

# Kolorimetrische Schnellbestimmung der Kristallviolettbase (KVB)

Von

Marius Rebek und Manfred K. Semlitsch

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Januar 1961)

Es wird eine Methode zur kolorimetrischen Bestimmung der Kristallviolettbase in benzolischen Lösungen beschrieben. Das Prinzip gründet sich auf der Salzbildung der farblosen Base mit der ebenfalls in Benzol löslichen Pikrinsäure. Dabei resultiert das tief blauviolett gefärbte KV-Pikrat, dessen Konzentration mit dem Spektralphotometer ermittelt wird.

## Einleitung

Beim Arbeiten mit der Kristallviolettbase *KVB* (p,p',p''-Hexamethyl-triaminotritanol) ergibt sich oft die Notwendigkeit, rasch eine Bestimmung des Gehaltes der Basenlösungen durchzuführen. In der Regel handelt es sich um benzolische Lösungen, die bei den Aciditätsmessungen an Zellstoffen und anderen Hochpolymeren nach der *KVB*-Methode Verwendung finden<sup>1</sup>.

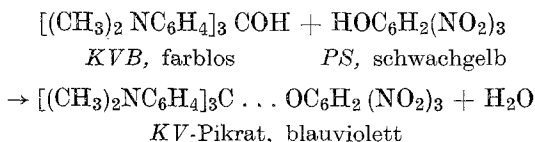
Das Prinzip der Gehaltsermittlung besteht darin, daß durch Zusatz einer in Benzol löslichen Säure das Farbsalz der Base entsteht, welches hierauf kolorimetrisch vermessen wird.

Nach einigen Vorversuchen entschieden wir uns für die starke Pikrinsäure (*PS*), die sich leicht analysenrein herstellen läßt, gut wägbare und in Benzol löslich ist.

---

<sup>1</sup> M. Rebek, A. Kirnbauer und M. Semlitsch, *Das Papier* **14**, 514 (1960).

Die Reaktion mit der *KVB* verläuft im benzolischen Medium nach folgendem Schema:



Zunächst mußten einige Fragen bezüglich der Salzbildung der *KVB* mit *PS* in Benzol geklärt werden.

Mechanismus der Salzbildung der *KVB* mit *PS* in Benzol

1. Wird der pH-Wert einer wäßrigen, violetten Kristallviolettlösung durch Salzsäurezusatz erniedrigt, so erhält man je nach der Höhe des pH Lösungen verschieden gefärbter Salze. Die Kationen dieser Salze sind innerhalb folgender pH-Intervalle beständig:

Kation.....	<i>KV</i> <sup>+</sup>	<i>KVH</i> <sup>++</sup>	<i>KVH</i> <sup>+++</sup>
Farbe.....	violett	grün	gelb
pH-Intervall.....	4—6	2—3	< 2

In benzolischer Lösung bewirkt selbst die zehnfache äquivalente Menge von Pikrinsäure keine Änderung der blauviolettten Farbe des *KV*-Monopikrats.

Der Beweis hiefür wurde auf folgende Weise erbracht (Abb. 1, Kurven 1, 2, 3 und 4):

Die Messungen beziehen sich durchweg auf benzolische Lösungen. Das reine *KV*-Monopikrat (Kurve 1) hat ein Absorptionsmaximum bei  $\nu' = 1667 \text{ mm}^{-1}$  ( $\lambda = 600 \text{ m}\mu$ ), das zur Gehaltsbestimmung der Lösungen auf dem Wege der Extinktionsmessung herangezogen werden kann.

Kurve 2 zeigt die Verhältnisse, wenn *PS* mit einem Überschuß von *KVB* zusammengebracht wird.

Kurve 3 gilt für das System *KVB* plus zehnfach äquivalente Menge *PS*.

Alle drei Kurven stimmen im Hauptmaximum des sichtbaren Bereichs voll überein.

Kurve 4 zeigt das Absorptionsspektrum von *PS* in Benzol.

2. Weiters soll die *PS* bei Anwesenheit von überschüssiger *KVB* sofortigen und äquivalenten Umsatz unter Bildung des blauviolettten Farbsalzes bewirken. Beide Forderungen werden erfüllt.

Steigende Mengen Pikrinsäure ( $8,93 \cdot 10^{-4}$  molare *PS*-Lösung) wurden einer konstanten Menge *KVB* (0,620 mg) zugesetzt und die Extinktion der jeweils gebildeten Farbsalzmenge gemessen. Dabei ergab sich das in Abb. 2 dargestellte Diagramm. Man erhält eine ansteigende Gerade, die

am Knickpunkt in eine Parallele zur Abszisse übergeht. Der Knickpunkt entspricht dem Äquivalenzpunkt, definiert durch 1 Mol *PS* + 1 Mol *KVB*.

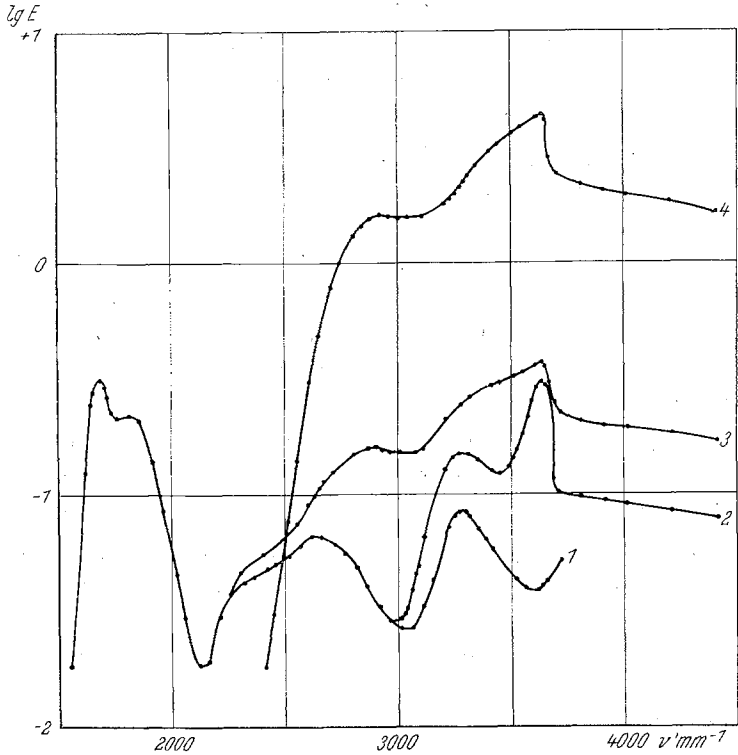


Abb. 1. Absorptionsspektren in benzolischen Lösungen  
 Kurve 1: Reines *KV*-Monopikrat  
 Kurve 2: *KV*-Pikrat mit Überschuß von *KVB*  
 Kurve 3: *KV*-Pikrat mit 10fach äquivalenter Menge von *PS*  
 Kurve 4: Pikrinsäure (*PS*)

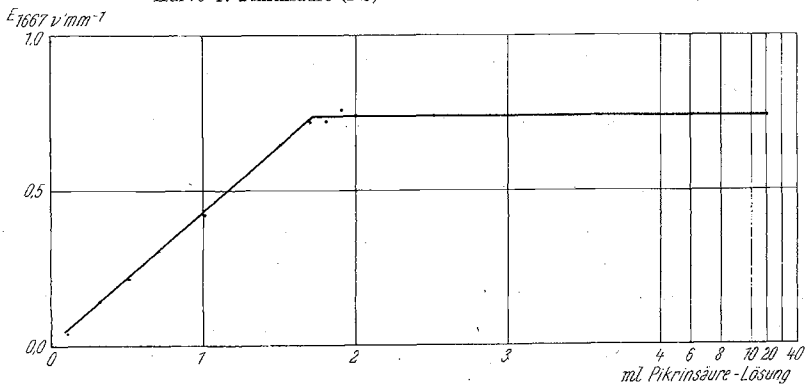


Abb. 2. Äquivalenzpunktbestimmung in benzolischer Lösung. Zusatz von steigenden Mengen *PS* zu einer bestimmten Menge *KVB* (Küvettenstichtdicke  $d = 0,5$  cm)

3. Eine Frage, die noch geklärt werden mußte, bildete die Löslichkeit des in Benzol erzeugten *KV*-Pikrats. Auf Grund von mehreren Versuchsserien ergab sich jedoch, daß die Extinktion bei 1667  $\nu'$ , die dem blauge-

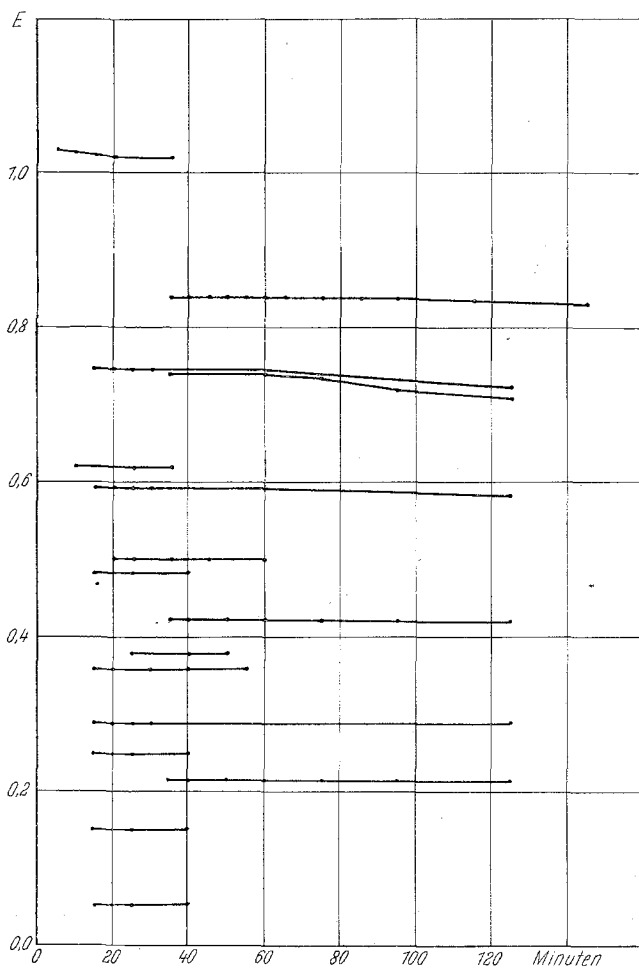


Abb. 3. Stabilität des in benzolischer Lösung erzeugten *KV*-Pikrats  
(Küvettschichtdicke  $d = 0,5$  cm)

färbten *KV*-Pikrat in Benzol zukommt, bei verdünnten Lösungen durch 60, bei konzentrierten durch 30 Min. konstant bleibt. Hierzu wurden steigende Mengen *KVB* mit überschüssiger *PS* umgesetzt, 10–15 Min. nach dem Zusammenbringen der beiden Lösungen und dann laufend bis zu etwa 2 Stunden hinsichtlich ihrer Extinktion bei 1667  $\nu'$  untersucht. Di-Resultate sind in Abb. 3 wiedergegeben.

Verfolgt man die Extinktion an einer konzentrierten Lösung durch längere Zeit (4 Tage), dann erhält man die in Abb. 4 gezeigten Verhältnisse. Am zweiten Tag ist die anfangs dunkelblau gefärbte Lösung nur mehr hellblau, während an den Gefäßwänden feine dunkelblaue Nadeln von *KV*-Pikrat haften\*.

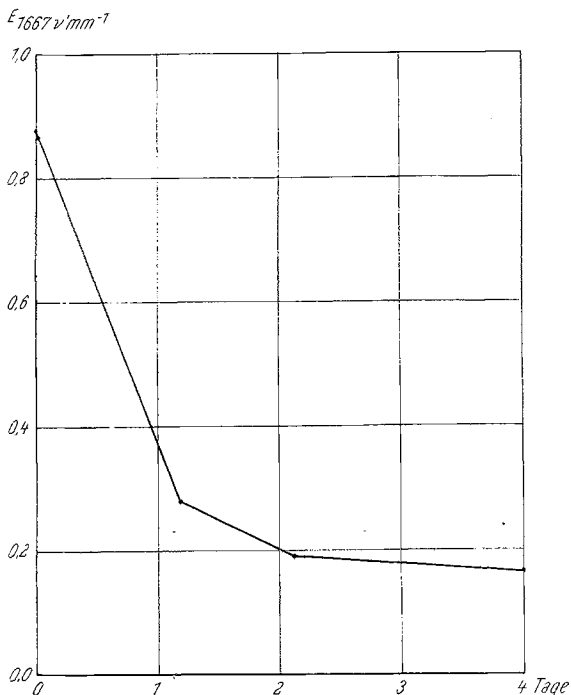


Abb. 4. Löslichkeitsänderung des in benzolischer Lösung erzeugten *KV*-Pikrats innerhalb von vier Tagen  
(Küvettschichtdicke  $d = 0,5 \text{ cm}$ )

#### Bestimmung des Titers von benzolischen *KVB*-Lösungen

Nach der erfolgreichen Klärung der aufgeworfenen Fragen in den Punkten 1, 2 und 3 konnte zur quantitativen *KVB*-Bestimmung in benzolischen Lösungen geschritten werden. Der molare Extinktionskoeffizient wurde aus 12 Messungen im Konzentrationsintervall mit dem Extinktionsmodul

$$m \left( = \frac{E}{\text{Schichtdicke}} \right) \text{ von } 0,1 \text{ bis } 3,0 \text{ zu } \epsilon_{600 \text{ m}\mu} = 9,61 \cdot 10^4$$

errechnet.

\* Die Reinigung der Gefäße wird zweckmäßig mit Methanol vorgenommen.

Innerhalb des angegebenen Konzentrationsintervalls wird das *Lambert-Beersche* Gesetz restlos erfüllt.

Die *KVB*-Konzentration ergibt sich im Sinne folgender Formeln:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \cdot f \cdot \frac{100}{V}$$

daraus, wenn für  $\varepsilon$  der Zahlenwert eingesetzt wird,

$$c = \frac{E \cdot V}{d \cdot f} \cdot 1,04 \cdot 10^{-7}.$$

Es sind:

$c$  = Mole *KVB*/1000 ml.

$E$  = Extinktion, gemessen bei  $\lambda = 600 \text{ m}\mu$  ( $\nu' = 1667 \text{ mm}^{-1}$ ).

$V$  = Volumen des Meßkolbens (ml), darin die Reaktion *KVB* + *PS* vorgenommen wurde.

$d$  = Küvettenschichtdicke in cm.

$f$  = Verdünnungsfaktor. Die *KVB*-Titerlösung wird erst nach entsprechender Verdünnung (auf  $< 10^{-5}$  molar) zur Reaktion mit der *PS* gebracht; man erhält z. B.  $f = 1,5 \cdot 10^{-3}$ :

3 ml *KVB*-Titerlösung auf 100 ml mit Benzol aufgefüllt, dieser Lösung ( $f = 3 \cdot 10^{-2}$ ) 10 ml entnommen und nach Zugabe von 6 ml *PS*-Lösung wieder auf ein Volumen von 100 ml Benzol gebracht ( $f = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ ).

### Experimenteller Teil

Zur quantitativen Ermittlung des *KVB*-Gehaltes von benzol. Lösungen verdünnt man zunächst die Lösung von ungefähr bekannter Konzentration

<i>KVB</i> -Lösung	Mol <i>KVB</i> /1000 ml	
	aus der Einwaage	nach der <i>PS</i> -Methode
1	$3,18 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$
		3,09
		3,08
		3,10
		3,08
		3,11
		3,06
2	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$3,51 \cdot 10^{-3}$
		3,54
		3,55
3	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$
		2,32
		2,32

soweit ( $< 10^{-5}$  molar), daß man nach Zusatz von 6 ml  $5 \cdot 10^{-4}$  molarer benzol. *PS*-Lösung (entspricht 0,687 mg *PS*)\*\* bei einem Meßkolbenvolumen von 100 ml einen Extinktionsmodul  $m$  kleiner als 1 erhält. Bei dieser Farbintensität läuft man keine Gefahr, daß die *PS* nicht im Überschuß vorhanden wäre.

Zum Auffüllen des Meßkolbens kann Benzol derselben Qualität wie zum Ansetzen der *PS*-Lösung verwendet werden.

Die Extinktionsmessung soll innerhalb von 30 Min. nach dem *PS*-Zusatz zur *KVB*-Lösung vorgenommen werden. Wir benützten dazu das Beckmansche Spektralphotometer DU.

Wir prüften unsere kolorimetrische Methode an drei *KVB*-Titern. Drei Einwaagen reinster *KVB* wurden mit reinstem und absolut trockenem Benzol zum Liter gelöst. Es ergaben sich drei Lösungen, die bei verschiedenen Verdünnungen nach der *PS*-Methode auf ihren *KVB*-Gehalt untersucht wurden.

Die gute Reproduzierbarkeit der Werte sowie ihre Übereinstimmung mit den entsprechenden Einwaagen spricht für die Zweckmäßigkeit der Methode, die es gestattet, *KVB*-Konzentrationen auch sehr verd. Lösungen (bis  $3 \cdot 10^{-4}$  molar) innerhalb 20 Min. zu ermitteln.

---

\* Die *PS*-Lösung muß zwar nicht mit absolut trockenem, wohl aber mit reinstem Benzol angesetzt werden.