

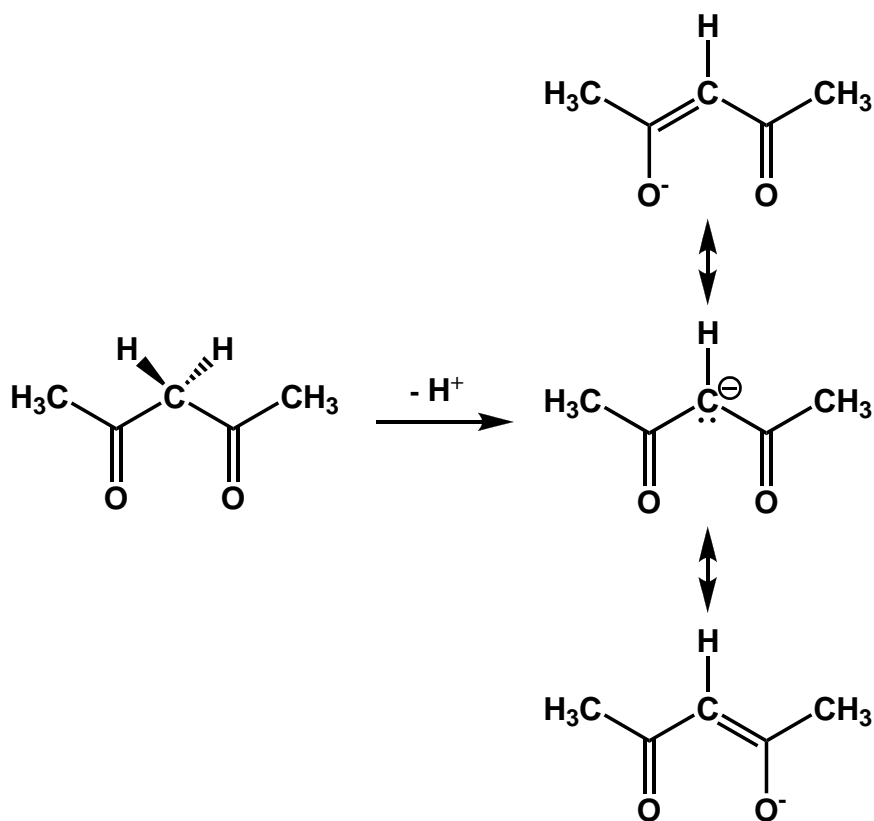
## ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΩΝ β - ΔΙΚΕΤΟΝΩΝ

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ενώσεις ένταξης (ή σύμπλοκα) συνίστανται από ένα κεντρικό άτομο περιβαλλόμενο από διάφορα άλλα άτομα, ιόντα, ή μικρά μόρια (ονομαζόμενα υποκατάστατες). Τα σύμπλοκα έχουν περισσότερους υποκατάστατες από τον αριθμό οξείδωσης του κεντρικού ατόμου. Το τετραφθορίδιο του πυριτίου,  $\text{SiF}_4$ , δεν μπορεί να θεωρηθεί ένωση ένταξης, καθώς υπάρχουν τέσσερις υποκατάστατες στο  $\text{Si(IV)}$ . Αλλά το ιόν  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  θεωρείται ένωση ένταξης καθώς υπάρχουν έξη υποκατάστατες στο  $\text{Si(IV)}$ . Σ' αυτό το εργαστηριακό κεφάλαιο συντίθενται ενώσεις ένταξης της 2,4-πεντανοδιόνης, της απλούστερης β-δικετόνης.

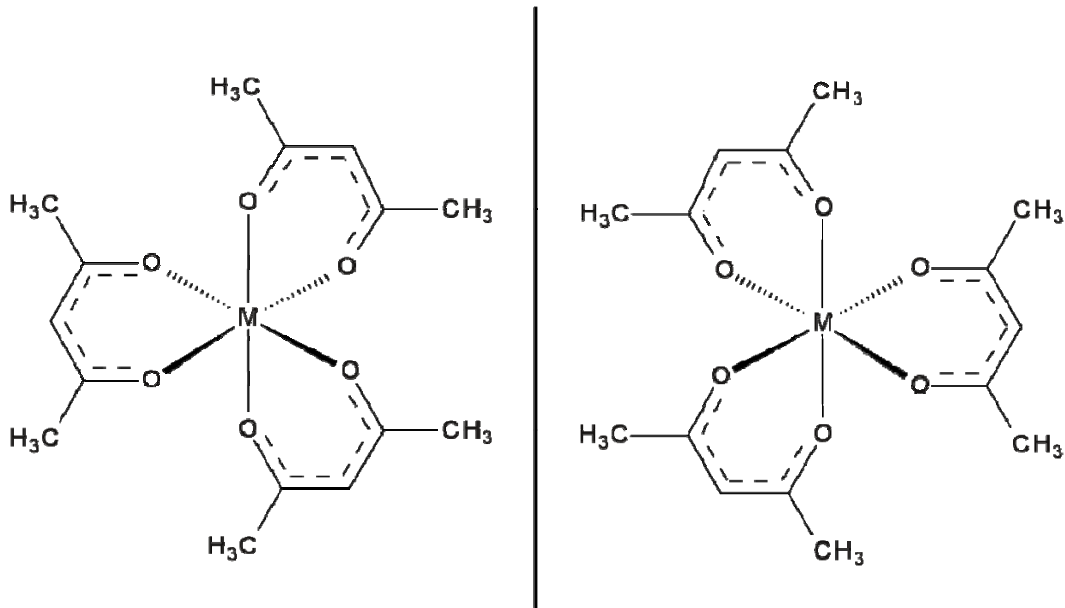
Η 2,4 - πεντανεδιόνη,  $\text{acacH}$ , εύκολα χάνει ένα πρωτόνιο για να δώσει το ανιόν της ακετυλακετόνης,  $\text{acac}^-$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 1.

Τα άτομα του υδρογόνου που είναι γειτονικά σε α-θέση σε ομάδες καρβονυλίου  $\text{C}=\text{O}$ , είναι σχετικά όξινα. Οι τρεις διαφορετικές αναπαραστάσεις του ανιόντος της ακετυλακετόνης ονομάζονται τύποι συντονισμού (διαφέρουν μόνον στον εντοπισμό των ηλεκτρονίων) και είναι ισοδύναμοι.



**Σχήμα 1.** Ο ιονισμός της ακετυλακετόνης και οι μεσομερείς μορφές του ανιόντος της.

Η ακετυλακετόνη είναι ένα παράδειγμα διδοντικού υποκατάστατη, εφόσον αυτή μπορεί να συνδέεται μ' ένα μέταλλο και με τα δυο άτομα οξυγόνου. Απαιτούνται τρεις υποκατάστατες  $acac^-$  για να συμπληρωθεί οκταεδρική ένταξη γύρω από το κεντρικό μεταλλικό ιόν, δίνοντας το τύπο  $[M(acac)_3]^{n+}$ , ο οποίος έχει οπτικά ισομερή ως τρισ-χηλικό σύμπλοκο. Η δομή αυτή παρουσιάζεται παρακάτω (σχήμα 2). Λόγω του ότι το εξωτερικό τμήμα του μορίου συνίσταται από οργανικές ομάδες, τα περισσότερα μεταλλικά σύμπλοκα της ακετυλακετόνης είναι υδροφοβικά, και αδιάλυτα στο νερό.



Σχήμα 2. Οι δομές των δύο οπτικών ισομερών ή

Πριν περάσουμε σε περιγραφές σύνθεσης συγκεκριμένων ενώσεων είναι χρήσιμο να δούμε μερικές γενικές μεθόδους σύνθεσης αυτών των συμπλόκων.

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι μέθοδοι παρασκευής είναι δυνατό να ταξινομηθούν σε αρκετές γενικές κατηγορίες:

### 1. Απ' ευθείας αντίδραση των β - δικετονών με άλατα μετάλλων

#### α. Σε υδατικά διαλύματα

Η αντίδραση ανάμεσα στην β - δικετόνη και το άλας του μετάλλου είναι σαφώς μετατοπισμένη προς τα αντιδρώντα, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του ελεύθερου οξέος στο διάλυμα, εκτός και αν το χηλικό σύμπλοκο του μετάλλου είναι εξαιρετικά αδιάλυτο. Ένας προφανής τρόπος για να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία είναι η κατάλληλη ρύθμιση του pH του διαλύματος. Γι' αυτό το λόγο, κρίνεται απαραίτητη η χρήση οξικών αλάτων του μετάλλου. Άλλος τρόπος ρύθμισης του pH του διαλύματος είναι η βαθμιαία προσθήκη βάσης, κατά προτίμηση ασθενούς, όπως η αμμωνία, με τέτοιο τρόπο ώστε το pH να διατηρείται κάτω από

μια κρίσιμη τιμή πάνω από την οποία το υδροξείδιο του μετάλλου ή το βασικό άλας είναι δυνατό να «μολύνουν» το προϊόν.

Η χρήση ρυθμιστικού διαλύματος έχει το μειονέκτημα ότι εισάγει «ξένα» ιόντα ως προς το διάλυμα, τα οποία επίσης είναι δυνατό να μολύνουν το προϊόν. Ακόμα και η ελεγχόμενη προσθήκη αμμωνίας μπορεί να οδηγήσει σε υψηλές τοπικές συγκεντρώσεις, με συνέπεια την καταβύθιση υδροξειδίων του μετάλλου ή βασικών παραγώγων των δικετονών. Τα τελευταία μπορεί να είναι τόσο λίγο διαλυτά, ώστε μετατρέπονται αργά στα κανονικά παράγωγα. Αυτή η δυσκολία ξεπερνιέται με ομογενή παραγωγή αμμωνίας (προσθήκη ουρίας και θέρμανση).

Η απ' ευθείας αντίδραση μεταξύ β - δικετόνης και άλατος περιορίζεται από τις μικρές διαλυτότητες πολλών β - δικετονών. Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί εν μέρει με τη χρήση ενός μερικά μη υδατικού διαλύματος (ένα μίγμα νερού με αιθανόλη ή διοξάνη) ή με διάλυση της β - δικετόνης σε αιθανόλη (ή παρόμοιο διαλύτη) και προσθήκη αυτής στο υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου.

Οι επιπτώσεις της περιορισμένης υδατοδιαλυτότητας μιας β - δικετόνης είναι επίσης δυνατό να αρθούν με διάλυσή της σ' ένα μη αναμίξιμο με το νερό οργανικό διαλύτη και στη συνέχεια έντονη ανακίνηση του προκύπτοντος διαλύματος με το υδατικό διάλυμα ενός άλατος του επιθυμητού μετάλλου. Στην ιδανική περίπτωση, η παραπάνω διεργασία οδηγεί σε μια απ' τις εξής καταστάσεις: (i) μη διαλυτότητα του μεταλλο-παραγώγου τόσο στο νερό, όσο και στον οργανικό διαλύτη, (ii) πλήρης εκχύλιση του προϊόντος στον οργανικό διαλύτη. Εάν κανένα από τα παραπάνω δε συμβεί, τα ιζήματα απομακρύνονται με διήθηση και ο διαλύτης εξατμίζεται. Επειδή συνήθως δε συμβαίνει τίποτε από τα (i) ή (ii), σ' όσες συνθέσεις θεωρείται ότι υπερισχύει το ένα ή το άλλο, οι αποδόσεις είναι συχνά μικρές.

#### β. Σε μη υδατικά διαλύματα

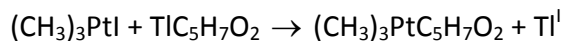
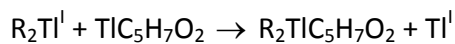
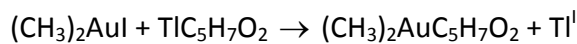
Στις περιπτώσεις, όπου τόσο το αλογονίδιο του μετάλλου (όπως τα  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ), όσο και η β - δικετόνη είναι διαλυτά σε αδρανή οργανικό διαλύτη, όπως το βενζόλιο, η αντίδραση φθάνει σε συμπλήρωση με θέρμανση, δεδομένου ότι το σχηματιζόμενο υδραλογόνο είναι αδιάλυτο στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Μια κάπως διαφορετική αντίδραση είναι αυτή που γίνεται μεταξύ ανθρακασβεστίου και βενζολικού διαλύματος μιας β - δικετόνης. Στην περίπτωση αυτή, η απομάκρυνση του ακετυλενίου με τη μορφή αερίου και η διαλυτότητα του άλατος του ασβεστίου καθιστούν δυνατή την αντίδραση με το αδιάλυτο καρβίδιο (ανθρακασβέστιο). Αν τα σωματίδια του ανθρακασβεστίου καλύπτονταν από ένα αδιάλυτο άλας ασβεστίου, η αντίδραση δε θα ήταν ποσοτική.

## **2. Αντίδραση διαλυτού άλατος μιας β - δικετόνης μ' ένα διαλυτό άλας ενός μετάλλου.**

Αν και αυτή η κατηγορία μοιάζει με την προηγούμενη, περιέχει επιπρόσθετα των εκ των προτέρων σχηματισμό άλατος της δικετόνης. Η συνήθης τεχνική περιλαμβάνει διάλυση της β - δικετόνης στο νερό με προσθήκη της ελάχιστης απαιτούμενης ποσότητας υδατικής αμμωνίας ή ανθρακικού νατρίου. Έτσι η αντίδραση πραγματοποιείται σε υψηλότερο pH απ' ότι με χρήση

μόνο της β - δικετόνης, αλλά δημιουργείται πρόβλημα στο έλεγχο του pH, που είναι απαραίτητος. Κάτω απ' αυτές τις συνθήκες, ένας αριθμός ενώσεων διαφορετικών από το επιθυμητό χηλικό σύμπλοκο, είναι δυνατό να προκύψουν. Ανάμεσα σ' αυτές είναι (α) μια μικτή ένωση, π.χ.  $M(L - L)X$  ( $(L - L)=\beta$  - δικετόνη) που σχηματίζεται εξ' αιτίας ανεπαρκούς ποσότητας της β - δικετόνης ή σχηματισμού ασυνήθιστα αδιάλυτων ενώσεων (β) υδροξείδιο του μετάλλου ή βασική χηλική ένωση, π.χ.  $M(L - L)OH$ , που σχηματίζονται σε τόσο υψηλές τιμές pH ή (γ) σύμπλοκα ανιόντα, π.χ.  $M(L - L)_3^-$  που προκύπτουν λόγω της παρουσίας περίσσειας της β - δικετόνης. Ο σχηματισμός των παραπάνω ενώσεων είναι δυνατό να «μολύνει» το επιθυμητό ουδέτερο σύμπλοκο, οπότε σ' αυτή την περίπτωση απαιτείται προσεκτικός «καθαρισμός» για να πάρουμε μόνο την επιθυμητή ένωση. Ετσι μέθοδοι σύνθεσης που οδηγούν σε τέτοια σχετικά ακάθαρτα αρχικά προϊόντα πρέπει ν' αποφεύγονται, οπότε είναι κάτι τέτοιο δυνατό, δεδομένου ότι οι γενικά εφαρμοζόμενες μέθοδοι καθαρισμού πιθανό να αποτύχουν στη συγκεκριμένη περίπτωση.

Μια, πιθανώς πολύ χρήσιμη, παραλλαγή της παραπάνω «άλας+άλας» μεθόδου είναι η χρήση κατάλληλων αλάτων που θα παράγουν ένα διαλυτό παράγωγο της β - δικετόνης και ένα αδιάλυτο παραπροϊόν. Τέτοιες εναλλακτικές πορείες απεικονίζονται στις αντιδράσεις



όπου το ιωδιούχο θάλλιο (I) καθιζάνει σε κάθε περίπτωση. Οι συνθέσεις των παραγώγων της ακετυλακετόνης (2,4 πεντανοδιόνης) με βηρύλλιο, αργίλιο, ζιρκόνιο και θόριο είναι αντιπροσωπευτικές αυτής της γενικής μεθόδου.

### 3. Συνδυασμός εκχύλισης με τις μεθόδους 1 ή 2.

Ορισμένοι ερευνητές έχουν προτείνει την προσθήκη ενός μη αναμίξιμου με το νερό διαλύτη στο υδατικό μίγμα της αντίδρασης, προκειμένου να εκχυλίσει την ένωση μετάλλου-β - δικετόνης κατά το σχηματισμό της. Επειδή τα υδροξείδια των μετάλλων και ενώσεις όπως  $M(L - L)X$ ,  $M(L - L)OH$ ,  $M(L - L)_3^-$  είναι συνήθως αδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες, με την εκχύλιση επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός της επιθυμητής ένωσης απ' τις παραπάνω ανεπιθύμητες προσμίξεις. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι, εκτός και αν ο συντελεστής κατανομής είναι εξαιρετικά ευνοϊκός, είναι δυνατό να χρειαστούν αρκετές εκχυλίσεις για να ληφθεί όλο το προϊόν. Προσεκτική ρύθμιση του pH σε τέτοιες εκχυλίσεις συχνά επιτρέπει το διαχωρισμό ενός μετάλλου από άλλα.

### 4. Αντίδραση μιας β - δικετόνης με οξείδιο, υδροξείδιο, ανθρακικό ή βασικό ανθρακικό άλας μετάλλου.

α. Σε υδατικά διαλύματα. Η αντίδραση ανάμεσα σε μια β - δικετόνη και σε αιώρημα ένυδρου οξειδίου ή υδροξειδίου, αν και συχνά είναι αργή, έχει το πλεονέκτημα ότι σ' αυτή την

περίπτωση οι ακαθαρσίες, δηλαδή οι ανεπιθύμητες προκύπτουσες ουσίες, βρίσκονται στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα. Επιπλέον, αυτή η μέθοδος επιτρέπει την παρασκευή μεταλλο- παραγώνων σε οξειδωτικές καταστάσεις που είναι σχετικά ασταθείς υπό άλλες συνθήκες.

β. Σε αδρανή διαλύτη. Μια περίσσεια υγρής β - δικετόνης ή διαλύματος στερεάς β - δικετόνης σε αδρανή διαλύτη μπορεί να αντιδράσει με ζέση (reflux) με οξείδιο, ανθρακικό ή βασικό ανθρακικό άλας ενός μετάλλου. Αυτή η μέθοδος έχει αρκετά πλεονεκτήματα:

- (i) Δεν υπάρχει παρουσία ξένων ιόντων
- (ii) Αν το σύμπλοκο είναι διαλυτό, επιτυγχάνεται εύκολος διαχωρισμός του προϊόντος απ' το οξείδιο κ.τ.λ., που δεν αντέδρασε.
- (iii) Δεν απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή ή έλεγχος.
- (iv) Μικρές παραλλαγές αυτής της μεθόδου απαιτούνται για ευρύ φάσμα β - δικετονών και μετάλλων.
- (v) Οι μεταλλικές ενώσεις που απαιτούνται είναι άμεσα διαθέσιμες και αποθηκεύονται χωρίς ιδιαίτερα προβλήματα. Κατά περίπτωση, είναι δυνατό το μέταλλο στο οξείδιο κ.λ.π. να μην είναι στην ίδια οξειδωτική κατάσταση μ' αυτή που είναι στο προϊόν (χηλικό σύμπλοκο μετάλλου-β - δικετόνης), δεδομένου ότι η χρησιμοποιούμενη δικετόνη είναι δυνατό να δράσει ως ήπιο αναγωγικό, ελαττώνοντας την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου, ενώ απ' την άλλη το οξυγόνο του αέρα (ή άλλο οξειδωτικό) είναι δυνατό να αυξήσει την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου. Η παραπάνω πορεία ακολουθείται στη σύνθεση του [Δις(2,4 πεντανοδιονάτο)οξοβαναδίου(IV)].

##### 5. Αντίδραση μιας β - δικετόνης με ένα μέταλλο.

Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει σύνθεση σ' ένα άνυδρο αδρανές μέσο και χρησιμοποιείται για την παρασκευή παραγώνων αλκαλίων, αλκαλικών γαιών, χαλκού (παρουσία αέρα) αργιλίου (ως αμάλαμα) και μολύβδου. Αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη λήψη: (α) Ενώσεων πολύ δραστικών μετάλλων (β) άνυδρων ενώσεων ή (γ) ενώσεων μετάλλων σε χαμηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις.

##### 6. Σύνθετες μέθοδοι.

Ορισμένες απ' τις αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή μεταλλοπαραγώνων των β - δικετονών δεν είναι δυνατό να ταξινομηθούν σε καμία απ' τις παραπάνω γενικές κατηγορίες. Παράγωγα μετάλλων σε χαμηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις παρασκευάζονται με αναγωγή ουσιών που απαντούν σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις, π.χ. ακετυλοακετονάτο ουράνιο(IV) με αναγωγή της ένωσης του ουρανίου(V) από υδρόθειο, ακετυλοακετονάτο μαγγάνιο(III) με αναγωγή του χλωριούχου μαγγανίου(IV) από ακετυλακετόνη. Παράγωγα μετάλλων σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις λαμβάνονται με οξείδωση παρουσία περίσσειας β - δικετόνης, π.χ. ακετυλακετονάτο κοβάλτιο(III) με οξείδωση του κοβαλτίου(II), ακετυλακετονάτο μαγγάνιο(III), με οξείδωση του μαγγανίου(II). Παράγωγα

μετάλλων σε ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις, προκύπτουν με αντίδραση μεταξύ μιας χαμηλής και μιας υψηλής οξειδωτικής βαθμίδας παρουσία μιας β - δικετόνης, π.χ. ακετυλακετονάτο μαγγάνιο(III) με οξείδωση του ιόντος μαγγανίου(II) από υπερμαγγανικά.

### Καθαρισμός μεταλλοπαραγώγων των β - δικετονών

Παρά την προσοχή και τη σχολαστικότητα κατά τη σύνθεση των μεταλλο-παραγώγων, μπορεί ακόμα να απαιτείται καθαρισμός τους από τυχόν προσμίξεις. Απόσταξη, εξάχνωση και κρυστάλλωση (ιδιαίτερα η τελευταία) είναι οι μέθοδοι που ενδείκνυνται για το σκοπό αυτό. Λαμβάνοντας υπόψη τις διαθέσιμες τεχνικές, προξενεί κατάπληξη το γεγονός ότι υπάρχουν τόσο λίγες πληροφορίες για τα σημεία ζέσεως, την ευαισθησία στη θερμοκρασία και τις διαλυτότητες των χηλικών συμπλόκων μετάλλων-β - δικετονών. Οι παρακάτω πληροφορίες αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Τα μοριακά βάρη του ακετυλακετονικού βηρυλλίου και αργιλίου υπολογίστηκαν με μετρήσεις της πυκνότητας των ατμών τους. Τα σημεία ζέσεως των ακετυλακετονικών μετάλλων δίνονται παρακάτω: Be(II), 270°, Al(III), 314 με 315° (αποσύνθ.), Th(IV), 260 με 270° (8 με 10 mm.), Cr(III), περίπου 340° και Ni(II), 220 με 235° (11 mm.). Η ένωση της ακετυλακετόνης με βανάδιο(III) σε μικρές ποσότητες αποσπάει χωρίς αποσύνθεση. Τα δεδομένα σχετικά με τη συμπεριφορά των ακετυλακετονικών ενώσεων ως προς την εξάχνωση είναι τα παρακάτω: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Au<sup>+</sup>, σημαντική τάση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου, Zn(II), μερική εξάχνωση στους 124°, Sc(III), εξαχνώνεται εύκολα, Al(III), καθαρίζεται με εξάχνωση, Ga(III), 140° (10 mm), In(III), 260 με 280°, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Tl<sup>+</sup>, 170°, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Tl<sup>+</sup> και (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Tl<sup>+</sup>, εξαχνώνονται στον αέρα κατά τη θέρμανση, Hf(IV), 82° (0.001 mm.), Th(IV), 160° (8 με 10 mm.), καθαρίζεται με εξάχνωση, Co(II), εξαχνώνεται χωρίς τήξη, Rh(III), 240° (1.0 mm.) και Ir(III), 260° (1.0 mm.).

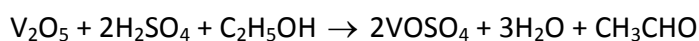
Οι διαλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται συνήθως για τη διάλυση των ακετυλακετονικών ενώσεων των μετάλλων είναι το βενζόλιο, η αιθανόλη, χλωροφόρμιο, τετραχλωράνθρακας, διθειάνθρακας και πετρελαϊκός αιθέρας. Επειδή η διαλυτότητα του προϊόντος στον πετρελαϊκό αιθέρα είναι πολύ μικρότερη απ' ό τι στο βενζόλιο, ο πρώτος προστίθεται συχνά σε κορεσμένα διαλύματα του δευτέρου για να επηρεάσει τη κρυστάλλωση. Οι Hatch και Sutherland παρέχουν δεδομένα για τη διαλυτότητα του ακετυλοακετονικού νατρίου, καλίου, μαγνησίου, βηρυλλίου και αργιλίου σε βενζόλιο, κυκλοεξάνιο και η-εξάνιο από τους 0° ως τους 100°. Άλλες μετρήσεις διαλυτότητας είναι οι ακόλουθες: ακετυλακετονάτο χαλκός(II), 0.00338 mol/l σε βενζόλιο στους 25°, ακετυλακετονάτο ζirkόνιο, 200,34,47 και 56 g/l σε απόλυτη αιθανόλη, διθειάνθρακα, τετραχλωράνθρακα και ακετυλακετόνη αντίστοιχα στους 25°

**VO(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [Δις(2,4-πεντανοδιονάτο)οξοβανάδιο(IV)].**

Η παραπάνω ένωση του οξοβαναδίου παρασκευάζεται με απ' ευθείας αντίδραση της ακετυλακετόνης (2,4-πεντανοδιόνη), είτε με ένυδρο οξείδιο του βαναδίου(IV) ή με υδατικό διάλυμα άλατος του οξοβαναδίου(IV). Η πορεία Α αποτελεί εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου παρασκευής της επιθυμητής ένωσης του οξοβαναδίου. Τα δεδομένα ότι η ακετυλακετόνη μπορεί να ανάγει το οξείδιο του βαναδίου(V) σε οξείδιο του βαναδίου(IV), να αντιδράσει ως οξύ με το τελευταίο για να δώσει το επιθυμητό προϊόν και να δράσει ως διαλύτης γι' αυτό, συνδυάζονται στην πορεία Β για να δώσουν μια σύνθεση βασισμένη απ' ευθείας στις άμεσα διαθέσιμες πρώτες ύλες.

**Πορεία Α**

Παρασκευή από οξείδιο του βαναδίου(V) μέσω προηγούμενης αναγωγής σε ιόν του οξοβαναδίου(IV)



Σε ποτήρι ζέσεως του ενός λίτρου προστίθενται διαδοχικά 20 g καθαρού πεντοξειδίου του βαναδίου, 50 ml απεσταγμένου νερού, 35 ml θειϊκού οξέος 96% κ.β. και 100 ml αιθανόλης. Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού σε ηλεκτρικό μάτι ή ατμίζον υδρόλουτρο με σύγχρονη ανάδευση. Καθώς η αντίδραση προχωρεί, ο αρχικός πολτός του V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> σκουραίνει, μετατρέπεται σε ανοιχτό πράσινο και τελικά μεταβάλλεται σε σκούρο μπλε. Η διάλυση του V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και η αναγωγή του σε βανάδιο(IV) ολοκληρώνονται σε 30 λεπτά. Το διάλυμα διηθείται και το διήθημα επανέρχεται στο ποτήρι ζέσεως του 1 l. Κατόπιν, 50 ml προσφάτως αποσταχθείσης ακετυλακετόνης (περίπου 0,49 mol) προστίθενται και το διάλυμα καθίσταται ουδέτερο με προσθήκη διαλύματος 80 g άνυδρου Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε 500 ml απεσταγμένου νερού.

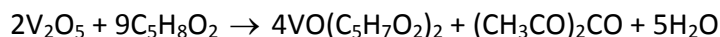
Το διάλυμα του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> προστίθεται αργά υπό συνεχή ανάδευση για να αποφευχθεί τυχόν υπερβολικός αφρισμός. Η αντίδραση παρακολουθείται ικανοποιητικά με πεχάμετρο. Η καταβύθιση ξεκινά σε pH=3.5 και ολοκληρώνεται σε pH=5.5. Στο τελικό σημείο, η προσθήκη επιπλέον διαλύματος Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> δεν προκαλεί αφρισμό. Το καταβυθιζόμενο προϊόν απομονώνεται με διήθηση σε χωνί Büchner και ξηραίνεται με διέλευση ρεύματος αέρα μέσα απ' τον διηθητικό ηθμό. Η απόδοση της ακάθαρτης ένωσης του οξοβαναδίου κυμαίνεται σε 48 με 53 g (75 με 83% ως προς το V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> που χρησιμοποιήθηκε). Το προϊόν ανακρυσταλλώνεται από CHCl<sub>3</sub>.

Στοιχειακή ανάλυση για το VO(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: C, 45.28, H, 5.28, V, 19.25.

Στοιχειακή ανάλυση για το προϊόν που λαμβάνεται με την παραπάνω πορεία: C, 45.1, H, 5.37, V, 19.2.

### Πορεία Β

#### Απ' ευθείας Παρασκευή από πεντοξείδιο του βαναδίου



5 g  $V_2O_5$  (περίπου 0,03 mol)\* τοποθετούνται σε εσμυρισμένη σφαιρική φιάλη των 200 ml η οποία προσαρμόζεται σε κάθετο ψυκτήρα. Προστίθενται 100 ml ακετυλακετόνης (περίπου 0.98 mol)\*\* και το μίγμα αποστάζει με αντιρροή (reflux) ήπια για 24 ώρες. Το αιώρημα διηθείται εν θερμώ,\*\*\* και το διήθημα ψύχεται. Περίπου 5 g του προϊόντος αποχωρίζονται ως μικροσκοπικοί μπλε κρύσταλλοι. Η εναπομείνασα ακετυλακετόνη απομακρύνεται με εξάτμιση σε ρεύμα αέρος. Το στερεό προϊόν εκπλένεται με ακετόνη και διαιθυλαιθέρα και ξηραίνεται στους 110°C. Η απόδοση είναι 10 g (68%). Στοιχειακή ανάλυση για το  $VO(C_5H_7O_2)_2$ : C, 45.28, H, 5.28, V, 19.25. Στοιχειακή ανάλυση για το προϊόν που λαμβάνεται κατά την παραπάνω πορεία: C, 45.09, H, 5.33, V, 19.32. Με ανακρυστάλλωση από ακετόνη ή ακετυλακετόνη λαμβάνεται αναλυτικώς καθαρό προϊόν, με ποσοστό ανάκτησης 50 με 80%.

\* Η αντίδραση προφανώς προχωρά χωρίς δυσκολία με οποιαδήποτε ποσότητα  $V_2O_5$ , εφόσον χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη αναλογία για τα αντιδρώντα ( $V_2O_5/C_5H_8O_2=2/9$ ). Μεγαλύτερη ποσότητα  $V_2O_5$  δίνει μεγαλύτερους κρυστάλλους ή συσσωματώματα κρυστάλλων λόγω υπέρβασης της διαλυτότητας του προϊόντος. Πεντοξείδιο του βαναδίου που παρασκευάζεται με αποσύνθεση καθαρού μεταβαναδικού αμμωνίου στους 250° δίνει υψηλότερες αποδόσεις προϊόντος, αλλά όχι καθαρότερο προϊόν.

\*\* Αν το υλικό είναι έγχρωμο, απαιτείται απόσταξη πριν την χρησιμοποίησή του.

\*\*\*Υπάρχει περίπτωση σχηματισμού πυκνόμενου υλικού που μπορεί να φράξει τους πόρους του ηθμού. Η προσθήκη μικρής ποσότητας ακετόνης πριν την διήθηση εξαλείφει αυτή τη δυσκολία. Η φύση του οξειδωμένου οργανικού προϊόντος είναι ακαθόριστη και παριστάνεται στην εξίσωση της χημικής αντίδρασης ως  $(CH_3CO)_2CO$ .

### Ιδιότητες

Το [Δις(2,4 πεντανοδιονάτο)οξοβανάδιο(IV)] είναι μπλε προς γαλαζοπράσινο και κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με δείκτες διάθλασης α, 1.520, β, 1.676, γ, 1.739. Αρχικά θεωρήθηκε ότι η ένωση είναι μονοένυδρη, αλλά τώρα γνωρίζουμε ότι είναι άνυδρη. Σχηματίζει ενώσεις προσθήκης με πυριδίνη, μεθυλαμίνη και άλλες αμίνες. Αποσυντίθεται σε



υψηλές θερμοκρασίες και δεν έχει καθορισμένο σημείο τήξεως. Διαλύεται σε αιθανόλη, βενζόλιο, χλωροφόρμιο και ακετυλακετόνη, αλλά είναι μέτρια διαλυτή σε ακετόνη και διαιθυλαιθέρα.

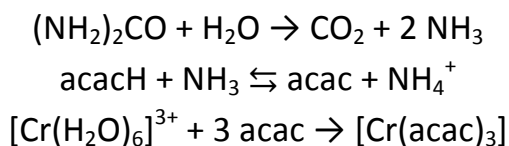
### **[Cr(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] τρις(2,4-πεντανοδιονατο)χρώμιο(III)**

Η παραπάνω ένωση του χρωμίου(III) παρασκευάζεται με απευθείας αντίδραση της ακετυλακετόνης με κάποιο άλας του Cr(III) (στη συγκεκριμένη περίπτωση CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O). Το πρόβλημα που παρουσιάζει το σύστημα είναι ότι οι αντιδράσεις αντικατάστασης των υποκαταστατών γύρω από το Cr(III) είναι αργές και η χρήση κάποιας ισχυρής βάσης για την απομάκρυνση του πρωτονίου από την acacH μπορεί να οδηγήσει στην καταβύθιση οξειδίων του χρωμίου σύμφωνα με την αντίδραση:



Για την αποφυγή του προβλήματος χρησιμοποιείται η ουρία, η οποία όταν θερμαίνεται υδρολύεται αργά και παράγει αμμωνία, η οποία είναι υπεύθυνη για την απομάκρυνση του όξινου πρωτονίου της acacH.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



### **Πορεία**

Σε μια φιάλη κωνική φιάλη των 20 mL που περιέχει μια μαγνητική ράβδο, τοποθετείστε 6.0 mL απεσταγμένο νερό (με ογκομετρικό κύλινδρο) και 390 mg (1.47 mmol) χλωρίδιο του εξαϋδατο χρωμίου(III) και καλύψτε με ύαλο ωρολογίου. Όταν διαλυθεί το σύμπλοκο του χρωμίου, προσθέστε 1.50 g (24.9 mmol) ουρίας και 1.2 mL (11.5 mmol) ακετυλακετόνης (με αυτόματη πιπέτα). Χρησιμοποιείτε μια μεγάλη περίσσεια της acacH, καθώς αυτό βοηθά στην συμπλήρωση της αντίδρασης.

**ΣΗΜΕΙΩΣΗ:** Η εργασία με την acacH πρέπει να γίνει στον απαγωγό.

Τοποθετείτε την κωνική φιάλη σε ένα μεγαλύτερο ποτήρι με βραστό νερό το οποίο βρίσκεται επάνω σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα. Θερμαίνετε το μίγμα με ανάδευση για 1 ώρα. Καθώς η ουρία αποδεσμεύει αμμωνία και το διάλυμα γίνεται βασικό, βαθυκόκκινοι κρύσταλλοι αρχίζουν να σχηματίζονται. Εμφανίζονται σαν μια κρουστά στην επιφάνεια του μίγματος της αντίδρασης.

Αφήστε τη φιάλη της αντίδρασης να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Συλλέξτε το κρυσταλλικό προϊόν με διήθηση υπό κενό χρησιμοποιώντας έναν ηθμό Gooch. Ξεπλένετε τους κρυστάλλους τρεις φορές με 0.5 mL ψυχρό απεσταγμένο νερό. Ξηραίνετε το προϊόν σε μια

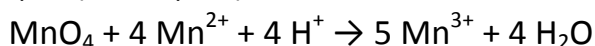
κάψα πορσελάνης ή σε διηθητικό χαρτί και υπολογίζουμε την επί τοις % απόδοση. Μετράτε το σημείο τήξεως του προϊόντος.

Χαρακτηρισμός του προϊόντος

Καταγράψτε το φάσμα υπέρυθρου του προϊόντος και της καθαρής 2,4 -πεντανοδιόνης είτε σε μορφή εναιωρήματος με Nujol είτε σε δισκία KBr. Υπολογίστε την μαγνητική ροπή του προϊόντος και συγκρίνετε την με το σύμπλοκο του μαγγανίου που συντίθεται παρακάτω.

### **[Mn(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] τρις(2,4-πεντανοδιονατο)μαγγάνιο(III)**

Το πιο κοινό πρόβλημα στη συνθετική χημεία του Mn(III) είναι ότι δεν υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμα άλατά του. Έτσι, οι συνθετικοί χημικοί για να απομονώσουν ενώσεις του τρισθενούς μαγγανίου είτε οξειδώνουν άλατα του Mn(II) όπως το MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O και το Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, ή ανάγουν το υπερμαγγανικό ανιόν, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Στην παρούσα σύνθεση χρησιμοποιούνται και τα δύο αντιδραστήρια σύμφωνα με την αντίδραση:



Το Mn(III) δεν είναι σταθερό σε διάλυμα, αλλά συμπλοκοποιείται αμέσως μετά τον σχηματισμό του.

#### **Πορεία**

Προσθέστε 300 mg του τετραϋδατο χλωριδίου του μαγγανίου(II) (1.5 mmol) και 780 mg (5.7 mmol) του τριϋδατο οξεικού νατρίου σε μια κωνική φιάλη των 20 mL εφοδιασμένη με μια μαγνητική ράβδο. Τοποθετείστε τη φιάλη πάνω στο θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα, προσθέστε 12 mL νερούς (με ογκομετρικό κύλινδρο) και αναδεύσετε το μίγμα για να διαλυθούν τα στερεά. Όταν διαλυθούν πλήρως, χρησιμοποιώντας μια πιπέτα προσθέτετε 1.20 mL (11.52 mmol) ακετυλακετόνης.

Ξεχωριστά, σ' ένα ποτήρι των 10 mL, παρασκευάστε ένα διάλυμα από 60 mg (0.38 mmol) υπερμαγγανικού καλίου σε 3 mL νερού. Προσθέστε αυτό το διάλυμα σταγόνα - σταγόνα (με πιπέτα Pasteur), με ανάδευση στο μίγμα της αντίδρασης. Μετά ανάδευση για 5 min, προσθέστε ένα δεύτερο τμήμα από τα 780 mg (5.7 mmol) του τριϋδατο οξεικού νατρίου διαλυμένου σε 3 mL ύδατος σταγόνα - σταγόνα με πιπέτα Pasteur.

**ΣΗΜΕΙΩΣΗ:** Βεβαιωθείτε ότι όλο το υπερμαγγανικό προστίθεται. Αφού συμπληρωθεί η προσθήκη απομακρύνετε 1 mL από το μίγμα της αντίδρασης χρησιμοποιώντας την ίδια πιπέτα, ξεπλύνετε το ποτήρι με το υπερμαγγανικό, και επιστρέψτε το στη φιάλη της αντίδρασης.

Θερμαίνετε το μίγμα έως τη θερμοκρασία βρασμού στο θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα για 10 λεπτά. Αφήνετε το μίγμα να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου.

Συλλέγετε το ίζημα χρώματος καφέ με διήθηση υπό κενό με τον ηθμό Gooch, και το πλένετε με 3 mL νερό. Μετά την ξήρανση σε κάψα πορσελάνης ή σε διηθητικό χαρτί, το προϊόν

είναι κατάλληλο για χαρακτηρισμό χωρίς επί πλέον καθαρισμό. Υπολογίστε την επί τοις % απόδοση και μετρείστε το σημείο τήξεως. Εάν επιθυμείτε, ανακρυστάλλωση μπορεί να επιτευχθεί διαλύοντας το στερεό στη ελάχιστη ποσότητα θερμού τολουολίου (στον απαγωγό), και διηθώντας, εάν είναι αναγκαίο, χρησιμοποιώντας έναν ηθμό πιπέτας Pasteur. Το στερεό καθιζάνει ψύχοντας το διάλυμα του τολουολίου σε θερμοκρασία δωματίου και προσθέτοντας 1.5 mL πετρελαϊκό αιθέρα.

Χαρακτηρισμός του προϊόντος

Καταγράψτε το φάσμα υπέρυθρου του προϊόντος και της καθαρής 2,4 πεντανοδιόνης είτε σαν εναιώρημα στο Nujol είτε σε δισκία KBr. Υπολογίστε τη μαγνητική ροπή του συμπλόκου και συγκρίνετε αυτό με το σύμπλοκο του χρωμίου που συντέθηκε στο παραπάνω.

### **[Al(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] τρις(2,4-πεντανοδιονατο)αργίλιο**

Η σύνθεση του παρόντος τρις(ακετυλακετονάτο) συμπλόκου δεν παρουσιάζει τα προβλήματα που συναντήσατε στις παραπάνω συνθέσεις. Χρησιμοποιώντας την εμπειρία σας, σχεδιάστε τη σύνθεση του [Al(acac)<sub>3</sub>] ξεκινώντας από 1 gr Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O. Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε οποιαδήποτε κοινή βάση για την εξουδετέρωση του όξινου πρωτονίου της acacH είναι διαθέσιμη στο εργαστήριο.

### **Ιδιότητες**

Τα τρις(2,4-πεντανοδιονάτο) σύμπλοκα που παρασκευάσατε είναι ιδιαίτερα σταθερές ενώσεις. Διαλύονται στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, πολικούς και μη πολικούς. Λόγω της σταθερότητάς τους, εξαχνώνονται και μπορούν να καθαριστούν και έτσι. Δεν σχηματίζουν ενώσεις προσθήκης αλλά η σταθερότητά τους επιτρέπει να γίνουν αντιδράσεις αντικατάστασης στον α-άνθρακα της β-δικετόνης.

### **Υπολογισμός απόδοσης**

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ή σύνθεσης είναι η ποσότητα, συνήθως μάζα, του προϊόντος που θα παίρναμε αν τα αντιδρώντα μετατρέπονταν πλήρως σε προϊόντα χωρίς να έχουμε απώλειες κατά την απομόνωση. ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ είναι η ποσότητα, συνήθως μάζα του προϊόντος που παίρνουμε πειραματικά.

Συνήθως η απόδοση εκφράζεται σαν: %ΑΠΟΔΟΣΗ = [(ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ)/(ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ)]x100. Η απόδοση υπολογίζεται με ένωση αναφοράς (με βάση) το αντιδρών σώμα που δεν βρίσκεται σε περίσσεια.

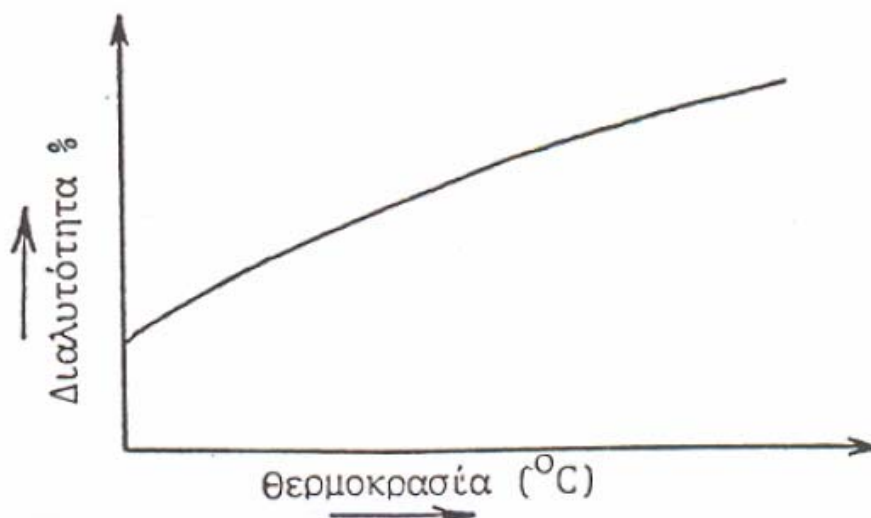
### ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

Η ανακρυστάλλωση είναι η πιο κοινή μέθοδος καθαρισμού στερεών ουσιών.

1. Μετά την παρασκευή κάθε ένωσης ακολουθεί ανακρυστάλλωση γιατί οι ενώσεις έχουν προσμίξεις, είτε αντιδρώντων, είτε από παράπλευρες αντιδράσεις. Ανακρυστάλλωση είναι ο καθαρισμός της ουσίας (Συνηθισμένη μέθοδος καθαρισμού στερεής ομοιοπολικής ουσίας).

2. Αρχή που στηρίζεται η ανακρυστάλλωση.

Η διάλυση μιας στερεής ένωσης σ' ένα διαλύτη εξαρτάται από τη χημική δομή διαλύτη και διαλυμένης ουσίας. Εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων η διαλυτότητα σ' ένα συγκεκριμένο διαλύτη αυξάνει σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας (βλ. σχήμα). Ένα διάλυμα λέγεται κορεσμένο όταν σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία δε μπορεί να διαλύσει επιπλέον ποσότητα της προς διάλυση ουσίας. Σ' αυτό το σημείο, η στερεή ένωση και το διάλυμα βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας, με αποτέλεσμα κάθε ελάττωση της θερμοκρασίας να έχει σαν συνέπεια την αποβολή στερεού υπό μορφή κρυστάλλων, έτσι ώστε να διατηρηθούν οι νέες συνθήκες ισορροπίας στη χαμηλότερη θερμοκρασία. Αυτό το φαινόμενο είναι μεγάλης σημασίας, διότι επιτρέπει τον καθαρισμό στερεών ενώσεων με ανακρυστάλλωση.



Ένας διαλύτης είναι κατάλληλος για ανακρυστάλλωση όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση της «ευθείας».

Δηλαδή αρχή της ανακρυστάλλωσης είναι η διαφορά της διαλυτότητας που παρατηρείται σε διαφορες θερμοκρασίες. Η ανακρυστάλλωση είναι η πιο απλή αλλά ταυτόχρονα και η πιο αποτελεσματική μέθοδος καθαρισμού στερεών οργανικών ενώσεων. Εάν μια στερεή ένωση διαλύεται εύκολα και σχεδόν σ' όλες τις θερμοκρασίες σ' ένα συγκεκριμένο διαλύτη, τότε η ένωση δεν μπορεί ν' αποβληθεί καθαρή με την ψύξη. Εάν η ένωση είναι αδιάλυτη σ' όλες τις θερμοκρασίες, τότε ο καθαρισμός της είναι ανέφικτος με τον

συγκεκριμένο διαλύτη. Η μόνη επιθυμητή κατάσταση είναι να υπάρχει μεγάλη διαφορά διαλυτότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η κρυστάλλωση συνεπάγεται ανάπτυξη κρυσταλλικού πλέγματος με απόθεση ομοίων κρυστάλλων με τάξη και συμμετρία. Είναι προφανές ότι πρόκειται για μια πορεία που εμφανίζει εκλεκτικότητα.

### 3. Συνθήκες που πρέπει να εκπληρώνονται για την ανακρυστάλλωση.

α. Η προς καθαρισμό ουσία δεν πρέπει να αντιδρά με τον διαλύτη.

β. Οι προσμίξεις ή πρέπει να είναι αδιάλυτες στον διαλύτη ή να είναι διαλυτές στον ψυχρό διαλύτη.

### 4. Εκλογή του διαλύτη.

Πολικές ενώσεις διαλύονται σε πολικούς διαλύτες. Μη πολικές ενώσεις διαλύονται σε μη πολικούς διαλύτες.

#### Συνήθεις διαλύτες ανακρυστάλλωσης

$H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_3CH_2OH$ , ακετόνη,  $CH_3CN$ ,  $CH_3COOCH_2CH_3$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $C_6H_{14}$ .

Πολλές φορές χρησιμοποιούνται και μίγματα διαλύτη.

### 5. Διαδικασία της ανακρυστάλλωσης.

α. Η διάλυση της ουσίας

i) Κατάλληλη θερμοκρασία του διαλύτη

Κατ' αρχήν την κατάλληλη θερμοκρασία που θα γίνει η διάλυση της ουσίας. Η θερμοκρασία αυτή θα πρέπει να είναι μικρότερη από το σημείο τήξεως της ακάθαρτης ουσίας γιατί αν η ουσία τακεί πριν διαλυθεί τότε ελατώνεται η απόδοση της ανακρυστάλλωσης. Αν η ένωση διασπάται φροντίζουμε να τη διαλύσουμε σε όχι υψηλή θερμοκρασία (ακραία περίπτωση στην θερμοκρασία περιβαλλοντος) οπότε δημιουργούμε την απαραίτητη πτώση θερμοκρασίας με ψύξη στους  $-20^{\circ}C$ . Φυσικά προσέχουμε να μην στερεοποιηθεί ο διαλύτης.

ii) Διαδικασία διάλυσης

Τοποθετούμε την προς ανακρυστάλλωση ουσία σε κωνική φιάλη και σιγά σιγά προσθέτουμε μικρούς όγκους διαλύτη υπο συνεχή ανάδευση εν θερμώ (συνήθως η θερμοκρασία είναι κοντά στο σημείο ζέσεως του διαλύτη) μέχρις ότου όλη η ποσότητα της ουσίας διαλυθεί. Μεταξύ δύο διαδοχικών προσθηκών του διαλύτη πρέπει να μεσολαβεί χρονικό διάστημα στο οποίο αναδεύουμε συνεχώς για να επιτύχουμε μεγαλύτερη διάλυση στον ελάχιστο όγκο του διαλύτη. Αν μια μικρή ποσότητα της ουσίας δεν έχει διαλυθεί σημαίνει ότι είναι προσμίξεις και δεν πρέπει να επιμένουμε να τη διαλύσουμε προσθέτοντας και άλλες ποσότητες διαλύτη.

β. Διήθηση του θερμού διαλύματος.

Αν δεν υπάρχουν αδιάλυτες προσμίξεις τότε αυτό παραλείπεται. Αν υπάρχει έστω και ένα απλό θόλωμα τότε το θερμό, κορεσμένο, διάλυμα διηθείται σε γυάλινο χωνί με πτυχωτό ηθμό.

Μαζεύουμε το θερμό διάλυμα σε ποτήρι ζέσεως ή κρυσταλλωτήριο. Κατά τη διάρκεια της διήθησης υπάρχει μεγάλος κίνδυνος να αρχίσει να κρυσταλλώνεται η ουσία πάνω στον

ηθμό ή στην άκρη του γυάλινου χωνιού, γι' αυτό: i) κατά την διάρκεια της διήθησης το διάλυμα θα πρέπει να διατηρείται θερμό, ii) θα πρέπει ο ηθμός και το χωνί να έχουν θερμανθεί αμέσως πριν τη διήθηση σ' ένα πυριαντήριο σε θερμοκρασία μεγαλύτερη απ' αυτήν του θερμού διαλύτη, iii) όλη η διαδικασία να γίνεται όσο πιο γρήγορα.

γ. Ψύξη του διαλύματος. Κρυστάλλωση.

Το θερμό διάλυμα αφήνεται να επανέρθει σε Θ.Π. με περιοδική ανάδευση, αν απαιτείται χαμηλότερη θερμοκρασία π.χ. 0°C τοποθετούμε πάγο έξω από το ποτήρι ζέσεως. Αν κατά την ψύξη δεν δημιουργηθούν κρύσταλλοι, αυτό οφείλεται στο ότι έχουμε ένα πολύ αραιό διάλυμα οπότε το συμπυκνώνουμε, ή στο ότι έχουμε ένα υπέρκορο διάλυμα οπότε τρίβουμε με γυάλινη ράβδο τα τοιχώματα του δοχείου.

Η καθαρότητα των κρυστάλλων είναι καλύτερη όταν οι κρύσταλλοι έχουν μέγεθος διαμέτρου ~2mm. Οι μικροί κρύσταλλοι απορροφούν στην επιφάνειά τους εύκολα προσμίξεις και οι μεγάλοι κρύσταλλοι περιέχουν διαλύτη και δημιουργούνται κατά την αργή κρυστάλλωση.

δ. Διήθηση υπό κενό.

ε. Ξήρανση.

στ. Απόδοση της ανακρυστάλλωσης (βλέπε Άσκηση 1η).