

Eine einfache Methode zur Rückgewinnung des 1,10-Phenanthrolins aus dem Tri-1,10-phenanthrolin-Fe(II)-komplex

VON K. MADEJA

Inhaltsübersicht

Das $[\text{Fephen}_3]^{2+}$ -Kation setzt sich in heißer, wäßriger Lösung mit CuSO_4 oder CuCl_2 zu schwerlöslichem $\text{CuphenSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bzw. CuphenCl_2 um. Durch Auflösen der Cu(II) -Komplexe in Ammoniak und Extraktion mit Chloroform läßt sich das 1,10-Phenanthrolin mit einer Ausbeute von etwa 85% zurückgewinnen.

Das 1,10-Phenanthrolin wird wegen seiner guten komplexbildenden Eigenschaften nicht nur bei verschiedenen komplexchemischen Untersuchungen, sondern in steigendem Maße auch in der analytischen Chemie verwendet. Es fällt dort meist in Form des recht stabilen und beim Ligandenaustausch sich inert verhaltenden $[\text{Fephen}_3]^{2+}$ -Kations an. Wegen des hohen Preises des 1,10-Phenanthrolins ist die Rückgewinnung des Liganden aus solchen Lösungen wünschenswert.

In einer älteren Arbeit hatten G. TARTARINI und T. SAMAJA¹⁾ vorgeschlagen, das Tris-1,10-phenanthrolin-Fe(II)-kation als $[\text{Fephen}_3] [\text{HgCl}_3]_2$ auszufällen und mit heißer, konzentrierter Natronlauge zu 1,10-Phenanthrolin und Eisen(III)-hydroxid zu zerlegen. Zur Isolierung des Liganden wurde der halb feste Brei unter Zusatz von Kalziumoxid getrocknet, pulverisiert und das 1,10-Phenanthrolin mit Petroläther extrahiert. Bei der Aufarbeitung größerer Mengen $[\text{Fephen}_3] [\text{HgCl}_3]_2$ traten bei eigenen Versuchen jedoch Schwierigkeiten auf, da sich entweder ein Teil des Eisen(II)-komplexes nicht aufschließen oder die organische Base sich nicht vollständig extrahieren ließ. Der Umgang mit den stark alkalisch reagierenden Substanzen stellt eine weitere Unbequemlichkeit dieser Methode dar.

Wesentlich einfacher läßt sich die Rückgewinnung des 1,10-Phenanthrolins auf folgende Weise erreichen: Setzt man einer schwefelsauren Lösung des $[\text{Fephen}_3]^{2+}$ -Kations in der Siedehitze etwas mehr als eine äquivalente

¹⁾ G. TARTARINI u. T. SAMAJA, *Ann. chim. appl.* **23**, 351 (1933).

Menge Kupfer(II)-sulfat zu, dann verschwindet nach kurzer Zeit die typisch rote Lösungsfarbe des Tris-1,10-phenanthrolin-Fe(II)-komplexes und aus der Lösung fällt das $\text{CuphenSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^2)$ als gut kristalliner, hellblauer Niederschlag aus. Obwohl der Eisen(II)-komplex recht stabil ist, läßt sich das Gleichgewicht in der Lösung vermutlich wegen der Schwerlöslichkeit des Kupfer(II)-komplexes praktisch quantitativ zugunsten des $\text{CuphenSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ verschieben. Die Menge des isolierten Kupfer(II)-komplexes entsprach etwa 85—90% des als Eisen(II)-komplex eingesetzten 1,10-Phenanthrolins.

Die Schwefelsäurekonzentration kann in relativ weiten Grenzen (1 bis 10 ml konzentrierte H_2SO_4 /Liter Komplexsalzlösung) variiert werden, ohne daß sich die Ausbeute an Kupfer(II)-komplex ändert. In stärker saurer Lösung tritt die Kristallisation lediglich etwas zögernder ein und das $\text{CuphenSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ fällt in grober kristalliner Form aus.

Andere 1,10-Phenanthrolinkomplexe wie das $[\text{Niphen}_3]^{2+}$ - oder das $[\text{Cophen}_3]^{2+}$ -Kation sowie das Tris-dipyridyl-Fe(II)-ion und Eisen(II)-komplexe verschiedener substituierter 1,10-Phenanthroline lassen sich ganz analog zerlegen. An Stelle des Kupfer-(II)-sulfats kann man in salzsaurer Lösung auch Kupfer(II)-chlorid zur Fällung verwenden; aus der Lösung kristallisiert dann ebenso das schwerlösliche, grüne $\text{CuphenCl}_2^2)$ aus. Die Fällung mit Kupfer(II)-chlorid eignet sich besonders zur Abscheidung o-substituierter 1,10-Phenanthroline wie des Methyl- oder 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolins³⁾, die mit Kupfer(II)-sulfat keine schwerlöslichen Verbindungen bilden.

Zur Aufarbeitung der Kupfer(II)-komplexe sind diese bisher mit Schwefelwasserstoff zerlegt worden³⁾⁴⁾. Hierbei wird aber leicht ein Teil des 1,10-Phenanthrolin-komplexes vom Kupfersulfid eingeschlossen, so daß die Umwandlung nicht immer quantitativ verläuft. Versetzt man dagegen eine wäßrige Suspension des $\text{CuphenSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bzw. CuphenCl_2 mit einer konzentrierten Ammoniaklösung, so gehen diese mit tiefblauer Farbe in Lösung, aus der sich 1,10-Phenanthrolin quantitativ mit Chloroform ausschütteln läßt.

Arbeitsvorschrift: Man löst 6,6 g $[\text{Fephen}_3] \text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (0,008 Mol) in etwa 600 ml Wasser, setzt 2—5 ml konzentrierte Schwefelsäure zu, erhitzt zum Sieden und gießt dann eine Lösung von 10—15 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\sim 0,05$ Mol) in etwa 50 ml Wasser zu. Die siedende Lösung ändert hierbei ihre Farbe von intensiv rot nach blau und gleichzeitig beginnt die Abscheidung des $\text{CuphenSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Form hellblauer Kristalle. Zur Vollständigkeit der Fällung läßt man die Lösung über Nacht stehen, saugt dann den Niederschlag ab und wäscht ihn mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und Alkohol. Anschließend überführt man ihn in einen Scheidetrichter, schüttelt mit etwas Wasser gut durch, damit man eine einheitliche Suspension erhält, und fügt so lange konzentrierte Ammoniaklösung zu, bis der

²⁾ F. BLAU, Mh. **19**, 647 (1898).

³⁾ E. J. O'REILLY u. R. A. FLOWMAN, Austr. J. Chem. **13**, 145 (1960).

⁴⁾ E. HOEDEL u. H. GYSIN, D. B. P. 809912.

gesamte Kristallbrei mit tiefblauer Farbe in Lösung gegangen ist. Aus dieser Lösung wird dann das 1,10-Phenanthrolin durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert und die Base aus Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Alkohol und Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält, wenn man die Mutterlauge einengt, insgesamt 4,3 g 1,10-Phenanthrolin-monohydrat (entsprechend 86% der als Komplex eingesetzten Menge) vom Schmelzpunkt 98°C.

Herrn Prof. Dr. S. HERZOG danke ich für die großzügige Überlassung von Institutsmitteln.

Greifswald, Institut für anorganische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1963.