

MARIO RANDI

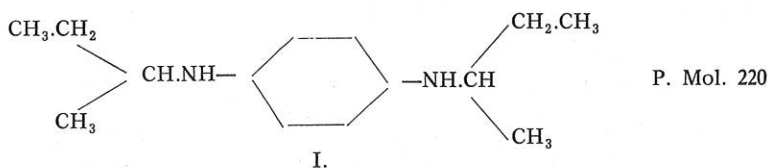
SULLA DETERMINAZIONE DELLA N.N'.DIISOBUTIL-p-FENILENDIAMINA NEI CARBURANTI

Nota presentata dal Socio Dott. M. PEDINELLI

Da molto tempo è noto nella tecnologia dei carburanti l'impiego di additivi antiossidanti (1) allo scopo di ottenere prodotti più stabili attraverso meccanismi di inibizione alla formazione delle cosiddette « gomme » (2).

Assai estesa è la gamma di tali antiossidanti i quali in genere sono composti a funzione fenolica od amminica più o meno sostituiti.

Tra questi ultimi uno dei più noti e diffusi è la N.N'.diisobutil-p-fenilendiamina



fabbricata oggi industrialmente sotto svariati nomi di fantasia.

La quantità di N.N'.diisobutil-p-fenilendiamina (I.) che si può ritrovare presente nei carburanti, sia direttamente aggiunta dopo la raffinazione, sia attraverso l'additivazione con antidetonanti organometallici, è alquanto varia e può oscillare dallo 0,001% in peso, come per le benzine ottenute per polimerizzazione catalitica, allo 0,005% in peso, come per certe benzine di cracking catalitico. In genere si aggira sullo 0,002-0,003% in peso.

Riveste perciò una certa importanza pratica la determinazione di tale contenuto, per la quale in genere si ricorre ad un metodo microvolumetrico, basato sulla titolazione diretta con acido perclorico 0,01N in ambiente acetico assoluto (indicatore metilvioletto) (3).

Esistono anche altri metodi di determinazione, divisibili in due gruppi: i primi basati su estrazione alcalina o acida, seguita da ossidazione con reattivo di Folin-Denis (4), con perossidi (5) o con acido fosforungstico (6); i secondi - metodi diretti - basati sull'assorbimento UV (7) o su procedure polarografiche (8).

Tuttavia la nostra pratica, specialmente nell'uso con antidetonanti organometallici, ci ha convinto che a tali metodi può benissimo affiancarsi un procedimento spettrofotometrico che non presenta le incertezze delle micro titolazioni, nè richiede particolari attrezzature, e che è stato suffragato da lungo periodo di applicazione.

Per questo l'autore di questa breve nota espone il seguente metodo spettrofotometrico, di notevole semplicità e rapidità, che comporta qualche vantaggio pratico rispetto agli altri sopra elencati.

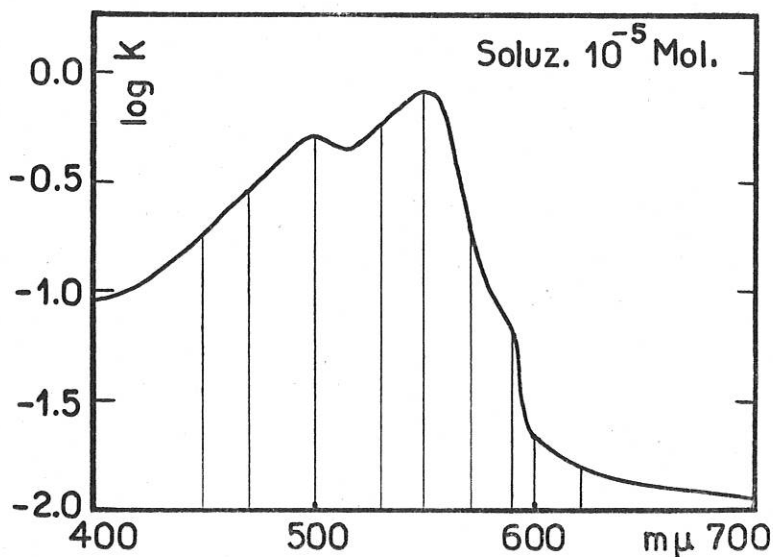


Fig. 1 - Curva caratteristica di colore del composto derivante da I. per ossidazione con jodio.

Secondo il procedimento qui proposto la valutazione spettrofotometrica si esegue sul composto colorato che si ottiene da I. per blanda ossidazione con jodio in ambiente acetico. È nota infatti la facile ossidabilità di tali diammine sostituite, che porta probabilmente alla formazione di composti chinonici non ben individuati, attraverso l'intermedio di una p-chinon-diimmina (9) (10).

Il prodotto colorato su cui si esegue il dosaggio spettrofotometrico presenta, in soluzione acetica, un vivo colore rosso porpora. Esso presenta un massimo assoluto di assorbimento a 550 m μ , di lunghezza d'onda ed uno secondario a 500 m μ , come risulta dalla curva tipica di colore riportata in fig. 1. Il coefficiente di estinzione molecolare è $\epsilon = 75000$ a 550 m μ ed $\epsilon = 48000$ a 500 m μ . La sensibilità consente di determinare 2 γ di I. per cm³ di benzina.

Reattivi occorrenti

Per la determinazione occorrono: N. esano P.A.; Soluzione acetica al 10% di CH₃COOH; Acido acetico glaciale P.A.; soluzione di jodio in N. esano (gr 1 di J₂ per litro).

Procedimento analitico

Le modalità d'esecuzione sono le seguenti: ml 40 di benzina (previamente portata a 20° C) vengono diluiti mediante aggiunta di N. esano fino a 100 ml esatti (Soluz. A).

Si travasano in un imbuto separatore 50 ml esatti di tale soluz. A, si aggiungono 10 ml di acido acetico al 10% e si agita energicamente. Si addizionano allora 5-10 ml di soluz. esanica di jodio, agitando di nuovo energicamente fino a sviluppo della colorazione rosea o rossa. Si lascia decantare per qualche minuto dopo di che si separa la fase inferiore acquosa (10 ml) alla quale vengono aggiunti 10 ml di acido acetico glaciale, agitando. Tale soluzione acetica (20 ml) è pronta per la lettura spettrofotometrica. Questa viene eseguita alla lunghezza d'onda di 550 m μ con strato di 2 cm. Poiché la legge di Lambert-Beer viene regolarmente seguita, la valutazione quantitativa può essere fatta mediante il grafico di fig. 2. Da esso, in ascissa, risultano i mgr di I. presenti in un litro di benzina (scala superiore) oppure in 50 ml di soluzione A (scala inferiore).

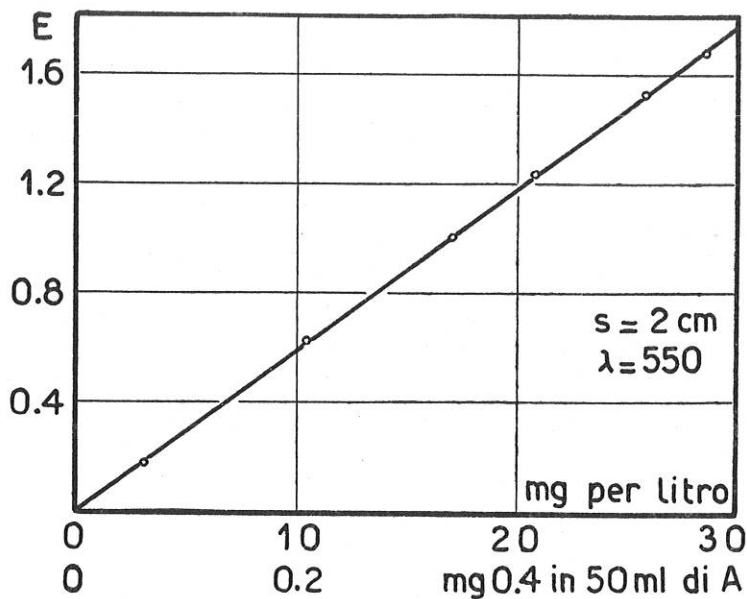


Fig. 2 - Curva di taratura per la determinazione spettrofotometrica di I. In ascissa la riga superiore indica i mg di I. per litro di benzina; la riga inferiore riguarda il dosaggio nelle miscele antidetonanti.

Osserviamo qui che l'ossidazione non può essere attuata con la soluzione jodio-jodurata a motivo dell'interferenza che verrebbe causata dal colore giallo bruno.

Lo stesso procedimento si può applicare alle « miscele antidetonanti » stabilizzate con I., salvo che in tal caso la soluz. A viene ottenuta da 1 ml di miscela diluito a 100 ml con esano. Di tale diluizione va tenuto conto nell'impiego del grafico di fig. 2.

Il metodo indicato è di notevole praticità e non presenta particolari limitazioni.

Trento - Laboratori della S.L.O.I. (Società Lavorazioni Organiche Inorganiche),
Dicembre 1960.

RIASSUNTO - L'autore espone un semplice metodo per la determinazione quantitativa della N.N'. Diisobutil-p-fenilendiamina che viene correntemente usata per la stabilizzazione di carburanti o di additivi organometallici. Il metodo è basato su una estrazione acetica seguita da semplice ossidazione con jodio e da valutazione spettrofotometrica a 550 millimicron.

RESUMÉ - L'auteur expose une méthode pour la détermination quantitative de la N.N'. Diisobuthyl-p-phenylendiamine qui est remarquablement diffusée pour la stabilisation des essences et des additives métallorganiques. La méthode commence d'abord par une extraction acetique, suivie par l'oxidation au moyen d'une solution exanique de jode et enfin par la mesure spectrophotometrique à la longueur d'onde de 550 millimicrons.

BIBLIOGRAFIA

- (1) LOWRY, EGLOFF, MORREL e DRYER: *Ind. Eng. Chem*, 25, 804 (1933).
- (2) WALTERS e BUSSO: *Ibid.* 41, 907 (1949).
- (3) COORDINATING RESEARCH COUNCIL U.S.A.: *Suppl. to Report on Storage Tests on Aviation Gasolines*, Juli 1946.
- (4) JIRSA F.: *Chemie* 3, 130 (1947).
- (5) THOMAS P. R., DONN L. e BECKER H. C.: *A.P.I. Proc.* 28, (III), 45 (1948).
- (6) WILLIAMS L. R., STRICKLAND B. R.: *Anal Chem*, 19, 633 (1947).
- (7) GLESSNER A. S. JR., WHITAKER A. C. e COGGESHALL N. D.: *Division of Petroleum Chemistry*, 127th Meeting ACS, April 1955.
- (8) GAYLOR V. F., CONRAD A. L. e LANDERL J. H.: *Anal. Chem*, 29, 228 (1957).
- (9) FIESER e FIESER: *Trattato di chim. org.*, Trad. ital., Ed. Manfredi Milano 1957.
- (10) BURCHFIELD H. P. e JUDY J. N.: *Anal. Chem.* 19, 786 (1947).

