im Vergleich zur Methylierung um 1–2 Größenordnungen schneller (vgl. 3.7.4) und entspricht den Reaktionsgeschwindigkeiten im System Formaldehyd–Wasser (vgl. Abschnitt 2.3.2 und [62, 63, 134]). Daher wird angenommen daß die Gleichgewichtseinstellung im Vergleich zu den übrigen betrachteten Reaktionen quasi-instantan erfolgt. Außerdem wird angenommen, daß

$$\frac{A_{\text{MMU,K2}}^{\text{NH}_2}}{A_{\text{HF1-}n,\text{K10}}^{\text{NH}_2}} = \frac{A_{\text{DMU,K3}}^{\text{NH}}}{A_{\text{HF2-}mn,\text{K12}}^{\text{NH}}} \quad (71)$$

ist. Der Anteil des Hemiformals des 1,3-Dimethylharnstoffs ($\text{HF2-}mn$ - K12) an der verbleibenden Signalfläche wird also aus der vorhanden Menge an Hemiformal des Monomethylolharnstoffs ($\text{HF1-}n$ - K10) abgeschätzt. Die in Abschnitt 3.5.4 beschriebenen, semiquantitativen Untersuchungen am System Harnstoff–Formaldehyd haben gezeigt, daß diese Annahme zulässig ist. Auch führt diese Methode über alle durchgeführten

Experimente hinweg zu den konsistentesten Ergebnissen. In den meisten betrachteten Fällen treten die Komponenten *a*-Dimethylharnstoff - K4 und Trimethylolharnstoff - K5 nur in sehr geringen Konzentrationen von $\leq 5\%$ auf. Diese wurden daher nur berücksichtigt, wenn diese Konzentration überschritten wurde. Die Berechnung der Stoffmengenanteile ohne Berücksichtigung dieser beiden Komponenten nach Gleichungen (72–77) wird daher als Methode E bezeichnet, diejenige mit Berücksichtigung dieser Komponenten (Gleichungen (72–79)) als Methode K.

$$A_{U,K1}^{\text{NH}_2} = \frac{A_{U,K1}^{*\text{NH}_2}}{z_{U,K1}^{\text{NH}_2}} \quad (72)$$

$$A_{\text{MMU},K2}^{\text{NH}_2} = \frac{A_{\text{MMU},K2}^{*\text{NH}_2}}{z_{\text{MMU},K2}^{\text{NH}_2}} \quad (73)$$

$$A_{\text{HF1-}n,\text{K10}}^{\text{NH}_2} = \frac{A_{\text{HF1-}n,\text{K10}}^{*\text{NH}_2} - \left(\frac{A_{U,K1}^{\text{NH}_2}}{A_{U,K1}^{\text{NH}_2} + A_{\text{MMU},K2}^{\text{NH}_2}} \right) \cdot z_{\text{MDU},K20}^{\text{NH}_2} \cdot A_{\text{MDUs},K20-29}^{\text{NH}_2}}{z_{\text{HF1-}n,\text{K10}}^{\text{NH}_2}} \quad (74)$$

$$A_{\text{DMU},K3}^{\text{NH}} = \left(A_{\text{NHCH}_2\text{OR}}^{*\text{NH}} - A_{\text{MMU},K2}^{\text{NH}_2} - A_{\text{HF1-}n,\text{K10}}^{\text{NH}_2} - \frac{\left(A_{\text{NHCH}_2\text{OR}}^{*\text{NH}} - A_{\text{MMU},K2}^{\text{NH}_2} - A_{\text{HF1-}n,\text{K10}}^{\text{NH}_2} \right)}{\frac{A_{\text{MMU},K2}^{\text{NH}_2}}{A_{\text{HF1-}n,\text{K10}}^{\text{NH}_2}}} \right) \div z_{\text{DMU},K3}^{\text{NH}} \quad (75)$$

$$A_{\text{HF2-}mnp,\text{K12}}^{\text{NH}} = \frac{A_{\text{NHCH}_2\text{OR}}^{*\text{NH}} - A_{\text{MMU},K2}^{\text{NH}_2} - A_{\text{HF1-}n,\text{K10}}^{\text{NH}_2}}{A_{\text{MMU},K2}^{\text{NH}_2}} \cdot \frac{A_{\text{HF1-}n,\text{K10}}^{\text{NH}_2} \cdot z_{\text{HF2-}mn,\text{K12}}^{\text{NH}}}{A_{\text{MMU},K2}^{\text{NH}_2}} \quad (76)$$

$$A_{\text{MDU},K20-29}^{\text{NH}} = \frac{A_{\text{MDU},K20-29}^{*\text{NH}}}{z_{\text{MDU},K20-29}^{\text{NH}}} \quad (77)$$

$$A_{a\text{DMU},K4}^{\text{NH}_2} = \frac{A_{a\text{DMU},K4}^{*\text{NH}_2}}{z_{a\text{DMU},K4}^{\text{NH}_2}} \quad (78)$$

$$A_{\text{TMU},K5}^{\text{NH}} = \frac{A_{\text{TMU},K5}^{*\text{NH}}}{z_{\text{TMU},K5}^{\text{NH}}} \quad (79)$$

Die Stoffmengenanteile sowie die absoluten Stoffmengen können dann gemäß Abschnitt 2.3.5 aus diesen Flächenanteilen nach den Gleichungen (37) und (39) berechnet werden. In Tabelle 41 sind die Korrekturfaktoren aller berücksichtigten Komponenten des betrachteten Reaktionssystems aufgeführt.

Tabelle 41: Anzahl identischer funktioneller Gruppen, stöchiometrische Korrekturfaktoren z_{i,NH_2} , $z_{i,\text{NH}}$, Anzahl Harnstoffeinheiten g_i und Formaldehydeinheiten f_i der im System Harnstoff-Formaldehyd berücksichtigten Komponenten.

Komponente		NH_2	z_{i,NH_2}	NHR	$z_{i,\text{NH}}$	g_i	f_i	berücksichtigt in Methode
U	K1	2	4	0	0	1	0	E, K
MMU	K2	1	2	1	1	1	1	E, K
DMU	K3	0	0	2	2	1	2	E, K
<i>a</i> -DMU	K4	1	2	0	0	1	2	K
TMU	K5	0	0	1	1	1	3	K
HF1- <i>n</i>	K10	1	2	1	1	1	≈ 2	E, K
HF2- <i>mn</i>	K12	0	0	2	2	1	≈ 3	E, K
MDU	K20	2	4	2	2	2	$1 + \frac{2 \cdot \hat{x}_{\text{MMU}, \text{K2}}}{\hat{x}_{\text{U}, \text{K1}} + \hat{x}_{\text{MMU}, \text{K2}}}$	E, K
MM-MDU	K21	1	2	2+1	2+1	2	(2)	E, K
DM-MDU	K23	0	0	2+2	2+2	2	(3)	E, K

A.8.5 Ermittlung von Startwerten für die Parameteranpassung

Alle in Abschnitt 3.7.3 aufgeführten Versuche wurden zur Parameterabschätzung verwendet. Zunächst stellte sich die Frage, in welchen Größenordnungen sich die anzupassenden Parameter bewegen. Um ein zuverlässiges und reproduzierbares Konvergieren des Abschätzungsprozesses zu ermöglichen, benötigt man Erwartungswerte sowie Ober- und Untergrenzen für diese Werte. Zu diesem Zweck wurden Reaktionslösungen im Gleichgewichtszustand analysiert (vgl. 3.6), um die Gleichgewichtskonstanten K_{20} – K_{22} nach

$$K_n = \frac{k_n^+}{k_n^-} = \frac{x_{\text{Produkt}}}{x_{\text{Edukt 1}} \cdot x_{\text{Edukt 2}}} \quad (80)$$

direkt zu berechnen. Bei den Reaktionen R20 und R21 waren der Stoffmengenanteil von Produkt und Edukt 1 (die Harnstoffkomponente) bekannt. Edukt 2 war jedoch der "freie" Formaldehyd K80, der aufgrund seiner kleinen Gleichgewichtskonzentration nicht direkt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erfaßt werden kann. Daher wurde nach Gleichungen (44–46) aus der Stoffmengenbilanz die nicht umgesetzte Menge an pauschalem Formaldehyd berechnet. Diese wurde dann dem Formaldehyd-Wasser-Modell vorgegeben und der Prozeß der Gleichgewichtseinstellung simuliert, wobei Temperatur und pH-Wert den Bedingungen des ursprünglichen Experiments entsprachen. Der so berechnete

Stoffmengenanteil an “freiem” Formaldehyd K80 wurde dann zusammen mit den Meßwerten in Gleichung (80) eingesetzt. Bei den ersten Parameteranpassungen wurden dann die so berechneten Gleichgewichtskonstanten dem Modell fest vorgegeben und lediglich die Geschwindigkeitskonstanten k_n^\pm abgeschätzt. Nach einigen Anpassungsvorgängen mit Experimenten bei verschiedenen Bedingungen war dann erkennbar, in welchem Wertebereich die Geschwindigkeitskonstanten liegen. Damit konnten Erwartungswerte und deren Ober- und Untergrenzen festgesetzt werden. Bei späteren Anpassungen konnten dann alle Parameter zur Anpassung freigegeben werden, vorausgesetzt die Qualität der Messungen war ausreichend.

Anhang B Experimentelle Ergebnisse und Simulationsergebnisse

Hier werden die experimentell ermittelten Peakflächenanteile aller auswertbaren, reaktionskinetischen Versuche tabellarisch aufgeführt. Aus diesen können mit Hilfe der in den entsprechenden Abschnitten beschriebenen Algorithmen die Stoffmengen sowie die Stoffmengenanteile berechnet werden. Die Stoffbezeichnungen sind in den Stofftabellen im Anhang C aufgeführt.

B.1 Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd

Versuch M1

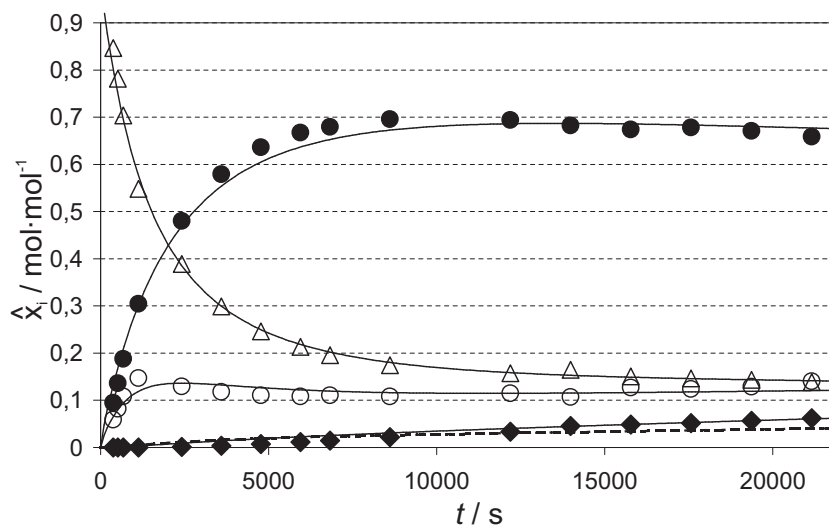


Abbildung 81: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M1 ($MV_{\text{FA/DM-U}} = 1$, 30°C , $\text{pH } 7,0$, Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ $0,3\text{ g/g}$), Beobachtungszeitraum 353 min. \triangle DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 42: Versuch M1, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g; $MV_{\text{FA/DM-U}}$ 1; 30° C; pH 7,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
378	61,18009	3,41448	2,12411	0
510	56,3884	4,91607	2,96277	0
672	50,75493	6,78423	3,9121	0
1128	40,26097	11,18531	5,41125	0
2418	26,37228	16,25856	4,39291	0,04416
3594	19,82354	19,17811	3,90839	0,12583
4770	16,17721	20,88193	3,62664	0,23638
5946	14,05514	21,95952	3,5603	0,37735
6828	12,86321	22,36725	3,64047	0,47949
8610	11,42097	22,79409	3,53745	0,72076
12192	10,44916	22,9917	3,81194	1,10936
13986	4,37271	9,06103	1,42174	0,60293
15780	23,26321	52,01027	9,80142	3,73718
17574	9,75955	22,58639	4,13036	1,71184
19368	9,50826	22,2108	4,27059	1,87371
21162	9,27774	22,09084	4,71332	2,0879

Versuch M2

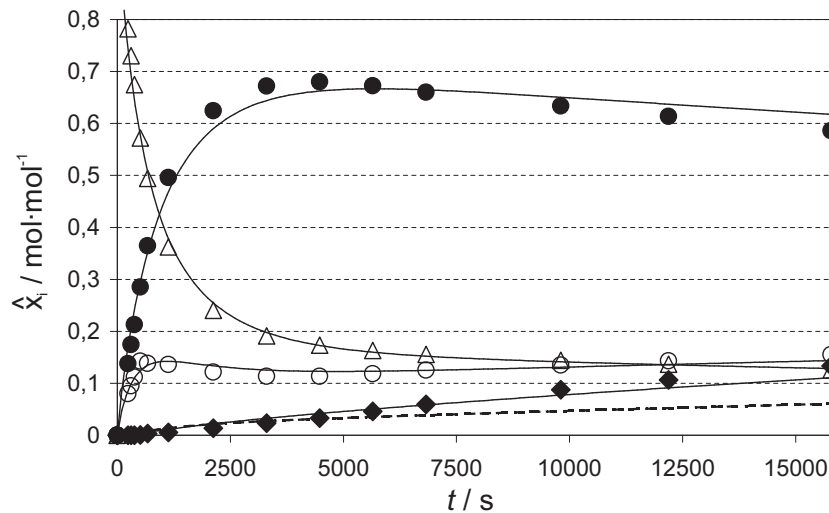


Abbildung 82: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M2 ($MV_{FA/DM-U}$ 1, 40°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 263 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 43: Versuch M2, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 1; 40°C ; pH 7,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
234	88,5719	7,79241	4,54066	0,00004
306	89,51324	10,69058	5,8335	0,00149
378	87,94365	13,87843	7,28452	0,015
510	77,1296	19,24381	9,60423	0,02629
672	65,0696	24,01356	9,09729	0,1982
1128	47,53315	32,5133	8,93816	0,33731
2124	31,53068	40,94468	7,964	0,87591
3300	24,966	43,87584	7,39583	1,51933
4476	22,55171	44,23391	7,38433	2,14599
5650	21,13572	43,50164	7,66414	2,96371
6828	20,1375	42,75048	8,10397	3,84629
9804	18,54382	40,7233	8,66438	5,6116
12192	17,59691	39,49508	9,19994	6,84516
15780	16,05331	37,61157	9,94883	8,57544

Versuch M3

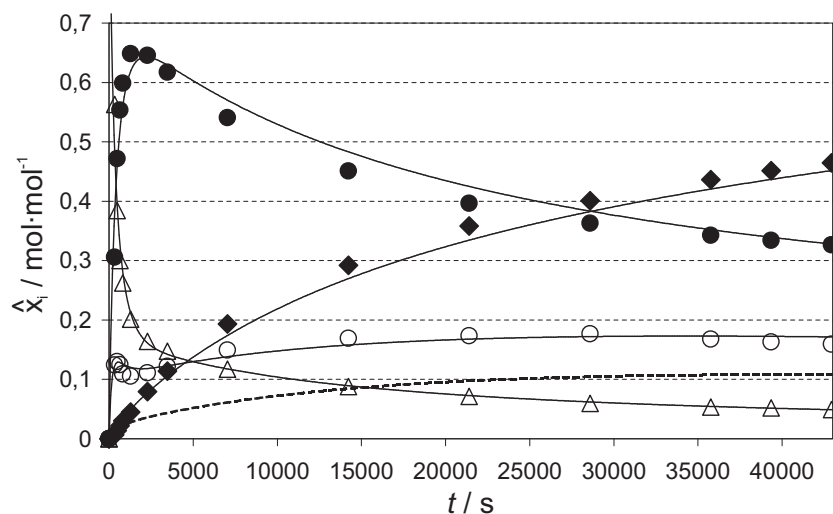


Abbildung 83: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M3 ($MV_{FA/DM-U}$ 1, 50°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 716 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 44: Versuch M3, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 1; 50°C ; pH 7,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
327	33,58338	9,11832	3,7124	0,19641
492	22,70638	13,93347	3,8453	0,40128
657	17,46453	16,11197	3,62706	0,6335
822	14,92982	17,04538	3,10285	0,85603
1282	11,43632	18,40881	2,99097	1,27946
2282	9,41016	18,51434	3,17939	2,28226
3462	8,57562	17,97036	3,54882	3,31179
7042	6,79266	15,68217	4,32698	5,60168
14222	4,99845	12,84017	4,81148	8,31897
21402	4,09196	11,35457	4,96254	10,25304
28582	3,48431	10,65056	5,18333	11,76714
35762	3,10985	10,01512	4,90826	12,76266
39351	3,01487	9,70264	4,73178	13,10405
42941	2,87719	9,52459	4,64808	13,55416

Versuch M4

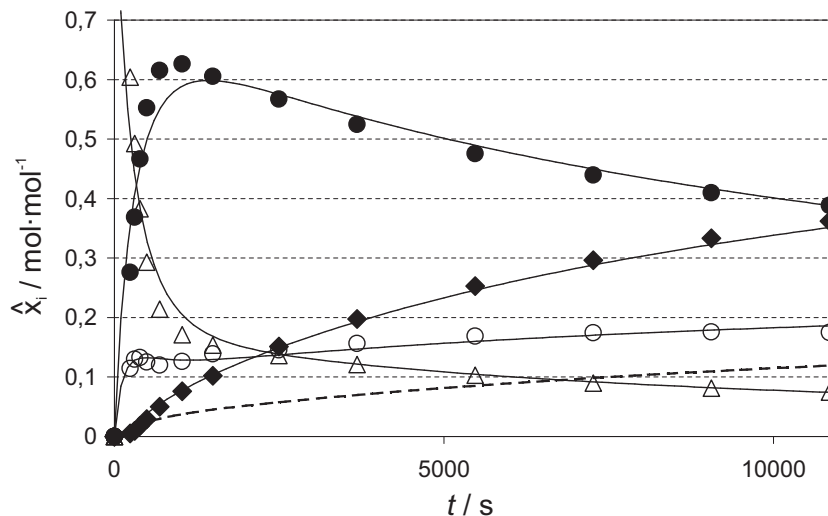


Abbildung 84: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M4 ($MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 1$, 60°C , $\text{pH } 7,0$, Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ $0,3\text{ g/g}$), Beobachtungszeitraum 181 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 45: Versuch M4, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ $0,3\text{ g/g}$; $MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 1$; 60°C ; $\text{pH } 7,0$)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
257	42,81447	5,07923	3,3307	0,00021
335	37,15347	6,9445	4,44874	0,01617
413	31,57598	8,68202	5,40012	0,04381
491	26,9156	10,23325	6,06289	0,06497
685	18,88579	13,01632	7,09807	0,15865
913	13,74189	14,77701	7,85417	0,18642
1261	9,52025	16,67924	8,70105	0,27682
2265	4,46402	19,36752	8,76094	0,41325
3449	3,1182	19,73165	8,96499	0,53377
7033	2,65186	19,06643	9,11954	0,84773
10617	2,55757	18,64694	9,35468	1,17952
12409	2,54707	18,38288	9,37661	1,32702
14201	2,49331	18,11396	9,51788	1,50048

Versuch M5

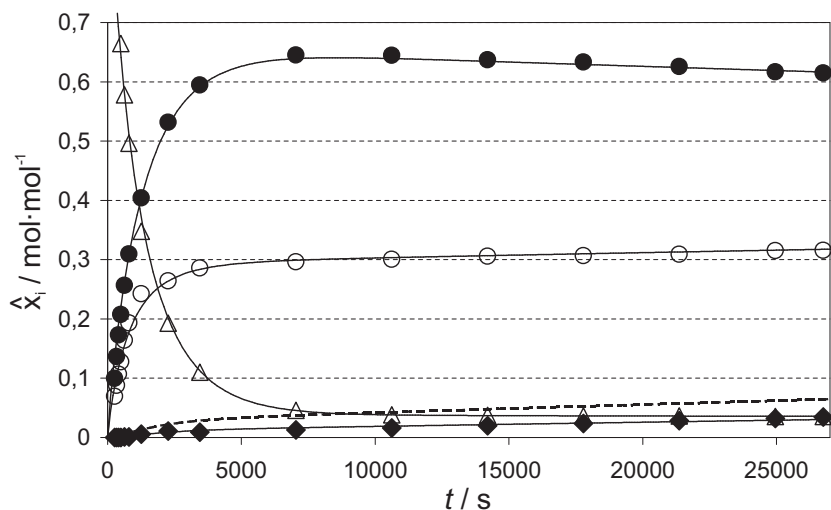


Abbildung 85: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M5 ($MV_{FA/DM-U}$ 2, 30°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \hat{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 476 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 46: Versuch M5, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \hat{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 2; 30°C ; pH 7,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
257	53,50755	3,21156	2,23361	0,00057
335	49,98738	4,39475	2,83225	0,00077
413	46,02112	5,53068	3,41208	0,00097
491	42,14425	6,57051	4,05223	0,00598
629	36,7176	8,14735	5,20887	0,03738
797	31,41061	9,79516	6,12554	0,0306
1261	22,3384	12,96472	7,77597	0,18933
2265	12,78368	17,62871	8,75271	0,3678
3449	7,43227	20,02145	9,6401	0,30723
7033	3,12531	21,92197	10,06856	0,42893
10617	2,61069	21,85971	10,19335	0,54047
14201	2,524	21,48281	10,3119	0,66808
17785	2,44307	21,25467	10,28971	0,79633
21369	2,46564	21,07365	10,40963	0,96011
24953	2,39463	20,71753	10,59645	1,08026
26745	2,35446	20,54273	10,5407	1,14619

Versuch M6

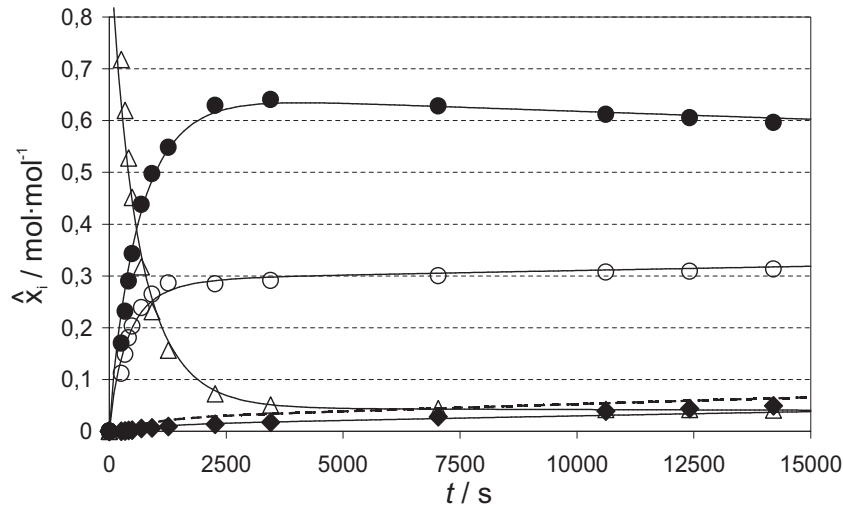


Abbildung 86: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M6 ($MV_{FA/DM-U}$ 2, 40° C, pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 237 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 47: Versuch M6, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 2; 40° C; pH 7,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
257	0,00021	3,3307	5,07923	42,81447
335	0,01617	4,44874	6,9445	37,15347
413	0,04381	5,40012	8,68202	31,57598
491	0,06497	6,06289	10,23325	26,9156
685	0,15865	7,09807	13,01632	18,88579
913	0,18642	7,85417	14,77701	13,74189
1261	0,27682	8,70105	16,67924	9,52025
2265	0,41325	8,76094	19,36752	4,46402
3449	0,53377	8,96499	19,73165	3,1182
7033	0,84773	9,11954	19,06643	2,65186
10617	1,17952	9,35468	18,64694	2,55757
12409	1,32702	9,37661	18,38288	2,54707
14201	1,50048	9,51788	18,11396	2,49331

Versuch M7

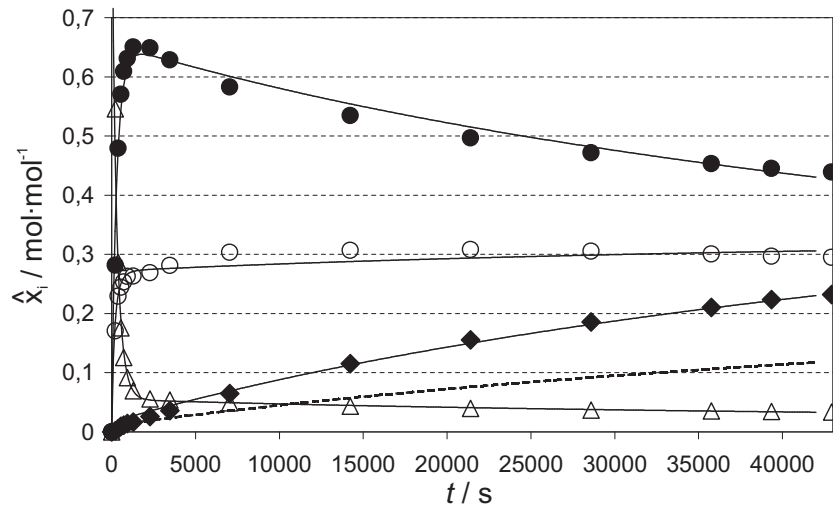


Abbildung 87: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M7 ($MV_{FA/DM-U}$ 2, 50°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 716 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 48: Versuch M7, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 2; 50°C ; pH 7,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
217	29,00524	7,48163	4,53393	0,05156
382	10,02035	8,38013	4,00839	0,09398
547	6,168	10,01121	4,28874	0,16732
712	4,38701	10,61699	4,41446	0,19894
937	3,21183	11,04535	4,60066	0,24698
1282	2,43531	11,37218	4,60175	0,29057
2282	1,96065	11,3704	4,71555	0,45605
3462	2,25776	13,15198	5,88608	0,75424
7042	2,04237	12,12249	6,30598	1,34302
14222	1,7967	11,02129	6,32783	2,37557
21402	1,62575	10,18021	6,30958	3,18355
28582	1,50205	9,57441	6,19277	3,77227
35762	1,44501	9,21428	6,11314	4,2778

Tabelle 48: Fortsetzung

39351	1,39255	9,04332	6,02806	4,53554
42941	1,35185	8,8762	5,96392	4,69297

Versuch M8

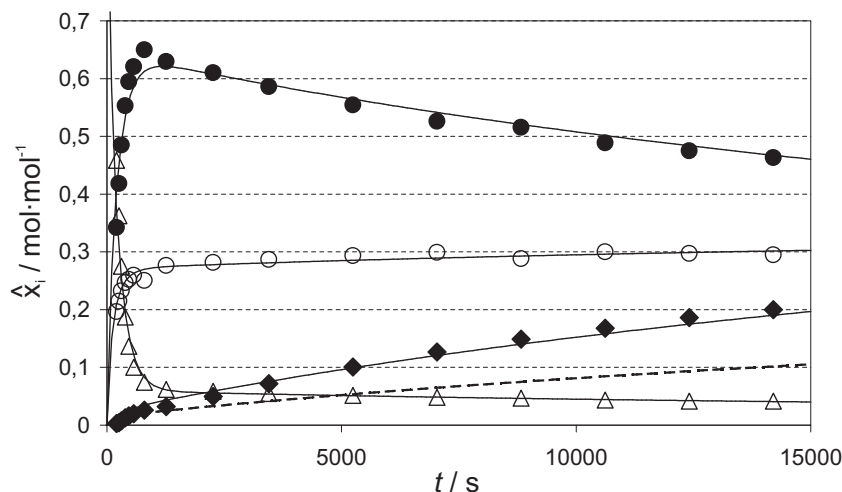


Abbildung 88: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M8 ($MV_{FA/DM-U}$ 2, 60°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 237 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 49: Versuch M8, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 2; 60°C ; pH 7,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
205	24,37993	9,09844	5,22158	0,07483
257	20,75705	11,97851	6,15046	0,12354
309	15,82062	13,95971	6,69724	0,21223
387	10,73594	15,86669	7,07867	0,36836
465	7,76795	16,89386	7,17678	0,45647
573	5,64329	17,48446	7,30247	0,55661
797	4,13271	18,15388	6,99252	0,72072
1261	3,40282	17,30963	7,60919	0,88217
2265	3,25901	16,93172	7,81002	1,37286

Tabelle 49: Fortsetzung

3449	3,07271	16,35323	8,01223	2,00338
5241	2,88602	15,50431	8,20494	2,8182
7033	2,71114	14,8457	8,45225	3,57553
8825	2,66579	14,64382	8,19364	4,23469
10617	2,4573	13,74278	8,43383	4,71212
12409	2,34649	13,32843	8,34454	5,22014
14201	2,33407	12,92535	8,23052	5,57945

Versuch M9

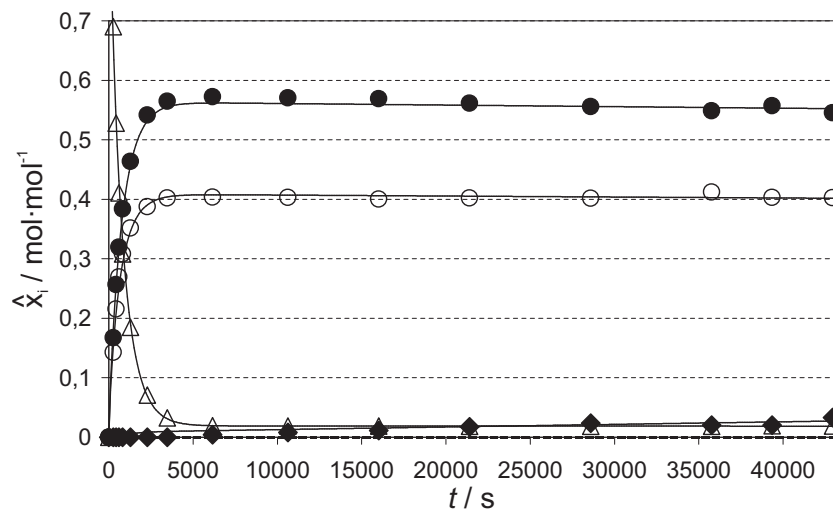


Abbildung 89: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M9 ($MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 4$, 30°C , $\text{pH } 7,0$, Formaldehydkonzentration $\hat{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ $0,3\text{ g/g}$), Beobachtungszeitraum 716 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 50: Versuch M9, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration $\hat{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ $0,3\text{ g/g}$; $MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 4$; 30°C ; $\text{pH } 7,0$)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
272	7,3513	0,89024	0,76127	0
437	5,57041	1,35288	1,13588	0
602	4,29497	1,6709	1,40895	0
822	3,24555	2,02135	1,62186	0

Tabelle 50: Fortsetzung

1282	1,98264	2,48729	1,88676	0
2282	0,77727	2,97649	2,12948	0
3462	0,36196	3,11538	2,21992	0
6147	0,21504	3,16754	2,23359	0,0247
10632	0,20637	3,14138	2,21894	0,04304
16017	0,21009	3,1346	2,20633	0,06357
21402	0,20347	3,08101	2,20644	0,09594
28582	0,20421	3,04679	2,20056	0,13065
35762	0,19674	2,94812	2,21532	0,11036
39351	0,20586	2,98794	2,16113	0,10826
42941	0,20636	2,9929	2,20864	0,18231

Versuch M10

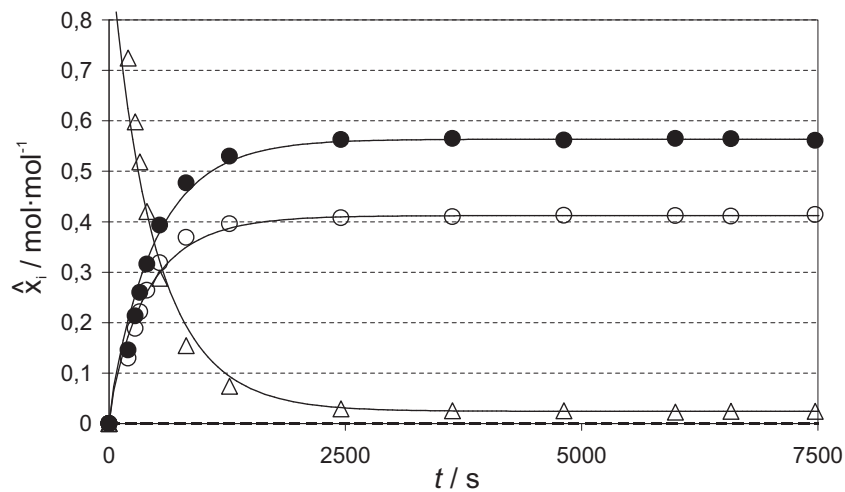


Abbildung 90: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M10 ($MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 4$, 40°C , $\text{pH } 7,0$, Formaldehydkonzentration \hat{x}_{FA}^m $0,3\text{ g/g}$), Beobachtungszeitraum 125 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 51: Versuch M10, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g; $\text{MV}_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ 4; 40° C; pH 7,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
203	46,96058	4,72111	4,20281	0
278	31,32694	5,59109	4,93734	0
327	33,56711	8,40962	7,1771	0
402	21,81969	8,19971	6,85049	0
536	14,91401	10,17812	8,24351	0
815	7,97198	12,31868	9,52391	0
1274	3,88071	13,84945	10,35115	0
2454	1,53158	14,7291	10,66189	0
3633	1,31449	14,7223	10,68863	0
4812	1,3024	14,55355	10,69495	0
5991	1,4406	17,98336	13,12628	0
6581	1,55112	17,98306	13,09841	0
7470	1,57526	18,04188	13,31989	0

Versuch M11

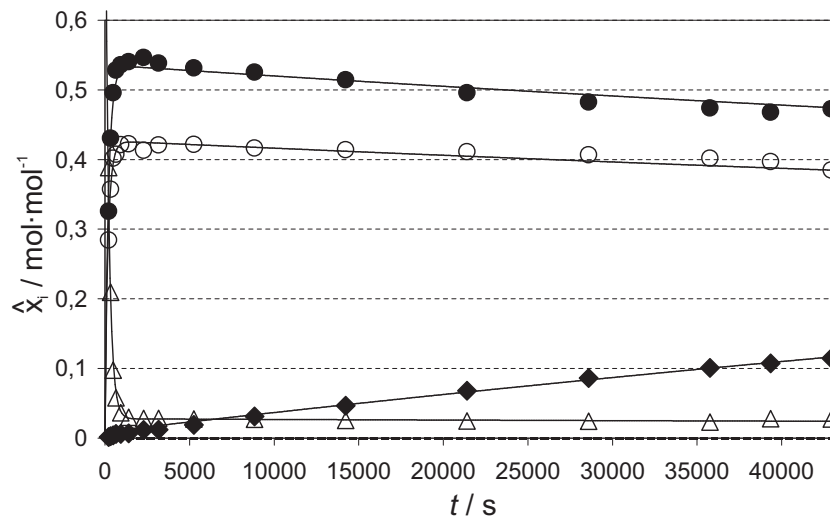


Abbildung 91: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M11 ($\text{MV}_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ 4, 50° C, pH 7,0, Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 716 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 52: Versuch M11, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ 4; 50° C; pH 7,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
217	4,19545	1,75846	1,53585	0,00777
327	2,24696	2,31026	1,91712	0,01417
492	1,03706	2,63158	2,13284	0,02222
657	0,61207	2,78263	2,14833	0,03198
937	0,38538	2,82388	2,21871	0,03234
1397	0,31538	2,82742	2,21178	0,0366
2282	0,30082	2,88397	2,17937	0,06132
3167	0,2951	2,79155	2,18123	0,06389
5252	0,29178	2,80551	2,22623	0,10008
8837	0,28493	2,77277	2,19685	0,16422
14222	0,26397	2,68091	2,15733	0,2419
21402	0,2573	2,57509	2,13441	0,35432
28582	0,25028	2,48878	2,09665	0,44601
35762	0,23506	2,42754	2,0584	0,51762
39351	0,28598	2,4016	2,03946	0,55031
42941	0,28343	2,42333	1,97182	0,58832

Versuch M12

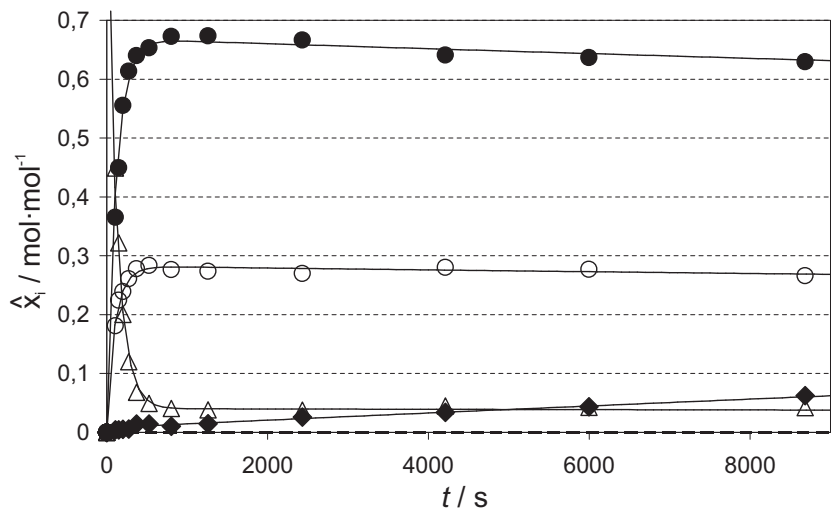


Abbildung 92: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M12 ($MV_{FA/DM-U}$ 4, 60°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 145 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 53: Versuch M12, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 4; 60°C ; pH 7,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
108	14,70245	5,98535	2,9667	0,07137
150	10,42279	7,27674	3,63297	0,06765
202	6,58422	9,13394	3,92959	0,08723
274	3,79894	9,69087	4,11737	0,08723
370	2,16361	10,1357	4,39892	0,22321
526	1,52679	10,13595	4,39896	0,22314
802	1,30165	10,77376	4,4254	0,16524
1258	1,23727	10,82502	4,39902	0,23267
2434	1,20379	10,66959	4,31656	0,4183
4210	1,44381	10,3223	4,51098	0,54821
5998	1,37589	10,23742	4,45695	0,70261
8686	1,36712	10,21715	4,31981	1,01132

Versuch M13

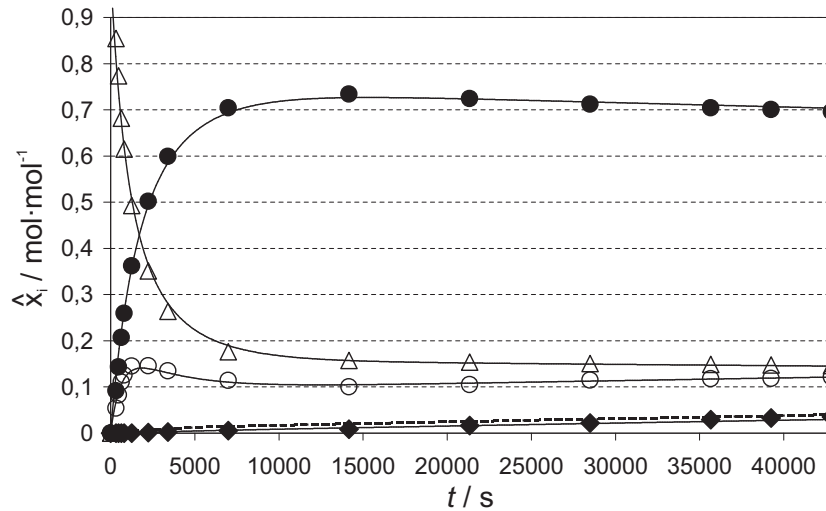


Abbildung 93: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M13 ($MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 1$, 30°C , $\text{pH } 8,0$, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m $0,3\text{ g/g}$), Beobachtungszeitraum 714 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 54: Versuch M13, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m $0,3\text{ g/g}$; $MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 1$; 30°C ; $\text{pH } 8,0$)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
316	9,66849	0,51946	0,30526	0
475	8,49204	0,78846	0,45493	0
634	7,58365	1,15383	0,61425	0
793	6,91368	1,4596	0,70696	0
1245	5,728	2,10396	0,84433	0
2237	4,13547	2,955	0,85791	0,00715
3409	3,16497	3,59439	0,80777	0,01464
6981	2,13604	4,26365	0,69032	0,033
14153	1,88847	4,39859	0,59969	0,05167
21325	1,85859	4,38488	0,63799	0,09979
28497	1,83349	4,32306	0,69725	0,13444
35669	1,81581	4,29311	0,72059	0,17632
39255	1,79999	4,26658	0,72276	0,19888
42841	1,78803	4,24262	0,7423	0,21621
99999	1,66445	4,09317	0,81832	0,35968

Versuch M14

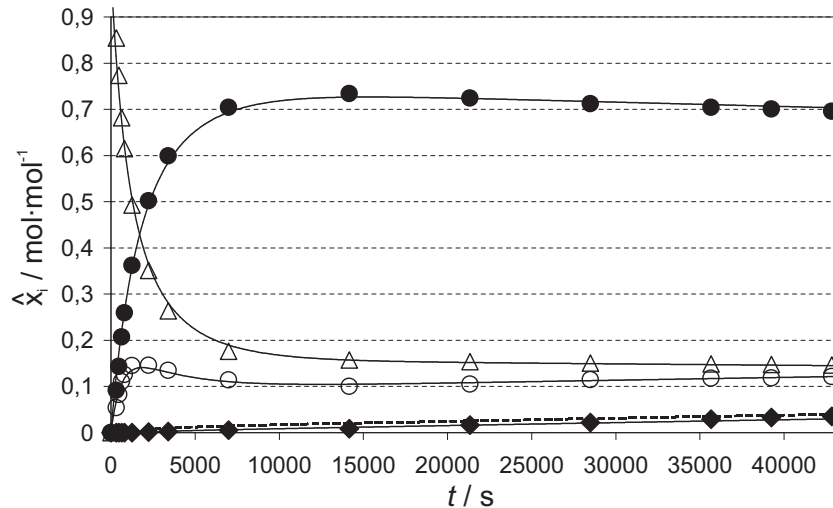


Abbildung 94: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M14 ($MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 1$, 40°C , $\text{pH } 8,0$, Formaldehydkonzentration $\hat{x}_{\text{FA}}^{\text{m}} 0,3 \text{ g/g}$), Beobachtungszeitraum 356 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 55: Versuch M14, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration $\hat{x}_{\text{FA}}^{\text{m}} 0,3 \text{ g/g}$; $MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 1$; 40°C ; $\text{pH } 8,0$)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
135	3,5084	0,17147	0,06424	0,00045
185	3,6887	0,21014	0,11746	0,00086
245	3,47753	0,28549	0,14908	0,00107
325	3,20859	0,36411	0,18249	0,0013
405	2,89798	0,47676	0,21769	0,00132
486	2,60231	0,59171	0,24346	0,00152
656	2,1596	0,81285	0,26637	0,00193
886	1,81144	1,02192	0,26475	0,00255
1236	1,47624	1,18975	0,24523	0,00326
1947	1,12061	1,41107	0,21363	0,00743
2837	0,93451	1,53743	0,18936	0,01107
4321	0,82329	1,58776	0,17365	0,01504
5804	0,79793	1,59807	0,17345	0,01978

Tabelle 55: Fortsetzung

7588	0,78424	1,58627	0,17418	0,0253
12372	0,77892	1,58542	0,18235	0,04186
21355	0,74391	1,5184	0,1971	0,0694

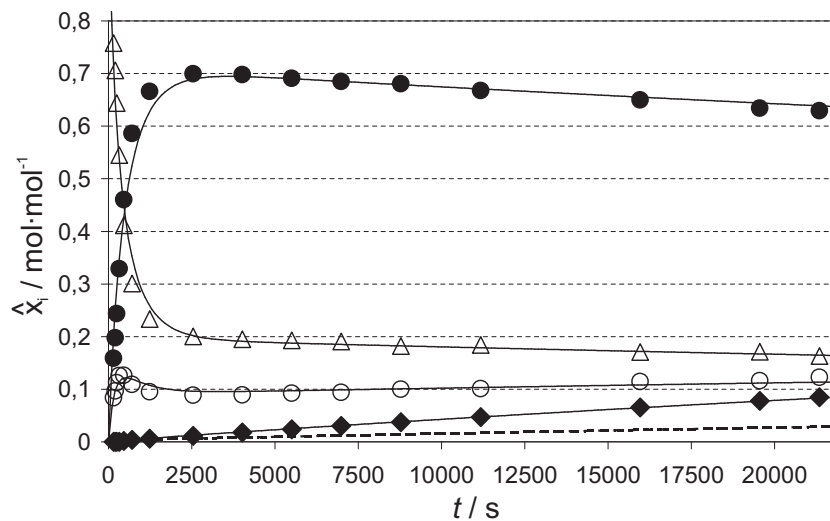
Versuch M15

Abbildung 95: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M15 ($MV_{FA/DM-U}$ 1, 50°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 356 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63.

Tabelle 56: Versuch M15, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 1; 50°C ; pH 8,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
151	9,28735	0,9717	0,51341	0
201	3,68402	0,5156	0,25234	0
244	7,82667	1,48102	0,68459	0
325	2,83888	0,8563	0,32764	0
459	0,32416	0,18127	0,04972	0,00074
712	0,23764	0,23144	0,04301	0,00158
1236	0,18285	0,26107	0,03718	0,00241
2540	0,15574	0,27221	0,03452	0,00447

Tabelle 56: Fortsetzung

4023	0,15516	0,27762	0,03548	0,00716
5507	0,15274	0,27397	0,03656	0,00951
6991	0,15151	0,27244	0,03747	0,01205
8781	4,44069	8,29826	1,22164	0,45678
11175	0,14441	0,26168	0,03967	0,01834
15965	4,12461	7,84268	1,37961	0,78909
19558	0,13395	0,24805	0,04546	0,0305
21355	3,94479	7,62139	1,48615	1,02926

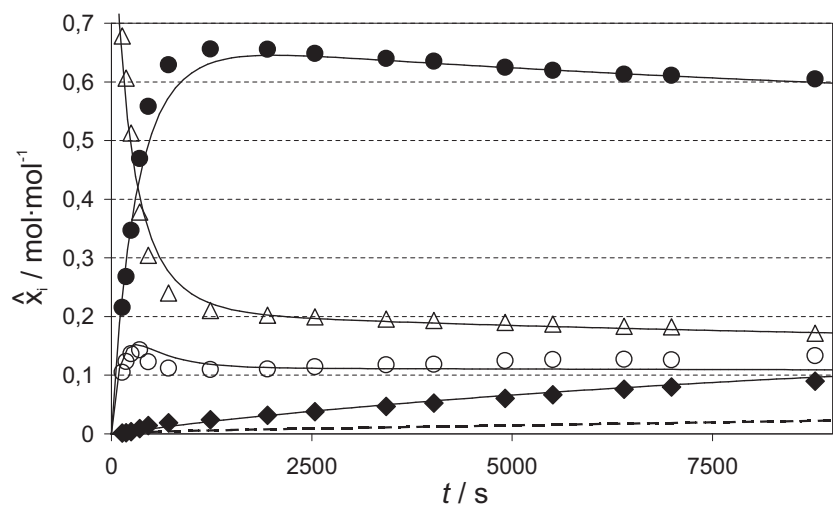
Versuch M16

Abbildung 96: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M16 ($MV_{FA/DM-U}$ 1, 60°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 146 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 57: Versuch M16, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 1; 60°C ; pH 8,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
135	30,99789	4,92647	2,39463	0,03083
185	27,70746	6,11619	2,82	0,04663
245	18,73552	6,34022	2,49501	0,06629

Tabelle 57: Fortsetzung

352	9,78659	6,07909	1,85719	0,11701
459	22,16653	20,32462	4,4649	0,52305
713	17,48957	22,91314	4,08233	0,69104
1236	15,29741	23,87877	3,98559	0,88336
1947	14,6063	23,65353	3,98328	1,14549
2540	14,47055	23,53178	4,14432	1,37435
3430	14,10518	23,05716	4,24614	1,68287
4024	13,90243	22,85908	4,26685	1,895
4914	13,65689	22,48326	4,48197	2,18464
5508	13,68916	22,6462	4,62324	2,43331
6398	13,66897	22,84209	4,74022	2,83752
6991	13,60131	22,77905	4,71118	2,98263
8781	4,63998	8,18473	1,80494	1,21594

Versuch M17

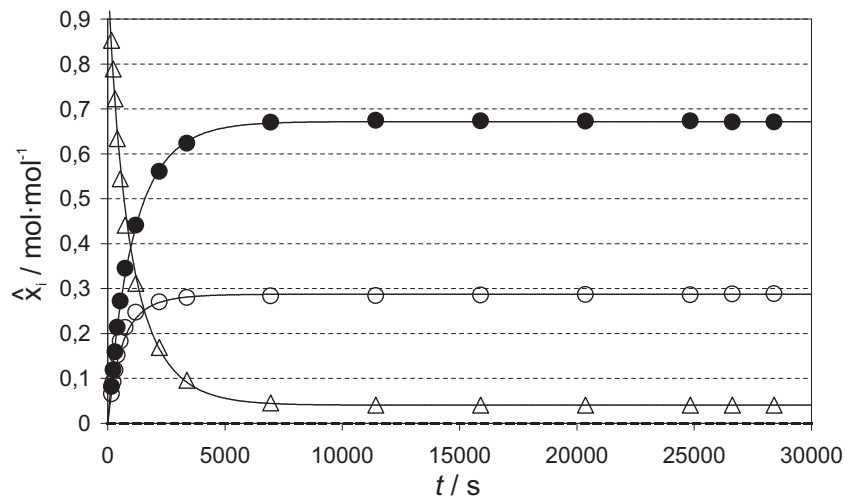


Abbildung 97: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M17 ($MV_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ 2, 30°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 473 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 58: Versuch M17, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g; $\text{MV}_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ 2; 30° C; pH 8,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
166	11,89149	0,57373	0,4558	0
238	10,92199	0,82297	0,63735	0
310	9,88741	1,08862	0,81207	0
406	8,65746	1,46285	1,03919	0
532	7,45504	1,86273	1,25224	0
748	6,07315	2,37442	1,46977	0
1204	4,39433	3,11281	1,74251	0
2200	2,38669	3,95865	1,90763	0
3376	1,36882	4,44138	1,99424	0
6952	0,65044	4,77073	2,01911	0
11422	0,57845	4,78065	2,01513	0
15892	0,57684	4,76797	2,0244	0
20362	0,57664	4,75442	2,02526	0
24832	0,57017	4,73113	2,01282	0
26620	0,57143	4,71318	2,02535	0
28408	0,56895	4,71161	2,0277	0

Versuch M18

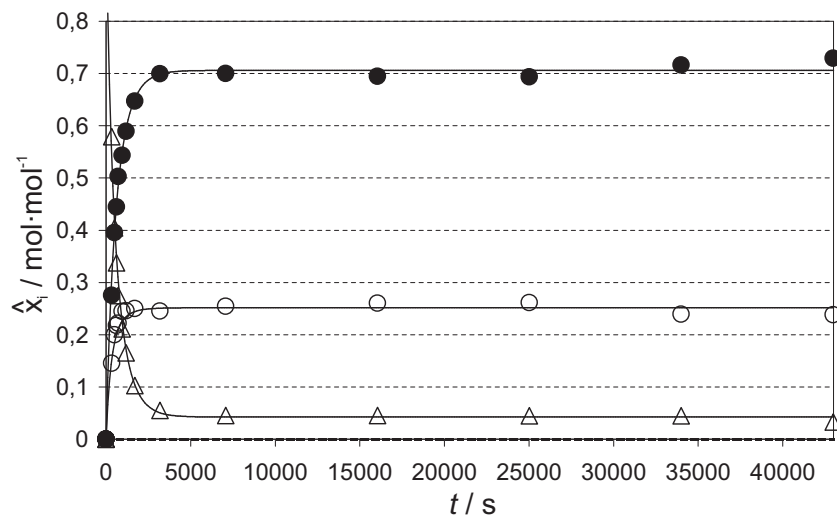


Abbildung 98: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M18 ($MV_{FA/DM-U}$ 2, 40°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 716 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 59: Versuch M18, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 2; 40°C ; pH 8,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
331	0,56675	0,13467	0,0712	0
498	0,40038	0,1958	0,09886	0
610	0,33631	0,22149	0,10839	0
721	0,27421	0,25068	0,11058	0
949	0,20867	0,26819	0,12084	0
1180	0,16182	0,28888	0,12045	0
1707	0,10218	0,32124	0,12427	0
3186	0,05472	0,34677	0,12174	0
7065	0,04602	0,35382	0,12855	0
16043	0,04474	0,34153	0,12793	0
25022	0,04414	0,34042	0,12831	0
34001	0,04319	0,34666	0,11568	0
42980	0,03089	0,34162	0,11155	0

Versuch M19

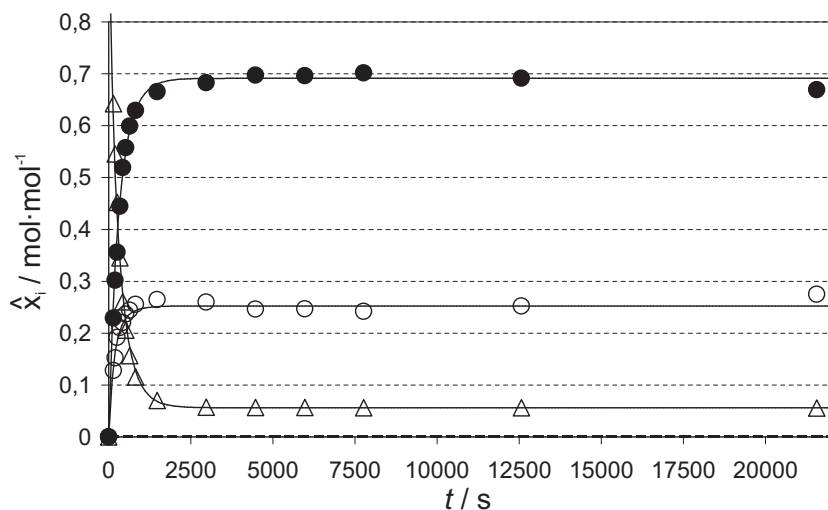


Abbildung 99: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M19 ($MV_{FA/DM-U}$ 2, 50°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 360 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 60: Versuch M19, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 2; 50°C ; pH 8,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
146	3,73526	0,66657	0,37287	0
200	3,16667	0,87599	0,44164	0
260	2,55699	1,00704	0,54179	0
339	1,9696	1,26852	0,60134	0
428	1,5014	1,49879	0,63625	0
517	1,18092	1,59991	0,67844	0
636	0,90399	1,72661	0,7036	0
816	0,66794	1,81956	0,7385	0
1474	0,40687	1,93164	0,7684	0
2973	0,3296	1,96331	0,7472	0
4472	0,32625	2,01218	0,71067	0
5970	0,32464	1,99778	0,70851	0
7769	0,3227	2,00707	0,69185	0
12568	0,31768	1,9527	0,71271	0
21566	0,30856	1,854	0,76088	0

Versuch M20

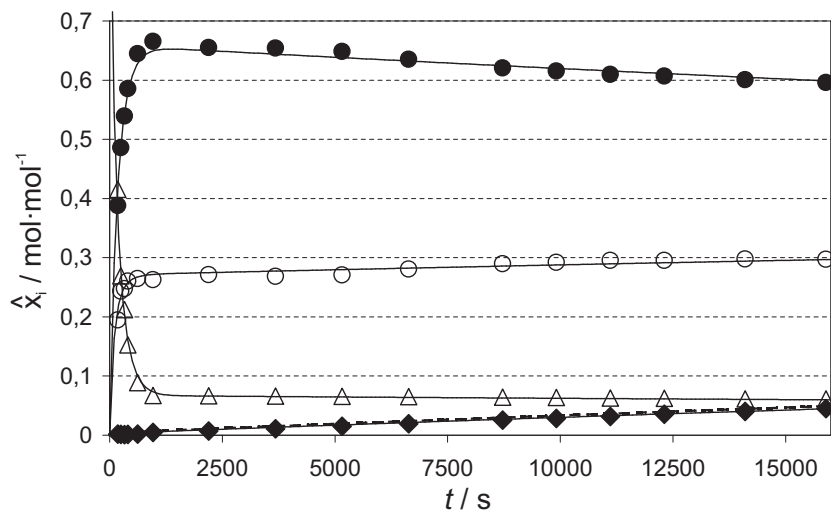


Abbildung 100: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M20 ($MV_{FA/DM-U}$ 2, 60°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 295 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 61: Versuch M20, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 2; 60°C ; pH 8,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
182	6,3449	2,96072	1,48746	0,01333
249	4,21101	3,79648	1,90192	0,01212
326	3,20456	4,06841	1,86781	0,00806
403	2,28208	4,37404	1,94546	0,01025
622	1,32924	4,81865	1,97822	0,01527
965	0,99897	4,96926	1,96295	0,03501
2199	1,00489	4,94967	2,04897	0,05273
3678	0,99261	4,91315	2,01776	0,08243
5157	0,97421	4,81418	2,01151	0,11188
6636	0,96837	4,72588	2,08837	0,1427
8719	0,94282	4,5618	2,12822	0,18794
9914	1,11495	5,38227	2,55547	0,24899
11110	1,0984	5,32519	2,57844	0,27821

Tabelle 61: Fortsetzung

12306	0,91082	4,44294	2,16224	0,25976
14102	1,06778	5,19897	2,57611	0,34783
15897	1,05875	5,14033	2,56461	0,38923

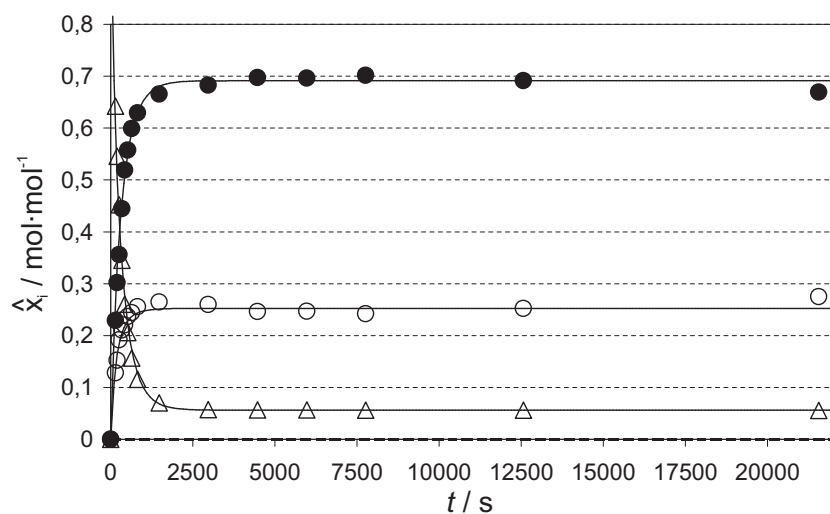
Versuch M21

Abbildung 101: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M21 ($MV_{FA/DM-U}$ 4, 30°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 235 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 62: Versuch M21, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 4; 30°C ; pH 8,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
198	8,27407	0,729	0,66416	0
270	7,32779	0,98197	0,89165	0
342	6,37982	1,2133	1,09764	0
414	5,55238	1,40412	1,25081	0
540	4,48844	1,72053	1,48509	0
756	3,32141	2,11989	1,75234	0
1212	2,01885	2,5898	2,0197	0
2208	0,79717	3,03235	2,25508	0

Tabelle 62: Fortsetzung

3384	0,38898	3,17048	2,32728	0
6960	0,24692	3,17389	2,35196	0
10536	0,24266	3,17378	2,32596	0
12324	0,26925	3,13584	2,38682	0
14112	0,23731	3,15657	2,33437	0

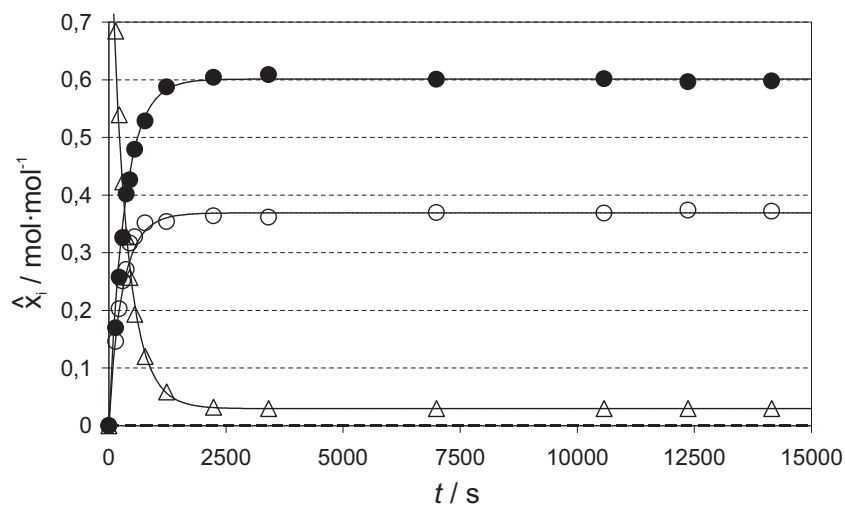
Versuch M22

Abbildung 102: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M22 ($MV_{FA/DM-U}$ 4, 40°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF-n - K62. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 63: Versuch M22, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 4; 40°C ; pH 8,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
147	8,21054	1,01711	0,87581	0
222	6,2881	1,50132	1,18322	0
297	4,92922	1,90036	1,46172	0
372	3,70928	2,27563	1,53483	0
447	2,86901	2,38083	1,76758	0
552	2,16352	2,68342	1,83365	0

Tabelle 63: Fortsetzung

772	1,35936	2,98898	1,98856	0
1232	0,66941	3,36034	2,0237	0
2232	0,36934	3,45092	2,07848	0
3412	0,33719	3,47243	2,06411	0
6992	0,34031	3,44429	2,11727	0
10572	0,3379	3,4304	2,10297	0
12362	0,34105	3,41909	2,1424	0
14152	0,34316	3,4241	2,12952	0
99999	0,44386	5,14713	3,16102	0

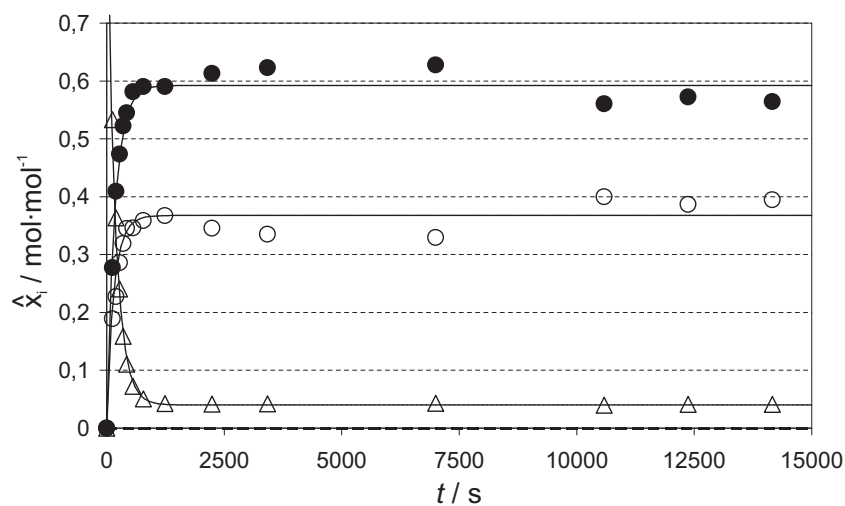
Versuch M23

Abbildung 103: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M23 ($MV_{FA/DM-U}$ 4, 50°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 86 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 64: Versuch M23, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 4; 50°C ; pH 8,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
123	4,86939	1,26653	0,86374	0
199	2,96234	1,66709	0,92660	0

Tabelle 64: Fortsetzung

275	1,65490	1,62938	0,98350	0
350	1,08003	1,77590	1,08585	0
426	0,74874	1,84729	1,16942	0
557	0,48671	1,95363	1,16322	0
777	0,35023	2,03758	1,23853	0
1238	0,28558	1,98885	1,23800	0
2239	0,27398	2,01083	1,13310	0
3420	0,27956	2,06585	1,11164	0
7001	0,27682	2,03011	1,06517	0
10581	0,27177	1,92185	1,36997	0
12372	0,27424	1,89952	1,28290	0
14162	0,27045	1,86384	1,30370	0
99999	0,27401	2,72721	1,80500	0

Versuch M24

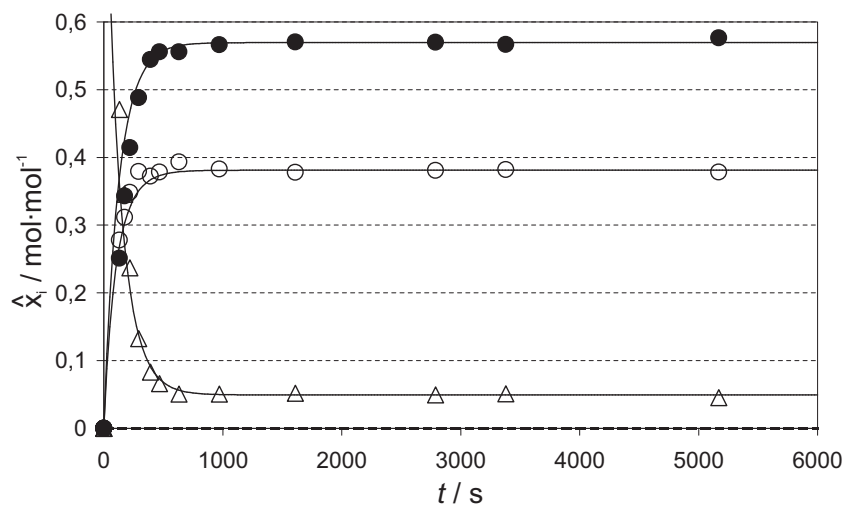


Abbildung 104: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M24 ($MV_{FA/DM-U}$ 4, 60°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 86 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 65: Versuch M24, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g; $\text{MV}_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ 4; 60° C; pH 8,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
131	4,79549	1,27808	1,41607	0
175	3,61693	1,79606	1,6314	0
220	2,4778	2,16836	1,82272	0
294	1,38423	2,55053	1,98207	0
393	0,86811	2,84436	1,94453	0
468	0,68498	2,88767	1,96529	0
632	0,51552	2,82699	2,00202	0
971	0,53025	2,95838	1,99997	0
1610	0,54242	2,98434	1,97672	0
2790	0,51234	2,96456	1,98111	0
3379	0,5388	2,99159	2,01722	0
5169	0,46884	2,99138	1,96267	0

Versuch M25

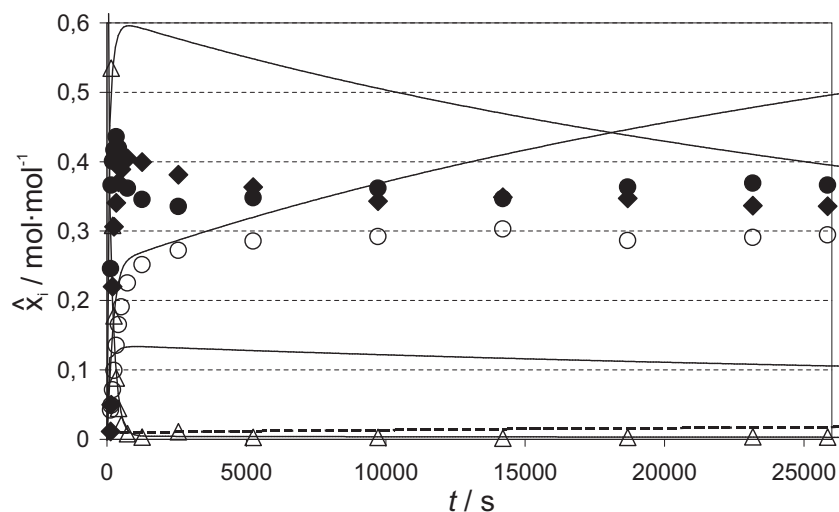


Abbildung 105: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M25 ($\text{MV}_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ 2, 40° C, pH 5,0, Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 431 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 66: Versuch M25, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{\text{FA}/\text{DM-U}}$ 2; 40° C; pH 5,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
127	19,69647	3,4559	0,5922	0,15751
153	15,91287	5,44581	0,72813	0,74291
205	9,55864	6,21215	1,10557	3,41323
257	6,20334	7,27754	1,72932	5,34611
335	3,64268	8,99246	2,7949	7,02752
413	1,98176	9,37496	3,68882	8,27102
517	0,99248	9,33165	4,45893	9,08746
741	0,42603	9,36832	5,83829	10,48884
1261	0,17163	8,66049	6,30292	10,01288
2561	0,6018	9,19176	7,45716	10,44217
5241	0,16738	9,61214	7,89182	10,04345
9721	0,14775	9,23074	7,44753	8,75034
14201	0,08636	9,56094	8,35727	9,61796
18681	0,15199	10,03238	7,90679	9,57868
23161	0,18925	9,38162	7,39396	8,55766
25849	0,16802	9,25085	7,44377	8,48906

Versuch M26

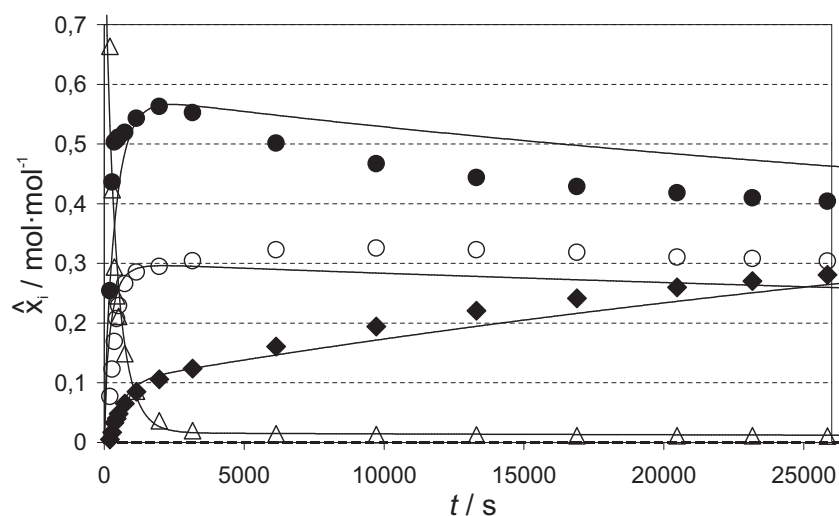


Abbildung 106: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M26 ($MV_{FA/DM-U}$ 2, 40°C, pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 431 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62, \blacklozenge DM-MDU - K63. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 67: Versuch M26, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 2; 40°C; pH 6,0)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
205	27,41265	5,25168	1,59035	0,11027
283	14,83652	7,63757	2,15579	0,30153
361	11,01193	9,42424	3,1689	0,61499
439	10,49811	10,82592	4,43733	0,86085
517	10,00371	12,09924	5,42504	1,13582
741	8,10936	14,12389	7,24037	1,7791
1145	5,07041	15,99568	8,40859	2,50468
1969	2,2655	17,42013	9,12798	3,27153
3153	1,24823	17,52486	9,65429	3,92237
6137	0,93261	15,85054	10,20654	5,08539
9721	0,84134	14,77523	10,29656	6,13838
13305	0,81848	14,01063	10,18881	6,97562
16889	0,7001	13,44267	9,99805	7,57761
20473	0,70146	13,10939	9,73539	8,13952
23161	0,72151	12,84541	9,65419	8,47926
25849	0,68851	12,55552	9,44204	8,7115

Versuch M27

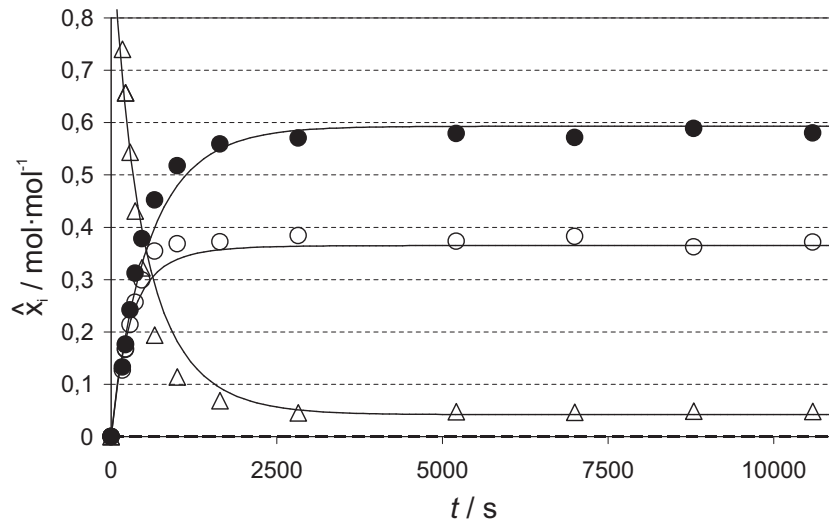


Abbildung 107: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M27 ($MV_{FA/DM-U}$ 2, 40°C , pH 8,5, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 177 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 68: Versuch M27, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 2; 40°C ; pH 8,5)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
170	79,62102	7,16316	6,82971	0
217	70,24051	9,42912	8,89739	0
217	70,16054	9,39405	8,95398	0
284	57,72342	12,86155	11,37156	0
361	45,83308	16,60554	13,64462	0
464	34,59349	20,28388	16,02914	0
657	21,61485	25,20618	19,7427	0
1000	12,71734	28,91513	20,5863	0
1642	7,54625	30,87574	20,55154	0
2825	4,94515	31,26565	21,04713	0
5208	5,20321	31,59284	20,37428	0
6999	5,092	31,50287	21,07272	0
8795	5,29012	31,97178	19,68206	0
10591	5,24308	31,49725	20,1569	0

Versuch M28

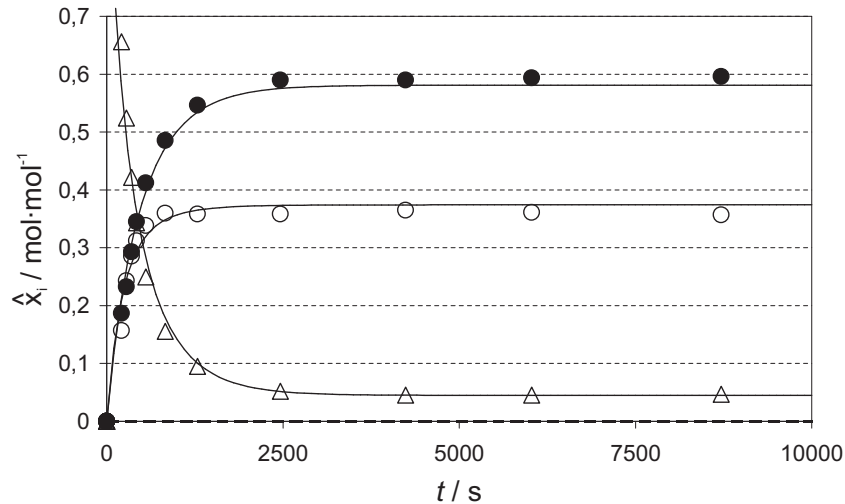


Abbildung 108: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M28 ($MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 2$, 40°C , $\text{pH } 9,0$, Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}} 0,3\text{ g/g}$), Beobachtungszeitraum 145 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 69: Versuch M28, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}} 0,3\text{ g/g}$; $MV_{\text{FA}/\text{DM-U}} 2$; 40°C ; $\text{pH } 9,0$)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
208	153,13447	21,80057	18,30973	0
280	126,84258	28,15099	29,36789	0
352	102,24611	35,5723	34,61319	0
424	83,49442	41,96331	37,95373	0
556	61,23828	50,58184	41,52308	0
832	38,41652	60,02578	44,47458	0
1288	23,33761	67,03813	43,94388	0
2464	12,76063	72,61183	44,12875	0
4240	11,16619	72,55361	44,84911	0
6028	10,98942	72,15637	43,90423	0
8716	11,278	71,63926	42,91099	0

Versuch M29

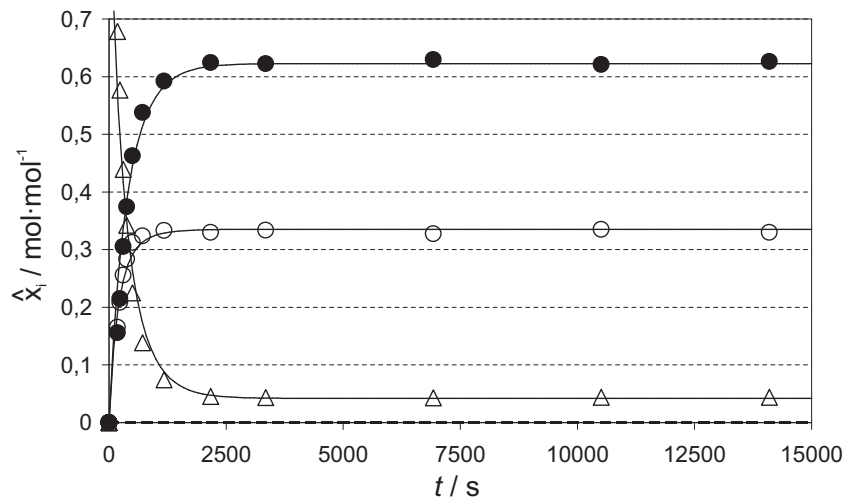


Abbildung 109: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch M29 ($MV_{FA/DM-U}$ 2, 40°C , pH 9,5, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 235 min. Δ DM-U - K60, \bullet DM-MMU - K61, \circ DM-HF- n - K62. Die dicke, gestrichelte Kurve stellt den berechneten Anteil Ether - K64 dar.

Tabelle 70: Versuch M29, experimentelle Peakflächenanteile. (Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g; $MV_{FA/DM-U}$ 2; 40°C ; pH 9,5)

Zeit	K60	K61	K62	K63
s	-			
180	151,73576	17,46477	18,49594	0
232	129,51221	24,12091	23,39046	0
304	98,00741	34,05209	28,50795	0
376	76,15945	41,65264	31,56638	0
502	50,93472	52,33717	35,34231	0
718	31,56278	61,27921	36,86408	0
1174	17,14549	68,28739	38,40385	0
2170	10,58083	72,93879	38,55504	0
3346	10,30069	73,34717	39,33367	0
6922	10,25919	74,69949	38,86175	0
10510	10,44979	74,01915	39,96141	0
14098	10,4731	74,60911	39,27906	0

B.2 Verdünnungsversuche Mikromischer

Tabelle 71: Mit Hilfe der Versuchsanordnung nach Abbildung 45 durchgeführte Verdünnungsversuche und deren Ergebnisse. Die Verweilzeit (VWZ) entspricht der Reaktionszeit bis zu Messung. Die in der Tabelle mit ∞ bezeichneten Messungen entsprechen der unverdünnten Ausgangsmischung beim bezeichneten pH-Wert.

Nr.	pH	$MV_{FA/DM-U}$	t	DM-U - K60	DM-MMU - K61	DM-HF-n - K62	DM-MDU - K63	$\frac{\hat{x}_{DM-MMU,K61}}{\hat{x}_{DM-MMU-O-n,K62}}$
			s	$\hat{x}_i / \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$				
V1	6,0	-	∞	0,15	0,45	0,34	0,14	1,33
	6,0	2	5	0,15	0,61	0,19	0,12	3,23
	6,0	2	10	0,16	0,61	0,19	0,12	3,23
	6,0	2	20	0,15	0,61	0,20	0,12	3,13
V2	6,0	4	5	0,14	0,57	0,19	0,17	3,03
	6,0	4	10	0,16	0,58	0,19	0,15	3,13
	6,0	4	20	0,15	0,59	0,21	0,12	2,78
V3	6,0	16	5	0,12	0,54	0,22	0,18	2,50
	6,0	16	10	0,17	0,60	0,24	0,07	2,50
	6,0	16	20	0,15	0,53	0,22	0,17	2,44
V4	6,5	2	3,3	0,21	0,69	0,14	0,07	5,00
	6,5	2	5	0,22	0,67	0,14	0,07	4,76
	6,5	2	10	0,23	0,65	0,16	0,07	4,00
	6,5	2	20	0,23	0,66	0,16	0,06	4,17
V5	6,5	4	5	0,21	0,66	0,16	0,07	4,00
	6,5	4	10	0,24	0,46	0,35	0,06	1,30
	6,5	4	20	0,24	0,63	0,19	0,07	3,33
V6	6,5	16	5	0,17	0,65	0,19	0,07	3,33
	6,5	16	10	0,17	0,60	0,24	0,07	2,44
	6,5	16	20	0,20	0,56	0,26	0,07	2,17
V7	7,0	2	5	0,22	0,74	0,13	0,03	5,88
	7,0	2	10	0,23	0,73	0,13	0,03	5,56
	7,0	2	20	0,24	0,67	0,19	0,03	3,57
	7,0	2	40	0,21	0,71	0,16	0,03	4,55
V8	7,0	4	10	0,22	0,70	0,16	0,03	4,35
	7,0	4	30	0,21	0,65	0,20	0,04	3,23

Tabelle 71: Fortsetzung

Nr.	pH	MV _{FA/DM-U}	t	DM-U - K60	DM-MMU - K61	DM-HF- <i>n</i> - K62	DM-MDU - K63	$\frac{\hat{x}_{DM-MMU,K61}}{\hat{x}_{DM-MMU-O-n,K62}}$
			s	$\hat{x}_i / \text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$				
	7,0	4	60	0,20	0,62	0,25	0,04	2,50
	7,0	4	90	0,22	0,54	0,29	0,05	1,85
V9	7,5	2	3,3	0,23	0,55	0,27	0,07	2,04
	7,5	2	5	0,24	0,54	0,28	0,06	1,92
	7,5	2	10	0,25	0,55	0,26	0,07	2,08
	7,5	2	20	0,24	0,54	0,27	0,07	2,00
V10	7,5	4	5	0,23	0,49	0,33	0,07	1,47
	7,5	4	10	0,24	0,46	0,35	0,06	1,30
	7,5	4	20	0,24	0,46	0,36	0,06	1,28
V11	7,5	16	5	0,22	0,41	0,40	0,08	1,04
	7,5	16	10	0,23	0,39	0,42	0,07	0,94
	7,5	16	20	0,25	0,39	0,42	0,06	0,92
V12	8,0	2	5	0,24	0,50	0,31	0,06	1,59
	8,0	2	10	0,25	0,52	0,29	0,06	1,79
	8,0	2	20	0,25	0,56	0,25	0,06	2,22
	8,0	2	60	0,22	0,47	0,36	0,07	1,30
V13	8,0	4	5	0,24	0,44	0,38	0,06	1,15
	8,0	4	10	0,24	0,43	0,38	0,06	1,14
	8,0	4	20	0,25	0,48	0,33	0,06	1,45
V14	8,0	16	5	0,22	0,38	0,43	0,08	0,87
	8,0	16	20	0,31	0,35	0,42	0,07	0,83
V15	8,5	-	∞	0,28	0,66	0,18	0,03	3,70
	8,5	2	3,3	0,27	0,53	0,30	0,03	1,75
	8,5	2	5	0,29	0,53	0,30	0,03	1,75
	8,5	2	10	0,28	0,56	0,27	0,03	2,04
	8,5	2	20	0,28	0,55	0,28	0,03	1,96
V16	8,5	4	1,5	0,27	0,43	0,41	0,03	1,05
	8,5	4	2	0,26	0,41	0,44	0,02	0,94
	8,5	4	5	0,29	0,41	0,42	0,02	0,97
	8,5	4	10	0,25	0,42	0,43	0,03	0,98
	8,5	4	20	0,26	0,41	0,43	0,03	0,96
V17	8,5	16	10	0,28	0,38	0,44	0,04	0,87

B.3 Realsystem Harnstoff–Formaldehyd

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Messungen am Realsystem Harnstoff–Formaldehyd graphisch dargestellt. Die den Diagrammen zugrundeliegenden Peakflächenanteile sind zu finden im Abschlussbericht des Kooperationsprojektes [168].

Versuch U1

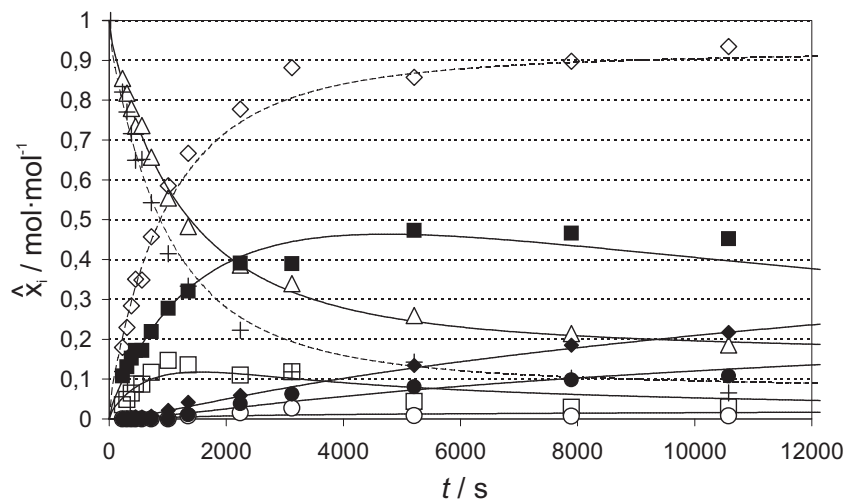


Abbildung 110: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U1 ($MV_{FA/U}$ 1, 40°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 176 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und + bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U2

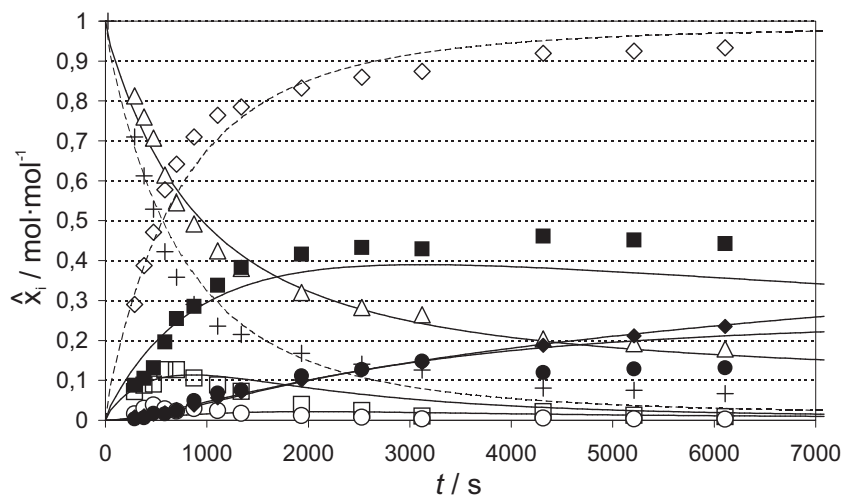


Abbildung 111: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U2 ($MV_{FA/U}$ 1, 50°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 102 min. \triangle U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U3

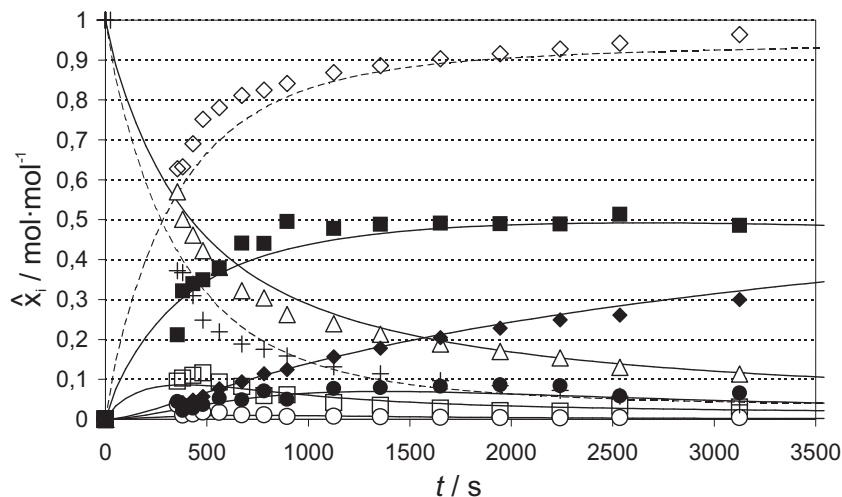


Abbildung 112: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U3 ($MV_{FA/U}$ 1, 60°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 52 min. \triangle U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U4 (keine Parameteranpassung möglich)

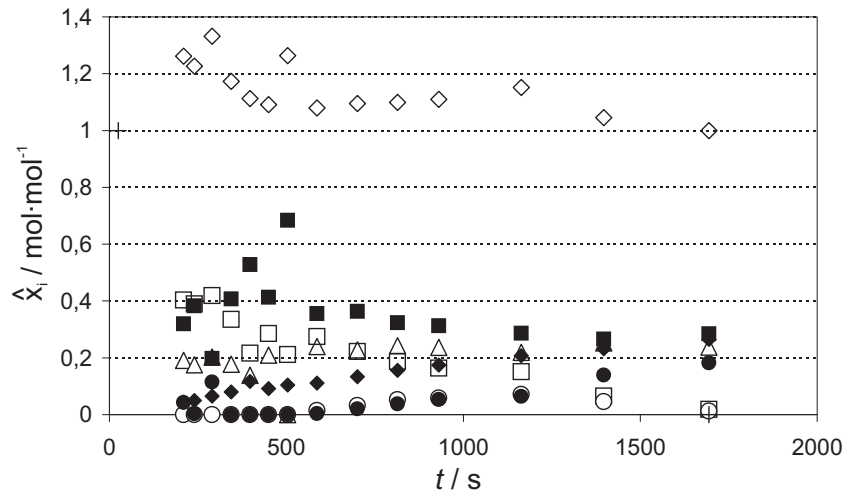


Abbildung 113: Experimentell ermittelte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U4 ($MV_{FA/U}$ 1, 70°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 28 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA (\diamond und $+$ bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U6

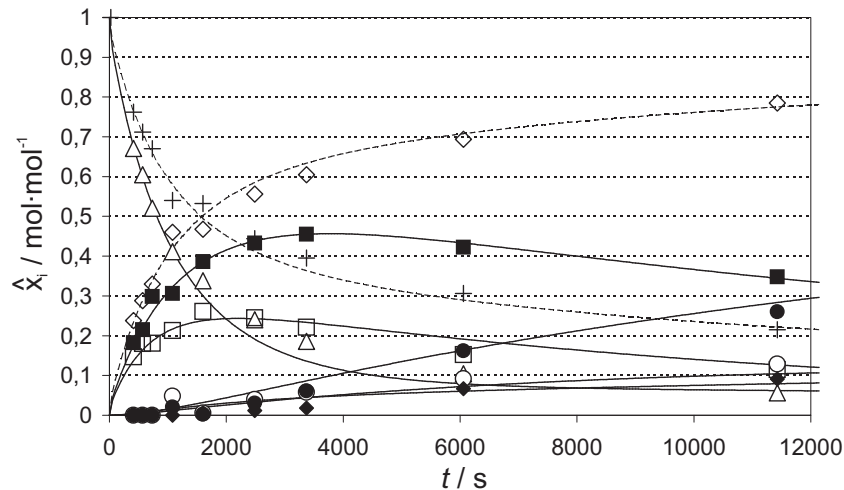


Abbildung 114: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U6 ($MV_{FA/U}$ 2, 40°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA (\diamond und $+$ bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U7

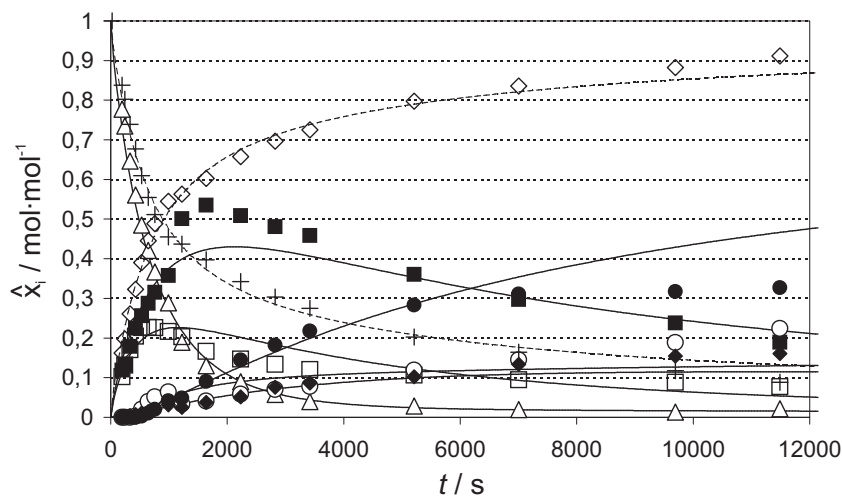


Abbildung 115: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U7 ($MV_{FA/U}$ 2, 50°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 191 min. \triangle U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U8

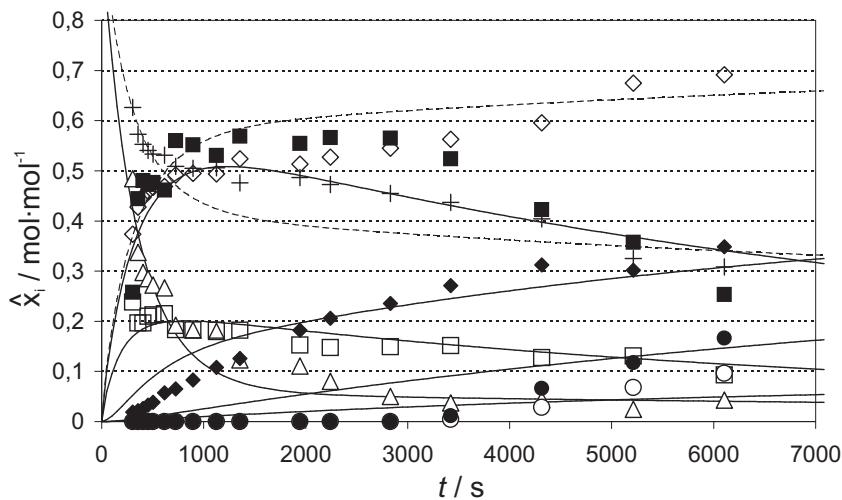


Abbildung 116: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U8 ($MV_{FA/U}$ 2, 60°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 102 min. \triangle U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U9

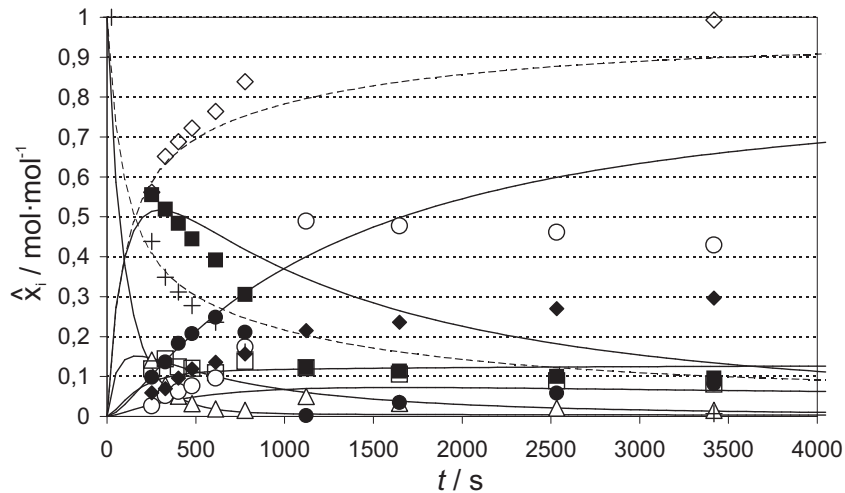


Abbildung 117: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U9 ($MV_{\text{FA}/U}$ 2, 80°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 57 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1-n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2-mn K12, \blacklozenge MDUs - K20-29, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA (\diamond und $+$ bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U10

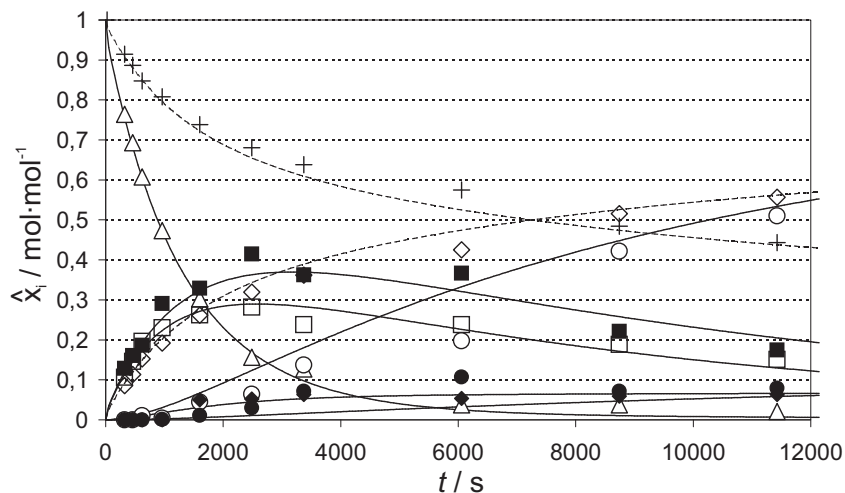


Abbildung 118: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U10 ($MV_{\text{FA}/U}$ 4, 40°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{m}}$ 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1-n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2-mn K12, \blacklozenge MDUs - K20-29, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA (\diamond und $+$ bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U11

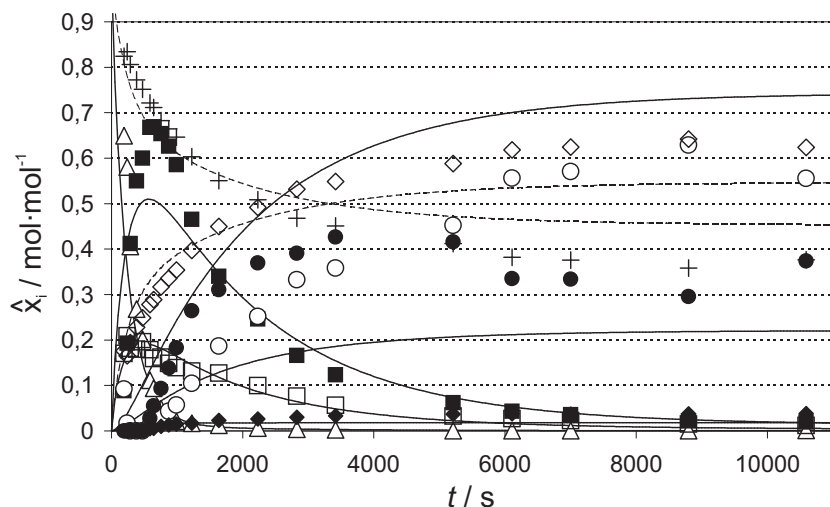


Abbildung 119: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U11 ($MV_{FA/U}$ 4, 60°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 177 min. \triangle U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U12

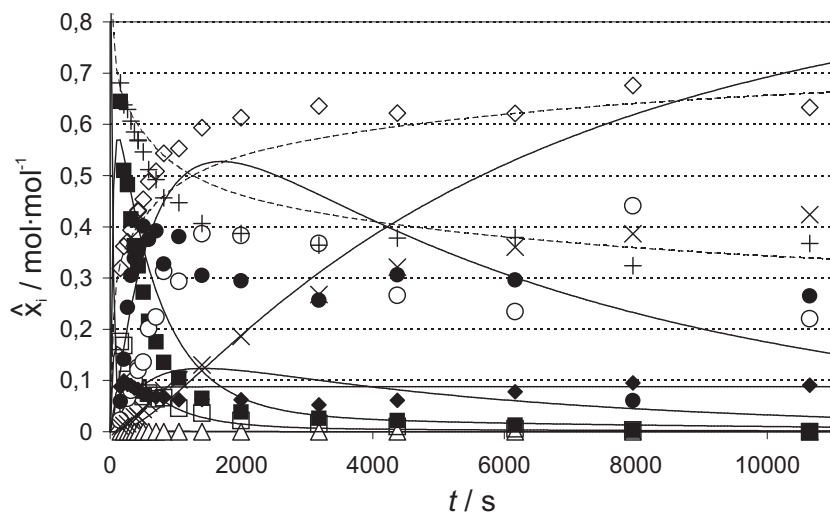


Abbildung 120: Experimentell ermittelte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U12 ($MV_{FA/U}$ 4, 80°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 177 min. \triangle U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \times TMU - K5, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U13

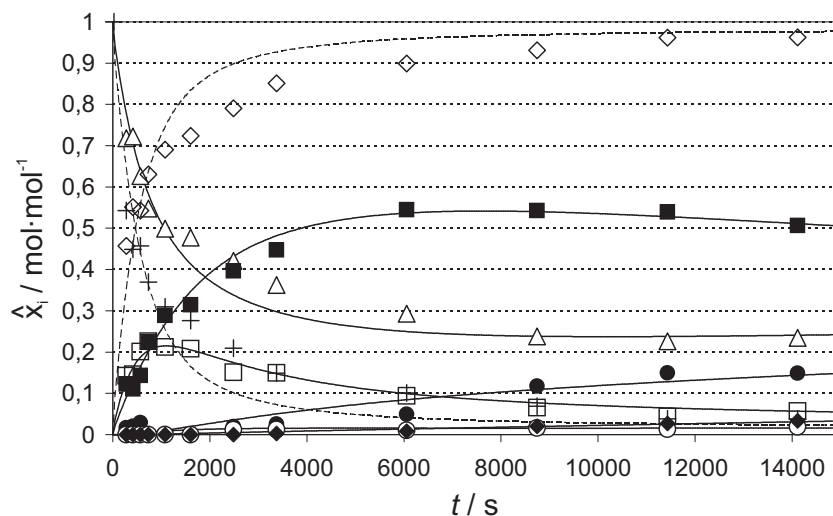


Abbildung 121: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U13 ($MV_{FA/U}$ 1, 40°C, pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1-n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2-mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U14

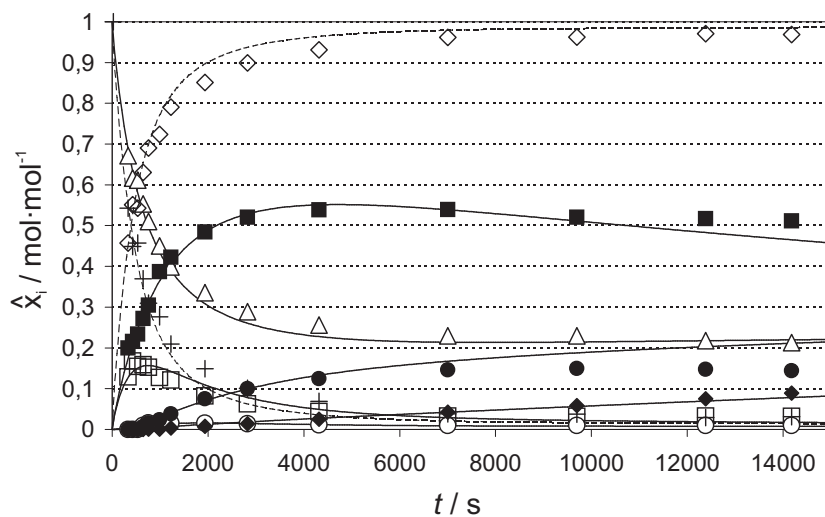


Abbildung 122: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U14 ($MV_{FA/U}$ 1, 50°C, pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1-n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2-mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U15

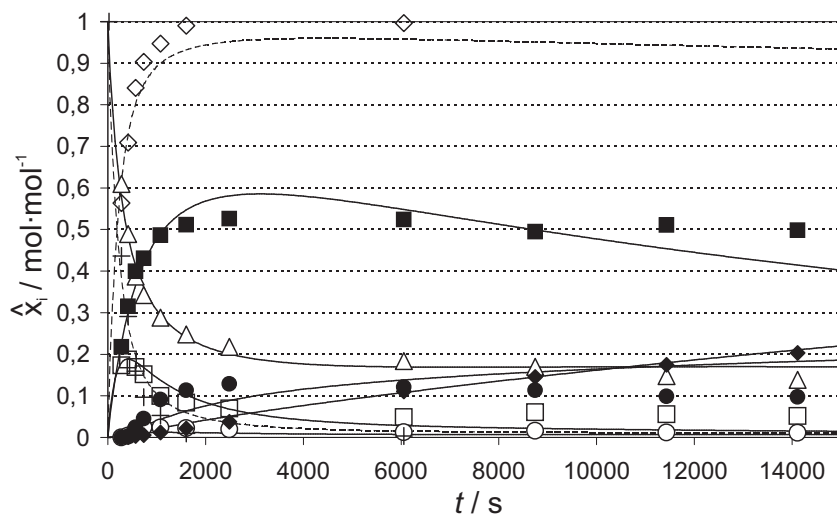


Abbildung 123: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U15 ($MV_{FA/U}$ 1, 60°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U16

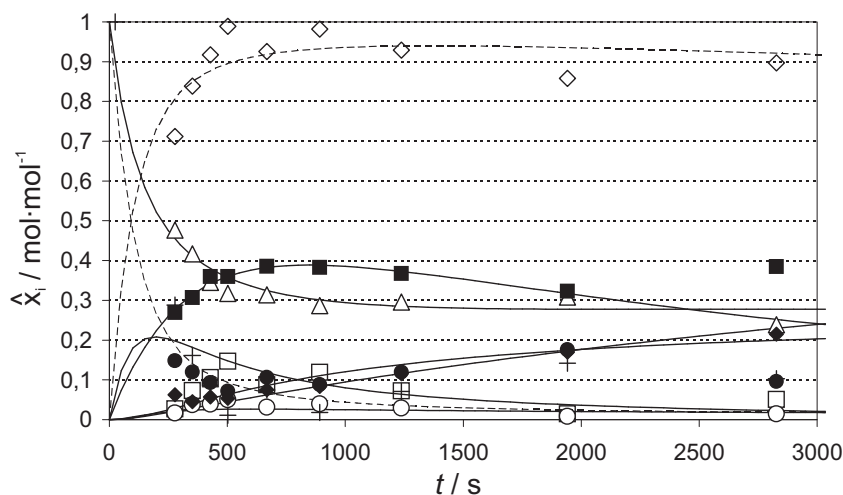


Abbildung 124: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U16 ($MV_{FA/U}$ 1, 80°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 47 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U17

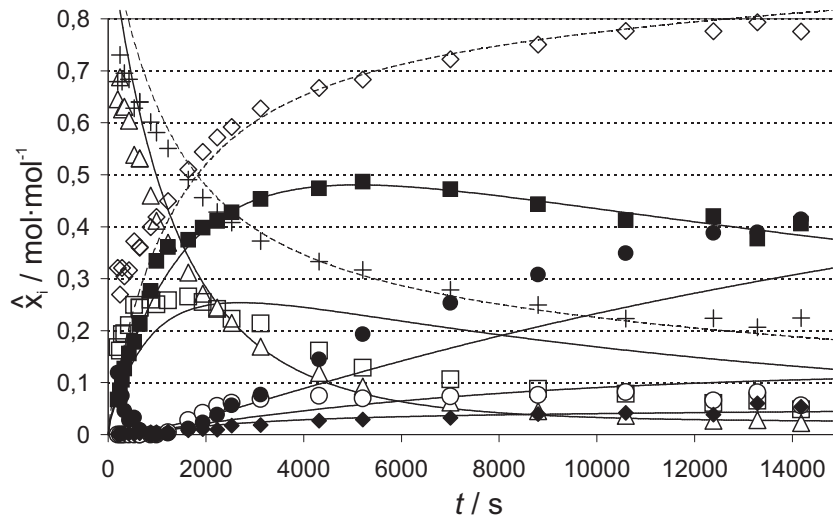


Abbildung 125: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U17 ($MV_{FA/U}$ 2, 40°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U18

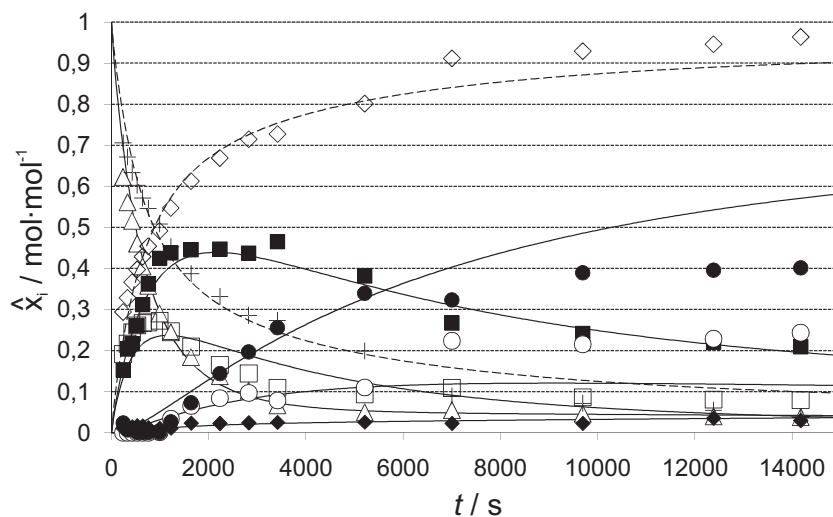


Abbildung 126: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U18 ($MV_{FA/U}$ 2, 50°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U19

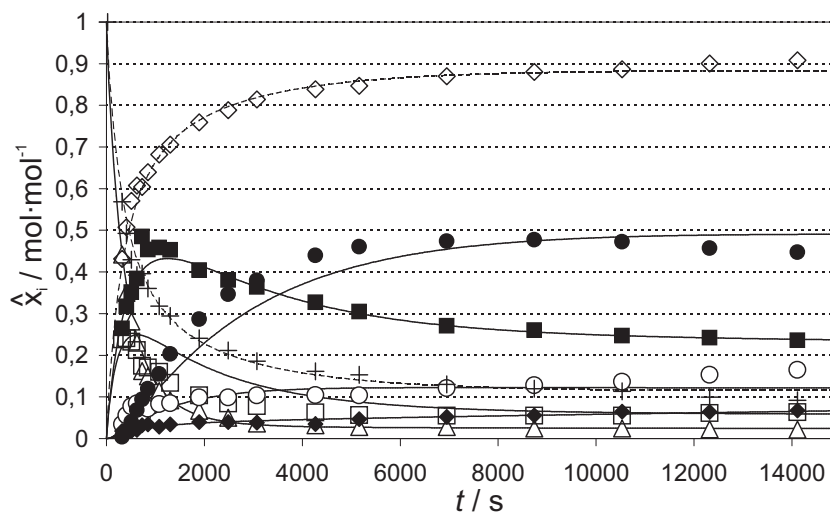


Abbildung 127: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U19 ($MV_{FA/U}$ 2, 60°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U20

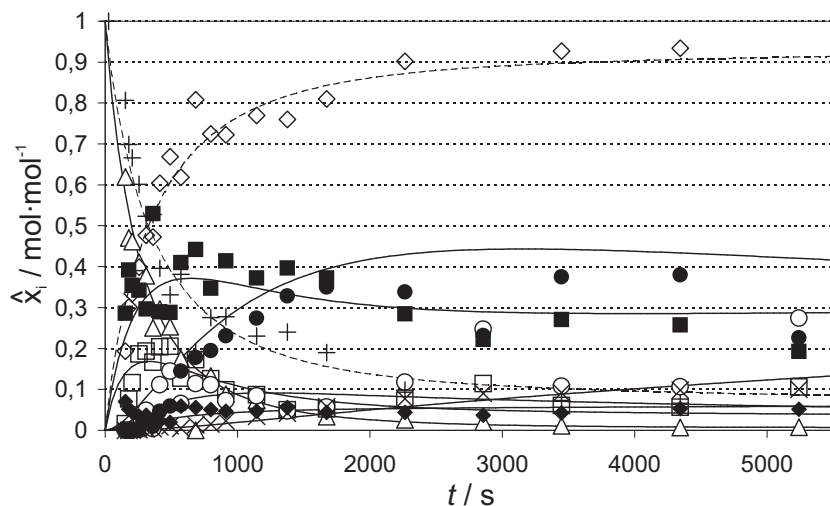


Abbildung 128: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U20 ($MV_{FA/U}$ 2, 70°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 87 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \times TMU - K5, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U21

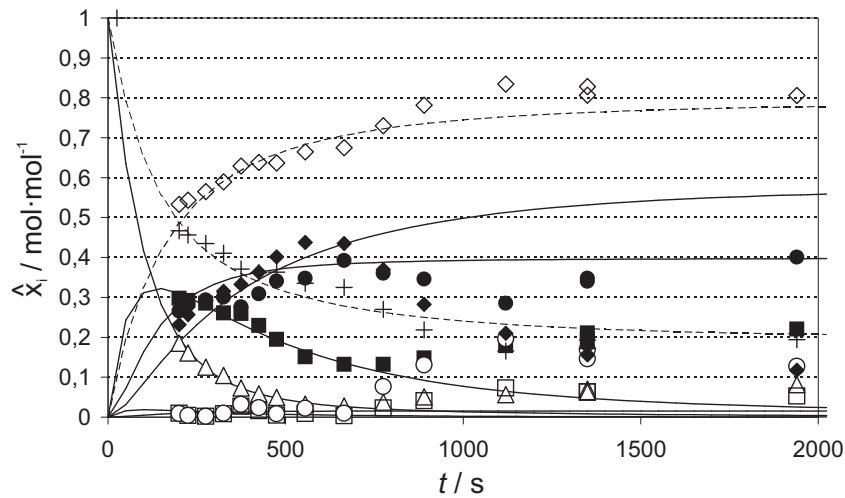


Abbildung 129: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U21 ($MV_{FA/U}$ 2, 80°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 32 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und + bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U22

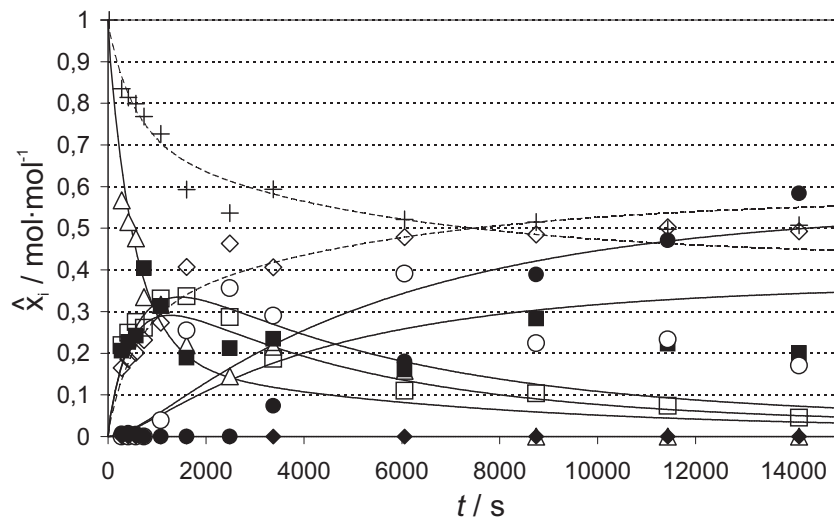


Abbildung 130: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U22 ($MV_{FA/U}$ 4, 40°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und + bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U23

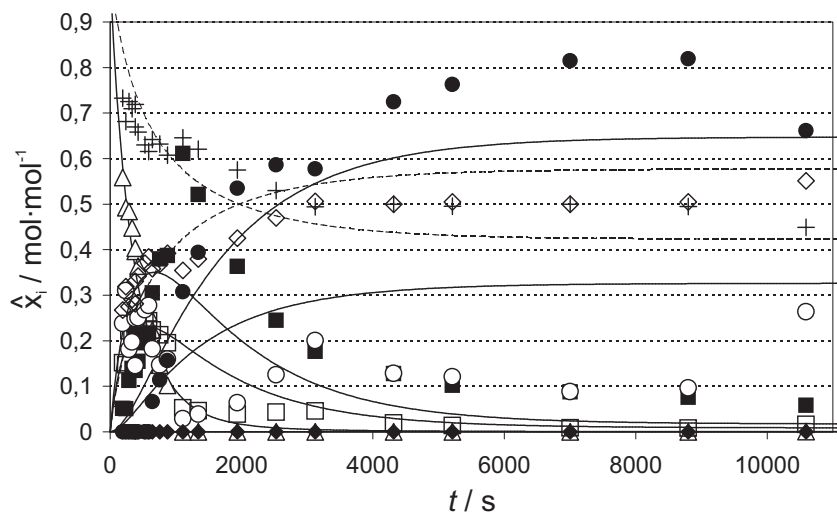


Abbildung 131: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U23 ($MV_{FA/U}$ 4, 60°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 177 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U24

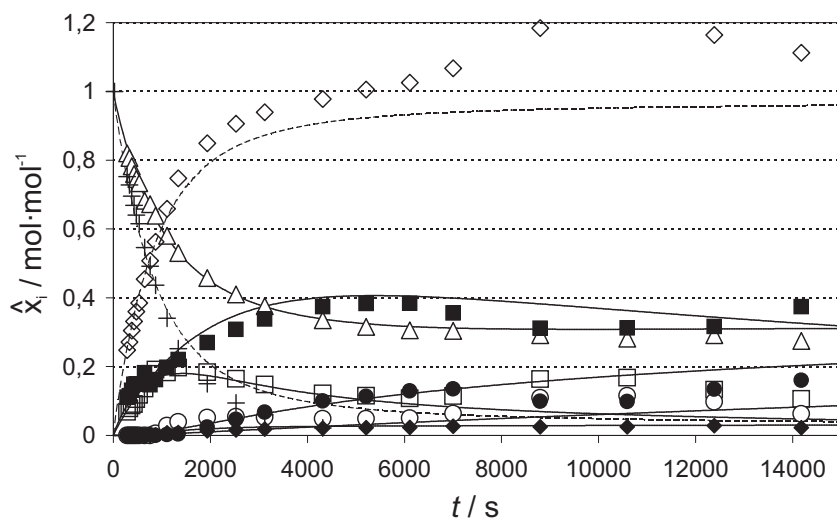


Abbildung 132: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U24 ($MV_{FA/U}$ 1, 40°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 206 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U25

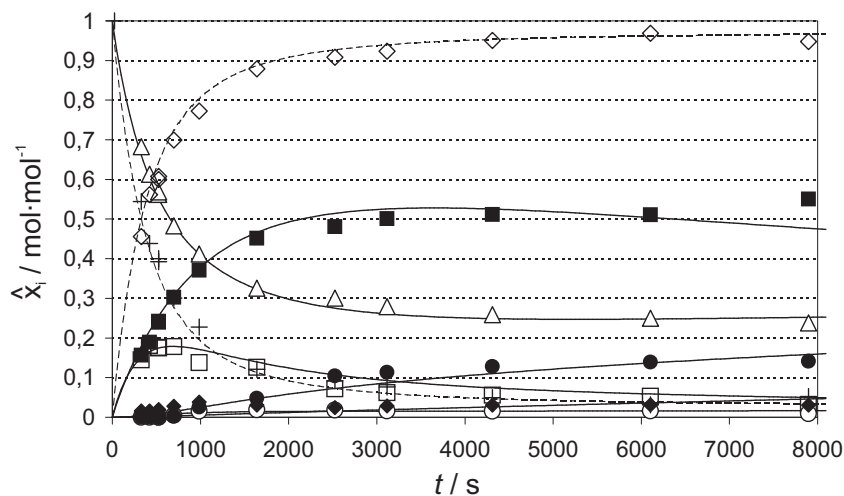


Abbildung 133: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U25 ($MV_{FA/U}$ 1, 50°C, pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 132 min. \triangle U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA (\diamond und $+$ bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U26

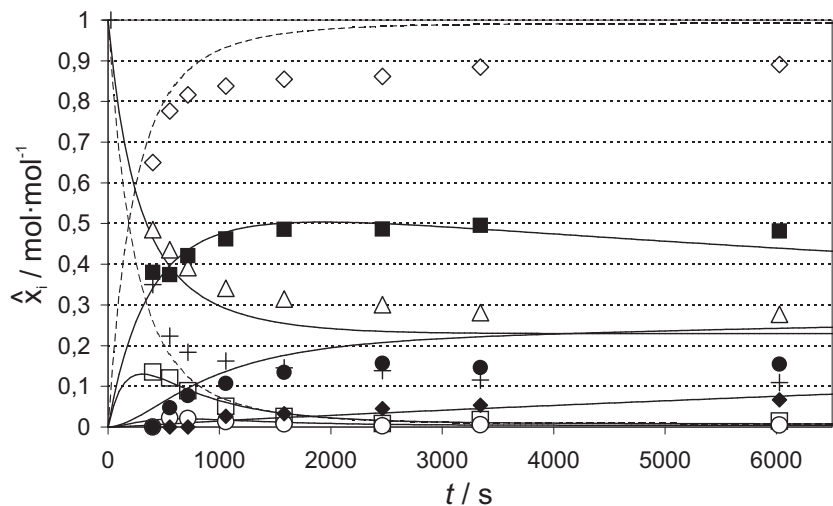


Abbildung 134: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U26 ($MV_{FA/U}$ 1, 60°C, pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 100 min. \triangle U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA (\diamond und $+$ bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U27

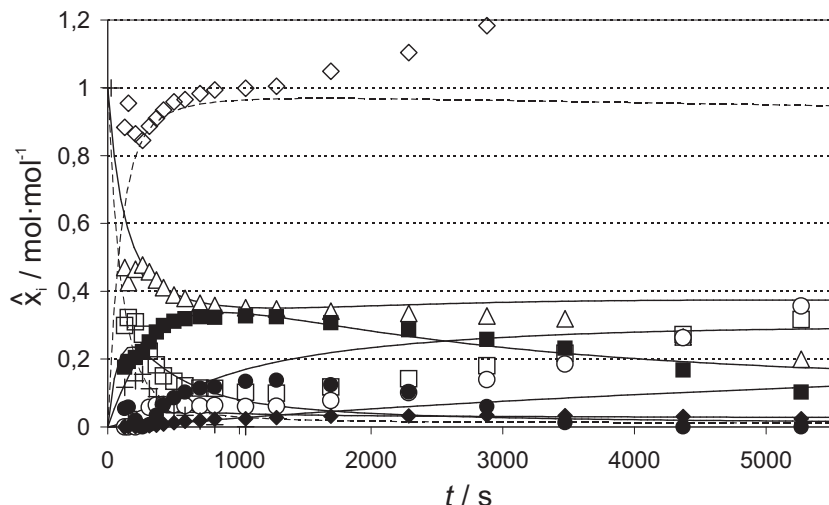


Abbildung 135: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U27 ($MV_{FA/U}$ 1, 70°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 88 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (ab 26,3 min \sim 1580 s starke Abweichungen in der FA-Bilanz aufgrund koaleszierender NH_2 -Gruppen) (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U29

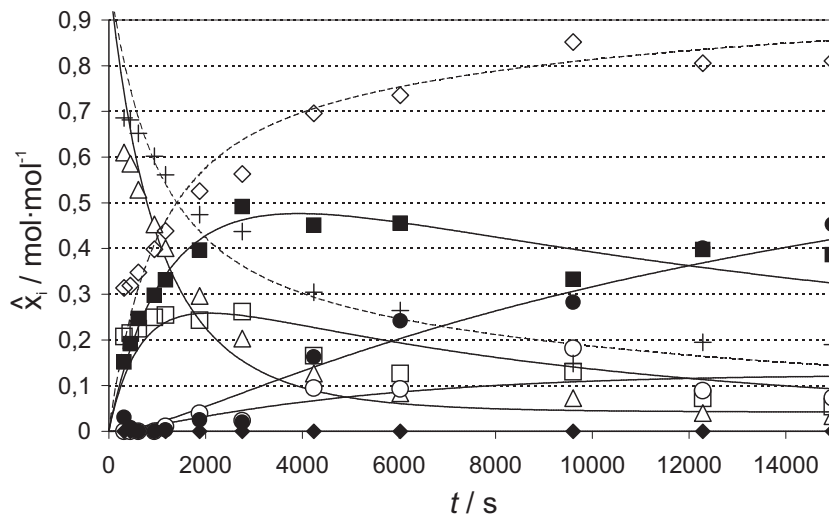


Abbildung 136: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U29 ($MV_{FA/U}$ 2, 40°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 249 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U30

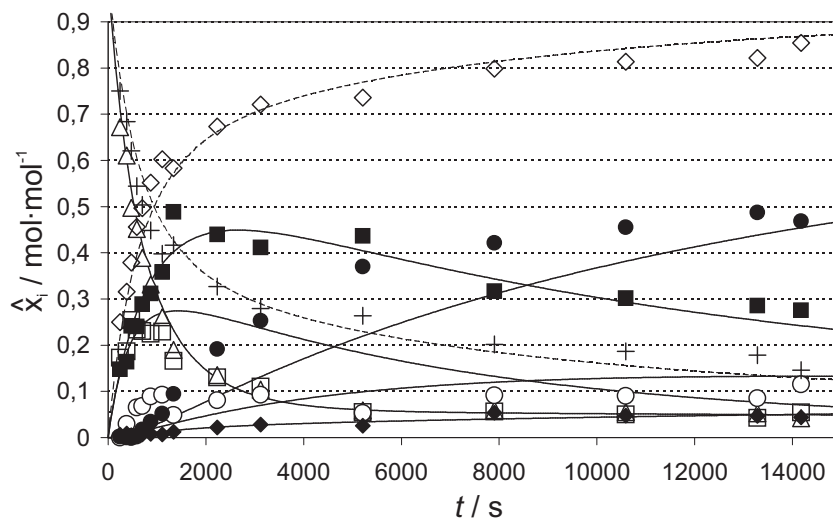


Abbildung 137: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U30 ($MV_{FA/U}$ 2, 50°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1-n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2-mn K12, \blacklozenge MDUs - K20-29, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA (\diamond und $+$ bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U31

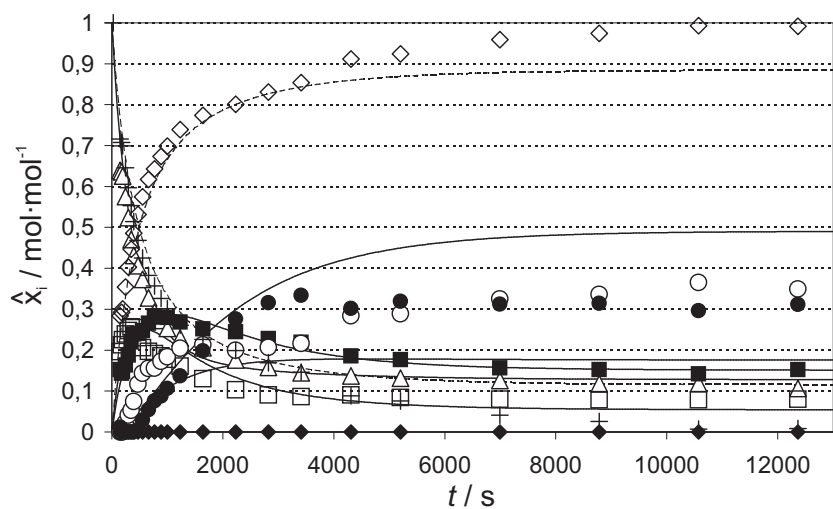


Abbildung 138: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U31 ($MV_{FA/U}$ 2, 60°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 206 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1-n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2-mn K12, \blacklozenge MDUs - K20-29, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA (\diamond und $+$ bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U33

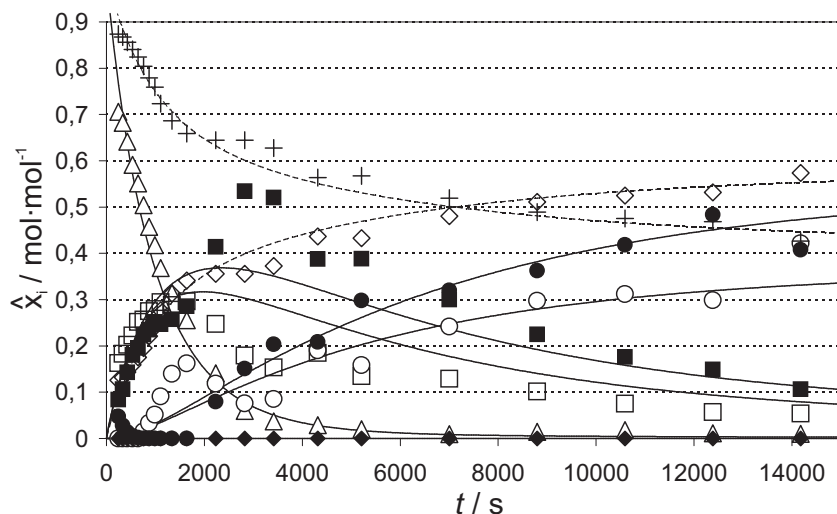


Abbildung 139: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U33 ($MV_{FA/U}$ 4, 40°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U34

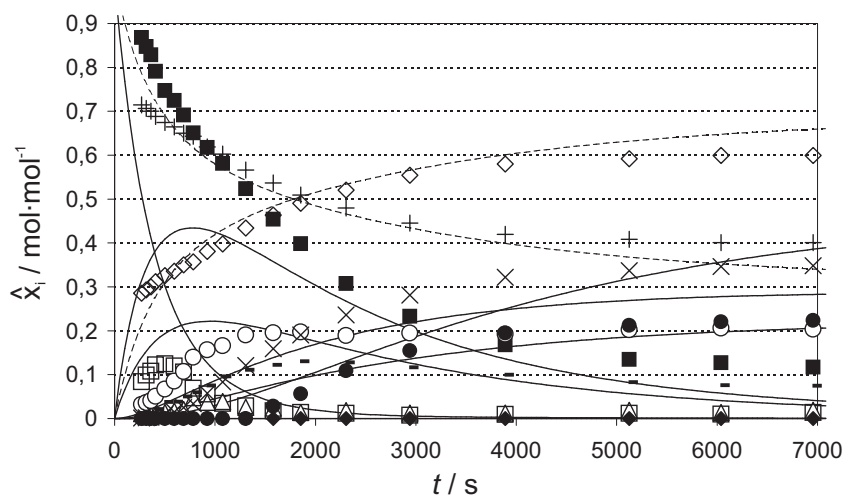


Abbildung 140: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U34 ($MV_{FA/U}$ 4, 60°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,3 g/g), Beobachtungszeitraum 116 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \times TMU - K5, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U36

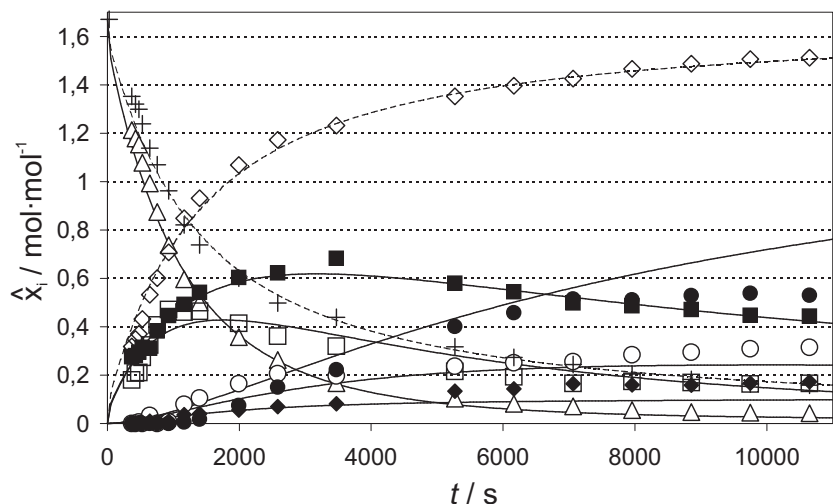


Abbildung 141: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U36 ($MV_{FA/U}$ 2, 40°C, pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 177 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1-n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U37

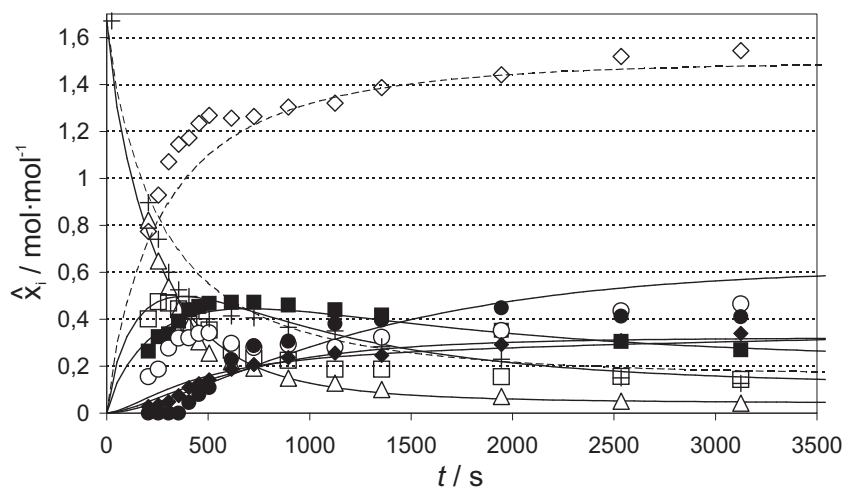


Abbildung 142: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U37 ($MV_{FA/U}$ 2, 60°C, pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 52 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1-n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U38

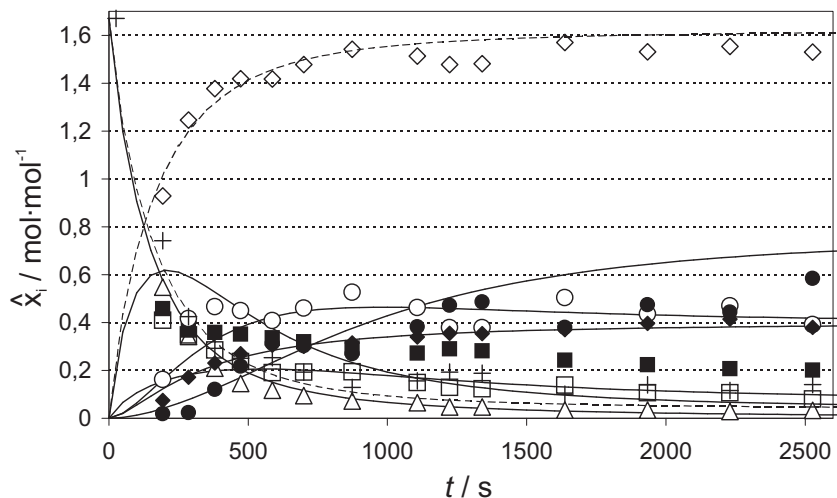


Abbildung 143: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U38 ($MV_{FA/U}$ 2, 70°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 42 min. \triangle U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U39

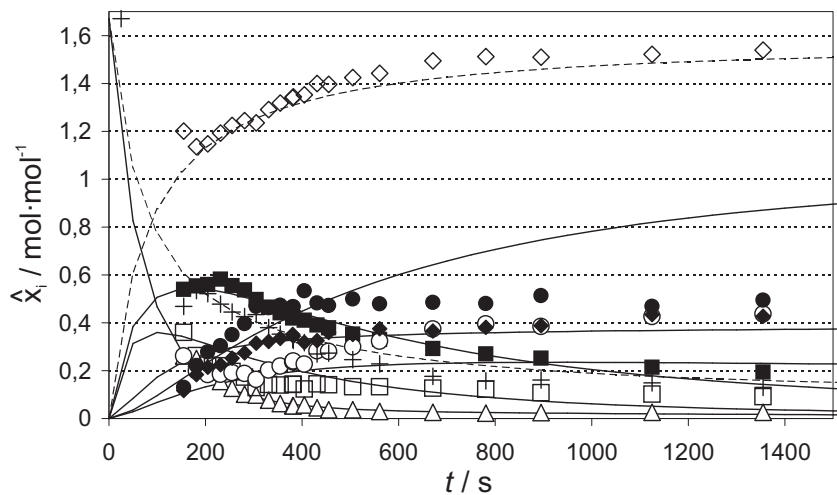


Abbildung 144: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U39 ($MV_{FA/U}$ 2, 80°C , pH 6,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 23 min. \triangle U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U40

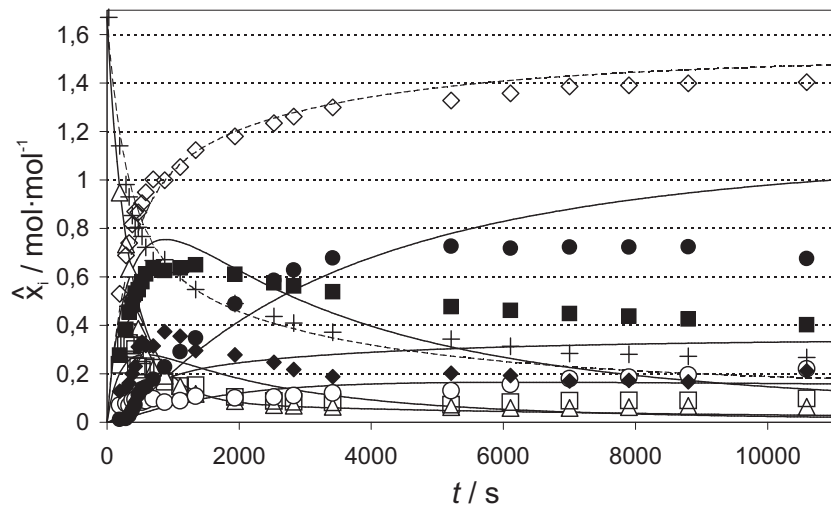


Abbildung 145: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U40 ($MV_{FA/U}$ 2, 60°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 177 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U41

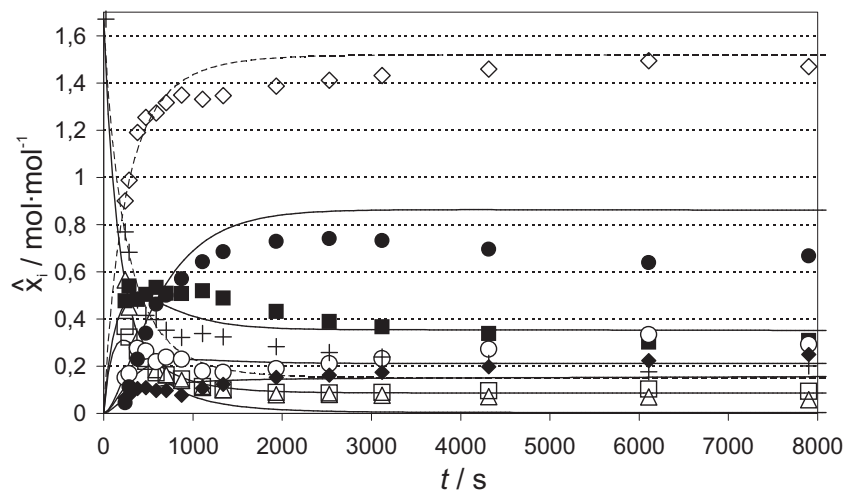


Abbildung 146: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U41 ($MV_{FA/U}$ 2, 70°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 132 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U42

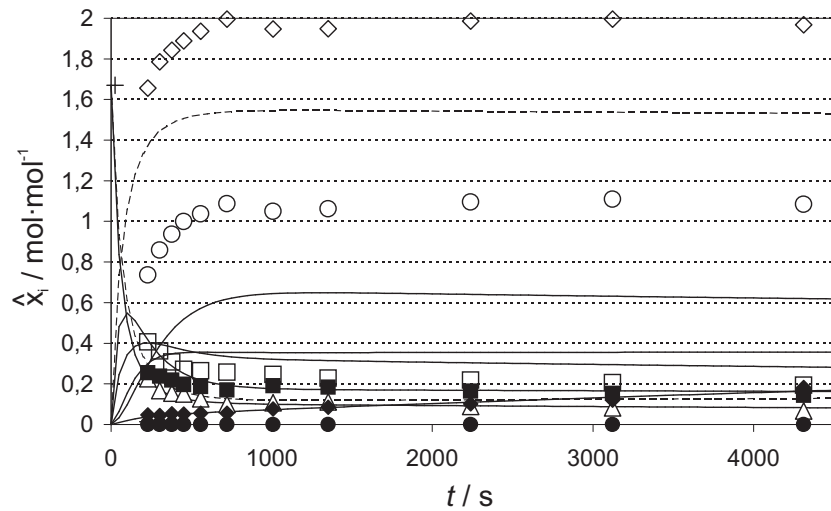


Abbildung 147: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U42 ($MV_{FA/U}$ 2, 80°C , pH 7,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 72 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \diamond MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U43

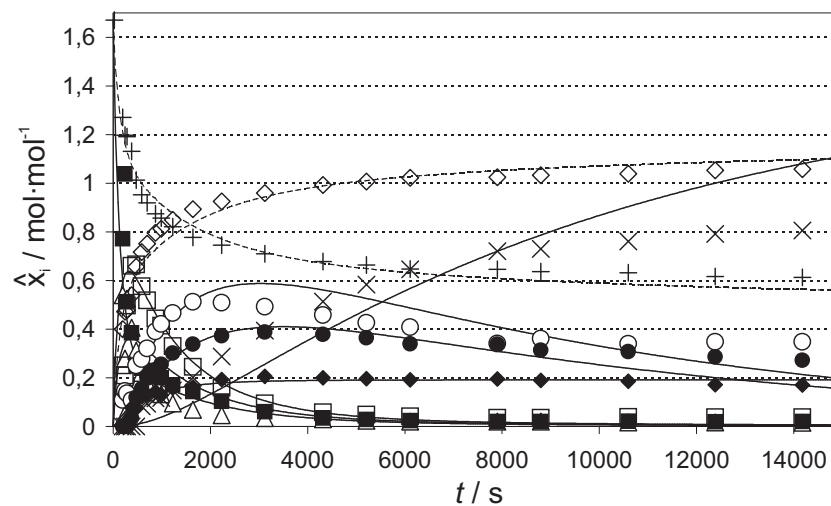


Abbildung 148: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U43 ($MV_{FA/U}$ 4, 60°C , pH 7, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 236 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2- mn K12, \diamond MDUs - K20–29, \diamond gebundener FA, + pauschaler, freier FA (\diamond und +bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U44

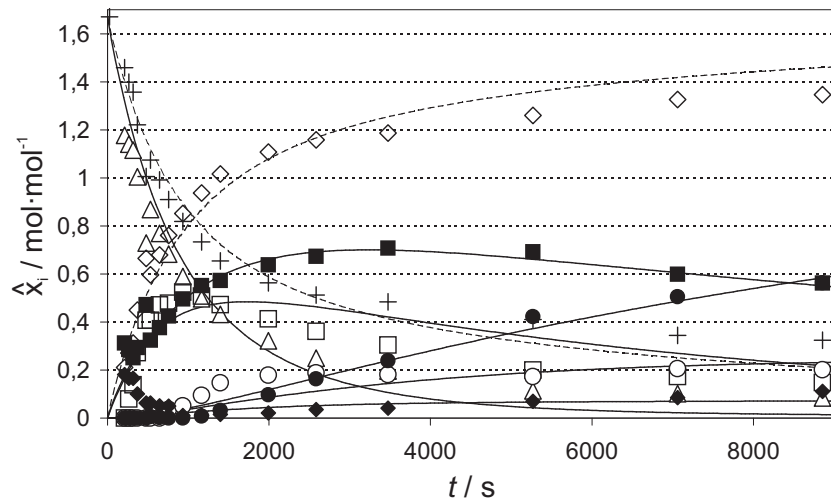


Abbildung 149: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U44 ($MV_{FA/U}$ 2, 40° C, pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 148 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1-n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2-mn K12, \blacklozenge MDUs - K20-29, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA (\diamond und $+$ bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U45

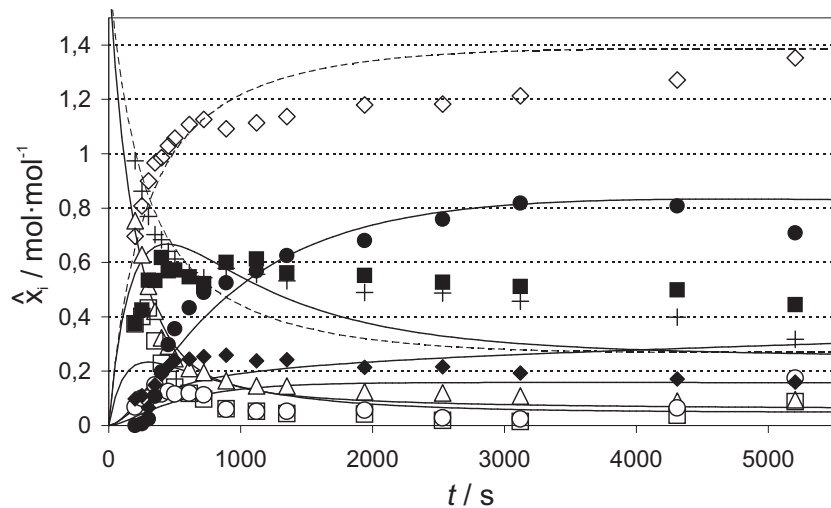


Abbildung 150: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U45 ($MV_{FA/U}$ 2, 60° C, pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 87 min. Δ U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1-n - K10, \bullet sym-DMU - K3, \circ HF2-mn K12, \blacklozenge MDUs - K20-29, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA (\diamond und $+$ bezogen auf \tilde{x}_i).

Versuch U48

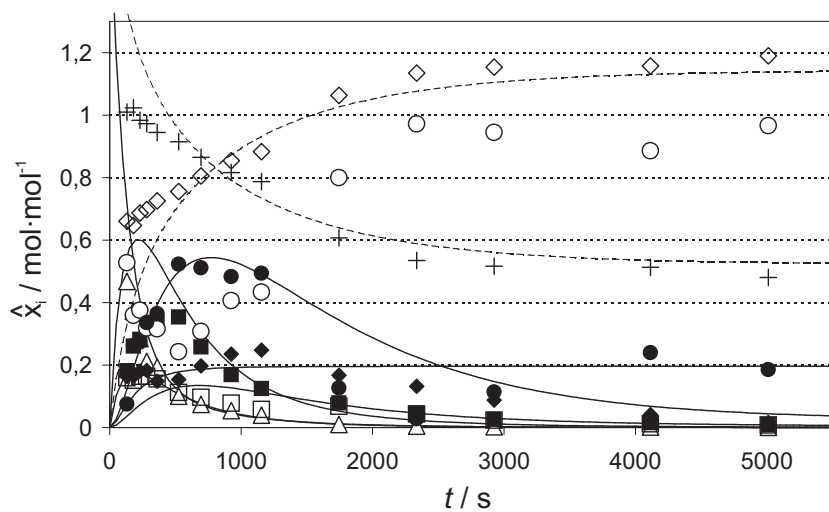


Abbildung 151: Experimentell ermittelte und simulierte quasi-Stoffmengenanteile \hat{x}_i von Versuch U48 ($MV_{FA/U}$ 4, 60°C , pH 8,0, Formaldehydkonzentration \tilde{x}_{FA}^m 0,5 g/g), Beobachtungszeitraum 84 min. \triangle U - K1, \blacksquare MMU - K2, \square HF1- n - K10, \bullet *sym*-DMU - K3, \circ HF2-*mn* K12, \blacklozenge MDUs - K20–29, \times TMU - K5, \diamond gebundener FA, $+$ pauschaler, freier FA (\diamond und $+$ bezogen auf \tilde{x}_i).

Anhang C Überblick über die vorkommenden Stoffe

Tabelle 72: Liste aller in dieser Arbeit vorkommenden Stoffe mit Namen, Stoffnummer, Abkürzung, Summenformel, Molgewicht und Strukturformel — Teil 1, Harnstoff und Methylolharnstoffe

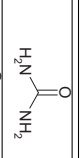
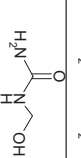
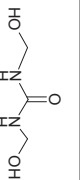
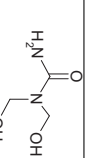
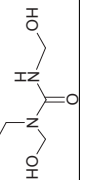
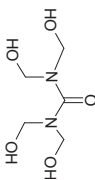
Nr. (K ⁿ)	Abkürzung	Stoffnamen	Summenformel (MW), CAS-Nr.	Strukturformel
1	U	Harnstoff, Kohlensäurediimid	CH ₄ N ₂ O (60,1), [57-13-6]	
2	MMU	Methylolharnstoff, N-Hydroxymethylharnstoff, Monomethylolharnstoff	C ₂ H ₆ N ₂ O ₂ (90,1), [1000-82-4]	
3	DMU	<i>sym</i> -Dimethylolharnstoff, 1,3-Bislydroxymethylharnstoff, N,N'-Dihydroxymethylharnstoff, 1,3-Dihydroxymethylharnstoff	C ₃ H ₈ N ₂ O ₃ (120,1), [140-95-4]	
4	<i>a</i> -DMU	<i>asym</i> -Dimethylolharnstoff, 1,1-Bislydroxymethylharnstoff, N,N'-Dihydroxymethylharnstoff, 1,1-Dihydroxymethylharnstoff	C ₃ H ₈ N ₂ O ₃ (120,1), [1448-99-3]	
5	TMU	Trimethylolharnstoff, 1,1,3-Trislydroxymethylharnstoff, N,N,N'-Trihydroxymethylharnstoff	C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₄ (150,1), [13329-70-9]	
6	-	Tetramethylolharnstoff, Tetrahydroxymethylharnstoff	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₅ (180,2), [2787-01-1]	

Tabelle 73: Liste aller in dieser Arbeit vorkommenden Stoffe mit Namen, Stoffnummer, Abkürzung, Summenformel, Molgewicht und Strukturformel — Teil 2, Hemiformale der Methylolharnstoffe (die genauen Stoffnamen und Formeln sind zu finden im Abschlussbericht des Kooperationsprojektes mit der BASF SE [168]).

Nr. (Kn)	Abkürzung	Stoffnamen	Summenformel (MW)	Strukturformel
10	HF1- n	Hemiformal des Methylolharnstoffs	$C_2H_6N_2O_2 + nCH_2O$	s. [168]
12	HF2- mn	Hemiformal des Dimethylolharnstoffs	$C_3H_8N_2O_3 + nCH_2O$	s. [168]
14	HF3- np	Hemiformal des Dimethylolharnstoffs	$C_3H_8N_2O_3 + nCH_2O$	s. [168]
16	HF4- mnp	Hemiformal des Trimethylolharnstoffs	$C_4H_{10}N_2O_4 + nCH_2O$	s. [168]

Tabelle 74: Liste aller in dieser Arbeit vorkommenden Stoffe mit Namen, Stoffnummer, Abkürzung, Summenformel, Molgewicht und Strukturformel — Teil 3, Methylendioharbstoffe I

Nr. (Kn)	Abkürzung	Stoffnamen	Summenformel (MW), CAS-Nr.	Strukturformel
20	MDU	Methylendioharbstoff, 1-Ureidomethylharnstoff	C ₃ H ₈ N ₄ O ₂ (132,1), [105214-18-4]	
21	MM-MDU	Methylol-Methylendioharbstoff, 1-Ureidomethyl-3-hydroxymethylharnstoff	C ₄ H ₁₀ N ₄ O ₃ (162,1), [38688-61-8]	
22	t-MM-MDU	t-Methylol-Methylendioharbstoff, 1-Ureidomethyl-1-hydroxymethylharnstoff	C ₄ H ₁₀ N ₄ O ₃ (162,1), [105623-77-6]	
23	s-DM-MDU	sym-Dimethylol-Methylendioharbstoff, 1-Hydroxymethyl-3-(3-hydroxymethyl-ureidomethyl)-harnstoff	C ₅ H ₁₂ N ₄ O ₄ (192,2), [35695-99-9]	
24	a-DM-MDU	asym-Dimethylol-Methylendioharbstoff, (3,3-Bis-hydroxymethyl-ureidomethyl)-harnstoff	C ₅ H ₁₂ N ₄ O ₄ (192,2)	
25	t-DM-MDU	t-Dimethylol-Methylendioharbstoff, 1-Hydroxymethyl-1-(3-hydroxymethyl-ureidomethyl)-harnstoff	C ₅ H ₁₂ N ₄ O ₄ (192,2)	

Tabelle 75: Liste aller in dieser Arbeit vorkommenden Stoffe mit Namen, Stoffnummer, Abkürzung, Summenformel, Molgewicht und Strukturformel — Teil 4, Methylendiarnstoffe II

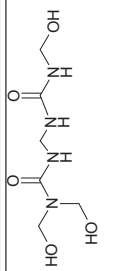
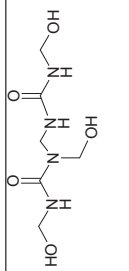
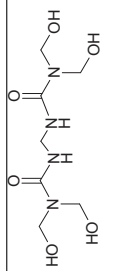
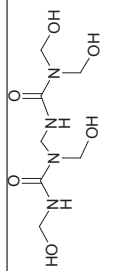
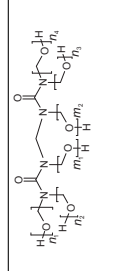
Nr. (Kn)	Abkürzung	Stoffnamen	Summenformel (MW), CAS-Nr.	Strukturformel
26	TM-MDU	Trimethylol-Methylendiarnstoff, (3,3-Bis-hydroxymethyl-ureidomethyl)-3- hydroxymethyl-harnstoff	$C_6H_{14}N_4O_5$ (222,2), [105623-78-7]	
27	<i>t</i> -TM-MDU	<i>t</i> -Trimethylol-Methylendiarnstoff, (1,3-Bis-hydroxymethyl-ureidomethyl)-3- hydroxymethyl-harnstoff	$C_6H_{14}N_4O_5$ (222,2), [105623-79-8]	
28	TTM-MDU	Tetramethylol-Methylendiarnstoff, 3-(3,3-Bis-hydroxymethyl-ureidomethyl)-1,1-bis- hydroxymethyl-harnstoff	$C_7H_{16}N_4O_6$ (252,2)	
29	<i>t</i> -TTM-MDU	<i>t</i> -Tetramethylol-Methylendiarnstoff, 3-(1,3-Bis-hydroxymethyl-ureidomethyl)-1,1-bis- hydroxymethyl-harnstoff	$C_7H_{16}N_4O_6$ (252,2)	
21–29	<i>mt,n</i> -MDU	<i>m,n</i> -Methylol-Methylen-Diarnstoff (allgemeine Formel)	$C_3H_8N_4O_2$ [CH ₂ O] _{<i>n</i>1...4} + <i>m</i> 1...2 (162,2 + (<i>m</i> 1...4 + <i>m</i> 1...2) [30,3])	

Tabelle 76: Liste aller in dieser Arbeit vorkommenden Stoffe mit Namen, Stoffnummer, Abkürzung, Summenformel, Molgewicht und Strukturformel — Teil 5, Methoxymethylendiharnstoffe (“Ether”)

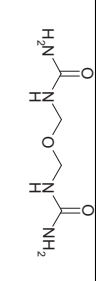
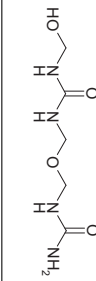
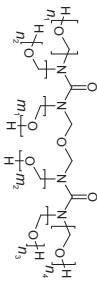
Nr. (K _n)	Abkürzung	Stoffnamen	Summenformel (MW), CAS-Nr.	Strukturformel
30	Ether	Methoxymethylen-Diharnstoff, Ureidomethoxymethyl-harnstoff	C ₄ H ₁₀ N ₄ O ₃ (162,2), [77214-83-6]	
31	MM-Ether	Methylol-Methoxymethylen-Diharnstoff, 1- Hydroxymethyl-3-ureidomethoxymethyl-harnstoff	C ₅ H ₁₂ N ₄ O ₄ (192,2), [77214-84-7]	
31–39	<i>m</i> l- <i>n</i> -Ether	<i>m</i> , <i>n</i> -Methylol-Methoxymethylen-Diharnstoff (allgemeine Formel)	C ₄ H ₁₀ N ₄ O ₃ [CH ₂ O] _{<i>m</i>1...4 + <i>m</i>2...2} (162,2 + (<i>m</i> 1...4 + <i>m</i> 2...2)[30,3]), [1910-86-7] (<i>lin.</i> Dimethylol-)	

Tabelle 77: Liste aller in dieser Arbeit vorkommenden Stoffe mit Namen, Stoffnummer, Abkürzung, Summenformel, Molgewicht und Strukturformel — Teil 6, Nebenkomponenten im System Harnstoff-Formaldehyd.

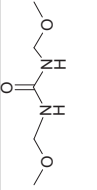

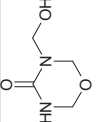
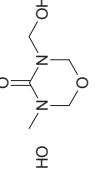
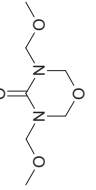
Nr. (Kn)	Abkürzung	Stoffnamen	Summenformel (MW), CAS-Nr.	Strukturformel
40	-	N,N'-Bis-methoxymethyl-urea, 1,3-Bis-methoxymethyl-urea	$C_5H_{12}N_2O_3$ (148,2), [141-07-01]	
41	Uron	Uron, 1,3,5-Oxadiazinan-4-on	$C_3H_6N_2O_2$ (102,1), [542-29-0]	
42	MM-Uron	Monomethyloluron, 3-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on	$C_4H_8N_2O_3$ (132,1), [22939-30-6]	
43	DM-Uron	N,N'-Dimethyloluron, 1,3-Dimethyloluron, 3,5-Bis-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on	$C_5H_{10}N_2O_4$ (162,2), [7327-69-7]	
44	-	N,N'-Dimethoxymethyl-Uron, 1,3-Dimethoxymethyl-Uron, 3,5-Bis-Methoxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on	$C_7H_{14}N_2O_4$ (190,2), [7388-44-5]	

Tabelle 78: Liste aller in dieser Arbeit vorkommenden Stoffe mit Namen, Stoffnummer, Abkürzung, Summenformel, Molgewicht und Strukturformel — Teil 7, Komponenten des Systems Formaldehyd-1,3-Dimethylharnstoff I.

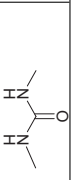
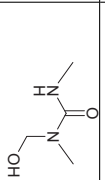
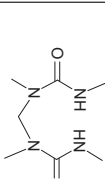
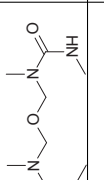
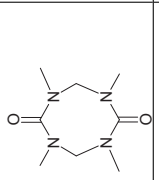
Nr. (K _n)	Abkürzung	Stoffnamen	Summenformel (MW), CAS-Nr.	Strukturformel
60	DM-U	<i>syn</i> -Dimethylharnstoff, N,N'-Dimethylharnstoff, 1,3-Dimethylharnstoff	C ₃ H ₈ N ₂ O (88,1), [96-31-1]	
61	DM-MMU	Monomethylol-Dimethylharnstoff, 1-Hydroxymethyl-1,3-dimethyl-harnstoff	C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ (118,1), [69248-20-0]	
62	DM-HM- <i>n</i>	Hemiformal des Monomethylol-Dimethylharnstoffs	C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ + <i>n</i> CH ₂ O	s. [168]
63	DM-MDU, BDMUM	1-(1,3-Dimethyl-ureidomethyl)-1,3-dimethyl- harnstoff, Bis-Dimethylureidomethan, Methylen-di-(Dimethyl)-harnstoff	C ₇ H ₁₆ N ₄ O ₂ (188,2), [60913-23-7]	
64	DM-Ether	1-(1,3-Dimethyl-ureidomethoxymethyl)-1,3- dimethyl-harnstoff, Methoxymethylen-di-(Dimethyl)-harnstoff	C ₈ H ₁₈ N ₄ O ₃ (218,3)	
65	-	Tetramethyltetrahydro-tetrazocin-dion	C ₈ H ₁₆ N ₄ O ₂ (200,2), [101074-13-9]	

Tabelle 79: Liste aller in dieser Arbeit vorkommenden Stoffe mit Namen, Stoffnummer, Abkürzung, Summenformel, Molgewicht und Strukturformel — Teil 8, Komponenten des Systems Formaldehyd-1,3-Dimethylharnstoff II.

Nr. (K _n)	Abkürzung	Stoffnamen	Summenformel (MW), CAS-Nr.	Strukturformel
66	DM-Uron	Dimethyl-Uron, 3,5-Dimethyl-[1,3,5]-oxadiazinan-4-on	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ (130,2), [16824-34-3]	
67	Triazinan	1,3,5-Trimethyl-[1,3,5]-Triazinan-2-on	C ₆ H ₁₃ N ₃ O (143,2), [18213-80-4]	
68	-	1-Methoxymethyl-1,3-Dimethylharnstoff	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ (132,2), [21115-51-5]	
69	-	1-Methoxymethyl-3-(3-Methoxymethyl)-1,3-Dimethylureidomethoxymethyl)-1,3-Dimethylharnstoff	C ₁₂ H ₂₆ N ₄ O ₅ (306,4)	
70	-	Dimethylol-Dimethylharnstoff, 1,3-Dihydroxymethyl-1,3-dimethyl-harnstoff	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₃ (148,16)	

Tabelle 80: Liste aller in dieser Arbeit vorkommenden Stoffe mit Namen, Stoffnummer, Abkürzung, Summenformel, Molgewicht und Strukturformel — Teil 9, Komponenten des Systems Formaldehyd–Wasser–Methanol.







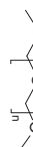

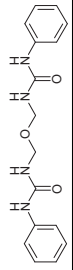
Nr. (K n)	Abkürzung	Stoffnamen	Summenformel (MW), CAS-Nr.	Strukturformel
80	FA	Formaldehyd, Methanal	CH_2O (30,03), [50-00-0]	
81	MG ₁	Methylenglykol, Methandiol	CH_4O_2 (48,04), [463-57-0]	
82	MG ₂	Dimethylenglykol, Hydroxymethoxy-methanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$ (78,07), [4407-89-0]	
83	MG ₃	Trimethylenglykol, Hydroxymethoxymethoxy-methanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4$ (78,07), [3754-41-4]	
84–90	MG _{4...10}	<i>n</i> -Methylenglykol (s. auch Abb. 9)	$\text{CH}_4\text{O}_2[\text{CH}_2\text{O}]_n$ (48,04 + <i>n</i> [30,03])	 <i>n</i> = 3...9
91–100	HF _{1...10}	<i>n</i> -Methoxymethylenglykol, Methoxy- <i>n</i> -[methoxy]-methylenglykol, "Halbacetale", "Hemiformale"	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2[\text{CH}_2\text{O}]_n$ (62,07 + <i>n</i> [30,03])	 <i>n</i> = 0...9
120–129	VA _{1...10}	Methoxy- <i>n</i> -[methoxy]methoxy-methan, "Vollacetale"	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2[\text{CH}_2\text{O}]_n$ (76,1 + <i>n</i> [30,03])	 <i>n</i> = 0...9

Tabelle 81: Liste aller in dieser Arbeit vorkommenden Stoffe mit Namen, Stoffnummer, Abkürzung, Summenformel, Molgewicht und Strukturformel — Teil 10, Sonstige Komponenten I.

Nr. (K_n)	Abkürzung	Stoffnamen	Summenformel (MW), CAS-Nr.	Strukturformel
101	W	Wasser	H ₂ O (18,02), [7732-18-5]	-
102	AS	Ameisensäure, Methansäure	CH ₂ O ₂ (46,03), [64-18-6]	
103	MF	Methylformiat	C ₂ H ₄ O ₂ (60,05), [107-31-3]	
104	-	Methylamin	CH ₅ N (31,06), [74-89-5]	-
105	-	Urotropin, Hexamethylenetetramin	C ₆ H ₁₂ N ₄ (140,2), [100-97-0]	
106	-	Biuret, Carbamoyl-Harnstoff, μ-Imido-dikohlensäure-diamid	C ₂ H ₅ N ₃ O ₂ (103,8), [108-19-0]	
107	-	Melamin, 2,4,6-Triamino-1,3,5-Triazine	C ₃ H ₆ N ₆ (126,1), [108-78-1]	
108	-	2-Imidazolidon	C ₃ H ₆ N ₂ O (86,09), [120-93-4]	
109	-	N-Methyl-Harnstoff	C ₂ H ₆ N ₂ O (74,08), [598-50-5]	
110	-	N-Phenyl-Harnstoff	C ₇ H ₈ N ₂ O (136,2), [64-10-8]	

Tabelle 82: Liste aller in dieser Arbeit vorkommenden Stoffe mit Namen, Stoffnummer, Abkürzung, Summenformel, Molgewicht und Strukturformel — Teil 11, Sonstige Komponenten II.

Nr. (Kn)	Abkürzung	Stoffnamen	Summenformel (MW), CAS-Nr.	Strukturformel
111	MeOH	Methanol	CH ₄ O (32,04), [67-56-1]	-
112	-	Trioxan	C ₃ H ₆ O ₃ (90,08), [110-88-3]	
113	-	<i>o</i> -Toluidin 2-Methylanilin	C ₇ H ₉ N (107,16), [95-53-4]	
114	DSS	3-(Trimethylsilyl)-propansulfonsäure, Natriumsalz 2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonsäure, Natriumsalz	[C ₆ H ₁₆ O ₃ SSi] ⁻ Na ⁺ (218,3), [2039-96-5]	
115	-	Dimedon, 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion	C ₈ H ₁₂ O ₂ (140,18), [126-81-8]	
116	-	5,5,5',5'-tetramethyl-2,2'-methanediyl-bis- cyclohexan-1,3-dione	C ₁₇ H ₂₄ O ₄ (292,38), [2181-22-8]	
117	-	Bis-(Chloromethyl)-Ether	C ₂ H ₄ OCl ₂ (114,96), [542-88-1]	
118	-	N ⁺ ,N ⁺ ,-Diphenyl-N,N ⁺ -(2-Oxapropandiyl)- Diharnstoff Bis-[(N ⁺ -Phenylureido)-Methyl]-Ether	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₃ (314,35), [42728-73-4]	

Literaturverzeichnis

- [1] S. AKOKA, L. BARANTIN, M. TRIERWEILER. Concentration Measurement by Proton NMR Using the ERETIC Method. *Analytical Chemistry* **71** (1999) 2554–2557.
- [2] K. ALBERT. On-Line LC-NMR and Related Techniques. Wiley & Sons, Chichester, 1. Auflage (2002).
- [3] J. ALDRICH. R.A. Fisher and the making of maximum likelihood 1912-1922. *Statistical Science* **12** (1997) 162–176.
- [4] W. L. F. ARMAREGO. Purification of laboratory chemicals. Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 5. Auflage (2003).
- [5] P. W. ATKINS. Physikalische Chemie. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1. Auflage (1990).
- [6] BASF. Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen. *DE235421* .
- [7] M. T. BEACHEM, P. D. SCHICKEDANZ, J. C. OPPELT, D. V. MAIER, F. M. COWEN. Urea-Formaldehyde Condensation Products. 1. Urons. *Journal of Organic Chemistry* **28** (1963) 1876.
- [8] H. J. BECHER. Infrarotspektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd, II. Methylol- und Methylolmethylenharnstoffe. *Chemische Berichte* **89** (1956) 1951.
- [9] H. J. BECHER, F. GRIFFEL. Über die Konstitution der durch alkalische oder thermische Kondensation von Dimethylolharnstoff entstehenden Produkte. Infrarotspektren einiger Verbindungen vom Urontyp. *Chemische Berichte - Recueil* **91** (1958) 2032–2039.
- [10] E. D. BECKER. High Resolution NMR. Academic Press Inc., New York, 2. Auflage (1980).
- [11] J. BELL, W. A. GILLESPIE, D. B. TAYLOR. The bearing of the dissociation constant of urea on its constitution. *Transactions of the Faraday Society* **39** (1943) 137.
- [12] A. BERGE, M. LIEN, B. MELLEGAARD, J. UGELSTAD. Amino-Formaldehyde Resins - Analysis by Application of a Mannich Type Reaction. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **46** (1975) 171–186.

- [13] S. BERGER, S. BRAUN, H. O. KALINOWSKI. ^{15}N -Spektroskopie, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Band 2. Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1. Auflage (1992).
- [14] L. BETTELHEIM, J. CEDWALL. Undersökning över karbamid-formaldehydkondensationens reaktionskinetik. *Svensk kemisk tidskrift* **60** (1948) 208–214. ISSN 0371-0742.
- [15] BFA. Formaldehyd - Gefährlicher als bisher angenommen? Stellungnahme vom 29. November 2004. *Technischer Bericht*, Bundesinstitut für Risikobewertung (2004).
- [16] I. BILLAULT, R. ROBINS, S. AKOKA. Determination of deuterium isotope ratios by quantitative H-2 NMR spectroscopy: The ERETIC method as a generic reference signal. *Analytical Chemistry* **74** (2002) 5902–5906.
- [17] F. BLICKE. The Mannich-Reaction. *Organic Reactions* **1** (1942) 303–341.
- [18] L. BRAUNSCHWEILER, R. ERNST. Coherence transfer by isotropic mixing: Application to proton correlation spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance* **53** (1983) 521–528.
- [19] R. BRÜCKNER. Reaktionsmechanismen. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin, 2. Auflage (2003).
- [20] A. J. J. DE BREET, W. DANKELMAN, W. G. B. HUYSMANS, J. DE WIT. C-13-NMR Analysis of Formaldehyde Resins. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **62** (1977) 7–31.
- [21] J. BUDDRUS, H. BAUER. Direct Identification of the Carbon Skeleton of Organic Compounds using Double Quantum Coherence ^{13}C -NMR Spectroscopy. The INADEQUATE Pulse Sequence. *Angewandte Chemie International Edition* **26** (1987) 625–642.
- [22] S. CANNIZZARO. Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol. *Liebigs Annalen* **88** (1853) 129–130.
- [23] L. M. CARVALHO, M. R. COSTA, C. A. COSTA. A very simple empirical kinetic Model of the Acid-Catalyzed Cure of Urea-Formaldehyde Resins. *Journal of Applied Polymer Science* **102** (2006) 5977–5987.
- [24] H. CHERNOFF, E. L. LEHMANN. The use of maximum likelihood estimates in Chi-square tests for goodness-of-fit. *The Annals of Mathematical Statistics* **25** (1954) 579–586.
- [25] M. CHERUBIM. Zur Hydrolyse und Formaldehydabspaltung aus Holzspanplatten. *Holz als Roh- und Werkstoff* **34** (1976) 449–452.
- [26] M. CHIAVARINI, R. BIGATTO, N. CONTI. Synthesis of Urea-Formaldehyde Resins - NMR-Studies on Reaction-Mechanisms. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **70** (1978) 49–58.

- [27] M. CHIAVARINI, N. DELFANTI, R. BIGATTO. Compositive Characterization of Urea-Formaldehyde Adhesives by NMR-Spectroscopy. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **46** (1975) 151–162.
- [28] P. CHRISTJANSON, T. PEHK, K. SIIMER. Hydroxymethylation and polycondensation reactions in urea-formaldehyde resin synthesis. *Journal of Applied Polymer Science* **100** (2006) 1673–1680.
- [29] I. S. CHUANG, B. L. HAWKINS, G. E. MACIEL, G. E. MYERS. N-15 Nuclear Magnetic Resonance of Cured Urea Formaldehyde Resins Using Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *Macromolecules* **18** (1985) 1482–1485.
- [30] I. S. CHUANG, G. E. MACIEL. C-13 CP/MAS NMR-Study of the Structural Dependence of Urea Formaldehyde Resins on Formaldehyde-to-Urea Molar Ratios at Different Urea Concentrations and pH-Messung Values. *Macromolecules* **25** (1992) 3204–3226.
- [31] T. D. CLARIDGE. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. Elsevier Ltd., Oxford, 1 Auflage (1999).
- [32] D. H. CLEMENS, W. D. EMMONS. Reactions of N-Alkylazomethines and Enamines with Isocyanates and Isothiocyanates. *The Journal of Organic Chemistry* **26** (1961) 767.
- [33] G. A. CROWE, C. C. LYNCH. Urea-Formaldehyde Kinetic Studies. *Journal of the American Chemical Society* **70** (1948) 3795–3797.
- [34] G. A. CROWE, C. C. LYNCH. Polarographic Urea Formaldehyde Kinetic Studies. *Journal of the American Chemical Society* **71** (1949) 3731–3733.
- [35] W. DANKELMAN, J. M. H. DAEMEN, A. J. J. DE BREET, J. L. MULDER, W. G. B. HUYSMANS, J. DE WIT. Modern Methods for Analysis of Urea Formaldehyde Resins. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **54** (1976) 187–201.
- [36] C. L. DELIGNY, P. F. M. LUYKX, M. REHBACH, A. A. WIENEKE. The pH of Some Standard Solutions in Methanol and Methanol-Water Mixtures at 25 Degrees 1: Theoretical Part. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **79** (1960) 699–712.
- [37] C. L. DELIGNY, P. F. M. LUYKX, M. REHBACH, A. A. WIENEKE. The pH of Some Standard Solutions in Methanol and Methanol-Water Mixtures at 25 Degrees 2: Experimental Part. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **79** (1960) 713–726.
- [38] C. L. DELIGNY, M. REHBACH. The Liquid-Junction Potentials between some Buffer Solutions in Methanol and Methanol-Water Mixtures and a Saturated KCl Solution in Water at 25° C. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **79** (1960) 727–730.

- [39] A. DESPRES, A. PIZZI, H. PASCH, A. KANDELBAUER. Comparative ^{13}C -NMR and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight analyses of species variation and structure maintenance during melamine-urea-formaldehyde resin preparation. *Journal of Applied Polymer Science* **106** (2007) 1106–1128.
- [40] E. DIXON. XXVIII. Interaction of Formaldehyde and Carbamide. *Journal of the Chemical Society* **113** (1918) 238.
- [41] L. H. DONNALLY. Rate of Dissociation of Monomethylolurea in Hydrochloric Acid Solutions. *Journal of Physical and Colloid Chemistry* **54** (1950) 741–743.
- [42] H. C. DORN. Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance. Wiley & Sons, Chichester, UK (1996).
- [43] C. DUCLAIROIR, J. C. BRIAL. Analysis of Urea-Formol Polycondensates by Nuclear Magnetic-Resonance. *Journal of Applied Polymer Science* **20** (1976) 1371–1388.
- [44] M. DUNKY, P. NIEMZ. Holzwerkstoffe und Leime. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2002).
- [45] A. S. DUNN. The Urea-Formaldehyde Polycondensation: 1. Kinetics of the Hydrolysis of Methoxymethylurea. *Journal of the Chemical Society* 1446–1451.
- [46] J. EBDON, P. E. HEATON, T. N. HUCKERBY, W. T. S. O’ROURKE, J. PARKIN. Characterization of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde adducts and resins by ^{15}N NMR Spectroscopy. *Polymer* **25** (1984) 821.
- [47] J. EBDON, B. J. HUNT, W. T. S. O’ROURKE, J. PARKIN. Characterisation of some Melamine-Formaldehyde Condensates and some Cured Resins by ^1H , ^{13}C and ^{15}N NMR Spectroscopy. *British Polymer Journal* **20** (1988) 327–334.
- [48] J. R. EBDON, P. E. HEATON. Characterization of Urea-Formaldehyde Adducts and Resins by $\text{C-}^{13}\text{Nmr}$ Spectroscopy. *Polymer* **18** (1977) 971–974.
- [49] J. R. EBDON, B. J. HUNT, W. T. S. O’ROURKE. Characterisation of separated Melamine-Formaldehyde Adducts (Methylolmelamines) and Adduct Mixtures by HPLC and by NMR and UV Spectroscopy. *British Polymer Journal* **19** (1987) 197–203.
- [50] T. EBISUNO, M. TAKIMOTO, M. TAKAHASHI, R. SHIBA. The Preparation and the Structure of Bis(1,3-dimethylureido)methane. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **61** (1988) 4441–4442.
- [51] C. D. EGGINTON, C. P. VALE. Structure and Properties of Some Urons and Thiourons. *Textile Research Journal* **39** (1969) 140.
- [52] A. EINHORN. Über die N-Methylolverbindungen der Säureamide. *Annalen Der Chemie* **361** (1908) 113–165.

- [53] A. EINHORN, A. HAMBURGER. Die Methylolverbindungen des Harnstoffs. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **41** (1908) 24–28.
- [54] A. A. EISENBRAUN, D. S. SHRIVER, C. R. WALTER. Synthesis of 3,5-Disubstituted Tetrahydro-4h-1,3,5-Oxadiazin-4-Ones. *Journal of Organic Chemistry* **29** (1964) 2777.
- [55] R. A. FISHER. Theory of statistical estimation. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **22** (1925) 700–725.
- [56] R. FREEMAN, H. D. W. HILL. High-Resolution Studies of Nuclear Spin-Lattice relaxation. *Journal of Chemical Physics* **51** (1969) 3140–3143.
- [57] H. GALSTER. pH-Messung. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1. Auflage (1990).
- [58] B. R. GLUTZ, H. ZOLLINGER. Allgemeine Säure-Basen-Katalyse der Monomethylolo-Bildung aus Harnstoff und Formaldehyd in Wasser. *Helvetica Chimica Acta* **52** (1969) 1976–1984.
- [59] C. GOLDSCHMIDT. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **29** (1896) 2438–2439.
- [60] L. GRABOW. Entwicklung und Test eines Programms zur quantitativen Auswertung von NMR-Spektren. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik (2001).
- [61] T. GRÜTZNER. Entwicklung eines destillationsbasierten Verfahrens zur Herstellung von Trioxan. Dissertation, Universität Stuttgart (2007).
- [62] I. HAHNENSTEIN, M. ALBERT, H. HASSE, C. G. KREITER, G. MAURER. NMR Spectroscopic and Densimetric Study of Reaction-Kinetics of Formaldehyde Polymer Formation in Water, Deuterium-Oxide, and Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **34** (1995) 440–450.
- [63] I. HAHNENSTEIN, H. HASSE, C. G. KREITER, G. MAURER. H-1-NMR and C-13-NMR Spectroscopic Study of Chemical-Equilibria in Solutions of Formaldehyde in Water, Deuterium-Oxide, and Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **33** (1994) 1022–1029.
- [64] L. HALASZ, J. V. ALPHEN, O. VORSTER, A. PIZZI. A Rheological Study of the Gelling of UF Polycondensates. *Journal of Applied Polymer Science* **75** (2000) 1296–1302.
- [65] HAMADA. UF Resins III - On the Decomposition of Methylendiurea under acidic conditions and normal temperatures. *Kogyo Kagaku Zasshi* **9** (1952) 634. ISSN 0368-5462.
- [66] HAMADA. Condensation reaction between equal quantities of DMU and urea in acidic solutions at normal temperatures. *Kogyo Kagaku Zasshi* **12** (1955) 966. ISSN 0368-5462.

- [67] R. K. HARRIS, E. D. BECKER, S. M. CABRAL DE MENEZES, R. GOODFELLOW, P. GRANGER. NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry* **73** (2001) 1795–1818.
- [68] R. K. HARRIS, E. D. BECKER, S. M. CABRAL DE MENEZES, P. GRANGER, R. E. HOFFMAN, K. W. ZILM. Further conventions for NMR shielding and chemical shifts: (IUPAC recommendations 2008). *Pure and Applied Chemistry* **80** (2008) 59–84.
- [69] V. HORN, G. BENNDORF, K. P. RÄDLER. Strukturgruppenanalyse von Harnstoff-Formaldehyd-Leimen. *Plaste und Kautschuk* **25** (1978) 570.
- [70] A. ILICETO. Equilibri tra urea e formaldeide in soluzione acquosa. *Annali di Chimica* **43** (1953) 625.
- [71] K. ITO, H. OBA, M. SEKIYA. Studies on Leuckart-Wallach Reaction Paths. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **49** (1976) 2485–2490.
- [72] J. DE JONG. Note on the reaction of urea and formaldehyde. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **69** (1950) 1566.
- [73] J. DE JONG, J. DE JONGE. The reaction between urea and formaldehyde in concentrated solutions. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **71** (1952) 890–898.
- [74] J. DE JONG, J. DE JONGE. The reaction of urea with formaldehyde. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **71** (1952) 643–660.
- [75] J. DE JONG, J. DE JONGE. The chemical composition of some condensates of urea and formaldehyde. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **72** (1953) 1027–1036.
- [76] J. DE JONG, J. DE JONGE. Kinetics of the formation of methylene linkages in solutions of urea and formaldehyde. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **72** (1953) 139–156.
- [77] J. DE JONG, J. DE JONGE. The reaction of methylene diurea with formaldehyde. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **72** (1953) 213–217.
- [78] J. DE JONG, J. DE JONGE, H. A. K. EDEN. The formation and decomposition of dimethylolurea. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **71** (1952) 661–667.
- [79] J. DE JONG, J. DE JONGE, H. A. K. EDEN. The formation of trimethylol urea. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **72** (1953) 88–90.

- [80] H. KADOWAKI. New compounds of urea-formaldehyde condensation products. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **11** (1936) 248–261.
- [81] S. M. KAMBANIS, R. C. VASISHTH. NMR Studies of Urea-Formaldehyde Resins. *Journal of Applied Polymer Science* **15** (1971) 1911–1919.
- [82] C. KING. Cyclopolymerization of Aliphatic 1,2-Diisocyanates. *Journal of the American Chemical Society* **86** (1964) 437–440.
- [83] V. KNJASEV. persönliche Kommunikation (2005).
- [84] K. KRAKOWIAK, P. IDOWSKI, B. KOTELKO. Synthesis of Heterocyclic-Systems by Condensing Bis(Chloromethyl) Ether with Aliphatic Diamines. *Polish Journal of Chemistry* **58** (1984) 251–257.
- [85] K. KRAKOWIAK, B. KOTELKO. Synthesis of Derivatives of Perhydro-1,4,6-Oxadiazonine. *Polish Journal of Chemistry* **57** (1983) 597–601.
- [86] A. KUMAR, A. SOOD. Modeling of Polymerization of Urea and Formaldehyde Using Functional-Group Approach. *Journal of Applied Polymer Science* **40** (1990) 1473–1486.
- [87] K. KUMLIN, R. SIMONSON. Urea-Formaldehyde Resins 1: Separation of Low-Molecular Weight Components in Urea-Formaldehyde Resins by Means of Liquid-Chromatography. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **68** (1978) 175–184.
- [88] K. KUMLIN, R. SIMONSON. Urea-Formaldehyde Resins 2: Formation of N,N-Dimethylolurea and Trimethylolurea in Urea-Formaldehyde Mixtures. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **72** (1978) 67–74.
- [89] K. KUMLIN, R. SIMONSON. Urea-Formaldehyde Resins 3: Formation and Reactions of Monourea Methylol Compounds During Resin Preparation. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **86** (1980) 143–156.
- [90] K. KUMLIN, R. SIMONSON. Urea-Formaldehyde Resins 4: Formation of Condensation Products During Resin Preparation. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **93** (1981) 27–42.
- [91] R. KVETON. Reaktion von Amidien mit Formaldehyd: IX. Kinetik der Monohydroxymethylharnstoffkondensation. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **21** (1956) 593–606.
- [92] R. KVETON. Reaktionen der Amide mit Formaldehyd: X. Der Einfluss der Metallkationen auf die Bildungsgeschwindigkeit des Monomethylolharnstoffs. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **22** (1957) 1257–1265.
- [93] R. KVETON. Reaktion der Amide mit Formaldehyd XI. Bemerkungen zur Bestimmung des in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten gebundenen Formaldehyds. *Collection of Czechoslovak chemical communications* **24** (1959) 2068.

- [94] R. KVETON. Reaktionen Von Amidn Mit Formaldehyd: XII. Verlauf und die Kinetik der Reaktionen zwischen Äthylharnstoff und Formaldehyd. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **31** (1966) 2701.
- [95] R. KVETON, F. HANOUSEK. Reakce Amidu S Formaldehydem: VI. Nerozpustne Produkty Kondensace Mocoviny S Formaldehydem Vznikajici V Kyselem Prostredi. *Chemické Listy* **48** (1954) 1537–1542.
- [96] LAHT. 13-C NMR Spektroskopie von Derivaten von Tetrahydro-1,3,5- Triazin-2-on. *Proceedings of the Academy of sciences of the Estonian SSR. Chemistry* **36** (1986) 119–127.
- [97] N. LANDQVIST. On the Reaction between Urea and Formaldehyde in Neutral and Alkaline Solutions: 1. Experimental Studies of the Rates of the Equimolecular Reaction. *Acta Chemica Scandinavica* **9** (1955) 1127–1142.
- [98] N. LANDQVIST. On the Reaction between Urea and Formaldehyde in Neutral and Alkaline Solutions: 2. Experimental Studies of the Rates of the Equimolecular Reaction between Monomethylol Urea and Formaldehyde. *Acta Chemica Scandinavica* **9** (1955) 1459–1465.
- [99] N. LANDQVIST. On the Reaction between Urea and Formaldehyde in Neutral and Alkaline Solutions 3. Experimental Studies of the Rates of Hydrolysis of Monomethylol Urea. *Acta Chemica Scandinavica* **9** (1955) 1466–1470.
- [100] N. LANDQVIST. On the Reaction between Urea and Formaldehyde in Neutral and Alkaline Solutions 4. Experimental Studies of the Rates of Hydrolysis of Dimethylol Urea. *Acta Chemica Scandinavica* **9** (1955) 1471–1476.
- [101] N. LANDQVIST. On the Reaction between Urea and Formaldehyde in Neutral and Alkaline Solutions 5. Experimental Studies of the Order of the Equimolecular Reaction between Urea and Formaldehyde at Equal Concentrations of the Reactants. *Acta Chemica Scandinavica* **9** (1955) 1477–1483.
- [102] N. LANDQVIST. On the Reaction between Urea and Formaldehyde in Neutral and Alkaline Solutions: 6. Experimental Studies of the Activation Energy and the Heat of Reaction. *Acta Chemica Scandinavica* **10** (1956) 244–248.
- [103] N. LANDQVIST. On the Reaction between Urea and Formaldehyde in Neutral and Alkaline Solutions 10. Notes on the Reaction Mechanism. *Acta Chemica Scandinavica* **11** (1957) 792–803.
- [104] N. LANDQVIST. On the Reaction between Urea and Formaldehyde in Neutral and Alkaline Solutions: 7. A Spectrophotometrical Method for Quantitative Determination of Urea and Methylol Ureas of the Reaction Mixture. *Acta Chemica Scandinavica* **11** (1957) 776–779.
- [105] N. LANDQVIST. On the Reaction between Urea and Formaldehyde in Neutral and Alkaline Solutions 8. Studies of the Reactions and Equilibria at Formaldehyde-

- Urea Molecular Ratios in the Range 1.4-2.0. *Acta Chemica Scandinavica* **11** (1957) 780–785.
- [106] N. LANDQVIST. On the Reaction between Urea and Formaldehyde in Neutral and Alkaline Solutions 9. The Influence of Methanol on the Rates of Reaction. *Acta Chemica Scandinavica* **11** (1957) 786–791.
- [107] B. R. LARSEN, F. M. NICOLAISEN, J. T. NIELSEN. H-1-NMR Spectra of Some 1,3,5-Trialkyl Tetrahydro-1,3,5-Triazin-2-Ones and Thiones - Anisotropic Shielding and Conformation around Amide and Thioamide System. *Journal of Molecular Structure* **32** (1976) 247–253.
- [108] W. Y. LEE. Thin-Layer and Paper Chromatography Analysis of the Reaction Products of Urea and Formaldehyde. *Analytical Chemistry* **44** (1972) 1284–1285.
- [109] A. P. LI, C. Y. KAN, Y. DU, D. S. LIU. Study on the evolvement of structure in synthesis of urea-formaldehyde resins by FTIR. *Acta Physico-Chimica Sinica* **22** (2006) 873–877.
- [110] P. R. LUDLAM. Thin-Layer Chromatography of Simple Urea-Formaldehyde-Methanol Reaction-Products. *Analyst* **98** (1973) 107–115.
- [111] P. R. LUDLAM, J. G. KING, R. M. ANDERSON. Liquid-Chromatographic Procedure for the Separation and Characterization of Simple Urea - Formaldehyde Reaction-Products. *Analyst* **111** (1986) 1265–1271.
- [112] D. LUTHER, H. KOCH. Beiträge zur Reaktionskinetik der Cannizzaro-Reaktion. *Chemische Berichte Recueil* **99** (1966) 2227.
- [113] M. LUTHER, W. HAAG. Verfahren zur Herstellung von kristallisierten Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Harnstoffen. *DRP528582* .
- [114] G. E. MACIEL, N. M. SZEVERENYI, T. A. EARLY, G. E. MYERS. C-13 NMR-Studies of Solid Urea Formaldehyde Resins Using Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *Macromolecules* **16** (1983) 598–604.
- [115] H. P. MAHON. Calibration System for a Pulse Nuclear Induction Spectrometer. *Review of scientific instruments* **40** (1969) 1644.
- [116] M. MAIWALD. persönliche Kommunikation (2004).
- [117] M. MAIWALD, H. H. FISCHER, H. HASSE. Quantitative high resolution on-line NMR spectroscopy in reaction and process monitoring. *Chemie Ingenieur Technik* **76** (2004) 965–969.
- [118] M. MAIWALD, H. H. FISCHER, Y. K. KIM, K. ALBERT, H. HASSE. Quantitative high-resolution on-line NMR spectroscopy in reaction and process monitoring. *Journal of Magnetic Resonance* **166** (2004) 135–146.
- [119] M. MAIWALD, H. H. FISCHER, Y. K. KIM, H. HASSE. Quantitative on-line high-resolution NMR spectroscopy in process engineering applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **375** (2003) 1111–1115.

- [120] M. MAIWALD, H. H. FISCHER, M. OTT, R. PESCHLA, C. KUHNERT, C. G. KREITER, G. MAURER, H. HASSE. Quantitative NMR Spectroscopy of complex liquid mixtures: Methods and results for chemical equilibria in formaldehyde-water-methanol at temperatures up to 383 K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42** (2003) 259–266.
- [121] M. MAIWALD, T. GRÜTZNER, E. STRÖFER, H. HASSE. Quantitative NMR spectroscopy of complex technical mixtures using a virtual reference: chemical equilibria and reaction kinetics of formaldehyde-water-1,3,5-trioxane. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **385** (2006) 910–917.
- [122] F. MALZ. Quantitative NMR-Spektroskopie als Referenzverfahren in der analytischen Chemie. Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/malz-frank-2003-06-30/HTML/> (2003).
- [123] T. MEJDELL, H. K. SCHJØNSBY. Simulation model for a urea-formaldehyde reactor. *Macromolecular Symposia* **206** (2004) 241–254.
- [124] G. K. MOON. Examination of selected Synthesis Parameters for Typical Wood Adhesive-Type Urea-Formaldehyde Resins by ¹³C NMR Spectroscopy. I. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **37** (1999) 995–1007.
- [125] G. K. MOON. Examination of selected Synthesis Parameters for Typical Wood Adhesive-Type Urea-Formaldehyde Resins by ¹³C NMR Spectroscopy. II. *Journal of Applied Polymer Science* **75** (2000) 1243–1254.
- [126] G. K. MOON. Examination of selected Synthesis Parameters for Typical Wood Adhesive-Type Urea-Formaldehyde Resins by ¹³C NMR Spectroscopy. III. *Journal of Applied Polymer Science* **80** (2001) 2800–2814.
- [127] G. K. MOON. Examination of selected Synthesis Parameters for Typical Wood Adhesive-Type Urea-Formaldehyde Resins by ¹³C NMR Spectroscopy. IV. *Journal of Applied Polymer Science* **82** (2001) 1155–1169.
- [128] K. G. MOON, L. W. AMOS. Quantitative Carbon-13 NMR Study of Urea-Formaldehyde Resins in Relation to the Formaldehyde Emission Levels. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **29** (1990) 208–212.
- [129] T. P. MURRAY. Synthesis of ¹⁵N-Labelled Urea and Methylenurea. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals* **22** (1985) 1251–1259.
- [130] G. E. MYERS. Investigation of Urea-Formaldehyde Polymer Cure by Infrared. *Journal of Applied Polymer Science* **26** (1981) 747–764.
- [131] B. R. NAIR, D. J. FRANCIS. Kinetics and Mechanism of Urea Formaldehyde Reaction. *Polymer* **24** (1983) 626–630.
- [132] R. NASTKE, K. DIETRICH, W. TEIGE. Zur Analytik der Anfangsphase der Reaktion von Melamin und Harnstoff mit Formaldehyd. *Acta Polymerica* **31** (1980) 329–334.

- [133] W. P. NIEMCZURA, G. L. HELMS, A. S. CHESNICK, R. E. MOORE, V. BORNEMANN. Carbon-Detected Correlation of C-13 N-15 Chemical-Shifts. *Journal of Magnetic Resonance* **81** (1989) 635–640.
- [134] M. OTT. Reaktionskinetik und Destillation formaldehydhaltiger Mischungen. Dissertation, Universität Stuttgart (2004).
- [135] A. W. OVERHAUSER. Polarization of nuclei in metals. *Physical Reviews* **92** (1953) 411–415.
- [136] L. A. PANANGAMA, A. PIZZI. A C-13-NMR analysis method for MUF and MF resin strength and formaldehyde emission. *Journal of Applied Polymer Science* **59** (1996) 2055–2068.
- [137] A. M. PAQUIN. New Reactions and Derivatives of Urea - Synthesis of Triazines. *Journal of Organic Chemistry* **14** (1949) 189–193.
- [138] T. PARELLA. Pulsed field gradients: A new tool for routine NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry* **36** (1998) 467–495.
- [139] PEREPELKOVA. Determination of the rate constant and thermal effect. *Stroenie i svojstva molekul* **1977** (1977) 69 – 74.
- [140] T. I. PEREPELKOVA, N. P. LEBEDEVA. Übers.: Kalorimetrische Untersuchungen zur Kinetik der Methylierung von Harnstoff. *Stroenie i svojstva molekul* **1980** (1980) 73–79.
- [141] H. PETERSEN. Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Methylierbarkeit NH-gruppenhaltiger Verbindungen, 1. Mitteilung. *Textilveredlung* **2** (1967) 744–757.
- [142] H. PETERSEN. Cinetica di reazione di composti N-metilolici. *Tinctoria* **1** (1968) 4–15.
- [143] A. PHILBROOK, C. J. BLAKE, N. DUNLOP, C. J. EASTON, M. A. KENIRY, J. S. SIMPSON. Demonstration of co-polymerization in melamine-urea-formaldehyde reactions using N-15 NMR correlation spectroscopy. *Polymer* **46** (2005) 2153–2156.
- [144] A. PIZZI, L. LIPSCHITZ, J. VALENZUELA. Theory and Practice of the Preparation of Low Formaldehyde Emission UF Adhesives. *Holzforschung* **48** (1994) 254–261.
- [145] A. PIZZI, F. PROBST. On the correlation of some theoretical and experimental parameters in polycondensation crosslinked networks. III. Network-constrained repeating units. *Journal of Applied Polymer Science* **67** (1998) 1341–1343.
- [146] A. F. PRICE, A. R. COOPER, A. S. MESKIN. Urea-Formaldehyde Reaction System. An Experimental Investigation. *Journal of Applied Polymer Science* **25** (1980) 2597–2611.

- [147] PSE. gPROMS Advanced User Guide. Process Systems Enterprise Limited, London (2004).
- [148] PSE. gPROMS Manual. Process Systems Enterprise Limited, London (2004).
- [149] L. SACHS. *Angewandte Statistik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1978).
- [150] V. SAUDEK, V. SLENAR, M. PIOTTO. *Journal of Biomolecular NMR* **2** (1992) 661–665.
- [151] H. G. SCHECKER, W. JOST. Homogenous Thermal Dissociation of Formaldehyde. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie* **73** (1969) 521.
- [152] H. G. SCHECKER, G. SCHULZ. Hydration Kinetics of Formaldehyde in Aqueous Solution. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie-Frankfurt* **65** (1969) 221.
- [153] H. SCHEIBLER, F. TROSTLER, E. SCHOLZ. Über hochmolekulare Kondensationsprodukte des Harnstoffs mit Formaldehyd. *Zeitschrift für Angewandte Chemie* **41** (1928) 1305–1332.
- [154] H. SCHNEIDER. Formation of symmetrical dichlorine dimethyl ether. *Angewandte Chemie* **51** (1938) 274.
- [155] P. R. SCHREINER, H. P. REISENAUER, F. C. PICKARD, A. C. SIMMONETT, W. D. ALLEN, E. MATYUS, A. G. CSASZAR. Capture of hydroxymethylene and its fast disappearance through tunnelling. *Nature* **453** (2008) 906–909.
- [156] A. SEBENIK, U. OSREDKAR, M. ZIGON, I. VIZOVISEK. Study of the Reaction between Urea and Formaldehyde by DSC and C-13 NMR-Spectroscopy. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **102** (1982) 81–85.
- [157] R. SHIBA, M. TAKAHASHI, T. EBISUNO, M. TAKIMOTO. The Formation Pathway of 3,5-Bis(Methoxymethyl)Perhydro-1,3,5-Oxadiazin-4-One. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **62** (1989) 1930–1933.
- [158] M. P. SIBI, R. L. LICHTER. N-15 Nuclear Magnetic-Resonance Spectroscopy - Natural-Abundance N-15 Chemical-Shifts of Alkyl-Substituted and Aryl-Substituted Ureas. *Journal of Organic Chemistry* **44** (1979) 3017–3022.
- [159] K. SIIMER, P. CHRISTJANSON, E. SIIMER. Thermochemical Study of the Hydroxymethylation Reaction. *Thermochimica Acta* **246** (1994) 33–38.
- [160] K. SIIMER, T. PEHK, P. CHRISTJANSON. Study of the structural changes in urea-formaldehyde condensates during synthesis. *Macromolecular Symposia* **148** (1999) 149–156.
- [161] S. H. SMALLCOMBE, S. L. PATT, P. A. KEIFER. WET Solvent Suppression and Its Applications to LC NMR and High-Resolution NMR Spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **117** (1995) 295–303.

- [162] G. SMETS, A. BORZEE. Réactions de Condensation de Formaldéhyde et d'Urée. *Journal of Polymer Science* **8** (1952) 371–394.
- [163] L. E. SMYTHE. A Kinetic Study of the Urea-Formaldehyde Reaction. *Journal of Physical and Colloid Chemistry* **51** (1947) 369–378.
- [164] L. E. SMYTHE. Urea Formaldehyde Kinetic Studies: 4. Reactions of Methylenebisureas. *Journal of the American Chemical Society* **75** (1953) 1508–1510.
- [165] C. SOULARD, C. KAMOUN, A. PIZZI. Uron and uron-urea-formaldehyde resins. *Journal of Applied Polymer Science* **72** (1999) 277–289.
- [166] H. STAUDINGER, M. LUTHY. Highly polymeric bonds 3 Report - On the constitution of poly-oxymethylene. *Helvetica Chimica Acta* **8** (1925) 41–64.
- [167] K. STAUDINGER, H.; WAGNER. Über die Konstitution der Harnstoff- resp. Thioharnstoff-Formaldehydkondensate. *Makromolekulare Chemie* **12** (1954) 168–235.
- [168] O. STEINHOF. Projektabschlussbericht des Kooperationsprojekts mit der BASF SE, Ludwigshafen. Titel: Aufklärung der komplexen Reaktionsnetzwerke bei der Umsetzung von Formaldehyd und Harnstoff mit quantitativer Online-NMR-Spektroskopie. Dissertation, Universität Stuttgart & BASF SE (2009).
- [169] E. O. STEJSKAL, J. E. TANNER. Spin Diffusion Measurements - Spin Echoes in Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *Journal of Chemical Physics* **42** (1965) 288.
- [170] H. TOIVONEN, B. BJORKQVIST. Effect of pH and NaOAc-Buffer Concentration on the Rate of the Hydrolytic Decomposition of N,N'-Bis(Methoxymethyl)Urea. *Acta Chemica Scandinavica Series B-Organic Chemistry and Biochemistry* **38** (1984) 563–565.
- [171] B. TOMITA, S. HATONO. Urea-Formaldehyde Resins. 3. Constitutional Characterization by C-13 Fourier-Transform Nmr-Spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry* **16** (1978) 2509–2525.
- [172] B. TOMITA, Y. HIROSE. Urea-Formaldehyde Resins - NMR-Study on Base-Catalyzed Reaction of Formaldehyde with Urea in Deuterium-Oxide. *Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry* **14** (1976) 387–401.
- [173] B. TOMITA, Y. HIROSE. Urea-formaldehyde Resins. II. Formation of Mthylol-type Hemiformals in Reaction of Formaldehyde with Urea in Deuterium Oxide. *Mokuzai Gakkaishi* **22** (1976) 59–62.
- [174] B. TOMITA, C. Y. HSE. Analyses of Cocondensation of Melamine and Urea through Formaldehyde with Carbon-13 Nuclear-Magnetic-Resonance Spectroscopy. *Mokuzai Gakkaishi* **41** (1995) 349–354.

- [175] B. TOMITA, C. Y. HSE. Analysis on Cocondensation of Melamine and Urea through C-13 Enriched Formaldehyde with C-13 Nuclear-Magnetic-Resonance Spectroscopy. *Mokuzai Gakkaishi* **41** (1995) 490–497.
- [176] B. TOMITA, H. ONO. Melamine-Formaldehyde Resins - Constitutional Characterization by Fourier-Transform C-13-NMR Spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry* **17** (1979) 3205–3215.
- [177] J. F. WALKER. Formaldehyde. ACS Monograph Series, 3. Auflage (1964).
- [178] G. WALTER. The Condensation of Urea and Formaldehyde. *Faraday Transactions* **32** (1936) 377–395.
- [179] A. WEIDENBÄCHER, M. DIETRICH. Studiul cinetic al metilolarii cicloetilenureei. *Revista de Chimie* **27** (1976) 1034–1037.
- [180] J. G. M. WINKELMAN, M. OTTENS, A. A. C. M. BEENACKERS. The kinetics of the dehydration of methylene glycol. *Chemical Engineering Science* **55** (2000) 2065–2071.
- [181] I. YAVARI, J. D. ROBERTS. N-15 Nuclear Magnetic-Resonance Spectroscopy - N-H Proton-Exchange Reactions of Urea and Substituted Ureas. *Organic Magnetic Resonance* **13** (1980) 68–71.
- [182] J. H. YOE, L. C. REID. Determination of Formaldehyde with 5,5-Dimethylcyclohexanedione-1,3. *Industrial and Engineering Chemistry-Analytical Edition* **13** (1941) 0238–0240.
- [183] H. B. YUSKA, E. FISHKIN. Acid Catalyzed Polymerization of Monomethylol Urea. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1973** (1973) 50. ISSN 0096-512X.
- [184] G. ZIGEUNER. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **83** (1952) 1099–1100.
- [185] G. ZIGEUNER, H. FITZ. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation, 18. Mitteilung. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **90** (1959) 211–221.
- [186] G. ZIGEUNER, W. HOSELMANN. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **87** (1956) 406–420.
- [187] G. ZIGEUNER, W. KNIERZINGER, K. VOGLAR, E. WIESENBERGER, M. SOBOTKA. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation: 2. Über das Auftreten von Carbamidomethylätherbrücken in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **82** (1951) 847–855.

- [188] G. ZIGEUNER, C. KNOPP, H. BLASCHKE. Über Tetrahydro-6-Methyl- bzw. 6-Phenyl-2-Oxopyrimidin-5-Carbonsäure und ihre Derivate. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **107** (1976) 587–603.
- [189] G. ZIGEUNER, R. PITTER. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **86** (1955) 57–68.
- [190] G. ZIGEUNER, R. PITTER. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **86** (1955) 524–527.
- [191] G. ZIGEUNER, R. PITTER, K. VOGLAR. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **86** (1955) 517–523.
- [192] G. ZIGEUNER, K. VOGLAR, R. PITTER. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **85** (1954) 1196–1207.