

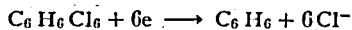
common cabbage butterfly captured from field. In the writer's results of measurements, the Dyar's law of insect growth is more applicable than the Gaines and Campbell's formula or

Tokunaga's formula as shown in table 5-8. The growth rate of length in head capsule are nearly equal to that of the width as shown in fig 2.

On Electrolysis of γ -BHC with the Cathode Controlled Potential and Determination of Small Amounts of Benzene in Aqueous Alcohol Solution. (Studies on Agricultural Chemicals by the Polarographic Method VII) Hiroshi FUKAMI, Hiroshi KIMURA, Minoru NAKAZIMA. (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received Apr. 27, 1953. *Botyu-Kagaku* 18, 51, 1953 (with English résumé 56)

12. γ -BHC の定電位電解並びに稀アルコール溶液中の微量ベンゼンの定量法について (ポーログラフ法による農薬の研究 VII) 深海 浩, 木村 宏, 中島 稔
(京都大学 農薬化学研究室) 23. 4. 27. 受理

BHC の各異性体はいずれも滴水銀電極で電解還元を受けるが, その電解反応の機構や生成物等については1950年 Schwabe⁽¹⁾ 等が α -及び γ -BHC を定電位電解し, その電解生成物はいずれの場合も benzene であり, BHC の1分子当りの還元消費される電子の数は6であることを確認したが電解生成物の定量的な検索は行っていない。我々も γ -BHC の alcohol 溶液の定電位電解を行い, 生成物及び消費電子数について Schwabe と全く同じ結果を得たが, 更に稀 alcohol 溶液中の微量の benzene をポーログラフ法を用いて定量する方法を新に考案し, これを用いて電解によつて生成した benzene を定量した結果 BHC から定量的に benzene が生じて, 次の反応式であらわされる電解反応をうけることを確認した。



1. γ -BHC の定電位電解

γ -BHC の alcohol 溶液の電流-陰極電位曲線は

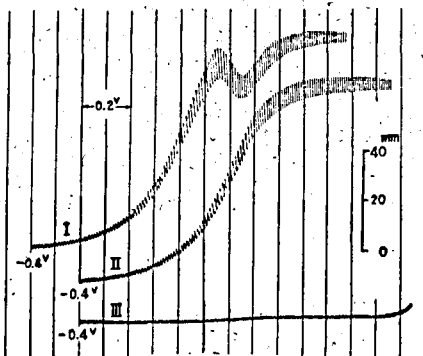


Fig. 1. Polarograms of γ -BHC :
I, 10^{-3} M γ -BHC in 0.2 M-LiCl and 0.02 M- $(CH_3)_4NBr$ in 60% aq. alcohol solution;
II, The same solution added 0.01% gelatin;
III, The solution after electrolysis.

滴水銀電極では Fig. 1-I であり, 前報⁽²⁾に記載した定電位電解装置では Fig. 2 である。従つて γ -BHC の還元電位は滴水銀電極でも定電位電解装置の陰極でも略々同じである。 γ -BHC のポーログラムは極大波を呈するが, 0.01% の濃度に gelatin

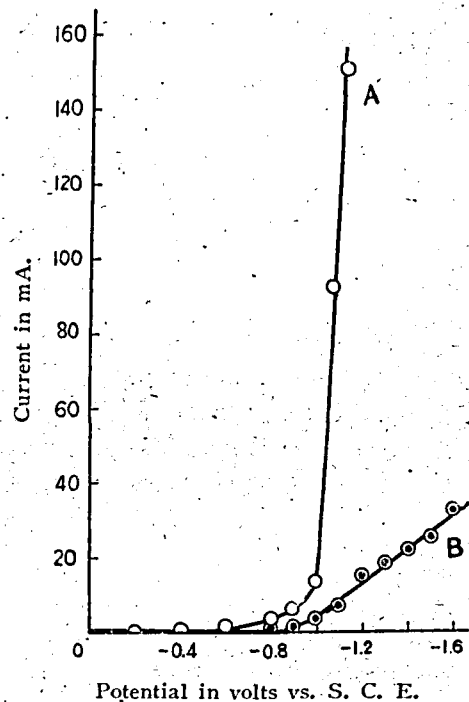


Fig. 2. Current-cathode potential curve of an oxygen-free solution of γ -BHC in 0.2M-LiCl and 0.02- $(CH_3)_4NBr$ in 60% aq. alcohol :
curve A, ca. 6.6×10^{-3} M. solution of γ -BHC ;
curve B, ca. 0.5×10^{-3} M. solution of γ -BHC.

を加えると Fig. 1-Ⅰ のように極大波を抑えることが出来る。然し定電位電解の場合には劇しく水銀を攪拌するので gelatin の添加によつて溶液中に水銀が分散して好ましくないこと及び極大波は滴下水銀電極特有の現象であり定電位電解装置では認められないことから定電位電解の場合 gelatin を添加する必要はないと考えられる。

次に 1 millimol の γ -BHC の溶液を飽和甘汞電極に対して -1.45 V の陰極電位で定電位電解したところ、電流の値は Fig. 3 に示すように変化した。電解の終つた溶液のポーラログラムは Fig. 1-Ⅱ であり、 γ -BHC は完全に電解されてその還元波は認められない。又銀クロメーターで電解に消費された電気量を正確に測つて γ -BHC の 1 分子当りの還元に必要な電子数を算出すると 6.0 となる。次いで電解の終つた溶液に含まれる benzene を次に述べる方法によつて定量した結果 γ -BHC は電解されて定量的に benzene を生成することを確認した。

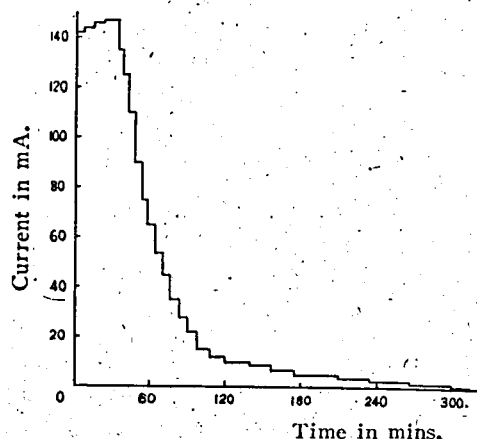


Fig. 3. Current-time curve obtained in reduction of 291mg of γ -BHC from 150ml of oxygen-free 0.2M LiCl and 0.02M(CH₃)₄NBr in 60% aq. alcohol; Potential, -1.45 V (vs. S. C. E.).

II. 稀 alcohol 溶液中の微量の benzene の定量法

Holde 及び Winterfeld⁽⁴⁾ は稀 alcohol 溶液中の微量の benzene の定量法を報告している。この方法は 1% 程度までの benzene を定量するのに適当であるが、我々の場合は更に微量の benzene の定量が必要であるためこの方法は適用出来なかつた。又 Schechter 及び Hornstein⁽⁵⁾ が氷醋酸中の更に微量の benzene の定量法を報告している。この方法は benzene を強くニトロ化して m-dinitrobenzene として定量しているが、稀 alcohol 溶液中の benzene

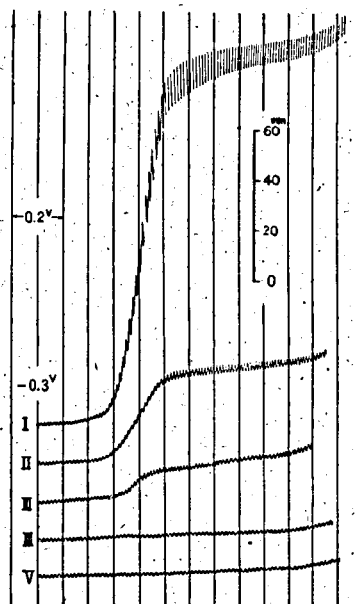


Fig. 4. Polarograms of various fractions of distillation

I, the fraction 0 to 2ml; II, 2 to 4ml; III, 4 to 6ml; IV, 6 to 8ml; V, 8 to 10ml.

を定量するにはこの条件ではニトロ化試薬と alcohol が反応するためにこの方法も直ちに適用することは出来ない。そこで、次に述べるように種々検討を加えた結果、供試溶液を蒸溜してその初溜一定量を硝酸ソーダを飽和せしめた濃硫酸でニトロ化して生じた nitrobenzene をポーラログラム法で定量すれば 0.01% の benzene まで定量出来ることが判明した。

(1) 蒸溜： 簡単な精溜管で蒸溜して初溜より 2ml. づゝ分取して後記の条件で夫々ニトロ化してとつたポーラログラムは Fig. 4 である。最初の 2ml. に殆ど大部分の benzene が溜出し、6ml. 以後の溜分にはもはや benzene はみられないが溜出させる速度の大小により benzene の溜出の割合が変化することが考えられるので、初溜約 10ml. をとつてニトロ化の供試液とした。最初の供試液中の benzene 含量と、供試液を蒸溜し溜出液をニトロ化して生じた nitrobenzene の波高との間には Fig. 5-I に示すように直線関係が成立し、これより benzene を定量することが出来る。別に供試液中の benzene 含量に相当する nitrobenzene のポーラログラムをとるとその含量と波高との関係は Fig. 5-III となり、蒸溜及びニトロ化の操作によつて生じた nitrobenzene の収率は常に約 65% であつた。

(2) ニトロ化： Fig. 6 に示した装置を用いて硫酸-硝酸混液でニトロ化したときのポーラログラムは

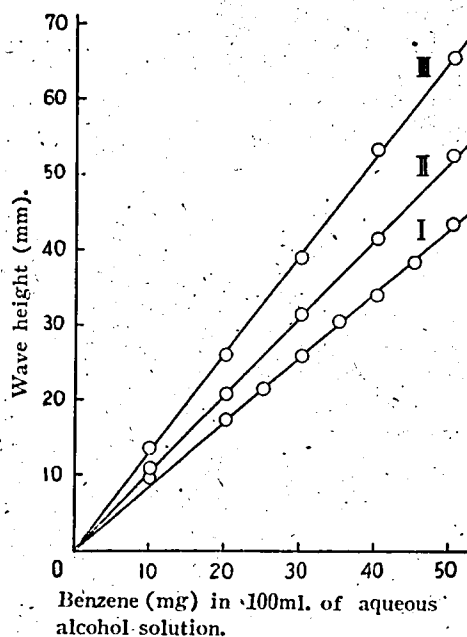


Fig. 5. Calibration curves of benzene :
I, distillation and nitration; II, nitration;
III, nitrobenzene.

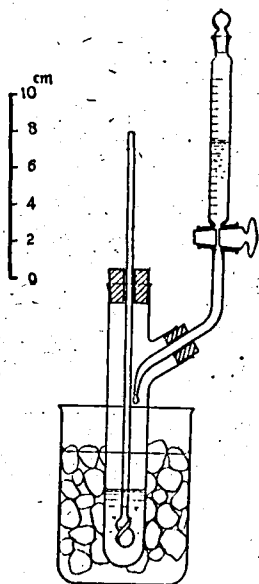


Fig. 6. The apparatus of nitration.

Fig. 7-I であり、nitrobenzene の還元波のすぐ前に一つの波があらわれて作図上誤差の原因となる。benzene を含まない alcohol を同じ様に処理してとつたポーログラムにもやはりこの波はあらわれるから、alcohol が混雑と反応して生じた何等かの物質に

起因するものと思われる。そこでニトロ化試薬について色々検討した結果、硝酸ソーダを飽和した濃硫酸が最も適当であり、氷で冷しつゝ供試液にこのニトロ化試薬を少量宛滴下したときには Fig. 7-I~VI に示すように nitrobenzene のみのポーログラムが得られる。又これらのポーログラムから判断してこのニトロ化試薬は供試液 2ml. に対して 4ml. を用うるのが適当である。供試液中の benzene 含量とニトロ化のみを行つた場合のポーログラムの波高との関係は Fig. 5-II に示す通りであり、ニトロ化の操作によつて生じた nitrobenzene の収率は常に約 80% であつた。

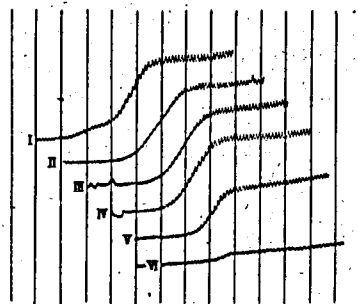


Fig. 7. Polarograms of the sample solution obtained by nitration under various conditions :

I, the solution obtained by use of mixed acid; II, III, IV, V and VI, the solution obtained by use of 5, 3, 2 and 1ml. of sulfuric acid saturated with sodium nitrate.

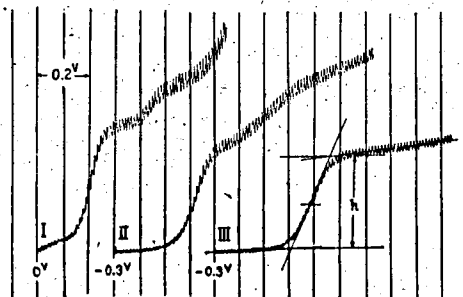


Fig. 8. Polarograms of the sample solution in various media : I, in the medium not neutralised; II, in the medium neutralised with sodium carbonate; III, in borax-sodium hydroxide buffer solution.

(3) 電解液の組成：ニトロ化の終つた液を中和せずに硫酸を電解質としてそのままとつたポーログラムは Fig. 8-I に示すように残余電流及び拡散電流いづれの部分も短いため作図の誤差を生じやすい。又炭酸ソーダで中和して重曹炭酸ソーダ緩衝溶液を用い

て pH を 8 乃至 9 として撮ったポーラログラムは Fig. 8-I であるがこの第二段目の波は溶液組成の少しの変化によつても大きく変化するので定量には不適當である、そこで pH=8 の硼砂苛性ソーダ緩衝溶液にニトロ化に使用した硫酸を中和するに必要な苛性ソーダを溶した溶液を用いて撮ると Fig. 8-II のような典型的なポーラログラムが得られ初めて定量が可能である。

定量法

試薬：A 液——濃硫酸 ($d=1.8$) 10ml. に硝酸ソーダ 1g を溶した溶液

B 液——硼砂 3.8g と苛性ソーダ 1.5g を 0.01% gelatin を含んだ 2% aq. alcohol 100 ml. に溶した溶液

操作：供試液 100cc(註) を丸底フラスコにとつて蒸溜し初溜分約 9.5ml. を 10ml. 容メスフラスコにとり alcohol で正確に 10ml. とする。この液 2ml. を Fig. 6 の反応管にとり、反応管にとりつけた点滴漏斗から試薬 A 液 4 ml. を約 20 分を要して滴下する。この間反応液を氷冷し乍ら劇しく攪拌する。試薬添加後更に 20 分攪拌を続け、次いで反応の終つた液を 25ml. 容メスフラスコに移し、30% aq. alcohol 約 10ml. で反応管を洗つてその洗液をも加えて半時間放置して液が常温まで冷えた後 30% aq. alcohol で 25ml. とする。この液 0.5ml. を共栓付試験管にとり、これに試薬 B 液 9.5ml. を加えて強く振盪した後電解瓶に移し液温を $25^{\circ} \pm 1^{\circ}$ に調節してポーラログラムを撮る。得られたポーラログラムは Fig. 8-III に示した作図法により波高を測定し、別に予め作つた測定曲線 (Fig. 5-I) より benzene を定量する。

(註) この供試液の alcohol の濃度は約 25% (重量) 水溶液が適當であり、又この供試液 100ml. 中には benzene が 10mg から 50mg 含まれるのが適當である。若しこれより含量が高い場合は水及び alcohol で適當に稀釈しなければならない。又若しこれより含量が低い場合には予め蒸溜を行つてその初溜分を適量とつて適当な一定量まで水及び alcohol で稀釈しなければならない。然しこの場合には、この操作をも含めた測定曲線を用意する必要がある。

実 験

I. 定電位電解

試料：実験に供した γ -BHC は alcohol, acetone, 及び n-hexane を用いて再結した mp. $112 \sim 113^{\circ}$ のものである。

供試液の組成：陰極側溶液は LiCl 及び $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ を夫々 0.2M/L 及び 0.02 M/L の濃度に含ませた 60% aq. alcohol の基礎電解溶液 145 ml. と

別に γ -BHC 291mg (1 millimol) を Dioxane 5ml. に溶かした試料溶液を用意した。陽極側溶液は 0.5 M/L KCl 水溶液約 400 ml. を用意した。

操作：前報²⁾に記載した電解槽の陰極側及び陽極側の夫々の容器へ上記基礎電解溶液及び陽極側溶液を入れ、攪拌棒を劇しく回転し乍ら約 40 分間水素を溶液中に通じて溶存する酸素を除去し、更に陰極電位を -1.5V に保つて電解して被還元性物質を還元してしまふ。このとき電流が 1mA 以下となつたならば電解を中止し、上記の試料溶液を陰極側溶液に注加して再び電解を開始するが、この場合には陰極電位を -1.45V に制御して電解を行つた。電解が進んで電流が 1mA 以下になつたとき電解を止め、陰極側溶液の一部をとつてポーラログラムを撮り被還元性物質の残存の有無を見て電解の完結を更に確めた。

この電解に消費された電氣量は銀クロメーターで測定したが、その結果は Table 1 に示す通りであつた。

Table 1. Current consumption and number of electrons for reduction of one molecule of γ -BHC

γ -BHC (mg) (millimol)	Silver deposited (mg)	Current consumption (coulombs)	number of elec- trons
291.0 (1.00)	648.1	579.6	6.0
517.7 (1.78)	1126.0	1007.2	5.9

生成 benzene の定量：電解の終つた陰極側溶液を 250ml. 容メスフラスコに移し、毎回約 20ml. の水で電極槽の陰極側容器及び陰極水銀を 3 回洗滌して、その洗液もメスフラスコに移し、次いで水で 250 ml. とした。この溶液 100 ml. をとつて上記の方法で benzene を定量した結果は Table 2 の通りであつた。

Table 2. Determination of benzene in the electrolysed solution

γ -BHC (mg)	Wave height of nitrobenzene (mm)	Benzene		
		Calculated (mg)	Found (mg)	yield (%)
291	27.8	78	81	104
291	27.0	78	78	100
291	27.0	78	78	100
291	25.0	78	73	94

II. 稀 alcohol 溶液中の微量の benzene の定量：30% aq. alcohol 100 ml. 中に種々の濃度に benzene を含ませて上記定量法によつて得たポーラログラムの波高は Table 3 に示した。又 alcohol

Table 3. Data for calibration curves of benzene.
 Capillary : $m = 0.96$ mg./sec. $t = 3.89$ sec./drop
 Sensibility of galvanometer : 3.3×10^{-9} A/mm./m.
 Shant : 1/10

I. Distillation and nitration, II. Nitration,
 III. Nitrobenzene.

	Benzene in 100 ml. of the sample solution	10mg	20mg	25mg	30mg	35mg	40mg	45mg	50mg
		mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
I	Wave height	10.0	19.5	23.0	25.0	32.0	34.0	36.5	44.5
		11.0	19.5	24.0	24.5	32.0	35.5	37.0	43.0
		9.5	17.5	21.0	27.0	31.0	34.0	38.0	43.5
		9.5	17.5	21.5	27.0	30.5	36.0	38.0	43.5
II	Wave height	11.0	21.0	—	31.0	—	42.0	—	53.0
		11.5	21.0	—	30.0	—	42.5	—	52.0
III	Wave height	13.5	26.5	—	40.0	—	53.5	—	67.0

Table 4. Wave height of polarograms of various fractions of distillation

Fraction	I 0—2 ml.	II 2—4 ml.	III 4—6 ml.	IV 6—8 ml.	V 8—10 ml.	Total
Wave height	132 mm	27 mm	9 mm	0 mm	0 mm	168 mm
Percentage	78.6%	16.1%	5.3%	0 %	0 %	100.0%

Table 5. Wave height of polarograms of solutions nitrated with various amounts of nitrating reagent

Amounts of nitrating reagent	5 ml.	4 ml.	3 ml.	2 ml.	1 ml.
Wave height	27.0 mm	26.5 mm	27.0 mm	18.0 mm	—

2ml. 中に種々の濃度に benzene を含ませてニトロ化のみを行つて撮つたポーログラムの波高及びそれらの benzene の量に相当した量の nitrobenzene を電解溶液に含ませて撮つたポーログラムの波高をも併せて Table 3 に掲げた。これらの結果から稀 alcohol 溶液中の微量の benzene 測定曲線 (Fig. 5) を得た。

30% aq. alcohol 100 ml. 中に 40mg の benzene を含ませて蒸溜してその初溜から 2 ml. づつを分取して夫々ニトロ化して撮つたポーログラムの波高は Table 4. に示す通りであつた。(Fig. 4. 参照)

Alcohol 2 ml. に benzene 5 mg を含ませた溶液をニトロ化試薬の量を色々かえてニトロ化した溶液から Table 5. に示した波高のポーログラムが得られた。(Fig. 7 I ~ VI 参照)

要 約

(1) γ -BHC を -1.45V の陰極電位で定電位電解

した結果、 γ -BHC を電解すると1分子当り6箇の電子を消費して定量的に benzene を生ずることを確認した。

(2) この際稀 alcohol 溶液中の微量の benzene を定量する必要が生じ新たにその方法を考案した。

本研究を行うにあつて武居教授の御指導と御鞭撻を賜つたことを厚く感謝する。この研究費の一部は文部省科学研究助成補助金に仰いだことを併記する。

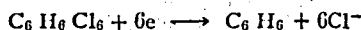
文 献

- (1) Schwabe und Frind : Z. physik. Chem., **19**, 342 (1950)
- (2) 深海, 中島 : 防虫科学 **18**, 6 (1953)
- (3) Lingane : Ind. Eng. Chem. anal. ed., **16**, 147 (1944)
- (4) Holde und Winterfeld : C. 1492 (1903) 1
- (5) Schechter and Hornstein : Anal. Chem. **24**, 544 (1952)

Résumé

It is well known that all isomers of BHC (benzene hexachloride) are reducible at a dropping mercury cathode and γ -isomer is reduced at the most positive potential. Recently, Schwabe confirmed that one molecule of BHC consumed six electrons to produce benzene on electrolysis. However, it was not reported whether benzene was produced quantitatively or not.

We also studied on electrolysis of γ -BHC at constant potential. From the polarogram (Fig. 1) and the current-cathode potential curve (Fig. 2) of γ -BHC, it was shown that at a large scale mercury cathode, γ -BHC is reduced at the nearly same potential as at a dropping mercury electrode. The current-time curve (Fig. 3) showed proceeding and finishing of electrolysis of one millimol of γ -BHC at -1.45 V (vs. S. C. E.). From the current consumption measured by a silver coulometer, it was instructed that six electrons were required for reduction of one molecule of γ -BHC (cf. Table 1). Moreover, when the produced benzene was determined (cf. Table 2) by the new method mentioned below, it was proved that benzene was produced quantitatively. Consequently, γ -BHC is reduced to benzene quantitatively by the following reaction:



Determination of small amounts of benzene in aqueous alcohol solution.

Distillation: On distillation of the sample solution, the initial 6ml. of the distillate contained all amounts of benzene that was to be distilled out and no benzene was found in the distillate 6ml. to 10ml. (cf. Fig. 4 and Table 4). Benzene was constantly distilled out in about 80% yield to the amount in the sample solution (cf. Fig. 5 and Table 3).

Nitration: When the distillate was nitrated

with mixed acid, the polarogram of the nitrated product was not favorable as shown in Fig. 7-I, but the solution nitrated by conc. sulfuric acid saturated with sodium nitrate gave a suitable polarographic wave for the determination (cf. Fig. 7-I ~ II and Table 5).

The preparation of the electrolyte solution: In borax-sodium hydroxide buffer solution, the nitrated product gave the most favorable wave on the polarogram and the pH value of this solution was 8~9 (cf. Fig. 8-III).

Procedure:

Reagent A; 10ml. of conc. sulfuric acid ($d=1.8$) containing 1 g. of sodium nitrate.

Reagent B; 100 ml. of 2% aqueous alcohol solution containing 3.8 g. of borax, 1.5 g. of sodium hydroxide and 0.01 g. of gelatin.

Distil 100ml. of the sample solution and adopt about 9.5ml. of the initial distillate in a 10ml. volumetric flask and fill up to 10ml. volume with alcohol. In this case, it is convenient that 100ml. of the sample solution contains 10 mg. to 50 mg. of benzene. Transfer 2ml. of this solution into the reaction tube shown in Fig. 6 and add 4ml. of reagent A drop by drop into it. During addition of the reagent, the sample solution is stirred vigorously under cooling with ice bath and after addition of it, stirring still continues for 20 minutes. Transfer the nitrated product into a 25ml. volumetric flask and fill up to 25ml. volume with 30% aqueous alcohol. Transfer 0.5ml. of this solution into a glass-stoppered test tube and then add 9.5ml. of reagent B. Take a polarogram of this solution in a electrolytic cell maintained at $25^\circ \pm 1^\circ$. The wave height is measured by the method shown in Fig. 8-III and then benzene in the sample solution is determined by the calibration curve prepared previously.