

Makoto SUZUKI & Minoru NAKAJIMA 1948. The Quantitative Analysis of  $\gamma$ -Isomer of 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane (Gammexane) by the Polarographic Method. (Studies on Insecticides and Fungicides by the Polarographic Method. I); *Botyu-Kagaku* 10: 31-37 (With English résumé, at p. 36).

## 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane の $\gamma$ -異性体 (Gammexane) の定量に就て\*

(ポーログラフ法に依る農薬の研究 第1報)

鈴木 信・中 島 稔

(京都大学農学部林産化学研究室及び農薬化学研究室)

昭和23年6月23日受付

1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane (略称 B.H.C) には現在迄に5個の立体異性体 ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -型) が知られて居るがその中で  $\gamma$ -異性体 (Gammexane) のみが特に強力な殺虫力を有する事は R. E. Slade 氏 (1943年) の指摘した通りである。工業生産品である B.H.C は當然之等各種異性体の混合物であるので B.H.C を殺虫剤として使用せんとする場合には、それに含有せられて居る  $\gamma$ -異性体を定量する事が必要となつて来る。然るに現在は赤外線のスเปクトル分析法に依る以外は  $\gamma$ -異性体の定量法はなく、特に我國に於ては、かかる高價な装置は入手し難く又その操作も可成困難で熟練を必要とするので、 $\gamma$ -異性体の簡単な定量法は各方面から要望せられて居た。

然るに興味ある事には此の  $\gamma$ -異性体のみが滴水銀陰極で電解還元され、他の異性体の  $\alpha, \beta, \delta$  型は還元されない事が分つたので我々はポーログラフ法 (Polarographic method) を用いて  $\gamma$ -異性体の定量法を研究しその精度に於て赤外線スเปクトル分析法をも凌駕する結果を得たので茲に報告する。

### I. 電解液の調製

#### 1. 溶 劑

先ず第一に問題となるのは溶劑に何を選ぶかである。一般に有機化合物のポーログラフ法では水に難溶性の物質は稀薄な酒精水溶液を用いて居るが B.H.C は水には殆んど溶解せず且酒精にも難溶である。而も實際分析を行う場合には、他の異性体中に混在する  $\gamma$ -異性体を定量するのである

から B.H.C としての溶解度の可及的大きな溶劑を使用せねばならない。更に必要な事は溶劑自体が水溶性であり且つそれ自体水銀滴下極で還元されない事及びそれに不純物として被還元性物質を含有せぬ事等である。

酒精を溶劑として使用した場合は、上述の如くに B.H.C の溶解度が小さく、之を大きくするために40-50%の酒精水溶液を用いると酒精中に不純物として混在する被還元性物質 (主として Acetaldehyde で此の完全な除去は甚だ困難であり、且つ貯蔵中にも自然酸化に依り生成して来る) が還元され、微量の  $\gamma$ -異性体を定量する場合に大きな誤差の原因となり勝ちである。又酒精溶液では  $\gamma$ -異性体の還元波の形状が良くない事及び還元を妨害し一定の還元波を得られない事が多い。之等の難点があるため、我々は酒精を溶劑として使用しては正確な定量は不可能であるとの結論に達した。

酒精以外の溶劑としては Acetone, Ethylacetate 及び Dioxane 等が考えられるが Acetone はそれ自身還元されるし Ethylacetate は B.H.C を可成よく溶解するが水に對する溶解性に劣るので結局我々は最も適當な溶劑として Dioxane を使用し溶解度を考慮して40%の Dioxane 水溶液を用いる事にした。Dioxane は B.H.C に對する溶解性が大きく、それ自身還元される事なく水とは任意に混合する。更に最初精製してアルデヒド類を完全に除けば貯蔵中にそれが自然に生成する恐れが無い等、全く理想的な溶劑と考えられる。

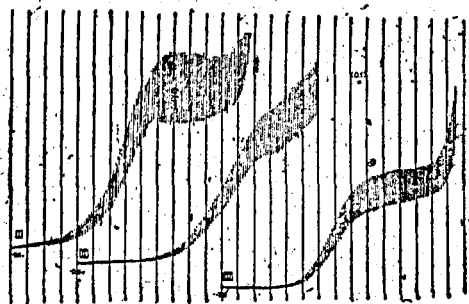
\* 1948年6月12日農薬化学會關西會支部講演會にて發表

第1表 B・H・Cの溶解度<sup>(1)</sup>  
(溶剤 100g 中の g 数, 29°)

|              | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | $\delta$ |
|--------------|----------|---------|----------|----------|
| Dioxane      | 33.6     | 7.8     | 31.4     | 53.9     |
| Ethanol      | 1.8      | 1.1     | 6.4      | 24.2     |
| Acetone      | 13.9     | 10.3    | 43.5     | 71.1     |
| Ethylacetate | 12.7     | 6.9     | 35.7     | 58.5     |

## 2. 電解質

次に考慮すべき事は添加電解質の種類に就いてである。通常用いられる  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  等の無機鹽類は 40% Dioxane 水溶液の如く高濃度に有機溶剤が含まれて居る場合には電解質としての効果に乏しく還元波形に歪を生ずる。第1圖はその一例であつて何れも  $\gamma$ -異性体のポーログラムであるが曲線 I は電解液として  $n/10 \text{ NH}_4\text{Cl}$  を含む 40% 酒精水溶液を使用したものであつて還元波の上昇部分の傾斜が緩く擴散電流 (Diffusion current) の部分の形狀が明確でない。曲線 II は  $n/10 \text{ NH}_4\text{Cl}$  を含む 40% Dioxane 水溶液 ( $\text{pH}=7.07$  の緩衝液を用う) 中の還元波であつて曲線 I 以上に波形は歪んで居る。従つて種々實驗の結果我々は有機電解質を用いる事とし、Tetramethyl ammonium chloride  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  或はその bromide  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  を用いた結果曲線 III に示す如き典型的な還元波が得られ Gammexane の定量が初めて可能となつたのである。



第1圖 Gammexane の Polarogram

- I  $n/10 \text{ NH}_4\text{Cl} + 40\% \text{ Ethanol, Nonbuffer Solution.}$   
 II  $n/10 \text{ NH}_4\text{Cl} + 40\% \text{ Dioxane, Buffer Solution (pH=7.0)}$   
 III  $n/10 (\text{CH}_3)_4\text{NCl} + 40\% \text{ Dioxane, Buffer Solution (pH=7.0)}$

## 3. 緩衝液

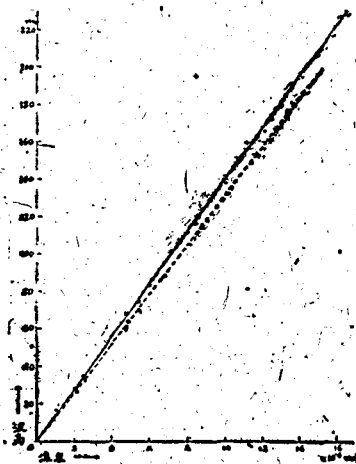
緩衝液としては Kolthoff の  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -硼砂系のものを用いた。その理由は鹽類濃度の大きい緩衝液は 40% Dioxane 水溶液の如きものではその成分鹽類の一部が沈澱し溶液の  $\text{pH}$  を變ずる恐れがあるため比較的濃度が小さくて緩衝能の大きいものを選んだのである。  $\text{pH}$  として 7 附近のものを用いたのは  $\gamma$ -異性体の半波電位 (Half wave potential) が約 -1.15 volt であるために酸性溶液では  $\gamma$ -異性体の還元波の直後に水素の還元波が生じて擴散電流が明確に現れないためである。然しアルカリ性溶液では後述する様に分解するためその限界として  $\text{pH}=7.0$  をとつた。以上の如き検討を加えた結果電解液としては次の組成のものが最適であるとの結論を得た。

$\frac{n}{10} (\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in Kolthoff's Buffer  
 Solution ( $\text{pH} = 7.07$ ) + 40% Dioxane

但  $\gamma$ -異性体は極大現象を現すので之を抑制するために 0.5% ゼラチン溶液を少量添加する事が必要である。

## II. 測定方法

上述の電解液に十分精製した  $\gamma$ -異性体を種々の量に加えてその濃度と波高の關係を調べた結果第2圖の如き測定曲線を得た。



第2圖 Gammexane の測定曲線

圖中の・点は實測波高を示しその波高の測定には館教授の提唱に依る切点法<sup>(4)</sup>を用いた。此の實測

値をもとにして最小二乗法に依り各濃度に於ける理論波高を最確値 (Most probable value) として求めたのが第2圖の實線である。此の直線方程式は

$$y = 1.397x + 0.018 \quad (1)$$

なる一次方程式で表され、之が標準理論直線である。茲に  $x$  は濃度を  $10^{-4}$  mol 単位で表した値、 $y$  は波高を  $\mu$  で表した値である。此の式で右邊の第2項 0.018 は0と見做して良いから此の直線は座標軸の原点を通る。即ち濃度と波高は比例関係にあり計算値と實驗値とは實驗誤差の範囲内でよく一致して居る。従つて逆に波高から正確に電解液中の  $\gamma$ -異性体の濃度を求める事が出来る。

次に最初述べた如く實際には各種異性体の混合物中の  $\gamma$ -異性体を定量する事が必要である。此のために十分精製した  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  の4異性体を種々の割合に混合したものにして就てその中に含まれる  $\gamma$ -異性体の定量を行つた。第2圖の○点は此の實測値を示す。此の圖より明かな如くに混合物中の  $\gamma$ -異性体は單獨の場合よりも波高が稍低く表れて居る。今この實測値をもとにして最確値の直線方程式を求めると

$$y' = 1.312x - 0.087 \quad (2)$$

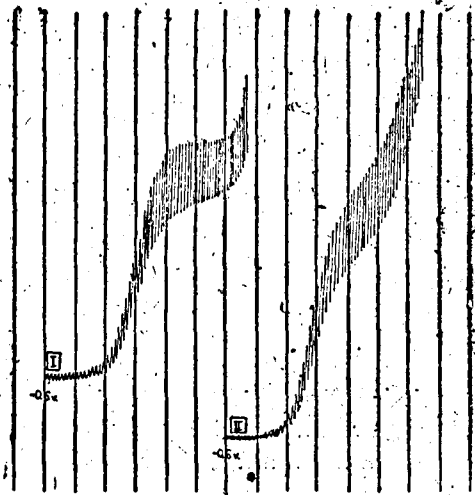
となり上記と全様原点を通る直線が得られる。従つて此の波高の低下の原因は、何等かの定常誤差 (Constant error) に依るものであり、補正に依り消去し得るものである。この誤差の原因は未だ明らかでないが  $\alpha$ -異性体の共存する場合には第3圖の如く擴散電流が傾斜する様になるのであつて (之は  $\alpha$ -異性体が水素過電壓を小さくするためであろう) このために波高を作圖する場合に稍低く測定されるのであろうと考えて居るが更に詳細な實驗を行う予定である。

直線方程式 (1) 及び (2) より補正係数を求めると

$$y = 1.07y' \quad (3)$$

となる。此の補正を施した後の値を第2圖に於いて  $\times$  点で示すとよく標準理論直線上に乗つて居る事が分る。かゝる補正を施せば各種異性体混合物中の  $\gamma$ -異性体は單獨の場合と等しい波高を示し、従つて混合物中の  $\gamma$ -異性体の定量も實驗誤差の範囲内で極めて正確に行ふ事が出来る。

今参考のために  $\gamma$ -異性体をポーラログラフ法で



第3圖  $\gamma$ -異性体の Polarogram

I  $\gamma$ -異性体のみ。

II  $\alpha$ -異性体 +  $\beta$ -異性体 +  $\gamma$ -異性体

定量した場合の誤差を赤外線スペクトル法に依る誤差と比較て見ると第二表の通りである。

第2表

Gammexane 定量の際のポーラログラフ法  
と赤外線スペクトル法との誤差比較  
(但し I 中の g に換算)

| ポーラログラフ法           |                                 |         | 赤外線スペクトル法          |                                           |        |
|--------------------|---------------------------------|---------|--------------------|-------------------------------------------|--------|
| Gammexane 含量 (g/l) | 混合異性体の種類                        | 誤差 (g)  | Gammexane 含量 (g/l) | 混合異性体の種類                                  | 誤差 (g) |
| 0.6294             | $\alpha, \beta, \gamma$         | -0.0328 | 7.18               | $\alpha, \gamma, \delta$                  | -0.23  |
| 0.7349             | "                               | -0.0074 | 6.07               | "                                         | -0.47  |
| 1.40               | "                               | +0.03   | 6.48               | "                                         | -0.37  |
| 1.57               | $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ | 0       | 6.37               | $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ | -0.17  |
| 2.46               | $\alpha, \beta, \gamma$         | -0.04   |                    |                                           |        |
| 3.59               | "                               | -0.01   |                    |                                           |        |

此の両者は勿論試料のとり方や共存する異性体の種類も異なるので厳密な意味に於ける比較にはならないが両方法の概略の精度を知る事が出来るであろう。即ち上表から分る如くポーラログラフ法の方が誤差が一桁小さく、従つてそれだけ精度が良いと言える。

次に本定量法の應用の一例として  $\gamma$ -異性体のアルカリ性溶液中での分解を研究した所  $\gamma$ -異性体は pH=10.0 の溶液では溶液調整後大抵一日で 50%

以上分解する事が分つた。此の問題はB.H.Cを農薬として使用する場合に極めて重要であるから更に研究を續行中である。

又市販せられて居る二種類のB.H.C製品を分析して見た所その $\gamma$ -含有量は夫々0.34%と1.10%であつて、製品に依り大きな差がある事が判明した。

### 実 験

實驗に使用した1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexaneの各異性体は夫々十分再結精製し、次の如き融点を示すものを用いた

| 異性体            | 融 点      |
|----------------|----------|
| $\alpha$ ..... | 155—157° |
| $\beta$ .....  | 303      |
| $\gamma$ ..... | 111—112  |
| $\delta$ ..... | 135—136  |

又溶剤として使用するDioxaneは予め精製して空試験を行い全く還元波を表さないものを使用した。次に上記の $\gamma$ -異性体を除く各異性体( $\alpha, \beta, \delta$ )は夫々單獨でポーログラムをとつて見たが何れも全く還元波を表さない事を確めた。

測定曲線：第2圖に示す如き測定曲線を得るために $\gamma$ -異性体の種々な濃度の溶液を作りその濃度と波高の關係を調べた。その際の実験条件及び實驗結果を表示すれば第3表の通りである。

第 3 表

$\gamma$ -異性体の濃度と波高との關係

電解液： $\frac{n}{10}(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in Kolthoff's Buffer Solution (pH=7.07)+40% Dioxane, ゼラチン添加  
1mm波高： $3.9 \times 10^{-8}\text{A}$   
 $t$  : 4.2—3.6sec/drop (at E.M.F 1.00V.)  
 $m$  : 0.8mg/sec.  
 $m^2/3t^{1/6}$  : 1.086

| $\gamma$ -異性体の濃度               | 實 測 波 高                   | 理 論 波 高                   |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ | 17mm = 0.66 $\mu\text{A}$ | 14mm = 0.55 $\mu\text{A}$ |
| 2x //                          | 28 1.09                   | 23 1.09                   |
| 4x //                          | 56 2.18                   | 56 2.18                   |
| 6x //                          | 83 3.24                   | 84 3.28                   |
| 8x //                          | 112 4.37                  | 112 4.37                  |
| 10x //                         | 138 5.30                  | 140 5.46                  |
| 12x //                         | 166 6.47                  | 168 6.55                  |
| 14x //                         | 197 7.68                  | 196 7.64                  |
| 16x //                         | 227 8.85                  | 224 8.74                  |

〔備考〕  $t$  : 滴下極一滴の滴下時間

$m$  : 一秒間に滴下極毛细管より流出する水銀の重量

混合試料中の $\gamma$ -異性体の定量：上記の各種異性体を種々の割合に秤量し之を10ccのDioxaneに溶解する。此の際溶解度の關係から試料の總重量を約70mg位にとる。次にこの1ccをとり電解液[ $n/10(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in Kolthoff's Buffer Solution (pH=7.07)+40% Dioxane, ゼラチン添加]にて10倍に稀釋してこの中の $\gamma$ -異性体を定量した。之を第4表に示す。表中波高以外は全て原試料についての値を示す。

第 4 表 混合試料中の $\gamma$ -異性体の定量 (波高1mm: $3.9 \times 10^{-8}\text{A}$ )

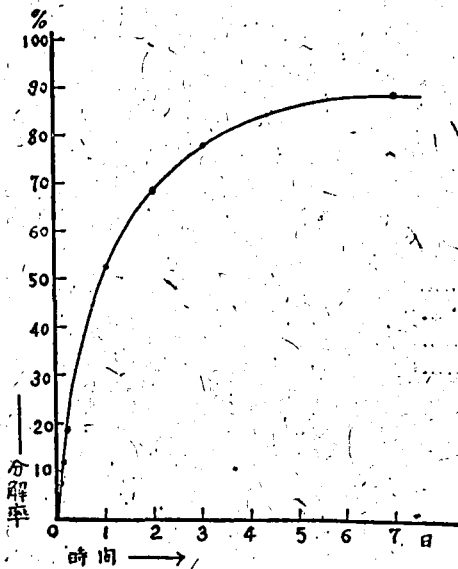
| 試 料                                   | No. I  | No. II | No. III | No. IV | No. V | No. VI |
|---------------------------------------|--------|--------|---------|--------|-------|--------|
| $\alpha$ -異性体性 (mg)                   | 60.2   | 32.0   | 39.3    | 33.9   | 39.1  | 22.3   |
| $\beta$ - " "                         | 4.3    | 28.7   | 10.2    | 10.0   | 6.8   | 13.9   |
| $\gamma$ - " "                        | 6.294  | 7.349  | 14.0    | 15.7   | 24.6  | 35.9   |
| $\delta$ - " "                        | —      | —      | —       | 11.0   | —     | —      |
| 合 計 (mg)                              | 70.794 | 68.049 | 63.5    | 70.6   | 70.5  | 72.1   |
| $\gamma$ -濃 度 ( $10^{-3}\text{mol}$ ) | 2.16   | 2.52   | 4.81    | 5.39   | 8.45  | 12.34  |
| 實 測 波 高 (mm)                          | 26.5   | 32.5   | 63.8    | 70.0   | 108.5 | 161.0  |
| $\gamma$ -濃 度 ( $10^{-3}\text{mol}$ ) | 1.90   | 2.30   | 4.60    | 5.00   | 7.85  | 11.50  |
| " (mg/10cc)                           | 5.529  | 6.693  | 13.4    | 14.6   | 22.8  | 33.5   |
| 誤 差 (mg)                              | -0.765 | -0.656 | -0.6    | -1.1   | -1.8  | -2.4   |
| 補 正 波 高 (mg)                          | 23.4   | 34.8   | 68.3    | 74.9   | 116.1 | 172.3  |
| $\gamma$ -濃 度 ( $10^{-3}\text{mol}$ ) | 2.05   | 2.50   | 4.92    | 5.40   | 8.32  | 12.30  |
| " (mg/10cc)                           | 5.966  | 7.275  | 14.3    | 15.7   | 24.2  | 35.8   |
| 誤 差 (mg)                              | -0.328 | -0.074 | +0.3    | 0      | -0.4  | -0.1   |

上表中の試料No. I 及び No. II の $\gamma$ -異性体の秤量は誤差の単位を正確にするため微量天秤で $10^{-3}$  mg 単位迄正確に秤量したものである。

$\gamma$ -異性体の分解： $\gamma$ -異性体はアルカリ性溶液中に於て分解するので Kolthoff's buffer solution を用いて pH = 10.0 にして分解率と時間との関係をしらべた。即ち $\gamma$ -異性体の濃度を  $10^{-3}$  mol にして電解液 ( $n/10(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  in Kolthoff's Buffer Solution (pH=10.0) + 40% Dioxane, ゼラチン添加) 中でその波高を測定した結果を第5表及び第4圖に示す

第5表  $\gamma$ -異性体の分解速度  
(波高 1mm :  $3.9 \times 10^{-8}$  A)

| 時 間  | 波 高   | 分 解 率 |
|------|-------|-------|
| 30分  | 138mm | 0 %   |
| 1 時間 | 129   | 6.5   |
| 3    | 122   | 11.6  |
| 5    | 112   | 18.8  |
| 1 日  | 65    | 52.9  |
| 2    | 45    | 67.4  |
| 3    | 30    | 78.3  |
| 7    | 17    | 87.6  |



第4圖

pH=10.0 に於ける Gammexane の分解曲線 (室温)

市販 B.H.C 製品の分析：現在市販せられて居る A 社と B 社の B.H.C 製品を分析して見た。即ち試料 (粉末) 各 10g 宛取り之をソックスレー抽

出器で 8 時間エーテル抽出した。此の抽出物に就て上述の定量法で $\gamma$ -異性体を定量した結果を第6表に示す。

第6表 市販 B.H.C 製品の分析例

|                        | A      | B      |
|------------------------|--------|--------|
| 表 示 主 成 分 量            | 10%    | 5%     |
| 試 料                    | 10 g   | 10 g   |
| エーテル抽出物                | 0.96 g | 0.48 g |
| 抽出物中の $\gamma$ -異性体含量  | 3.5%   | 22.9%  |
| 原性試料中の $\gamma$ -異性体含量 | 0.34%  | 1.10%  |

### 総 括

1) 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane の $\gamma$ -異性体はポーログラフ法に依り簡単に且極めて正確に定量出来その精度は赤外線スペクトル法に勝る。

2) 電解液は ( $n/10(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in Kolthoff's Buffer Solution (pH=7.07) + 40% Dioxane, ゼラチン添加が) 最適である。 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  の代りに $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  も使用出来る。

3)  $\gamma$ -異性体のアルカリ性溶液中での分解速度をしらべた。

4) 市販 B.H.C 製品を分析した。

本研究は京都大學農學部に於て農藥化學研究室と林産化學研究室との共同實驗に依るものであつて分析試薬の合成並びに精製は中島が行いポーログラフ實驗は鈴木が擔當した。そして比較的短期間に可成満足すべき研究成果が得られたのはかゝる共同研究の結果であると信ずる。

尙本研究を行うに當つて武居・館兩教授の御指導と御鞭撻を賜つた事に對し厚く感謝の意を表する次第である。又種々御便宜を計つて戴いた化學研究所武居研究室、化研藥品工業株式會社及び大阪瓦斯株式會社中央研究所に御禮申し上げる。

### 文 獻

- 1) R.E.Slade : Chemistry and Industry 1945, 314
- 2) L.W.Daasch : Ind. & Eng. Chem. Analy. Ed 19, 779, (1947)
- 3) 志方, 館 : 化學實驗學第二部基本操作篇 II
- 4) 館 : 農化. 16, 1057 (1941)

## R é s u m é

It was reported that among the five isomers of 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (B.H.C), the  $\gamma$ -isomer was much more toxic to insects than any one of others. The commercial products of B.H.C are the mixture of these isomers and so, when we used them, it is very important to determine the amount of  $\gamma$ -isomer, contained in them.

Nowadays, no method, except infrared spectroscopic analysis, is known for distinguishing gammexane from its isomers. In our country, the apparatus of infrared spectroscopic analysis is very expensive and moreover, its operation requires us to be skilful. It was very interesting that only the  $\gamma$ -isomer was electro-reducible at the dropping mercury cathode and others were not. We studied on the quantitative analysis of  $\gamma$ -isomer by the polarographic method and found that this method was more accurate and more easy in determination of  $\gamma$ -isomer than infrared spectroscopic method.

## Experimental and Discussion.

First, we chose 40% dioxane as the best solvent for B.H.C. In the polarographic method, ethanol was often used for the substances slightly soluble in water but it contained always a little amount of reducible substances such as aldehydes which we could not remove easily and so, in such high concentration as 40% solution, this often became the source of error.

Next, we chose as electrolyte, such organic compound as tetramethylammonium chloride,  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  or bromide,  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ . Inorganic electrolytes such as  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$  etc. could not fully do their work in the organic solvent.

Thus, the best condition of electrolyte solution was determined as follows,

$\frac{n}{10} (\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in Kolthoff's buffer solution ( $\text{pH}=7.07$ ) + 40% Dioxane.

The melting points of pure isomers which we used in this experiment were given below.

| Isomer         | Melting point |
|----------------|---------------|
| $\alpha$ ..... | 155—157°      |
| $\beta$ .....  | 303°          |
| $\gamma$ ..... | 111—112°      |
| $\delta$ ..... | 135—136°      |

As above mentioned, any other one than  $\gamma$ -isomer did not show the reduction wave and of course, the electrolyte solution in control also did not.

The necessary calibration curve, shown in Fig. 2, was constructed from measurements on samples of pure isomers. In Fig. 2, the calibration curve of  $\gamma$ -isomer only was shown by the straight line (cf. Table 3) and that of  $\gamma$ -isomer in the mixture of other isomers by the dotted line (cf. Table 4). We could see in this figure that the dotted line was slightly lower than the straight one; in other words, the height of wave of  $\gamma$ -isomer in the mixture was lower than that of  $\gamma$ -isomer only. Now, we can't give exact explanation to this phenomenon but we believe that the overvoltage of hydrogen becomes smaller by  $\alpha$ -isomer, for which the height of wave of  $\gamma$ -isomer in the mixture

is measured a little lower by Tachi's method. As shown in Fig. 3, in the presence of  $\alpha$ -isomer, the curve of saturation current declined more sharply than in the absence of it. Thus the lowering of the height of wave in the mixture was due to the constant error and so, it was possible to cancel the error by mathematical correction.

The equation of straight line in Fig. 2 was

$$Y = 1.397X + 0.018$$

and that of dotted line was

$$Y' = 1.312X' - 0.087$$

where  $X$  ( $X'$ ) was the concentration of  $\gamma$ -isomer in  $10^{-4}$  mol unit and  $Y$  ( $Y'$ ) was the height of wave in cm. unit.

Thus, the equation of correction was

$$Y = 1.07 Y'$$

The corrected heights of wave were shown by points (x) in Fig. 2 and we could see that these values agreed very well with that of  $\gamma$ -isomer only. In Table 2, we compared the errors of polarographic analysis with those of infrared spectroscopic analysis. This was not exact comparison, but it could be said that the former was more accurately than the latter.

In application of this method, we studied on the decomposition velocity of  $\gamma$ -isomer in the alkaline medium (pH=10.0). This data was shown in Fig. 4 and Table 5.

We measured the contents of gammexane in two commercial B. H. C products (these were the mixture of B.H.C and bentonite), and it was found that 0.34% gammexane was contained in A-product and 1.10% in B-product.

(Agricultural Chemical Institute, Faculty of Agriculture, Kyoto University.)

〔校正註〕最近次の二報文を, Chemical Abstracts に依り知つた。

Polarographic and spectroscopic studies of organic halogen compounds.

H. Keller, M. Hochweber and H. v. Halban:

Helv. Chim. Acta 29, 761—9 (1946)

[Chem. Abstracts 40 5718<sup>3</sup> (1946)]

Polarographic determination of the gamma isomer of benzen hexachloride

G. B. Ingram and H. K. Southern: Nature 161, 437—8 (1948)

[Chem. Abstracts 42, 3895f (1948)]

何れも原報を入手せぬので詳細は判明せぬが Ingram 氏等の方法は gammexane を酒精に溶解し電解質として KI を使用して居るので私達の方法とは異つて居る。

(昭和 23 年 8 月 3 日)