

## METODO RAPIDO DI DIFFERENZIAZIONE TRA MISCELE ANTIDETONANTI RISP. AL PIOMBO TETRAETILE E AL PIOMBO TETRAMETILE

La diffusione sempre maggiore — nel campo degli additivi per carburanti — delle « miscele antidetonanti » a base di piombo tetrametile accanto a quelle tradizionali a base di piombo tetraetile (\*) può sovente porre il chimico merceologo di fronte al problema di discriminare rapidamente l'un tipo di miscela dall'altro, basandosi essenzialmente su un saggio di natura chimica, l'unico che possa condurre ad un giudizio di certezza.

Dalle più semplici indicazioni di natura fisica (quali ad es. la determinazione del peso specifico) possono essere dedotti solo vaghi orientamenti, per i troppi fattori influenzanti, a parte il fatto di richiedere

(\*) In tre grandi gruppi sono classificabili le « miscele antidetonanti » e cioè:

- A) miscele al solo piombo tetraetile;
- B) miscele al solo piombo tetrametile;
- C) miscele ai due tetra-alcili misti o combinati metateticamente.

Le loro composizioni risultano dalla tabellina qui sotto:

	A		B		C		
Piombo tetraetile . . .	61,48	61,42	—	30,75	30,75	3,84	3,84
Piombo tetrametile . . .	—	—	50,82	25,41	25,41	3,18	3,18
Piombo-alcili combinati	—	—	—	—	—	49,24	49,24
Dibromoetano . . . .	17,86	35,68	17,86	17,86	35,72	17,86	35,72
Dicloroetano . . . .	18,81	—	18,81	18,81	—	18,81	—
Toluene . . . . .	—	—	6,23	6,23	6,72	6,23	6,72
Coloranti ecc. . . . .	1,85	2,90	0,94	0,94	1,40	0,94	1,40

Per l'ultimo gruppo i rapporti ponderali fra i piombo alcili fondamentali possono variare entro certi limiti (1:3).

il maneggio di quantità piuttosto rilevanti di sostanze altamente tossiche e di richiedere correzioni tabellari o sperimentali per la temperatura.

Per questo, in determinati settori merceologici, può essere di qualche utilità una procedura estremamente semplice e rapida, che permetta una prima grande differenziazione tra le due grandi categorie di antidetonanti, in modo da poter poi opportunamente scegliere i metodi quantitativi di determinazione.

Non è che manchino, sullo stesso argomento, metodi accurati sia di ricerca qualitativa sia di dosaggio quantitativo: ci limitiamo a ricordare qui quello di BARBIERI e Collab. (1) e quello proposto da uno di noi (2), entrambi basati sulla cromatografia su carta, e, per l'aspetto quantitativo, il metodo distillatorio di RYSSELBERG e LEYSEN (3) recepito poi nelle specificazioni ASTM (4), nonché quello gas-cromatografico a cattura d'elettroni proposto da LOVELOCK e LIPSKY (5) e successivamente perfezionato (6), (7), (8).

Il procedimento rapido – diremmo quasi sommario – che qui descriviamo è fondato sul differente grado di ossidabilità presentato dai due tetraalchili di fronte al permanganato potassico.

È noto come quest'ultimo trasformi i piombo alchili in ossidi organopiombici (9), tuttavia la velocità di reazione è fortemente superiore nel caso del piombo tetraetile, sì che scegliendo opportunamente le condizioni sperimentali diviene facile apprezzare la differenza di comportamento dell'uno e dell'altro piombo alchile. Quale mezzo di reazione abbiamo preferito il metanolo, solvente polare che consente la dissoluzione e quindi il contatto immediato dei piombo alchili e del reattivo ossidante ad un tempo.

Sperimentando su soluzioni metanoliche pure, rispettivamente di piombo tetrametile o di piombo tetraetile, è agevole seguire per via spettrofotometrica la scomparsa degli joni  $MnO_4^-$  fortemente colorati, corrispondente alla ossidazione del piombo alchile. Si osservino ad es. i grafici riportati nella fig. 1, relativi all'ossidazione permanganica di soluzioni metanoliche 0.001 Molari di piombo tetrametile ( $PbMe_4$ ) e di piombo tetraetile ( $PbEt_4$ ). Le « estinzioni » in ordinata, proporzionali alla quantità presente di joni permanganici, dimostrano evidentemente come per il  $PbMe_4$  la velocità di reazione sia enormemente inferiore a quella che si verifica per il  $PbEt_4$ , il quale scolora immediatamente la soluzione. Le curve spettrofotometriche sono state eseguite a 0 °C per rallentare le reazioni d'ossidazione, che altrimenti, nel caso del  $PbEt_4$ , sarebbero state troppo rapide per consentire l'effettuazione delle letture spettrofotometriche.

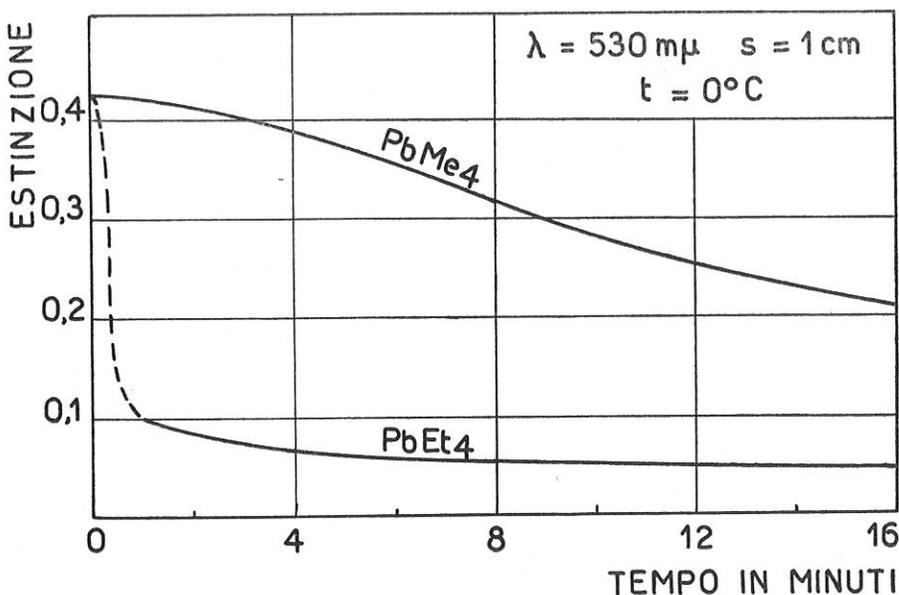


Fig. 1 - Curve di ossidazione permanganica di soluzioni metanoliche 0,001 Molari [di PbMe<sub>4</sub> e PbEt<sub>4</sub>].

In base a quanto osservato abbiamo potuto così definire le modalità d'esecuzione del semplice saggio cromatico di differenziazione.

REATTIVI: Alcool metilico P. A. - Soluzione di KMnO<sub>4</sub> 0,1 N - Soluzione di acido acetico al 10% v.v.

PROCEDURA: In un cilindretto graduato a tappo smerigliato, della capacità di 50 ml, si pongono 25 ml di alcool metilico e mediante una pipetta vi si aggiungono 3 gocce della « miscela antidetonante » da saggiare. Si scuote brevemente per ottenere una soluzione omogenea e si introducono 0,2 ml di soluzione permanganica, seguita da 5 ml di soluzione acetica.

Se il liquido mantiene la colorazione rosso violacea del permanganato per parecchi minuti si può esser certi che la miscela contiene soltanto piombo tetrametile; se invece il liquido si scolora immediatamente o entro pochi secondi virando verso una tinta giallastra, vi è la certezza che la miscela contiene piombo tetraetile, da solo, oppure insieme al tetrametile. Infatti anche nel caso di mescolanze dei due, sia pure con forte prevalenza quantitativa del tetrametile, è sempre l'altro, cioè il

tetraetile, a manifestare la sua presenza scolorando il permanganato, fino ad una debole tinta giallastra o lievemente bruna.

La differenza appare evidente e non può dar luogo ad alcuna incertezza; è consigliabile a tale riguardo operare su pochissime gocce di sostanza, non più di tre, come sopra indicato. Il saggio è semplicissimo e non comporta più di qualche minuto per la sua esecuzione.

I componenti accessori delle miscele antidetonanti non interferiscono e neppure le eventuali sostanze stabilizzanti, pur essendo di natura fortemente riducente, infirmano la validità del saggio.

Trento - Laboratori della S.L.O.I. - Società Lavorazioni Organiche Inorganiche -  
dicembre 1965

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) R. BARBIERI, U. BELLUCO e G. TAGLIAVINI - *Annali di Chim.* 48, 940 (1958).
- (2) M. PEDINELLI - *La Chim. e l'Ind.* 44, 651 (1962).
- (3) J. VAN RYSELBERG e R. LEYSEN - *Nature* 189, 478 (1961).
- (4) ASTM *Standards on Petroleum Products etc.* (1961) Vol. 1, Appendix I, p. 1904.
- (5) J. E. LOVELOCK e S. R. LIPSKY - *J. Am. Chem. Soc.* 82, 431 (1960).
- (6) J. E. LOVELOCK e A. ZLATKIS - *Anal. Chem.* 33, 1958 (1961).
- (7) H. J. DAWSON - *Ibid.* 35, 542 (1963).
- (8) E. J. BONELLI e H. HARTMANN - *Ibid.* 35, 1980 (1963).
- (9) E. G. ROCHOW, D. T. HURD e R. N. LEWIS - *The Chemistry of Organometallic Compounds* - Wiley, New York (1957).

RIASSUNTO – Gli Autori descrivono un semplice saggio qualitativo, basato sulla ossidazione permanganica dei piombo alchili, atto a differenziare le « miscele antidetonanti » al piombo tetrametile da quelle contenenti piombo tetraetile. La reazione viene effettuata in solvente metanolico-acetico: in presenza di solo piombo tetrametile il colore violaceo del permanganato rimane costante per parecchi minuti, mentre in presenza di piombo tetraetile la soluzione si scolora immediatamente virando al giallognolo. Il saggio è rapidissimo e richiede solo tre gocce di sostanza.

RESUMÉ – Les Auteurs exposent une simple méthode pour la différenciation de « mélanges antidétonants » renfermans du plomb tetraéthyle ou bien du plomb tetraméthyle, méthode qui est basée sur l'oxidation permanganique de quelques gouttes de mélange, en milieu de methanol-acide acétique. S'il y a du plomb tetraéthyle on constate l'immédiate décoloration du permanganate potassique employé pour l'essai, tandis que s'il y a seulement du plomb tetraméthyle on observe la couleur mauve invariable pendant plusieurs minutes.

SUMMARY – A simple method to differentiate « antiknock compounds » containing tetramethyl lead (TML) or tetraethyl lead (TEL) is described. Such method is based on the permanganic oxidation of the lead alkyls in methanolic-acetic solution: TML doesn't change the colour of the potassium permanganate, added for the oxidation, while in presence of TEL the purple colour of the solution fades immediately.

ZUSAMMENFASSUNG – Die Verfasser beschrieben eine einfache Probe für die Unterscheidung zwischen die Antiklopffmittel enthaltend Tetraaethylblei bzw. Tetramethylblei. Drei Tropfen der obgenannte Substanzen werden mit Kaliumpermanganat in methanolischer Lösung oxidiert. Wenn nur Tetramethylblei enthalten ist, verbleibt die rötliche färbung unverändert, während, wenn Tetraaethylblei enthalten ist, entfärbt sich sofort die Lösung. Die Probe benötigt nur einige Minuten.

