



کنترل ترکیبات پروکسید شدنی

و در دسترس آن در باره امکان تشکیل پروکسید در الکلها چیزی گفته نشده است. علاوه بر این، هنگام گفتگو با همکاران و بازدید کنندگان از آزمایشگاهمان درباره نخستین واقعه ای که در اینجا شرح داده شد، واکنشهای عمومی، تعجب و ناباوری بود: تعجب از اینکه ۲- پروپانول ممکن است حاوی پروکسید باشد و ناباوری از اینکه انفجار ناشی از پروکسید باشد نه از «خطای آزمایش کننده». تا مدتی ما هم تردید داشتیم، زیرا نمی توانستیم از ۲- پروپانول نمونه ای در آزمایشگاهمان بیابیم که با آزمایش پروکسید پاسخ مثبت بدهد. آن گاه، صرفاً به طور اتفاقی از آزمایشگاه شیمی یک دبیرستان نمونه ای از ۲- پروپانول در یک بطری که یک چهارم آن پر بود یافتیم که تصوری شد دست کم ۱۵ سال قدمت داشته باشد. این نمونه در آزمایش برای سطح پایینی از پروکسید به روشنی پاسخ مثبت داد. چنین مشاهده ای ما را به اجرای بازدیدی گسترده از الکلها و مواد دیگر موجود در آزمایشگاهمان راهنمایی کرد. این گزارش نتایج کار و نتیجه گیریهای ما را شرح می دهد.

بحث

درباره ترکیبات پروکسید شدنی در آزمایشگاه مرجع استاندارد نوشته های جکسون^۱، مک کورمک^۲، راندسوت^۳، سملتز^۴ و ویله است. این کار ممتاز در کتابها و کتابهای راهنمایی که با مواد خطرناک سروکار دارند به طور مبسوط گفته شده است و مبنای عمده کارهای آزمایشگاهی ما درباره ترکیبات پروکسید شدنی را تشکیل می دهد. این نویسندگان شش طبقه ترکیبات آلی پروکسید شدنی را فهرست کرده اند: (۱) اترها، استالها؛ (۲) اولفینها با هیدروژن آلیلی، کلرو و فلوئورو اولفینها، ترپنها و تراهایدرو نفتالن؛ (۳) دی آنها، وینیل استیلنها؛ (۴) آلدهیدها؛ (۵) اوره ها، آمیدها، لاکتامها؛ (۶) ترکیبات وینیلی شامل وینیل هالیدها، آکریلاتها، متا کریلاتها، وینیل استرها. ما معتقدیم که نتایج مشروحه زیر همراه با واقعه ای که در مقدمه حکایت شد، ایجاب می کند که طبقات ترکیبات آلی مذکور گسترش یابد، به طوری که شامل الکلها نوع اول و دوم، کتونها و گروه بزرگتری از آلکانها با هیدروژنهای بنزیلی نیز بشوند.

مواد شیمیایی فهرست شده در جدول زیر از نظر وجود پروکسید با محلول آبی پتاسیم یدید و با استفاده از نوارهای تجارتي آزمایش

اخیراً گزارشی دریافت داشتیم که در آزمایشگاه شیمی یک دبیرستان، در حالی که دانش آموزی مشغول اجرای آزمایشی بوده، انفجاری رخ داده است. آزمایش از یک کتاب راهنمای آزمایشگاه شیمی آلی گرفته شده بود. ظاهراً دانش آموز مشغول تقطیر ساده ۲- پروپانول (ایزوپروپیل الکل) با چراغ بونزن، به عنوان منبع گرما بوده که انفجار مهیبی رخ داده و دستگاه تقطیر را شکسته است و قطعات شیشه و توری سیمی پرتاب شده چندین دانش آموز را زخمی کرده است. مربی آزمایشگاه انفجار را به ترکیبات پروکسیدی موجود در ۲- پروپانول نسبت می داد. در واقع ۲- پروپانول از چندسال پیش به عنوان جانشین احتمالاً بی خطرتری برای کربن تتراکلرید که به برخی از کتابهای راهنمای آزمایشگاهی وارد شده است، زیرا پیش از آنکه جامعه شیمی از خواص سمی کربن تتراکلرید آگاه شود، این مایع به علت اشتعال ناپذیر بودنش، معمولاً در آزمایشهای تقطیر مقدماتی مورد استفاده قرار می گرفت. ۲- پروپانول این حسن را دارد که از سایر الکلها و آلکانهای با وزن مولکولی پایین تا حدودی کمتر اشتعال پذیر است و سمیت نسبتاً کمی نیز دارد. این ماده جزء اصلی بسیاری از مواد الکل دار مالیدنی است و تصور می رود وقتی روی پوست مالیده شود، سمیت ندارد. بخار آن کمی سمی است، اما به قدری آزار دهنده است که انسان پیش از آنکه آسیبی ببیند، از آن فاصله می گیرد. وقتی که خورده می شود سمیت آن از متانول کمتر است. با وجود این، در منابع خبری گزارشی از یک انفجار وجود دارد که به تقطیر ۲- پروپانول مربوط بوده است. مایعی که تقطیر می شده یک ماده فیلم روب بوده که در ظرف حلبی نسبتاً پری به مدت ۴ سال نگهداری می شده و حاوی ۵۵ درصد ۲- بوتانول بوده است. تجزیه این ماده وجود پروکسید را نشان داد. بعد مفسری نظر داد که تشکیل پروکسید در ۲- پروپانول می باید با اکسایش فوتوشیمیایی به کمک ۲- بوتانول که خود یک حساس کننده نوری است انجام شده باشد. اگرچه این نظر ممکن است در کل درست باشد، اما در این مورد خاص کدر بودن نسبی ظرفهای حلبی در برابر اکثر طول موجهای نور، نادیده گرفته می شود. پس از چندی گزارش شد هنگام تقطیر نمونه هایی از ۲- بوتانول، انفجارهایی رخ داده است و بعداً معلوم شد ۲- بوتانول حاوی پروکسید بوده است. این وقایع جدا از هم درباره انفجارهای ناشی از تقطیر الکلها ساده در نامه هایی به سردبیر این یا آن مجله علمی به درستی گزارش می شدند، اما ظاهراً در دانش عادی شیمی دانهای آزمایشگاهی سهمی ندارند. در هیچ یک از کتابها یا کتابهای راهنمای ایمنی در آزمایشگاه که در ایالات متحده منتشر شده

1. Jackson

2. McCormack

3. Rondesvedt

4. Smeltz

5. Viele

پروکسید آزمایش شدند. در ابتدا یکی از روش کارهای جکسون و همکارانش را دنبال کردیم. در این روش توصیه شده است عمل با محلول آبی اسیدی شده پتاسیم یدید انجام گیرد. اما، دریافتیم که این روش برای وجود مقادیر کم پروکسید از روش دیگری که اسید اضافی را حذف کرده است، کمتر حساس است. اگرچه محلول آبی پتاسیم یدید در حضور اسید با پروکسید سریعتر عمل می کند، اما معلوم شد که با محلول آبی اسیدی شده پتاسیم یدید همواره رنگ زرد پریده ای به دست می آوریم که با مقادیر ناچیز پروکسید تداخل می کند. در حقیقت دلیل اصلی ما برای استفاده از نوارهای تجارتي آزمایش پروکسید توجه به این موضوع بود که آزمایش با محلول به تنهایی ممکن است گمراه کننده باشد. با اصلاح مختصری که روی روش جکسون و همکارانش به عمل آوردیم، به توافق نزدیکی بین آزمایش با محلول و آزمایش با نوارهای آزمایش پروکسید دست یافتیم. اگرچه معلوم شد که برای تخمین مقادیر پروکسید موجود این روش آخری مفیدتر است.

مقصود اصلی ما آزمایش چندین طبقه از الکلهای و کتونها بود، زیرا آنها در طبقه بندی جکسون و همکارانش نیامده اند. با وجود این، برای مقایسه با ترکیبات پروکسید شدنی شناخته شده، چند آلکن، اتر و آلدئید را نیز آزمایش کردیم. از روی اطلاعات آمده در جدول تقریباً معلوم است که تمام طبقات الکلهای به استثنای نوع سوم بر اثر ماندن، پروکسید ایجاد می کنند. دیده می شود که الکلهای نوع اول از الکلهای نوع دوم یا آلیلی - بنزلی کندتر پروکسید ایجاد می کنند و بیشتر احتمال می رود که عاری از پروکسید باشند. با وجود این، نمونه هایی از ۳- متیل - ۱- بوتانول بودند که به میزان نسبتاً بالایی پروکسید داشتند. کتونها نیز ممکن است پروکسید ایجاد کنند، اما سطح آلودگی معمولاً به نسبت پایین است (مگر برای نمونه های خیلی قدیمی). فقط یک آلکن با هیدروژنهای بنزلی، یعنی اتیل بنزن، را آزمایش کردیم، اما نمونه های ما از این ماده حاوی پروکسید بودند. نتایج ما از الکلهای با مشاهدات قدیمیتر شارپلس^۱ سازگاری دارند.

متأسفانه ما قدمت خیلی از نمونه ها را نمی دانستیم. در آزمایشگاه ما روش معمول این است که دی اتیل اتر هنگام ورود تاریخ می خورد و نمونه هایی که تاریخ آنها گذشته است جمع آوری می شوند. اما، تاریخ گذاری روی سایر مواد شیمیایی گاه به گاه صورت می گیرد و ما دریافتیم که این تاریخ گذاری قابل اعتماد نیست. زیرا گاهی بطریقه های کوچک به عنوان بطریقه های توزیع کننده مورد استفاده قرار می گرفتند و مرتباً از بطریقه های مادر پرمی شدند. با این حال، این موضوع روشن بود که برای تعیین میزان پروکسید در مواد شیمیایی مورد آزمایش، سن آنها عامل مهمی است. موارد استثنا بنزیل الکل، ۱- و ۲- فنیل اتانول، بودند که به نظر می رسد همگی نسبتاً به سرعت پروکسید به وجود می آورند. در آن نمونه الکلهایی که معلوم می شد پروکسید تشکیل نداده اند. این امر ممکن و حتی محتمل است که نمونه های ما بیش از آن تازه بوده اند که زمان کافی برای تشکیل پروکسید داشته باشند. ما معتقدیم که با کلیه الکلهای نوع اول، نوع دوم و آلیلی - بنزلی باید چنان برخورد کنیم که گویی احتمال

1. Sharpless

دارد بماندن، پروکسید تشکیل دهند.

بعضی ملاحظاتی که از روی اطلاعات آمده در جدول مشهود نیست در زیر آورده شده است. همان طور که می توان انتظار داشت، به خاطر مسائل اقتصادی و برای سهولت کار، در انبار آزمایشگاههای آموزشی معمولاً مواد شیمیایی را به مقادیر زیاد خریداری و چندین سال نگهداری می کنند. از این رو، در انبار آزمایشگاه آموزشی برای پیدا کردن نمونه ای که به آزمایش پروکسید پاسخ مثبت بدهد هیچ مشکلی نداشتیم، اما در آزمایشگاه تحقیقاتی در بیشتر موارد نمی توانستیم از نمونه ای که برداشته بودیم پاسخ مثبت بگیریم. در آزمایشگاه آموزشی کارکنان انبار موادی را که دارای نام غیر معمول (اما صحیح) بودند، کم تر از موادی که دارای نام آیوپاک بودند، مورد استفاده قرار می دادند. برای مثال یک نمونه قدیمی از متیل - ایزوبوتیل کاربونیل دارای محتوای پروکسید ۳۰ ppm در کنار یک بطری تازه عاری از پروکسید با نام ۲- متیل - ۲- پنتانول انبار شده بود. حتی در آزمایشگاه تحقیقاتی ممکن است امور جاری ایمنی مانع استفاده از بعضی حلالها، نظیر دی اکسان شود و در نتیجه ممکن است این حلالها مدت ها باقی مانده و پروکسید در خود جمع کنند.

تخلیص موادی که به آزمایش پروکسید پاسخ مثبت داده بودند، برای تمام گروهها، به وسیله عبور از ستونی از آلومین فعال شده و در مورد مواد نامحلول در آب به وسیله شستشو با فرسولفات اسیدی شده یا با محلول آبی پتاسیم یدید طبق نظر جکسون و همکارانش، انجام شد. آزمایش مجدد مواد خالص شده از نظر پروکسید، به ویژه وقتی تخلیص با عبور از دزون آلومین انجام می شد و مواد حاوی میزان نسبتاً بالایی پروکسید بودند، اهمیت داشت. زیرا گاهی یک بار عبور برای پاک کردن تمام پروکسید کافی نبود. در بعضی موارد استفاده از محلول آبی فرسولفات اسیدی شده یا محلول آبی پتاسیم یدید نه فقط از نظر هزینه عملی تر بود، بلکه روش تخلیص سریعتر نیز بود.

نتیجه گیری

به طبقات ترکیبات پروکسید شدنی که جکسون و همکارانش فهرست کرده اند الکلهای نوع اول و دوم، الکلهای آلیلی - بنزلی، کتونها و احتمالاً آلکانهای دارای هیدروژن بنزلی را نیز باید اضافه کرد. آنچه در اینجا گفته شد در هیچ یک از نتیجه گیریها و نظریات جکسون و همکارانش خللی پدید نمی آورد و نظریات آنان را باید همچنان رعایت کرد و در صورت امکان اضافات یا اصلاحات زیر را در آن وارد کرد. نخست، ما معتقدیم که کلیه مواد شیمیایی باید توسط تولیدکننده تاریخ گذاری شوند: ترجیحاً تاریخ ساخت و دست کم در نهایت تاریخ بسته بندی گذاشته شود. چون خریدار برای دانستن قدمت ماده خریداری شده هیچ راهی ندارد، مسئولیت تاریخ گذاری باید بر عهده فروشنده باشد. اگر ماده ای به وسیله سازنده یا تولید کننده تاریخ گذاری نشده باشد، هنگام تحویل باید توسط کارکنان آزمایشگاههای تحقیقاتی یا آموزشی تاریخ گذاری شود. بعد از آن، توصیه می کنیم که کلیه مواد پروکسید شدنی به ویژه در آزمایشگاههای آموزشی که افراد نسبتاً کم تجربه با آنها سروکار دارند، نه فقط به هنگام تقطیر یا گرم کردن، بلکه بلافاصله پیش از هر گونه استفاده ای،

نتایج آزمایش پروکسید

آزمایش نوار کاکس		تعداد نمونه (الف)	ترکیب	آزمایش نوار کاکس		تعداد نمونه (الف)	ترکیب	آزمایش نوار کاکس		تعداد نمونه (الف)	ترکیب
ppm پروکسید	روژنی			ppm پروکسید	روژنی			ppm پروکسید	روژنی		
			اترها	۰	C - ۱		سیکلو پنتانول				الکها، نوع اول
۰	A - ۳		دی اتیل اتر	۳	C + ۱		سیکلو پنتانول	۰	C - ۳		اتانول
۱۰	A + ۱		دی اتیل اتر (ک)	۰	B - ۱		سیکلو هگزانون	۰	C - ۶		۱ - پروپانول (ب)
۳	A + ۱		دی بوتیل اتر	۳	B + ۲		سیکلو هگزانون	۰	C - ۳		۱ - بوتانول (ب)
۱	A + ۱		دی بنزیل اتر	۸	B + ۱		سیکلو هگزانون	۴	C + ۲		۱ - بوتانول (ب)
۰	A - ۱		تترا هیدرو فوران	۰	C - ۱		۲، ۲ - بوتان دیول	۰	C - ۱		۲ - متیل پروپانول (ب)
۱	A + ۱		تترا هیدرو فوران				الکها، نوع سوم، آللیک یا بنزلیک	۰	B - ۶		۱ - پنتانول (ب)
۲	A + ۱		تترا هیدرو فوران					۱۰	B + ۱		۳ - متیل - ۱ - بوتانول
۲۰	B + ۱		۴، ۱ - دی اکسان	۰	C - ۱		بوتیل الکل نوع سوم (ب)	۱۲	B + ۲		۳ - متیل - ۱ - بوتانول
۴۰	B + ۱		۴، ۱ - دی اکسان	۰	B - ۲		آمیل الکل نوع سوم	۱۶	B + ۱		۳ - متیل - ۱ - بوتانول
۱	B + ۱		سیکلو هگزانون اکسید	۰	B - ۱		۳ - اتیل - ۳ - پنتانول	۲۰	B + ۱		۳ - متیل - ۱ - بوتانول
			آلدیها	۳۰	B + ۱		۲ - سیکلو هگزانون - ۱ - آل (ج)	۳۰	B + ۱		۳ - متیل - ۱ - بوتانول
			استالدهید	۲۰	B + ۱		بنزیل الکل (ب)	۰	B - ۱		۲ - اتیل - ۱ - بوتانول
۳	C + ۱		ایزوبوتیر آلدهید	۳۲	B + ۱		بنزیل الکل (ب)	۰	B - ۲		۱ - هپتانول
			هپتالدهید (ب)	۱۰۰	B + ۱		بنزیل الکل (ب) (ط)	۰	B - ۱		۱ - اکتانول
			کتونها	۳۰	B + ۱		۱ - فنیل اتانول	۲۰	B + ۱		سیکلو پروپیل کر بینول
			استون (ب)				آلکانها	۱۰	B + ۱		۴ - بنتن - ۱ - آل
۰	C - ۲		۲ - بوتانون (ب)	۶	B + ۱		اتیل بنزن (ب)	۱۲	B + ۱		۲ - فنیل اتانول (ج)
۲	B + ۲		۲ - پنتانون	۸	B + ۱		اتیل بنزن (ب)	۰	C - ۱		۲ - فنیل اتانول
۲	B + ۱		۲ - پنتانون (ی)				آلکنا				۲ - متوکسی اتانول
۱۲	B + ۱		۳ - پنتانون	۱	A + ۱		۱ - بنتن	۰	C - ۴		الکها، نوع دوم
۰	B - ۱		۳ - پنتانون	۳	A + ۱		۱ - بنتن	۳	C + ۱		۲ - پروپانول (ب)
۴	B + ۱		۳ - پنتانون	۱۰	A + ۲		۱ - بنتن	۴	C + ۲		۲ - پروپانول (ب) (د)
۶	B + ۱		۴ - متیل - ۲ - پنتانون	۰	A - ۱		۱ - اکتن	۸	C + ۱		۲ - بوتانول (ب)
۱	B + ۱		پیناکولون (ب)	۳	A + ۱		۱ - اکتن	۱۲	C + ۱		۲ - بوتانول (ب) (ه)
۰	B - ۱		۲ - هپتانول	۱۰	A + ۲		سیکلو هگزانون	۰	C - ۱		۲ - پنتانول (ب)
۰	B - ۱		سیکلو پنتانون (ب)	۰	A - ۳		سیکلو هگزانون (ه)	۱	C + ۱		۲ - پنتانول (ب) (و)
۲	B + ۱		سیکلو پنتانون (ب)	۲۵	A + ۱		۱ - متیل سیکلو هگزانون	۲۰	C + ۱		۳ - متیل - ۲ - بوتانول
۴	B + ۳		سیکلو هگزانون	۱	A + ۱		۱ - متیل سیکلو هگزانون	۰	B - ۱		۲ - هگزانون
۰	B - ۲		سیکلو هگزانون	۳	A + ۱		۳ - متیل سیکلو هگزانون	۱۰	B + ۱		۲ - هگزانون
۲	B + ۲		۲ - سیکلو هگزانون - ۱ - اون	۱	A + ۱		۴ - متیل سیکلو هگزانون	۰	B - ۱		۴ - متیل - ۲ - پنتانول (ب)
۰	B - ۱		استوفنون (ب)	۰	A - ۱		(+) - لیمون	۳۰	B + ۱		۴ - متیل - ۲ - پنتانول (ب) (ه) (ز)
۰	B - ۱		استوفنون (ب)	۰	A - ۴		ایندن	۳۰	B + ۱		۴ - هپتانول (ب) (ا)
۲	B + ۱		استوفنون (ب)					۰	B - ۱		۳ و ۴ - دی متیل - ۳ - پنتانول
۳	B + ۱		پروپیوفنون					۰	B - ۱		۲ - اکتانول
۳	B + ۱							۲	B + ۱		۲ - اکتانول

(الف) تعداد بطریهائی که تک تک آزمایش شده اند.

(ب) در Linstromberg, W.W.; Baumgarten, H.E. Org. Experiments, 6th ed.; Heath: N.Y. 1983 به عنوان ناشناخته به کار رفته است.

(ج) یک ساله (د) ۱۰ ساله تخمین زده شده است، طبق تجزیه بیکر (Baker) از درجه معرف، یک چهارم بطری پر بود. (ه) خیلی قدیمی

(و) بر حسب آن متیل ایزوبوتیل کاربنول بود، از این رو کارکنان انبار آن را نادیده گرفته بودند. (ز) بر حسب دی - نرمال پروپیل کاربنول را داشت. (ح) سه ساله

(ط) بطری تاریخ ۱۹۶۸ را داشت. (ی) بطری تاریخ ۱۹۷۷ را داشت. (ک) تاریخ بطری یک ماه پیش از تاریخی بود که می بایست اجباراً جمع آوری می شد.

آزمایش شوند. نظر جکسون و همکارانش این است که کلیه مواد شیمیایی پروکسید شدنی ۱۲ ماه پس از تحویل آزمایش شوند و اگر پاسخ مثبت بود، تخلیص یا جمع آوری شوند. برای بعضی مواد شیمیایی پروکسید شدنی ۱۲ ماه ممکن است زیاد باشد. ما توصیه می‌کنیم که، به‌ویژه در انبار آزمایشگاههای آموزشی، کلیه مواد شیمیایی با نام آیوپاک خود به‌طور یکنواخت برچسب زده شوند و اگر تولیدکننده نامی برای آنها گذاشته است، اضافه شود. ماهمچنین توصیه می‌کنیم که هم آزمایشگاههای آموزشی و هم تحقیقاتی به‌عنوان یک روش ایمنی عمومی، کلیه مواد شیمیایی را در مقادیری خریداری کنند که ظرف ۱۲ ماه مصرف شوند.

سرانجام، باید خاطر نشان شود که ما آزمایش نهایی را که آزمایش مفصل رفتار الکل‌های پروکسیددار در هنگام تقطیر باشد، انجام نداده‌ایم. پس، این مشاهده که الکلها ممکن است حاوی پروکسید باشند اثبات نمی‌کند که چنین پروکسیدهایی مسبب انفجارهای در حین تقطیر بوده یا خواهند بود. به احتمال زیاد خطای آزمایشگر در این امر دخالت دارد. به‌رحال، این نیز محتمل است که بعضی انفجارهای در حین تقطیر که فقط به خطاهای آزمایشگر مربوط بوده‌اند (و از این رو به جامعه شیمی گزارش نشده‌اند) مربوط به وجود آلودگیهایی باشد که از نظر گرمایی ناپایدارند. یک خطای معمول اما اساسی در تقطیر این است که عمل تقطیر را تا خیلی نزدیک به خشک شدن ادامه دهند. این قابل درک است که هم دانش‌آموزان و هم پژوهشگران بخواهند آخرین قطره محصول را از هر جداسازی بگیرند. احتمالاً باید دانش‌آموزان مبتدی را ملزم کنیم که دست کم بعد از آنکه در حدود دو سوم حجم اولیه تقطیر شد، تقطیر را متوقف کنند.

روش آزمایش

تشخیص پروکسید

(الف) محلول پتاسیم یدید. در یک لوله آزمایش کوچک به ۱ mL از محلول آبی ۲۰٪ پتاسیم یدید ۱ mL از نمونه اضافه می‌شود. بعد از آنکه لوله را به شدت تکان داده آنها را مخلوط می‌کردیم؛ تغییر رنگ لایه آبی از بیرنگ به زرد را به‌عنوان نشانه میزان پایینی پروکسید در نمونه در نظر می‌گرفتیم. رنگ قرمز - قهوه‌ای را نشانه میزان بالای پروکسید می‌دانستیم. اگر تغییر رنگی مشاهده نمی‌شد، آن را نشانه عدم وجود پروکسید در نظر می‌گرفتیم.

(ب) کاغذ آزمایش پروکسید. دوش A برای اترهای فراد. یک نوار آزمایش پروکسید را در حدود یک ثانیه در نمونه فرو می‌بردیم. آن‌گاه در حدود ۱۵ ثانیه بر روی ناحیه واکنش می‌دمیدیم. سپس ناحیه واکنش را با درجات رنگی که برای استفاده با حلالهای آلی به‌منظور تخمین میزان پروکسید بر حسب ppm فراهم شده است، مقایسه می‌کردیم. دوش B برای اترهای غیر فراد و مواد امتزاج ناپذیر با آب. مقدار معینی از نمونه را با سه برابر مقدار آن اتر عاری از پروکسید مخلوط می‌کردیم. محلول را به روش A آزمایش می‌کردیم مقدار تخمینی پروکسید را که از روی درجات رنگ خوانده بودیم برای اصلاح اثر اضافی در ۴ ضرب می‌کردیم. دوش C برای ترکیبات امتزاج‌پذیر با آب. مقدار معینی از نمونه را با سه برابر مقدار آن آب مقطر مخلوط می‌کردیم. نوار آزمایش را در

حدود یک ثانیه در محلول فرو می‌بردیم. بعد از دو دقیقه محیط واکنش را با درجات رنگ به دست آمده برای محلولهای آبی مقایسه می‌کردیم. میزان به دست آمده را در ۴ ضرب و اصلاح می‌کردیم.

خارج کردن پروکسید

روشهای به‌کار رفته بر اساس روشهای جکسون و همکارانش بود. روشهای آنان را باید برای دریافت نظریات و پیشنهاد های اضافی مورد مشورت قرار داد.

(الف) با محلول فرسولفات. با اختلاط ۱۲۰g فرسولفات، ۱۲ mL سولفوریک اسید غلیظ و ۲۲۰ mL آب مقطر محلول سیر شده‌ای از فرسولفات تهیه شد. این محلول برای خارج کردن بالاترین غلظت پروکسیدی که در بررسی خود یافتیم (بنزیل الکل تخمیناً حاوی ۱۰۰ ppm پروکسید بود) به‌نحو مؤثری به‌کار می‌بردیم و با وجود این، معلوم شد که برای هر نوع نمونه امتزاج ناپذیر با آب بسیار ساده و سریع است. یک حجم ۱۰۰ mL از بنزیل الکل را در قیف جداکننده با سه حجم ۸۰ mL از محلول فرسولفات استخراج کردیم. لایه آبی را دور ریخته و لایه آلی را دوبار با حجم برابر آب مقطر شستشو دادیم. لایه آلی را روی سدیم یا نیزیم سولفات خشک کردیم. نمونه خشک شده برای پروکسید پاسخ منفی داد. در عمل برای خارج کردن آب، محصولات تجزیه پروکسید و مواد دیگر ممکن است به تخلیص بیشتری نیاز باشد.

(ب) به وسیله کروماتوگرافی ستونی از روی آلومین. در یک آزمایش نمونه، ۱۰۰ mL بنزیل الکل حاوی ۱۰۰ ppm پروکسید را از درون ستون بزرگی که با ۱۰۰g آلومین فعال شده خنثی پر شده بود، عبور دادیم. قسمت عمده پروکسید، اما نه همه آن، خارج شد. در آزمایشی با کاغذ تعیین پروکسید معلوم شد که نمونه هنوز حاوی تقریباً ۱۰ ppm پروکسید است. با عبور دادن نمونه از درون ستون دیگری حاوی ۲۰g آلومین فعال شده باقیمانده پروکسید از آن خارج شد. به‌طور کلی تا ۱۰ ppm پروکسید را ممکن بود با عبور از ستون نسبتاً کوتاهی از آلومین خارج کرد، اما با مقادیر بیشتر پروکسید مشکل می‌شد حدس زد که برای خارج کردن کامل پروکسید با یک بار عبور، دقیقاً چه مقدار آلومین لازم است. این روش برای کلیه طبقات ترکیبات به‌خوبی کار کرد، اما غالباً هم کندتر و هم گرانتر از روش (الف) بود. با وجود این، ماده شسته شده غالباً بدون تخلیص بیشتری برای مصرف آماده بود.

مواد پروکسیدی باقیمانده در ستون آلومین با عبور محلول سیر شده‌ای از فرسولفات یا پتاسیم یدید از درون آن از بین برده می‌شدند. ترجمه یوسف احمدی

