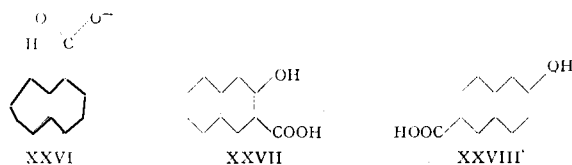


Mesomerie (vgl. XXVI) energetisch ungünstiger geworden, so daß offensichtlich auch die Wege XXII–XXIII und XXIV–XXV



beschritten werden können, welche zu 2,3- und 2,6-Oxynaphthoesäure<sup>20, 21</sup>) führen (XXVII, XXVIII).

Die Ergebnisse, welche für das Naphthalin erhalten worden sind, lassen sich schließlich ohne weiteres auf das Chinolin und Isochinolin übertragen, da sich 6-gliedrige Heteroringe bei der Substitution genau so verhalten müssen wie negativierend substituierte Benzole.

Eingeg. am 2. Juli 1948.

[A 126]

<sup>20</sup>) R. Lesser, E. Krahnepuhl u. G. Gai, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2109 [1925]; J. Obermiller, J. prakt. Chem. 126, 272 [1936].

<sup>21</sup>) Grass, Dyestuffs Corp. N. Y., A. P. 1593816.

## Zur Theorie der Härbarkeit von Polykondensationsharzen

Von Dr. K. HULTZSCH, Chemische Werke Albert, [Wiesbaden-Biebrich\*]

Die chemischen Vorgänge bei der Harzbildung und besonders der Härtung von Polykondensationsharzen wurden in neuerer Zeit vor allem am Beispiel der Phenolharze untersucht<sup>1, 2)</sup>. Die Ursachen derartiger Reaktionen erfuhren dabei eine gewisse Klärung<sup>3)</sup>, so daß es nun möglich ist, die Vorgänge zu verstehen, von denen einige anfangs doch etwas überraschend und eigenartig erscheinen mochten. Darüber hinaus wurde erkannt, daß auch der Chemismus der anderen mit Formaldehyd aufgebauten Polykondensationsharze, z. B. der Harnstoff-, Melamin- oder Anilinharze, auf Grundreaktionen beruht, die denen der Phenolharze sehr nahe stehen. Insofern können also die ursprünglich nur für die Aufklärung der Phenolharze unternommenen Arbeiten auch unsere Kenntnisse von der Bildung und der Struktur anderer Formaldehyd-Polykondensationsharze vertiefen und zu weiteren Versuchen ihrer Strukturermittlung anregen.

Ferner war es möglich, anhand einer vergleichenden Betrachtung aller bisher bekannten, für die Bildung von solchen Polykondensationsverbindungen in Betracht zu ziehenden Reaktionen gewisse Gesetzmäßigkeiten zu erkennen, wie sie beispielsweise der Härbarkeit einiger dieser Produkte zugrunde liegen. Als „härbar“ bezeichnet man bekanntlich Verbindungen bzw. Harze, die an sich weitgehend stabil sind, jedoch unter bestimmten Bedingungen leicht weiterkondensieren und dadurch zu höhermolekularen, u. U. sogar unlöslichen und unschmelzbaren Produkten „gehärtet“ werden können. Man gelangt zu härtbaren Stoffen, indem man gewisse Polykondensationsvorgänge in einem früheren oder späteren Stadium unterbricht und erst bei der endgültigen Verwendung der so gebildeten Produkte wieder weiterführt und beendet. Dabei ergeben sich mehrere Fragen: weshalb und wodurch kann die Kondensation im Gegensatz zu anderen ähnlichen Vorgängen abgefangen werden, und worauf beruht der zweite Teil eines in dieser Weise unterteilten Harzbildungsprozesses, die Härtung? Diese wird nämlich im allgemeinen lediglich durch Einwirkung von Hitze, in einigen Fällen auch schon bei Raumtemperatur durch Zugabe von starken Säuren ausgelöst. Unlängst wurde bereits dargelegt<sup>2)</sup>, daß man dabei zwischen „eigenhärtenden“ und „indirekt härtenden“ Produkten zu unterscheiden hat, je nachdem, ob die Elemente für die künftigen Brückenbindungen, die den Harzaufbau bzw. eine stärkere Vernetzung herbeiführen, im Harz bereits chemisch gebunden vorliegen oder nur in Form von „Härtungsmitteln“ beigemischt sind.

### Voraussetzungen für die Bildung von Formaldehyd-Polykondensationsharzen

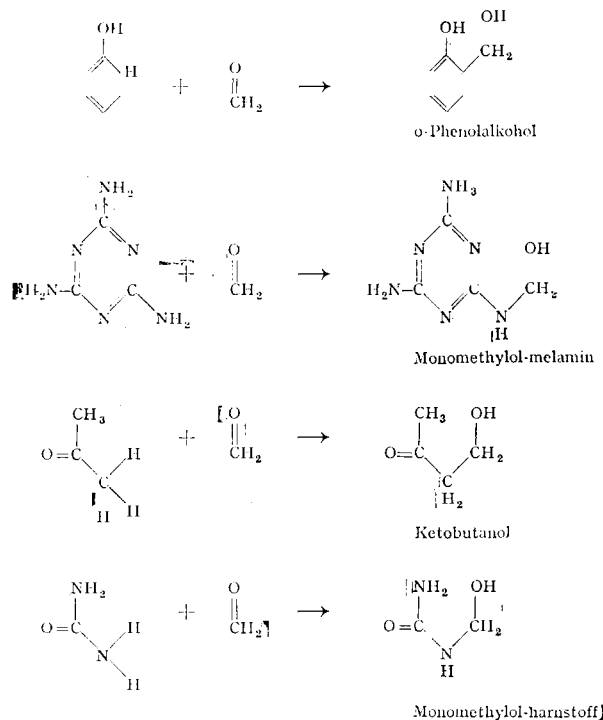
Die hohe Reaktionsfähigkeit des Formaldehyds gestattet seine Kondensation mit zahlreichen organischen Verbindungen. Dabei hängt es von deren konstitutioneller Eigenart ab, wie die genannte Umsetzung erfolgt, ob sie z. B. wie bei aromatischen Kohlenwasserstoffen erst beim Erhitzen mit starken Säuren zustandekommt, oder ob sie, wie bei den hier erörterten Reaktionen lediglich eines geringen, katalytisch wirkenden Säure- oder Basen-Zusatzes bedarf, um dann so gut wie freiwillig zu verlaufen.

Dieser letzte Fall tritt jedoch nur dann ein, wenn die mit Formaldehyd zu kondensierenden Substanzen ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom in besonderer Molekelanordnung enthalten, wodurch ein oder sogar mehrere Wasserstoffatome der betreffenden Molekel „acidifiziert“, d. h. besonders beweglich gemacht werden. Außerdem drängen diese Sauerstoff- oder Stickstoffatome – in erster Linie natürlich auch das Sauerstoffatom des Formaldehyds – infolge ihrer einsamen Elektronenpaare zu Additionsreaktionen. Sie sind also der eigentliche Anlaß für solche leicht ablaufenden Kondensationen. Sobald die Reaktionsteilnehmer überdies noch polyfunktionell sind, ergibt sich eine rasche Molekelvergrößerung, u. U. die Bildung stark vernetzter Makromolekeln.

### Schematische Gliederung der Kondensationsvorgänge

Betrachtet man die der Harzbildung zugrunde liegenden Kondensationsvorgänge, d. h. die Entstehung von Brückenbindungen, etwas eingehender, so kann man dabei – allerdings rein schematisch – drei Phasen unterscheiden:

Zuerst tritt gegenseitige Addition zwischen dem Formaldehyd und der betreffenden sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Verbindung ein. Sie vollzieht sich nach dem Prinzip der Aldolbildung und führt primär zur Entstehung von Methylol-Gruppen, wie dies in (I) an einigen der wichtigsten Vorgänge dieser Art aufgezeichnet ist.



I. Bildung von Methylol-Verbindungen

In zweiter Stufe können die Methylol-Verbindungen intramolekular Wasser abspalten, wobei sich ungemein reaktionsfähige, meist sogar in n.c.n.c.m.c.m.c. Form überhaupt nicht beständige

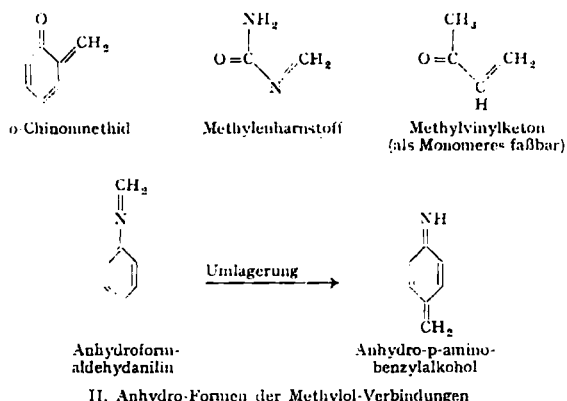
\* Nach einem Vortrag in Wiesbaden am 21. 5. 1948 auf einer Vortragsveranstaltung der GDCh. Vgl. diese Ztschr. 60, 253 [1948].

<sup>1</sup>) Arbeiten von H. v. Euler, A. Zinke, K. Hultzsch u. Mitarbb.; Literaturzusammenstellung s. diese Ztschr. A 60, 180, Anm. 8–10 [1948]. Ferner K. Hultzsch, Kunststoffe 37, 205 [1947].

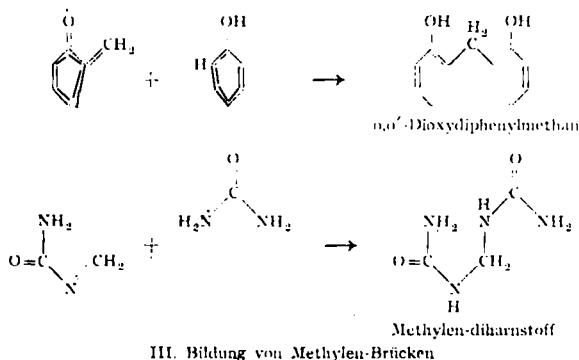
<sup>2</sup>) K. Hultzsch, Kunststoffe 38, 65 [1948].

<sup>3</sup>) K. Hultzsch, diese Ztschr. A 60, 179 [1948].

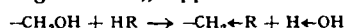
Zwischenverbindungen ergeben, die man nach der üblichen Schreibweise mit einer Methylen-Gruppe zu formulieren pflegt (II).



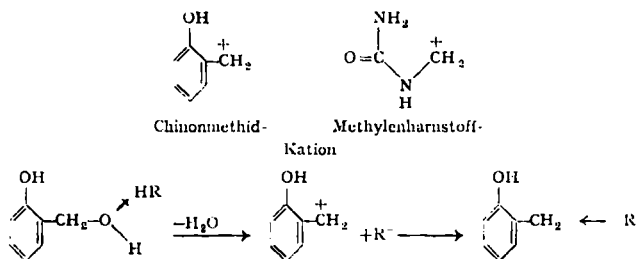
Hieran schließt sich die Bildung von Brückenbindungen an, die darin besteht, daß erneut Addition eines geeigneten Partners an die Anhydroformaldehyd-Verbindung stattfindet (III). Formell entspricht diese Reaktion im wesentlichen wieder der ersten Stufe, wie das sehr anschaulich am ersten Beispiel des Schema III erkenntlich wird. Es handelt sich um die Addition von Chinonmethid an Phenol, die durchaus dem im ersten Beispiel von Schema I formulierten Vorgang gleicht, wenn man nur die Chinonmethid-Molekel als Formaldehyd mit eingeschobenem Chinon-Kern erachtet.



Man braucht nun bei diesen Reaktionen durchaus nicht in allen Fällen als Zwischenprodukte die hier aufgezeichneten Anhydro-Verbindungen selbst anzunehmen. Denn bei ihrer als dritte Phase beschriebenen Reaktion mit einer Verbindung R-H, z. B. Phenol oder Harnstoff, würde sich deren Proton an den Sauerstoff bzw. Stickstoff des Anhydroprodukts anlagern und die Gruppe R an das Kohlenstoffatom der Methylen-Gruppe herantreten. Statt nun anzunehmen, daß z. B. an der phenolischen Hydroxyl-Gruppe erst ein Proton abgespalten und später wieder durch eines aus der Verbindung R-H ersetzt wird, erscheint es einfacher, wenn man nach B. Eistert<sup>4)</sup> die Kondensation der Methylo-Verbindung mit R-H gleich als „doppelte Umsetzung“



auffaßt<sup>3)</sup>. Die Reaktion spielt sich also, wie es in (IV) am Beispiel einer Phenolalkohol-Kondensation gezeigt ist, gleichsam über ein Carbenium-Kation ab, und die Wasserabspaltung verläuft nicht intra-, sondern intermolekular.



Neben der Methylenbrücken-Bildung, der einfachsten und zweifellos bevorzugten Möglichkeit einer Molekelverknüpfung

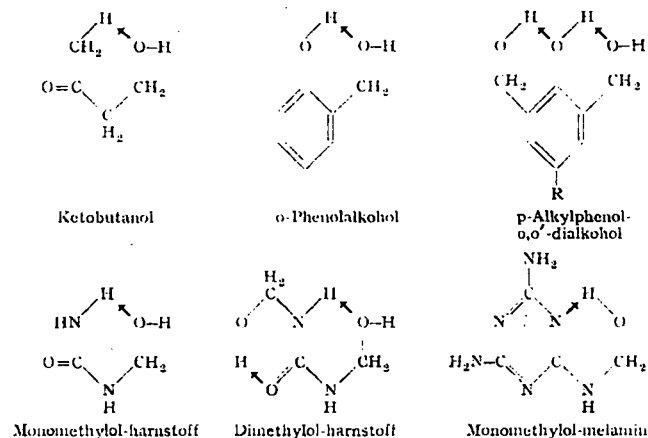
<sup>4)</sup> Privatmitteilung.

durch Formaldehyd, sind vor allem im Bereich der Phenolharze noch einige weitere Additionsmöglichkeiten an die Anhydroformaldehyde gegeben, durch welche auch noch andere Brückenbindungen und Verknüpfungsarten, ja sogar neue Ringe entstehen<sup>3)</sup>. Aber ihnen allen liegt bei den mit Formaldehyd aufgebauten Kunstharzen eine solche Reaktionsweise zugrunde, wie sie hier schematisch gezeigt wurde. Über die einzelnen Teilreaktionen, die Voraussetzungen für ihr Zustandekommen, ihre Abarten usw. soll in diesem Rahmen nicht gesprochen werden. Hingegen wird noch einmal besonders darauf hingewiesen, daß die Triebkraft für diese Reaktionen im wesentlichen von den Sauerstoffatomen des Formaldehyds und der Phenole bzw. anderen an der Reaktion beteiligten Carbonyl-Verbindungen, weiter von den Stickstoffatomen des Harnstoffs, Melamins, Anilins oder sonstiger Amide oder Amine ausgeht.

Vielfach, vor allem bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Säuren als Kondensationsmitteln, gehen die hier gezeigten Reaktionsphasen so ineinander über, daß es nicht erst zur Ausbildung von Methylo-Verbindungen kommt, diese jedenfalls nicht als solche gefaßt werden können, z. B. bei der Novolakbildung der Phenolharze. In einigen Fällen, etwa bei der Kondensation von Aminen mit Formaldehyd, erhält man sogar schon unter ganz milden Bedingungen regelmäßig anstelle der Methylo-Verbindung als weitere Reaktionsprodukte gleich Methylen-bis-Verbindungen, bei den primären Aminen u. U. auch polymere Anhydroformaldehyd-Verbindungen, z. B. Triazin-Derivate.

### Stabilisierung von Methylo-Gruppen durch Proton-Brücken

Es lassen sich also nicht aus allen mit Formaldehyd kondensierenden Substanzen Methylo-Verbindungen isolieren; soweit es aber der Fall ist, gelingt es nur unter bestimmten Reaktionsbedingungen. Mit Hilfe von neueren Anschauungen der theoretischen organischen Chemie läßt sich aber erklären, wie es durch die Anwesenheit geeigneter Schlüsselatome in derartigen Verbindungen überhaupt zur Ausbildung von Methylo-Gruppen kommt, und warum diese dort eine besondere Reaktionsfähigkeit erlangen. Diese Erkenntnisse gestatten ferner die Annahme, daß Methylo-Gruppen – wiederum wegen dieser Schlüsselatome – durch Ausbildung von intramolekularen Wasserstoff-Bindungen, in diesem Fall von Proton-Brücken<sup>5)</sup>, mehr oder weniger stabilisiert werden (V). Derartige Proton-Brücken ergeben sich hier wohl in erster Linie dadurch, daß Wasserstoffatome, die durch die Schlüsselatome acidifiziert werden, vom Sauerstoffatom der eigenen Methylo-Gruppen mit beansprucht werden. Es sind aber auch noch andere Möglichkeiten denkbar, beispielsweise die koordinative Bindung eines Wasserstoffatoms des Methylo-Hydroxyls an das Sauerstoffatom des Phenols oder des Harnstoffs. Jedenfalls dürften sich in bevorzugtem Maße Sechsringsysteme bilden. Dabei sind derartige Proton-Brücken zwar keineswegs so stark wie normale Atombindungen, können jedoch eine beachtliche Festigkeit erreichen.



<sup>5)</sup> Diesen Ausdruck schlug B. Eistert bei der Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten von Nebenvaleanzverknüpfungen durch Wasserstoff vor, um den hier vorliegenden Fall der Verknüpfung durch Wasserstoff von  $(\delta^+)$ -Charakter deutlicher als durch den bisher üblichen Ausdruck „Wasserstoff-Brücken“ zu kennzeichnen. Vgl. diese Ztschr. A 59, 170 [1947].

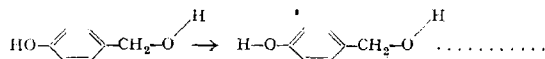
W. Hückel<sup>6)</sup> hat das o-Methylolphenol bereits als Beispiel für Verbindungen mit inneren Proton-Brücken angeführt. Bei den eigenen Arbeiten auf dem Gebiet der Polykondensationsharze wuchs die Erkenntnis immer mehr, welche eine bedeutende Rolle die Proton-Brücken dort spielen, und wie sich mit ihrer Hilfe zahlreiche beobachtete Phänomene deuten lassen. Neuerdings haben nun englische Forscher, vor allem Richards und Thompson<sup>7)</sup>, die Proton-Brücken bei Phenolharzen und deren Modellsubstanzen mittels Infrarotspektren<sup>8)</sup> sehr schön nachweisen und auch differenzieren können. Daraus kann man wohl jetzt sogar die weitere Schlußfolgerung ziehen, daß die Stabilität von Methylol-Verbindungen und damit zugleich ganz allgemein die Härbarkeit eigenhärtender Polykondensationsharze in erster Linie auf diese intramolekulare Proton-Brückenbildung zurückzuführen ist. Sobald für letztere die konstitutionellen Voraussetzungen nicht gegeben sind, werden entweder überhaupt keine oder nur sehr unbeständige Methylol-Verbindungen und damit keine härbaren Produkte von praktischem Wert erhalten.

Beispielsweise trifft dies auf die Formaldehyd-Kondensationsprodukte der primären und sekundären Amine zu, bei denen üblicherweise in geeigneter Stellung keine acidifizierten Wasserstoffatome vorhanden sind (VI). Deshalb erfolgt bei ihnen, wie schon erwähnt, spontan Bildung von polymeren Azomethinen oder Methylen-bis-Verbindungen. Dies gilt auch für die Anilinharze<sup>9)</sup>, da bei der Kondensation von Anilin mit Formaldehyd letzterer sehr wahrscheinlich zuerst am Stickstoffatom eintritt und erst durch Umlagerung in den Kern gelangt (vgl. II). Anilinharze sind deshalb nicht eigenhärtend.



VI. Unbeständige Methylol-Verbindungen von Aminen

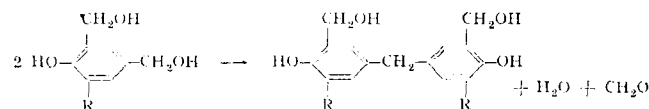
Weiter sind die Phenolalkohole mit paraständigen Methylol-Gruppen interessant, bei denen keine Bildung von sechsgliedrigen intramolekularen Proton-Brücken denkbar ist. Offenbar reagiert deshalb die para-Stellung von Phenolen schon bei der Formaldehydanlagerung sehr schnell unter Methylen-Brückenbildung weiter, wie dies früher<sup>10)</sup> bereits beobachtet worden war. Immerhin gelingt es auch p-Methylol-phenole präparativ darzustellen, und merkwürdigerweise sind sogar reine, kristallisierte Phenolalkohole, die ausschließlich eine p-Methylol-Gruppe aufweisen, gegen die Einwirkung von Hitze noch beständiger als o-Methylolphenole<sup>10)</sup>, wenngleich auch sie härbar sind. B. Eistert<sup>11)</sup> deutet diese Erscheinung in der Weise, daß bei solchen präparativ in reiner Form isolierten p-Methylolphenolen Kettenassoziationen durch intermolekulare Proton-Brücken im Sinne von (VII) auftreten und stabilisierend wirken.



VII. Intermolekulare Proton-Brücken bei p-Phenolalkoholen

Es erscheint verständlich, daß diese Form der Stabilisierung nur in Abwesenheit von o-Methylol-Gruppen zustande kommen wird, da letztere in stärkerem Maße das phenolische Hydroxyl für sich in Anspruch nehmen und sich durch intramolekulare Proton-Brücken zu den offensichtlich bevorzugten Ringen schließen dürften. So sind auch o,p-Phenol-dialkohole im Gegensatz zu den o,o'-Phenol-dialkoholen selbst im reinen, kristallisierten

Zustand nicht lagerbeständig, sondern gehen unter Wasser- und Formaldehyd-Abspaltung allmählich in die durch Methylen-Brücken gebildeten Zweikernverbindungen über (VIII)<sup>12)</sup>. Die völlige Unbeständigkeit von Phenoltrialkoholen, die man bisher vergeblich als solche darzustellen versucht hat<sup>12)</sup>, erklärt sich ebenfalls durch die hohe Beanspruchung des phenolischen Hydroxyls durch zwei o-Methylol-Gruppen, die für die dritte paraständige Methylol-Gruppe keinerlei Möglichkeit der Stabilisierung mehr lassen. In stark alkalischer Lösung allenfalls gebildeter Phenoltrialkohol geht deshalb, vor allem nach dem Neutralisieren, alsbald in Dioxidiphenylmethan-tetraalkohol über (VIII, R = CH<sub>2</sub>OH)<sup>13)</sup>.



VIII. Übergang von Phenolalkoholen mit o- und p-Methylol-Gruppen in Zweikernverbindungen

Die Theorie der Stabilisierung von Methylol-Gruppen durch Proton-Brücken festigt weiterhin die auf Grund eigener Erfahrung bereits seit längerem gehegte Vermutung, daß für die Hitzehärtung technischer Phenolharze praktisch nur die Teilnahme von o-Methylol-Gruppen anzunehmen ist, da die p-Methylol-Gruppen, soweit sie überhaupt als solche entstehen, schon während der Resolbildung infolge ihres leichten Überganges in Methylen-Brücken verschwinden. Die an Modellverbindungen mit paraständigen Methylol-Gruppen studierten Härtungsvorgänge<sup>10, 14)</sup> sind für das Verständnis der Phenolharz-Chemie zwar von großem Wert gewesen, dürften praktisch aber keine Rolle spielen.

Während bei Phenol-methylol-Verbindungen mit steigender Anzahl der Methylol-Gruppen in der Molekel deren Haftfestigkeit und Beständigkeit abnimmt, ist dies bei anderen Verbindungsarten nicht immer der Fall. Beispielsweise weist beim Melamin die Hexamethylol-Verbindung, die also die theoretisch höchste denkbare Zahl von Formaldehyd-Molekeln gebunden enthält, eine höhere Stabilität auf als die Trimethylol-Verbindung<sup>15)</sup>. Offenbar bildet sich bei der ersten ein besonders festes System von Proton-Brücken-Ringen aus. Denn im Melamin sind infolge seiner sechs Stickstoffatome und wegen der Symmetrie der Molekel dafür die besten Voraussetzungen gegeben, viel bessere als etwa beim Phenol mit nur einem Sauerstoffatom. Daraus ist zu ersehen, in welcher Art auch die Anzahl der Schlüsselatome in den mit Formaldehyd kondensierenden Substanzen ihren Einfluß auf die Härbarkeit ausübt.

Die Frage nach dem Wesen der „Härbarkeit“ erschöpft sich aber nicht in der Feststellung, daß und wie sich Methylol-Gruppen unter geeigneten Umständen bis zu einem gewissen Grad stabilisieren lassen, sondern sie umfaßt auch das Problem, wie die Stabilisierung wieder aufgehoben wird, damit die Härtung eintritt. Weiter oben wurde schon erwähnt, daß Proton-Brücken keineswegs die Stärke von gewöhnlichen Atombindungen aufweisen, auch daß sie sich unter bestimmten Reaktionsbedingungen gar nicht ausbilden, weshalb die Polykondensation in solchen Fällen gleich weitergeht und somit keine härbaren Produkte zu fassen sind. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen werden aber bereits vorgebildete Proton-Brücken auch wieder gelöst, wodurch die Methylol-Gruppen entweder den Formaldehyd als solchen wieder abspalten oder unter Wasseraustritt weiter kondensieren. Derartige Reaktionsbedingungen sind vor allem durch die Einwirkung von Hitze oder von Wasserstoffionen gegeben; ihre praktische Nutzenanwendung erfahren sie bei der Hitze- und Säurehärtung von methylol-haltigen Harzen.

<sup>11)</sup> Eigene Beobachtungen. Vgl. auch F. Hanus, J. prakt. Chem. (2) 155, 318 [1940]; 158, 254 [1941].

<sup>12)</sup> F. S. Granger, Ind. Engng. Chem. 24, 442 [1932]; H. Stäger u. J. Biert, Helv. chim. Acta, 21, 641, [1938].

<sup>13)</sup> K. H. Meyer, E. E. Walker, Trans. Farad. Soc. 32, 345 [1936]; F. Seebach, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1338 [1940].

<sup>14)</sup> E. Adler, H. v. Euler u. J. O. Cedwall, Ark. Kem., Mineral. Geol. 15 A Nr. 7 [1941]; H. v. Euler, E. Adler, J. O. Cedwall u. O. Törnqvist, Ark. Kem., Mineral. Geol. 15 A Nr. 11 [1941].

<sup>15)</sup> T. S. Hodgins, A. G. Hovey u. a., Ind. Engng. Chem. 33, 769 [1941].

<sup>6)</sup> W. Hückel: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie 2. Bd., 4. Aufl. (1943), S. 242.

<sup>7)</sup> R. E. Richards u. H. W. Thompson, J. Chem. Soc. [London] 1947, 1260.

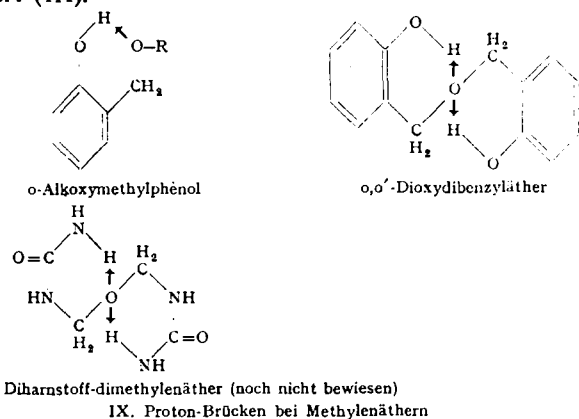
<sup>8)</sup> Vgl. H. Hoyer, Z. Elektrochem. 49, 97 [1943].

<sup>9)</sup> K. Frey, Helv. chim. Acta 18, 491 [1935].

<sup>10)</sup> K. Hultsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1533 [1941].

## Stabilisierung von Dimethylenäther-Brücken durch Proton-Brücken

In ähnlicher Weise wie die Methylol-Verbindungen werden auch deren Derivate, z. B. ihre Äther durch Proton-Brücken stabilisiert (IX).



Unter ihnen gibt es Äther mit Fremdkohlen, die also Alkoxymethyl-Gruppen  $-\text{CH}_2\text{OR}$  aufweisen, sowie gegenseitig verätherte Methylol-Gruppen, die als Dimethylenäther-Brücken  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  bereits eine Brückenbindung und damit auch für das gehärtete Produkt ein wichtiges Element des Harzaufbaus darstellen. Vor allem in der Chemie der Phenolharze ist die zum phenolischen Hydroxyl ortho-ständige Dimethylenäther-Brücke ein wesentlicher Faktor, während die para-ständige Dimethylenäther-Brücke neben ortho-Dimethylenäther-Brücken wohl ebenso wenig beständig sein dürfte wie p-Methylol-Gruppen neben ortho-ständigen, ganz abgesehen davon, daß es in technischen Resolen infolge des Mangels an p-Methylol-Gruppen gar nicht erst zur Bildung von p-Dimethylenäther-Brücken kommen kann.

Hingegen spielen bei der Härtung der Melaminharze<sup>16)</sup> Dimethylenäther-Brücken offenbar die Hauptrolle. Nur bei den Harnstoffharzen, deren Chemie allerdings vielleicht noch nicht so eingehend geklärt ist wie die der Phenolharze, hat man, soweit aus der Literatur<sup>17)</sup> zu ersehen ist, offenbar noch keine

<sup>16)</sup> A. Gams, G. Widmer u. W. Fisch, *Helv. chim. Acta* 24 (Engl.-Sonderbd.) 233 E [1941]; R. Köhler, *Kolloid-Z.* 103, 138 [1943].  
<sup>17)</sup> Vgl. z. B. Bois de Chesne, *Kolloid-Bh.* 36, 385 [1932]; G. Walter u. Mitarb., ebenda 34, 163 [1931]; 40, 158 [1934]; R. E. Vogel, *Kunststoffe* 31, 309 [1941]; C. S. Marvel, R. Elliot, F. E. Boettner u. H. Yaska, *J. Amer. chem. Soc.* 68, 1681 [1946].

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Colorimetrische Bestimmung von Magnesium mittels Titangelb unter Entfernung störender Elemente wie Eisen, Aluminium und Mangan durch Ausschüttelung mit Acetylaceton.

Von Dr. E. ABRAHAMCZIK, Heidelberg\*)

Magnesiumhydroxyd hat, insbesondere im frisch gefällten Zustand, die Eigenschaft, Farbstoffe und auch verschiedene anorganische Substanzen zu adsorbieren. Erstmals beschrieb Schlagdenhauffen<sup>1)</sup> 1878 eine Reaktion von Magnesiumhydroxyd mit Jod bzw. Hypojodit, bei der sich eine rotbraune Additionsverbindung bildet. Da die Möglichkeit, Mg durch eine Farbreaktion nachzuweisen<sup>2)</sup>, in den letzten Jahrzehnten gesteigertem Interesse begegnete, beschäftigte sich eine größere Anzahl Forscher<sup>3-9)</sup> mit der Reaktion von Schlagdenhauffen, nachdem diese durch Deniges<sup>3)</sup> wieder aufgegriffen und zu einer halbquantitativen Methode ausgestaltet worden war.

\*) Ehem. Analyt. Labor I. G. Oppau. Vorgetr. Colorimetrie-Colloquium Jena 9. Dez. 1944.

<sup>1)</sup> Schlagdenhauffen, *Z. allg. österr. Apotheker-Vereins* 16, 384; *Z. analyt. Chem.* 18, 97 [1879].

<sup>2)</sup> L. Kotelnikow, *Ref. C.* 1940. II, 675.

<sup>3)</sup> G. Deniges, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 175, 1206 [1922].

<sup>4)</sup> H. D. Barnes, *J. South African chem. Inst.* 11, 67 [1928].

<sup>5)</sup> S. Augusti, *Ann. Chim. applicata* 23, 348 [1933]; 24, 531 [1934].

<sup>6)</sup> A. K. Babko, *Sawodskaja Lab.* 4, 518 [1935]; *ref. Z. analyt. Chem.* 108, 49 [1937].

<sup>7)</sup> A. Giacalone u. R. Indovina, *Ann. Chim. applicata* 26, 499 [1936].

<sup>8)</sup> V. Lucas, *Rev. Assoc. brasil. Farmaceuticos* 17, 9 [1936].

<sup>9)</sup> R. N. Costeanu, *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.* 49, 358 [1937]; *Bul. Fac. Stiinte Cernauti* 11, 132 [1938].

<sup>10)</sup> P. Remy-Genet, *Bull. Soc. chim. France, Mém.* (5) 5, 666 [1938].

Bildung von Dimethylenäther-Brücken angenommen oder gar nachgewiesen. Da aber, wie in IX zu sehen ist, auch in diesem Fall die denkbar günstigsten Voraussetzungen für eine Stabilisierung gegenseitig veräthelter Methylol-Gruppen durch Proton-Brücken gegeben wären, ist wohl ebenso wie bei den Phenol- und Melaminharzen auch bei der Bildung und Härtung von Harnstoffharzen in neutralem Medium mit verhältnismäßig beständigen Dimethylenäther-Brücken zu rechnen. Dafür spricht schon der Umstand, daß auch Alkylmethylenäther des Harnstoffs bekannt sind und ebenso wie die des Phenols und Melamins technische Bedeutung erlangt haben.

Wenn auch die Dimethylenäther-Brücken bereits wesentlich stabiler sind als die Methylol-Gruppen und deshalb sogar in gehärteten Harzen vorkommen können, so zeigen sie doch ebenfalls eine gewisse Empfindlichkeit gegen hohe Temperaturen und starke Säuren. Denn auch bei ihnen lassen sich unter solchen Bedingungen die Proton-Brücken wieder lockern, wodurch weitere Reaktionen ausgelöst werden.

## Zusammenfassung

Es ergibt sich also, daß bei den Polykondensationsprodukten der hier beschriebenen Art die Protonaffinität von Sauerstoff- oder Stickstoffatomen eine gegenseitige Reaktion von polyfunktionellen Reaktionspartnern herbeiführt. Diese Protonaffinität kann aber zugleich auch die Ursache sein zur Ausbildung von intramolekularen Proton-Brücken, durch welche sich wiederum eine mehr oder weniger weitgehende Stabilisierung von Methylol-Gruppen enthaltenden Zwischenprodukten ergibt. In solchen Fällen, die allerdings nur unter bestimmten konstitutionellen Voraussetzungen und besonderen Reaktionsbedingungen möglich sind, kommt man zu Produkten, die nach Lösen der Proton-Brücken durch Wärme- oder Wasserstoffionen-Zufuhr weiterkondensieren und deshalb als eigenhärtend bezeichnet werden können.

Auch für die Festigkeit und Beständigkeit von Dimethylenäther-Brücken, die am Aufbau derartiger Harze beteiligt sind, spielen die Proton-Brücken zweifellos eine wichtige Rolle. Jedenfalls ist die Chemie derartiger Polykondensationsharze, die in mancher Beziehung bisher noch recht unklar oder eigenartig erschien, wesentlich leichter zu verstehen, sobald man darauf die Vorstellungen der modernen theoretischen organischen Chemie\* anwendet.

Eingeg. am 6. Juli 1948.

[A 140]

Die Bildung eines Farblackes zwischen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und organischen Farbstoffen wurde zuerst von J. Formánek beobachtet und in seiner Monographie beschrieben<sup>10)</sup>. Der violette Alkanna-Farbstoff wurde von Magnesiumhydroxyd unter Umfärbung nach Blau adsorbiert. 20 Jahre später wurde diese Reaktion von F. L. Hahn u. Mitarb.<sup>11)</sup> untersucht und festgestellt, daß der die Farbreaktion gebende Stoff 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon (Chinalizarin, Alizarinbordeaux) ist. Diese Reaktion wurde in der Folge viel bearbeitet<sup>12-26, 41)</sup> und auch für die quantitative Bestimmung<sup>15, 24-27)</sup> z. B. nach dem Verfahren der Absolutcolorimetrie, angewendet.

<sup>10)</sup> J. Formánek, *Die qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Körper*. Berlin 1905.

<sup>11)</sup> F. L. Hahn, H. Wolf u. G. Jaeger, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 57, 1394 [1924].

<sup>12)</sup> E. Schürman u. Schob, *Chemiker-Ztg.* 49, 625 [1925].

<sup>13)</sup> H. Eilers, *Chem. Weekbl.* 24, 448 [1927].

<sup>14)</sup> E. Eegriwe, *Z. analyt. Chem.* 76, 354 [1929].

<sup>15)</sup> R. Rissmann u. E. Planza, *Z. wiss. Biol.* 9, 195 [1929].

<sup>16)</sup> J. M. Kolthoff, *Mikrochemie, Emich-Festschrift* 180 [1930].

<sup>17)</sup> H. v. Euler, H. Hellström u. D. Runehjelm, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 187, 127 [1930].

<sup>18)</sup> L. Thiebaut, *Chem. Abh.* 28, 411 [1933].

<sup>19)</sup> J. Cervinka, *Chem. Listy Vědu Průmysl* 29, 35 [1935].

<sup>20)</sup> A. Okat, ebenda 29, 148 [1935].