

Darstellung reinster Kristallviolettbase (KVB) mit Hilfe von Ionenaustauschern

Von

M. Rebek und M. K. Semlitsch

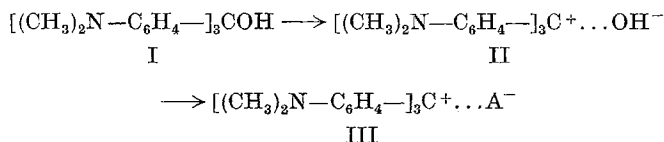
Aus dem Institut für die Chemie und Chemische Technologie des Papiers und des Zellstoffes an der Technischen Hochschule in Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Dezember 1960)

Die Bedeutung der Kristallviolettbase (KVB) zum Nachweis der Acidität von Baumwollen, Zellstoffen und neuerdings auch Stärken läßt ein neues Darstellungsverfahren für reinste KVB wünschenswert erscheinen. Es gründet sich auf einen möglichst äquimolar verlaufenden Ausfällungsvorgang und Verwendung von basischen Ionenaustauschern zur Entfernung auch der letzten Spuren von Anionen.

Die Pseudobase des Kristallvioletts oder das p,p',p''-Hexamethyl-triaminotritanol (I), kurz mit KVB bezeichnet, stellt eine farblose kristalline Verbindung dar, die imstande ist, bei Vorhandensein von H-Ionen bzw. ionogenem Wasserstoff eine Umlagerung zur wahren Base zu erfahren, deren Kation mit dem jeweiligen Anion zu tiefgefärbten Salzen zusammentritt:



Stufe II ist von sehr kurzer Lebensdauer.

Da schon sehr geringe Mengen sauren Wasserstoffs die Umlagerung bewirken und in der Folge die Bildung eines Stoffes mit sehr starker Absorption im sichtbaren Bereich bedingen (III), kann die Reaktion mit Vorteil

zum Nachweis und zur Bestimmung von sauren Gruppen in gewissen Stoffsystemen, wie Baumwollen, Zellstoffen und Stärken benützt werden¹.

Die KVB wurde zuerst von *A. Hantzsch*² im reinen Zustand isoliert und untersucht. Dabei diente die Reaktion von in Wasser gelöstem Hexamethyltriaminotriethylchlorid (Kristallviolett = KVCl) mit Natronlauge zur Darstellung der Base. Ihre Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln.

Die Schwierigkeiten, die sich bei dieser Arbeit ergeben, liegen vor allem in der großen Empfindlichkeit der KVB für die Luftkohlenensäure. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln ist die Bildung von violett gefärbtem Carbonat, das die optische Reinheit der KVB stark beeinträchtigt, nie ganz zu vermeiden. Die durch die oftmalige Umkristallisation bedingten Verluste schmäleren außerdem in hohem Grade die Ausbeute. Auch konnte festgestellt werden, daß die nach vielen Bemühungen erhaltenen halbwegs reinen Präparate hinsichtlich ihrer Beständigkeit viel zu wünschen übrig ließen.

Es ging somit darum, die Reinheit und Beständigkeit der KVB zu erhöhen und die Ausbeute zu verbessern.

Nach langwierigen Versuchen mit stark basischen und schwach basischen Ionenaustauschern, die wir wegen der Unlöslichkeit der KVB in Wasser zunächst auf absolutes Aceton, bzw. Benzol umstellten, ergab sich, daß sowohl die stark als auch die schwach basischen Austauscher aus einer acetonischen Lösung des KVCl die KVB frei machen. Um aber eine farblose Basenlösung zu erhalten, mußte reinstes KVCl oder besser zweimal umkristallisiertes KVClO₄ eingesetzt werden.

Die farblose acetonische KVB-Lösung ist jedoch äußerst CO₂-empfindlich, so daß eine Vermessung in den gewöhnlichen Geräten (Beckman Spektrophotometer Modell DU mit UV-Zusatz) nicht möglich war. Sie bleibt nur unter N₂ farblos.

Wir versuchten daher reine KVB in benzolischem Medium herzustellen. Ein dem Acetonverfahren analoges Vorgehen ist, wegen der Unlöslichkeit des Kristallvioletts in Benzol, hier allerdings nicht möglich. Wir verlegten daher lediglich die Reinigung der Base in den Austauscher, nachdem wir sie zunächst im Sinne des klassischen Verfahrens durch Ausfällung aus einer wäßrigen Lösung von KVCl mit Lauge als Rohbase hergestellt hatten.

Nun ergab sich eine neue Schwierigkeit. Sowohl das Fällen einer KVCl-Lösung durch Eintropfenlassen der äquivalenten Menge NaOH, als auch das allmähliche Zugeben von KVCl-Lösung in überschüssige NaOH führten zu keinem reinen Produkt. Die erhaltene Rohbase konnte im Austauscher nicht gereinigt werden: ihre benzolische Lösung floß gelb bis braungelb durch die Apparatur.

¹ *M. Rebek* und *H. Beck*, Das Papier **12**, 201 (1958).

² *A. Hantzsch* und *G. Osswald*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 278 (1900).

Erst der „äquimolare“ Umsatz lieferte gute Resultate. Äquivalente Mengen $KVCl$ - und $NaOH$ -Lösung wurden aus Büretten in Wasser von $50^{\circ}C$ eingetropft, wobei — um einen höheren pH-Wert zu vermeiden — die $KVCl$ stets im schwachen Überschuß blieb. Wir erhielten nach Auflösung dieser Rohbase in Benzol und ihrem Durchgang durch den Austauscher eine farblose Lösung, die nach Zusatz von Petroläther und Tiefkühlung schneeweiße Kristalle ergab. Das Abfiltrieren der Kristalle erfolgte in einer Spezialapparatur unter Stickstoff.

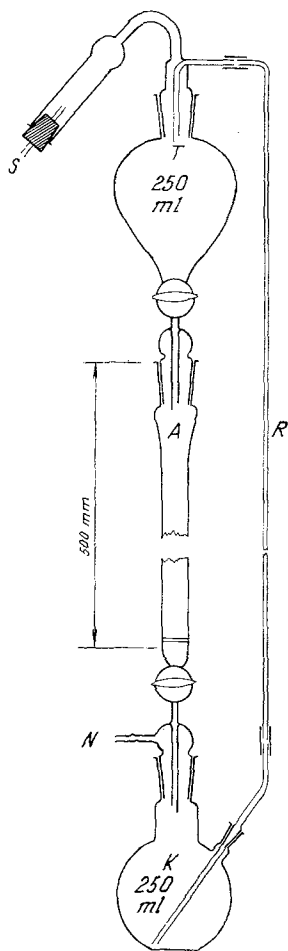


Abb. 1

- S Schutzzröhrchen mit $CaCl_2$ und Natronkalk
- T Tropftrichter für Roh-KVB-Lösung
- A Austauschersäule
- N Anschluß zur Stickstoffbombe über Natronkalkturm
- K Kolben für farblose KVB-Lösung
- R Verbindungsrohr zur Rückleitung der Lösung

b) Farblose kristalline KVB

Ein 1-Liter-Rundkolben wird mit einem elektrischen Rührer und 2 Büretten versehen, die durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen zum

Experimenteller Teil

a) Farblose acetonische KVB-Lösung

Eine heiße $KVCl$ -Lösung (3 g in 100 ml H_2O) wird unter stetem Rühren in eine heiße $NaClO_4$ -Lösung (3 g in 100 ml H_2O) eingetropft. Das in goldgrünen Blättchen ausgefallene schwer lösliche $KVClO_4$ wird mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Vak. zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Durch viermaliges Aufschlänmen des Präparates in heißem Wasser gelingt die Entfernung des sauren Lösungsmittels.

2 g $KVClO_4$ werden in 50 ml absol. Aceton gelöst und langsam durch eine Ionenaustauschersäule in absol. aceton. Medium getropft. Die Säule besteht aus dem schwach basischen Anionenaustauscher II von Merck und wird zunächst zur Entfernung des Wassers mehrmals mit absol. Aceton behandelt. Die in Abb. 1 gezeigte Apparatur ermöglicht es, die durchgetropfte Lösung mit Stickstoff wieder in den Tropftrichter hinaufzupumpen und nochmals durch die Austauschersäule zu führen. Die Stickstoffflasche wird am Natronkalkturm (im Bild links) angeschlossen.

Die erhaltene aceton. KVB-Lösung ist in N_2 -Atmosphäre vollkommen farblos.

Das Absorptionsmaximum für KVB in Aceton liegt bei $\nu' = 3080 \text{ mm}^{-1}$; allerdings erhält man bei der Vermessung infolge des Einflusses der Luftkohlenensäure auch stets das Maximum des KV -Carbonats bei $\nu' = 1720 \text{ mm}^{-1}$ (s. Abb. 2, Kurve a).

Schutz gegen Luftkohensäure geführt werden. Während einer Zeitspanne von etwa 4 Stdn. tropft man eine KVC1-Lösung (5 g in 250 ml Wasser) und eine NaOH-Lösung (0,5 g in 250 ml Wasser) gleichzeitig in etwa äquimolaren Mengen zu 250 ml ausgekochtem Wasser von 50° C unter starkem Rühren ein. Um im Verlauf der Reaktion in nicht zu stark alkalischen Bereich zu kommen, empfiehlt es sich, stets mit einem Überschuß von 5—10 ml KVC1

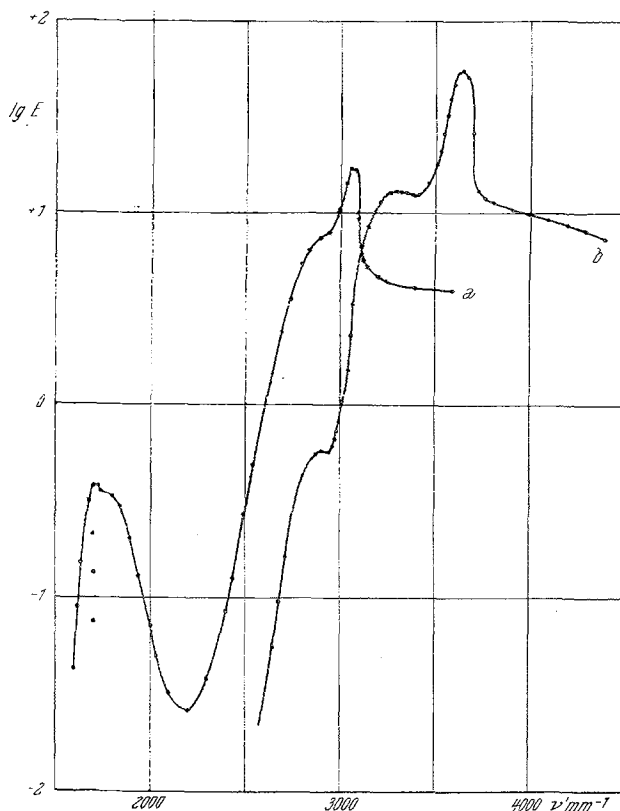
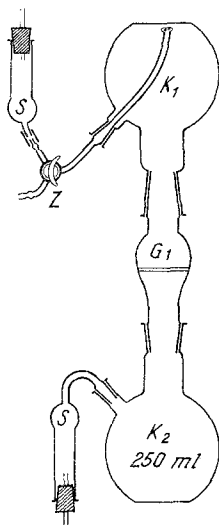


Abb. 2. Absorptionskurve der KVB in Aceton (a)
Absorptionskurve der KVB in Benzol (b)

zu arbeiten. Nach beendiger Umsetzung soll der Kolbeninhalt noch violett gefärbt sein. Die blaue Roh-KVB wird abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und bei Zimmertemp. im Vak. getrocknet.

1 g Roh-KVB wird in 50 ml Benzol gelöst und von den unlöslichen Anteilen abfiltriert (dichte Glasfritte G 2). Die hellblaue Lösung läßt man zur Entfernung auch der letzten Spuren von Anionen durch eine Ionenaustauschersäule in benzol. Medium tropfen. Eine solche Säule läßt sich herstellen, indem der schwach basische Anionenaustauscher II von Merck in acetone. Medium zur Entfernung des Acetons mehrmals mit Benzol behandelt wird. Die Austauschersäule wird nach dem Durchgang der hellblauen Lösung

noch mit Benzol nachgewaschen und die erhaltene farblose benzol. KVB-Lösung (etwa 80 ml) mit 150 ml Petroläther versetzt. Unter Tiefkühlung erhält man dann die KVB in Form schneeweißer Kristalle. Die Filtration erfolgt mit Hilfe der in Abb. 3 dargestellten Spezialapparatur nach *H. Beck* (grobe Glasfritte *G 1*).



Das Hauptmaximum des Absorptionsspektrums von KVB in Benzol liegt bei $\nu' = 3640 \text{ mm}^{-1}$ und kann nur in Konzentrationen $< 10^{-4} \text{ Mol KVB/Liter}$ vermessen werden. Der dazugehörige molare Extinktionskoeffizient beträgt $\epsilon_{\text{max}} = 3,6 \cdot 10^4$. Zwei weniger deutlich ausgebildete Nebenmaxima liegen bei $\nu' = 2900$ und 3300 mm^{-1} . Der Kurvenabschnitt bei $2900 \nu'$ ist eher als Inflexion anzusprechen und ändert von Präparat zu Präparat seine Höhe (Abb. 2, Kurve b). Im sichtbaren Bereich des Spektrums erhält man keine meßbare Absorption.

Abb. 3.

- K_1 Kolben mit Lösung und KVB-Kristallen
- K_2 Kolben für Mutterlauge
- G_1 Glasfritte G_1
- S Schutzröhrchen mit CaCl_2 und Natronkalk
- Z Zweiweghahn