

Chemische Analyse von Harnstoff-,
Thioharnstoff- und Melamin-Formaldehydharzen,
Aminoplast-Formmassen und -Formstoffen

DIN
53 749

Chemical analysis of urea-, thiourea- and melamine-formaldehyde resins and aminoplastic moulding materials in the unmoulded and moulded state

1. Zweck und Anwendung

Die Analysenverfahren dienen zur Identifizierung von Harnstoff-, Thioharnstoff- und Melamin-Formaldehydharzen, Aminoplast-Formmassen und -Formstoffen¹⁾ (siehe auch Erläuterungen).

Zunächst wird durch Vorprüfungen festgestellt, ob beim Erhitzen der Probe Ammoniak, Formaldehyd bzw. Amine entstehen und ob Stickstoff bzw. Schwefel vorhanden sind. Anschließend werden durch spezifische Nachweise Formaldehyd, Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin erfaßt. In weiteren Arbeitsgängen können Harnstoff, Melamin und Thioharnstoff quantitativ bestimmt werden.

2. Probenahme

Aus dem zu prüfenden Material wird eine Durchschnittsprobe entnommen.

3. Anzahl der Analysen

Die Analysen sind mindestens zweimal durchzuführen.

4. Prüfung auf Stickstoff, Schwefel und Formaldehyd

4.1. Verhalten beim Erhitzen und in der Flamme

Eine kleine Menge der Probe wird auf einen Metallspatel gegeben und der Spatel in die Sparflamme eines Bunsenbrenners gebracht. Bei Harnstoff-, Thioharnstoff- und Melamin-Formaldehydharzen, Aminoplast-Formmassen und -Formstoffen verkohlt die Probe, ohne zu brennen; die entstehenden Dämpfe riechen nach Ammoniak, Formaldehyd und Aminen. Bei Anwesenheit von Thioharnstoff tritt ein stärkerer Fischgeruch auf als z. B. bei Anwesenheit von Harnstoff.

Eine kleine Menge der Probe wird in ein Glühröhrchen gegeben und in der Sparflamme eines Bunsenbrenners erhitzt. Bei Anwesenheit von Harnstoffharzen bläht sich die Probe meistens auf und zersetzt sich. Die entweichenden Dämpfe reagieren alkalisch, was mit feuchtem Indikatorpapier nachgewiesen werden kann. Der Geruch der Dämpfe entspricht dem Geruch bei der Prüfung in der Flamme.

4.2. Prüfung auf Stickstoff und Schwefel

4.2.1. Reagenzien

Natrium

Eisen(II)sulfat, eisen(III)haltig

Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(II) („Nitroprussidnatrium“)

4.2.2. Durchführung

Eine kleine Menge trockener Probe wird in ein Glühröhrchen gegeben, mit einem linsengroßen Stück Natrium

versetzt und erhitzt (Vorsicht! Schutzbrille!). Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, in dem das heiße Glühröhrchen mit dem unteren Teil in ein Becherglas mit kaltem Wasser getaucht wird. Anschließend wird die Lösung filtriert.

Ein Teil des alkalischen Filtrates wird nach Zugabe von wenig eisen(III)haltigem Eisen(II)sulfat zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen der Lösung angesäuert. Bei Anwesenheit von Stickstoff entsteht ein Niederschlag von Berliner Blau. Ein vor dem Ansäuern auftretender Niederschlag von Eisen(II)sulfid weist auf die Anwesenheit von Schwefel hin.

Der andere Teil des Filtrates wird mit einigen Körnchen Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(II) versetzt. Bei Anwesenheit von Schwefel tritt sofort eine intensive Violettfärbung auf.

5. Prüfung auf Formaldehyd²⁾

5.1. Reagenzien

Konzentrierte Schwefelsäure

Chromotropsäure

5.2. Durchführung

Eine kleine Menge der Probe wird mit etwa 2 ml konzentrierter Schwefelsäure und einigen Kristallen Chromotropsäure 10 Minuten lang bei 60 bis 70 °C gehalten. Eine kräftige Violettfärbung zeigt Formaldehyd an. Zum Vergleich wird eine Blindprobe durchgeführt.

Anmerkung: Die Prüfung ist geeignet für Kunststoffe und Harze aus Formaldehyd und Phenol, Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin.

6. Prüfung auf Harnstoff und Thioharnstoff³⁾

6.1. Reagenzien

Konzentrierte Salzsäure

Phenylhydrazin oder Phenylhydrazoniumchlorid

Ammoniak-Lösung 1 : 1 (1 Vol.-Teil konzentrierte

Ammoniak-Lösung und 1 Vol.-Teil Wasser)

Nickelsulfat-Lösung, 10 %ig.

¹⁾ Begriff Harz siehe DIN 55 947, Begriffe Formmasse und Formstoff siehe DIN 7708 Blatt 1, Begriff Aminoplast-Preßmassen siehe DIN 7708 Blatt 3

²⁾ Feigl, F., und Anger, V., Modern Plastics, Bd. 37 (Mai 1960), S. 151

³⁾ Feigl, F., Tüpfelanalyse, Bd. II, Org. Teil, 4. deutsche Auflage, 1960, S. 492. Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main

Fortsetzung Seite 2 und 3
Erläuterungen Seite 3

Fachnormenausschuß Kunststoffe (FNK) im Deutschen Normenausschuß (DNA)
Fachnormenausschuß Materialprüfung im DNA

6.2. Durchführung

Wenige mg der Probe werden mit 1 Tropfen konzentrierter Salzsäure bei 110 °C zur Trockne eingedampft. Nach dem Abkühlen wird 1 Tropfen Phenylhydrazin (oder eine kleine Spatelspitze Phenylhydrazoniumchlorid) zugegeben und 5 Minuten lang im Ölbad bei 195 °C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird mit 3 Tropfen Ammoniak-Lösung und 5 Tropfen einer 10 %igen wäßrigen Nickelsulfat-Lösung vermischt und mit 10 bis 12 Tropfen Chloroform geschüttelt. Bei Anwesenheit von Harnstoff oder Thioharnstoff färbt sich die Chloroformschicht rot bis violett.

Anmerkung: Urethane geben die gleiche Reaktion.

Nachweisempfindlichkeit: 10 µg Harnstoff

800 µg Thioharnstoff

Zwischen Harnstoff und Thioharnstoff wird über die Prüfung auf Schwefel unterschieden.

7. Prüfung auf Harnstoff mit Urease⁴⁾**7.1. Reagenzien**

Schwefelsäure, 5 %ig

Schwefelsäure, 1 n

Natronlauge

Phenolphthalein-Lösung

Urease-Lösung, 10 %ig

7.2. Durchführung

Zur sicheren Unterscheidung zwischen Harnstoff- und Melaminharzen werden 0,25 g der pulverisierten Probe in einen 100-ml-Erlenmeyer-Kolben gegeben und so lange mit 5 %iger Schwefelsäure gekocht, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden ist. Anschließend wird mit Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator neutralisiert, 1 Tropfen 1 n Schwefelsäure und 1 ml einer 10 %igen Urease-Lösung zugegeben und — nachdem ein Streifen Lackmuspapier im Kolben so angebracht wurde, daß er den Dämpfen ausgesetzt ist — der Kolben verschlossen. Bei Anwesenheit von Harnstoff färbt sich das Lackmuspapier nach kurzer Zeit blau.

8. Prüfung auf Melamin²⁾**8.1. Reagenzien**

Konzentrierte Salzsäure

Natriumthiosulfat

Wasserstoffperoxid, 3 %ig.

8.2. Durchführung

Eine kleine Menge der Probe wird in ein Glühröhrchen gegeben und nach Zugabe von wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure so lange im Ölbad bei 190 bis 200 °C erhitzt, bis Kongorot-Papier nicht mehr blau gefärbt wird.

Zu dem erkalteten Rückstand im Glühröhrchen werden einige Kristalle Natriumthiosulfat gegeben. Anschließend wird das Glühröhrchen mit Kongorot-Papier, welches mit 3 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung befeuchtet wurde, bedeckt und im Ölbad auf 160 °C erhitzt. Bei Anwesenheit von Melamin wird das Kongorot-Papier blau gefärbt.

Anmerkung: Störungen der angegebenen Prüfung sind nicht bekannt.

²⁾ Siehe Seite 1

⁴⁾ Saechtling, H., Kunststoff-Bestimmungstafel, 4. Auflage 1963, Carl Hanser Verlag, München

⁵⁾ Ähnlich Widmer, G., Kunststoffe 46 (1956), S. 359—362

9. Quantitative Bestimmung des Harnstoffgehaltes⁵⁾**9.1. Gerät**

Schüttelbombe aus Edelstahl, verschließbar, Rauminhalt etwa 18 ml

Schüttelmaschine

Glasfiltertiegel 1 G 3

Wärmeschrank nach DIN 50 011 Blatt 1 für eine Temperatur von 105 °C

9.2. Reagenzien

Benzylamin

Methanol

Salzsäure, 1 n

9.3. Durchführung

Etwa 0,5 g der im pulverförmigen Zustand vorliegenden Probe (Einwaage *E*) werden in die Schüttelbombe eingewogen und mit 10 ml Benzylamin versetzt. Anschließend wird die Bombe verschlossen.

Bei Preßmassen wird 15 Stunden lang, bei Preßteilen 24 Stunden lang bei 160 °C geschüttelt. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt der Schüttelbombe mit 150 bis 200 ml Methanol quantitativ in ein 400-ml-Becherglas überspült. Ungelöste Bestandteile werden über einen Glasfiltertiegel 1 G 3 abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Die Lösung bzw. das Filtrat wird auf ein Wasserbad gebracht und bis zur Trockne eingedampft. Nach dem Abkühlen werden 100 ml 1-n-Salzsäure zugegeben. Anschließend wird 1 Minute lang bei 60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Dibenzylharnstoff über einen Glasfiltertiegel 1 G 3 abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, 2 Stunden lang bei 105 °C getrocknet und nach Abkühlen auf Raumtemperatur gewogen (Auswaage *A*).

9.4. Auswertung

Der Harnstoffgehalt in Gew.-% ist:

$$\text{Harnstoffgehalt} = \frac{A}{E} \cdot 24,99$$

Hierin bedeuten:

A Auswaage in g

E Einwaage in g

Anmerkung: Die Prüfung kann zum qualitativen Nachweis von Harnstoffharzen herangezogen werden.

Dibenzylharnstoff ist aus Äthanol umkristallisierbar, der Schmelzpunkt beträgt je nach Reinheit 169 bis 173 °C.

10. Quantitative Bestimmung des Melamingehaltes⁵⁾**10.1. Gerät**

Schüttelbombe aus Edelstahl, verschließbar, Rauminhalt etwa 18 ml

Schüttelmaschine

Glasfiltertiegel 1 G 3

Wärmeschrank nach DIN 50 011 Blatt 1 für eine Temperatur von 105 °C

10.2. Reagenzien

Konzentrierte Ammoniak-Lösung (25 %ig)

Pikrinsäure

Gegebenenfalls:

Schwefelsäure, etwa 30 %ig

Kaliumpermanganat-Kristalle

Wasserstoffperoxid, 3 %ig

Natronlauge

Essigsäure