

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

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer
Herrn Prof. Dr. H. E. FIERZ-DAVID, spreche ich für seine wertvollen
Bemerkungen meinen herzlichsten Dank aus.

Herrn Prof. Dr. A. ENGELER, Direktor der EMPA in St.Gallen,
und Herrn Dr. J. WEIBEL, Leiter der Versuchsausrüsterei der EMPA,
danke ich bestens für ihre Unterstützung und
für das große Interesse und Verständnis, welches sie für vorliegende Arbeit gezeigt haben.

Den Herren Dr. O. WÄLCHLI, E. SCHECK und E. GUT
bin ich für ihre Mithilfe bei den Röntgenaufnahmen und bei den
Mikrophotographien dankbar.

Ebenso sei für die finanzielle Unterstützung
aus einer Dotation des Chemie-Syndikates an die Empa
und der Firma Ciba Aktiengesellschaft Basel für das mir zur Verfügung
gestellte Material in gebührender Weise gedankt.

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	7
Die Carbamidharze	8
Die Melaminharze	8
Die Analyse von Harnstoff- und Melaminharzen	10
Problemstellung	11
Die qualitative und quantitative Carbamidharzanalyse	11
Die Stickstoff- und Formaldehydbestimmung des Harzes und die Berechnungsformel für die Auswertung der Analysenresultate	13
Die Besprechung der Analysemethoden	15
Die qualitative und quantitative Melaminharzanalyse	18
Die Berechnungsformel für die Auswertung der Analysenresultate	21
Die Anwendung der Berechnungsformel	21
Die Besprechung der Analysemethoden	24

Praktischer Teil:

Die Apparaturen	25
Die Vorversuche	26
Die «Methode» für die Ausführung der Kunstharzanalyse nach dem Mittelwertverfahren	28
Die Analyse von mit Carbamidharzen behandelten Cellulosefasern	28
Die Melaminharze:	
Elementaranalyse des Vorkondensates	29
Die Analyse des gehärteten Harzes	30
Die Hydrolyse des Vorkondensates und des gehärteten Harzes mittels Kalilauge	30
Die Hydrolyse des Melaminformaldehydvorkondensates mit Wasser bei hoher Temperatur	31
Die erhaltenen Pikrate	33
Die Röntgen- und Elementaranalyse der erhaltenen Pikrate	34
Die Hydrolyse des gehärteten Harzes mit Wasser bei hoher Temperatur	36

Die Melaminharzanalyse

Die Ausführung der Imprägnierung	37
Die Bestimmung des Melaminharzes auf der Cellulosefaser mit Natriumhypochlorit (Überprüfung der Methode)	37
Die saure Abziehmethode	38

Das Mittelwertverfahren	39
Die Analyse gefärbter und mit Kunstharz imprägnierter Gewebe	41
Die Formaldehydaufnahme des Farbstoffes und des Gewebes	41
Die Hydrolyse des Melaminformaldehydharzes auf der Faser mit Wasser bei hoher Temperatur	41
Die Anwendung der neutralen Hydrolysenmethode auf gefärbten mit Melaminharz imprägnierten Geweben	42
Die Hydrolyse des freien Melamins	43
Die Pikratfällung zwecks Kunstharzbestimmung	44
Zusammenfassung	45

Tabellen

Literaturzusammenfassung

THEORETISCHER TEIL

Einleitung

Durch die Verwendung von Kunstfasern in der Textilindustrie entstanden eine ganze Anzahl von wichtigen Problemen. Die Kunstfasern, und zwar besonders jene, welche aus regenerierter Cellulose bestehen, haben z. T. unerwünschte Eigenschaften.

Infolge der ungenügenden Orientierung der submikroskopischen Teilchen zeigen sie eine herabgesetzte Wasserechtheit. Dieselbe konnte durch die bekannten Streckspinnverfahren weitgehend verbessert werden. Infolge des kleinen Molekulargewichtes der Kunstseide zeigt diese aber eine ungünstigste Knitterfestigkeit. Zu Beginn der Großfabrikation dieser Fasern wurden die bekannten Apprete verwendet, diese sind aber nicht waschecht. Es war daher ein großer Fortschritt, als man neue, wasserunlösliche Appreturen fand, welche die mangelnde Knitterfestigkeit der Textilien weitgehend verbesserten. Durch die Verwendung der Formaldehydharnstoffkondensate zeigte die Firma «Tootal» das erstmal, daß es möglich ist, eine weitgehende Verbesserung der Knitterfestigkeit zu erzielen. Der Nachteil der Formaldehydharnstoffvorkondensate besteht darin, daß unter nicht genau bekannten Bedingungen aus dem Formaldehyd und dem Harnstoff Methylamine entstehen, welche der Ware einen unangenehmen Fischgeruch erteilen können. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Scheuerfestigkeit der Textilien, welche mit diesem Harz appretiert werden, herabgesetzt wird und es ist dazu

zu erwähnen, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, diese herabgesetzte Scheuerfestigkeit zu beheben, aber sie innerhalb eines tragbaren Bereiches zu halten.

Einige Zeit nach der Erfindung der Firma Tootal schlug die Ciba AG in Basel vor, daß man an Stelle des Harnstoffes Melamin verwenden sollte. Die Melaminformaldehydharz-Apprete neigen etwas weniger als die Harnstoffformaldehydharze zu Methylaminbildung.

Infolge der stetigen Zunahme der künstlichen Cellulosefasern werden die beiden genannten Appreturen in sehr großem Maßstab verwendet. Die Menge des verwendeten Harzappretes ist verhältnismäßig groß. Bei der Formaldehydharnstoffappretierung werden 10 % und mehr und bei dem Melaminharz etwa 5 bis 7 % Harz verwendet. Es ist daher begreiflich, daß der Färber und der Konsument derartiger Textilfasern eine quantitative Analysenmethode wünschen, damit sie sich ein Bild von den Eigenschaften des Fabrikates machen können.

Es spielen auch kommerzielle Überlegungen eine Rolle, indem je nach der Größe der Appretur verschiedene Fabrikationstarife verwendet werden. Auf diese Verhältnisse soll aber hier nicht eingetreten werden.

Bildung der Harnstoffformaldehyd- und Melaminformaldehydharze

Über die Konstitution der oben genannten Appreturkharze ist man sich noch nicht im klaren. Sicher ist, daß Methylolverbindungen entstehen, die bei höherer Temperatur und unter der Einwirkung

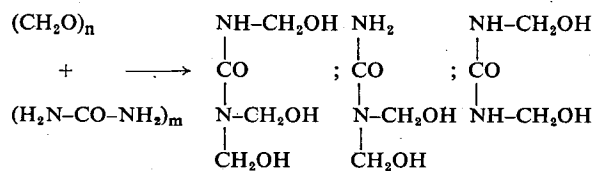
von Katalysatoren, wie z. B. Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ameisensäure und anderen, unter Wasser- und Formaldehydabspaltung in wasserunlösliche farblose, geruchlose und geschmacklose «Harze» übergehen.

Die Konstitution dieser Harze ist bis jetzt unbekannt: Der Vollständigkeit halber notieren wir untenstehend einige Formeln, wie diese von verschiedenen Seiten vorgeschlagen werden.

a) *Carbamidharze (Harnstoffformaldehydharze)*

Die Ausgangsstoffe Harnstoff und Formaldehyd werden meistens im alkalischen Gebiet (p_H 8 bis 10) vorkondensiert. Das Kondensationsprodukt fällt aus der neutralisierten oder sehr schwach angesäuerten Lösung durch Einengen im Vakuum aus und stellt das Vorkondensat dar. Diese Vorkondensate werden allein, oder mit Weichmachern versetzt, in den Handel gebracht. Die charakteristischen Reaktionen dieser ersten Stufen, die in der Arbeit von R. BERNEGGER¹ beschrieben sind, ver-

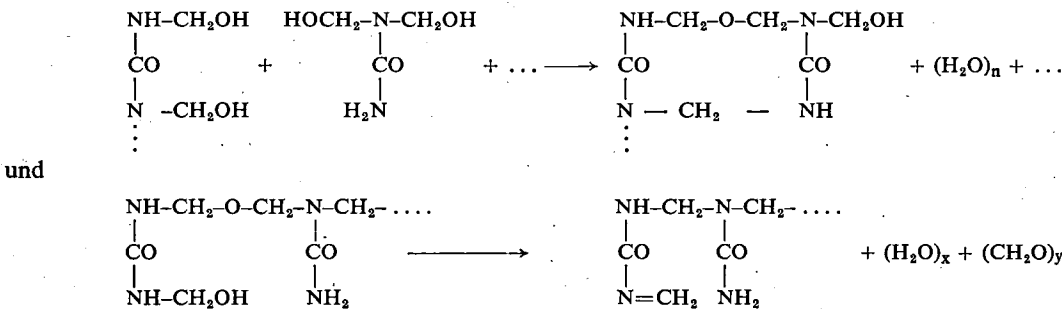
laufen so, daß sich wahrscheinlich keine einheitlichen Produkte, wohl aber Mischungen ergeben.



Man kann alle möglichen Vorkondensate antreffen: vom Mono- bis zum Tetramethylolharnstoff (wobei letzterer praktisch nie nachgewiesen wurde). Daneben kann man allenfalls noch unveränderten Harnstoff finden. Das Handelsprodukt stellt also unter Umständen eine Mischung solcher Vorkondensate dar.

Das Vorkondensat wird nachher im Wasser gelöst, mit der gewünschten Wassermenge verdünnt und mit dem Katalysator versetzt.

Während der Vortrocknung und Härtung werden Wasser und Formaldehyd abgespalten, was wahrscheinlich auf die folgenden Reaktionen zurückzuführen ist:



Man hat es hier mit vielen Bindungen (oder Bindungsmöglichkeiten) zu tun: Äther-, Methylene-, Azomethinbindungen. Sie können alle im «Harz» vertreten sein. Zugleich kann auch eine partielle Hydrolyse der Methylolgruppen unter Formaldehydabspaltung und Rückbildung der freien Aminogruppe eintreten. Das Gewebe kann außerdem noch die Katalysatoren und die Weichmacher enthalten, die im Laufe des Prozesses sich verändert haben können. So wird z. B. Ammoniumchlorid mit Formaldehyd sicher Hexamethylentetramin unter Freisetzung von Salzsäure geben. Diese Stoffe können, falls erwünscht, durch eine kalte Wäsche teilweise entfernt werden. Zum Schluß sei erwähnt, daß die Konstitution des Harzes von vielen Faktoren abhängig ist.

Für einen raschen Überblick kann man sich folgendes merken:

a) Die Zahl der Methylolgruppen, die einem Harnstoffrest ($:\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}:$) zugehören, wechselt von Vorkondensat zu Vorkondensat. Nur der Mittelwert ist für ein bestimmtes Handelsprodukt einigermaßen konstant.

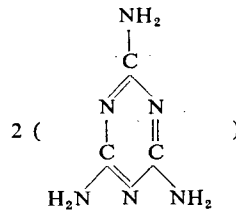
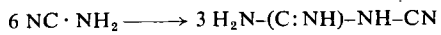
b) Die Zahl der Wasserstoffatome, die einem Stickstoffatom angehören, wechselt von null bis zu zwei, je nach den an diesem Stickstoffatom gebundenen Methylolgruppen.

c) Die Zahl der Ätherbrücken (also auch der Sauerstoffatome) ist dagegen von den Härtingsbedingungen, d. h. Temperatur und Dauer der Behandlung, abhängig und nimmt ab, je energischer die Curbedingungen gewählt werden.

b) *Melaminharze*

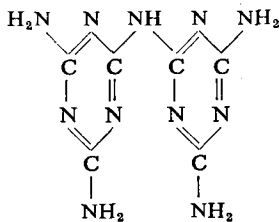
Die Ausgangsstoffe sind Melamin und Formaldehyd. Das Harz hat enge Verwandtschaft mit dem Carbamidharz.

Die Herstellung von Melamin (seitens LIEBIG²) datiert vom Jahr 1834. A. W. HOFFMANN³ verbesserte die Synthese und stellte das Produkt aus Cyanurchlorid und Ammoniak dar. Es wurde aber erst später, durch die DRECHSELsche Synthese⁴, zum Handelsprodukt und technisch hergestellt. Die Drechselsche Synthese geht von Cyanamid aus über Dicyanamid bis zum Melamin:

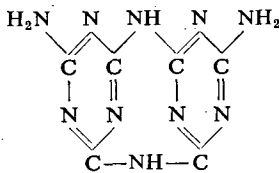


Als Pioniere haben sich STOLLE und KRAUCH⁵, DAVIS⁶ und OSTROGOVICH⁷ einen Namen gemacht. Je nach den Herstellungsbedingungen kann man eine mehr oder weniger große Ausbeute an Melamin bekommen; daneben bilden sich auch verschiedene Sekundärprodukte, die durch Kondensationen entstanden sind (vgl. A. GAMS, W. FISCH und G. WIDMER⁸). Solche Produkte sind Melam, Melem und Melon. Über diese drei Produkte herrscht noch etwas Unklarheit.

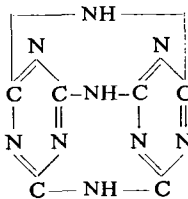
GAMS, WIDMER und FISCH schlagen die untenstehenden Formeln vor:



Melam

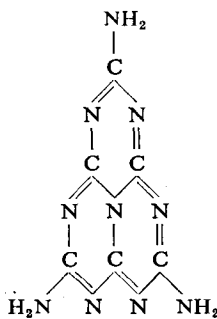


Melem

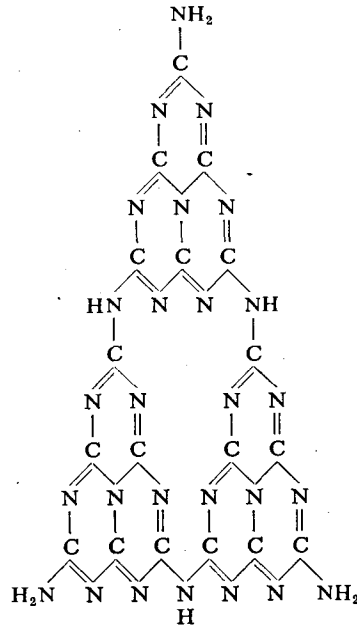


Melon

Nach R. FLECK⁹ bildet sich durch Erhitzen des Melamins an der Luft Melon. Als Melem und Melon schlägt er folgende untenstehenden Formeln vor:

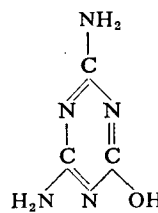


Melem

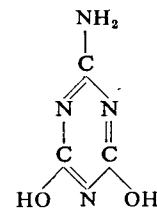


Melon

Ist während der Melaminherstellung Wasser anwesend, so tritt eine Hydrolyse ein, und es bilden sich Anmelin und Anmelid:



Anmelin



Anmelid

Die Menge aller Nebenprodukte, welche im technischen Melaminformaldehydvorkondensat vorkommen, ist allerdings sehr klein.

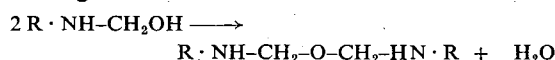
Das Melamin wird im alkalischen Gebiet (pH 8 bis 10) mit Formaldehyd vorkondensiert. Man erhält begrenzt wasserlösliche Vorkondensate. Die weitere Kondensation vom Vorkondensat bis zum Harz wird auf dem Gewebe durch die Härtung vorgenommen, wobei ein Katalysator (Ameisensäure oder Ammonchlorid) hinzugesetzt wird.

Das Vorkondensat stellt ein «n»-Methylmelamin dar. Das will heißen, daß nur unter bestimmten Bedingungen eine bestimmte Methylzahl je Triazinring erreicht wird; «n» kann von 1 bis zu 6 wechseln, also von Mono- bis zu Hexamethylmelamin.

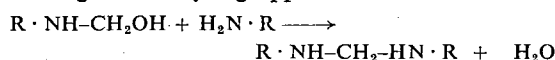
Stellt man das Produkt nach den Angaben des Schweizer Pat. 197486 (vgl. GAMS, WIDMER und FISCH⁸) dar, so bekommt man ein Vorkondensat mit 5,75 Methylolgruppen je Triazinring. Alle diese Werte sind natürlich als «Mittelwerte» anzunehmen, weil ein überzeugender Beweis der Konstitution dieser Vorkondensate noch nicht vorhanden ist. Während der Vortrocknung und Härtung werden genau wie bei den erwähnten Carbamidharzen Wasser und Formaldehyd abgespalten. Dies gibt uns zu folgenden möglichen Formulierungen Anlaß:

(Vgl. GAMS, WIDMER und FISCH, loc. cit.)

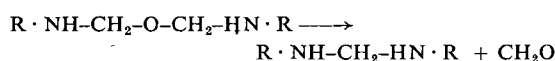
a) Bildung der Ätherbrücken:



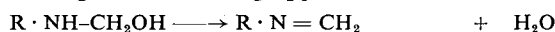
b) Bildung der Methylengruppen:



oder:



c) Bildung der Azomethingruppen:



Der Formaldehyd kann auch durch partielle Abspaltung der Methylolgruppen entstehen:



wobei R den Diaminotriazinrest darstellt.

Hier ist zu bemerken, daß die letzte Reaktion (d. h. die Rückbildung der Aminogruppen) nicht gerade häufig vorkommt, sonst hätten wir ja keine Vernetzungsmöglichkeiten, d. h. kein Harz.

Alle diese Bindungen können also im Endharz auftreten. Die Möglichkeit, daß die Aminogruppen zu Oxygruppen hydrolysiert werden, wird durch so schwache Hydrolysebedingungen wie diejenigen, welche bei der Kunstharzausrüstung hervortreten, verschwindend klein sein (vgl. praktischer Teil).

Wiederum ist es ersichtlich, daß das Aufstellen einer Konstitutionsformel für die Melaminharze ziemlich große Schwierigkeiten bereiten wird. Viele Formeln wurden vorgeschlagen, und zwar aus rein theoretischen Überlegungen und ohne überzeugendes Beweismaterial vorzulegen. Immerhin kann man folgendes als sicher ansehen:

a) Für jedes Vorkondensat und für jede «Curbedingung» hat das daraus resultierende Harz eine andere Konstitution.

b) Die Zahl der Methylengruppen je Triazinring hängt von der Zahl der im Vorkondensat je Triazinring anwesenden Methylolgruppen ab.

c) Diese Zahl wird durch die Formaldehydabspaltung vermindert.

d) Die Zahl der Wasserstoffatome, welche einem Triazinring angehören, ist von der Zahl der Methylen-

der Methylol- und der Azomethingruppen abhängig, die dem Triazinring angehören.

e) Die Anzahl der Endmethylolgruppen und Azomethingruppen ist von den Curbedingungen abhängig und nimmt ab, je energischer dieselben gewählt werden.

Die Analyse von Formaldehydharnstoff- und Melaminformaldehydharzen

Während die Konstitution der erwähnten Kunstharze unsicher ist, sind andererseits die Komponenten, aus denen sie entstehen, wohldefiniert. Ferner kennt man die prozentuale Zusammensetzung der genannten Harze, wobei aber zu bemerken ist, daß der Kohlenstoff- und der Stickstoffgehalt dieser Verbindungen nicht konstant ist.

Die Aufgabe, die sich dem Analytiker stellt, ist im Prinzip sehr einfach: Bei einem Analysengang muß man darnach trachten, das vorliegende Harz in die ursprünglichen Komponenten zu zerlegen.

Soviel wir feststellen konnten, ist dies quantitativ überhaupt noch nicht versucht worden. Wie wir im folgenden zeigen werden, ist es möglich, ein fertig gebildetes Harnstoff- oder Melaminformaldehydharz unter bestimmten Bedingungen in seine ursprünglichen Komponenten zu zerlegen. Die erhaltenen Zahlen sind befriedigend.

Wir wollen hier noch jene Untersuchungen erwähnen, welche auf diesem Gebiete bereits durchgeführt wurden.

Es liegen eine ganze Anzahl von Arbeiten vor, welche sich mit der qualitativen und quantitativen Untersuchung der beiden Harztypen befassen, und auch solche Arbeiten, bei denen versucht wurde, etwas über die Konstitution derartiger Harze zu erfahren.

Man unterscheidet eine *qualitative* und eine *quantitative* Analyse; die quantitative kann eine «*direkte*», eine «*indirekte*» (beide: «*absolute*» Analysen) und eine «*Vergleichsanalyse*» darstellen. Die direkte gibt an Hand der Analysenresultate die Menge des gesuchten Stoffes durch Wägung oder Titration. Sie wird hauptsächlich in den anorganischen quantitativen Analysenmethoden angewandt und wird immer bevorzugt, denn sie ist zuverlässiger als alle anderen Analysenmethoden. Durch die indirekte Analyse wird die quantitative Zusammensetzung eines Substanzgemisches ermittelt, ohne daß eine Trennung oder gesonderte Wägung einzelner Bestandteile oder Umwandlungsprodukte solcher Bestandteile ausgeführt wird. Man nimmt vielmehr mit dem qualitativ bekannten Gemisch als Ganzem ge-

wisse zweckmäßig gewählte Umwandlungen vor und errechnet dann die quantitative Zusammensetzung aus den beobachteten Massenänderungen (vgl. F. W. KUESTER¹⁰).

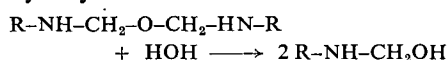
Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, eine quantitative Analysenmethode für Carbamid- und Melaminharze vorzuschlagen, welche für die meisten in der Textilindustrie vorkommenden Fälle brauchbar ist. Als Analysenmethode ist eine «absolute» vorzuziehen, welche auch für gefärbte Cellulosefasern zur Anwendung kommen kann.

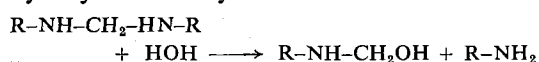
Dadurch sollen auch die Eigenschaften der beiden Harztypen gründlich untersucht und ein Blick in die noch ziemlich unangeklärte Harzkonstitution geworfen werden.

Bevor wir mit der Schilderung der verschiedenen Analysenmethoden beginnen, möchten wir noch einige allgemeine Betrachtungen einschalten. Es ist gut, wenn man sich die theoretischen Spaltungsmöglichkeiten der im Harz möglich vorhandenen Bindungen überlegt. Um alles zu vereinfachen, werden wir mit «R» sowohl den Carbamidrest $-CO-$ wie den Melaminrest $-(C_3N_3)=$ bezeichnen.

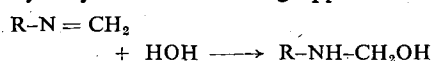
a) Hydrolyse der Ätherbrücken:



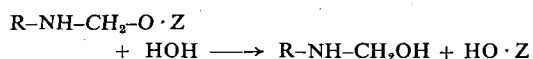
b) Hydrolyse der Methylenbrücken:



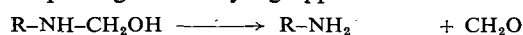
c) Hydrolyse der Azomethingruppen:



d) Hydrolyse einer möglichen Bindung mit der Cellulose (Z·OH):



e) Abspaltung der Methylolgruppen:



Jetzt stellt sich aber die Frage, ob eigentlich der zurückgebildete Harnstoff und das zurückgebildete Melamin beständig genug seien, um eine partielle Hydrolyse zu ermöglichen. Praktische Versuche (S. 31 ff.) zeigten, daß die Bindungen außerhalb des Carbamidrestes und besonders ausgeprägt diejenige außerhalb des Melaminrestes viel leichter zu hydrolysieren (und zu sprengen) sind als diejenige im Carbamidrest und im Melaminring. Beim Carbamidrest ist allerdings eine glatte Differenzierung noch ziemlich problematisch.

Die Frage, welche sich stellt, ist die folgende: Ist es möglich, durch Spaltung des fertiggebildeten Harzes dasselbe in seine ursprünglichen Komponenten zu zerlegen?

Bei der Durchsicht der Literatur ergab sich, daß man bemerkenswerterweise noch nie versuchte, ein Carbamid- oder ein Melaminharz quantitativ in die Ausgangskomponenten zurückzuverwandeln.

Zwar haben ERNST und SORKIN¹¹ versucht, durch Spaltung von Harnstoffharzen einen Blick in die quantitativen Verhältnisse hineinzuworfen (Melaminharze wurden ebenfalls teilweise gespalten), ohne dabei die gesamte Menge beider Komponenten quantitativ zu bestimmen.

Der Vollständigkeit halber geben wir einen Auszug über die bis jetzt angewandten qualitativen und quantitativen Analysengänge. Zugleich wollen wir hier den theoretischen Teil des von uns vorgeschlagenen Weges erörtern und anschließend eine Besprechung der erwähnten Methoden vornehmen.

Um die Darstellung klarer zu gestalten, behandeln wir die beiden Harztypen getrennt.

Die qualitative und quantitative Carbamidharzanalyse

Die qualitative Carbamidharzanalyse stützt sich hauptsächlich auf den Formaldehyd- und Harnstoffnachweis durch Hydrolyse des Harzes (H. WAGNER und F. SARX¹²). Die Anwesenheit von Formaldehyd wird durch die Reaktionen mit der TOLLENSchen und FEHLINGSchen Lösung^{13, 14}, mit Carbazol-Schwefelsäure, mit Resorcinschwefelsäure, mit Chromotropsäure, mit Phenylhydrazinhydrochlorid und Ferrichlorid in schwefelsaurer Lösung nachgewiesen. Sie zeigt das Vorhandensein der Polykondensationsharze vom Typus der Phenoplaste und Aminoplaste. Erst die Anwesenheit von Stickstoff, meistens nach LASSAIGNE¹⁵ nachgewiesen, entscheidet dann für die Aminoplaste. Hierher gehören die Harnstoff-, die Dicyandiamid-, die Melamin- und die Anilinformaldehydharze. Wir brauchen daher eine Harnstoffnachweismethode.

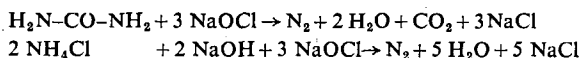
Die Ausführung der Analyse geschieht in der Regel so, daß man zunächst das Harz in der Wärme mit doppelt normaler Salzsäure hydrolysiert. In der erhaltenen Lösung wird der Harnstoff nachgewiesen.

Nachweismethoden

a) Nach W. ERNST und M. SORKIN (loc. cit.):

Der mit Alkali versetzten Hydrolysatlösung wird Natriumhypochlorit zugesetzt. Eine Gasentwicklung zeigt die Anwesenheit von Harnstoff und von Ammonsalzen an.

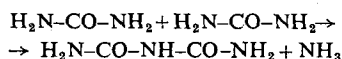
Dies beruht auf folgender Reaktion (vgl. D. D. van SLYKE¹⁶):



Primäre Amine entwickeln dagegen Kohlendioxyd, welches von der vorhandenen Lauge absorbiert wird.

b) Biuretreaktion:

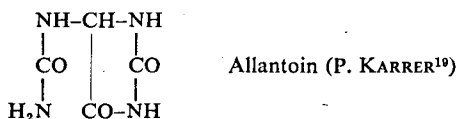
Die alkalisch gemachte Lösung gibt mit einem Tropfen sehr verdünnter Kupfersulfatlösung (1%), in der Wärme behandelt, eine violette Färbung. Die Reaktion beruht auf der Bildung von Biuret:



Die Reaktion tritt bei allen Substanzen dieses Typus ein, welche im Molekül mehr als zwei Amidgruppen (-CO-NH₂) besitzen. Sie ist positiv bei den Aminoalkoholen, welche Amino-oxy-äthylenreste -CH(NH₂)CHOH- im Zentrum oder an den Kettenenden aufweisen. Also bietet sie einen Nachweis für alle Albumine und zeigt die Polypeptidbindung an (P. KARRER¹⁷).

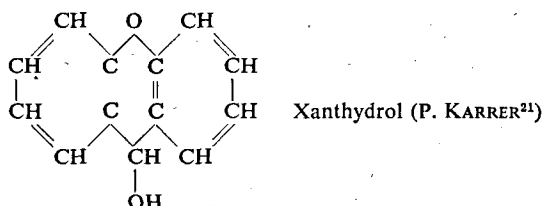
c) Nach ROSENTHALER¹⁸:

Die neutrale oder saure Lösung wird mit dem SCHIFF'schen Reagens (5 Tropfen reinstes Furfurol, 2 ccm Aceton, 2 ccm Wasser und 1 ccm konzentrierte Salzsäure) versetzt. Eine nach einer Stunde eingetretene purpurrote Färbung zeigt die Anwesenheit von Allantoin und Harnstoff an.



d) Nach G. WIDMER²⁰:

Durch Fällung mit Xanthidrol bekommt man sehr schöne farblose Kristalle. Die Fällungsreaktion ist allerdings nicht quantitativ.



Als einzige charakteristische Reaktion kann nur die nach ROSENTHALER (also sub c) betrachtet werden.

Quantitative Analyse

Die direkte Analyse

Bekannt ist hier nur die Differenzmethode. Sie bestimmt den Kunstharzgehalt durch Gewichts-differenz vor und nach dem Harzabziehen mit Abspaltungsmitteln. Die Harzmenge ist durch die Formel (1) gegeben:

$$\frac{\text{Fasergewicht vor} - \text{Fasergewicht nach der Behandlung}}{\text{Fasergewicht nach der Behandlung}} \cdot 100 \quad (1)$$

Dies erfordert, daß die Cellulosefaser durch die Behandlung nicht gelöst (d. h. auch nicht allzu sehr beschädigt) wird. Wenn schon eine Säureschädigung eintritt, dann ist es wichtig, daß sie wenigstens konstant und berechenbar bleibt. Der Gewichtsverlust der Cellulosefasern wird in diesem Falle als Hydrolysefehler bezeichnet und hier z. B. mit x% angegeben. Die Kunstharzmenge wird dann nach der Formel 2 ermittelt:

$$\% \text{ Kunstharz} = (\text{Formel 1}) - x\% \quad (2)$$

wobei:

$$x\% = \frac{\text{Gewicht der reinen Cellulose vor} - \text{nach d. B.}}{\text{Gewicht der reinen Cellulose nach d. B.}} \cdot 100 \quad (3)$$

Man macht also einen Blindversuch mit nicht-imprägnierten Cellulosefasern gleicher Art.

Die Werte nach den Formeln 1, 2 und 3 beziehen die ermittelten Prozente auf das Gewicht der nicht-imprägnierten Cellulosefasern, also auf Cellulosefasern = 100% gerechnet; wir werden nachträglich darauf zurückkommen.

Als Abspaltungsmittel werden gewöhnlich 0,1 N Salzsäure, 5- oder 40prozentige Ameisensäure, 5- oder 25prozentige Essigsäure und eine Pufferlösung, aus Natriumacetat und Essigsäure vom p_H = 4,5 bestehend, angewandt. Die Differenzmethode ist seit langer Zeit im Gebrauch, darüber haben W. ERNST und M. SORKIN²¹ in ihrer Arbeit über die Analyse von Aminoplasten ausführlich berichtet.

Hier könnte man sich fragen, warum zwei Konzentrationen für Ameisensäure und für Essigsäure angegeben werden. Es geschieht dies deswegen, weil die Löslichkeit von Farbstoffen und anderen auf der Faser vorhandenen Stoffen, die kein Kunstharz darstellen, oft in konzentrierteren Lösungen geringer ist als in verdünnteren.

Die indirekte Analyse

Bezeichnet man mit M_h die Harzmenge und mit M_f das Gewicht der Cellulosefasern (ohne Harz) und benützt man eine Reaktion, welche das Gewicht der Faser bzw. des Harzes verändern kann (also M_f^I bzw. M_h^I), so bekommt man folgende Gleichungen:

$$M_h + M_f = g \quad (1)$$

$$M_h + M_f^I = g^I \quad (2)$$

$$M_h^I + M_f = g^{II} \quad (3)$$

Aus den Gleichungen 1, 2 und 3 kann man M_h und M_f errechnen.

Die Durchführung solcher Reaktionen ist aber schwierig; sie verlaufen meistens nicht quantitativ, und es treten Nebenreaktionen auf, deren Verlauf zudem unklar ist und die ebenfalls quantitativ nicht erfaßt werden können. Deshalb findet man bis jetzt bei der Carbamidharzbestimmung keinen indirekten Analysengang.

Die Vergleichsanalyse

Diese Methode nimmt eine bedeutende Stellung bei der Carbamidharzanalyse ein. Sie ist einfach, rasch und für gewisse Zwecke genau genug. Hier hat man verschiedene Verfahren zur Verfügung. Diese sind: 1. die Harzanfärbung auf der Faser; 2. die Anfärbung der Hydrolysatlösung; 3. die Stickstoffbestimmung (volumetrisch oder nach Kjehldal) und schließlich 4. die kolorimetrische oder titrimetrische Formaldehydbestimmung.

1. Die Harzanfärbung auf der Faser (vgl. R. BERNEGGER¹)

Die Sichtbarmachung des Harzes kann auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:

a) Das Harz wird selbst in einen Farbkörper umgewandelt.

b) Die Faser wird mit einem Farbstoff behandelt, der die Eigenschaft hat, sich nur an Stellen von Harzablagerungen abzuscheiden.

c) Die Fasern werden mit einem farblosen Reagens behandelt, das nach Berührung mit dem Harzkörper an der Berührungsstelle farbig wird oder eine sichtbare Ablagerung erzeugt. Harz und Reagens müssen also in einer Beziehung zueinander stehen.

Die erste Reaktion ist sehr schwer durchzuführen. Nur eine Nitrosierung der vorhandenen Aminogruppen kann eine schwache Gelbfärbung hervorrufen. Diese ist aber zu unsicher für eine kolorimetrische Bestimmung. Die zweite ist zweckmäßiger und wird tatsächlich auch verwendet, um die Harzmenge zu bestimmen. Als Farbstoffe kommen Anthrachinonblau, Pikrinsäure,, also Wollfarbstoffe, in Frage. Da die mit Harz beladene Faser die Eigenschaften von tierischen Fasern in bezug auf Verhalten beim Färben erworben hat, spricht man von «Animalisierung» der Faser.

Die Sichtbarmachung des Harzes durch eine Kontaktreaktion liefert eindeutiger Resultate als die Harzanfärbung mit harzaffinen, celluloserreservierenden Farbstoffen. Als Reagens werden meistens die TOLLENSCHE Lösung nach R. BERNEGGER¹ und die FEHLINGSche Lösung nach W. ERNST und M. SORKIN¹¹ gebraucht. Im ersten Falle hat man mit einer Schwarzfärbung, im zweiten mit einer Rotfärbung zu tun. Die Reaktion wird durch die sich abspaltende freie Formaldehydmenge bedingt. Da sich die TOLLENSCHE bzw. die FEHLINGSche Reaktion im alkalischen Milieu abspielt, sind die

Hydrolysenbedingungen für die Formaldehydabspaltung vorhanden.

Durch Eingabelung mit Hilfe einer Vergleichsskala kann man hier, ebenso wie oben, den Harzgehalt eines mit Harz imprägnierten Faserstückes angenähert angeben.

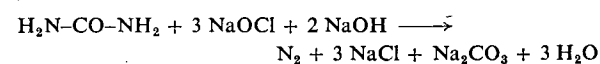
2. Die Anfärbung der Hydrolysatlösung

Diese Methode wird noch nicht angewandt. Die Hydrolyse der Harnstoffharze geht zu weit, und im Hydrolysat fehlen die nötigen Bedingungen für eine Farbstoffherzeugung (chromophore Gruppen).

3. Die Stickstoffbestimmung für die Kunstharzermittlung

Durch eine Stickstoffbestimmung wird höchstens die gesamte Harnstoffmenge, welche im Harz enthalten ist, ermittelt. Diese Bestimmung kann nach der gewöhnlichen Kjehldalmethode ausgeführt werden. Aus der gefundenen Stickstoffmenge wird der Harzgehalt mit Hilfe von Kurven ermittelt, welche durch Analysen von imprägnierten Gewebemustern (bzw. Fasern) erhalten wurden, deren Gehalt an Harz genau bekannt war.

Eine elegantere Methode benützten W. ERNST und M. SORKIN (loc. cit.), indem sie den Stickstoff volumetrisch bestimmten. Sie brauchten die Reaktion von VAN SLYKE¹⁶:



Aus dem entwickelten Stickstoff wird wiederum mit Hilfe von Vergleichstabellen, Kurven usw. der Kunstharzgehalt angegeben.

4. Die Formaldehydbestimmung zwecks Kunstharzanalyse

Das Harz wird hier mittels Säuren aufgespalten und der Formaldehyd abdestilliert und titriert. Man destilliert während einer genau bestimmten Zeit (vgl. W. ERNST und M. SORKIN¹¹), und man findet die im Destillat vorhandene Formaldehydmenge mit der TOLLENSCHEN Lösung an Hand der eingetretenen Schwarzfärbung. Die Auswertung des erhaltenen Resultates erfolgt durch Vergleich mit einer Skala von Standardfärbungen.

Damit sind die heute gebräuchlichsten Analysemethoden geschildert. Es fehlt vor allem an einer direkten Analyse, welche durch die Stickstoff- und Formaldehydbestimmung die Harzmenge angeben kann.

Die Stickstoff- und Formaldehydbestimmung des Harzes und die Berechnungsformel für die Auswertung der Analysenresultate (eigene Methode)

Der Stickstoffgehalt könnte nach Kjehldal ermittelt werden. Nach Kjehldal wird aber auch der Stickstoff von möglicherweise noch auf der Faser anwesenden Farbstoffen mitberücksichtigt.

Eine Abänderung des gewöhnlichen Kjehldalverfahrens erlaubt die Stickstoffbestimmung so durchzuführen, daß in den meisten Fällen der Stickstoffgehalt des Harnstoffes allein ermittelt wird (s. praktischer Teil).

Die Bestimmung des vom Harze abgespaltenen Formaldehyds gibt die an den Aminogruppen gebundenen Methylen- oder Methylolgruppen an, solange die Hydrolyse wunschgemäß verläuft und keine Verzuckerung oder Verbrennung des Formaldehyds eintritt. *Eigene Versuche zeigten, daß tatsächlich die gesamte Formaldehydmenge abgespalten und ermittelt werden kann, welche im Harz als Methylen-, Methylol- und eventuell Methingruppe vorliegt (vgl. praktischer Teil).*

Das Harz kann als Summe von Harnstoffresten (=N-CO-N=), Methylengruppen (-CH₂-), Wasserstoff- und Sauerstoffatomen betrachtet werden. Durch eine Elementaranalyse an reinem Harnstoffformaldehydharz (also nicht auf einem Träger wie z. B. Fasermaterial usw. liegend) ist es möglich, ziemlich genau die vorstehende Summe zu bestimmen. Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff werden direkt ermittelt, während der Sauerstoff als Differenz vom Ganzen berechnet wird. Ein kleiner Fehler muß in Kauf genommen werden, da man keine Anhaltspunkte über die noch vorhandene adsorbierte oder angelagerte Wassermenge hat.

Liegt dagegen das Harz auf dem Fasermaterial, dann sind die Verhältnisse komplizierter. Wohl kann man noch die Stickstoffmenge und dadurch die Harnstoffreste und die Methylen- bzw. Methingruppen ermitteln; es fehlen aber Angaben über die Wasserstoff- und Sauerstoffmenge, da das Fasermaterial selbst Wasser, Wasserstoff- und Sauerstoffatome enthält. Man kann nur eine angenäherte Harzmenge ermitteln und zwei Grenzen festlegen, in welchen die wirklich vorhandene Harzmenge sich bewegt. Dies ist aber in vielen Fällen schon genügend genau, namentlich wo diese Spanne in bezug auf die vorhandene Harzmenge klein ist.

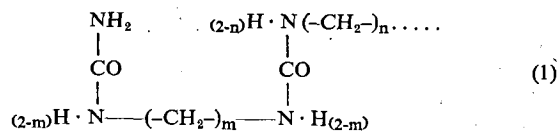
Wie man später sehen wird, liegt gerade dieser Fall bei der Kunstharzimprägnierung von Cellulosefasern vor.

Für die Verwertung der durch die Stickstoff- und Formaldehydbestimmung erhaltenen Resultate soll eine Formel gefunden und entwickelt werden.

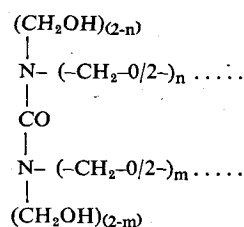
Die Berechnungsformel:

Betrachtet man die möglichen Harnstoffharzstrukturen, so kommt man zu folgendem Ergebnis:

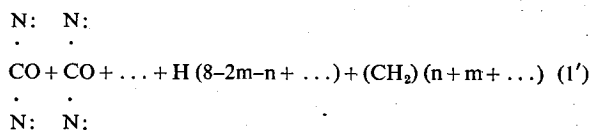
a) Harnstoffharz mit dem kleinstmöglichen Methylen-, Methin- und keinem Methylolgehalt (also mit sehr wenig gebundenem Formaldehyd) und keinem Sauerstoff als Brückenbildner und als endalkoholischer Gruppierung.



b) Carbamidharz mit dem größtmöglichen Methylen-, Methin- und Methylolgehalt (also mit sehr viel gebundenem Formaldehyd), mit Sauerstoff als Brückenbildner (d. h. keine Methylenbrücken) und als endalkoholische Gruppierung.



wobei die Zahl der Carbamidreste (:N·CO·N:) und der Methylengruppen (-CH₂-) durch eine Analyse genau bestimmbar ist. Es fehlt der Wasserstoff- und der Sauerstoffgehalt. Um die Berechnung zu vereinfachen, wird die Formel 1 wie folgt abgeändert:



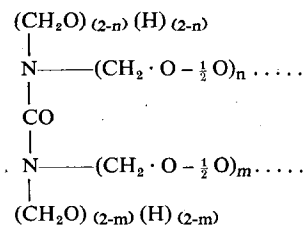
Die beiden Größen (:N·CO·N:) und (·CH₂·) werden direkt durch Titration ermittelt. Eine kleinere Kunstharzmenge als die schon theoretisch kleinstmögliche wird erhalten, indem das Harz als Summe der durch die Analyse gefundenen Werte für die Harnstoffreste und Methylengruppe angegeben wird.

Es ist also:

$$\text{gefundenen } (: \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} :) + \text{gefundenen } (\cdot \text{CH}_2 \cdot) = \text{Harzgehalt} - \text{H} (8-2m-n+\dots) \quad (3)$$

Wenn wir den Harzgehalt einfach durch die Summe der beiden obigen Glieder links der Gleichung 3 angeben, so fehlt uns die Wasserstoffmenge H (8-2m-n+...); wir bekommen daher die «untere Grenze» des Harzgehaltes oder, anders gesagt, den Minimalwert.

Die Formel 2 kann wie folgt abgeändert werden:



wobei hier das Zeichen «-» als Minuszeichen und nicht als Bindung gilt.

Wir können alle Glieder der Formel 2' ordnen:

$$\begin{aligned}
 & (: \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} :) + \dots + \text{CH}_2\text{O} (2-n+2-m+n+m+\dots) + \\
 & \text{H} (2-n+2-m+\dots) = \text{Harzgehalt} + (\frac{1}{2} \text{O}) (n+m+\dots) \quad (4)
 \end{aligned}$$

Eine Analyse gibt uns die Werte für $(: \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} :)$ und für $(\cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot)$. Ihre Summe sind die ersten zwei Glieder der Gleichung 4, welche letztere uns den Harzgehalt angibt. Es fehlt dann die Wasserstoffmenge $\text{H} (2-n+2-m+\dots)$, dagegen finden wir mehr Sauerstoff.

Der Sauerstoffüberschuß beträgt dann $(\frac{1}{2} \text{O}) (n+m+\dots)$. Wenn man bedenkt, daß gewichtsmäßig $(\frac{1}{2} \text{O}) = 8 \text{H}$ ist, so sieht man, daß die fehlende Wasserstoffmenge durch den berechneten Sauerstoffüberschuß vollständig kompensiert ist. Man würde hier schon eine praktisch maximale Grenze erreichen.

Wir können jedoch die Formel 4 noch etwas abändern:

$$(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) + \dots + (\text{CH}_2\text{O}) (2-n+2-m+n+m+\dots) - (\frac{1}{2} \text{O}) (n+m+\dots) - \text{H}_x = \text{Harzgehalt} \quad (5)$$

oder

$$(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) + \dots + (\text{CH}_2\text{O}) (2-n+2-m+n+m+\dots) = \text{Harzgehalt} + (\frac{1}{2} \text{O}) (n+m+\dots) + \text{H}_x \quad (6)$$

Dort wo eine Methylene- oder Methylolgruppe an der Aminogruppe gebunden ist, wird ein Wasserstoffatom in Wirklichkeit fehlen, und dort wo eine Methingruppe vorliegt, zwei. Dieser berechnete Wasserstoffüberschuß ist hier mit H_x bezeichnet worden.

Schließlich können wir sagen, daß die Summe der durch eine Analyse erhaltenen Werte für *Harnstoff* und *Formaldehyd* (also diejenige der beiden Glieder links der Gleichung 6) einen größeren Harzgehalt gibt als den theoretisch größtmöglichen.

Die Formeln 1 und 2 geben natürlich nur einen Ausschnitt der beiden Harzstrukturen an. Dementsprechend haben die vor den chemischen Formeln

stehenden Parameter keinen zahlenmäßigen Wert für eine Analyse.

Wenn wir auf Grund der vorstehenden Überlegungen die Harzmenge berechnen wollen, so können wir dies nach den beiden folgenden Formeln durchführen:

$$\begin{aligned}
 \text{Minimale Harzmenge} &= \frac{\% \text{N}}{2 \text{N}} (\text{NCON}) + \frac{\% \text{C}_f}{\text{C}} (\text{CH}_2) \quad (3') \\
 &= \% \text{N} (56/28) + \% \text{C}_f (14/12)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Maximale Harzmenge} &= \frac{\% \text{N}}{2 \text{N}} (\text{CH}_4\text{ON}_2) + \frac{\% \text{C}_f}{\text{C}} (\text{CH}_2\text{O}) \quad (7') \\
 &= \% \text{N} (60/28) + \% \text{C}_f (30/12)
 \end{aligned}$$

Zwischen der minimalen und maximalen Harzmenge gibt es eine «mittlere» Harzmenge, welche den Mittelwert darstellt. Der Mittelwert wird aus den Formeln 3' und 7' erhalten:

$$\text{Mittlere Harzmenge} = \% \text{N} (58/28) + \% \text{C}_f (22/12) \quad (8)$$

Dabei können wir auch die Streuung des Mittelwertes von der oberen und unteren Grenze errechnen.

$$\text{Streuung} = \% \text{N} (2/28) + \% \text{C}_f (8/12) \quad (9)$$

Diese Streuung kann zum Mittelwert addiert oder davon subtrahiert werden.

Zusammenfassend bekommt man:

$$\begin{aligned}
 \text{Mittlere Harzmenge} &= \% \text{N} \cdot 2,07 + \% \text{C}_f \cdot 1,8333 \quad (10) \\
 \pm \text{Streuung} &= \pm (\% \text{N} \cdot 0,0714 + \% \text{C}_f \cdot 0,666)
 \end{aligned}$$

Neben der Harzmenge ist es manchmal sehr interessant, die Zahl der am Harnstoffrest gebundenen Methylengruppen je Harnstoffrest zu ermitteln. Diese Zahl wird durch die untenstehende Formel angegeben:

$$\text{C}_f = \frac{\% \text{C}_f}{\% \text{N}} \cdot \frac{28}{12} \quad (11)$$

NB: $\text{C}_f = \text{C}_{\text{Formaldehyd}}$.

Die Besprechung der angegebenen Analysemethoden

Die Harzanfärbungsmethode auf der Faser, sei es mit Hilfe von harzaffinen, cellulosereservierenden Farbstoffen oder mit der TOLLENSCHEN (bzw. FEHLING-SCHEN) Lösung kann nur im Falle von ungefärbten imprägnierten Cellulosefasern angewandt werden. Außerdem gibt sie nur gute Resultate, wenn sie für die Kunstharzbestimmung von Fasermaterial angewandt wird, welches möglichst ähnlich wie dasjenige beschaffen ist, das für die Herstellung der Vergleichs- oder Standardskala angewandt wurde. Dazu

sollten die Vorkondensatlösungen und die Härtingsbedingungen, die für die Imprägnierung des Prüflings gewählt wurden, ebenfalls annähernd die gleichen sein, welche für die Imprägnierung des Standardgewebes angewandt wurden.

Die Anfärbemethode kann bestenfalls nur für eine Betriebskontrolle, nie aber als Analysenmethode für die Kunstharzbestimmung irgendeines imprägnierten Cellulosefasermaterials verwendet werden.

Die Formaldehydbestimmung zwecks Kunstharzermittlung

Hier werden bestenfalls sämtliche Methylen-, Methylol- und Methingruppen ermittelt. Das Verhältnis « $\frac{\text{Harz}}{\text{Formaldehyd}}$ » im gehärteten Harz ist keineswegs für verschiedene Imprägnierungen und Härtingsbedingungen konstant. Während der Härtung geht ja Formaldehyd verloren. Nur vom gleichen Vorkondensat ausgehend und unter gleichen Härtingsbedingungen ist es möglich, aus der während einer bestimmten Zeit abgespaltenen Formaldehydmenge, mit Hilfe einer vorher empirisch festgelegten Kurve (oder Zahl), die vorhandene Kunstharzmenge anzugeben.

Unterschiede im Vorkondensat und in den Härtingsbedingungen, welche für die Herstellung des Prüflings und für diejenige des seinerzeit imprägnierten Standardgewebes angewandt wurden, führen zu Änderungen des obigen Verhältnisses. Dadurch wird die Kunstharzbestimmung ungenau, wenn nicht geradezu unmöglich.

Die Stickstoffbestimmung zwecks Kunstharzanalyse

Gegen diese Art der Bestimmung kann man die oben angegebenen Einwände ebenfalls machen. Das Verhältnis «Harz/Harnstoff» ändert sich mit den Änderungen der Vorkondensat- und Härtingsbedingungen. Es wird nämlich mit zunehmender abgespaltenen Formaldehydmenge kleiner, da der Nenner konstant bleibt und der Zähler kleiner wird. Eine Stickstoffbestimmung ist immerhin genauer als diejenige eines Teiles des gesamten abspaltbaren Formaldehyds. Sie ist deshalb der Formaldehydbestimmung vorzuziehen.

Zusammenfassend kann gesagt werden:

Die Vergleichsanalyse eignet sich für die Kunstharzgehaltsermittlung von Prüflingen, von welchen die Imprägnations- und Härtingsbedingungen bekannt sind. Sie ist eine ausgesprochene Analyseimethode für die Betriebskontrolle.

Absolute Methoden

Die Differenzmethode

Von den vielen vorhandenen Verfahren, die sich hauptsächlich in der Anwendung von verschiedenen Säuren als Abspaltungsmittel unterscheiden, werden drei Haupttypen gewählt.

1. Methode von W. ERNST und M. SORKIN¹¹:

Ca. 5,000 g Gewebe werden zunächst 10 bis 15 Minuten bei 140°C im Wäageglas getrocknet, eine halbe Stunde im Exsiccator erkalten gelassen, dann gewogen. Das Abziehen soll mit 1-, 5- oder 25prozentiger Essigsäure erfolgen. Abziehdauer: 20 Minuten; Abziehtemperatur: 90°C. Man spült während 10 Minuten in destilliertem Wasser, trocknet und wägt wie oben angegeben (nochmals qualitativ auf Harnstoffharz prüfen).

% abziehbare Anteile =

$$\frac{\text{Gewicht vor} - \text{Gewicht nach dem Abziehen}}{\text{Gewicht nach dem Abziehen}} \cdot 100 \quad (1)$$

2. Methode EMPA (d. h. vorgeschlagene Abänderung der Methode 1):

Ca. 5,000 g Gewebe werden zunächst bei 70°C und 12 mm Hg-Druck über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz (etwa 5 Std.) getrocknet, erkalten gelassen und im Wäageglaschen gewogen. Das gleiche Gewebe wird nachträglich mit 25prozentiger Essigsäure während einer halben Stunde bei 70°C abgezogen, mit destilliertem Wasser gespült, wieder wie oben angegeben getrocknet und gewogen (nochmals qualitativ auf Harnstoffharz prüfen).

% abziehbare Anteile =

$$\frac{\text{Gewicht vor} - \text{Gewicht nach dem Abziehen}}{\text{Gewicht nach dem Abziehen}} \cdot 100 \quad (2)$$

3. Schnellmethode von W. ERNST und M. SORKIN¹¹:

Ca. 3,000 g Stoff (vor der Prüfung nichtfestsitzende Fäden ablösen) bis zur vollständigen Trocknung bügeln, dann heiß 10 bis 30 Sekunden bei etwa 160 bis 180°C nachbügeln, daraus den Feuchtigkeitsgehalt ermitteln. Dann nochmals ein Muster in etwa 50 ccm 3prozentiger Salzsäure 3 Minuten 90°C \pm 2°C erwärmen und 2 Minuten mit viel Wasser spülen. Stoff wieder gut trocknen, bügeln und wägen.

Es ist dann:

% abziehbares =

$$\frac{\text{Gewicht vor} - \text{Gewicht nach dem Abziehen}}{\text{Gewicht nach dem Abziehen}} \cdot 100 - 0,3 \quad (3)$$

Besprechung

Erste Methode: Die Trocknung des Musters ist ungenau, da bei einer solchen Temperatur bereits eine Nachhärtung eintritt, was eine Formaldehydabspaltung zur Folge hat. Das Muster, welches so getrocknet wird, kann nicht mehr weiter mit der sauren Lösung behandelt werden, da erstens durch die Nachhärtung die Widerstandsfestigkeit des Harzes gegen Chemikalieneinfluß stark erhöht wird, was eine längere Abziehdauer verursacht, und zweitens die Cellulosefaser durch die hohe Temperatur an und für sich geschädigt wird. Der Ge-

wichtsverlust an Cellulosefaser, welcher durch das Harz-abziehen entstehen wird, verursacht einen Fehler, der nicht mehr zu vernachlässigen und nur ungenau zu bestimmen ist.

Man darf also die angegebene Trocknungsmethode nur für die Feuchtigkeitsgehaltsbestimmung der Cellulosefaser anwenden und muß für die Kunstharzbestimmung ein zweites Muster nehmen. Die Formel, die den Kunstharzgehalt (als abziehbaren Anteil) ergibt, lautet:

$$\% \text{ Harz} = \frac{\text{Gewicht vor} - \text{Gewicht nach dem Abziehen}}{\text{Gewicht nach dem Abziehen}} 100 \quad (4)$$

- Feuchtigkeit %

Die Feuchtigkeit der Faser in % muß sich auf das Gewicht der reinen, mit Säure behandelten Cellulosefaser beziehen.

Feuchtigkeit % =

$$\frac{\text{Gewicht vor} - \text{Gewicht nach dem Trocknen}}{\text{Gewicht nach dem Trocknen}^*} 100 \quad (5)$$

Wenn man bedenkt, daß der Wassergehalt an verschiedenen Gewebestücken Schwankungen unterworfen ist, kann man ohne weiteres verstehen, wie ungenau eine solche Kunstharzbestimmung ist.

Zweite Methode: Sie ist genauer als die erste, aber etwas umständlich infolge der langen und komplizierten Trocknungsmethode. Sie ist, wenn es sich um eine genaue Bestimmung handelt, zu empfehlen. Die direkte Feuchtigkeitsbestimmung am gleichen Muster (bzw. Prüfling), welches nachträglich mit der Abziehlösung behandelt wird, ist nur von Vorteil, da dadurch die nachteiligen Feuchtigkeitsgehaltsschwankungen einfach ausgeschaltet werden. Die Trocknungsbedingungen sind für das Harz und für die Faser sehr mild und verursachen keine Änderungen des Harzes.

(NB. Praktisch wurde dies durch Einschalten eines Absorptionsgefäßes mit Carbazol-Schwefelsäure-Lösung zwischen der Wasserstrahlpumpe und dem sich im Innern eines Trockenschrankes befindenden Exsiccator bestätigt. Es konnte keine Formaldehydabspaltung - d. h. Blaufärbung des Reagens - beobachtet werden.)

Die Formel für die Prozentermittelung des Kunstharzgehaltes ist, wie alle anderen Formeln: Nr. 1), 2), 3), 4) und 5), wenig zu empfehlen.

Stellen wir uns z. B. vor, daß «A» das Gewicht des Prüflings im getrockneten imprägnierten Zustand sei. «(A - (a + f))» sei das Gewicht des Prüflings im getrockneten harzfreien Zustand, wobei «a» die wirklich vorhandene Harzmenge ist und «f» irgendeinen Hydrolysen- oder Bestimmungsfehler darstellen soll, welcher natürlich *positiv* (+f) oder *negativ* (-f) sein könnte.

* d. h. Gewicht nach dem Trocknen der nichtimprägnierten oder besser der vom Harz befreiten Faser. Dies weil wir den gleichen Nenner bei den beiden Brüchen der Gleichung 4) und 5) haben müssen.

Die Kunstharzgehaltsermittlung nach obigen Formeln (Feuchtigkeitsgehalt = 0%) gibt folgendes (vgl. S. 16 und 17):

$$\% \text{ Abziehbares} = \frac{A - [A - (a + f)]}{(A - (a + f))} 100 = \frac{a + f}{A - (a + f)} 100 \quad (6)$$

«f» ist positiv, wenn außer dem Harz auch Cellulose (Hydrolysefehler!) aus der Faser herausgelöst oder irgendein auf der Faser vorhandenes Material (Fehler!), welches aber kein Kunstharz darstellt, ebenfalls entfernt wird. «f» ist dagegen negativ, wenn die gesamte Kunstharzmenge nicht vollständig entfernt wird.

Wenn also f positiv ist und dadurch schon aus diesem Grunde eine höhere Harzmenge ermittelt wird als die tatsächlich vorhandene, so vergrößert sich nach Formel 6 noch der Fehler, indem der Zähler größer und der Nenner kleiner wird. Ist f negativ, dann bekommt man ohne weiteres einen zu niedrigen Harzgehalt, die Formel 6 vergrößert wiederum den Fehler, indem der Zähler kleiner und der Nenner größer wird.

Werden dagegen die Formeln 1, 2, 3, 4, 5 wie folgt abgeändert:

% Abziehbares =

$$\frac{\text{Gewicht vor} - \text{Gewicht nach dem Abziehen}}{\text{Trockengewicht vor dem Abziehen}} 100 \quad (7)$$

wobei also die Differenz der beiden Gewichte vor und nach dem Abziehen auf das Gewicht der getrockneten imprägnierten Faser bezogen wird, so würde die Formel 6 folgendermaßen zu schreiben sein:

$$\frac{A - [A - (a + f)]}{A} 100 = 100 \frac{a + f}{A} \quad (8)$$

Der Fehler «f» kommt hier nur im Zähler vor. Je kleiner f gegenüber A und a ist, um so geringer wirkt sich sein Einfluß auf die Kunstharzbestimmung aus. Deshalb wird man im allgemeinen die Beobachtung machen, daß die Differenzmethode genauere Resultate bei der Bestimmung größerer Harzmengen als bei derjenigen kleinerer Harzgehalte ergibt.

Muß man den Wassergehalt an einem separaten Muster bestimmen und will man die Formel 7 für die Berechnung der Harzmenge anwenden, so ist der Feuchtigkeitsgehalt ebenfalls auf das Gewicht der imprägnierten getrockneten Faser zu beziehen.

x % =

$$\frac{\text{Gewicht der impr. Faser vor} - \text{nach der Trocknung}}{\text{Trockengewicht der imprägnierten Faser}} 100 \quad (9)$$

Die dritte Methode ist nur als Schnellmethode gedacht, und darüber muß man sich ganz im klaren sein, daß sie keineswegs zu genauen Analysenresultaten führen kann. Ihr haften die Fehler der ersten und zweiten Analyse-methode und dazu noch die eigenen an. Sie ist daher nur für eine ungefähre Betriebskontrolle anwendbar.

Das Mittelwertverfahren (eigenes Verfahren)

Dieses Verfahren besteht in der gleichzeitigen Bestimmung von Harnstoff und von Formaldehyd. Wichtig ist, daß sie die gesamte abspaltbare Formaldehydmenge erfaßt. Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Methode, welche vorerst nur für die Melaminformaldehydharz-Bestimmung angewandt wurde (siehe prakt. Teil) und später sich auch für die Carbamidharz-Bestimmung als geeignet erwiesen hat (siehe prakt. Teil), erlaubt die gleichzeitige Formaldehyd- und Stickstoffbestimmung. Dabei wird in den meisten Fällen der Stickstoff des Farbstoffes nicht mitbestimmt (siehe prakt. Teil). Während bei der Differenzmethode der Feuchtigkeitsgehalt der Cellulosefaser eine große Rolle für die Kunstharzbestimmung spielt, ist er hier ohne große Bedeutung.

Es ist klar, daß die imprägnierten Cellulosefasern und die nichtimprägnierten bei gleichen Außenbedingungen (Temperatur und Feuchtigkeit) verschiedene Wassermengen adsorbieren. Um die Bedeutung des Wassergehaltes der Faser für die Kunstharzbestimmung nach den verschiedenen Analysemethoden verständlicher zu machen, greifen wir noch zu einem Beispiel.

«C» sei das Gewicht der reinen Cellulosefasern; «a» dasjenige des darauf sitzenden Harzes; «F» der ermittelte Feuchtigkeitsgehalt (in Gramm und nicht in % ausgedrückt) vor dem Harzabziehen und «f» derjenige nach dem Harzabziehen. Die imprägnierte Faser nimmt weniger Feuchtigkeit auf als die nicht-imprägnierte. Folglich ist F kleiner als f.

«G» sei schließlich das Gewicht des vor dem Trocknen mit Kunstharz imprägnierten Prüflings.

Die Kunstharzbestimmung nach der Differenzmethode, wobei Hydrolyse- und Bestimmungsfehler nicht berücksichtigt werden, wird in diesem Falle ergeben:

$$\frac{(G-F) - [G - (f+a)]}{(G-F)} 100 = 100 \frac{a+f-F}{(G-F)} \quad (a)$$

Die wirklich vorhandene Harzmenge, auf (G-F) bezogen, ist dagegen nur:

$$\frac{a}{(G-F)} 100 \quad (b)$$

Da F kleiner als f ist, ist das Ergebnis der Formel a größer als dasjenige der Formel b. Dies zeigt, daß die Kunstharzbestimmung nach der Differenzmethode, auch wenn keine Hydrolysefehler vorliegen, schon wegen des Unterschieds im Feuchtigkeitsgehalt größere Harzmengen als die wirklich vorhan-

denen angibt. Die Differenz (f-F) wird also als Kunstharz mitgerechnet; sie stellt einen Fehler dar, den wir als «Wasserfehler» bezeichnen können. Dazu kommt noch der «Hydrolysefehler», welcher von den Abziehbedingungen abhängig ist.

Die Bestimmung nach dem Mittelwertverfahren gibt dagegen folgendes:

$$\frac{\text{g Stickstoff}}{(G-F)} 100 \cdot 2,07 + \frac{\text{g Kohlenstoff}}{(G-F)} 100 \cdot 1,8333 \pm$$
$$\mp \frac{\text{g Stickstoff}}{(G-F)} 100 \cdot 0,071 + \frac{\text{g Kohlenstoff}}{(G-F)} 100 \cdot 0,666$$

Die Formel ist von f und von (f-F) vollständig unabhängig. (G-F) kommt nur als «Bezugsgröße» in Betracht und hat daher keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Berechnung.

Abschließend kann man sagen, daß die Differenzmethode, auch wenn sie nicht die ganz genaue Harzmenge angeben kann, bequem und brauchbar ist. Sie versagt natürlich, wenn andere Appreturen außer derjenigen des Kunstharzes vorhanden sind, da sie den Gehalt an abziehbaren Anteilen ermittelt. Das Mittelwertverfahren ist dagegen für eine genauere Analyse geeignet.

Solange kein anderer Stickstoff und kein anderer Formaldehyd als diejenigen des Harzes abgespalten und bestimmt werden, ist das Mittelwertverfahren brauchbar. Es eignet sich deshalb auch für die Kunstharzbestimmung von mit Kunstharzen und Stärkeappretur appretierten gefärbten oder ungefärbten Cellulosefasern.

Die Differenzmethode und das Mittelwertverfahren können auch zusammen für die Gesamtappreturbestimmung und für die eigentliche Kunstharzbestimmung von mit Kunstharz und stickstofffreier Appretur (gleichviel ob gefärbten oder ungefärbten) beladenen Cellulosefasern verwendet werden.

Die qualitative und quantitative Melaminharzanalyse

Die qualitative Analyse stützt sich wiederum auf den Formaldehyd- und Melaminnachweis, genau wie diejenige der Carbamidharze, welche durch den Formaldehyd- und Harnstoffnachweis charakterisiert sind (vgl. S. 11). Das Harz wird hier mit Hilfe von Säuren (z. B. 1- oder 3prozentiger Salzsäure) hydrolytisch gespalten, und die Hydrolysatlösung dient für die Nachweisreaktionen.

Prüfung auf Melamin:

a) Nach R. AENISHÄNSLIN²², modifiziert:

Ein Teil der Hydrolysatlösung (ca. 5 ccm) wird mit gleich viel Wasser verdünnt. Dazu werden 2 Tropfen

einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung hinzugegeben. Eine gallertige Fällung zeigt die Anwesenheit von Melamin an.

b) Nach R. AENISHÄNSLIN²²:

Ein zweiter Teil der Hydrolysatlösung wird mit gleich viel Wasser wie Lösung verdünnt und mit 1 ccm einer 5prozentigen Kaliumferrocyanidlösung versetzt. Eine Trübung oder ein Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Melamin an*.

c) Nach W. ERNST und M. SORKIN¹¹:

Der dritte Teil wird alkalisch gemacht und mit etwa 1 ccm technischer Natriumhypochloritlösung versetzt.

Eine gelbe Färbung, welche beim Erwärmen auftritt, kann durch die Anwesenheit von Melamin verursacht werden**.

Fallen alle obenstehenden Reaktionen positiv aus, dann ist Melamin vorhanden.

Nachdem wir schon bei der Besprechung der Carbamidharzanalyse einen Blick auf die qualitative Analyse geworfen haben, verweisen wir auf die von R. AENISHÄNSLIN²² zusammengestellte Tabelle.

In bezug auf die genaue Ausführung der einzelnen Reaktionen wird auf die erwähnte Literatur verwiesen.

Tabelle I

Nachweis und Unterscheidung von Formaldehydharzappreturen auf Cellulosefasern und Wolle

Probe auf	CH ₂ O	Protein	Melaminharz	Harnstoffharz	Thioharnstoffharz	Dicyandiamidharz
Carbazol-Schwefelsäure	blau	Reaktion nicht spezif.	blau	blau	blau	blau
Resorcin-Schwefelsäure	rot	—	rot	rot	rot	rot
Ammonmolybdat	—	Fällung	Fällung	—	—	Fällung
Pikrinsäure	—	evtl. Trübung	Fällung	—	—	Trübung
Ferrocyankalium	—	—	Fällung	—	—	Reaktion nicht spezif.
Natriumnitrit + Salzsäure	—	—	HNO ₂ -Reakt. auf KJ-Stärke bleibt	HNO ₂ -Reakt. auf KJ-Stärke verschwindet	HNO ₂ -Reakt. auf KJ-Stärke verschwindet	HNO ₂ -Reakt. auf KJ-Stärke verschwindet
Kupfersulfat	—	—	—	—	blaßgrünliche Färbung	—
Furfurol + Salzsäure + Aceton	—	—	—	rot	rot	—
Natriumhypochlorit + Lauge	—	schwache Gelbfärbung	Orange-Färbung	Gasentwicklung	Gasentwicklung	Orange-Färbung

* Die angegebene Reaktion ist nach ROSENTHALER²³ eine Nachweismethode für tertiäre aliphatische Amine.

** Die Farbstoffbildung beruht auf der Chlorierung der sekundären Aminogruppen und auf der Anwesenheit chro-

mophorer Doppelbindungen. Die gelborange Färbung tritt auch ein, wenn Dicyandiamid, Wolleabbauprodukte usw. mit Natriumhypochlorit behandelt werden (siehe praktischer Teil).

Die quantitative Analyse

Prinzipiell kann man hier die drei Analysetypen unterscheiden, welche bei der Carbamidharzanalyse auftreten: direkte, indirekte und Vergleichsanalyse. Als direkte Analyse ist hier nur die nach der Differenzmethode bekannt. Sie beruht, ähnlich wie diejenige der Carbamidharze, auf der hydrolytischen Harzabspaltung und Entfernung derselben aus der Cellulosefaser. Als Abspaltungsmittel werden verdünnte anorganische Säuren und konzentrierte, starke organische Säuren angewandt.

Als anorganische Säure kommt zehntelnormale Salzsäure und als organische 40prozentige Ameisensäure in Betracht.

Die Vergleichsanalyse

Es werden hier verschiedene Verfahren angewandt:

1. Die Harzanfärbung auf der Faser.
2. Die Anfärbung der Hydrolysatlösung.
3. Die Stickstoffbestimmung.
4. Die Fällung mit Pikrinsäure.
5. Die Formaldehydbestimmung.

1. Die Harzanfärbung auf der Faser

Sie kann in den drei schon beschriebenen Modifikationen vorkommen. Es werden wiederum Anthrachinonblau, Pikrinsäure usw., also typische Wollfarbstoffe, angewandt. Die Ermittlung des Kunstharzgehaltes geschieht durch Eingabelung mit Hilfe einer Standardskala.

Die Sichtbarmachung des Harzes durch Kontaktreaktion liefert eindeutiger Resultate als die Harzanfärbung mittels Farbstoffe. Als Reagens werden die TOLLENSche Silberdiaminlösung und die FEHLINGsche Lösung gebraucht. Die Reaktion verläuft im alkalischen Gebiet, und das Alkali dient zugleich als Abspaltungsmittel. Diese Reaktion ist oft langsamer als diejenige mit den Carbamidharzen. Der Kunstharzgehalt wird durch Eingabelung mit Hilfe einer Standardskala ermittelt.

2. Die Anfärbung der Hydrolysatlösung (W. ERNST und M. SORKIN¹¹)

Diese Methode beruht auf der Tatsache, daß Melaminharz, mit Natriumhypochlorit im alkalischen Gebiet behandelt, eine orangegelbe Färbung ergibt.

Die mit Harz beladene Cellulosefaser wird mit Säuren behandelt; die saure Lösung wird nachträglich alkalisch gemacht, mit Natriumhypochlorit versetzt und schwach erwärmt (bis etwa 70°C). Die

eingetretene orangegelbe Färbung wird mit Standardfärbungen verglichen.

Durch Eingabelung berechnet man den Kunstharzgehalt.

3. Die Stickstoffbestimmung

Durch die Stickstoffbestimmung kann man höchstens die Melaminmenge, die im Harz vorkommt, genau bestimmen. Es wird die gewöhnliche KJEHLDALEmethode angewandt. Aus der ermittelten Stickstoffmenge wird der Harzgehalt durch eine Erfahrungszahl oder mit Hilfe von Kurven angegeben, welche zum voraus festgelegt wurden, indem Standardimpregnierungen auf Cellulosefasern (also von bekanntem Harzgehalt) analysiert wurden.

4. Die Fällung mit Pikrinsäure

Darüber liegt eine sehr schöne Arbeit von J. CANDLIN²⁴ vor. In einem Brief schreibt er folgendes (Übersetzung des Briefes): «Wenn man einen Einblick in die Literatur nimmt, sieht man sofort, daß der Charakterisierung des Melamins große Aufmerksamkeit gewidmet wurde. RADLBERGER²⁵ konnte aus Melamin und Glukose ein kristallines Produkt herstellen. KAPPELMAYER und VAN GOOR²⁶ isolierten einige Hydrolysenprodukte des mit Phosphorsäure behandelten Melamins. Diese Methode verlangte aber außerordentlich viel Zeit, und die Charakterisierung konnte nur nach mehreren Tagen und durch die Überwindung einiger Schwierigkeiten erreicht werden. BLAKEY²⁷ fand, daß Melamin durch Oxalsäure gefällt werden kann. Man konnte aber das Oxalat vom Harzhydrolysat nicht mehr trennen.

OSTROGOVICH²⁸ empfiehlt als gutes Reagens die Pikrinsäure. Das Melaminpikrat, aus wässriger Lösung umkristallisiert, zeigte einen Schmelzpunkt von 310 bis 312°C (unkorrigiert). Das Melaminpikrat, das zunächst gallertartig ausfällt, stellt, nach dem Umkristallisieren, sehr feine goldgelbe Nadeln dar.

Dieser Niederschlag wurde durch die Anwesenheit des Formaldehyds in seiner Bildung gestört. Man mußte deshalb eine Bestimmungsmethode entwickeln, welche in einigen Fällen befriedigende Resultate gibt. Zu 5 g Melaminharz wurden 250 ccm verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und das Ganze auf 70°C eingestellt. Die Lösung wurde mit Kaliumpermanganat versetzt, bis eine Rosafärbung eintrat und erhalten blieb. Nach erfolgter Neutralisation wurde das Ganze filtriert und die Lösung mit Schwefeldioxyd entfärbt. Zu der Lösung wurde ein Über-

schuß an gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung hinzugesetzt.

Das Verhältnis zwischen dem Pikrat und der vorhandenen Melaminmenge wechselte nur zwischen 2,46:1 und 2,6:1, auch für Lösungen mit sehr verschiedenem Gehalt. Die verschiedene, für das Waschen des Filtrates angewandte Wassermenge verursachte dagegen große Schwankungen. Die Anwendung der Methode für die Bestimmung des Melamins im Harz gab keine befriedigenden Resultate. Auch wenn man die Hydrolyse des erhaltenen Melamins und des Formaldehyds berücksichtigte, so fand man nur den tiefsten Wert von 0,8:1, denn das Melamin ist sehr empfindlich gegen die Hydrolyse- und Oxydationsbehandlungen, die durchgeführt wurden.

Es schien, als ob dieses Melamin gegen Oxydation und Hydrolyse viel empfindlicher geworden wäre, als das vorher nicht mit Formaldehyd kondensierte Melamin war.

Da während dieser Behandlungen von dem ursprünglichen Harz ein großer Anteil verschwand, so ist es angängig, Schlüsse über den qualitativen Teil dieser Methode zu ziehen.»

Auch hier wurde versucht, durch Ermittlung des Melamins die Harzmenge anzugeben.

5. Die Formaldehydbestimmung

Das Harz wird mit Säuren teilweise hydrolytisch abgespalten und der Formaldehyd abdestilliert und titriert. Man destilliert während einer genau festgelegten Zeit, und man bestimmt die abgespaltene Formaldehydmenge entweder mit FEHLINGScher oder mit TOLLENScher Lösung.

Die Auswertung der erhaltenen Resultate geschieht durch Eingabelung mit Hilfe einer Standardskala.

Wiederum fehlt eine direkte Analysenmethode, welche durch die Stickstoff- und Formaldehydbestimmung die Harzmenge angeben kann.

Die Stickstoff- und Formaldehydbestimmung im Harz und die Berechnungsformel für die Auswertung der Analysenresultate (eigenes Verfahren)

Der Weg ist ähnlich wie derjenige, welcher bei der Behandlung der Berechnungsformel für die Carbamidharzanalyse beschrieben wurde. An Stelle der Harnstoffreste treten hier die Melaminreste auf. Die Formaldehydabspaltung erfolgt hier schwerer als dort, da die größere Beständigkeit der Melaminformaldehydharze die Reaktion verlangsamt und erschwert. Man muß die richtigen Bedingungen treffen, um das Harz vollständig abzuspalten und

trotzdem keine Verzuckerung oder Verkohlung des Formaldehyds hervorzurufen; dazu darf der Formaldehyd nicht zu Ameisensäure oxydiert werden. All dies wird durch die Anwendung der hier entwickelten Arbeitsweise erreicht.

Immerhin muß man für die Auswertung der erhaltenen Stickstoff- und Formaldehydwerte eine geeignete Formel besitzen. Sie soll nicht nur aus reinen Erfahrungszahlen aufgestellt sein und somit nur für eine begrenzte Anzahl von Fällen gültig, sondern gute theoretische Grundlagen besitzen.

Die nachfolgenden Berechnungen verlangen die Annahme, daß das Triaminotriazingerüst bei den Umsetzungen keine Veränderungen erleidet.

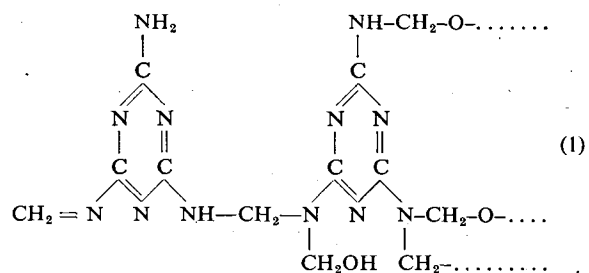
A. GAMS, W. FISCH und G. WIDMER⁸ sagen dazu:

«Die Analysedaten von Kondensationsprodukten gestatten unter der Voraussetzung, daß bei den Umsetzungen das Aminotriazingerüst erhalten bleibe, bis zu einem gewissen Grade einen Einblick in die Bindungsverhältnisse. Die genannte Voraussetzung ist angesichts der hohen Stabilität des Melamins und seiner Alkylderivate, die bis 300°C beständig sind und nur schwer verseift werden, wenigstens für neutrale Medien wohl zulässig. Auf Grund dieser Annahme wird es möglich, die an Melamin angelagerten Atomgruppen aus den Analysenzahlen zu bestimmen, indem man die Zahl der Atome in bezug auf 6 Atome Stickstoff berechnet:

$$\text{Anzahl der Kohlenstoffatome } C = \frac{\% C \times 14}{\% N \times 12} \cdot 6$$

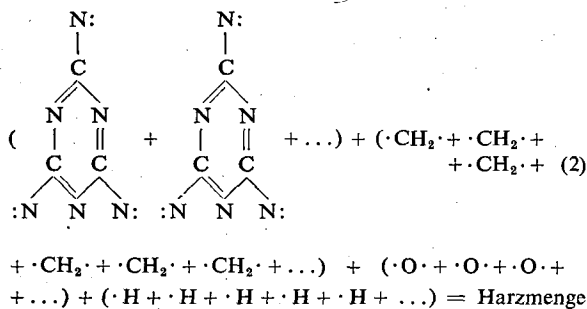
Die Zahl C minus 3 gibt die Anzahl der außerhalb des Melamins liegenden Kohlenstoffatome an. Diese Zahl ist identisch mit der Anzahl Mol Formaldehyd, die pro Mol Melamin einkondensiert ist, und wird mit C_f bezeichnet. Die Sauerstoffatome O_s, in ähnlicher Weise berechnet, verteilen sich auf Methylolgruppen (-CH₂OH), auf Ätherbrücken (-CH₂-O-CH₂) sowie auf allfällig vorhandenes adsorbiertes Wasser (Kristallwasser). Es ist allerdings nicht möglich, die Aufteilung auf diese drei Gruppen ganz eindeutig vorzunehmen.»

Betrachten wir einmal eine mögliche Harzstruktur:

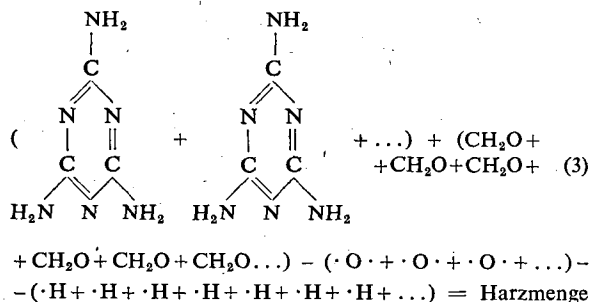


Tatsächlich würde man z. B. nur eine Methylengruppe an der Aminogruppe finden; für die Entwicklung der Berechnungsformel spielt aber dies keine Rolle, da die Zahl der Methylengruppen und der Melaminreste durch eine Analyse gegeben wird.

Der Harzgehalt der Formel 1 kann durch die Summe der Gleichung 2 gegeben werden:

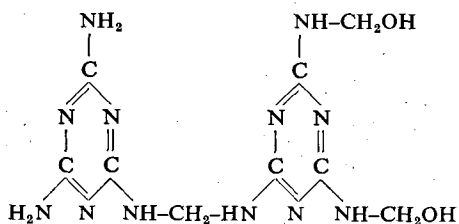


Die Gleichung 2 kann in die Gleichung 3 umgewandelt werden.

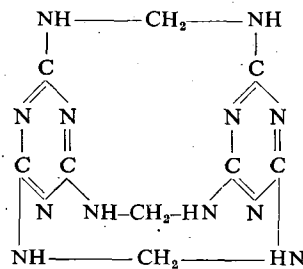


Durch eine Analyse (wenn das Harz auf einem kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Träger vorliegt) kann man nur die beiden ersten zwei Glieder der Gleichungen 2 und 3 ermitteln. Über die vorhandene Sauerstoff- und Wasserstoffmenge bekommen wir überhaupt keine Auskunft. Auch wenn wir die Zahl der Methylengruppen je Triazinrest ermitteln, können wir den Wasserstoffgehalt nicht angeben. Wir werden dies an einem Beispiel betrachten.

Stellen wir uns vor, daß wir die «Harze» A und B* hätten:



* Allerdings aus stereochemischen Gründen sehr unwahrscheinlich!



B

Eine Analyse liefert uns für «A» 2 Melaminringe und 3 Methylengruppen. Auf jeden Ring kommen also $3/2 = 1,5$ Kohlenstoffatome, welche außerhalb des Ringes liegen. Da jeder Ring, wenn er keine Methylengruppe besitzt, mit 6 Wasserstoffatomen versehen ist, werden wir für das «Harz» A $2 \times (6 - 1,5) = 9$ Wasserstoffatome finden. Tatsächlich besitzt aber «A» 10 Wasserstoffatome (die der $-\text{CH}_2$ -Gruppe ausgenommen!).

Die Analyse des «Harzes» B würde wiederum 2 Melaminringe und 3 Methylengruppen liefern. Die Zahl der außerhalb des Melaminringes liegenden Kohlenstoffatome ist $3/2 = 1,5$. Dem «Harz» B werden wir in dem Fall wieder 9 Wasserstoffatome zuschreiben. B besitzt aber nur 6 Wasserstoffatome, welche nicht in den Methylengruppen inbegriffen sind.

Kehren wir jetzt zu der Gleichung 2, Seite 22, zurück; die Summe der beiden ersten Glieder gibt uns die Harzmenge minus die Sauerstoff- und Wasserstoffmenge:

$$\begin{aligned}
 & (\text{C}_3\text{N}_6 + \text{C}_3\text{N}_6 + \dots) + \\
 & + (\text{CH}_2 + \text{CH}_2 + \text{CH}_2 + \text{CH}_2 + \text{CH}_2 + \text{CH}_2 + \dots) = \text{Harzmenge} - \\
 & - (\text{O} + \text{O} + \text{O} + \dots) - (\text{H} + \text{H} + \text{H} + \text{H} + \text{H} + \dots) \quad (4)
 \end{aligned}$$

wobei folgendes gilt:

$$(\text{C}_3\text{N}_6 + \text{C}_3\text{N}_6 + \dots) = \frac{\% \text{N}}{6 \text{N}} (\text{C}_3\text{N}_6);$$

$$\begin{aligned}
 (\text{CH}_2 + \text{CH}_2 + \text{CH}_2 + \text{CH}_2 + \text{CH}_2 + \text{CH}_2 + \dots) &= \\
 &= \frac{\% \text{C}_f}{\text{C}} (\text{CH}_2)
 \end{aligned}$$

Eine solche Summe gibt uns eine Harzmenge an, welche kleiner ist als die theoretisch kleinstmögliche. Dies, weil die Sauerstoff- und Wasserstoffmenge des Harzes nicht mitgerechnet werden.

Nehmen wir jetzt die Gleichung 3, Seite 22. Die Summe der ersten zwei Glieder gibt uns die Harzmenge plus eine Sauerstoff- und eine Wasserstoffmenge, welche beide größer sind als diejenigen, die im Harz tatsächlich vorliegen.

$$\begin{aligned}
 & (C_3H_6N_6 + C_3N_6H_6 + \dots) + \\
 & (CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + \dots) = \\
 & = \text{Harzmenge} + (O + O + O + \dots) + \\
 & + (H + H + H + H + H + H + H + \dots) \quad (5)
 \end{aligned}$$

Wobei folgendes gilt:

$$(C_3N_6H_6 + C_3N_6H_6 + \dots) = \frac{\%N}{6N} (C_3N_6H_6);$$

$$\begin{aligned}
 & (CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + \dots) = \\
 & = \frac{\%C_f}{C} (CH_2O)
 \end{aligned}$$

Die Summe der beiden Glieder der linken Seite der Gleichung 5 gibt eine größere Harzmenge an als die theoretisch größtmögliche. Damit sind die beiden Grenzen festgelegt. Die mittlere Harzmenge wird aus den Formeln 4 und 5 errechnet; das gleiche gilt für die «Streuung». Der Mittelwert stellt folgendes dar:

$$\begin{aligned}
 \frac{(4)+(5)}{2} & = 0,5 \times [2 \times \text{Harzmenge} - (O + O + O + \dots) + \\
 & + (O + O + O + \dots) - (H + H + H + H + \dots) + \\
 & + (H + H + H + H + H + H + H + \dots)] = \text{Harzmenge} + \\
 & + 0,5 \times [(O + O + O + \dots) - (O + O + O + \dots) + \\
 & + (H + H + H + H + H + H + H + \dots) - (H + H + H + H + \dots)]
 \end{aligned}$$

Das Glied

$$0,5 \times (O + O + O + \dots) - (O + O + O + \dots) - \text{usw.} \dots$$

stellt also einen Fehler dar, welcher verschwindet, wenn folgende Gleichung gilt:

$$\begin{aligned}
 & (O + O + O + \dots) + (H + H + H + H + \dots) = \\
 & = (O + O + O + \dots) + (H + H + H + H + H + H + H + \dots)
 \end{aligned}$$

Zahlenmäßig ausgedrückt, bekommt man folgendes Bild:

$$\frac{\%N}{6N} (C_3N_6) + \frac{\%C_f}{C} (CH_2) = \%N (120/84) + \%C_f (14/12) \quad (4')$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\%N}{6N} (C_3N_6H_6) + \frac{\%C_f}{C} (CH_2O) & = \%N (126/84) + \\
 & + \%C_f (30/12) \quad (5')
 \end{aligned}$$

Für den Mittelwert gilt folgende Formel:

$$\%N (123/84) + \%C_f (22/12) = \underline{\%N \cdot 1,4643 + \%C_f \cdot 1,8333} \quad (6)$$

Die Streuung wird dementsprechend von der nachfolgenden Formel 7 gegeben:

$$\pm \%N (3/84) + \%C_f (8/12) = \underline{\pm \%N \cdot 0,0357 + \%C_f \cdot 0,666} \quad (7)$$

Die Zahl der außerhalb des Triazinringes liegenden Kohlenstoffatome für jeden Melaminring, mit C_f bezeichnet, beträgt:

$$\frac{\%C_f / (C)}{\%N / (N_6)} = \frac{\%C_f \cdot 84}{\%N \cdot 12} \quad (8)$$

Die Anwendung der vorstehenden Berechnungen

Wir wollen die Formeln 6, 7 und 8 für die Berechnung der Kunstharzmenge bei den von A. GAMS, W. FISCH und G. WIDMER⁸ durchgeführten Elementaranalysen, bei welchen die Kunstharzmenge offenbar 100% (es handelt sich um reines Harz!) sein soll, anwenden. Man muß zugleich bemerken, daß die Kohlenstoffmenge, welche außerhalb des Triazinringes sitzt, durch folgende Berechnung gegeben ist:

$$(\%N/84) \times C_f \times 12$$

wobei C_f die Zahl der je Triazinring außerhalb des Ringes liegenden Kohlenstoffatome anzeigt.

Mit %A ist hier das Gesamtharz nach dem Mittelwertverfahren und mit $\pm \%B$ die theoretische Streuung bezeichnet.

Tabelle (II. Helv. 24 313 E)

Produkt	% C	% N	C_f	% A	$\pm \% B$
A ₁	34,80	40,40	3,03	91,30	13,00
B ₁	35,38	40,48	3,12	92,30	13,55
C ₁	36,23	40,26	3,31	93,90	14,01
D ₁	36,29	41,80	3,08	95,07	13,65
E ₁	36,42	40,42	3,30	94,25	14,05

Tabelle (III. Helv. 24 313 E)

Produkt	% C	% N	C_f	% A	$\pm \% B$
A	34,90	49,50	1,94	97,65	10,87
B	36,70	42,90	2,99	96,40	13,64
C	37,10	38,20	3,80	94,00	15,06
D	39,88	30,86	6,06*	94,10	18,75

* Dieser Wert ist wohl merkwürdig, da die maximale Kohlenstoffmenge, welche außerhalb des Triazinringes liegen kann, 6 Kohlenstoffatome pro Triazinring beträgt. Eine solche Streuung kann aber durch noch erlaubte Analysenfehler verursacht werden.

Aus den beiden Tabellen ist ersichtlich, daß der wirkliche Harzgehalt, also 100%, zwischen der maximalen und der minimalen berechneten Harzmenge «%A + %B» und «%A - %B» steht und daß die Streuung zwischen der wirklich vorhandenen Harz-

menge und dem Mittelwert (%A) kleiner ist als die berechnete Streuung. Man kann auch deutlich die Abhängigkeit des Mittelwertes von C_f feststellen.

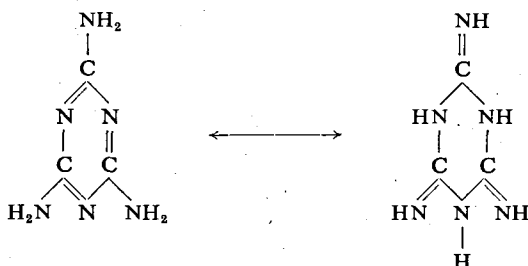
Die Besprechung der erwähnten Analysemethoden

Die Vergleichsanalyse

Hier haben sich hauptsächlich zwei Arbeitsweisen eingeführt. Die eine benützt saure Farbstoffe und die Kontaktreaktion zwischen der TOLLENSchen (bzw. FEHLINGSchen) Lösung und dem Harz; für die andere wird die Anfärbung der Hydrolysatlösung mit Natriumhypochlorit in alkalischem Gebiet vorgeschlagen. Die Anfärbemethode, sei es mit Farbstoffen oder mit einer Kontaktreaktion, wobei allerdings letztere genauer ist, kann nur angewandt werden, wenn der Prüfling im ungefärbten Zustand vorliegt. Sie ist außerdem nur eine angenäherte Methode, denn sie hängt stark vom Polykondensationsgrad des Harzes ab.

Die Anfärbung der Hydrolysatlösung stellt ebenfalls eine ungenaue Methode dar, den Kunstharzgehalt zu ermitteln.

Eigene Versuche zeigten (s. S. 37), daß die Gelbfärbung in allen Fällen eintrat, wo sekundäre Aminogruppen und zugleich chromophore Gruppen anwesend waren. Außerdem war sie stark vom Polykondensationsgrad des Harzes abhängig. Melamin allein gab auch eine orange Färbung; es reagierte wahrscheinlich in seiner «Iso»-Form mit dem Reagens:



Als Analysenmethode ist sie ebenso wertvoll wie die Anfärbemethode, sie hat noch den Vorteil, daß sie bei Analysen von gefärbten Cellulosefasern in manchen Fällen brauchbar sein kann.

Die Stickstoff- und Formaldehydbestimmung zwecks Melaminharzgehaltsermittlung

Die Brüche (% C_f / % Kunstharz), (% N / % Kunstharz) und (% C_f / % N) sind selten für verschiedene Imprägnierungen konstant. Durch die Formaldehydabspaltung, welche von dem Vorkondensat, von den Härtingsbedingungen und von dem Harzgehalt selbst abhängig ist, wechseln alle diese drei Brüche,

da sich im ersten Falle % C_f und % Kunstharz, im zweiten % Kunstharz allein und im dritten % C_f ändern.

Eigene Versuche (S. 40) haben aber gezeigt, daß unter Einhaltung annähernd gleicher Vortrocknungs- und Härtingsbedingungen, wenigstens für die Imprägnierung von Baumwolle, die Kurve % C_f = F (%N) (F = Funktion) angenähert durch eine Gerade ersetzt werden konnte. Dies zeigte nichts anderes als F = konstant. Die analoge Kurve für die imprägnierte Zellwolle zeigte schon einen anderen Verlauf. Die Stickstoffbestimmung zwecks Ermittlung des Kunstharzgehaltes stellt also eine sehr gute Kontrollmethode für die eigene Imprägnierung dar; sie zu benützen, um vollständig unbekannte Harzprägnierungen von irgendeiner Cellulosefaser zu analysieren, ist nicht ratsam.

Das gleiche gilt für die Formaldehydbestimmung, um die gesamte Kunstharzmenge eines Prüflings zu errechnen.

Die «absoluten» Analysemethoden

Von den bekannten Methoden kommt hier nur die Differenzmethode allein in Frage. Als Abspaltungsmittel schlug die Ciba AG in ihren Prospekten die Anwendung von 40prozentiger Ameisensäure vor; W. ERNST und M. SORKIN¹¹ versuchten es u. a. mit 3prozentiger Salzsäure.

Ameisensäuremethode

Ca. 5 g Gewebe werden zunächst bei 70°C und 12 mm Hg-Druck über Phosphorpentoxid im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (ca. 5 Stunden), erkalten gelassen und im Wägeglas gewogen. Das gleiche Gewebe wird mit 40prozentiger Ameisensäure bei 70°C während einer halben Stunde behandelt (insgesamt 100 ccm Lösung), dann wiederum wie oben angegeben, nach der Spülung mit destilliertem Wasser, getrocknet und gewogen. Anschließend wird der Prüfling nochmals qualitativ auf die Anwesenheit von Melaminharz geprüft.

% Abziehbares =

$$\frac{\text{Gewicht vor} - \text{Gewicht nach dem Abziehen}}{\text{Gewicht nach dem Abziehen}} \cdot 100 - x\%$$

X% = für jedes Gewebe zu bestimmende Korrektur (d. h. Hydrolysefehler!).

Die Methode von W. ERNST und M. SORKIN ist dieselbe, welche für die Carbamidharzbestimmung nach der Differenzmethode angewandt wird (s. S. 16). Die Harzabspaltung mit Ameisensäure ist sicher derjenigen mit Salzsäure vorzuziehen.

Eigene Versuche zeigten (s. S. 38), daß die Entfernung des Melaminharzes sogar nach der 5. Amei-

sensäurebehandlung noch nicht vollständig war. Der Gewichtsverlust, welcher durch die Hydrolyse der Cellulosefaser verursacht wurde, war immerhin noch klein. Ganz anders verhielt sich eine Harzabspaltung mittels Salzsäure (zehntel normal) unter den sonst gleichen Bedingungen wie bei der Ameisensäurebehandlung. Schon nachdem die Cellulosefaser zum zweitenmal behandelt worden war, trat deren Hydrolyse in so großem Ausmaß auf, daß die Analyse ungenau wurde. Das Harz war außerdem noch nicht restlos entfernt.

Über die Unzweckmäßigkeit der Formel für die Berechnung der abziehbaren Anteile wurde schon berichtet.

Auf Grund unserer Betrachtungen schlagen wir folgende Formel vor:

% Abziehbares =

$$\frac{\text{Gewicht vor} - \text{Gewicht nach dem Abziehen}}{\text{Trockengewicht der Faser vor dem Abziehen}} 100 - x\%$$

wobei selbstverständlich $x\%$ in bezug auf die getrockneten imprägnierten Cellulosefasern berechnet werden muß.

Damit sind alle für die Melaminharzbestimmung auf der Cellulosefaser bekannten Analysetypen geschildert. Abschließend kann an dieser Stelle gesagt werden, daß die saure Abziehmethode im Falle von Melaminformaldehydharzen kein befriedigendes Resultat gibt, da sie entweder eine zu lange Behandlung des Prüflings erfordert (wie z. B. die Behandlung mit 40prozentiger Ameisensäure) oder der Hydrolysefehler zu groß wird und die ganze Bestimmung unsicher macht.

In der vorliegenden Arbeit wurde u. a. versucht, eine Differenzmethode mit *Wasser* als Abspaltungsmittel einzuführen. Während sie für Baumwolle oft brauchbar wäre, ist sie für das gleiche Material in gefärbtem Zustand und für Zellwolle als Kunstharzträger wegen zu großer Hydrolysenverluste unbrauchbar (s. S. 41).

Die Entfernung des Harzes aus der Cellulosefaser ist eine vollständige, und die Faser wird dabei sehr wenig geschädigt. Die gesamte vorher auf der Faser vorhandene Harzmenge ist in Lösung gegangen und im Wasser enthalten. Eine Bestimmung des in dieser Lösung enthaltenen Harzes würde uns die genaue Harzmenge angeben. Es ist aber schwer, den gesamten Formaldehyd wieder zu bestimmen, da er zum Teil eine Verzuckerung erfahren hat (s. S. 31 ff). Au-

ßerdem soll kein Formaldehyd während der ganzen Behandlung verlorengehen, was nicht allzu leicht durchführbar ist. Die Melaminmenge kann dagegen in der Lösung genau ermittelt werden. Sie wird z. B. mit einer gewöhnlichen Kjehldalbestimmung gefunden.

Hier wurde versucht (s. S. 44), mit Hilfe einer Pikratfällung den Stickstoffgehalt zu ermitteln, was aber nicht geglückt ist.

Die Hydrolyse des Melamins mittels Wassers unter den Bedingungen, die für die Harzabspaltung angewandt wurden (p_H ca. 6,5), ist verschwindend klein (s. S. 44) und sollte die Stickstoffbestimmung durch Fällung des Melaminpikrates nicht verunmöglichen. Es wurde gefunden, daß selbst unter gleichen Hydrolysenbedingungen die mit Pikrinsäure versetzte Hydrolysatlösung Pikrate gab, deren Gewicht in keinem Verhältnis zu der gelösten Harzmenge stand, solange zu stark verschiedene Anfangsharzmengen (z. B. 100 und 300 mg) hydrolysiert wurden.

Als einzige genaue Analysenmethode bleibt für die Melaminformaldehydharzbestimmung auf der Cellulosefaser die *nach dem hier entwickelten Mittelwertverfahren*. Sie geht aus von einer Stickstoffbestimmung nach einem modifizierten Kjehldalverfahren, welches die Mitbestimmung vom Stickstoff des allenfalls vorhandenen Farbstoffes ausschaltet, und von einer Formaldehydbestimmung, die ebenfalls in vorliegender Arbeit entwickelt wurde. Die beschriebene Arbeitsweise erlaubt die quantitative Zerlegung des Harzes, somit auch die quantitative Formaldehydbestimmung, da während des Prozesses der Formaldehyd weder verkohlt noch verzuckert.

Als *Differenzmethode* stellt diejenige mittels 40prozentiger Ameisensäure eine gute Annäherungsmethode dar, während die Harzentfernung mit Hilfe von *Wasser* bei höheren Temperaturen (und deshalb in einem Druckgefäß ausgeführt) nur für wissenschaftliche Zwecke anwendbar ist.

PRAKTISCHER TEIL

Apparatur

Für die Analysen nach der *sauren Differenzmethode* wurde folgende Apparatur benützt:

Sie besteht aus einer Schüttelmaschine (1), einem auf der Maschine sitzenden Wasserbad (2), einigen Erlenmeyerkolben (3), mit Korkzapfen und Steigrohr versehen, in welchen der Prüfling und die saure Abzihlösung gesetzt werden.

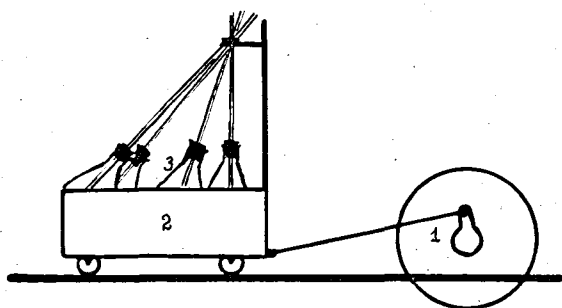


Abb. 1

Die Analyse nach dem Mittelwertverfahren verlangte eine besondere Apparatur, welche in der untenstehenden Abbildung dargestellt ist.

Das Reaktionsgefäß (1), in welches der Prüfling mit der Säure gesetzt wird, ist ein Kjehldalkolben. Dieser taucht in das Ölbad (2). Durch Erwärmen wird die Lösung in (1) zum Sieden gebracht; der Kühler (3) (ein 20 cm langer Kühlermantel auf dem Glasrohr) arbeitet während der ersten Phase des Versuches als Rückflußkühler, während der zweiten wird er ausgeschaltet. Der Kühler (4), ein Liebigkühler, funktioniert während der Destillationsperiode. (5)

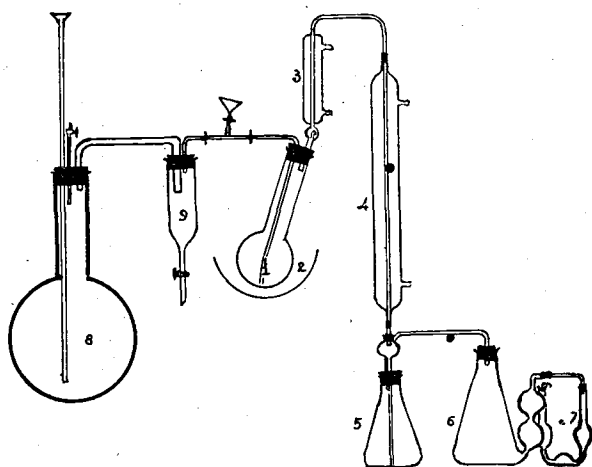


Abb. 2

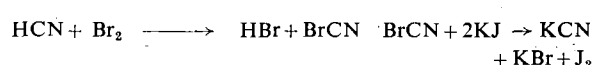
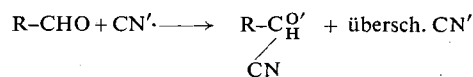
und (6) stellen zwei Absorptionsgefäße dar, und (7) ist ein Kontrollgefäß. (8) ist ein Rundkolben, welcher als Wasserdampfentwickler dient, während (9) den Wasserabscheider darstellt.

Vorversuche

Die Formaldehydbestimmung, Methode: Lit. A. ALGERINO³⁰ und A. MUTSCHIN²⁹

Der Formaldehyd wird mit Wasserdampf aus der Lösung abgetrieben und im Kaliumcyanid absorbiert. In das Absorptionsgefäß wird eine bekannte

Menge 1 N. Kaliumcyanid gesetzt. Nach beendeter Absorption wird die Lösung titriert. Die Titration wird nach der Methode von A. MUTSCHIN durchgeführt. Sie besteht in der Überführung des überschüssigen Kaliumcyanides (welches mit dem Aldehyd nicht reagieren konnte) in Blausäure mit Salzsäure und anschließend mit Bromwasser in Cyanurbromid. Die überschüssige Brommenge wird mit Hydrazinsulfat entfernt und das Cyanurbromid jodometrisch bestimmt:



Daher:

$$\text{Kohlenstoff} = \frac{(A - B)}{2} \cdot 0,0012 \text{ g}$$

wobei A die ccm 0,1 N. Natriumthiosulfatlösung darstellt, welche für die Titration der gesamten Kaliumcyanidmenge zur Anwendung gekommen sind, und B die ccm 0,1 N. Natriumthiosulfatlösung sind, welche von dem überschüssigen Kaliumcyanid verbraucht werden.

Ausführung

0,3558 g Formaldehyd wurden mit ca. 0,2 g Dextrin, Zucker, Ammonsulfat und Melamin in einem Kjehldalkolben für die Kunstharzanalyse (vgl. Abb. 2) unter Hinzugabe von 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) angesetzt. Diese Lösung wurde während 4 Stunden bei Siedetemperatur gehalten. Die Temperatur des Ölbadetes betrug 120°C, und die Wirkung des als Rückflußkühlers benutzten, durch einen Kühlmantel gekühlten Glasrohres war befriedigend. Nach vierstündigem Sieden wurde der Formaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben und in zwei Absorptionsgefäßen aufgenommen, welche zusammen 5 ccm 1 N. Kaliumcyanidlösung enthielten. Um zu verhindern, daß das allenfalls sich bildende Kohlendioxyd das Kaliumcyanid in Kaliumcarbonat umsetzt und Blausäure freiläßt, wurden einige Körnchen festes Natriumhydroxyd der Kaliumcyanidlösung zugegeben. Diese Maßnahme erwies sich als überflüssig, da das destillierte Wasser im Kontrollgefäß, mit Silbernitrat auf Blausäure geprüft, kaum nachweisbare Spuren derselben ergab.

Die Wasserdampfdestillation wurde so durchgeführt, daß sich innerhalb 1 ½ Stunden ca. 300 ccm Destillat im ersten Absorptionsgefäß bildete.

Während der Destillationsperiode wurde das unter dem Kjehldalkolben liegende Ölbad auf 110°C gehalten, so daß das Wasserniveau im Kolben annähernd kon-

stant war. Nachdem 300 ccm Flüssigkeit hinüberdestilliert waren, ergaben einige noch hinunterkommende Tropfen, mit dem Carbazolschwefelsäurereagens und mit dem Resorcinschwefelsäurereagens geprüft, keine positive Reaktion auf Formaldehyd. Somit war der Formaldehyd quantitativ aus dem Kjehldalkolben entfernt.

Der Inhalt der beiden Absorptionsgefäße wurde in einen 500-ccm-Meßkolben hineingebracht und die beiden Gefäße gut gespült. Aus diesen 500 ccm Flüssigkeit wurden dreimal 100 ccm entnommen und in drei Meßkolben von je 250 ccm Inhalt hineingegeben. Zu diesen 100 ccm Flüssigkeit setzte man 1 ccm konzentrierte Salzsäure, sofort anschließend und unter stetem Schütteln so viel Bromwasser, bis eine dauernde Gelbfärbung eintrat, alsdann wiederum genau so viel gesättigte Hydrazinsulfatlösung, bis die Färbung verschwunden war, und schließlich 10 ccm einer 10prozentigen Kaliumjodidlösung hinzu.

Nach 15 Minuten Stehenlassen unter jeweiligem Schütteln wurde das überschüssige Jod mit 0,1 N. Natriumthiosulfatlösung titriert.

Versuch Nr. 2

In der Ausführung gleich wie obiger Versuch (Versuch Nr. 1). Außer Dextrin, Ammoniumsulfat und Melamin wurde ein Stück Baumwollgewebe (ca. 3 g) hinzugegeben. Die angewandte Formaldehydmenge betrug 0,3550 g.

Versuch Nr. 3

Ausführung wie Versuch Nr. 1. Hier wurde nur ein Baumwollgewebe (ca. 5 g) ohne Harz behandelt. Die Ölbadtemperatur betrug 120°.

Versuch Nr. 4

Ausführung wie Versuch Nr. 1. Wiederum wurde nur ein Baumwollgewebe wie im Versuch Nr. 3 behandelt. Die Ölbadtemperatur betrug 125°C.

Versuch Nr. 5

Ausführung wie Versuch Nr. 1. Es wurde ein Baumwollgewebe ohne Harz behandelt; die Ölbadtemperatur betrug 130°C.

Versuch Nr. 6

Wie Versuch Nr. 4. Hier benützte man ein Zellwollgewebe.

Versuch Nr. 7

Wie Versuch Nr. 5. Hier wurde wiederum ein Zellwollgewebe ohne Harz behandelt.

Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Für die Versuche Nr. 3 bis 7 wurde nur qualitativ auf Formaldehyd geprüft. Als Reagens benützte man Carbazol, in Schwefelsäure gelöst (1:2000).

Somit erlauben Baumwollgewebe eine Ölbadtemperatur von maximal 130°C und Zellwollgewebe eine solche von 125°C, bis eine starke Aldehydab-

spaltung eintritt und die Analysenresultate fälscht. Diese Resultate stimmen mit den von HEUSER³¹ angegebenen überein.

Ergebnis

Tabelle 2
Formaldehydbestimmung

Vers. Nr.	CH ₂ O g	Zusatz	Ölbad t°C	Dest.-Dauer Std.	Gef. CH ₂ O
1	0,3558	Dextrin, Zucker Melamin, Ammoniumsulfat	120	1 ½	0,3555
2	0,3550	Dextrin, Zucker Melamin, Ammoniumsulfat, Baumwolle	120	1 ½	0,3554
3	kein	Baumwolle	120	1 ½	kein
4	kein	Baumwolle	125	1 ½	Spuren
5	kein	Baumwolle	130	1 ½	anwesend
6	kein	Zellwolle	125	1 ½	Spuren
7	kein	Zellwolle	130	1 ½	viel anw.

Es wurde kein Verlust an Formaldehyd durch Verzuckerung oder durch Verkohlung beobachtet.

Die Stickstoffbestimmung

Versuch Nr. 1

0,1821 g Melamin wurden mit warmer konzentrierter (98prozentiger) Schwefelsäure während 15 Minuten behandelt. Anschließend wurde die saure Lösung mit Natronlauge neutralisiert und alkalisch gemacht, um den Stickstoff durch Ammoniakbestimmung zu ermitteln.

Versuch Nr. 2

Ein mit Melaminharz imprägniertes Baumwollgewebe (ca. 3 g) wurde nach Kjehldal auf seinen Stickstoffgehalt geprüft.

Versuch Nr. 3

Ein Teil des gleichen Gewebes, welches für den Versuch Nr. 2 diente, wurde während 1 Stunde mit doppelt normaler Schwefelsäure in der bei Abb. 2 gezeichneten Apparatur am Rückfluß gekocht, anschließend wurde die Lösung filtriert, der Rückstand gut gespült und nach Lassaigne auf Stickstoff geprüft.

Versuch Nr. 4

Wie Versuch Nr. 3. Die Kochdauer mit doppelt normaler Schwefelsäure betrug jedoch hier 2 Stunden.

Versuch Nr. 5

Wie Versuch Nr. 3 und 4; die Kochdauer betrug 3 Stunden.

Versuch Nr. 6

Wie Versuch Nr. 3, 4 und 5; die Kochdauer betrug 4 Stunden.

Versuch Nr. 7

Ein Teil des für die Versuche 3 bis 6 benutzten Gewebes wurde zunächst 4 Stunden am Rückflußkühler (also in der nach Abb. 2, gezeichneten Apparatur) mit doppelt normaler Schwefelsäure bei einer Ölbadtemperatur von 120°C gekocht. Die Schwefelsäuremenge betrug etwa 50 ccm. Anschließend wurde eine Wasserdampfdestillation während 1½ Stunden durchgeführt, während die Temperatur des Ölbadetes auf 110°C gehalten wurde. Der Inhalt des Reaktionskolbens wurde filtriert und der Rückstand bis zur neutralen Reaktion auf Lackmus mit destilliertem Wasser gespült. Der Rückstand wurde auf Stickstoff nach Lassaigne geprüft, wobei eine negative Reaktion (d. h. das Fehlen der Berlinerblaubildung) die Abwesenheit desselben ergab. Das Filtrat wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad bis auf ca. 30 ccm Flüssigkeitsinhalt eingengt. Die erhaltene konzentrierte Lösung wurde alsdann in einen Kjehldalkolben hineingebracht; die Porzellanschale wurde gründlich mit destilliertem Wasser gespült und das Spülwasser ebenfalls in den Kjehldalkolben hineingegeben. Nachher wurde das Wasser im Kjehldalkolben vorsichtig eingedampft, um ein Herumspritzen der Lösung zu vermeiden. Sobald aus dem Kolben weiße Dämpfe herauskamen, wurden 1 bis 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugesetzt und die Lösung 15 Minuten weiter aufgeschlossen.

Es empfiehlt sich jedoch, bis zum Klarwerden der Flüssigkeit aufzuschließen, wie dies normalerweise beim Kjehldalverfahren üblich ist. Nach dem Erkalten der Lösung machte man sie alkalisch und destillierte das gebildete Ammoniak mit Wasserdampf.

Die Ergebnisse aller dieser Versuche liegen in der Tabelle 3 vor.

Tabelle 3
Stickstoffbestimmung

Vers. Nr.	Stoffart	Enth. % N o. g N	Kochdauer Std.	Aufschl. Dauer Min.	Gef. Stickstoff g o. %
1	Reines Melamin	0,1214	—	15	0,1220
2	Melaminharz auf Bw.	1,0%	—	(n.Kje.)	1,06%
3	Melaminharz auf Bw.	1,0%	1	(n.L.)	anwesend
4	Melaminharz auf Bw.	1,0%	2	(n.L.)	anwesend
5	Melaminharz auf Bw.	1,0%	3	(n.L.)	Spuren
6	Melaminharz auf Bw.	1,0%	4	(n.L.)	abwesend
7	Melaminharz auf Bw.	1,0%	4	15	1,05%

Nach diesen zwei Versuchsreihen (Formaldehyd- und Stickstoffbestimmung), welche befriedigende Resultate ergaben, wurden alle Analysen nach dem

Mittelwertverfahren unter Benützung folgender Methode durchgeführt:

Methode

Ca. 5 g Cellulosefaser werden in dem Kolben 1, Abb. 2, mit 50 ccm (ca.) 2N Schwefelsäure am Rückfluß während 4 Stunden gekocht. Die Temperatur des Ölbadetes soll 120°C betragen. Anschließend wird eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Die Temperatur des Ölbadetes soll dabei höchstens 110°C betragen und der Rückflußkühler ausgeschaltet werden. Die Geschwindigkeit der Wasserdampfdestillation soll so reguliert werden, daß innerhalb 1½ Stunden eine Menge von ca. 300 ccm Destillat hinübergeht. Das Destillat wird in einem mit 3 ccm N. Kaliumcyanidlösung und 20 ccm destilliertem Wasser beschickten Absorptionsgefäß (Erlenmeyer) aufgenommen. Ein zweites Absorptionsgefäß (eine Volhardsche Flasche) wird dem ersten angeschlossen, mit 2 ccm 1N. Kaliumcyanidlösung und 50 ccm Wasser versetzt. Es hat den aus dem ersten Gefäß entweichenden, noch nicht absorbierten Formaldehyd aufzufangen. Ein Péligot-Rohr, welches destilliertes Wasser enthält, dient als Kontrollgefäß; darin kann man noch vorkommende Formaldehyd- oder Blausäureverluste feststellen. Der Inhalt der beiden Absorptionsgefäße wird in einen Meßkolben von 500 ccm Inhalt hineingebracht und die Formaldehydmenge nach A. MUTSCHIN (l. c.) bestimmt. Die im Reaktionskolben zurückgebliebene Flüssigkeit wird filtriert und der Rückstand (die «Hydrocellulose») so lange mit destilliertem Wasser gespült, bis die saure Reaktion auf Lackmus verschwunden ist. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale eingengt, in einen Kjehldalkolben eingegossen und so weit eingedampft, bis sich weiße Schwefelsäuredämpfe bilden. Alsdann werden einige ccm konzentrierter Schwefelsäure (bis zu ca. 5 ccm) der Lösung zugesetzt, und man schließt so lange auf, bis die Lösung klar wird. Jetzt liegt der Stickstoff als Ammonsulfat vor und wird wie gewöhnlich bestimmt.

Damit kann mit der Schilderung der eigentlichen Versuche begonnen werden. Die Vorversuche dienten als Orientierung, um den einzuschlagenden Weg zu bestimmen.

Die Analyse von mit Carbamidharzen behandelten Cellulosefasern

Als Carbamidharz kam hier das Ureol AC der Ciba AG zur Anwendung. Die Imprägnierung wurde auf Zellwollgewebe durchgeführt. Die Herstellung der Imprägnierlösung geschah nach der üblichen Arbeitsweise, indem 160 g Ureol AC in 800 ccm siedendem Wasser gelöst wurden, zu der auf 25°C abgekühlten Lösung eine andere aus 6 ccm 25prozentigem Ammoniak und 10 g Ammoniumchlorid, in 194 ccm Wasser gelöst, zugegeben wurde. Für

weitere Imprägnierungen benützte man einen Viertel der oben angegebenen Kunstharzmenge. Dementsprechend brauchte man auch einen Viertel der Wasser-, Ammoniak- und Ammonchloridmenge. Die Imprägnierung der Zellwolle wurde teils mit der frisch hergestellten Lösung, teils mit einer 22 Stunden alten Lösung vorgenommen, um die Wirkung des Alterns der Flotte gleichzeitig zu untersuchen. Die Vortrocknung erfolgte mit Hilfe eines Spannrähmens und war für alle Stücke gleich, während die Härtingsbedingungen von Stück zu Stück abgeändert wurden. Dies, um die Wirkung der verschiedenen Polykondensationsgrade des Harzes zu beobachten. In der Tabelle 4 werden diese Verhältnisse näher beschrieben.

Diese Gewebestücke wurden nachher nach der Differenzmethode (s. S. 16, Methode 2) unter Anwendung der Formel 7) nach Seite 17 und nach dem Mittelwertverfahren (s. S. 15 u. 28) analysiert. Hier ist zu bemerken, daß der Stickstoff des Katalysators im Endharz meistens als Hexamethylentetramin vorhanden ist. Der Verhältnis «Stickstoff

Tabelle 4
Imprägnierungs- und Härtingsbedingungen

Gewebe Nr.	g Ureol AC/L	Alter der Lösung Stunden	Härtung: Minuten	T°C
1	160	Sofort impr.	3	115
2	160	Sofort impr.	3	140
3	160	Sofort impr.	3	160
4	160	22	3	115
5	160	22	3	140
6	40	Sofort impr.	3	115
7	40	Sofort impr.	3	140
8	40	22	3	115
9	40	22	3	140

vom Harz:Stickstoff vom Katalysator» ist in obigem Falle 37,3:3,9, also rund 10:1, da das zugesetzte Ammoniak zum Teil als solches weggegangen war. Unter Berücksichtigung dieser Stickstoffmenge, die dem Harz nicht zugerechnet werden muß, bekam man das in der Tabelle 5 niedergelegte Ergebnis.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Kunstharzmenge, welche durch die Differenzmethode ermittelt wurde, größer war als diejenige nach dem Mittelwertverfahren. Das rührt von der mitgerechneten nicht bestimmaren Wassermenge her (s. S. 18, Formel a).

Im allgemeinen weichen die Werte zwischen den beiden Bestimmungsarten weniger bei größeren als bei kleineren Harzmengen voneinander ab. Dies, weil im Bruch $\frac{(a+f)}{A} 100$ (s. S. 17, Formel 8) f im Vergleich zu a kleiner wird.

Tabelle 5
Kunstharzanalyse nach der Differenzmethode und dem Mittelwertverfahren

Gewebe Nr.	% Harz nach Diff'meth.	% C _f	% N	% Harz nach Mw.-Verfahr.	Streuung in ±%	C _f
1	11,70	2,08	2,80	9,60	1,58	1,73
2	11,50	2,18	3,06	10,33	1,67	1,67
3	11,20	2,56	3,14	11,19	1,93	1,90
4	4,50	0,67	1,11	3,52	0,52	1,41
5	4,40	0,60	1,00	3,17	0,47	1,40
6	3,70	0,49	0,96	2,82	0,39	1,19
7	3,60	0,60	1,08	3,33	0,47	1,29
8	4,50	0,38	0,77	2,29	0,31	1,15
9	3,80	0,62	0,87	2,93	0,47	1,66

Die Zahl der am Harnstoffrest gebundenen Methylengruppen (bestimmt als Formaldehyd) pro Harnstoffrest (C_f) wechselte sehr stark. Sie erreichte den höchsten Wert bei Imprägnierungen mit viel Kunstharz, was allerdings begreiflich ist, denn der Polykondensationsgrad des Harzes steigt bei konstant gehaltenen Härtingsbedingungen, Katalysatorart und Katalysatormenge mit abnehmender Kunstharzmenge.

Die Melaminharze

Da alle Imprägnierungen mit Lyofix A der Ciba AG durchgeführt wurden, war es zweckmäßig, davon eine Analyse zur Orientierung zu machen. Angeblich sollte Lyofix A ein Trimethylolmelamin darstellen.

Durch eine Elementaranalyse wurde der gesamte Kohlenstoff ermittelt und durch die auf Seite 28 entwickelte Methode der als Methyl-, Methin- oder Methylolgruppe im Harz vorhandene Kohlenstoff bestimmt.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach der gewöhnlichen Kjehldalmethode. Als Vergleich werden in der Tabelle 6 die für reines Trimethylolmelamin berechneten Werte eingesetzt.

Das technische Erzeugnis ist also für die Durchführung der in der vorliegenden Arbeit geschilderten Versuche rein genug, da es sich um eine «technische» Analyse handeln soll.

Man kann schon einen Blick in die Harzstruktur, d. h. in die Möglichkeit des Vorhandenseins des völlig unveränderten Triazinringes, tun, indem das Vorkondensat und das gehärtete Harz auf zwei Wegen analysiert werden. Einer der beiden Wege wird sich auf die Unzerstörbarkeit des Triaminotriazinringes im Harz stützen.

Tabelle 6
Analyse des Vorkondensates

% C gefunden	% C berechnet	% C _f gefunden	% C _f berechnet	% N gefunden	% N berechnet
34,50	33,30	17,00	16,70	39,20	38,90

Deshalb wurden das Vorkondensat und das während einer Stunde bei 180° C auskondensierte Harz nach dem Verfahren der Elementaranalyse und nach dem Mittelwertverfahren analysiert.

Mit %C_t wird in der Tabelle 7 der durch Elementaranalyse gefundene Gesamtkohlenstoffgehalt angegeben. %C_{fE} ist der Gehalt des außerhalb des Triazinringes gebundenen Kohlenstoffs, welcher mit Hilfe von %C_t und vom Stickstoffgehalt (%N) erhalten wurde. Dabei wurden die beiden Formeln (vgl. S. 23) angewandt:

$$C_f = \frac{\%C_t \cdot 84}{\%N \cdot 12} - 3; \quad \%C_{fE} = \frac{\%N}{84} \cdot C_f \cdot 12$$

Folglich:

$$\%C_{fE} = \%C_t - \frac{\%N}{84} \cdot 36$$

%C_f stellt dagegen die direkt durch Formaldehydtitration ermittelte, außerhalb der Triazinringe stehende Kohlenstoffmenge dar.

C_{fE} zeigt die Anzahl der außerhalb des Melaminringes stehenden Kohlenstoffatome je Triazinring an, sie wird aus den durch Elementaranalyse erhaltenen Werten berechnet. Die für die Berechnung der in Frage kommenden Werte dienende Formel ist die folgende:

$$C_{fE} = \frac{\%C_t \cdot 84}{\%N \cdot 12} - 3$$

C_f bedeutet dasselbe wie C_{fE}, diese Zahl wird anders ermittelt; man geht von folgender Formel aus:

$$C_f = \frac{\%C_f \cdot 84}{\%N \cdot 12}$$

Die gesamte nach dem Mittelwertverfahren ermittelte Kunstharzmenge «%A_E» (unter Benützung der mittels der Elementaranalyse erhaltenen Werte: also %C_{fE} und %N) und «%A» (mit Hilfe von %C_f und %N berechnet) wird mit Hilfe der im theoretischen Teil entwickelten Formel 6 und 7 (s. S. 23) errechnet:

$$\%C_{fE} \cdot 1,8333 + \%N \cdot 1,4643 \text{ bzw.} \\ \%C_f \cdot 1,8333 + \%N \cdot 1,4643$$

Die Streuung ±%B_E bzw. ±%B ist dementsprechend:

$$\%C_{fE} \cdot 0,666 + \%N \cdot 0,0357 \text{ bzw.} \\ \%C_f \cdot 0,666 + \%N \cdot 0,0357$$

Die Resultate sind in Tabelle 7 ersichtlich.

Die gute Übereinstimmung der erhaltenen Resultate (%C_{fE} und %C_f; %A_E und %A usw.) zeigte, daß die im theoretischen Teil für die Entwicklung der Formeln angeführten Annahmen richtig wären. Der Triazinring bleibt also, wenigstens für die Berechnungen, unverändert, und die außerhalb des Ringes vorkommende Kohlenstoffmenge wird durch die Formaldehydbestimmung nach Seite 26 vollständig erfaßt.

Tabelle 7
Analyse von Lyofix A und vom gehärteten Harz

Stoff	% C _t	% N	% C _{fE}	% C _f	C _{fE}	C _f	% A _E	% A	±% B _E	±% B
Lyof.A	34,5	39,2	17,7	17,0	3,16	3,03	89,86	88,75	12,9	12,6
Harz	36,4	44,2	17,3	17,1	2,75	2,71	96,57	95,30	13,0	12,8

Die gesamte Harzmenge war in beiden Fällen 100%, wobei eventuell noch vorhandenes adsorbiertes Wasser mitberechnet wurde. In beiden Fällen bekam man eine obere Grenze (89,86% + 12,90% = 102,76% bzw. 88,75% + 12,60% = 101,35% für das Vorkondensat, und 96,57% + 13,00% = 109,57% bzw. 95,3% + 12,8% = 108,1%), welche über 100% lag, und eine untere (89,86% - 12,9% = 76,96% bzw. 88,75% - 12,6% = 76,15% und 96,57% - 13% = 83,57% bzw. 95,3% - 12,8% = 82,5%), die unter 100% stand.

Die durchgeführten Versuche bestätigten die Annahme, daß der Melaminring mit seinen außenstehenden drei Stickstoffatomen noch als solcher im Harz anwesend war; man sollte aber noch einen eindeutigeren Beweis erbringen. Deshalb soll die alkalische und die saure Hydrolyse des Harzes betrachtet werden.

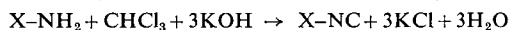
Die Hydrolyse des Vorkondensates und des gehärteten Harzes mittels Kalilauge

Die Hydrolyse wurde mit 10prozentiger Kalilauge durchgeführt. Die Destillationsprodukte wurden über 0,1 N Salzsäure aufgefangen; durch Abdampfen der überschüssigen Säure gewann man die Amine als Chlorhydrate und das Ammoniak als Ammoniumchlorid.

Für die Untersuchung des Rückstandes, welchen man durch die Hydrolyse des Vorkondensates erhielt, benützte man folgende Reaktionen:

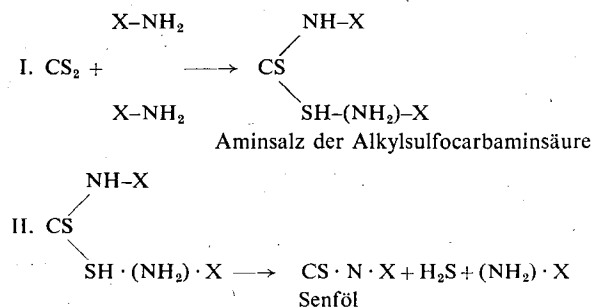
a) Isonitrilreaktion nach A. W. HOFFMANN³²:

Das in Alkohol gelöste Amin wird mit weingeistiger Kalilauge und einigen Tropfen Chloroform erwärmt. Es entweicht ein Isonitril ($X \cdot NC$), kenntlich am unangenehmen eigenartigen Geruch und dem ebenso empfundenen, schon beim Einatmen sich bemerkbar machenden Geschmack. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



b) Senfölsreaktion nach A. W. HOFFMANN³³:

Die alkoholische Lösung desamins erwärmt man mit gleichviel Schwefelkohlenstoff und erhitzt die Flüssigkeit, nachdem man den Alkohol zum Teil verdampft hat, mit Entschwefelungsmitteln, wie Sublimat (Überschuß vermeiden), Silbernitrat oder Eisenchlorid. Es tritt dann der Geruch nach Senföls auf.



Sekundäre Amine bilden nach I analoge Verbindungen, die aber dann nicht unter Bildung von Senföls zerfallen.

c) Reaktion nach RIMINI³⁴:

Primäre Amine geben mit Nitroprussidnatrium und Aceton rotviolette Färbung, sekundäre und tertiäre dagegen nicht, höchstens eine orangerote. Wendet man statt Aceton Acetaldehyd an, so tritt Blaufärbung mit sekundären aliphatischen und hydrozyklischen Basen ein. Die aromatischen sekundären Amine geben die Reaktion nicht.

d) Reaktion nach WOODWARD und ALSBERG³⁵:

Es handelt sich um den Nachweis von Trimethyl- und Triäthylamin in Gegenwart von Ammoniak und der primären und sekundären Methyl- und Äthylamine. Er beruht darauf, daß MAYERS Reagens mit den tertiären Basen noch in verdünnten sauren Lösungen Niederschläge gibt, dagegen nicht mit Ammoniak und mit den sekundären Basen nur in stärkeren Lösungen.

MAYERS Reagens: 45 g Quecksilberjodid und 33 g Kaliumjodid in 100 ccm Wasser.

Nun kann man das Ergebnis der Untersuchung der alkalischen Hydrolyse des Vorkondensates und des Harzes tabellarisch zusammenstellen.

Das erhaltene Pikrat schmolz bei 273–276° C. Der Schmelzpunkt eines aus Ammonchlorid und gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung erhaltenen goldgelben und ebenfalls prismenförmigen Pikrates lag ebenso bei 273–276° C. Der Schmelzpunkt der

Mischprobe des ersten Pikrates mit dem aus Ammoniumchlorid und Pikrinsäure erhaltenen Pikrat lag unverändert bei 273–276° C (unkorr.).

Tabelle 8

Die alkalische Hydrolyse des Vorkondensates und des Harzes

Reaktion nach	Destillat vom: Vorkondensat	Harz
WOODWARD	schwache Trübung	Schwache Opaleszenz
RIMINI	Orangefärbung	undeutliche Reaktion
Isonitrilreakt.	schwach positiv	sehr schwach positiv
Senfölsreakt.	schwach positiv	sehr schwach positiv
Pikratfällung	goldgelbe prismenförmige Kristalle	keine Fällung oder Trübung

Der Versuch zeigt eine sehr langsame Hydrolyse des auskondensierten Harzes. Dabei wurde keine Bildung primärer Amine in bestimmbarer Menge beobachtet.

Das Vorkondensat gab dagegen einen bedeutend größeren Rückstand, welcher hauptsächlich aus Ammonchlorid bestand. Flüchtige aliphatische Amine waren nur spurenweise anwesend. Der Versuch bestätigte außerdem, daß der Härtungsvorgang eine erhöhte Unempfindlichkeit gegen Hydrolyse mit sich brachte und keine nachweisbare Öffnung des Triazinringes verursachte (was allerdings auch zu erwarten war!).

Da die nachgewiesenen leichtflüchtigen Amine nur als Spuren vorkamen, war es nicht möglich, deutlich festzustellen, ob es sich um eine Neubildung oder um eine Abspaltung schon im Vorkondensat (und nachträglich im Harz) anwesender Amine handelte.

Die Hydrolyse des

Melaminformaldehydvorkondensates und des Harzes mit Wasser bei hoher Temperatur

a) Die Hydrolyse des Vorkondensates

Es wurden ca. 2 g Vorkondensat mit 200 ccm Wasser vom p_H 6,5 während 4 Stunden bei 174° C im Autoklaven hydrolysiert. Während der Hydrolyse entwichen kaum nachweisbare Mengen flüchtiger Amine aus dem Ventil des Druckgefäßes. Der eine Teil des Vorkondensates wurde durch diese Behandlung gehärtet und gab eine im Innern weiße und außen braune Masse, der andere löste sich im Wasser auf. Die Lösung wurde heiß filtriert. Beim Erkalten fielen Melamin und neu gebildetes Harz aus der

Lösung aus. Durch eine zweite Filtrierung bekam man eine beständigere Lösung.

Ein Teil der aus dem Druckgefäß herausgenommenen Lösung wurde sofort auf die Anwesenheit von Aminen und Ammoniumsalzen geprüft. Es wurden nur Spuren davon nachgewiesen. Die Behandlung mit alkalischer Natriumhypochloritlösung gab eine tiefe Orangefärbung und nur sehr wenige Gasblasen, welche von Spuren von Ammoniumsalzen verursacht wurden. *Man konnte also praktisch keine Hydrolyse des Melamingerüstes beobachten, da sich nur Spuren von Ammoniumsalzen und flüchtigen Aminen gebildet hatten.*

Die kalte beständige Lösung wurde mit Pikrinsäurelösung behandelt, wobei sich eine gelbe gallertige Fällung bildete. Dieser Niederschlag, aus siedendem Wasser umkristallisiert, gab goldgelbe Nadeln, die sich bei 225–230°C zu zersetzen begannen und bei 302–305°C schmolzen. Die qualitative Pikratanalyse ergab Formaldehydspuren. Durch Behandeln der Lösung mit Silbernitrat bekam man eine gallertige Fällung, welche sich in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak auflöste. Der Niederschlag färbte sich rasch schwarz infolge der Reduktion der Silberverbindung und der Ausscheidung von metallischem Silber. Die gleiche Fällung, ohne Reduktion zu Silber, wurde beim Behandeln wässriger Melaminlösungen beobachtet. Die ursprüngliche Lösung gab keine mit FEHLINGScher Lösung nachweisbare Reduktion des Kupferkomplexes, wohl aber mit der TOLLENSchen Silberdiaminlösung. Eine Reduktion der FEHLINGSchen Lösung wurde dagegen nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Sieden derselben beobachtet. Zugleich entwickelten sich aus der so behandelten Lösung merkliche Formaldehydmengen. Der Verlauf dieser Hydrolyse zeigte also, daß sich aus dem Melaminharz wieder ein Vorkondensat gebildet hatte. Es sollten in dem Falle Methylolgruppen im Hydrolysat nachweisbar sein. Alkoholgruppen geben eine positive Reaktion bei der Diazobenzolsulfosäureprobe. Wir wollen sie an dieser Stelle ausführlich beschreiben.

Diazobenzolsulfosäureprobe, nach ROSENTHALER³⁶:

Erhitzt man Alkohole mit einer alkalischen Lösung von Diazobenzolsulfosäure, so treten rote Färbungen auf, dunkelhimbeerrot bei den leicht löslichen, hellrosa bei den schwer löslichen. Als Reagens verwendet man eine unter Kühlung bereitete Mischung von 1 Teil einer 0,7prozentigen Natriumnitritlösung und 4 Teilen einer Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 150 g Wasser und 50 g

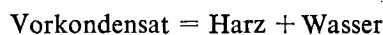
5 N. Salzsäure. Zu dem Reagens setzt man den Alkohol, macht dann mit Natronlauge alkalisch und erhitzt einige Minuten (Anilin reagiert ähnlich, doch läßt sich der Farbstoff im Gegensatz zu den Alkoholen ausäthern). In manchen Fällen, z. B. Glycerin, tritt die Reaktion auch ohne Erwärmen ein (ROSENTHALER³⁶).

Statt das Reagens jedesmal herzustellen, wurde es einmal durch Lösen von 2 g Sulfanilsäure hergestellt. Die Hydrolysatlösung, mit obigem Reagens versetzt und alkalisch gemacht, färbte sich rot infolge der Anwesenheit von Alkoholgruppen.

Außerdem gab die Hydrolysatlösung durch Eindampfen wieder ein Harz, welches in Wasser, Alkali und Säuren sehr wenig und nur teilweise löslich war.

Dieses Harz wurde wieder im Autoklaven bei 174°C mit Wasser behandelt. Man bekam eine wässrige Lösung, welche die gleichen Reaktionen gab wie die ursprüngliche Hydrolysatlösung. Eine neue Harzbildung kann nur geschehen, wenn das ursprüngliche Hydrolysat aktive Methylolgruppen aufweist.

Die Tatsache der gleichzeitigen Härtung und Hydrolyse des Vorkondensates in der gleichen Lösung bedeutete, daß ein kompliziertes Gleichgewicht zwischen dem Harzbildungsprozeß und der Hydrolyse des Vorkondensates herrschte und daß dieses von der abzuspaltenden Harzmenge sowie von den Härtungsbedingungen abhängig war. Man kann also schreiben:



Die erreichte Hydrolyse blieb bei dem Melamin stehen, und es bildeten sich nur Spuren flüchtiger Amine und Ammoniumsalze. Um die im Hydrolysat vorhandenen Methylolmelamine zu isolieren, wurde die Lösung mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung behandelt. Man bekam schöne goldgelbe Kristalle, welche später beschrieben werden (vgl. S. 32 ff). Das Vorkondensat, in Wasser gelöst (also noch nicht hydrolysiert!), mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, gab ebenfalls eine Fällung. Man bekam aber keine Kristalle; es wurde dann versucht, den erhaltenen Niederschlag mit heißem Wasser zu lösen, um eine Umkristallisation durchzuführen. Man bekam dagegen sofort eine zähe, amorphe gelbe Fällung. Diese zersetzte sich, ohne zu schmelzen, und eine Elementaranalyse sowie die Bestimmung der abspaltbaren Formaldehydmenge ergaben die in Tabelle 9 wiedergegebenen Resultate. Nebenan die berechneten Werte für reines Trimethylolmelaminpikrat ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$).

Tabelle 9

% C _t gef.	% C _t ber.	% C _f gef.	% C _f ber.
35,10	32,40	12,36	8,08

b) Die Hydrolyse des gehärteten Harzes

Das gleiche Harz, welches für die Analyse auf Seite 30, Tabelle 7, angewandt wurde (also mit 44,2% N-Gehalt), kam hier wiederum zur Anwendung. Zunächst wurden ca. 0,5 g und 1 g Harz bei gleichen Bedingungen hydrolysiert. Der p_H-Wert des Wassers war 6,6, die Wassermenge je 100 ccm und die Hydrolysedauer 5 Stunden bei 174° C. Um die Substanz zu hydrolysieren, wurde sie in einen Kjehldalkolben hineingebracht, mit ca. 100 ccm Wasser (± 10 ccm) versetzt und das Ganze in einen mit Wasser gefüllten Autoklaven gestellt. Dies stellte also eine Art von Wasserbad bei höherer Temperatur dar.

Beim Öffnen des Ventils des Druckgefäßes konnte kein Geruch von Aminen bemerkt werden.

Die beiden Lösungen zeigten eine gelbbraune Farbe und gaben einen kleinen, ebenfalls gelbbraunen Rückstand. Ein Teil dieser beiden Lösungen wurde sofort auf die Anwesenheit flüchtiger Amine und der Ammonsalze in der üblichen Weise (vgl. S. 31 f.) geprüft. Während bei der ersten Lösung keine Ammoniumsalze nachzuweisen waren, gab die zweite, mit Natriumhypochlorit und Lauge behandelt, einige Gasblasen; ein Zeichen für die Anwesenheit kleiner Mengen von Ammoniumsalzen. Auch die Ausbeute an flüchtigen Aminen war im zweiten Fall größer, obwohl es sich nur um kleine Mengen handelte. Aus den beiden Lösungen bekam man, durch Fällen mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung, einen gallertigen Niederschlag. Die beiden Niederschläge wurden aus kochendem Wasser umkristallisiert, wobei schöne goldgelbe Kristalle erhalten wurden.

Die beiden Hydrolysatlösungen gaben ebenfalls mit Silbernitrat die schon im vorstehenden Versuch beobachtete gallertige Fällung, welche sich nach einiger Zeit infolge der Reduktion der Silberverbindung schwarz färbte. Wiederum gaben die beiden Hydrolysatlösungen, zur Trockene eingedampft, ein Harz, welches die analytischen Eigenschaften des ursprünglichen zeigte. Das heißt, daß noch aktive Methylolgruppen im Hydrolysat vorhanden waren.

Die Anwesenheit der Alkoholgruppen wurde durch die Diazobenzolsulfosäureprobe nochmals bestätigt (vgl. S. 32). Die TOLLENSche Lösung wurde rasch reduziert. Nach dem Kochen mit verdünnter

Schwefelsäure (1:10) konnte man mit FEHLINGScher Lösung Aldehyde nachweisen.

Es wurden keine Hydrolysenprodukte des Melamins, wie Ammonsalze, Ammoniak und flüchtige Amine, in bestimmbarer Menge im Hydrolysat nachgewiesen.

Alles dies zeigt, daß das Triazingerüst (mit den drei außerhalb des Ringes liegenden Stickstoffatomen) während der Imprägnierung, Vortrocknung und Härtung vollständig unverändert geblieben war, folglich, daß es im Harz als solches noch vorhanden ist.

Die erhaltenen Pikrate

Aus den drei Hydrolysatlösungen (d. h. aus der ersten, die durch die Hydrolyse von ca. 0,5 g Harz entstanden ist; aus der zweiten, welche durch die Hydrolyse von ca. 1 g Harz erhalten wurde, und aus der dritten, für welche ca. 3 g Vorkondensat hydrolysiert wurden), nahm man je 100 ccm Lösung. Alsdann wurden so viele ccm einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung hinzugegeben, bis keine Fällung mehr auftrat. Der gallertige Niederschlag wurde filtriert und für die Versuche Nr. 2, 3, 4 wiederum in siedendem Wasser gelöst und umkristallisiert. Der Versuch Nr. 1 wurde mit im Wasser gelöstem Melamin durchgeführt.

Zu diesem Zwecke wurde eine in der Wärme mit Melamin gesättigte wässrige Lösung erkalten gelassen und filtriert; sie wurde alsdann mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt, und der erhaltene Niederschlag wurde aus Wasser umkristallisiert. Von den erhaltenen Pikraten wurden:

1. der Zersetzungspunkt, durch langsames Erhitzen;
2. der Schmelzpunkt, durch Eintauchen des Schmelzpunktrohres in das auf 280° C vorerwärmte Bad;
3. der Gehalt an noch abspaltbaren Methylen-, Methylol- und Methingruppen (% C_f), nach der angegebenen Analysenmethode (s. S. 28);
4. der Gehalt an gebundener Pikrinsäure nach der Methode von BUSCH³⁷ ermittelt.

Außerdem wurden noch Mikrophotographien, Röntgenaufnahmen und Elementaranalysen der erhaltenen Pikrate durchgeführt.

Für die Pikrinsäurebestimmung nach BUSCH wurden 0,1000 g Pikrat in 75 ccm Wasser und 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure gelöst und zum beginnenden Sieden erhitzt.

Alsdann goß man tropfenweise 5 ccm einer Nitronacetatlösung, welche aus einer 10prozentigen

Lösung von Nitron in 5prozentiger Essigsäure bestand, hinzu und ließ das Ganze auf Zimmertemperatur abkühlen. Der erhaltene Niederschlag wurde unter Verwendung eines NEUBAUERTiegels filtriert und mehrmals mit kaltem Wasser (insgesamt 50 ccm) gewaschen. Die Trocknung erfolgte während einer Stunde bei 110°C. Das gefundene Gewicht «G» mal den Bruch (229/541) ergab die vorhandene Pikrinsäuremenge. Das Ergebnis liegt in der Tabelle 10 vor.

Tabelle 10'
Versuchsbedingungen

Versuch Nr.	Harzmenge g	Hydrolysebedingungen			
		P ₁₁ -Wert	t°C	Wassermenge	Dauer
2	2	6,5	174	200 ccm	4 Std.
3	0,5	6,6	174	100 ccm	5 Std.
4	1	6,6	174	100 ccm	5 Std.

Tabelle 10
Versuchsergebnis

Versuch Nr.	Pikrat aus	Pikratanalyse			Abbildungen
		Schmp. t°C	Zersp. t°C	%Pikrinsäure	
1	Melamin ...	310* 313*	225 230	66,0	3 und 4
2	Vers. Nr. 2	302 305	225 230	65,1	9
3	Vers. Nr. 3	302 305	225 230	65,0	7 und 8
4	Vers. Nr. 4	303 306	215 220	63,8	5 und 6
5	Rohpikrat .. aus V. Nr. 4	—*	215 220	—**	—

* Hier wurde reines Melamin einfach in Wasser gelöst, filtriert und mit Pikrinsäure versetzt. Dementsprechend sind keine Hydrolysenbedingungen und kein %C_f anzugeben. Der Schmelzpunkt wurde nicht ermittelt, da die Zersetzungsgeschwindigkeit zu groß war. Der Wert stammt aus einer Veröffentlichung von OSTROGOVICH [28].

** Hier kam ein Rohpikrat zur Anwendung. Ein Teil des für den Versuch Nr. 4 erhaltenen Niederschlages wurde ohne Umkristallisieren analysiert. Da es offenbar stark verunreinigt war, konnte man keinen Schmelzpunkt ermitteln und keine Pikratanalyse nach BUSCH [36] durchführen.

Der Gehalt an noch abspaltbaren Methylen-, Methylol- und Methingruppen (%C_f) war folgender:

Tabelle 10''
Ergänzung der Tabellen 10 und 10'

Versuch Nr.:	1	2	3	4	5
% C _f	kein	Spuren	Spuren	Spuren	0,5

Aus diesen Daten kann man schon die Analogie zwischen dem Melaminpikrat und den aus dem Hydrolysat erhaltenen Pikrate erkennen. Durch wiederholtes Umkristallisieren nähert sich das Pikrat dem Melaminpikrat an.

So erhält man aus dem Rohpikrat Nr. 5 durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser das Pikrat Nr. 4, welches keine als Methylen-, Methylol- oder Methingruppe gebundene nachweisbare Kohlenstoffmenge enthält.

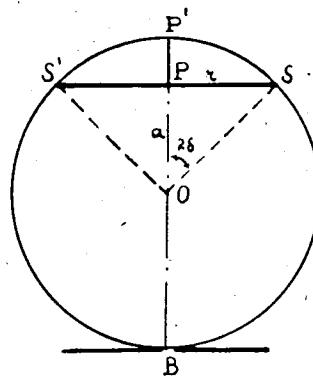
Dies sagt nichts anderes, als daß das Melaminpikrat schwerer löslich ist als irgendein anderes, welches aus einem oder mehreren mit Formaldehyd kondensierten besteht. Das Rohpikrat stellt eben ein solches aus Melaminformaldehydkondensat erhaltenes Pikrat dar. Die genannte Verbindung löst sich im Wasser besser als das Melaminpikrat, und zum Schluß bleibt nur das Melaminpikrat allein zurück.

Mikrographien und Röntgenanalysen

Erklärung zur Berechnung der Gitterabstände (siehe Tabellen Nr. 11, 12 und 13)

Es handelt sich hier um Interferenzen erster Ordnung; im BRAGGSchen Gesetz wird also $n = 1$ zu setzen sein (vgl. GLOCKER³⁸).

$$\lambda = 2d \sin \delta$$



2δ = Inzidenzwinkel; B = Blende; O = Stab aus Kristallpulver; P = Photographische Platte senkrecht zum Primärstrahl BOP'; a = Abstand der Platte P vom Präparat O; r = Radius des Interferenzkreises; OS = OS' = durch das Präparat abgelenkter Strahl.

Aus der Zeichnung folgt: $\text{tg } 2\delta = \frac{a}{r}$

Tabelle 11
(Abb. 3 u. 4: Melaminpikrat)

$\frac{\text{tg } 2\delta}{36}$	$\log \text{tg } 2\delta$	2δ	δ	$\log \sin \delta$	$d \text{ \AA}$
$\frac{12,3}{36}$	1,53.361	18° 51.04	09° 25.54	1,21.450	4,69
$\frac{16,8}{36}$	1,66.901	25° 01.02	12° 30.31	1,33.563	3,55
$\frac{18,7}{36}$	1,71.554	27° 26.58	13° 43.29	1,37.522	3,24
$\frac{20,5}{36}$	1,75.545	29° 39.34	14° 49.47	1,40.815	3,00
$\frac{22,4}{36}$	1,79.395	31° 53.28	15° 56.44	1,43.889	2,80
$\frac{28,1}{36}$	1,89.241	37° 58.28	18° 59.14	1,51.236	2,36

Die Röntgenanalyse bestätigte nochmals die chemische Analyse. Durch Bestimmung der Gitterkonstanten konnte man eine weitgehende Analogie zwischen dem Melaminpikrat und dem Pikrat Nr. 3, welches annähernd dem Pikrat Nr. 2 entspricht, feststellen. Diese beiden Stoffe waren also fast gleich, während das Pikrat Nr. 4 große Unterschiede aufwies; jedoch sollte seine Struktur noch gewisse Analogien mit den anderen drei besitzen.

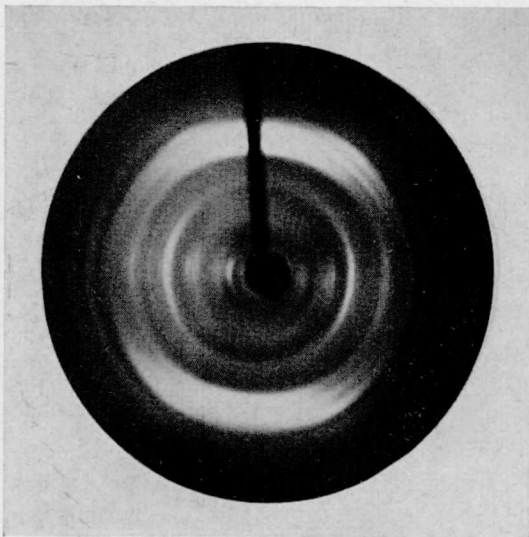


Abb. 3

Obwohl es sich um eine Pulveraufnahme handelte, konnte man deutlich eine Orientierung der Kristalle sehen. Diese wurde durch Rollen des Kristallpulvers zu Stäben erhalten.

Der Abstand zwischen photographischer Platte und Präparat war 36 mm, die Wellenlänge $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$, da es sich um Kupferanode und Nickelblende handelte (K_{α} -Strahlung), so daß $\log(\lambda/2) = 1,88.621$ ist.

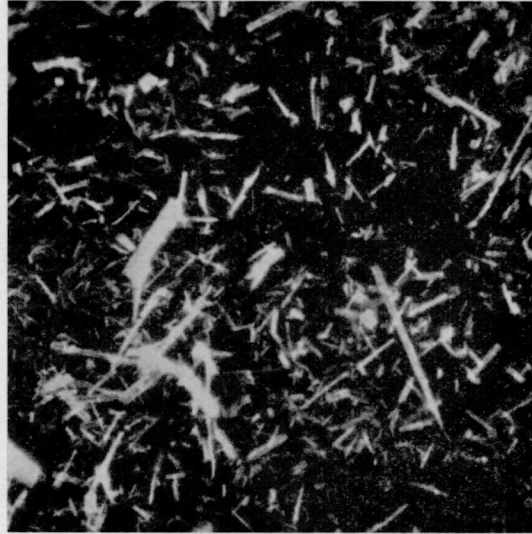


Abb. 4

Wenn man einen Ablesungsfehler von 0,5 mm für die Messung des Abstandes zwischen Platte und Präparat und einen anderen von 0,2 mm für die Messung des Radius der Interferenzkreise annimmt, so berechnet sich ein Fehler von $d = 0,15 \text{ \AA}$ für kleine Radien, d. h. für große Gitterabstände.

Tabelle 12
(Abb. 7 u. 8)

$\frac{\text{tg } 2\delta}{36,5}$	$\log \text{tg } 2\delta$	2δ	δ	$\log \sin \delta$	$d \text{ \AA}$
$\frac{10,0}{36,5}$	1,43.771	15° 19.18	07° 39.39	1,12.486	5,77
$\frac{13,3}{36,5}$	1,56.156	20° 01.15	10° 00.38	1,24.013	4,42
$\frac{17,8}{36,5}$	1,68.813	25° 59.50	12° 59.55	1,35.204	3,42
$\frac{19,2}{36,5}$	1,72.101	27° 44.44	13° 55.22	1,37.979	3,21
$\frac{21,25}{36,5}$	1,76.507	30° 12.30	15° 06.15	1,41.593	2,95

Der Abstand photographische Platte – Präparat maß 36,5 mm. Die gleichen Gitterkonstanten beweisen die Analogie zwischen den beiden ersten Pulveraufnahmen:

2,95 für Tabelle 12 und 3,00 für Tabelle 11
 3,21 für Tabelle 12 und 3,24 für Tabelle 11
 3,42 für Tabelle 12 und 3,55 für Tabelle 11

Diese Gitterkonstanten sind praktisch gleich, da die Fehlergrenze 0,15 Å beträgt.

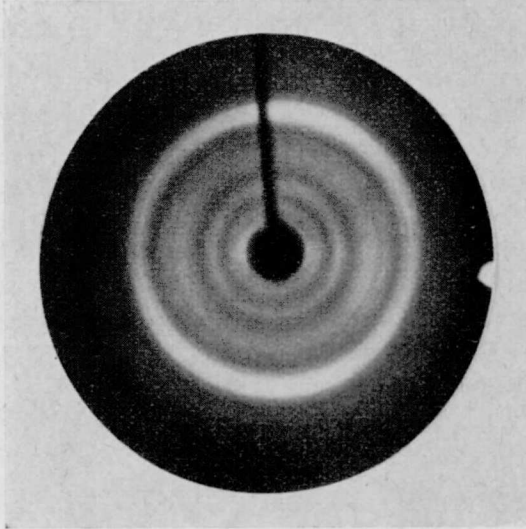


Abb. 5

Die Mikroanalyse der Pikrate Nr. 1, 2 und 3, welche in dem Mikrolaboratorium des technisch-chemischen Laboratoriums der ETH durch Fräulein Margret Aebi ausgeführt wurde, ergab:

Melaminpikrat:	Pikrat Nr. 3:	Pikrat Nr. 2:
ber. C 30,42 %	gef. C 30,29 %	gef. C 31,51 %
ber. H 2,55 %	gef. H 3,05 %	gef. H 2,84 %

Tabelle 13
 (Abb. 5 u. 6: Pikrat Nr. 4)

$\text{tg } 2\delta$	$\log \text{tg} 2\delta$	2δ	δ	$\log \sin \delta$	$d \text{ \AA}$
$\frac{6,0}{35,5}$	$\bar{1},22.792$	$09^{\circ}.35.32$	$04^{\circ}.47.46$	$\bar{2},92.226$	9,20
$\frac{9,0}{35,5}$	$\bar{1},40.401$	$14^{\circ}.13.31$	$07^{\circ}.06.46$	$\bar{1},09.279$	6,21
$\frac{13,1}{35,5}$	$\bar{1},56.704$	$20^{\circ}.15.17$	$10^{\circ}.07.39$	$\bar{1},24.511$	4,37
$\frac{15,1}{35,5}$	$\bar{1},62.875$	$23^{\circ}.02.34$	$11^{\circ}.31.17$	$\bar{1},30.045$	3,85
$\frac{17,8}{35,5}$	$\bar{1},70.019$	$23^{\circ}.37.46$	$11^{\circ}.48.53$	$\bar{1},31.122$	3,75
$\frac{18,8}{35,5}$	$\bar{1},72.393$	$27^{\circ}.54.17$	$13^{\circ}.57.09$	$\bar{1},38.223$	3,19

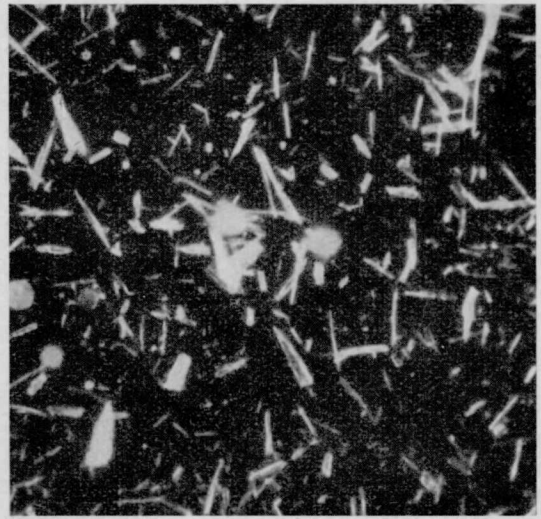


Abb. 6

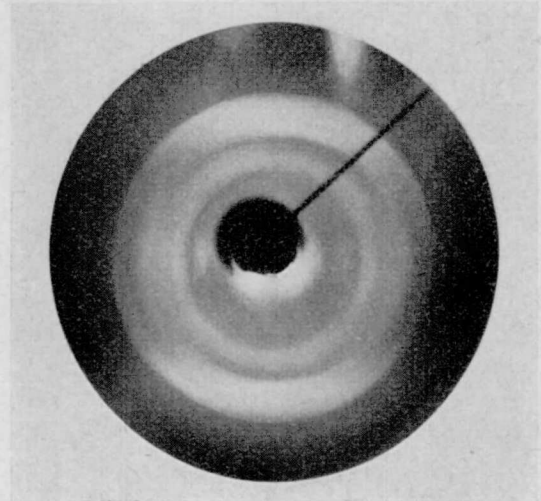


Abb. 7

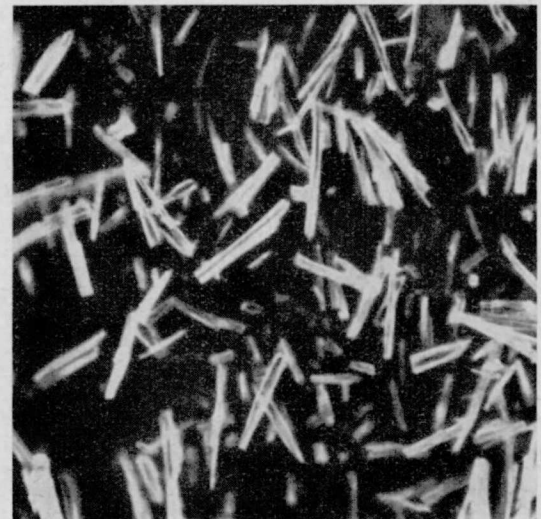


Abb. 8

Der Abstand betrug 35,5 mm. Die Analogie mit den Pikraten Nr. 1 und 3 (s. Tabellen Nr. 11 und 12, war sehr schwach, es wurde deshalb auf seine Mikroanalyse verzichtet. Diese Werte gelten natürlich nur für den kristallinen Teil des Pikrates.

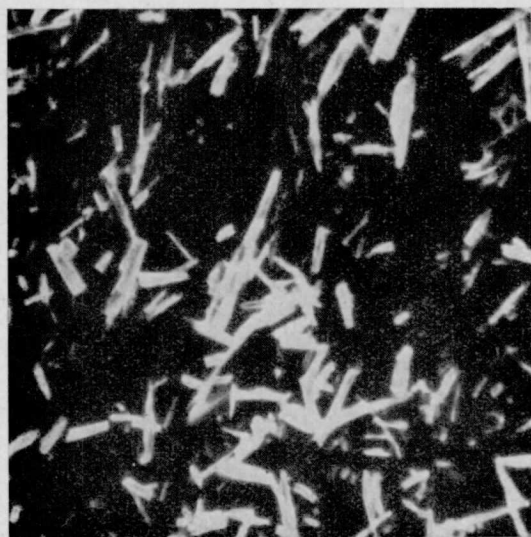


Abb. 9

Zusammenfassend kann man sagen, daß:

- a) das Melamin praktisch keine Hydrolyse während der Kunstharzausrüstung erfährt, da durch schonendes Abspalten des Harzes nur Spuren von Ammoniumsalzen und von leichtflüchtigen Aminen nachweisbar sind;
- b) die chemische und röntgenographische Analyse der erhaltenen Pikrate eine enge Verwandtschaft mit dem Melaminpikrat zeigten;
- c) die Anwesenheit eines Pikrates, welches neben der nadelförmigen Struktur Kugeln aufwies, das Vorhandensein von verschiedenen Hydrolysenprodukten anzeigt, deren Menge von den verschiedenen hydrolysierten Harzmengen abhängt.

Die Melaminharzanalyse

A. Die Ausführung der Harzimprägnierung

Die Herstellung der Harzlösung wurde nach der von der CIBA angegebenen Rezeptur durchgeführt. Sie schreibt die Herstellung einer Lösung von 40 bis 60 g Lyofix A pro Liter vor.

Es wurden 40 g Lyofix A (CIBA) in 120 ccm heißem Wasser gelöst, die erkaltete Lösung brachte man auf 1 Liter und setzte 16 g (40% vom Vorkondensat) 85-prozentiger Ameisensäure hinzu. Mit dieser Lösung wurden die Baumwoll- und Zellwollgewebe imprägniert,

mit dem Foulard abgequetscht und auf Spannrahmen vorgetrocknet. Die Härtung erfolgt wie weiter hinten angegeben.

Für die Herstellung von konzentrierteren und verdünnteren Lösungen nahm man die entsprechende Katalysator- und Wassermenge. Die Anwendung der Ameisensäure als Katalysator wurde derjenigen von Ammonchlorid vorgezogen, um die vollständige Abwesenheit von Ammonsalzen im Endharz zu erreichen. Der Stickstoffgehalt der imprägnierten Cellulosefasern wurde nur von dem Melaminharz angegeben.

B. Die Bestimmung des Melaminharzes auf der Cellulosefaser mittels Natriumhypochlorits (Vergleichsanalyse)

Von den verschiedenen Vergleichsanalysenmethoden wurde diese gewählt, weil sie einige Vorteile aufwies. Erstens ist sie leicht durchzuführen, und zweitens kann sie für die Anfärbung der Hydrolysatlösung angewandt werden.

Um zu bestimmen, für welche Gruppe die obige Reaktion charakteristisch ist, wurden verschiedene chemische Substanzen mit Natriumhypochlorit behandelt.

Der zu untersuchende Körper wurde in Wasser gelöst, davon wurden ca. 5 ccm mit 1 ccm konzentrierter technischer Natronlauge und 1 ccm konzentrierter technischer Natriumhypochloritlösung versetzt und langsam auf 60–70° C erwärmt.

Man bekam das in Tabelle 14 beschriebene Ergebnis.

Tabelle 14
Anfärbung mit Natriumhypochlorit

Substanz	Beobachtete Färbung
Melamin	tief orangerot
Dicyandiamid	gelb-orange
Carbazol	gelb
p-Phenylendiamin	braungelb, Verkohlung
Acetyliertes p-Phenyl	tief orangerot
Wolleabbauprodukte (durch leichte saure Hydrolyse) ..	hellgelb

Die Färbung trat also in allen Fällen ein, bei welchen sekundäre Aminogruppen anwesend waren.

Ferner wurden zwei verschieden stark auskondensierte und pulverisierte Harze (I und II) mit Natriumhypochlorit behandelt. I, das «junge» Harz, wurde 1 Stunde bei 110° C gehärtet, während die Härtungsbedingung bei II eine Stunde bei 180° C

betrug. Vor der Behandlung mit Natriumhypochlorit hydrolysierte man die beiden Harze (I und II) mit verdünnter (1:10) Schwefelsäure während 10 Minuten. Außerdem stellte man eine Vorkondensatlösung durch Lösen von 40 g Vorkondensat je Liter her und nahm von dieser sofort und nach 2, 4 und 5 Stunden Proben, welche mit Natriumhypochlorit und Natronlauge behandelt wurden. Die Konzentration dieser Lösung war für die ganze Versuchsdauer die gleiche, da kein Harzniederschlag erfolgte.

Tabelle 15
Anfärbung mit Natriumhypochlorit

Substanz	Rückstand (Farbe)	Lösung (Farbe)
Harz I	orange-gelb	hellgelb
Harz II	hellgelb	orange
Vorkondensat, sofort	(k. Rückst.)	keine Färbung
» nach 2 Std.	—	hellgelb
» nach 4 Std.	—	gelb-orange
» nach 5 Std.	—	orange

Harz I (schwach auskondensiert) gab eine hellere Färbung der Lösung und eine dunklere des Rückstandes, während Harz II eine dunklere Färbung der Lösung, aber eine hellere des Rückstandes zeigte.

Diese Reaktion kann zur Bestimmung des Alters der Lösung benutzt werden.

Saure Abziehmethode

Ein mit 40 g Vorkondensat je Liter imprägniertes Baumwollstück (s. S. 37) wurde nach der Differenzmethode (vgl. S. 16) mit 0,1 N. Salzsäure, und ein zweites mit 40prozentiger Ameisensäure behandelt. Gleichzeitig wurden zwei Blindversuche mit dem gleichen, aber nicht mit Kunstharz imprägnierten Gewebe, welches für die Imprägnierung angewandt wurde, durchgeführt. Der Blindversuch gab ein Maß für die Celluloseverluste an, die von der Säurebehandlung verursacht wurden. Anschließend zeigte die Kunstharzbestimmung nach dem Mittelwertverfahren die Harzmenge, welche anfänglich auf der Faser anwesend und auch nach der Behandlung vorhanden war.

Nach je 30 Minuten langer Behandlung wurde das Gewebe sorgfältig getrocknet und gewogen. Die angegebenen Gewichtsverluste wurden jedesmal auf das Anfangsgewicht bezogen. Die Auswertung der Resultate erfolgte nach Formel 7 (S. 17). Ihre gra-

phische Darstellung im Kurvenblatt zeigt deutlich die Gewichtsverluste, welche durch die Säurebehandlung verursacht wurden. Während sie für die Ameisensäurebehandlung noch recht klein waren, sind sie bei der Salzsäurebehandlung zu groß. Nach der fünften Behandlung mit Ameisensäure bekam

Tabelle 16
Abziehen des Harzes mit Säuren

Versuch Nr.	Faserart	Anf. % Harz	Behandlung		Gew.-verl. %	End-% Harz
			t°C	Min.		
1	Baumwolle »	3,78*	70	30	1,77	—
				+30	2,68	—
2	Baumwolle	3,78*	70	30	1,77	—
				+30	2,17	—
				+30	2,36	—
				+30	2,68	—
				+30	2,87	0,49
						±0,07
1'	Baumwolle	kein	70	30	0,10	kein
				+30	0,68	kein
2'	Baumwolle	kein	70	30	0,11	kein
				+30	0,16	kein
				+30	0,12	kein
				+30	0,10	kein

* Der Wert 3,78 Harz wurde durch Wägung des getrockneten Baumwollgewebes vor und nach der Imprägnierung erhalten. Die Kunstharzbestimmung nach dem Mittelwertverfahren ergab $3,36 \pm 0,43\%$ Kunstharz.

1 und 1' wurden mit zehntel normaler Salzsäure; 2 und 2' mit 40prozentiger Ameisensäure behandelt. 1' und 2' stellen die Blindversuche dar.

man einen Gesamtverlust von 2,87%; der Verlust an reiner Cellulosefaser wurde durch den Blindversuch auf 0,1% ermittelt.

Die Gesamtharzmenge betrug $2,87 - 0,1 = 2,7\%$.

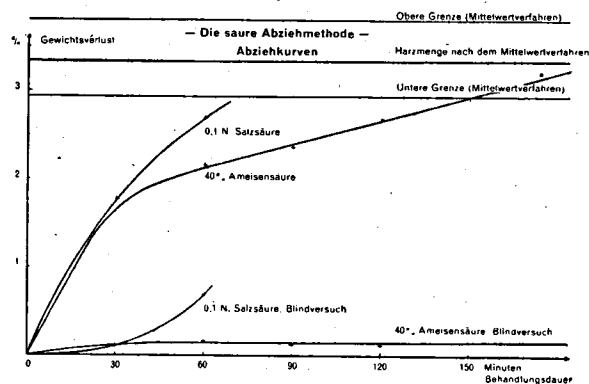


Fig. 1

Die Bestimmung der noch auf der Faser vorhandenen Kunstharzmenge nach dem Mittelwertverfahren ergab $0,49\% \pm 0,07\%$; die anfänglich auf der Faser anwesende Kunstharzmenge war $3,36\% \pm 0,43\%$, ebenfalls nach dem Mittelwertverfahren ermittelt.

Die mittels Ameisensäure abgezogene Kunstharzmenge ($2,7\%$) und diejenige, welche durch Differenz der beiden oben erwähnten Werte erhalten wurde ($2,87\% \pm 0,5\%$) sind ziemlich gleich. Die saure Abziehmethode mittels Ameisensäure liefert brauchbare Resultate. Die Analyse mittels Salzsäure als Abspaltungsmittel ist dagegen nicht zu empfehlen.

C. Das Mittelwertverfahren

Ein nach dem Entschlichten mit 40 g Vorkondensat je Liter imprägniertes und bei 130°C während 10 Minuten gehärtetes Baumwollgewebe kam zur Anwendung. Durch Gewichts-differenz vor und nach der Imprägnierung bestimmte man die Kunstharzmenge, die in bezug auf die trockene, imprägnierte Faser berechnet wurde.

Die Kunstharzanalyse wurde nach der auf Seite 28 angeführten Methode durchgeführt.

Die zurückgebliebene Cellulose («Hydrocellulose») wurde, nach dem Spülen mit destilliertem Wasser, auf Stickstoff nach LASSAIGNE geprüft, wobei kein Stickstoff nachgewiesen wurde.

Tabelle 17
Kunstharzanalyse auf Cellulosefaser

Gewebe Nr.	% C _f	% N	C _f	% A	± % B	% D
1	0,99	2,46	2,83	5,44	0,74	6,11
2	0,64	2,14	2,10	4,30	0,50	4,72
3	0,57	2,02	1,98	4,04	0,45	4,47
4	0,40	1,52	1,84	2,95	0,32	3,21

%D = durch Gewichts-differenz ermittelte Kunstharzmenge. Diese Gewebe wurden wiederum gehärtet, und man bestimmte den durch die Nachhärtung verursachten Gewichtsverlust.

Aus der Tabelle 17 folgt:

a) daß die Harzmenge, die von %A plus die Streuung (+ %B) gegeben ist, größer ist, als diejenige war, welche durch Gewichts-differenz, also mit dem Wasserfehler, ermittelt wurde;

b) daß die Zahl der außerhalb des Triazinringes liegenden Kohlenstoffatome je Triazinring mit der Abnahme der vorhandenen Harzmenge kleiner wird,

d. h. daß bei gleichen Kurbedingungen das Gewebe, welches weniger Harz enthält, die größte Härtung erfährt. Es sind also weniger Ätherbrücken vorhanden.

Eine Nachhärtung (s. Tabelle 18) verursachte einen bedeutenden Gewichtsverlust. Bei Temperaturen über 150°C und bei längerer Einwirkungs-dauer als 30 Minuten war ein bemerkbarer Stickstoffverlust festzustellen.

Tabelle 18
Einfluß einer Nachhärtung

Gewebe Nr.	Härtung		% C _f	% N	% A	% Gew'verlust.
	Min.	bei t ^o C				
1	30	130	0,72	2,50	4,98	1,40
2	30	130	0,63	2,05	4,15	1,10
3	30	130	0,60	2,01	4,05	1,80
4	30	130	0,39	1,54	2,97	0,80
1	30	150	0,71	2,42	4,84	1,77
2	30	150	0,62	1,94	3,98	1,80
3	30	150	0,57	1,94	3,89	2,09
4	30	150	0,45	1,52	3,04	1,07

Um die Reproduzierbarkeit der Methode zu prüfen, wurden weitere Versuche durchgeführt.

Ein entschlichtetes Baumwollgewebe wurde in 16 Stücke geschnitten, nach der Klimatisierung wurde von jedem Stück die Wasserbestimmung durchgeführt. Die 16 Baumwollgewebe wurden nach der Klimatisierung gewogen, imprägniert, getrocknet und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme gab die

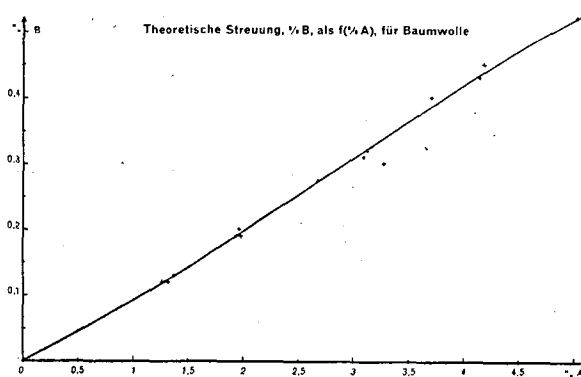


Fig. 2

Kunstharz- und die Wassermenge zusammen. Durch Abzug der letzteren konnte man die aufgenommene Kunstharzmenge (%D) ermitteln. Als Mittelwert für die Wasserbestimmung wurde $8,30\%$ gefunden, wobei Streuungen von $1,60\%$ (Differenz zwischen dem

maximalen und dem minimalen Wert) festzustellen waren. Als Konzentrationen für die Imprägnier-

Tabelle 19

Gewebe	% C _F	% N	C _F	% A	± % B	% D
1	0,65	2,61	1,75	5,02	0,52	5,68
2	0,55	2,17	1,78	4,18	0,45	4,96
3	0,54	2,15	1,76	4,14	0,43	4,68
4	0,52	2,19	1,66	4,13	0,43	4,95
5	0,34	1,81	1,32	3,27	0,30	2,37
6	0,24	1,04	1,62	1,96	0,20	2,27
7	0,22	1,05	1,47	1,93	0,19	1,40
8	0,23	1,06	1,52	1,97	0,19	1,59
9	0,16	0,74	1,51	1,37	0,13	1,46
10	0,15	0,70	1,50	1,31	0,12	1,05
11	0,14	0,70	1,40	1,28	0,12	1,01
12	0,14	0,69	1,42	1,26	0,12	1,36
13	0,48	1,93	1,74	3,70	0,40	4,66
14	0,39	1,64	1,67	3,12	0,32	3,50
15	0,33	1,42	1,63	2,68	0,27	3,33
16	0,38	1,63	1,63	3,09	0,31	3,86

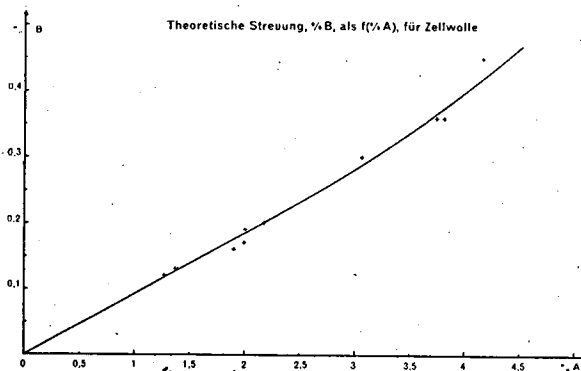


Fig. 3

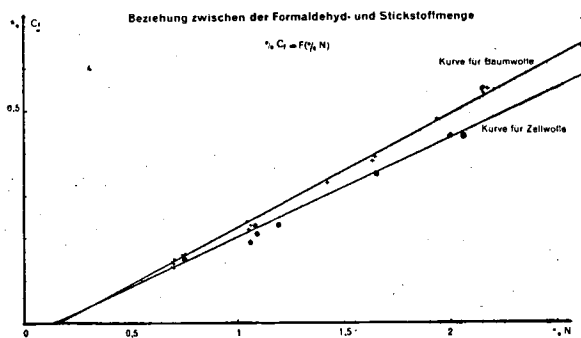


Fig. 4

lösung kamen 80, 40, 20 und 60 g Vorkondensat je Liter zur Anwendung. Man teilte die 16 Baumwollstücke in 4 Gruppen von je 4 Stücken ein, welche jeweils mit derselben Flotte imprägniert wurden, jedoch das erste sofort und die anderen nach 5 bzw. 9 und 20 Stunden. Härtingsbedingungen: 4 Stunden bei 105° C.

Wie die Kolonne %D zeigt, kam man durch die separate Wasserbestimmung zu falschen Werten für die Kunstharzbestimmung nach der Gewichtszunahme.

Die Kunstharzanalyse auf imprägnierter Zellwolle

Tabelle 20

Gewebe	% C _F	% N	C _F	% A	± % B
1	0,55	2,15	1,79	4,16	0,45
2	0,44	2,06	1,50	3,81	0,36
3	0,44	2,06	1,50	3,81	0,36
4	0,44	2,00	1,54	3,74	0,36
5	0,35	1,65	1,48	3,06	0,30
6	0,23	1,19	1,35	2,17	0,20
7	0,23	1,08	1,49	2,00	0,19
8	0,21	1,09	1,35	1,99	0,17
9	0,19	1,06	1,25	1,90	0,16
10	0,15	0,75	1,40	1,37	0,13
11	0,16	0,75	1,49	1,39	0,13
12	0,14	0,69	1,42	1,27	0,12

Es wurden Konzentrationen von 80, 40 und 20 g Lyofix A je Liter gewählt. Die Einteilung, die Imprägnierungs- und Kurbedingungen waren die gleichen wie im vorigen Versuch (Tabelle 19).

Die Streuungen der Mittelwerte von den Extremwerten wurden mit abnehmender Harzmenge kleiner.

Die Analyse der gefärbten imprägnierten Gewebe

Zwei Schwierigkeiten hatten dieser Bestimmung an.

- Die Bestimmung der dem Harz angehörenden Stickstoffmenge.
- Die Bestimmung der Formaldehydmenge, welche der Farbstoff und das Gewebe aufnehmen können.

Die erste Schwierigkeit wurde durch die Anwendung der in dieser Arbeit beschriebenen Methode beseitigt (s. S. 27). Die zweite Schwierigkeit konnte nicht vollständig behoben werden. Man kann die Formaldehydaufnahme nur schätzen.

Analyse von gefärbten imprägnierten Geweben

Die vom Farbstoff und vom Gewebe aufgenommene Formaldehydmenge beträgt also: 3,10 – 2,58 = 0,52% (als Formaldehydkondensationsprodukt von unbekannter Konstitution!). Da in den beiden Geweben eine (innerhalb der Harzgehaltsschwankungen liegende) gleiche Kohlenstoff- und Stickstoffmenge vorliegt (Kunstseidenschwarz CA* und**), kann man wohl sagen, daß die Formaldehydmenge, welche beim ersten Versuch durch die Nachbehandlung des gefärbten Gewebes mit Formaldehyd aufgetragen und bei dem zweiten Versuch vom Harz selbst geliefert wurde. Infolgedessen gehört diese Formaldehydmenge nicht mehr zum Harz.

Mit Hilfe der Stickstoffbestimmung und der Kurve, welche in Fig. 5¹ vorliegt, ist es möglich, die Formaldehydaufnahme quantitativ anzugeben.

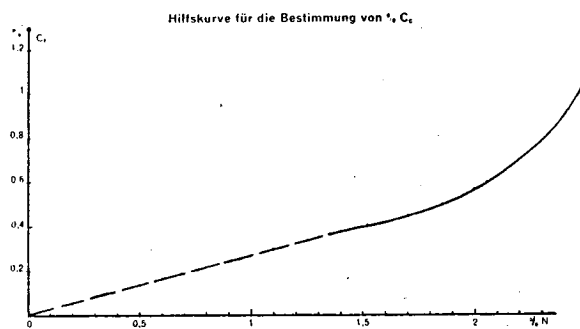


Fig. 5

Nicht alle Farbstoffe nehmen die gleiche Formaldehydmenge auf. Die vorliegenden Daten dienen nur zur Orientierung.

Abschließend kann man sagen, daß die hier angewandte modifizierte KJEHLDMETHODE die Stickstoffbestimmung des dem Harz angehörenden Stickstoffes erlaubt. Es war nicht nötig, andere Versuche zu unternehmen, da man sofort an der Farbe der Lösung und der Hydrocellulose beurteilen konnte, ob die Methode versagte oder nicht. Die Lösung blieb in allen vorstehenden Fällen ganz klar, schwach orange-gelb gefärbt.

Die Hydrocellulose war dagegen noch vollständig gefärbt. Es trat in den meisten Fällen eine kleine Farbveränderung der gefärbten Hydrocellulose ein, welche auf die Abspaltung des Formaldehyds zurückzuführen war.

Dazu ist noch zu bemerken, daß eine Kunstharzbestimmung von einem zunächst imprägnierten und nachher gefärbten Gewebe keine guten Resultate gibt. Der Farbstoff wirkt als Schutz gegen die Hydrolyse. 1 Für den Aufbau der Kurve vgl. Tabelle 17.

Tabelle 21

Farbstoff	% N _c	% N _t	% N _r	% C _f	% A	± % B	% D
Primulin + -Naphthol (38)	0,14	2,12	1,98	—	—	—	3,70
Analyse	—	1,81	1,81	0,65	3,83	0,50	—
Diazophenyl- braun BW (39)	0,26	2,22	1,96	—	—	—	4,17
Analyse	—	2,00	2,00	0,70	4,22	0,54	—
Kunstseiden- schwarz CA* (40)	0,11	1,62	1,51	—	—	—	2,58
Analyse	—	1,53	1,53	0,53	3,21	0,41	—
Kunstseiden- schwarz CA**	0,11	1,64	1,53	—	—	—	3,10
Analyse	—	1,56	1,56	0,56	3,35	0,43	—
Diphenylchlor- gelb FF (41) ..	—	1,70	1,70	0,61	3,61	0,47	3,88
Diphenylecht- braun 3GL (42)	—	1,60	1,60	0,55	3,36	0,43	3,78

% N_c = dem Farbstoff gehörende Stickstoffmenge

% N_t = gesamte Stickstoffmenge

% N_r = dem Harz gehörende Stickstoffmenge

* Das gefärbte Stück wurde zunächst mit Formaldehyd behandelt, getrocknet und gewogen. Nach der Imprägnierung und Härtung wurde es nochmals getrocknet und gewogen.

** Das gefärbte, nicht imprägnierte und nicht formalisierte Gewebe wurde getrocknet, gewogen und imprägniert. Die Gewichtszunahme (%D) umfaßt also auch die vom Farbstoff und vom Gewebe aufgenommene Formaldehydmenge.

Tabelle 22

Farbstoff	% C _f tot	% N _r	% C _c
Primulin-Naphthol	0,65	1,81	0,16
Diazophenylbraun BW ...	0,70	2,00	0,13
Kunstseidenschwarz CA ...	0,56	1,56	0,15
Diphenylchlorgelb FF	0,61	1,70	0,16
Diphenylechtbraun 3GL ...	0,55	1,60	0,13

% C_c = vom Farbstoff aufgenommene Formaldehydmenge als %C

Die Hydrolyse des Melaminformaldehydharzes auf der Faser mit Wasser bei hohen Temperaturen

Da die Dicke der Harzschicht auf den Geweben sehr dünn ist, ist zu erwarten, daß die Hydrolyse des auf der Faser befindlichen Harzes viel leichter durchzuführen sei.

Tabelle 23

Hydrolyse-dauer	Temp. °C	% N _{anf}	% N _{end}	% H _{gel}	P _H
1 Stunde	158	2,15	0,91	57,7	6,0
2 Stunden	158	2,15	0,82	67,9	6,0
4 Stunden	158	2,15	0,21	90,3	6,0
6 Stunden	158	2,15	0,37	82,8	6,0

% N_{anf} = anfängliche Stickstoffmenge

% N_{end} = auf dem behandelten Gewebe noch vorhandene Stickstoffmenge

% H_{gel} = gelöste Harzmenge, durch % N_{anf} und % N_{end} ermittelt

Die Verlängerung der Hydrolysedauer gab keine bessere Löslichkeit des Harzes. Aus dieser Tabelle folgt, daß die Reaktion ihr Gleichgewicht für die betreffende Temperatur schon nach 4 Stunden erreicht hatte. Als Gewebe kam ein mit Lyofix A imprägniertes Gewebe zur Anwendung (Kurbedingungen: 4 Stunden, 105°C).

Tabelle 24

Hydrolysedauer	P _H	T°C	W _w	% N _{anf}	% N _{end}	% H _{gel}
4 Stunden	6,3	158	1mal	2,15	0,30	76,0
4 Stunden	6,3	158	1mal	2,15	0,20	90,7
4 Stunden	6,3	158	3mal	2,15	0,91	57,7
4 Stunden	6,3	158	3mal	2,15	0,98	54,4

W_w = Wasserwechsel

Vollständiges Abziehen des Harzes

Tabelle 25

Hydrolysedauer: 4 Std.

P_H: 6,4

Temperatur: 174°C

N_{anf}: 2,15%

Kurbedingungen	% N _{end}	% H _{gel}
4 Std. 105°C + 15', 130°C	0,01	99,7
4 Std. 105°C + 15', 130°C + 10', 150°C	0,01	99,7
4 Std. 105°C + 5', 140°C	0,02	99,3
4 Std. 105°C + 5', 140°C + 10', 150°C	0,02	99,3

Es geht aus dieser Tabelle hervor, daß es möglich ist, bei 174°C das Harz vollkommen abzuziehen.

Das Gewebe wurde dabei nur leicht beschädigt. Die bei dieser Behandlung festzustellenden Gewebeerluste sind natürlich vom Gewebe und von den vorhergehend durchgeführten Behandlungen abhängig.

Gewebeerluste bei der Behandlung mit Wasser bei 174°C

Tabelle 26

Gewebe	Hydr'd.	P _H	T°C	% Gew.verl.
Gebeuchte Baumwolle	4 Std.	6,4	174	0,18
Gebeuchte Baumwolle	4 Std.	6,4	174	0,30
Zellwolle (Glanzviskose)	4 Std.	6,4	174	3,00
Zellwolle (Glanzviskose)	4 Std.	6,4	174	3,10

Die Resultate, besonders diejenigen, welche die Zellwolle betreffen, verunmöglichen die Analyse nach dem Abziehverfahren noch nicht. Man sollte jedoch für jede Bestimmung eine Blindprobe mit dem identischen Gewebe (Zustand unmittelbar vor der Kunstharzausrüstung) wie der Prüfling durchführen.

Die Anwendung der Hydrolysenmethode auf gefärbten imprägnierten Geweben

Es kamen gefärbte und mit Melaminformaldehydharz ausgerüstete Baumwollgewebe, deren Gewichtsverluste bei der Hydrolysenbehandlung zwischen 0,1 und 0,3% lagen, zur Anwendung. Die Harzmenge wurde durch Gewichtsunterschied zwischen den gefärbten, nicht ausgerüsteten, getrockneten Geweben und den ausgerüsteten und getrockneten ermittelt. Sie ist nachfolgend unter «Wirkl. H%» angegeben.

Tabelle 27

Farbstoff	Hydr'd.	P _H	T°C	Erhalt. H%	Wirkl. H%
Diphenylchlorgelb FF	4 Std.	6,5	174	4,72	3,88
Diphenylechtbraun 3GL	4 Std.	6,5	174	3,82	3,78
Primulin- -Naphthol ...	4 Std.	6,5	174	5,73	3,70
Diazophenylbraun BW.	4 Std.	6,5	174	6,06	4,17

Nur im zweiten Falle wurde wenig Farbe abgezogen. Die gleiche Hydrolyse wurde mit gesättigter Kochsalzlösung durchgeführt, und man kam zu noch schlechteren Werten. Die Abziehmethode als Analysenmethode erwies sich also in solchen Fällen als *vollständig unbrauchbar*.

Bestimmung des Stickstoffes, welcher sich nach dem Abziehen in der Lösung befindet

Es ist wichtig, zu erfahren, ob die Stickstoffmenge, die sich ursprünglich im Harz auf dem Gewebe befand, jetzt noch in der Lösung zu finden ist. Dadurch kann man auch feststellen, ob sich große Mengen

Tabelle 28

Gewebe	p _H	% N _{anf}	% N _{gelöst}
A	5,5	1,98	1,91
B	5,5	2,16	2,14
C	6,5	2,16	2,13
D	6,5	2,16	2,14

flüchtiger Amine gebildet haben, welche durch das Ventil des Druckgefäßes entweichen konnten.

Von zwei Paaren gleich ausgerüsteter und gehärteter Baumwollgewebe wurde das erste Paar in zwei geschlossenen Glasgefäßen (Paar AB) und das zweite (Paar CD) in offenen Glasgefäßen im Autoklaven bei 174°C während 4 Stunden mit Wasser hydrolysiert. Die vier Lösungen wurden nachher mit Schwefelsäure angesäuert und aufgeschlossen. In den vier Abzihlösungen wurden keine Ammoniumsalze nachgewiesen.

Die Hydrolyse des freien Melamins bei 174°C

Verschiedene Melaminmengen wurden bei verschiedenen p_H-Werten der Lösungen untersucht. Die

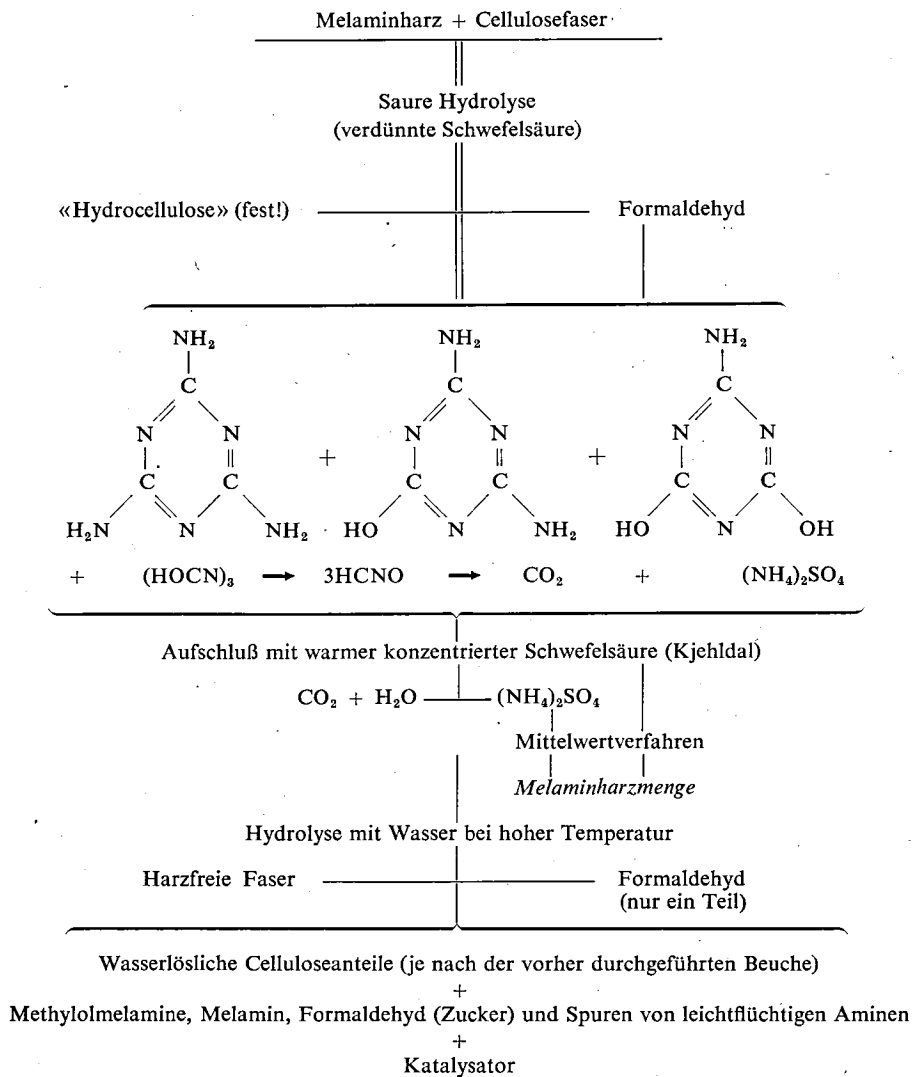


Fig. 6

durch die Hydrolyse gebildeten Ammoniumsalze und Ammoniak wurden, durch Hinzufügen von Salzsäure in der aus dem Druckgefäß entnommenen

Lösung, in Ammoniumchlorid übergeführt. Die saure Lösung wurde nachher neutralisiert, mit ebenfalls neutralisiertem Formaldehyd versetzt und nach DELEPHINE³⁹, zurücktitriert.

Tabelle 29

Konz. g/Liter	pH-Wert	Säurezusatz	Hydrolyse %
5	4,5	Ameisensäure	3,52
2,5	4,0	Ameisensäure	3,82
1,25	3,8	Ameisensäure	3,36
5	5,4	Kohlensäure	2,46
2,5	5,4	Kohlensäure	2,45
1,25	5,4	Kohlensäure	1,10
2	3,9	Kohlensäure	3,52
2	4,6	Kohlensäure	2,36
0,2	6,5	Kohlensäure	0,76

Die Bestimmung wurde in geschlossenen Glasgefäßen, welche vorher in einen mit Wasser gefüllten Autoklaven gesetzt und während 4 Stunden bei 174°C behandelt wurden, ausgeführt.

Pikratfällung

Je 0,1248, 0,2174 und 0,3146 Gramm Harz wurden mit 200 ccm Wasser vom pH 6,5 während 4 Stunden bei 174°C hydrolysiert.

Die qualitative Untersuchung der drei Lösungen ergab ungefähr das gleiche Bild: Abwesenheit von Spuren von Ammoniumsalzen und Aminen im ersten Kolben (aus Probe 1) und Anwesenheit in den beiden anderen. Die Fällung des Pikrates erfolgte

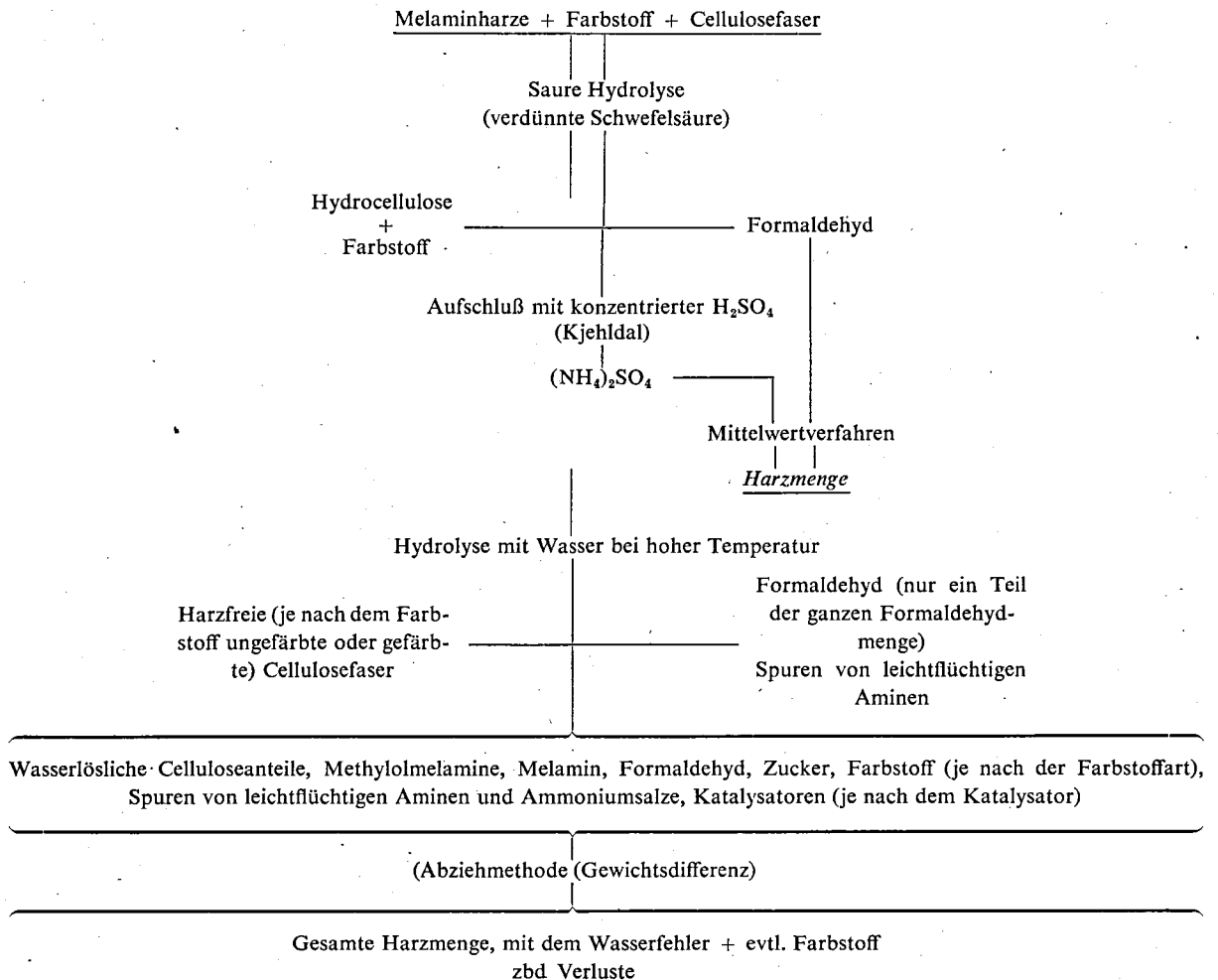


Fig. 7

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-

lösung erhalten wurde; %H_g stellt die gelöste Harzmenge, welche mit Hilfe von %N_a und %N_g durch die Formel $\%H_g = \%N_g (100) / \%N_a$ errechnet wurde, dar; %P ist das Gewicht des erhaltenen Pikrates, auf dasjenige der Anfangsharzmenge 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.

Tabelle 30

Harzmenge 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

ZUSAMMENFASSUNG

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

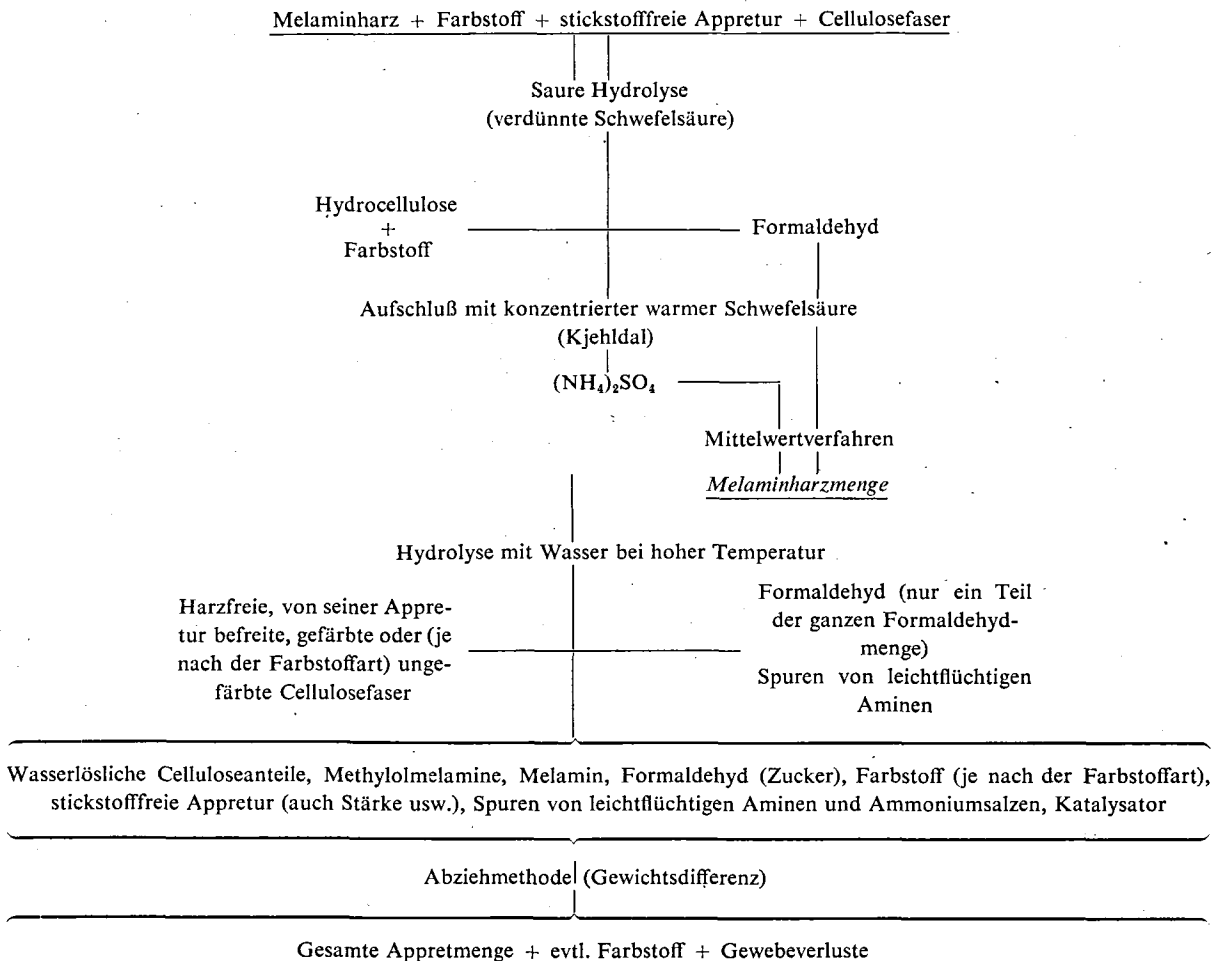


Fig. 8

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).

LEBENS LAUF

Ich bin am 6. März 1925 in Muralto geboren als Sohn von Herrn O. Kündig von Wila (Zch.) und Frau E. Kündig-Berri.

In Mendrisio besuchte ich die Primarschule und das Gymnasium und in Lugano die Kantonsschule, die ich mit der Maturitätsprüfung C abschloß. Nach weitem Studien an der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich bestand ich im Mai 1948 die Prüfungen für das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Im Juni 1948 habe ich an der Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Hauptabteilung C, in St.Gallen mit meiner Dissertationsarbeit «Die Analyse von mit Carbamid- und Melaminharzen behandelten Textilfasern» begonnen. Während dieser Zeit beschäftigte ich mich im Ausrüstlaboratorium der EMPA mit verschiedenen Problemen der Textilappretur und der Appreturanalyse.

Nach dem Abschluß der praktischen Arbeiten im Juni 1950 erhielt ich eine Stelle in der Homogenholz-AG, Fideris. Seit dem 1. Februar 1951 bin ich im Eidgenössischen Fabrikinspektorat, Kreis III, in Zürich tätig.