

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.

Principe de la méthode utilisée. Le «Brestan» est extrait à l'aide de chloroforme en présence d'hydroxyde de sodium[1]¹⁾. L'extrait purifié par extraction au tartrate disodique en milieu alcalin est minéralisé. L'étain, après séparation, est dosé polarographiquement en milieu ClH/ClNH_4 [2]. Des déterminations colorimétriques sont également possibles, mais elles se prêtent généralement mal au travail de routine[3]. Etant donné que le «Brestan» contient 29,0% de Sn, la méthode est sensible et la détermination peut se faire dans de bonnes conditions. D'autre part, la teneur des plantes en Sn naturel extractible dans les conditions indiquées est extrêmement faible, ce qui autorise l'emploi de la méthode décrite.

Appareillage. Polarographe MÉTROHM «Polaricord» E. 261. Cuve de mesure utilisant une surface de mercure comme anode. Appareil agitateur mécanique.

Réactifs et solutions.

Acide nitrique concentré *p. a.*

Acide sulfurique concentré *p. a.*

Perhydrol *p. a.*

Chloroforme.

Méthanol.

Hydroxyde de sodium 0,1N.

Tartrate disodique 0,5N.

Solution de chlorure d'aluminium à 2%.

Rouge de méthyle à 0,05% dans l'alcool.

Ammoniaque concentrée *p. a.*

Acide chlorhydrique dilué 1/1.

Solution saturée de chlorure d'ammonium *p. a.*

Solution de gélatine à 1%.

Solution de citrate d'ammonium *p. a.* à 50%.

Remarque concernant les solutions de chlorure d'ammonium et de citrate d'ammonium. Ces solutions doivent de préférence être purifiées avant l'emploi.

Pour cela, on les agite plusieurs fois en présence d'une solution à 0,01% de dithizone dans le chloroforme. Le dernier extrait ne doit plus présenter de changement de teinte du réactif. On termine par un lavage au chloroforme pur et, après séparation, on chasse les traces de solvant dissoutes en chauffant un moment au bain-marie.

Mode opératoire. — a) *Extraction.* Hacher menu une prise de 10 à 25 g de feuilles fraîches. Introduire la prise dans une ampoule à décanter de 500 ml, ajouter 3 ml d'hydroxyde de sodium 0,1N et 50 ml de chloroforme.

Agiter énergiquement l'appareil durant 3 à 4 min. Laisser couler la solution, en la filtrant, dans une ampoule à décanter de 250 ml. Répéter deux fois encore cette extraction dans les mêmes conditions. Réunir les extraits dans l'ampoule de 250 ml, éliminer dans la mesure du possible la couche aqueuse alcaline, de coloration brun foncé, en laissant couler le chloroforme dans une seconde ampoule à décanter de 250 ml. Agiter la solution chloroformique 2 min avec un mélange de 20 ml d'hydroxyde de sodium 0,1-N et 10 ml de tartrate disodique 0,5N. Laisser les 2 phases se séparer et recueillir la phase organique dans un bécher, en la filtrant au besoin. Laver la phase aqueuse avec 20 ml de chloroforme, séparer le chloroforme et le joindre à l'extrait principal. Ce traitement a pour but d'enlever l'étain inorganique pouvant être présent. Verser le chloroforme dans une petite capsule de porcelaine contenant 3 gouttes d'acide sulfurique concentré, évaporer la solution chloroformique au bain-marie.

Prendre le résidu huileux avec un peu de méthanol chaud. Transvaser le méthanol dans un bécher philips en pyrex de 50 ml, rincer soigneusement la capsule avec un peu de chloroforme pour achever de dissoudre le résidu, joindre le chloroforme à la solution méthanolique.

b) *Minéralisation.* Ajouter dans le bécher philips 10 à 15 gouttes d'acide sulfurique concentré, porter le bécher sur une plaque chauffante pour éliminer les solvants. Ajouter 10 ml d'acide

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 185.

nitrique concentré et 2 ml d'acide sulfurique concentré, recouvrir le bécher d'un petit entonnoir servant de condensateur et dont la douille a été coupée et refermée à la flamme. Porter la solution à douce ébullition. La solution noire se décolore peu à peu; lorsqu'elle est devenue brun-clair, enlever le condensateur et laisser le liquide s'évaporer jusqu'à formation de fumées blanches d'anhydride sulfurique. Achever alors la minéralisation par adjonction de 10 à 15 gouttes de perhydrol en répétant éventuellement l'adjonction de perhydrol pour décolorer entièrement la solution. Laisser refroidir la solution réduite à un faible volume après ces opérations, la reprendre par environ 10 ml d'eau distillée.

Transvaser la solution dans un tube à centrifuger de 30 ml en portant le volume de la solution à 20 ml avec les eaux de lavage du bécher.

c) *Séparation de l'étain*. Ajouter à la solution 1 ml de chlorure d'aluminium à 2% et une goutte de rouge de méthyle. Neutraliser à l'aide d'ammoniaque concentrée jusqu'au virage de l'indicateur, ajouter encore un excès de 3 à 5 gouttes.

Laisser reposer 10 min puis centrifuger à 6000 t/min de façon que le précipité des hydroxydes forme un culot bien adhérent. Décanter soigneusement la solution surnageante. Le culot, formé en majeure partie d'hydroxyde d'aluminium, contient la totalité de l'étain, coprecipité comme hydroxyde avec l'aluminium comme entraîneur.

Introduire dans le tube à centrifuger 2,5 ml d'acide chlorhydrique 1/1, incliner le tube en tous sens de manière à dissoudre le précipité adhérent aux parois. Ajouter 7,5 ml de solution saturée de chlorure d'ammonium et 1 goutte de solution de gélatine à 1%.

d) *Polarographie*. Introduire la solution dans une cuve polarographique contenant une couche de mercure comme anode; chasser l'oxygène par un courant d'hydrogène durant 10 minutes; effectuer la mesure entre $-0,2$ et $-0,8$ volt.

Le potentiel de réduction $E_{1/2}$ de l'étain (II) à l'étain (0) est de $-0,47$ volt par rapport à la surface mercure/solution; le courant de diffusion mesuré est exactement proportionnel à la concentration de l'étain en solution.

La première réduction, correspondant au passage de la valence IV à la valence II ne donne pas une mesure exacte car le courant de diffusion est perturbé par le passage de formes hydratées à la forme libre.

Le plomb, s'il est présent dans la solution, donne un saut qui se confond pratiquement avec celui de l'étain; en conséquence un contrôle doit être fait pour s'assurer de son absence. Ce contrôle se fait de la manière suivante: la mesure polarographique étant terminée, ajouter dans la cuve 1 ml de la solution de citrate d'ammonium à 50% et 2 ml d'ammoniaque concentrée. Faire passer le courant d'hydrogène durant quelques min pour assurer le mélange et chasser l'oxygène introduit puis répéter la mesure polarographique. Dans ces conditions, l'étain étant complexé, seul le plomb peut alors donner une vague de réduction.

On peut ainsi s'assurer de l'absence de plomb ou faire la correction voulue sur la première mesure qui a donné la somme étain + plomb. Si une correction doit être faite, il faut naturellement tenir compte d'une part, de la dilution produite par l'introduction des nouveaux réactifs et d'autre part, du rapport des hauteurs de saut que donne une même quantité de plomb en milieu acide et en milieu alcalin (rapport mesuré une fois pour toutes avec les solutions utilisées).

Résultats. Certains auteurs ont pensé qu'il pouvait y avoir réduction partielle de l'étain en présence de la surface de mercure de l'anode, ce qui conduirait à des résultats trop faibles. Ils préconisent l'emploi d'une électrode de référence au calomel pour éviter ce risque.

Nos expériences nous ont montré que dans la pratique, aucun effet de réduction ne peut être imputé à la présence du mercure dans la cuve, du moins en ce qui concerne le passage de la forme Sn^{II} à la forme Sn^0 . Toutes les mesures d'étalonnage et d'analyses ont par la suite été faites avec la cathode de mercure qui est d'emploi plus simple et se prête mieux aux dosages de très faibles quantités.

Des déterminations faites sur des solutions pures d'étain nous ont permis d'établir que dans nos conditions de mesure et à la sensibilité de $1 \cdot 10^{-8}$ A/mm, la relation liant la concentration à la hauteur de saut est :

$$C_{\mu\text{g/ml}} = 5,90 H_{\text{mm}}.$$

A la concentration de $10 \mu\text{g/ml}$, les hauteurs sont reproductibles à $\pm 2\%$ près.

Une courbe d'étalonnage a été ensuite établie à l'aide de mesures faites à partir de Brestan pur.

Les valeurs suivantes, exprimées en quantités de Brestan, ont été obtenues :

Brestan (μg)	Sensibilité (A/mm)	Hauteur de saut (mm)	Valeur trouvée μg
26	$1 \cdot 10^{-9}$	46	27
51,8	$1 \cdot 10^{-9}$	89,5	52,3
103,6	$1 \cdot 10^{-9}$	170	99
518	$1 \cdot 10^{-8}$	86,5	505
1036	$1 \cdot 10^{-8}$	177	1034

Ces valeurs permettent d'établir une droite qui s'est trouvée par la suite confirmée lors des analyses faites par étalonnage interne. Les écarts ne dépassent pas ± 4 à $\pm 5\%$. La sensibilité limite pratique de la méthode se trouve donc être d'environ $0,1 \text{ ppm}$ en partant d'une prise initiale de 25 g de produit végétal.

Les analyses à blanc faites avec tous les réactifs ne donnent qu'un saut pratiquement négligeable en ce qui concerne l'étain. Il est donc inutile de tenir compte de ce facteur. Les analyses faites par la suite sur des séries d'échantillons végétaux (notamment sur les céleris) nous ont montré que, même en l'absence présumée de traitement chimique au Brestan, le saut polarographique de l'étain est observable dans une faible mesure. Ces sauts, calculés en valeur apparente de Brestan, conduisent à des valeurs de l'ordre de $0,1 \text{ ppm}$ à $0,3 \text{ ppm}$.

Parmi les analyses effectuées, certaines d'entre elles portaient sur des produits dont la date de traitement était connue. Nous avons trouvé sur des feuilles de céleris, contrôlées 12 jours après le traitement, des teneurs de $4,3$ à $4,6 \text{ ppm}$ de Brestan sur les feuilles extérieures et de $3,3 \text{ ppm}$ sur des feuilles du centre.

Il a été trouvé, 40 jours après un traitement, une teneur de $2,8 \text{ ppm}$ de Brestan sur un échantillonnage moyen.

Sur différents échantillons examinés 56 jours après traitement, nous avons obtenu des valeurs de $2,4$; $1,7$; $2,5$ et $1,3 \text{ ppm}$ de Brestan.

RÉSUMÉ

Nous avons mis au point une méthode de dosage des résidus de Brestan (acétate de triphénylétain) qui restent fixés sur les légumes après un traitement anticryptogamique des cultures. Elle consiste à extraire le Brestan au moyen d'un solvant organique, à minéraliser l'extrait obtenu et à doser polarographiquement l'étain.

La teneur relativement élevée de l'étain dans la molécule de Brestan ($29,0\%$) permet de doser des quantités de l'ordre de $25 \mu\text{g}$ avec une précision de $\pm 5\%$ sur une

prise de 25 g de produit végétal (1 ppm), lorsqu'il s'agit d'une plante normalement très pauvre en étain, comme le céleri par exemple.

Peu de temps après un traitement du céleri au Brestan, la quantité de ce produit fixé sur les feuilles est de l'ordre de 4 à 5 ppm. Lorsque le délai d'attente est de 30 jours ou davantage, les quantités de résidus trouvés sont comprises entre 1 et 2,5 ppm.

Laboratoire cantonal de chimie, Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. GORBACH & R. BOCK, *Z. analyt. Chem.* 163, 429 (1958).
[2] E. M. GODAR & O. R. ALEXANDER, *Ind. Eng. Chemistry Anal. Ed.* 18, 681 (1946); J. MARKLAND & F. C. SHENTON, *Analyst* 82, 43 (1957).
[3] P. F. WYATT, *Analyst* 80, 368 (1955).

24. Die Alkaloide von *Crinum macrantherum* ENGL.

5. Mitteilung über Amaryllidaceen-Alkaloide [1]¹⁾

von H. Hauth und D. Stauffacher

(28. XI. 63)

Im Rahmen der Untersuchungen über die basischen Inhaltsstoffe der Amaryllidaceen wurden eine grosse Anzahl von *Crinum*-Arten mehr oder weniger intensiv bearbeitet [2]. Ausnahmslos enthielten sie Lycorin, meist sogar als Hauptalkaloid. Neben zahlreichen anderen Alkaloiden fand man häufig Crinin, Crinamin und Criwellin. Abgesehen von Acetyllycorin wurden aus dieser Pflanzengattung bisher keine weiteren Acetylverbindungen isoliert.

Unsere eigenen Untersuchungen befassten sich mit *Crinum macrantherum* ENGL. Von dieser Art standen uns grössere Mengen frischer Blattscheiden zur Verfügung, die auf Neu Guinea gesammelt worden waren, wo sie von den Eingeborenen zur Wundbehandlung verwendet werden [3]. Die Blattscheiden, welche einen Durchmesser von 15–20 cm und eine Länge von ca. 40 cm aufwiesen, sonderten beim Zerschneiden einen gelbgefärbten, klebrigen Saft ab. Der Wassergehalt des Pflanzenmaterials betrug 85%. Die Aufarbeitung erfolgte in schonendster Weise, da Vorversuche das Vorhandensein von leicht verseifbaren Acetylverbindungen angezeigt hatten. Dabei wurde ein Alkaloidgehalt von 0,13%, bezogen auf die frische Droge, festgestellt. Nach Abtrennung des in Chloroform schwer löslichen *Lycorins*, das 68% der Gesamtalkaloide ausmachte, wurden durch Ausschütteln mit 1N Natronlauge die phenolischen Basen entfernt, deren Gehalt 5,5% der Gesamtalkaloide betrug. Darauf wurden die nichtphenolischen Basen in Chloroform mittels einer Gegenstromverteilung in 6 Scheidetrichtern mit 1N Salzsäure als stationärer Phase in chloroform- und in wasserlösliche Hydrochloride aufgeteilt.

Die kleine Menge der Basen aus den *chloroformlöslichen Hydrochloriden* wurde nach ihrer Freisetzung an Aluminiumoxid chromatographiert. Durch Elution mit Benzol-

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 193.