

22. Über pyrophores Eisen

von **W. Feitknecht** und **A. Durtschi**

Herrn Professor Dr. D. MONNIER zum 60. Geburtstag gewidmet

(27. XI. 63)

1. Einleitung

Die Ursache des pyrophoren Verhaltens von feinverteiltem Eisen und anderen feinverteilten Metallen und Oxiden ist noch nicht restlos geklärt. Im allgemeinen wird die geringe Teilchengrösse als Grund der Selbstentzündung angegeben. TAMMANN & NIKITIN [1]¹⁾ führen das Phänomen darauf zurück, dass bei grosser Oberfläche bei der Bildung der ersten dünnen Oxidschicht die Temperatur der Metallprobe gesteigert und der Verlauf der Oxydation so stark beschleunigt wird, dass es zur Entzündung kommt. FRICKE und Mitarbeiter [2] haben aus röntgenographischen Daten geschlossen, dass die Pyrophorität vor allem durch Gitterstörungen der Metallkriställchen bedingt sei. EISENKOLB & EHRLICH [3] geben an, dass Eisenfeinstpulver mit Primärteilchen unter 1000 Å und Sekundärteilchen unter 3000 Å pyrophore Eigenschaften zeigen.

Bei langsamem Zudiffundieren von Luft zu pyrophorem Eisen wird dieses inaktiviert [4], ebenso durch Sauerstoff von vermindertem Druck [5], was auf die Bildung einer dünnen Oxidschicht zurückgeführt wird.

2. Methodisches

Als *Ausgangsmaterial* dienten verschiedene Präparate von Fe_3O_4 bzw. der Mischphase $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, hergestellt nach in einer früheren Arbeit beschriebenem Verfahren [6] (Präp. I–III), ferner Eisen(III)-hydroxid (Präp. IV), nach der Vorschrift von FRICKE und Mitarbeitern [2] hergestellt. Letzteres wandelte sich beim Erwärmen auf 300° im Stickstoffstrom in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ um.

In der Tab. 1 ist für die verwendeten Präparate die nach der BET-Methode mit flüssigem Stickstoff ermittelte spezifische Oberfläche O_s , der daraus unter Annahme kugeligter Teilchen berechnete Teilchendurchmesser d_o und der röntgenographisch ermittelte Durchmesser der Kriställchen [6] (d_R) zusammengestellt.

Tabelle 1. Geometrische Daten der Ausgangspräparate

Nr. Präp.	O_s (m ² /g)	d_o (Å)	d_R (Å)
I (D)	19,5	590	650
II (C)	35,7	320	340
III (B)	140	82	80
IV (am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$)	296	55	—
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus IV	—	—	150

Die nach den beiden Methoden ermittelten Teilchengrössen sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich, d. h. die Kriställchen sind nicht miteinander verwachsen.

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 181.

Infolge nachträglicher Oxydation befand sich das Eisen im Präparat II zu ca. 75%, bei Präparat III zu ca. 90% im dreiwertigen Zustand.

Zur raschen und gleichmässigen *Reduktion der Oxide* und zur leicht kontrollierbaren Inaktivierung des Eisens wurde ein einfacher Apparat konstruiert, dessen Hauptbestandteil ein senkrecht in einem elektrischen Ofen angebrachtes Glasrohr war, mit einer unten angesinterten Glasfritte²⁾. Das Reaktionsgut wurde in einer einige mm dicken Schicht auf diese Glasfritte gebracht, die vorgewärmten Gase wurden von unten durchgeleitet. Die Oxidpräparate wurden im Stickstoffstrom auf die gewünschte Temperatur (300°, 400° und 500°) erwärmt und nachher der Wasserstoff durchgeleitet. Das Abkühlen erfolgte in einem Strom von reinem Stickstoff. Hierauf wurden die Präparate inaktiviert, z. T. durch Befeuchten mit Benzol, häufiger durch Überleiten einer Mischung von Stickstoff mit 2% Sauerstoff. Zur Messung der hierbei auftretenden Erwärmung konnte ein Thermistor in das Glasrohr eingeführt werden.

Die *Eisenproben* wurden röntgenographisch, elektronenmikroskopisch und durch Messung der Oberfläche nach der BET-Methode charakterisiert sowie nach folgenden Methoden untersucht: Zur Isolierung der Oxidschichten wurde das Eisen nach dem entsprechend modifizierten Verfahren von VERNON, WORMWELL & NURSE [7] in einer Lösung von Jod in Methanol gelöst. Die Ermittlung des Gehaltes des Eisens an gasförmigen Elementen erfolgte bei einigen Präparaten durch Gasheissextraktion³⁾.

3. Zum Mechanismus der Reduktion disperser Eisenoxide mit Wasserstoff

Über den Mechanismus der Reduktion von dispersen Eisenoxiden bei tiefen Temperaturen ist nur wenig bekannt. FRANKLIN & CAMPBELL [8] schliessen aus ihren Versuchen (bei 125–450°C), dass aus jedem Oxidkriställchen ein Eisenkriställchen entsteht und dass bei kleinen Eisenteilchen schon bei 200° Sinterung eintritt. Zu einem ähnlichen Schluss kommt auch CARMAN [9].

Zur qualitativen Verfolgung des Reaktionsverlaufes wurde das Reaktionsgefäss nach bestimmten Zeiten aus dem Ofen gezogen, im Stickstoffstrom erkalten gelassen und die Probe wenn nötig inaktiviert. Hierauf wurden die Proben röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht.

Die erste Probeentnahme erfolgte nach dem Aufheizen unter Stickstoff bis zur Reduktionstemperatur.

Das amorphe Eisen(III)-hydroxid ging schon bei 280–300° in feinkristallines α -Fe₂O₃ über, das bis 500° eine beträchtliche Kristallvergrößerung erfuhr (bis ~1000 Å). Die Mischphase von Präparat III erfuhr bei 400° eine Zerlegung in α -Fe₂O₃ und Fe₃O₄ unter starker Kristallvergrößerung, während die gröberkristallinen Präparate I und II erst bei 500° ein Kristallwachstum zeigten, letzteres ebenfalls unter Zerlegung in Fe₃O₄ und α -Fe₂O₃.

α -Fe₂O₃ und die Mischphasen werden durch den Wasserstoff zuerst zu Fe₃O₄ und letzteres direkt zu Fe reduziert. Bei den Präparaten II und III, die beim Aufheizen auf 500° in Fe₃O₄ und α -Fe₂O₃ zerlegt werden, tritt intermediär auch FeO auf. Fe₃O₄ und FeO werden anschliessend mit ungefähr der gleichen Geschwindigkeit reduziert.

²⁾ Einzelheiten über die Apparatur vgl. A. DURTSCHI, Diss. Bern 1963. Mikروفilmkopien der ungekürzten Dissertation sind bei der Stadt- und Hochschulbibliothek Bern erhältlich.

³⁾ Der Firma SULZER A.G. in Winterthur sind wir für die Durchführung dieser Analysen zu grossem Dank verpflichtet.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigen beim gröberkristallinen Präparat I, dass die Keimbildung relativ langsam ist und dass bei 300° aus einem Fe_3O_4 -Kriställchen ungefähr ein Eisenkriställchen entsteht. Schon während der Reduktion beginnen die Einzelkriställchen zu grösseren unregelmässigen Aggregaten mit abgerundeten Kanten und Ecken zu verwachsen.

Bei den feinteiligen Ausgangsmaterialien wachsen die Eisenkeime schon bei 300° rasch auf Kosten mehrerer Oxidkriställchen und sintern zudem zu unregelmässigen Aggregaten zusammen, wie aus den Fig. 1–3 deutlich zu erkennen ist. Die geringe Keimbildungsgeschwindigkeit des Eisens und die grosse Beweglichkeit der Eisenatome bewirken deshalb, dass die Reduktion des Oxids mit einer beträchtlichen Teilchenvergrößerung verknüpft ist.

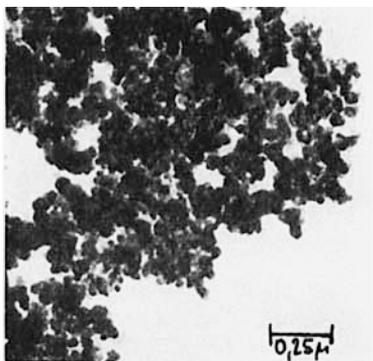


Fig. 1. Fe_3O_4 Präparat II (30000 \times)

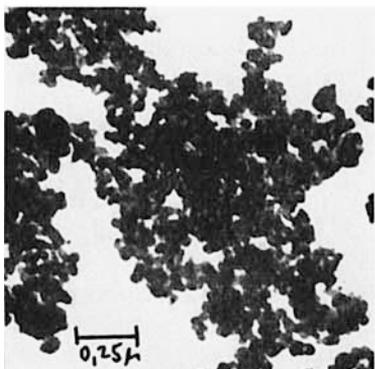


Fig. 2. Präp. II, $\frac{1}{2}$ h bei 300° reduziert, Fe_3O_4 und Fe (30000 \times)

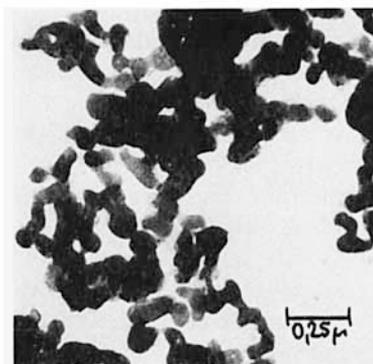
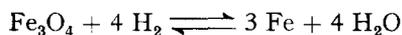


Fig. 3. Präp. II, 2 h bei 300° reduziert, Fe, $O_s = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$ (30000 \times)

Die Reaktion



ist bekanntlich umkehrbar, und das Gleichgewicht wird mit sinkender Temperatur nach links verschoben. Bei den von uns gewählten Strömungsgeschwindigkeiten, 2 l/min bei 300° und 200 ml/min bei 400° und 500°, war die Reduktion bei 300° und

400° nach ca. 2 h, bei 500° nach ca. 1 h praktisch beendet. Unter Berücksichtigung der Gleichgewichtslage ergibt sich, dass der Nutzeffekt des Wasserstoffverbrauchs von ca. 1/8 bei 300° auf ca. 1/4 bei 500° ansteigt.

In der Tab. 2 sind die charakteristischen Grössen für einige Eisenpräparate zusammengestellt. In Anbetracht der unregelmässigen Verwachsungen ist der aus der Oberfläche berechnete Teilchendurchmesser d_o eine rein formale Vergleichszahl, die zeigt, dass bei allen Präparaten die Kriställchen verwachsen sind.

Tabelle 2. *Spez. Oberfläche (O_s), Teilchengrösse (d_o) und Kristallgrösse (d_R) einiger Eisenpräparate*

Reduktionsbedingung	Ausgangsmaterial	O_s (m ² /g)	d_o (Å)	d_R (Å)
2 l/min 2 h 300°	I	5,0	1500	600
	II	6,2	1200	690
	III	8,7	880	460
	IV	7,3	1040	440
2 l/min 6 h 300°	II	4,1	1850	690
	III	7,6	1000	420
200 ml/min, 4 h 400°	III	3,3	2370	1040
200 ml/min 2 h 500°	I	1,45	5300	—
	II	1,6	4700	—
	III	3,1	2500	—
	IV	1,6	4700	—

Nur bei Präparat I sind bei 300° die Eisenkriställchen ungefähr gleich gross wie beim Oxid, bei allen andern sind sie wesentlich grösser. Die röntgenographisch ermittelten Kristallgrössen sind in Übereinstimmung mit den elektronenmikroskopisch abgrenzbaren Primärteilchen.

Die spezifische Oberfläche ist durchwegs sehr viel kleiner als bei den Ausgangsprodukten. Bei 300° besteht noch eine deutliche Beziehung zwischen der Oberfläche des Ausgangsmaterials und derjenigen der Eisenpulver. Bei höheren Temperaturen scheint die Zusammensetzung und die Reinheit des Ausgangsmaterials einen beträchtlichen Einfluss auf das Teilchenwachstum auszuüben. So scheint ein kleiner Chloridgehalt das Kristallwachstum zu begünstigen.

4. Über die Ursachen des pyrophoren Verhaltens

Von den in Tab. 2 aufgeführten Präparaten waren alle mit einer spezifischen Oberfläche von 3,3 m²/g und mehr pyrophor. Das aus Präparat III bei 500° hergestellte Eisen, mit einer spezifischen Oberfläche von 3,1 m²/g, war z. T. pyrophor, z. T. nicht. Die Präparate mit kleinerer Oberfläche waren nie pyrophor. Wir schliessen daraus, dass die Grenze für die Selbstentzündung von feinteiligem Eisen bei einer spezifischen Oberfläche von ca. 3 m²/g oder einer hieraus bestimmten Teilchengrösse von ca. 2500 Å liegt, was in befriedigender Übereinstimmung mit dem von EISENKOLB & EHRlich [3] angegebenen Werte ist.

Beim Inaktivieren der Eisenproben mit der früher erwähnten N₂/O₂-Mischung steigt die Temperatur rasch um einen bestimmten Betrag, bleibt einige Zeit konstant

und sinkt nachher langsam ab. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 25 ml/min erhielten wir die in Fig. 4 wiedergegebenen Kurven. Wir deuten diese Kurven so, dass der über das Eisenpulver strömende Sauerstoff rasch und vollständig aufgenommen wird, bis eine schützende Schicht entstanden ist, die die Weiterreaktion unterbindet. Ein Teil der entstehenden Wärme, und zwar der kleinere, wird durch den wegströmenden Stickstoff, der restliche Teil durch den Wärmeausgleich mit dem Reaktionsgefäss abgeleitet, so dass sich in einigen Minuten ein stationärer Zustand einstellt. Unter der Annahme, dass die Reaktion nach Aufbau einer Schicht bestimmter Dicke zum Stillstand kommt und in diesem Zeitpunkt die Abkühlung beginnt, lässt sich aus den Kurven der Fig. 4 die Reaktionsdauer ermitteln und mit der spezifischen Oberfläche vergleichen.

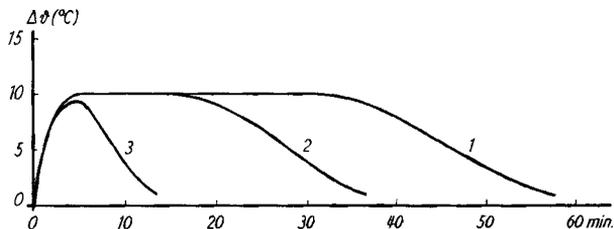


Fig. 4. Temperatursteigerung bei Inaktivierung von Fe

Aus den in Tab. 3 zusammengestellten Daten ergibt sich, dass die Inaktivierungszeit (t_i) proportional der spezifischen Oberfläche ist (die weniger gute Übereinstimmung bei Präparat 3 ist auf die grössere Fehlerbreite bei kleiner Oberfläche zurückzuführen). Unter der Annahme, dass während der Reaktionsdauer der Sauerstoff vom Präparat vollständig aufgenommen wird, lässt sich der Sauerstoffgehalt der inaktivierten Proben berechnen (Tab. 3).

Tabelle 3. Inaktivierung einiger Eisenpräparate durch Sauerstoff

Präp.	O_s , m ² /g	t_i (min)	% O
1	7,6 (1)	32,3 (1)	1,4
2	4,0 (0,525)	17,0 (0,53)	0,77
3	1,5 (0,16)	5,1 (0,20)	—

Von Präparat 1 wurde der Gehalt an vergasbaren Elementen durch Gasheissextraktion³⁾ bestimmt. Es wurde gefunden: $O_2 = 1,55\%$, $N_2 = 0,02\%$, $H_2 = 0,016\%$. Nimmt man an, dass der Wasserstoff in oberflächlich adsorbiertem Wasser gebunden ist, und zieht die entsprechende Sauerstoffmenge ab, so erhält man für den restlichen Sauerstoff ebenfalls 1,4%.

Berechnet man aus diesem Sauerstoffgehalt die Dicke der Oxidschicht unter Annahme eines Spinellgitters, so wird ein Wert von 13 Å erhalten, entsprechend ungefähr 6 Lagen von Sauerstoff-Ionen. Die Übereinstimmung mit dem von WINKEL & HAUL [4] angegebenen Wert von 9 Å ist im Hinblick auf die von diesen Autoren benutzte röntgenographische Teilchengrössenbestimmung sehr befriedigend und ist auch in Übereinstimmung mit dem an dünnen Blechen gravimetrisch bestimmten Wert [10].

Wird pyrophores Eisen durch Befeuchten mit organischen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, inaktiviert und das Benzol im Vakuum rasch abgedampft, so wird das Eisen wieder pyrophor. Beim Lagern an der Luft findet während des allmählichen Ver-

dampfens des Benzols bleibende Inaktivierung durch den langsam zudiffundierenden Sauerstoff statt.

Nach dem Herauslösen des Eisens aus den inaktivierten Proben bleibt ein kleiner dunkelbrauner Rückstand. Dieser lässt unter dem Elektronenmikroskop sehr deutlich Oxidhüllen mit den Formen der ursprünglichen Eisenteilchen erkennen (Fig. 5).

Die RÖNTGEN-Aufnahmen der inaktivierten Proben zeigen neben einer verstärkten Untergrundschwärzung nur die Linien von Eisen. Die Oxidhüllen sind praktisch RÖNTGEN-amorph und zeigen in der Gegend des intensivsten Fe_3O_4 -Reflexes nur eine schwache, sehr diffuse Schwärzung.

Das Elektronenbeugungsdiagramm zeigt die mehr oder weniger stark verbreiterten Reflexe des Spinellgitters; so ist z. B. 311 stark, 400 schwach verbreitert und zudem in Punkte aufgelöst (Fig. 6). Daraus geht hervor, dass die Oxidschicht epitax auf den Eisenkriställchen aufgewachsen ist. Aus der Farbe der Oxidhäute und der Lage der Beugungsringe ergibt sich, dass sie aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bestehen. Daraus dürfen keine Rückschlüsse auf die Natur der primären Oxidschicht gezogen werden, da beim Ablösen eine so dünne aus Fe_3O_4 bestehende Fe-Schicht oxydiert wird [11].

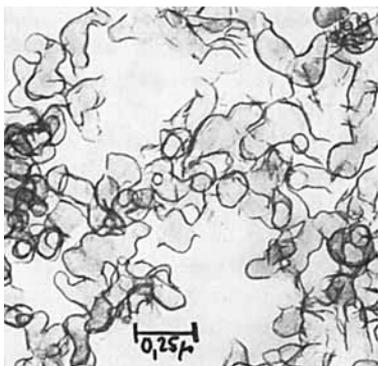


Fig. 5. Oxidhüllen von Fe , $\text{O}_s = 4 \text{ m}^2/\text{g}$
(durch längeres Liegen an feuchter Luft
verdickt (30000 \times))

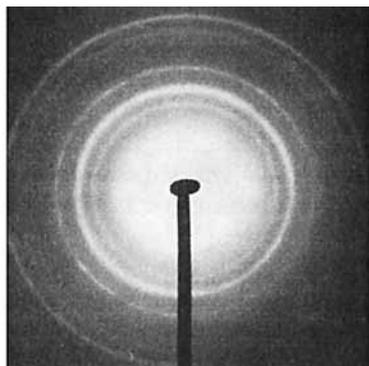


Fig. 6. Elektronenbeugungsdiagramm von
Oxidhüllen

Nimmt man an, dass die *freiwerdende Wärme* bei der Entstehung der Primäroxidschicht gleich ist wie bei der Bildung einer entsprechenden Menge Fe_3O_4 , so erhält man für die sich bei der Bildung von einem m^2 Schicht entwickelnde Wärmemenge 7,54 cal. Diese Wärmemenge vermag 1 g Eisen bei adiabatischer Reaktion um ca. 70° zu erwärmen. Für Proben mit einer spezifischen Oberfläche von $3 \text{ m}^2/\text{g}$, dem Grenzwert für pyrophores Verhalten, ergibt sich demnach eine Erwärmung um maximal ca. 210° .

Eine grosse spezifische Oberfläche begünstigt die Selbstentzündung disperser Stoffe zusätzlich, weil sie die Entzündungstemperatur herabsetzt; denn da die Oxydationsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche ist, wird sie schon bei tieferer Temperatur so gross, dass die frei werdende Wärme rascher nachgeliefert als abgeführt wird und die Temperatur deshalb von selbst weiter ansteigt.

Nach Erhitzen von inaktiviertem Eisenpulver auf $400\text{--}450^\circ$ im Vakuum wird es wieder pyrophor. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich das Oxid, wie röntgeno-

graphisch leicht nachzuweisen, zu grösseren Fe_3O_4 -Kristallen sammelt und die Eisenoberfläche wieder nackt wird. Bei der zweiten Inaktivierung wird ungefähr die gleiche Sauerstoffmenge aufgenommen wie das erste Mal³⁾ [12].

Aus diesen Tatsachen ergibt sich, dass die Selbstentzündung von feinteiligem Eisen und auch von anderen Metallen auf die bei der Bildung der Primäroxidschicht frei werdende Wärme zurückzuführen ist. Massgebend für die entwickelte Wärmemenge ist die Grösse der spezifischen Oberfläche.

Zur Überprüfung dieser Überlegungen haben wir die Entzündungstemperaturen von feinteiligem inaktiviertem Eisen mit der gleichen einfachen Vorrichtung bestimmt wie seinerzeit die Zersetzungstemperatur von Kupferacetylid [13].

Wie erwartet, steigt die Entzündungstemperatur mit kleiner werdender Oberfläche. Während sich ein Pulver mit einer $O_s \sim 7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ schon bei ca. 165° entzündet, erfolgt die Entzündung bei $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ erst bei ca. 280° . Für den Grenzwert der Pyrophorität liegt die Entzündungstemperatur bei ca. 240° , in guter Übereinstimmung mit den oben gemachten Überlegungen.

Nachdem feststeht, dass Eisen noch bei Grössen der Kriställchen pyrophor ist, bei der die Oberflächenenergie schon sehr klein wird, ist nicht einzusehen, dass die Primärteilchengrösse das pyrophore Verhalten beeinflussen sollte. Es ist auch nicht einzusehen, wie ein Mehrbetrag an Energie infolge Gitterstörungen die bei der Bildung der Primäroxidschicht frei werdende Wärme erhöhen und so das pyrophore Verhalten beeinflussen sollte.

Zur Überprüfung der Ergebnisse von FRICKE und Mitarbeitern [2] wurden aus amorphem Eisenhydroxid zwei Eisenproben durch Reduktion bei 300° und 500° hergestellt. Die röntgenographische Ermittlung der Kristallgrössen gab für die erste 460 \AA , für die zweite, nicht pyrophore, grösser als 1000 \AA . Mit einem selbstregistrierenden RÖNTGEN-Goniometer und unter Verwendung aller geeigneter Reflexe der $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung konnten keine signifikanten Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Proben festgestellt werden. Die Gitterstörungen der beiden Proben sind demnach ungefähr gleich⁴⁾. Die abweichenden Ergebnisse von FRICKE und Mitarbeitern dürften auf die damals noch wenig entwickelte Versuchsmethodik zurückzuführen sein.

Zusammenfassend und verallgemeinernd kann gesagt werden, dass die Selbstentzündung von feinteiligen Metallen und Metalloxiden auf die bei der Bildung der Primäroxidschicht frei werdende Wärme zurückzuführen ist und für die Pyrophorität allein die Grösse der spezifischen Oberfläche massgebend ist. Daraus lässt sich ableiten, dass ein Metall um so ausgeprägter pyrophor ist, d. h. sich bei umso kleinerer Oberfläche von selbst entzündet, je grösser die Bildungswärme des die Oxidschicht bildenden Oxides ist. Nickel ist tatsächlich schwächer pyrophor als Eisen [3], d. h. entzündet sich erst bei einer rund dreimal grösseren Oberfläche, da die Bildungswärme von 1 NiO $57,3 \text{ kcal}$, von $\frac{1}{4} \text{ Fe}_3\text{O}_4$ dagegen 93 kcal beträgt.

SUMMARY

If iron oxides are reduced at temperatures ranging from 300° to 500°C , Fe_3O_4 is first formed, if not already present, and this goes directly over into iron. The nucleation of iron is slow, and if the oxide is finely crystalline, the iron nuclei grow by diffusion

⁴⁾ Herrn Dr. OSWALD danken wir für die Durchführung dieser Untersuchung bestens.

of iron atoms from many oxide crystals already at a temperature of approximately 300°C. The iron crystals sinter together to form irregular secondary particles. – Responsible for the pyrophorous behaviour is the specific surface. Self-ignition occurs when this surface is greater than approximately 3 m²/g. Pyrophorous iron can be inactivated with a mixture of N₂ low in O₂, an oxide layer being formed approximately 13 Å, *i.e.* ca. 6 O²⁻-layers, thick. An estimation of the heat produced on forming this layer and of the resulting temperature increase leads to a value which is in agreement with the ignition temperature of inactivated iron powder with a specific surface of approx. 3 m²/g.

Universität Bern,
Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie, und
Laboratorium für Elektronenmikroskopie

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. TAMMANN & N. NIKITIN, *Z. anorg. allg. Chem.* **135**, 201 (1924).
- [2] R. FRICKE, O. LOHRMANN & W. WOLF, *Z. physikal. Chem. B* **37**, 60 (1937).
- [3] F. EISENKOLB & G. EHRlich, *Monatsber. deutsch. Akad. Wiss. Berlin* **7**, 12 (1959).
- [4] A. WINKEL & R. HAUL, *Z. Elektrochem.* **44**, 611 (1938).
- [5] A. KOTCHETKOV, *Bull. Acad. Sci. URSS, Sci chim.* **1944**, 390.
- [6] K. EGGER & W. FEITKNECHT, *Helv.* **45**, 2042 (1962); die in Tab. 1 in Klammern angegebenen Buchstaben beziehen sich auf die in dieser Arbeit gewählte Bezeichnung der Präparate.
- [7] W. VERNON, F. WORMWELL & T. NURSE, *J. chem. Soc.* **1939**, 621.
- [8] A. D. FRANKLIN & R. B. CAMPBELL, *J. physic. Chemistry* **59**, 65 (1955).
- [9] E. H. CARMAN, *Metallurgia* **52**, 165 (1955).
- [10] E. A. GULBRANSEN, *Trans. electrochem. Soc.* **87**, 327 (1942).
- [11] W. FEITKNECHT & H. W. LEHMANN, *Helv.* **42**, 2036 (1959).
- [12] W. FEITKNECHT, erscheint demnächst in *Rev. Métallurgie*.
- [13] W. FEITKNECHT & L. HUGI-CARMES, *Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn.* **23**, 328 (1957).

23. Dosage polarographique des résidus d'acétate de triphénylétain (Brestan) sur les légumes

par J. Vogel et J. Deshusses

Dédié à Monsieur le Professeur DENYS MONNIER pour son soixantième anniversaire

(28 XI 63)

Introduction – Le «Brestan», nom commercial de l'acétate de triphénylétain, est utilisé comme anticryptogamique dans la culture du céleri et de la betterave. En Suisse, aucune décision n'a encore été prise pour fixer la quantité tolérable de «Brestan» que les céleris peuvent contenir au moment de leur vente. Nous avons donc jugé indispensable de mettre au point une méthode précise et relativement rapide permettant de connaître l'ordre de grandeur des résidus de «Brestan» provenant des traitements.