

- (5) 森野, 宮川: 化学の領域, 増刊8号, (1953)
- (6) L. F. Halverstadt, W. D. Kumler: *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1941(1942)
- (7) L. G. Groves, S. Sugden: *J. Chem. Soc.* **1935**, 971
- (8) M. T. Rogers: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2544(1947)
- (9) B. I. Spinrad: *Ibid.* **68**, 617(1946)
- (10) L. Tigānik: *Z. phys. Chem. B* **13**, 425 (1931)
- (11) J. M. O'Gorman, V. Schomaker: *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1138(1946)
- (12) C. G. LeFèvre, R. J. W. LeFèvre: *J. Chem. Soc.* **1935**, 480

Résumé

In the previous paper⁽¹⁾, the dipole moments of DDT and its related compounds were measured for studying the relation between the molecular structure and the insecticidal activity. As the

related compounds of DDT, diphenylcyclopropane derivatives, of which structural formulas were shown in Table 1, were recently synthesized by one of the authors^{(2) (3)}. In this paper the dipole moments of these compounds were measured, and their data were shown in Table 2 and 3.

It was proved from the dipole moment that in 1,1-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane, the angle between the plane of cyclopropane ring and the axis of chlorophenyl group lies near 60°, agreeing with the value (56°) by Schomaker et al.⁽⁴⁾.

The prominent insecticidal activity of 1,2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane was proved by Länger et al.⁽⁵⁾, but nothing was reported about its geometrical isomerism. It was found from the dipole moment that the *trans*-form is produced by the method of one of the authors⁽⁶⁾.

On the Determination of γ -BHC in the Lindane-Kerosene Solution. (Studies on Agricultural Chemicals by the Polarographic Method VIII) Hiroshi FUKANI and Minoru NAKAZIMA. (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received May 13, 1954. *Botyu-Kagaku* **19**, 83, 1954 (with English résumé 90)

15. リンデン油剤の定量について (ポーラログラフ法による農薬の研究 VIII)

深海 浩, 中島 稔 (京都大学 農薬化学研究室) 29. 5. 13. 受理

リンデン油剤中の γ -BHC の定量には溶剤として使用されてゐる kerosene が含水溶媒に対して難溶性の故に dioxane や alcohol の水溶液を用いるポーラログラフ法は適用出来ない。Cyclohexanol を加えた界面活性剤水溶液がリンデン油剤を可溶化して膠質溶液となり、そのポーラログラムが再現性のある γ -BHC の還元波を示し、そしてその波高と濃度の間に直線関係が成立することから定量が可能である。種々の条件を検討してリンデン油剤中の γ -BHC の新しい定量方法を考案した。

現在市販の“0.5% リンデン油剤”は kerosene に lindane を 0.45~0.55 W/V-% 溶解したものと規格されてゐるが、その定量には kerosene が含水溶媒に極めて難溶性であるために、従来 BHC 原來などに用いられて来た dioxane や alcohol の水溶液を溶媒とするポーラログラフ法による方法⁽¹⁾は適用出来ない。ポーラログラフ法によつてリンデン油剤中の γ -BHC を定量するには先づ kerosene を溶解し、且つポーラログラムを撮るに都合のよい溶媒が必要である。

Kerosene を溶解するためには無水の有機溶媒若しくは相当高濃度の有機溶媒水溶液を使用しなければならない。無水溶媒中のポーラログラフイーは種々の研

究⁽²⁾がなされてゐるけれども、実際の応用面からは溶媒の精製、溶存酸素の除去、溶液の高抵抗など操作の上に難点がある。

界面活性剤の比較的高濃度の水溶液が難溶性物質を可溶化(solubilize)して熱力学的に安定な清澄な膠質溶液となることは界面活性剤溶液の特異的な性質である⁽³⁾。炭化水素系列の界面活性剤水溶液による可溶化は炭素数の増すに従つて小となり、炭素数が 10 以上となると事実上殆ど可溶化出来なくなる⁽⁴⁾。Kerosene は大略 10~16 の炭素数の炭化水素の混合物であるから単なる界面活性剤水溶液では可溶化されない。KLEVENS によれば高級アルコールを同時に可溶化することによつて炭化水素の可溶化は著しく増大する。

もつと一般的に言えば極性物質と無極性物質は界面活性剤水溶液に於て互に可溶化を強め合うという⁶⁾。そこで kerosene の可溶化剤——界面活性剤と極性物質の両者を併せて以後このように言うこととする——の選択が問題となる。可溶化の機構に関しては X-線回析の研究などから、極性及び無極性物質は界面活性剤分子が形成する micelle の異つた部位に夫々会合し互に独立的である。そのような会合によるいづれか一方の可溶化は micelle を膨潤せしめ、その結果他方の可溶化を増大するという説が出されてゐる^{6), 5), 6)}。然乍らこの仮説は現在つくられてゐる多種多様の界面活性剤の中から kerosene の可溶化に適したものを選り出すことに対して何等の指針をも与えない。又界面活性剤の特性の適確な試験方法も確立されてゐない今日に於てこの目的に適う界面活性剤を選択若しくは合成することは困難なことである。一方、極性物質については同じ炭素数のものについては分子内の極性基が $-SH > -NH_2 > -OH > -COOH$ の順に炭化水素の可溶化を強める度合が小さくなる⁶⁾。然し実際のポーログラフ法の取扱の点及び入手の難易の点からアルコール類が望ましいものと思われる。*n*-Hexanol から *n*-dodecanol までの二、三の直鎖のアルコール、benzyl alcohol 及び cyclohexanol のうちでは cyclohexanol が最も適してゐる。界面活性剤のうちでは polyethylene glycol sorbitan oleic acid ester 類や polyethylene glycol aryl ether alcohol 類のような非イオン活性剤が適してゐる。このような可溶化剤の選択によつてポーログラフ法の測定が充分可能な量の γ -BHC を含有する 0.5% リンデン油剤を可溶化することが出来る。

難溶性物質の可溶化状態に於けるポーログラフ法の適用は僅かに anthraquinone の chloroform 溶液などの可溶化状態について行われてゐるにすぎない⁶⁾。上述の可溶化剤に kerosene を可溶化して撮つたポーログラムには $-2V$. あたりまで何等還元波を示さない。 γ -BHC が含有せられる場合には Fig. 1 の様な還元波を示し、波高以外は通常の dioxane 溶液の場合と異ならない。唯、 $-1.8V$. $\sim -1.9V$. の電位で現れる電流の急激な減少はこのような膠質溶液特有のものであろう。何故ならば界面活性剤の種類 cyclohexanol の有無、被還元性物質の種類のいづれにも無関係に常に現れるからである。波高は真溶液の場合に比べて約 1/4 であるが、これは電極反応が本質的に真溶液の場合と異なるためか或は micelle の大きい故に、又媒質の粘度の大きい故に単に拡散速度の小さいことによるものであるかどうかはわからない。

波高に影響を及ぼす主な因子は γ -BHC の濃度は勿論であるが、その他に可溶化剤の種類及び濃度、

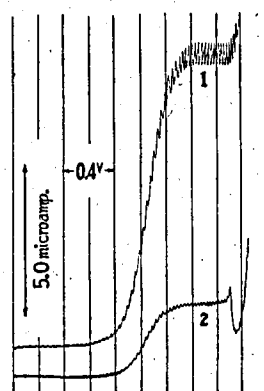


Fig. 1. Polarograms of γ -BHC (1) in 40% aqueous dioxane solution and (2) in solubilized kerosene.

kerosene の量、支持電解質の種類及び濃度、温度等である。これらの諸条件について次に述べるように検討を加えた結果、最適の条件の下では γ -BHC は再現性のある還元波を示し、波高と濃度との間には直線関係が成立する。このことから 0.5% リンデン油剤中の γ -BHC を $\pm 0.025\%$ の精度に於いては非常に高い信頼度をもつて定量することが出来る新しい方法を考案した。

1. Kerosene の可溶化： 上述の様に kerosene の可溶化剤としては界面活性剤と高級アルコールの両方を同時に考えなければならない。先づ高級アルコールについては *n*-dodecanol, *n* octanol 及び benzyl alcohol はこのものの自身が余り可溶化されない、従つて kerosene の可溶化も亦極めて小さい。*n*-heptanol と *n*-hexanol は相当可溶化されるが、目的に適うだけの量の kerosene を可溶化することが出来るまで加える場合には極めて粘稠なゲルに近い状態となるために好ましくない。その点 cyclohexanol が最も適した alcohol であり、しかも市販品そのまゝでも還元波を示さずポーログラフ法の取扱いに便利である。次に界面活性剤については、polyethylene glycol alkylated aryl ether, polyethylene glycol sorbitan oleic acid ester などの非イオン活性剤が適してゐる。アニオン、カチオン活性剤のうちには好適なものは見当らなかつた。又非イオン活性剤の中でも polyethylene glycol fatty acid ester, polyethylene glycol sorbitan の oleic acid 以外の fatty acid の ester, 又 oleic acid ester のうちでも polyethylene glycol 側鎖の短いもの等は、いづれも適当ではなかつた。比較的目的に適つた界面活性剤の濃度と cyclohexanol の濃度とについて kerosene の可溶化の飽和点を Table 1 に示した。後に述べるように可溶化剤の濃度が高

なる程 γ -BHC の波高は抑えられ、又界面活性剤の種類によつて波高が異なるから分析の感度の点からすれば出来る限り低い濃度で分析操作に必要な量の kerosene を可溶化することが出来て、その上高い波高を与える可溶化剤が最も望ましいことは言うまでもない。

2. 溶存酸素の除去： 膠質溶液中の溶存酸素は半波電位が約 0.4 V. 負にずれてゐること以外は真溶液の場合と殆ど同じであり、そのポーログラムは Fig. 2 のような二段波を示す。これは水素ガスを予め通ずることによつて除くことが出来るけれども著しく発泡することと相当長時間を要することから余り好ましくない除去法ではない。水素ガス或は窒素ガスを通ずる以外に溶存酸素を除く方法は 0.05~0.1M/L の sulfite ion によるものが提案されてゐる⁽⁹⁾。今の場合には試料溶液を調製したときに丁度 1% (約 0.1M/L) となるように亜硫酸ソーダを予め可溶化剤水溶液に溶解しておくこと、Fig. 2 及び Table 2 に掲げたように試料溶液調製後 20 分には溶存酸素は完全に除去することが出来る。このとき γ -BHC の還元波は亜硫酸ソーダの存在するために変化を受けることは全然なく Table 2 に示すように少くとも 2 時間以内では常に波高は変らない。溶存酸素が一度完全に除去された溶液に於ても滴水水銀極を更めて挿入し直ちにポーログラムをとると Fig. 2 に矢印で示される様な波が現れるが 5 分後にはこれも全く消滅する。

3. Cyclohexanol の濃度と波高の関係： Cyclohexanol の濃度の異なる可溶化剤に一定量のリンデン油

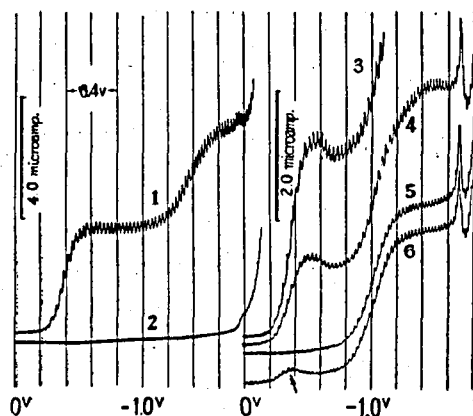


Fig. 2. Polarograms of (1) dissolved oxygen in the colloidal solution, (2) oxygen-free colloidal solution, (3) γ -BHC in solubilized kerosene at 5 minutes, (4) at 10 minutes, (5) at 20 minutes after preparing the solution and (6) at once after setting a dropping cathode in a oxygen-free colloidal solution.

剤を可溶化して得た膠質溶液では波高と cyclohexanol の濃度の間に Fig. 3 の A 及び B の曲線のような関係が成立する。前述のように cyclohexanol の可溶化によつて micelle が凝潤するものと仮定し、そしてこの場合も Ilkovic の関係式が成立するものとするれば cyclohexanol の濃度の増加によつて波高の減少することは当然予測出来るけれども、波高減少の割合が界面活性剤の種類によつて異なることなどかゝる膠質溶液の構造そのものも未開拓の分野が多く、又膠質溶液中の電極反応の機構も不明である現在、正確に波高と cyclohexanol の関係を論ずることはむづかしい。

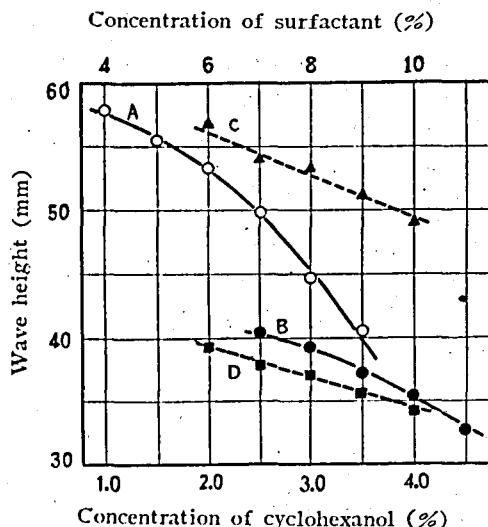


Fig. 3. Effects of cyclohexanol and surfactants on wave height: (A) cyclohexanol in 8% Antarox A-400, (B) cyclohexanol in 8% polyethylene glycol sorbitan monooleate, (C) Antarox A-40 in 2.0% cyclohexanol, (D) polyethylene glycol sorbitan monooleate in 3.5% cyclohexanol.

リンデン油剤中の γ -BHC の定量の見地からすれば、Fig. 3 の A 及び B のような曲線の傾斜の出来る限り少い条件、即ち cyclohexanol の濃度の小さいことが望ましい。勿論このことは cyclohexanol の濃度の減少が kerosene の可溶化を減少することから制限を受けるわけである。

4. 界面活性剤の種類及び濃度と波高の関係： 界面活性剤の種類によつて同一濃度の可溶化剤に於ても kerosene の可溶化の飽和点の異なることは既に述べた通りであるが、二三の界面活性剤の夫々を用いた可溶化剤にリンデン油剤を一定量可溶化して得た溶液の還元波を Fig. 4 に掲げた。その飽和電流の部分の傾斜と Table 3 に示す通り波高とに互に差異がある。

Micelle の大きさや溶液の粘度の差異などがその理由と考えられるが、分析感度の見地からすれば γ -BHC 単位量当りの波高が大きい程望ましいことは勿論である。

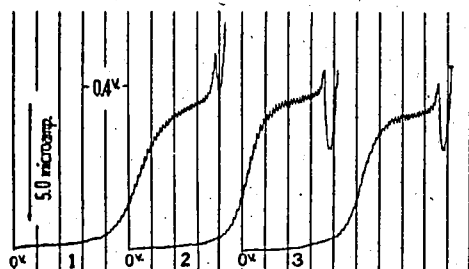


Fig. 4. Polarograms of γ -BHC in various solubilizers. (1) in polyethylene glycol monooleate, (2) in polyethylene glycol ether (Anthrox A-400), and (3) alkylated aryl polyether alcohol.

界面活性剤の濃度の変化による波高の変化は Fig. 3 の C 及び D の曲線に示されるように略々直線的な関係があるが、その影響は cyclohexanol の場合程大きくはない。そして界面活性剤の種類が異つてもその傾斜は殆ど等しい。しかし波高は大きな違いがあり、又、前述の cyclohexanol の濃度による波高の変化とも考え併せて分析精度と感度の二つの観点からリンデン油剤の定量に適當な可溶化剤を選ばなければならない。

5. 支持電解質の種類及び濃度の影響： 溶存酸素の除去のために亜硫酸ソーダが常に 1% (約 0.1M/L) 含まれてゐるが、その他に支持電解質として数種の塩を 0.1M/L の濃度に溶解して調製した溶液のポーラログラムを Fig. 5 に掲げた。これから明かな通り、陰イオンの種類よりも寧ろ陽イオンの種類の影響が大きく、塩化加里が最も望ましい形の還元波を与える。塩化加里の濃度が波高に及ぼす影響は Table 4 に示すように余り顕著ではないが濃度の増加は波高を抑える傾向がみられる。Kellhoff 氏処方 of 緩衝溶液を用いて pH 値が 7.4, 8.6, 9.4 に就いてポーラログラムを撮つたが塩化加里を付加する限り変化は認められない。塩類の種類によつて可溶化の飽和点が変わることが石鹼を用いた場合に研究されてゐるが、非イオン活性剤の場合その効果は余り認められなかつた。

6. Kerosene の影響及び温度の影響： γ -BHC の量、可溶化剤の種類及び濃度を同一とし、唯 kerosene の量のみを変えて作つた溶液の波高は Table 5 に示すように殆ど変化は認められなかつた。このことは cyclohexanol の濃度の影響と比較して興味がある。Kerosene の量は膠質溶液の構造に殆ど変

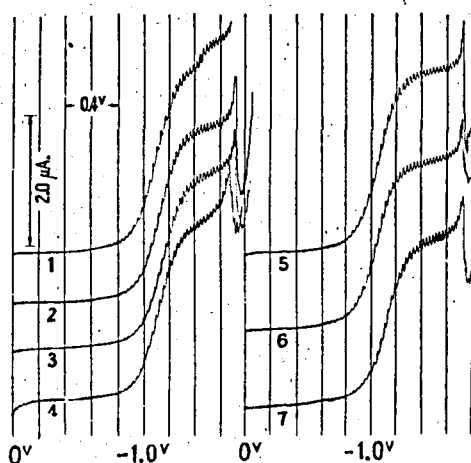


Fig. 5. Polarograms of γ -BHC in various electrolytes solution (1) in NH_4Cl , (2) in NaCl , (3) in LiCl , (4) in $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, (5) in KNO_3 , (6) in K_2SO_4 , and (7) in NaNO_3 . The concentrations of electrolytes are 0.1M/L.

化を与えないと考えて差支えないであらう。Kerosene を分溜して得たところの沸点の範囲が $150\sim 190^\circ$, $190\sim 220^\circ$, $220\sim 250^\circ$ の三部分とこれらの各々を 1:7:2 の比率で混合したものの四者について夫々可溶化してその波高を比較したのが Table 5 に示してあるが、沸点の低いもの程少々低い波高を与える傾向があるけれども、その影響はさして大きいものではない。

同一の溶液を異つた温度に保つて得たポーラログラムの波高は Fig. 6 のように略々直線的に温度と共に増加する。

7. 定量法： 上に述べたように可溶化状態に於け

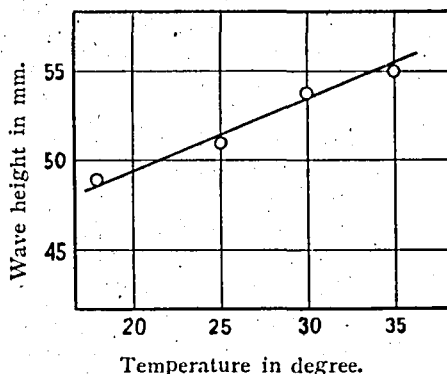


Fig. 6. The effect of temperature on wave height. The composition of the solution in test: 0.3 ml. of 0.5% lindane-kerosene solution in 10 ml. of the solubilizer solution.

る γ -BHC のポーラログラムの波高に影響を及ぼす因子は色々あるが、そのうちで最も大きいものは cyclohexanol の濃度と界面活性剤の濃度である。然しこれらの濃度も次項で述べる分析の精度と既に述べた Fig. 3 に示されるような関係との二つを考え併せるならば可溶化剤溶液を 100g. 調製する場合には上皿天秤を使用しても大きな誤差を与えるまでは至らないと思われる。兎も角、上記のような因子が一定に保たれる限り γ -BHC の濃度と波高は直線関係にあり、既知試料について測定曲線を予め作つて、関係式を算出すればリンデン油剤中の γ -BHC を定量することが出来る。次にその方法を記しておく。

試薬 1. 界面活性剤 16g., cyclohexanol 4g. を水約 70g. で溶解し、無水重硫酸ソーダ 2g. を加え更に水で 100g. とした溶液

試薬 2. 0.2M/L-塩化加里水溶液

試料をとるには Harkins の考案した micro-pipette⁽¹⁰⁾ になつた Fig. 7 のような 0.3ml. 位の容量のものを用いるのが便利である。たゞ測定曲線の作製から始まる一連の分析に常にこれを用いなければならぬ。この pipette でリンデン油剤を共栓付試

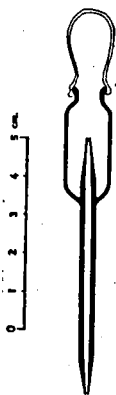


Fig. 7. Micropipette

験管にとり、試薬 1. を 5ml. 加えて軽く振盪して均等にした後、時々振盪を繰返して 5 分間放置するうちに初め白濁してゐた液は粘稠ではあるが全く透明になる。そこで試薬 2. を 5ml. 加えて振盪し、液中の気泡が浮上つてしまつた後その適量を電解瓶に移す。溶液の温度は 25° に保つ。20 分の後にポーラログラムを二本線けて撮り、その波高の平均値をもつて測定値とする。予め作つてある波高と濃度の関係式から γ -BHC 含量を算出することが出来る。波

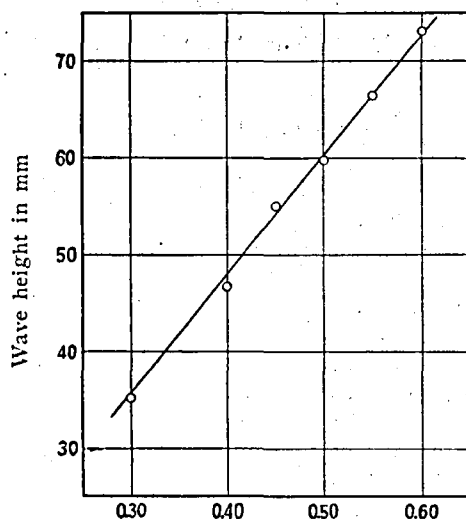
高の測定には拡散電流の部分の切線とそれに平行で 11 づ還元波の初めの部分に切する直線の二組の平行線と半波電位の点の切線の交点の間の垂直距離を波高とする。

8. 測定曲線及び分析精度: 0.39%, 0.40%, 0.45%, 0.50%, 0.55% 及び 0.60% (g./100ml.) の 6 種のリンデン油剤を正確につくり界面活性剤として Antharox A-400 を使用して上記の定量法に従つて波高を求めた結果 Table 6 に示したような測定値を得た。これらの値を既知含量に対してプロットすれば Fig. 8 のように直線となり、少くとも 0.39%~

0.60% の範囲内の試料では波高は濃度に比例する。最小二乗法を用いて計算すれば

$$Y = 7.71 \times 10^{-3} X + 0.036$$

なる関係式が得られる。X は単位を mm. であらわした波高の測定値であり、Y は単位を g./100ml. であらわした γ -BHC の含量の計算値である。これらの波高の測定値の平均値の信頼度 95% に於ける信頼限界を算出して γ -BHC の含量に換算した値が Table 6 に掲げてある。この数値から明かな通り γ -BHC の含量が 0.39~0.60g./100ml. の範囲内では誤差は 0.025g./100ml. を超えることは全くないと言える。



Contents of γ -BHC in g./100ml.

Fig. 8. Calibration curve for the determination of γ -BHC in lindane-kerosene solution.

実験

島津製作所製ポーラログラムを使用し、その電流感度はポーラログラム上の 1 cm. は 0.39 μ A に相当した。使用した滴下水銀電極の m 及び t の値は -1.0V. に於いて 0.2M/L-KCl 水溶液中では 1.67mg./sec. 及び 4.07 sec./drop, kerosene を可溶化した膠質溶液中では 1.65mg./sec. 及び 3.90 sec./drop であつた。ポーラログラムは全て $25.0 \pm 0.5^\circ \text{C}$ でとつた。可溶化の操作は室温で行つた。実験に供した lindane は凝固点が 112.50°C のものである⁽¹¹⁾。

Kerosene の可溶化: 可溶化の飽和点は媒質と可溶化される液体の屈折率が異なる限りそれ以上では乳化が始まり液が濁ってくる事実から精密な測定法⁽¹²⁾があるが、kerosene の可溶化の飽和点を求めるには簡単に次のようにして行つた。夫々所定の濃度の倍量

を含んだ可溶化剤溶液を作り、一方 kerosene を 0.05 ml. の間隔をおいて一連の試験管にとり前記可溶化剤溶液を 5ml. 注加して振盪し液が清澄となつた後に 0.2M/l.-塩化加里水溶液を 5ml. から加えた kerosene の量だけ差引いた量を注加して振盪し24時間後にその濁度を比較して飽和点を定めた。その結果は Table 1 に示されてある。

波高の時間的追求: Table 2 に掲げた組成の膠質溶液を調製後5分から24時間までの間に数回ポーラログラムをとつて得た波高が Table 2 に示してある。

波高に影響を及ぼす種々の因子: 可溶化剤の種類及び濃度について波高の変化を求めた結果は Table 3 である。塩化加里の濃度を 0 から 1.0M/L までの間に種々に変えて可溶化剤などは Table 2 に示したも

のと同じ条件で波高を求めた。その結果が Table 4 である。Table 5 は kerosene の量及び沸点範囲の異なる kerosene について波高を求めた結果である。

測定曲線: 定量法の項で述べた操作に従つて各々の含量の標準試料を分析して得た結果を Table 6 に掲げこの平均値をプロットすれば前掲の測定曲線となつた。標準試料は lindane を 15.0, 20.0, 22.5, 25.0, 27.5 及び 30.0 mg. を化学天秤で夫々正確に秤取し、10 ml. の kerosene を加えて溶解して得た溶液を 0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55 及び 0.60% の標準とした。

未知試料の分析結果: 二三の工場製品について実際に γ -BHC の定量分析を行つた結果を Table 7 に掲げた。

Table 1. The limits of solubilization of kerosene in various solubilizer solutions containing cyclohexanol.

Solubilizer			The limit of solubilization of kerosene ml. /10ml.
Surfactant		Cyclohexanol %	
Formula	Concentration %		
Polyethylene glycol ether*	8	4.1	0.60
	8	3.5	0.55
	8	2.0	0.40
	8	1.0	0.15
	4	2.0	0.30
	12	2.0	0.60
	16	4.0	1.2
Alkylated aryl Polyether alcohol	8	3.5	0.40
	8	2.0	0.35
Polyethylene glycol Sorbitan monoleate I	8	3.5	0.30
	8	2.0	0.20
Polyethyleneglycol Sorbitan monoleate II	8	3.5	0.25
	8	2.0	0.20

* Antarox A-400 (General Dyestuff Co.)

Table 2. Wave heights of γ -BHC in solubilized kerosene at various time after preparing the solution.

The composition of the solution; 0.3ml. of 0.5% lindane-kerosene solution in 10ml. of 0.1M/L-KCl aq. solution containing 8% Antharox A-400, 2% cyclohexanol and 1% Na_2SO_3 .

Lapse of time after preparing the solution	5 mins.	10 mins.	20 mins.	40 mins.	1 hr.	2 hrs.	24 hrs.
Wave height in mm.	—*	—*	51.4	51.6	50.2	50.5	51.0

* interfered by the wave of dissolved oxygen

Table 3. Effect solubilizers on the wave height.

The composition of the solution; same as that mentioned in Table 2 except solubilizers.

Solubilizer		Cyclohexanol %	Wave height mm.
Surfactant	Concentration %		
Formula			
Polyethylene glycol ether	8	2.0	53.5
	//	3.5	40.6
Alkylated aryl polyether alcohol	//	2.0	50.2
	//	3.5	38.5
Polyethylene glycol sorbitan monooleate	//	2.0	—*
	//	3.5	37.6

* Kerosene is not solubilized.

Table 4. Effect of KCl on the wave height.

The composition of the solution; same as that mentioned in table 2 except concentrations of KCl.

Concentration of KCl M/L	0	0.025	0.10	0.25	0.50	1.0
Wave height mm.	50.5	51.8	51.4	51.0	50.2	49.0

Table 5. Effect of kerosene on the wave height.

The composition of the solution; same as that mentioned in Table 2 except the lindane-kerosene solution.

Kerosene ml./10ml.	The range of boiling point	Wave height mm.
0.20	150~250°	52.6
0.25	//	52.5
0.30	//	51.5
0.40	//	48.2
0.30	150~190	51.0
0.30	190~220	52.2
0.30	220~250	52.5

Table 6. Data for calibration curve.

No.	Theoretical content of γ -BHC g./100ml.	Observed wave height mm.	Mean value of wave height mm.	Calculated content of γ -BHC g./100ml.	Mean content of γ -BHC g./100ml.	Confidence interval g./100ml.
1	0.30	35.4	35.17	0.31	0.31	0.31±0.005
2		34.9		0.31		
3		35.2		0.31		
4	0.40	46.6	46.45	0.40	0.40	0.40±0.022
5		47.0		0.40		
6		45.0		0.38		
7		47.2		0.40		
8	0.45	54.8	54.98	0.46	0.46	0.46±0.003
9		55.3		0.46		
10		55.0		0.46		
11		54.8		0.46		
12	0.50	62.4	59.66	0.52	0.50	0.50±0.010
13		60.0		0.50		
14		61.4		0.51		
15		59.2		0.49		
16		59.7		0.50		
17		59.8		0.50		
18		60.3		0.50		
19		56.8		0.47		
20		57.0		0.47		
21		60.0		0.50		
22	0.55	66.9	66.38	0.55	0.55	0.55±0.020
23		68.5		0.56		
24		64.9		0.54		
25		65.2		0.54		
26	0.60	73.2	73.10	0.60	0.60	0.60±0.014
27		74.3		0.61		
28		72.0		0.60		
29		72.9		0.60		

Table 7. Analysis of unknown samples

No.	Wave Height mm.	Content of γ -BHIC g./100ml.
1	59.8	0.50
	58.5	0.49
2	54.2	0.45
	55.8	0.47
3	60.5	0.50
	60.6	0.50
4	53.5	0.45
	54.0	0.45

総 括

リンデン油剤は適当な可溶化剤によつて安定な膠質溶液となり、その溶液はポーラログラムに γ -BHICの還元波のみを呈することからリンデン油剤中の γ -BHICの新しい定量方法を検討した。

γ -BHICの含量が少くとも0.30~0.60g./100ml.の範囲内では ± 0.025 g./100ml.の誤差を見込めば非常に高い信頼度で定量が出来る。界面活性剤は一般市販品を用いたがこの目的に適うものを更に探索するか或は新しく作ることによつてなほ分析操作、精度などの点に改良が加えられるものと思われる。

本実験を行うにあつて不断の御指導と御鞭撻を賜つた武居教授に厚く感謝します。界面活性剤やその他の資料を提供下つた日本油脂、ライオン油脂、花王石鹼、長瀬工業、三洋貿易、東京貿易の各会社の御好意に御礼申し上げます。

文 献

- (1) SUZUKI, M., NAKAZIMA, M., Botyu-Kagaku, **10**, 31(1948)
NAKAZIMA, M., et. al., *ibid.*, **11**, 3(1949), **13**, 14(1951)
YASUMORI, Y., J. Agr. Chem. Japan, **23**, 27(1949)
INGRAM, G. B., SOUTHERN II. K., Nature **161**, 437(1948)
DRAGT, G., Anal. Chem. **20**, 737(1948)
- (2) GENTRY, C. H. R., Nature **157**, 479(1946)
PARKS, T. D., HANSEN, J. A., Anal. Chem., **22**, 1268(1950)
LEWIS, W. R., QUACKENBACH, F. M., DeVRIES, T., *ibid.*, **21**, 762(1949)
ARTHER, P., LYONS, H., *ibid.*, **24**, 1422

(1952)

HOOK, J. H., LETAW, Jr. H., GROPP, A. H., J. Phys. Chem., **58**, 81(1954)

LETAW, Jr. H., GROPP, A. H., *ibid.*, **57**, 964(1953)

- (3) KLEVENS, H. B., Chem. Rev., **47**, 1(1950)
- (4) MCBAIN, J. W., RICHARDS, P. H., Ind. Eng. Chem., **38**, 642(1946)
- (5) KLEVENS, H. B., J. A. C. S., **72**, 3581(1950)
- (6) ALEXANDER, A. E., JOHNSON, P., "Colloid Science" Vol. II, p. 685, Oxford, 1949.
- (7) PROSKE, G. E. O., Anal. Chem., **24**, 1834(1952)
- (8) KOLTHOFF, I. M., LINGANE, J. J., "Polarography" Vol. I, p. 397, Interscience Publishers, New York, 1952.
- (9) KLEVENS, H. B., J. A. C. S., **72**, 3780(1950)
- (10) HARKINS, W. D., "Physical Method of Organic Chemistry" Part I, p. 445, Interscience Publishers, New York, 1949.
- (11) NAKAZIMA, M., MATUMURA, T., Botyu-Kagaku, **19**, 19(1954)
- (12) HELLER, W., KLEVENS, H. B., J. Chem. Phys., **14**, 567(1946)

Résumé

In this country, "0.5% lindane-kerosene solution" prevails for use of public health. To determine the content of γ -BHIC in the kerosene solution, the usual polarographic method⁽¹⁾ in which aqueous dioxane or alcohol solution is used as a solvent cannot be applied because of very small solubility of kerosene.

It is one of the striking properties of surfactant solutions that they can dissolve many compounds insoluble or only slightly soluble in water. This phenomenon is well known as solubilization⁽²⁾. On hydrocarbon series, the limit of solubilization decreases with increase of number of carbon atoms in their molecules. Nonane, decane and higher hydrocarbons are solubilized no longer in any portion by surfactant slution alone⁽³⁾. When some polar compounds such as long chain alcohols are used as additives in the surfactant solution, the solubilization of hydrocarbons is

markedly enhanced⁶⁾. To solubilize a considerable amount of kerosene, cyclohexanol seems to be more suitable than such alcohols as *n*-hexanol, *n*-heptanol, *n*-octanol, *n*-dodecanol and benzyl alcohol.

There has been found only one polarographic study of insoluble compounds in solubilized state⁷⁾. It is required for polarographic analysis of lindane-kerosene solution that to give a measurable wave height of γ -BHC on the polarogram, a sufficient amount of kerosene should be solubilized by the solubilizer — the mixed aqueous solution of a surfactant and cyclohexanol—and moreover, no polarographic wave should be found in the solubilizer solution alone up to the potential of $-1.8V$. at least. Surfactants such as polyethylene glycol sorbitan fatty acid ester, polyethylene glycol alkylated aryl ether etc. are suitable for this purpose.

The polarographic wave of γ -BHC in the solubilized state is not different at all from that in 40% dioxane solution except the wave height, nearly one forth of that obtained in the usual solution (see, Fig. 1). The abrupt decrease of the diffusion current at the potential $-1.8V$. seems to be characteristic to colloidal solutions, because the decrease is always found in the solution of any surfactant and any solubilized substance.

The dissolved oxygen in the colloidal solution gives two steps wave on its polarogram as shown in Fig. 2. It has a same shape with, but is found at different potentials from that obtained in the usual solution. The oxygen is removed by bubbling of hydrogen gas through the solution, but this procedure is not so favorable that the solution foams up on bubbling and yet it is needed for long time to remove the dissolved oxygen thoroughly. When sodium sulfite is added to the colloidal solution, it is

easily removed within 20 minutes after preparing of the solutions (see, Fig. 2). Moreover, sodium sulfite does not react with γ -BHC (see, Table 2).

Several percent aqueous solution of surfactants cited above which contains cyclohexanol at two or more percent is suitable for the polarographic determination of γ -BHC in lindane-kerosene solution. The wave heights are affected by concentrations of surfactants and cyclohexanol (see, Fig. 3). When concentrations of these both substances are maintained constant, the wave of γ -BHC is strictly reproducible and the relation between wave heights and concentrations of γ -BHC is linear. On the basis of this linearity, the content of γ -BHC in the kerosene solution can be determined with high accuracy.

Procedures of the determination:

Reagent A: 100 g. of the aqueous solution contains 16g. of surfactant, 4g. of cyclohexanol and 2g. of sodium sulfite.

Reagent B: 0.2M/L KCl aqueous solution.

The content of γ -BHC in the lindane-kerosene solution is usually designated by grams in 100ml. of the solution. Consequently, it is convenient to the preparation of the sample solution for polarograph to make use of the micropipette as shown in Fig. 7. Pipette out the lindane-kerosene solution into a test tube with a glass stopper and then add 5ml. of Reagent A with shaking until it becomes transparent. Then, add 5ml. of Reagent B and shake for a minute. Transfer some portion of the solution into the polarographic cell which is kept at $25^{\circ}C$ previously. After standing for 20 minutes, two polarograms should be recorded. The content of γ -BHC in the solution can be determined by comparing their wave heights with the calibration curve prepared previously.

抄 録

Cholinesterase の不可逆的阻害剤 dimethylamidoethoxyphosphoryl cyanide (Tabun) の毒性に対する phenothiazine 誘導体の保護作用について。

R. Dahlbom, H. Diamant, T. Edlund, T. Ekstrand, and B. Holmstedt:
Protective Effect of Phenothiazine Derivatives against Poisoning by the Irreversible
Cholinesterase Inhibitor Dimethylamidoethoxyphosphoryl cyanide (Tabun).
Acta pharmacol. et toxicol. 9, 163 (1953)

有機燐化合物を殺虫剤として使用する場合、不注意のため劇しい中毒にかゝる危険性があるので、最近有機燐化合物の毒物学に大きい関心が寄せられ、殊に有効な解毒剤の探究が極めて活発になつて来た。燐化合物の毒性がcholinesterase阻害作用に依るものであることが発見されてから解毒剤としては主に atropine

が用いられて来たが最近 cholinesterase の不可逆的不活性化は或種の cholinester 類例えば acetylcholine や butyrylcholine 等により防止出来ることが判つて来た。又 cholinesterase の可逆的阻害剤として有名な physostigmine(GB) を diisopropoxyphosphoryl fluoride (DFP) の投与前に与えておくとこの酵素を