

原 著

A New Lindane Vaporizer. Tohru MITSUKI (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Sept. 10, 1953. *Botyu-Kagaku* 18, 135, 1953.  
(with English translation 139)

25 一新型 Lindane 気化器について\* 睦月 亨 (京都大学 化学研究所 武居研究室)  
28. 9. 10 受理

従来<sup>1)</sup>の lindane 気化方法と全く異つた創意によつて作られた一新型 lindane 気化器について lindane の気化に関し種々実験を行つた。本装置は lindane ガソリン溶液を気化器に入れ、その口金に充填した白金石綿の触媒作用によつてガソリンを極めて徐々に酸化燃焼せしめ、その発熱によつて lindane を全然分解することなく空気中に気化発散させるものである。lindane の発散量はガソリン中に於けるその濃度又は口金の白金石綿の状態等によつて適宜調節することが出来る。

Lindane ガスによる殺虫方法として、今日次の様なものが行われている。即ち (1) lindane と適当な助燃剤とを混合したものを管状に成型し、使用に際して点火することにより助燃剤の燃焼熱を以つて lindane を気化させる方法、(2) 錠剤、液剤等を電球の放熱、又は自動調節装置のある電熱器によつて気化させる方法、(3) 紙片や布片に lindane を塗布し、自然温で絶えず極めて緩かに気化させる方法、等である。その中わが国では (1) の方法が、米国等では (2) の方法が最も多く行われている。

Lindane ガスの人間に対する毒性に関しては、正確なことは明かでないが、白鼠に対する一時的経口投与の 50% 致死量は 125mg/kg<sup>2)</sup> である。又 lindane の室内使用に際し、十分な殺虫効果を上げ、且つ人畜に無害な限界として米国で公認<sup>3)</sup> されている量は、15,000~20,000 ft<sup>3</sup> の空間で1日当り 1g の割合である。

Lindane の連続気化による殺虫効果に関しては、Moore 等<sup>4)</sup> 及び Sweetman 等<sup>5)</sup> の家畜小屋に於けるイエバエの駆除実験があるが、何れも好結果を得、而も家畜には何らの害作用も認めていない。又 Fulton 等<sup>6)</sup> は気化器と他の方法との比較試験をイエバエで行つている。その他 Moore 等のシミ<sup>7)</sup> 及びゴキブリの並びに河野<sup>8)</sup> の数種の貯穀害虫に対する殺虫試験がある。又殺虫目的に使用される空気中の lindane ガスの、食物に吸収される量<sup>9)</sup>、室内飼育動物に及ぼす影響<sup>10) 11)</sup> 等にも種々の実験が行われているが、

\* 本研究を行うに當り、武居教授、大野助教授からは御指導と御鞭撻を、又本“lindane 気化器”の發明者、大阪化成株式会社々長山口孝氏からは御援助をいただいた茲に深謝する。本器に対しては日、米、英、独、伯の五ヶ国に特許出願中である。

上記の米国に於ける公認<sup>3)</sup> の限界量内では殆んど実害は認められない。

Lindane ガスは、上述の様に極めて微量で、従来の殺虫剤に見られなかつた強力な殺虫力を示すが、今日までの多くの lindane 気化方法は次の様な種々の欠点を持つている。即ち

(1) の方法は、気化温度が高過ぎるために lindane が部分的に分解を起し、不快臭を発散し、多量に吸入する時は頭痛等を起すことがある。

(2) の方法の中電球を用いるものでは気化温度が高いために lindane の気化が一時的であつて、長時間連続してガスを発生し得ない。又何れも気化に電熱を用いるために、常に電源を必要とする。

(3) の方法は、発散量が微量に過ぎて、広い室内の殺虫には不十分である。

著者は従来これらの lindane の気化方法と全く異つた創意によつて作られた一新型 lindane 気化器を入手したので、これを用いて lindane の気化に関し種々実験を行つた。その結果大體実用に供しうる条件を決め得たので、改良すべき点多々あるが、茲に一応報告して、大方の識者の批判を仰ぐ次第である。

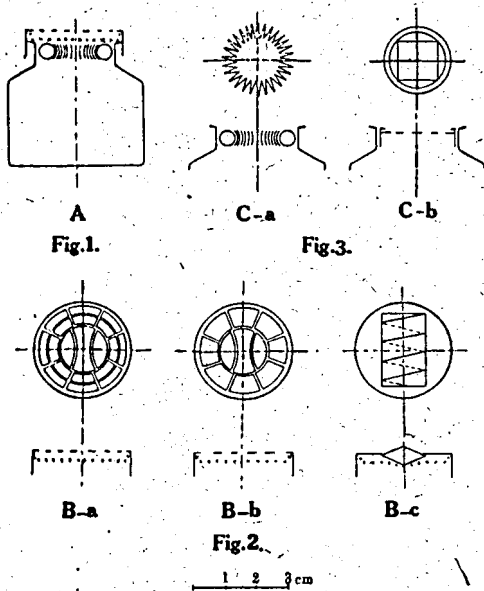
本実験に用いた lindane の気化方法は、lindane のガソリン溶液を実験の部に示す気化器に入れ、その口金に充填した白金石綿を通してガソリンを極めて徐々に燃焼せしめ、その際の発熱により溶質の lindane を空気中に気化発散させるものである。その際 lindane は全然分解せずに、長時間に亘り空気中へ発散し、殺虫の目的を達することが出来る。lindane 発散量は、lindane の濃度により、又口金中の白金石綿の状態によつて適宜調節する事が出来る。この様にして、例えば 0.4% lindane ガソリン溶液 25g を 8~10 時間連続気化せしめて、家庭に於て 8~10 疊数日本間の蠅、

蚊等を駆除することが出来た。

実験

実験器具

秤量に便利のために Fig. 1 に示す様な小型ガラス器を用いて実験を行った。本器 (A) の重量は 20~23g, 内容は約 25cc で、これに脱脂綿 5g をつめた。ガソリンを燃焼させる口金 (B) は Fig. 2 の様な B-a, B-b, B-c 3 種の異つた型のもを試験してみた。又口金からの熱の伝導をよくして lindane の気化を助けるために加熱補助金具 (C) を脱脂綿と口金との間においた。これは Fig. 3 に示す様なニクロム線の螺旋輪 (C-a) 又は篩状金網 (C-b) を用いた。白金石棉は、長繊維、上質の石棉 0.9g を 5% 塩化白金酸溶液 1.25g に浸漬し、105° で乾燥して得た白金含量 1.73% のものである。これを充分細かくほくして各口金に 0.2g 宛詰め、裏側から金網で押えた。但し口金 B-c は図示する様な鉗線の間と同様な白金石棉 0.1g を入れ、金網で押えたものである。かようにした器 (A) に 10g の lindane ガソリン溶液を注入した。



この点火は、口金上にガソリン溶液を 1 滴落してマッチ火を接近させる。初め焰を上げて燃えるが間もなく焰は消え、白金石棉が部分的に赤熱される。その後は白金石棉の触媒作用により、緩和な燃焼が長時間に亘つて続く。

Lindane のガソリン溶液

Lindane は mp 112-112.5°, 無臭のものを用いた。又溶剤のガソリンはゴム工業用のものを分溜して、次

の様な沸点組成を持つているものを用いた。

沸点	50~75°	75~90°	90~100°	100~110°
%	0.4	1.5	3.4	36.6
	110~120°	120~130°	130~140°	
	21.5	27.2	9.4	

点火を容易にするために 15% (wt.) の n-hexane (bp 69°) を混用した。

このガソリンに lindane を溶解し、0.2, 0.4 及び 0.8% (wt.) の 3 種類の溶液を夫々作った。但し特別な場合にのみ 1.6 又は 3.2% (wt.) の様な高濃度のものも供試した。

溶剤としては上記沸点組成のガソリン以外に 2 つのものを検討した。即ち n-hexane のみを用いたものは、その沸点が低いため、蒸発量が大で点火時に焰を上げて燃え、目的とする緩和な触媒的燃焼には適しなかつた。又酒精を用いた場合には、その分解生成物に基く刺戟臭が強く、実用に不適当であると思われた。

Lindane 気化量の測定

一定時間内に気化した lindane の量は、燃焼終了後、器内の脱脂綿を ether 抽出し、抽出された lindane を alkali 分解して trichlorobenzene とし、遊離した塩酸を Volhard 法で定量して残留 lindane の量を知ること<sup>(12)</sup>によつて決めた。

即ち本気化器を一定時間使用した後、器内の脱脂綿を取出して残留 lindane を Soxhlet 抽出器で 3 時間 ether 抽出する。Ether を除き、MeOH 5cc と 1N-MeOH-KOH 5cc を加えて、湯浴上で 30 分間逆流煮沸した後、2N-HNO<sub>3</sub> 3cc と水 75cc を加えて酸性にする。放冷後 nitrobenzene 5cc, 次いで N/10-AgNO<sub>3</sub> を加えて AgCl を生成させる。鉄明礬の飽和溶液を指示薬として N/10-KSCN で過剰の AgNO<sub>3</sub> を滴定し、AgCl 生成に消費された AgNO<sub>3</sub> の量を知る。計算によつて残留 lindane 量を決め、初めに入れた lindane 量との差を気化した lindane 量とした。

ガソリンの燃焼量

口金 B-a, 補助金具なしで、n-hexane 15% を混合した上記沸点組成のガソリンを、燃焼した場合の重量を 30 分毎に測り、燃焼時間とガソリンの重量変化の関係を求めた (Table 1.)。最初の 30 分は点火の際燃焼量不均一なために減損量が稍不規則であつた。

Table 1. は実験例の一つであつて、同一の口金でも個々の場合多少はずれがあつた。

ガソリン溶液中の Lindane の気化量

ガソリン溶液中の lindane の気化率を知るために次の様な実験をした。即ち 3 種の口金 B-a, B-b, B-c と補助金具ニクロム線螺旋輪入、金網入及び補助金具なしの場合を種々組合せた気化器を用意し、これ等に

Table 1.  
Burnt loss of gasoline for every thirty minutes after lighting.

Time (min.)	Residual gasoline (g.)	Burnt gasoline (g.)
0	10	0
30	7.33	2.67
60	4.70	2.63
90	2.35	2.35
120	0.70	1.56
150	0.67	0.12
Total	—	9.33
Mean burnt loss (wt./hr.)	—	3.77

常に一定量 10g の 0.2, 0.4 及び 0.8% lindane ガソリン溶液を注入して、一定時間燃焼後残留 lindane 量を測定した。その結果は Table 2. の様である。この結果の検討から上記の組合せ中如何なるものが最

も lindane の気化率がよいかを知った。即ち

1. 口金による気化率の順序は B-b が最もよく、次いで B-a 及び B-c の順序であつた。

2. 補助金具による気化率の順序はニクロム螺旋輪が最もよく、次いで補助金具なしであつて、金網を入れたものは却つて気化率が低下した。

3. 従つて口金 B-b と補助金具ニクロム螺旋輪との組合せが lindane 気化率最高であつて、この場合の 10g 燃焼時間は 3.5 時間であつた。

4. Lindane 濃度が高くなる程気化率が落ちた。

第 4 項の事実を更に一層高濃度の lindane の場合に就いて確認するために lindane の気化率の最もよい条件(口金 B-b, ニクロム螺旋輪)を用いて 0.2% から 3.2% までの 5 種類の lindane ガソリン溶液を燃焼した後、上と同様に残留 lindane 量を測定した。その結果は Table 3 の様である。

ここに明かな様に lindane 濃度が増すに従つて気

Table 2.  
Vaporization percentage of lindane in gasoline solution at various conditions.

Vaporization promoting metal	Conc. of lindane %	Charged lindane mg.	Vaporized lindane		Residual lindane	
			mg.	%	mg.	%
Cap B-a						
Nichrome ring	0.2	20.00	16.08	80.38	3.92	19.62
	0.4	40.00	18.50	46.25	21.50	53.75
	0.8	80.00	30.82	38.53	49.18	61.47
Iron net	0.2	20.00	13.22	66.10	6.78	33.90
	0.4	40.00	16.52	41.28	23.48	58.72
	0.8	80.00	16.03	20.04	63.98	79.96
None	0.2	20.00	12.32	61.58	7.68	38.42
	0.4	40.00	20.44	51.09	19.56	48.91
	0.8	80.00	27.28	34.10	52.72	65.90
Cap B-b						
Nichrome ring	0.2	20.00	15.35	76.76	4.65	23.24
	0.4	40.00	29.76	74.40	10.24	25.60
	0.8	80.00	52.11	65.13	27.89	34.83
Iron net	0.2	20.00	16.81	77.36	3.19	22.64
	0.4	40.00	17.34	50.79	22.66	49.21
	0.8	80.00	27.85	34.81	52.15	65.19
None	0.2	20.00	16.47	82.47	3.53	17.53
	0.4	40.00	30.93	77.32	9.07	22.68
	0.8	80.00	36.35	45.44	43.65	54.56
Cap B-c						
Nichrome ring	0.2	20.00	9.88	49.03	10.12	50.97
	0.4	40.00	8.81	23.28	31.19	76.72
	0.8	80.00	9.83	12.29	70.17	87.71
Iron net	0.2	20.00	6.35	31.72	3.65	68.28
	0.4	40.00	3.75	9.38	36.25	90.62
	0.8	80.00	9.86	12.32	70.14	87.68
None	0.2	20.00	12.38	61.90	7.62	38.10
	0.4	40.00	16.13	40.32	23.87	59.68
	0.8	80.00	11.31	14.14	68.69	85.86

In these experiments the combustion continued for about 3.5 hours in case that lindane vaporized well, and for about 4.5 hours in case of moderate vaporization.

Table 3.  
Residual lindane percentage at various lindane concentrations.

Conc. of lindane %	Charged lindane mg.	Vaporized lindane		Residual lindane	
		mg.	%	mg.	%
0.2	20	15.35	76.76	4.65	23.24
0.4	40	29.76	74.40	10.24	25.60
0.8	80	52.11	65.13	27.89	34.83
1.6	160	52.46	32.79	107.54	67.21
3.2	320	71.19	22.25	248.81	77.75

化率は落ちるが、気化の絶対量は少しづつは増加する。この種の気化器の実際使用の場合には、残留している未気化 lindane の上に、更に新しい lindane 溶液を加えて連続使用する様なことになると考えられるので、器内の lindane 濃度が高くなり、次第に lindane が蓄積されると言う懸念がある。そこで新たに lindane 溶液を加えつつ連続使用して lindane の残留量をしらべてみた。この場合の燃焼条件は上記の実験と同様で、白金 B-b, 補助金具ニクロム螺旋輪を用いた。0.8% lindane 溶液を 10g づつ追加して連続燃焼させた。その結果は Table 4. の様である。

Table 4.  
Residual lindane after repeated combustions.

No. of repeated combustion	Total of charged lindane mg.	Residual lindane mg.
1	80	32.64
2	160	75.84
4	320	115.35
8	640	264.37

これで明かな様に連続使用すると順次 lindane が器内に蓄積して行くことがわかる。以上は単に一例を示したにすぎず、実際に多くの場合に於ては次に述べる様な理由によつて、口金に於ける燃焼状態が必ずしも一定ではない。即ち白金石綿が点火後次第に固化し、順次使用回数を重ねると共に機械的狀態が變つてくる。又化学的な触媒能も低下する。従つて実用に際しては、ピンセット等で白金石綿を引出し機械的条件をよくすれば、燃焼状態を或程度よくして白金石綿の性能を、

Table 5.  
Comparison of the amount of vaporized lindane at two platinum concentration in platinum-asbestos.

Conc. of lindane %	Conc. of Pt in Pt-asbestos %	Vaporized lindane		Residual lindane	
		mg.	%	mg.	%
0.2	3.46	17.41	87.05	2.59	12.95
	1.73	15.36	76.76	4.64	23.24
0.4	3.46	31.60	79.00	8.40	21.00
	1.73	29.76	74.40	10.24	25.60
0.8	3.46	62.10	78.94	17.90	21.03
	1.73	47.36	59.70	30.80	40.80

長い期間に亘つて保持せしめることが出来る。例えばこの様な操作をすることによつて、8 回連続燃焼の場合でも残留 lindane 量は 74.68mg であり、又更にこの操作を充分に行つた場合には同様16回連続燃焼をさせた後でも 58.24mg の残留量であつた。

白金石綿中の白金濃度の増加によつて点火が容易になるか、或は

lindane の気化状態がどの様になるかと言うことを調べてみた。即ち従来の白金濃度 (1.73%) の 2 倍量 (3.46%) の白金を含む白金石綿を用いて、上述と同じ様に白金 B-b, ニクロム螺旋輪使用で燃焼状態を観察した。その結果は Table 5. に示す通りで、白金濃度の増加によつて点火は容易になり、燃焼状態も旺盛になつた。

結 論

初めに述べた様に、米国に於ける公認<sup>(9)</sup>の室内殺虫に使用する lindane 気化限量は 15,000~20,000 ft<sup>3</sup> の空間で 1 日当り 1g であるが、この比率によつてわが国の室内での使用限界を算出すれば、Table 6. に示す様な数値になる。

Table 6.  
Limiting amount of vaporized lindane in Japanese rooms.

No. of Japanese mat 3×6ft <sup>2</sup>	Volume of room ft <sup>3</sup>	Vaporized lindane mg./hr.
6	864(9×12×8)	1.8~2.4
8	1296(12×12×9)	2.7~3.6
10	1800(15×12×10)	3.8~5.0

さて上記の実験結果から明かな様に本気化器を適当な条件で使用すると、0.2% lindane 溶液を用いると 1 時間に 4.5mg の lindane が気化するわけであり、0.4% 溶液ならば 8.7mg、又 0.8% 溶液であれば 15.2mg の lindane が夫々気化するわけである。従つて本器の適当な大きさのものを使用し、口金の白金石綿の状態や使用 lindane 濃度を加減することによつて、任意な必要量の lindane を

間断なく相当長時間に亘り室内に気化させることが出来る。斯くして要するに、人体に何らの危険もなしに室内の害虫を簡単に駆除することが出来るわけである。

実際には Fig. 1. の器の約 2 倍内容の器を使用すると便利である。この器では大体 8~10 時間に亘つて、1 時間当り上記の必要にして充分な

量の lindane を気化させることが出来る。又、木装  
置は温室内の植物の害虫駆除にも用いられる。

文 献

- |   |   |
|---|---|
| (1) Lehman, A. J.; J. Econ. Ent. 42 (1949).                                     | (6) Moore, S. III. et. al.; J. Econ. Ent. 44, 770 (1951). |
| (2) Interdepartmental Committee on Pest Control; J. Econ. Ent. 44, 1027 (1951). | (7) Moore, S. III. et. al.; J. Econ. Ent. 45, 655 (1952). |
| (3) Moore, S. III. et. al.; J. Econ. Ent. 44, 731 (1951).                       | (8) Kono, T.; Botyu-Kagaku 17, 153 (1952).                |
| (4) Sweetman, H. L. et. al.; J. Econ. Ent. 44, 112 (1951).                      | (9) Hensill, G. S. et. al.; Soap. Nov. 119 (1952).        |
| (5) Fulton, R. A. et. al.; J. Econ. Ent. 45, 540 (1952).                        | (10) Moore, S. III.; J. Econ. Ent. 45, 1092 (1952).       |
|   | (11) Schulze, F.; J. Econ. Ent. 45, 1094 (1952).          |
|   | (12) La Clair, J. B.; Anal. Chem. 20, 241 (1948).         |

*Investigations were made on vaporization of lindane with the use of a type of lindane vaporizer based on a completely new idea. In this experiment gasoline solution of lindane was charged into the apparatus for vaporization. The gasoline was burnt very slowly by the catalytic oxydation through platinum-asbestos packed in the metal cap, and the lindane in the solution was vaporized for many hours without decomposition by the combustion heat of the gasoline. The amount of vaporized lindane may be regulated properly by the variation of the concentration of lindane in the solution and of the condition of platinum-asbestos in the cap.*

Various methods are known today by which lindane is vaporized for insect control, and they may roughly be classified as follows: (1) vaporization by heat of combustion of some combustibles mixed with lindane, (2) vaporization of tablet or solution of lindane by the aid of electric bulb or automatically controlled electric heater, (3) extremely slow continuous vaporization without heating from the surface of paper or cloth strip impregnated with lindane. Of these methods, (1) is generally used in Japan and (2) in U. S. A.

With respect to toxic exposure to lindane inhalation in terms of human health hazards, there are a few clinical evidences. But the median lethal dosage against rat by acute oral administration is 125 mg./kg. (9) In U. S. A. the recognized maximum amount of vaporized lindane (9) to be used in the room for insect control is 1 gram per 15,000-20,000 cubic feet per 24 hours, which is non-toxic to man and mammals while giving an effective control to a number of insect pests.

Many studies on insecticidal effect of lindane attained through the use of continuous vaporization procedure have been reported by several investigators. Moore et al. (9,10) reported that good *housefly* controls were obtained in cattle

barns and that no detrimental effect to the cattles were detected in each case. Fulton et al. (6) studied the relative efficiency of several methods of applying lindane to *housefly*. Moore et al. carried out the tests using the vaporized lindane against *thysanurans* (6) and *roaches* (7), and Kono (8) against several species of insects of stored products. Several tests were conducted with reference to absorption by foods (9) and effect on the domestic creatures (10,11) of vaporized lindane, but within the above-mentioned recognized maximum amount little ill-effect has been noted.

Lindane vapor has such a strong insecticidal activity as described above. Many devices for vaporizing lindane up to date are not satisfactory in several respects. (1) Owing to so much high temperature, lindane is partially decomposed and emits an objectionable odor and when inspired in excess it causes headache and others. (2) In case the electric bulb is used, lindane is vaporized within a short time by high temperature. In both cases of electric bulb and heater, electric source has to be provided for heating. (3) The amount of vaporized lindane from the surface of paper or cloth at room temperature is so small that it is not sufficient for insect control in the spacious room.

The author studied the vaporization of lindane

by using a new type of lindane vaporizer based on an idea completely different from foregoing devices. In this experiment gasoline solution of lindane was charged into the apparatus (shown in Fig. 1) for vaporization. The gasoline was burnt very slowly by the catalytic oxydation through platinum-asbestos packed in the metal cap (shown in Fig. 2), and the lindane in solution was vaporized for many hours without decomposition by the combustion heat of the gasoline. The amount of vaporized lindane may be regulated properly by the variation of the concentration of lindane in the solution and of the condition of platinum-asbestos in the cap.

For instance, when 25 grams of 0.4% solution of lindane in gasoline were applied in the 1,300 to 1,800 cubic feet Japanese rooms, the combustion continued for 8~10 hours, and flies and mosquitos were effectively controlled.

### Experimental

#### Apparatus

Small glass bottles (A) as shown in Fig. 1, 20~23 grams in weight and about 25cc. in volume, were used, inside of which was packed with 5 grams of absorbent cotton. Three different types of caps for the combustion, B-a, B-b and B-c as shown in Fig. 2 were used for experiments. Between the cap and the absorbent cotton, nichrome wire ring C-a or cylindrical iron net (C-b) was inserted to promote the vaporization of lindane. The content of the platinum-asbestos was 1.73% which was obtained by dipping 0.5 gram of long-fibered and super-qualified asbestos in 1.25 grams of 5% chloroplatinic acid solution, and by drying it at 105°. Zero point two gram of well loosened asbestos was packed inside of each cap and held up by iron gauze. In the cap B-c, however, 0.1 gram of the platinum-asbestos was packed in the space formed by the copper wire and held up as well by the iron gauze as shown in Fig. 2. Into each of these bottles 10 grams of gasoline solution were charged.

To light the cap of this apparatus, one drop of the lindane gasoline solution was added on the cap. With match fire the gasoline was burnt with flame at the begining but in a short time the flame disappeared and the platinum-asbestos

were lit partially. Afterwards by the catalytic action of the platinum-asbestos mild combustion continued for several hours.

#### Gasoline solution of lindane

The lindane for the experiments was odorless and melted at 112~112.5° (uncor.). The gasoline used as the solvent was composed of following fractions.

B. p.	50~75°	75~90°	90~100°	100~110°
%	0.4	1.5	3.4	36.6
	110~120°	120~130°	130~140°	
	21.5	27.2	9.4	

Further-more, to this gasoline was added 15% (wt.) of n-hexane (bp. 69°) to make the lighting easy.

Three kinds of solutions containing 0.2, 0.4 and 0.8% of lindane (wt.) respectively were prepared with above solvent. The solutions of higher concentration containing 1.6 and 3.2% of lindane respectively were used only in special cases.

Two kinds of solvents other than above-mentioned solvent were tested. Of these, n-hexane alone was not proper to mild catalytic combustion as it evaporated so much and was burnt with flame owing to its low boiling point. Ethylalcohol seemed not to be fitted for practical use as it emitted odor, based on the decomposed products.

#### Determination of vaporized lindane

Vaporized lindane was calculated through determining the residual lindane by the Volhard's method when the process of the extraction of crude lindane from the absorbent cotton with ether and then of the decomposition with alkali into hydrochloric acid and trichlorobenzene were over.

After the combustion of a certain period of time, the absorbent cotton in the bottle was extracted for three hours with ether by the Soxhlet's extractor. After the ether was removed the residual was refluxed for 30 minutes in a flask with 5cc. of methanol and 5cc. of 1N-methanolic potassium hydroxide. Then the flask was cooled and the content was acidified with 3cc. of 2N-nitric acid in 75cc. of water. Five cc. of nitrobenzene and an excess of 0.1N-silver nitrate along with 2cc. of saturated ferric alum solution were added to the flask. The excess silver nitrate was then titrated with 0.1N-

potassium thiocyanate. Through the calculation, the amount of both residual and vaporized lindane were determined. (12)

#### Burnt amount of the gasoline

Using the cap B-a without the vaporization promoting metals (nichrome wire ring or cylindrical iron net described above), 10 grams of the gasoline mixed with 15% of n-hexane were burnt and the residual was weighed at intervals of 30 minutes. Table 1 presents one example of many experiments on the relation of combustion time to the reduced weight of the above-mentioned gasoline. The weight of reduced gasoline in the first 30 minutes after ignition was somewhat not uniform because of the irregular combustion at the lighting.

#### Vaporized lindane in the gasoline solution

Following experiments were carried out to determine the rate of vaporization of lindane in the gasoline solution. Into each bottle 10 grams of gasoline solution containing 0.2, 0.4 and 0.8% lindane were charged. Using various combinations of caps and vaporization promoting metals these solutions were burnt and the residual lindane was determined after the combustion of a certain period of time. Table 2 presents the results of these experiments, which evidently show several trends.

(1) With respect to the cap, B-b was the best for the vaporization of lindane and B-a ranked next in order.

(2) With respect to the vaporization promoting metal, the nichrome wire ring was the best and the case of none followed it, on the contrary, the iron net even interfered the vaporization.

(3) Accordingly, the combination of B-b and the nichrome wire ring was most satisfactory, and in this case combustion of 10 grams of the solution took 3.5 hours.

(4) As the concentration of lindane was risen, the rate of vaporized lindane became low.

To ascertain the last of the above-mentioned trends at the higher concentration of lindane, five kinds of concentration ranged from 0.2 to 3.2% were used for combustions and the quantities of the residual lindane were determined by the procedure described above (Table 3). From

these results it became apparent that the above trend was correct at the higher concentration of lindane, where the absolute amount of the vaporized lindane increased little by little.

When this type of vaporizer is employed for practical use, fresh lindane solution is added after each combustion to the lindane remained unvaporized in the bottle, and therefore it is feared that the concentration of the lindane in the bottle is risen and the lindane is accumulated. Therefore, this vaporizer was used repeatedly charging the fresh lindane solution after each combustion, and then the residual lindane was determined. In these combustions 0.8% lindane solution was charged and the other conditions were the same as the foregoing experiments, that is, the cap B-b and the nichrome wire ring were used. The results are shown in Table 4, from which it is found that by the repeated employment of the vaporizer the lindane is accumulated in the bottle. This may be due to the gradual solidification and the reduction of the catalytic action of the platinum-asbestos caused by the successive combustions. By the following treatment these defects were removed and good result was obtained. In repeated employments the platinum-asbestos in the cap was picked up a little with pincette before every ignition to improve the combustion. In this case the residual lindane was 74.68 mg. even after 8 times of combustions, and, picked up sufficiently, 58.24 mg. after 16 times of combustions.

The investigation was made as to whether or not the increase of the platinum content in the platinum-asbestos made the lighting easy, or to what extent it affected the vaporization of lindane. In these experiments the cap B-b packed with the platinum-asbestos which contained the platinum (3.46%) two times as much as that used before (1.73%) and the nichrome wire ring were used. The results were shown in Table 5. It becomes clear that the increase of the platinum content makes the lighting easy and the combustion active.

#### Conclusion

As stated in the beginning of this paper, the

recognized maximum amount in U. S. A. of vaporized lindane<sup>(2)</sup> to be used in the room for insect control is 1 gram per 15,000—20,000 cubic feet per 24 hours. The maximum amount to be allowed in the Japanese rooms are shown in Table 6.

In the above experiments, that is, in cases of 0.2, 0.4 and 0.8% lindane solutions 4.5mg., 8.7mg. and 15.2mg. of lindane respectively were vaporized per hour under proper conditions. Therefore the desired amount of lindane can be vaporized continuously for a long time, if the capacity of bottle, the condition of the platinum-asbestos and the concentration of lindane are controlled. In this way, it becomes possible to control insects in the room without any ill-effects on human being. This apparatus

can be used also in green house for fumigation of plant pests

In practical use, it was found convenient to employ the bottles with capacities of two times as large as those employed above. With such bottle necessary and sufficient amount of lindane can be vaporized during about 8 to 10 hours.

The author is indebted to Prof. Sankichi Takei and Assist. Prof. Minoru Ohno for their kind guidances and encouragements. He also wishes to express his appreciation to Mr. Takashi Yamaguchi, the President of Osaka Kasei Co. who invented this apparatus.

This invention was applied to patents of Japan, U. S. A., Great Britain, Germany and Brazil.

Polarographic Determination of Natural Pyrethrins. (Studies on Determination of Pyrethroids. III.) Toshihiko OIWA, Terumi SHINOHARA, Yasuhiko TAKESHITA and Minoru OHNO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Sept. 21, 1953. *Boty-Kagaku*, 18, 142 (1953). (with English text 143)

26. 天然ピレトリン類のポーラログラフ法による定量 (ピレトリン類縁物質の定量に関する研究 第3報) 大岩俊彦, 篠原照巳, 竹下康彦, 大野 稔 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 28. 9. 21. 受理

'Pyrethrins'-I 及び -II を分別クロマトグラフ法で純粋に分離し、このものを標準としてポーラログラフ法によつて全 pyrethrins の正確な定量を行ふ事に成功した。本定量法は従來の Seil's 法や水銀還元法に較べてその正確度ははるかに勝つている。これら純粋な 'pyrethrins' のイエベエに対する落下効果は意外にも I よりも II の方が大であつた。

吾々がかねてから、次に述べる様な観点に立つて、pyrethroids 全般の定量法の確立を意図し、研究を進めている。即ち物理化学的手段を用いて、殺虫力を示す分子を直接定量することによつて、分析の正確度を増し操作の簡易迅速化を計ることである。この様な立場で行つた研究成果の一つとして、先にポーラログラフ法による allethrin<sup>(1)</sup> 及び allethrolone<sup>(2)</sup> の定量法を報告した。今回は天然 pyrethrins のポーラログラフ法及び分光光度計法による新定量法並びに従來の Seil's 法及び水銀還元法による定量の再検討の結果を報告する。

近年除虫菊の化学が長足の進歩を遂げ、除虫菊の有効成分は、pyrethrin I 及び II 並びに cinerin I 及び II の四物質であることが発見され、次で夫々の化学構造も決定された<sup>(3)</sup>。現在これらの有効成分の定量法として、諸外国では Seil's 法<sup>(4)</sup> 或は水銀還元

法<sup>(5)</sup> 等が、又吾が国では吾々の研究室の提案になる Seil's 法の変法<sup>(6)</sup> が広く使用されている。これらの諸方法は除虫菊の有効成分が pyrethrin I 及び II の二つであるとされた頃、第 I 及び第 II 菊酸を標準として考察されたものであつて、殺虫力をもつエステル態即ち純 pyrethrins 或は cinerins を使用して定量法の可否の検討がなされていない、斯様に此等の方法は当然行わなくてはならない根本的な検討を省いているばかりか、他方実際の操作上にも多くの矛盾があることが指摘せられ、操作の改良、更には定量法の再検討が強く要望されている実状である。

現行法が斯様な状態にあるので、米國\* ではこれら

\* United States Department of Agricultural, Production and Marketing Administration の David Kelsey 氏からの私信 (1953.8.11) による。