

MARIO PEDINELLI & MARIO RANDI

## SUI SISTEMI TERNARI "PIOMBOALCHILI - ACIDO ACETICO - ACQUA"

Non ci risulta che siano stati studiati, dal punto di vista delle influenze di solubilità, i sistemi ternari « Piombotetraetile-Acido acetico-Acqua » e risp. « Piombotetrametile-Acido acetico-Acqua ».

È noto infatti che in acqua sia il Piombotetrametile ( $\text{PbMe}_4$ ) sia il Piombotetraetile ( $\text{PbEt}_4$ ) sono praticamente insolubili; forti e progressive aggiunte di acido acetico glaciale possono tuttavia influenzare le solubilità in modo sensibilissimo, fino ad arrivare, con esclusione dall'acqua, ai sistemi binari «  $\text{PbR}_4$ -Acqua » in cui giocano soltanto le solubilità in acido acetico del  $\text{PbMe}_4$  e risp.  $\text{PbEt}_4$ , che sono risultate notevolmente diverse.

Su di esse non era stata richiamata l'attenzione in quanto gli studiosi che s'erano occupati dei predetti sistemi binari li avevano studiati solo dal punto di vista preparativo degli acetati di  $\text{PbMe}_3$  e risp.  $\text{PbEt}_3$ , cioè delle reazioni che intervengono a caldo fra detto acido e i due piomboalchili (<sup>1</sup>).

Ci siamo pertanto proposti di determinare il diagramma ternario equilatero delle solubilità reciproche a temperatura ambiente (25° C).

Il  $\text{PbEt}_4$  usato proveniva dalle normali lavorazioni del nostro stabilimento e fu purificato secondo CALINGAERT (<sup>2</sup>) trasformandolo dapprima in  $\text{PbEt}_3\text{Br}$  mediante trattamento a -70° C con bromo disciolto in esame puro e poi ritrasformandolo nuovamente in  $\text{PbEt}_4$  per ricombinazione con  $\text{EtMgBr}$ . Il  $\text{PbMe}_4$  proveniva da lavorazioni sperimentali e fu purificato soltanto con ripetute rettificazioni a pressione normale, con l'avvertimento di non esaurire mai il pallone distillatore a scampo di pericolose deflagrazioni.

Sono state inoltre preparate miscele binarie «Acqua-Acido acetico» a rapporto ponderale noto (5 + 95; 10 + 90; 20 + 80; 30 + 70 ecc.)

dopodiché ciascuna di esse è stata dibattuta per 10 minuti a temperatura costante (25° C) con un eccesso di  $\text{PbMe}_4$  e risp.  $\text{PbEt}_4$ . Lasciate separare le fasi si sono prelevati e pesati 100 gr. della fase acquosa su cui si è determinata la percentuale in peso di  $\text{PbR}_4$  mediante titolazione iodometrica. Sapendo a priori il rapporto acqua/acido era facile calcolare la composizione delle varie soluzioni ternarie. Le esperienze sono state fatte il più rapidamente possibile per evitare reazioni tra piomboalchili ed acido, reazioni che tuttavia a temperatura così bassa avvengono assai difficilmente. I risultati sono riepilogati nella tabella.

Solvente acetico	Composizione della soluzione %		
	$\text{PbMe}_4$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}$
100 %	32,6	67,4	—
95 %	13,2	82,5	4,3
90 %	7,0	83,7	9,3
80 %	2,7	77,8	19,5
70 %	2,0	68,6	29,4
60 %	0,4	59,8	39,8
	$\text{PbEt}_4$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}$
100 %	15,0	85,0	—
95 %	4,0	91,2	4,8
90 %	1,6	88,6	9,8
80 %	0,5	79,6	19,9
70 %	0,1	69,93	29,97

In base a questi dati è possibile costruire il diagramma ternario a coordinate triangolari <sup>(3)</sup> in cui le distanze di ogni punto delle curve dai lati rappresentano le percentuali dei tre componenti, ragguagliate all'altezza del triangolo presa come 100. La fig. 1 rappresenta il diagramma completo; la fig. 2 offre ingrandita la sola zona interessante.

Ci proponiamo di estendere le determinazioni ad altre temperature e di esaminare se le accertate influenze di solubilità possano prestarsi ad applicazioni analitiche.

Trento - S. L. O. I. (Società Lavorazioni Organiche Inorganiche)

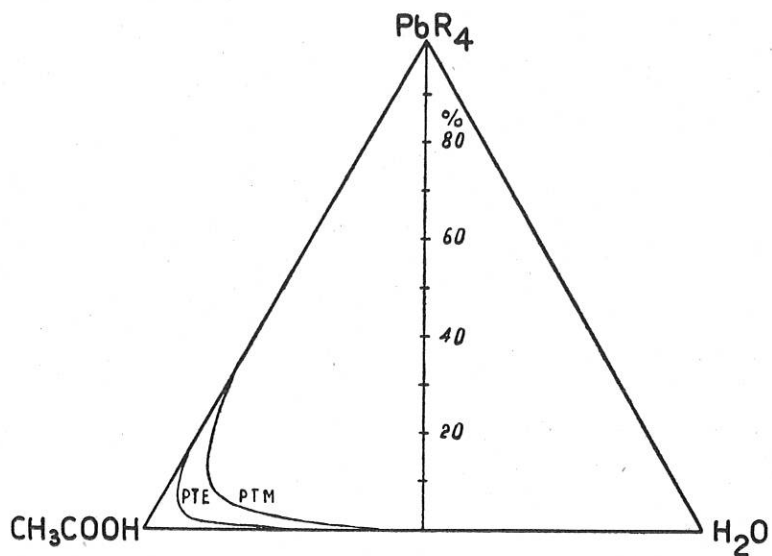


Fig. 1 - Diagramma triangolare equilatero relativo alle solubilità dei sistemi «  $PbR_4-H_2O-CH_3COOH$  »

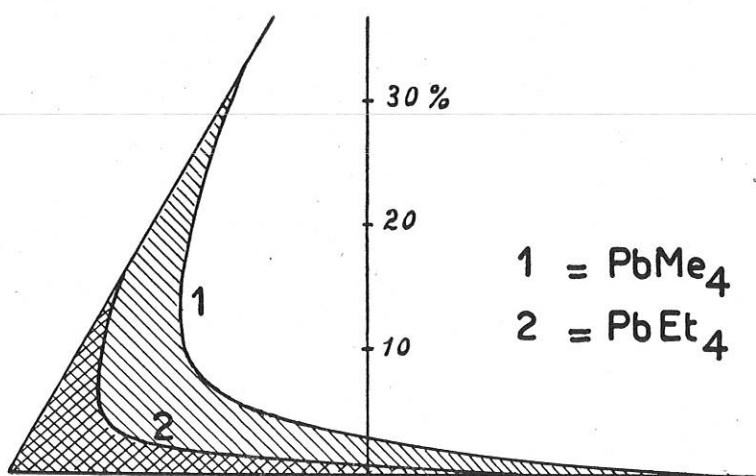


Fig. 2 - Particolare della zona interessante del precedente diagramma. Le normali, abbassate da ogni punto delle curve ai lati, danno la composizione percentuale ragguagliata alla scala centrale.

*RIASSUNTO - Avendo accertato un'influenza di solubilità positiva ad opera dell'acido acetico glaciale sui sistemi « Piomboalchili-Acqua », gli Autori espongono alcune determinazioni di solubilità a 25° sui sistemi ternari « Piombo-tetraetile (o Tetrametile)-Acido Acetico-Acqua » in base alle quali tracciano i corrispondenti diagrammi triangolari equilateri.*

*RÉSUMÉ - En consequence des influences de solubilité exercées par l'acide acétique sur les systèmes « Tetraalkyls de plomb-Eau », les auteurs parviennent à tracer les graphiques triangulaires de solubilité pour les systèmes ternaires « Tetraethyl de plomb-Acide acétique-Eau » et « Tetramethyl de plomb-Acide acétique-Eau » à la temperature de 25° C.*

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) R. HEAP e B. C. SAUNDERS - *J. Chem. Soc.* (1949) 2983.  
O. H. BROWN e E. E. REID - *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2036 (1936).  
H. GILMAN, S. M. SPATZ e M. J. KOLBEZEN - *J. Org. Chem.* 18, 1341 (1953).
- (2) G. CALINGAERT - *Chem. Review* 2, 43 (1925).
- (3) J. EGGERT - *Chim. Fis. ed Elettrochim.* Milano, Hoepli.  
E. MOLINARI - *Chim. Gen. e Inorg.* Vol. I, Milano, Hoepli.