

Synthese von 1,10- Phenanthrolin (CAS:66-71-7)

Synonym: 1,10-Diazaphenanthren. Es ist ein farbloses oder blassbraunes, kristallines Pulver. Das Monohydrat kann entwässert werden. Der Schmelzpunkt des wasserfreien, reinen Produktes ist 117°C, das Molekulargewicht ist 180,22g. Es ist im heißen Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol löslich. Es ist giftig, umweltschädlich und blockiert die Photosynthese. Es wird weiter unten beschrieben wie die Synthese aus o-Phenylendiamin oder aus 8-Aminokinolin mit Skraup-Synthese hergestellt wird. Das Produkt bildet mit zahlreichen Metallionen, schwerlösliche Komplexe, deshalb verwendet man es in quantitativer Bestimmung des Metallions. Sein Fe(II)-Komplex ist der Ferroin, welcher ein Redox-Indikator ist. Im Allgemeinen unterlassen die Schulpraktika die Bekanntmachung dieser Synthese, da es viele giftige Produkte erfordert und viel Abfall erzeugt wird.



Erforderliche Geräte:

Stativmaterial, Heizpilz, Magnetrührer, Magnetrührstäbchen, 2000 ml Rundkolben, Rückflusskühler, Rotationsverdampfer, 500 ml Kolben, Messzylinder, 2 Stück Bechergläser, Büchner-Trichter, Saugflasche, Filterpapier, Scheidetrichter 100 ml Messzylinder.



Erforderliche Chemikalien, Gefahrquellen:



o-Phenylendiamin



Benzol



Arsenpentaoxid



Schwefelsäure 96%, konzentrierte Ammoniaklösung



1 M Schwefelsäure

Glycerin, Aktivkohle, Eisensulfat-Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)

Das O-Phenylendiamin und in erster Linie das Arsen-Pentaoxid sind starkes Gift! Während des Verfahrens arbeiten wir mit einer großen Menge feuergefährlichem und Krebs erregendem, giftigem Benzol. Die Benzol-Extraktion sollen wir in einer Abzugskabine, bei

einer starken Absaugung ausführen, und dabei unbedingt Gummihandschuhe tragen. Nach der Beendigung der Synthese sollen wir die Arbeitsfläche und die Gefäße gründlich reinigen und nicht vergessen, unsere Hände zu waschen.



Durchführung:

Schritt 1

Die Lösungen, die zur Synthese notwendig sind, werden wie folgt hergestellt:

-in 166 ml kaltem Wasser wird 200ml 96% konz. Schwefelsäure (1,96 M) gegossen und danach die lässt man abkühlen. (Oder nehmen wir 534 g 36% konz. Schwefelsäure, wenn sie schon vorrätig ist.)

-100 g (0,43 M) As_2O_5 wird in 85 ml heißem Wasser aufgelöst.

Schritt 2

In einem 2000ml Rundkolben wird 16,22 g (0,15 M) o-Phenylendiamin, 88g Glyzerin (0,95 M), 325 ml der vorher hergestellten Schwefelsäure-Lösung und 81ml Arsensäure-Lösung eingewogen.

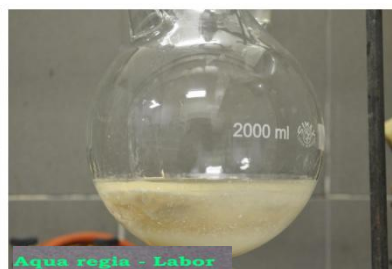
Schritt 3

Auf den Kolben montieren wir einen Rückflusskühler und kochen zum Rückfluss, dabei wird 3,5 Stunden lang gerührt.



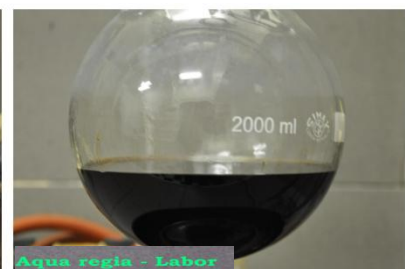
o-feniléndiamin és arzénsav-oldat

o-Phenylendiamin und Arsensäure Lösung



A reagensek összeöntése

Zusammengiessen der Reagenzien



Az elegy a reakcióidő leteltével

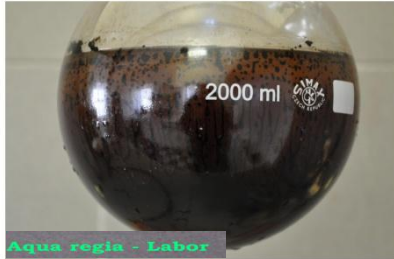
Die Mischung nach 3,5 stündigen Rührung

Schritt 4

Das Reaktionsgemisch lässt man erkalten und macht mit konzentrierter Ammoniaklösung alkalisch (ca. 550 ml), danach wird es eine Nacht lang stehen lassen.

Schritt 5

Am nächsten Tag hat sich am Boden des Kolbens ein Teer endlicher Stoff ausgesondert, die Flüssigkeit wird abfiltriert und danach weggestellt. Der Rückstand auf dem Filterpapier wird in den Kolben zurückgegeben und mit 150 ml Benzol 20 Minuten lang refluxiert. Danach wird die Benzol Schicht in ein gut verschliessbares Sammlergefäß gegeben. Die Extraktion wird wiederholt, bis das Benzol farblos bleibt. Dafür wird ca 750 ml Benzol benötigt.



A lombik tartalma szűrés előtt

Der Inhalt des Kolbens vor der Filtrierung



A benzolos fázis elválasztása

Die Abscheidung der Benzoler Phase



A benzolos extraktum egy részlete

Ein Teil des Benzoler-Extraktes

Schritt 6

Die filtrierte wässrige Lösung wird geheizt auf 40-45 °C, und mit 200 ml warmen Benzol 4-5-mal ausgeschüttelt. Aus den vereinigten organischen Phasen wird das Benzol mit Rotationsverdampfer abgezogen, zum Verdampfungsrückstand wird 1,6 g Aktivkohle und 80 ml Benzol zugegeben und 5 Minuten refluxiert. Die heisse Lösung wird durch einen vorgewärmten Filter filtriert, dann lässt man abkühlen im Eisbad, und filtriert. Das ausgefallene, blassbraune 1,10-Phenantrolin-Monohydrat wird zwischen Filterpapieren getrocknet. Der Schmelzpunkt des Stoffes ist 108-110°C. Vom Rückstand rotieren wir die Mutterlauge ab und kristallisieren sie 2 x mit 30 ml Benzol. Das erhaltene Produkt ist schon ein bisschen farbiger, als die erste Kristallfraktion.



Az oldószer lehajtása több részletben

Abgezogen der Lösungsmittel



A szilárd maradék

Fester Rückstand



Az első nedves kristályfrakció

Die ersten nassen Kristallfraktionen



A szűrési maradék

Der Filterrückstand



Szárász 1,10-fenantrolin monohidrátt

Trockenes 1,10 Phenantrolin Monohydrat



A 2. kristályfrakció már színesebb

Die 2. Kristallfraktion ist schon farbiger

Herstellung von 0,025M Ferroin-Lösung: $(C_{12}H_8N_2)_3^{++} SO_4^{2-}$

Lösen wir 0.695 g $FeSO_4 \times 7H_2O$ in 50ml verdünnter 1 M Schwefelsäure auf. Geben wir dazu 1,487 g von 1, 10 - Phenanthrolin Monohydrat und rühren wir solange, bis es sich komplett auflöst, und dann ergänzen wir die Lösung mit 1 M Schwefelsäure bis 100 ml. Die tiefrote Lösung ist fertig und wir können als Redox Indikator verwenden. Es soll immer frisch gefertigt werden!

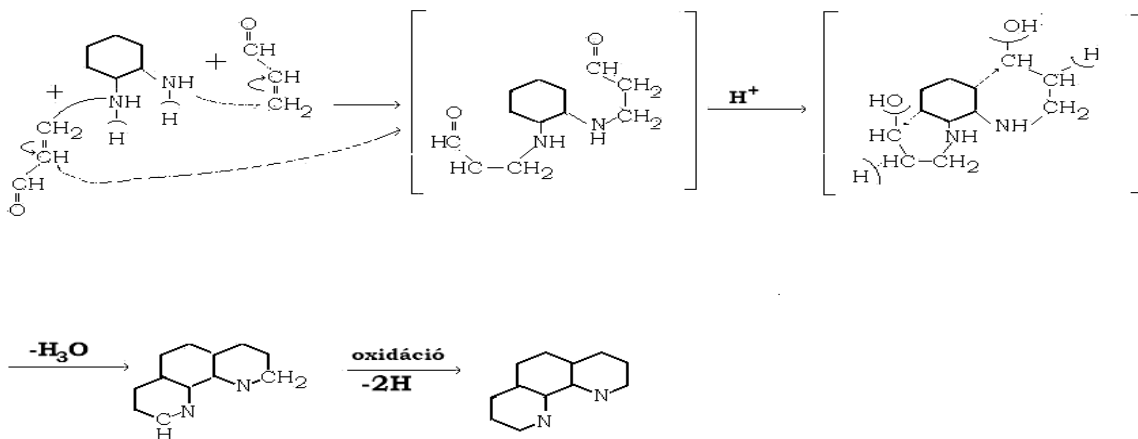


0,025M-os Ferroin-oldat

0,025M Ferroin Lösung

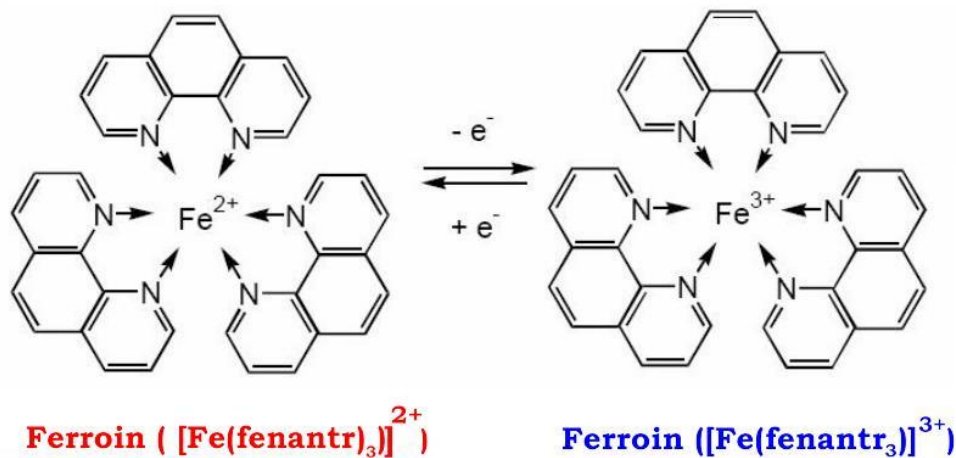


Theoretischer Hintergrund:



Das Produkt wird mit der Doppel-Skraup-Synthese hergestellt. Da o-Phenylendiamin gegen Oxidation zu empfindlich ist, benutzen wir im Verhältnis zum klassischen Verfahren verdünnte Schwefelsäure. Der Mechanismus der Reaktion zusammengefaßt ist, dass es sich wegen der Wasserentziehungswirkung der Schwefelsäure aus Glycerin, Akrolein bildet, das zu Arylamin additioniert, und danach entsteht sich mit Ringschließung Tetrahydro-Phenantrolyn, die Arsensäure zu 1,10-Phenantrolyn oxidiert.

Ferroin Redox-Indikator:



Erfahrungen, Ergebnisse, Zeitaufwand

Die Ausbeute an Monohydrat beträgt 3,86 g + 1,80 g, 21%. (theoretisch: 27 g) Das Produkt (1. Fraktion von Monohydrat) schmilzt bei 105 °C.

9. Februar 2009, Zeitaufwand: 12 Stunden.



Entsorgung:

Der entstandene Abfall wird gesondert gesammelt, das Arsen kann zurückgewonnen werden. Das Benzol kann zurückgewonnen werden. Die teerhaltigen Geräte können mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt werden.



Literatur:

Arthur I. Vogel: Practical Organic Chemistry Third Edition Longmans London, 1959

<http://www.omikron-online.de/cyberchem/cheminfo/0220-lex.htm>

http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB4283203.htm