

Prom. Nr. 2136

Die Analyse von mit Harnstoffformaldehyd-
und Melaminformaldehyd-
Harzen imprägnierten Cellulosefasern

VON DER EIDGENÖSSISCHEN
TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

SILVANO KÜNDIG

Dipl. Ing.-Chem. ETH, von Wila (Zch.)

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Blangey

mit 5 ccm einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung. Es wurden 100 ccm Lösung für jede Bestimmung angewandt. Die große Wasserlöslichkeit des Pikrates erschwerte die Bestimmung. Trocknung des Pikrates: 1 Stunde bei 120° C.

In untenstehender Tabelle werden die Resultate zusammengestellt. %N_a gibt die im Harz anfänglich vorhandene Stickstoffmenge an; %N_g zeigt den Stickstoffgehalt der Hydrolysatlösung, welcher durch Kjehldahlbestimmungen der filtrierten Hydrolysat-

Tabelle 30

Harzmeng g	% N _a	% N _g	% H _g	% P	Zersp. t° C	Schmp. t° C
0,1248	44,2	32,7	74,0	78,8	230-235	303
0,2174	44,2	41,7	94,5	154,2	220-225	300
0,3146	44,2	41,8	94,5	227,5	225-230	300

lösung erhalten wurde; %H_g stellt die gelöste Harzmengung, welche mit Hilfe von %N_a und %N_g durch die Formel %H_g = %N_g (100) errechnet wurde, dar; %P ist das Gewicht des erhaltenen Pikrates, auf dasjenige der Anfangsharzmengung bezogen. Von den Pikraten sind in der Tabelle der Zersetzungs- und Schmelzpunkt angegeben.

Aus den Hydrolysierungsversuchen geht hervor, daß eine quantitative Bestimmung des im Melaminformaldehydharz enthaltenen Stickstoffes nach der Pikrinsäuremethode nur unter ganz genau bestimmten Bedingungen möglich ist.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurden die verschiedenen quantitativen Methoden für die Analyse von mit Carbamid- und Melaminharzen imprägnierten Cellulosefasern besprochen.

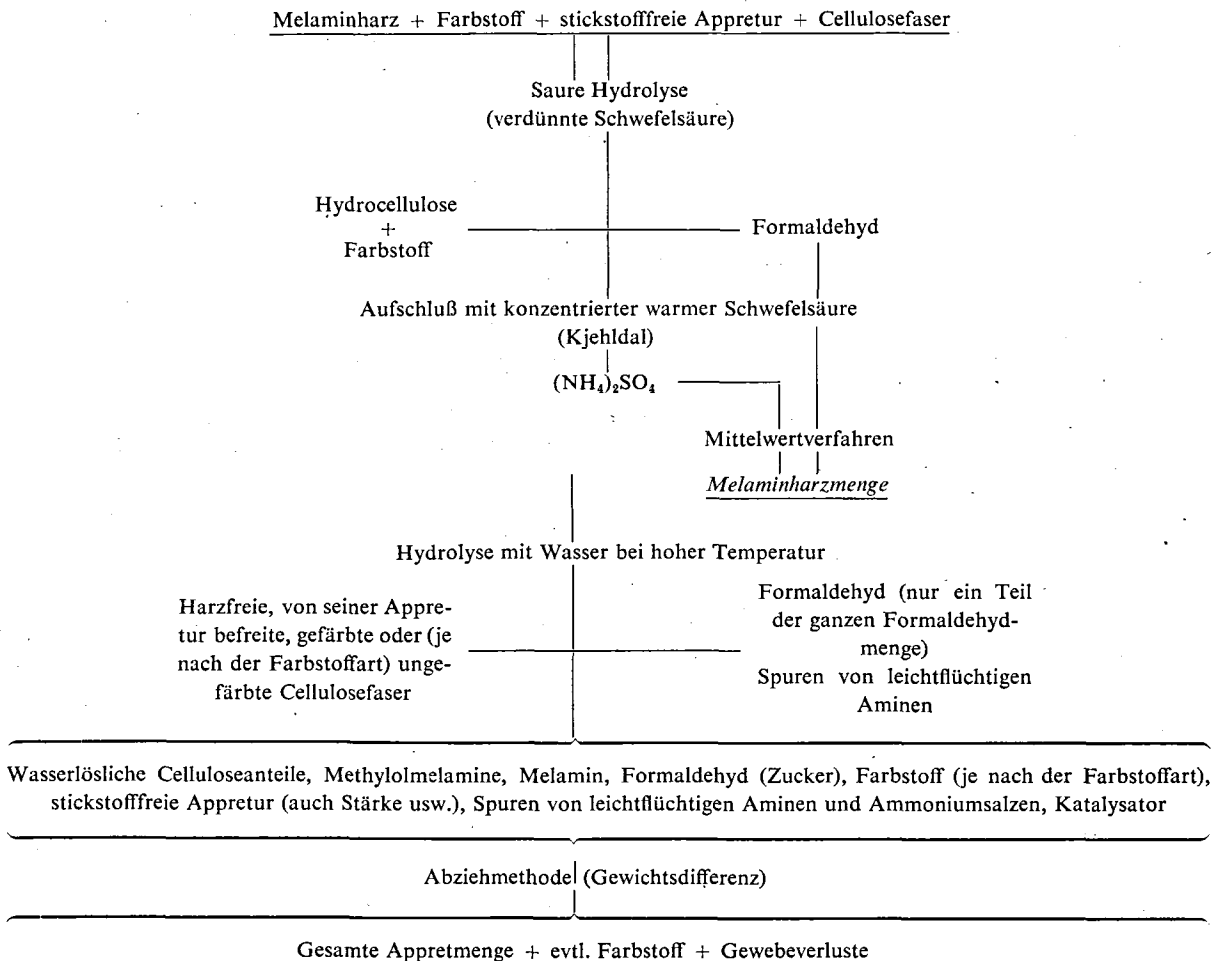


Fig. 8

2. Für die Ermittlung des Carbamid- oder Melaminharzes von damit behandelten Baumwoll- und Zellwollgeweben (also Cellulosefaser!) wurde, beruhend auf Stickstoff- und Formaldehydbestimmung, eine Annäherungsformel (s. S. 15 und S. 23) gefunden und eine Annäherungsmethode entwickelt (s. S. 28) und überprüft.

3. Die aufgestellte Methode erlaubt die Kunstharzbestimmung von ausgerüsteten, gefärbten oder ungefärbten Geweben, welche keinen anderen stickstoffhaltigen Appret, außer einer der genannten Kunstharzsorten, enthalten.

4. Es wurde versucht, das Melaminharz mit Hilfe von Wasser zu hydrolysieren. Dabei hydrolysierte man das reine Melaminharz mit Wasser vom p_H ca. 6,6 bei einer Temperatur von $174^\circ C$. Die Hydrolysatlösung wurde qualitativ untersucht; dabei konnte man nur eine spurenweise Bildung von flüchtigen aliphatischen Aminen und von Ammonsalzen beobachten; ein Zeichen dafür, daß das Melamingerüst im Harz noch vollständig unverändert enthalten ist. Die Pikrate bestätigen diesen Befund.

5. Es wurde versucht, den Melamingehalt einer durch Hydrolyse mit Wasser des Melaminharzes erhaltenen Hydrolysatlösung mittels Pikratfällung anzugeben.

Diese Bestimmung ist nur unter festgelegten Arbeitsbedingungen möglich. Sie hat auch nur für eine begrenzte Menge Gültigkeit, da die Hydrolyse des Harzes unter gleichen Arbeitsbedingungen: d. h. unter gleichem p_H -Wert des Wassers, gleicher Temperatur und Zeit, gleichen Wassermengen und *gleichem Harz*, von dessen Mengen abhängig ist.

Literaturzusammenstellung

- 1 R. BERNEGGER, Diss. ETH Zürich 1948; Textil-Rundschau 3, 131, 226, 272 (1948).
- 2 LIEBIG, A. 10, 48 (1834).
- 3 A. W. HOFFMANN, B 18, 2758 (1885).
- 4 DRECHSEL, J. pr. (2) 13, 331 (1876).
- 5 STOLLE und KRAUCH, B 46, 2337 (1913).
- 6 DAVIS, Am. Soc. 43, 2233 (1921).
- 7 A. OSTROGOVITCH, G. 60, 648 (1930).
- 8 A. GAMS, G. WIDMER und W. FISCH Helv. 24, 302-319 E (1941).
- 9 R. FLECK, «Plastics Scientific and Technological», 2. Aufl. S. 15 (1945).
- 10 F. W. KUESTER, «Logarithmische Rechentafeln für Chemiker», S. 67 (1915).
- 11 W. ERNST und M. SORKIN, Textil-Rundschau 4, 237-247 (1949).
- 12 WAGNER-SARX, «Lackkunstharze», 3. Aufl., S. 220 (Verlag C. Hauser, München, 1950).
- 13 TOLLEN, B. 15, 1635 (1882).
- 14 FEHLING. Vgl.: N. CAMPBELL, «Analisi qual. organica» 1949, S. 237.
- 15 LASSAIGNE. Vgl.: N. CAMPBELL, «Analisi qual. organica» 1949, S. 33.
- 16 D. D. van SLYKE, J. of biol. chem. 9, 195 (1911); 16, 121 (1913); 23, 407 (1915); vgl. PREGI-ROTH, «Quantitative organische Mikroanalyse», 5. Aufl., S. 263.
- 17 P. KARRER, «Trattato di chimica organica», S. 255 und 343 (1942).
- 18 ROSENTHALER, «Der Nachweis organischer Verbindungen», 23, S. 515-524 (Stuttgart, 1923).
- 19 P. KARRER, «Trattato di chimica organica», S. 922 (1942).
- 20 G. WIDMER, «Nachweis von Melamin- und Harnstoffharzen in naßbreißfestem Papier». Sonderabdruck aus Textil-Rundschau Nr. 7 (1948).
- 21 P. KARRER, «Trattato di chimica organica», S. 637 (1942).
- 22 R. AENISHAENSLIN, Ciba-Rundschau 79, 2953-2954 (1948).
- 23 ROSENTHALER, «Der Nachweis organischer Verbindungen», 2. Aufl., S. 516 (Stuttgart 1923).
- 24 J. CANDLIN, Soc. of Dyers and Colourists 63, 144 (1947).
- 25 L. RADLBERGER, Öst.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 41, 745; 42, 236-239; C 1913, I 2110.
- 26 KAPPELMEYER und VAN GOOR, Paint technology 1946, S. 7.
- 27 BLAKEY, Oil and Col. Chem. An. 26, 187 (1943).
- 28 A. OSTROGOVICH, G. 65, 566 (1935).
- 29 A. MUTSCHIN, Z. für anal. Chem. 99, 347 (1934).
- 30 A. ALGERINO, «Chimica analitica applicata all'industria tessile e tintoria» (Ed. Hoepli, Milano, 1945).
- 31 E. HEUSER, «Lehrbuch der Cellulosechemie», 3. Aufl., S. 156-213 (1927).
- 32 A. W. HOFFMANN, B 3, 767 (1870).
- 33 A. W. HOFFMANN, B 1, 171 (1868); 3, 767 (1870).
- 34 A. RIMINI, Ztschr. f. anal. Chem. 41, 438 (1902).
- 35 WOODWARD und ALSBERG, Journ. Biol. Chem. 46, 1; C 1921, IV 319.
- 36 ROSENTHALER, «Der Nachweis organischer Verbindungen», 2. Aufl., S. 53 (Stuttgart, 1923); Chem. Ztg. 36, 830 (1912).
- 37 M. BUSCH und G. BLUME, Z. für ang. Chemie 21, 354 (1908).
- 38 R. GLOCKER, «Materialprüfung mit Röntgenstrahlen», 2. Aufl., S. 154-180 (1936).
- 39 DELEPHINE, Bull. Soc. Chim. (3) 13, 163; SCHIFF, Ann. 319, 76 (1901); RONCHESI, J. Pharm. Chim. (6) 25, 61 (1907).