

- skaya: Zhur. Obshchei Khim. 23, 1352 (1953); C. A. 48, 9902 d (1954).
- 2) K. A. Gar, N. N. Mel'nikov, Yu. N. Fadeev, K. D. Shvestova-Shilovskaya: Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 94, 241 (1954): C. A. 48, 6639 d (1954).
- 3) J. T. Cassaday: U. S. Pat. 2, 578, 652(1951): C. A. 46, 6139 c (1952).
- 4) G. Johnson, J. Fletcher, K. Nolan, J. Cassaday: J. Econ. Entomol. 45, 279 (1952).
- 5) J. H. Fletcher *et al.*: J. Am. Chem. Soc. 72, 2461 (1950).
- 6) Milobendzki, Sachnowski: Chem. Polsk. 15, 34 (1917): of. G. M. Kosolapoff: "Organophosphorus Compounds", John Willey & Sons Inc., New York, 180 and 202 (1950).

Adsorptionability of Mineral Carriers in the Malathion and Methyl Parathion Dust Formulations. Studies on Organophosphorus Insecticides VII Seizo, MOTSUMOTO. (Fuji Chemical Industrial Co., LTD) Received Oct. 20, 1958 *Botyu-Kagaku* 23, 211, 1958. (with English résumé, 218)

38. 増量剤の吸着性について 有機燐製剤に関する研究 (第7報*) 松本清蔵 (富士化学工業株式会社) 33. 10. 20 受理

農薬粉剤製造にあたり普通に使用されている増量剤を選択し、それらの吸着性を比較すべく芳香族吸着指数、アルコール比吸着指数、選択吸着性を測定した。又 benzeneazodiphenylamine の吸着、界面活性物質の吸着試験を実施した。その結果、増量剤の吸着性だけではマラソンの分解に対して有力なる原因にはならないが、表面酸性等の支配的因子が存在する場合は、これらが連合して更に強力な原因を構成することになることを推論すると共に二三の知見を得た。

著者は既報^{1, 2, 3, 4)}において、主としてメチルパラチオン、マラソン粉剤の経時変化並びに有効成分分解防止について報告してきた。即ち此等の有効成分が貯蔵中において分解するのは珪酸アルミニウム誘導体を主体とする増量剤、カオリン、クレー、酸性白土等の場合には、それ等の表面酸性が分解の支配的因子であり同時に水分含有量も問題であり此の外に副因子として格子不整により生ずる lattice-bound-metal ion 即ち Fe^{+++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ 等の不純分の影響や貯蔵条件等が考えられ、又珪酸マグネシウム誘導体であるタルクの場合には、その触媒部分である $(H_2MgSiO_4)_x$ の anion part の強アルカリである Mg の影響が大きく表れることを指摘した。以上の外に、経験的に見て増量剤の表面積、表面特性と吸着性等を閉却してはいけない様に思われる。かくの如くその分解原因は複雑でありその分解過程には此等の諸因子が錯綜して関連的に作用しているのであろうと考える。そこで此等粉剤の分解防止の方法としては粉剤中の大部分を占める増量剤のメチルパラチオン等に対して適合性のあるものを探究選択することが第一手段であり、更に第三物質である安定剤を添加処理することである。従って増量剤の基礎的性質を把握することは極めて大切である。増量剤の表面特性、粒子の大小、粒子の形

状、吸着能等が殺虫効力に或る影響を及ぼすことについては長沢、荒川⁵⁾、等の研究の外 Wiggeleswoth, V. B⁶⁻⁸⁾ の報文等がある。増量剤の諸性質は実際に於いては千差万別であり、これらの性質が有効成分分解にも何らかの影響を及ぼすものと考えられる。著者の今迄の経験によれば吸着性の強いものの方がマラソン等の分解率が大きい様に思われる殊に原体が液体であるか、又は少量の有機溶剤を用いて原体を溶解し impregnating process により粉剤化する場合には、使用する増量剤の吸着性について充分検討しておく必要があると考える。

さて、溶液中における固体の吸着については Pratt⁹⁾、水谷^{10, 11)} 等は石油の脱色に用いる吸着剤の性能比較に際して芳香族吸着指数、アルコール吸着指数を提案している。又佐藤¹²⁾ はベントナイトに対する色素の吸着を研究しその表面の多重性を論じ、H. Weil-Malthebe と J. Weiss¹³⁾ はクレー、カオリン、ベントナイト等の原土と酸処理品につき吸着性を研究している。Eagle, Scott¹⁴⁾ 等は石油からの芳香族成分の分離を扱い、その選択吸着性を報告している。著者は農薬用各種増量剤につき前記文献を参考とし芳香族吸着指数、アルコール比吸着指数、選択吸着能を検討し表面酸性測定に使用している指示薬、Benzeneazodiphenylamine 及び安定剤の一つとして推奨している

* 松本・本田・大久保: 応動昆 2 (3): 179-183 (1957).

polyoxyethylene lauryl ether を用いて吸着試験を実施したのでその結果について報告する。

実験材料及び実験方法

(1) 吸着試験に使用した増量剤：第3報第1表のものと同種のもの及び第5報第1表に示したクレー、酸性白土を各種濃度の硫酸処理したものも供試した。殊に本研究は触媒、吸着剤の研究ではなく農薬用増量剤の一般的性質としての吸着性の追求にあるので粉剤調製時の状態若しくは最も近似の状態のものを試料として実験を進めたことを附記する。

(2) 芳香族吸着指数測定：T. W. Pratt⁹⁾、水谷¹⁰⁾の方法を適用した。即ちイソオクタン70容とトルエン30容との混液を用い、摺り合せ栓付き試験管(5cc容)に試料溶液2ccをとり予め105°に乾燥した増量剤約1g(±0.01g)を秤量し試験管中に入れ栓をして20°に2時間振盪し遠心分離機により沈澱分別し、上澄液につき屈折率 n_D^{20} 及試料溶液の屈折率 n_D^{20} をアツベ屈折計で測定する。

即ち 芳香族吸着指数 $a = (n_D^{20} - n_D^{20}) \times 10^4$

(3) アルコール比吸着指数測定：水谷¹¹⁾の方法に従って測定した。エチルアルコール20容、ベンゾール80容からアルコールの吸着量を示し吸着前後に於ける屈折率を 10^4 倍した値で表わした。何れも混液2cc、105°、2hr.に乾燥した増量剤約1g(±0.01g)を秤量し前記(2)の如く上澄液の屈折率を測定する。即ち

$$\text{アルコール比吸着指数} = \frac{20(n_D^{20} - n_D^{20})}{a} \times 10^4$$

但し a は芳香族吸着指数である。 $(n_D^{20} - n_D^{20}) \times 10^4$ はアルコール吸着指数

(4) 選択吸着性測定：これについては、S. Eagle¹²⁾、が石油中の芳香族成分の分離を取扱いトルエン、イソオクタン混液のトルエン選択吸着能を次式で表示した。

$$a = v/m \times (x_0 - x)/(1 - x)$$

但し a：選択吸着性、v：2成分混液の容積、m：吸着剤の重量、 x_0 ：原液中のA成分の容積分率、x：平衡に於ける液相中のA成分の容積分率。

著者は上式を適用し水谷¹⁰⁾、¹¹⁾の如くベンゾールとアルコールの混液につきその関係を確めた。増量剤、屈折率等は(2)(3)の項と同様である。

(5) 色素の吸着試験方法：(2)(3)(4)の項の測定に使用した増量剤の中から酸性白土、25%硫酸処理酸性白土、クレー、25%硫酸処理クレーを選択し105°、2時間乾燥したものを使用した。色素としては市販特級 benzeneazodiphenylamine (pKa 1.52, M. W 315) をイソオクタンを溶剤として所要濃度にしたものについ

て実験した。吸着後に於ける上澄液中に於ける BAD の濃度の測定法は次の方法によった。即ち BAD は約 395 m μ で最大吸光度を有するので光电分光光度計(島津 QB-50型)を用い予め濃度—吸光度曲線を求め次に試料液約 1 cc 強を遠心分離機にかけて沈澱分別し上澄液 1cc をとり適当にイソオクタンで稀釈し初めに求めた標準曲線から常法によりその濃度を定める。

(6) ポリオキシエチレンラウリルエーテルの吸着試験方法：当化合物の各種濃度(2×10^{-2} mol/L ~ 5×10^{-5} mol/L)の水溶液 40 cc に対して増量剤を 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 gr を加えて 23~27° の恒温箱中にて1時間振盪し充分吸着せしめたる後、遠心分離機にて沈澱分別しその上澄液の表面張力を測定し吸着前後の濃度差より吸着量を求めた。尚ポリオキシエチレンラウリルエーテルは酸化エチレン附加モル数 6.0 のもので以後 P. A. E. 6 と略称す。

(7) 吸着試験に使用した有機溶剤：エチルアルコールは無水アルコールに金属ナトリウムを加えて精溜し 70.6° の溜分を、ベンゾールは濃硫酸にて処理後蒸溜し更に CaCl₂ にて脱水蒸溜後精溜し 80.1° の溜分を使用した。又イソオクタンは bp 99.25°、凝固点 -107.52°、密度 0.6919, 20°、屈折率 n_D^{20} 1.3915 である。

(8) その他：既報に準ずる。

実験結果及び考察

芳香族吸着指数、アルコール吸着指数、及び選択吸着性について。

前記の方法により、農薬用増量剤を用いて吸着試験を実施した。その結果は第1表の通りである。溶液における溶質の吸着は普通低温においては単分子層吸着であり従って比表面積の大きい方が吸着効果は大きいということが出来る。又一方、原液は溶質と溶媒の二成分からなっているから比表面積よりも吸着親和力の方が重要因子となり得る場合もあり比表面積が大きいにも拘らず選択性が劣るため吸着性が低い場合もあると考えらる。そこで吸着力の大小は溶媒、溶質、吸着剤によって異なる訳である。しかし乍ら固体の表面は普通不均一であり、殊に多孔性の固体の場合(酸性白土、珪藻土)、分子的の大きさから色々な割合にわたり穴を有している。穴の大きさにより被吸着分子の入り易い場合と入り得ない場合がある故に穴内の表面はこの分子の吸着に対して有効の場合と無効の場合が起りうることになる。従って溶液中に於ける固体表面の吸着は見掛けの吸着であると考えらるべきである。以上の如きことから芳香族吸着指数は表面の性質によって同一表面積でも異なる値を与える恐れがあることである。し

Table 1. Alcoholic adsorption index, aromatic adsorption index, and selective adsorption of mineral carriers at 20°, and decomposition of malathion dust formulations with the same mineral carriers at 40°, 20 days storage.

Exp. No	Mineral carrier	Aromatic adsorption index	Alcoholic sp. adsorption index	Selective adsorption index ×10 ³	Surface acidity	Malathion dust 20 days storage at 40° Decomposition %
1	Talc	4.0	-20.0	-14.8	DAB 3.3 > 2.0	23.9
2	Clay	2.7	-16.6	-6.7	BAD 1.53 > DAB 3.3 > 0.7	35.8
3	Attaclay (U. S. A)	6.3	88.0	73.2	DAB 3.3 > BAD 1.53 > 0.5	73.5
4	Silica sand	3.3	-22.0	-10.7	DAB 3.3 > 3.0	8.8
5	Bentonite	10.3	77.0	53.2	BAD 1.53 > 1.3	69.3
6	Kieselguhr	1.3	-10.2	6.0	BAD 1.53 > 1.0	63.8
7	Acid clay	22.0	93.6	135.2	BAD 1.53 > DAB 3.3 > 0.1~0.2	34.9
8	Acid clay treated with 15% H ₂ SO ₄	26.0	57.5	112.0	0.06 (BAD)	51.6
9	Acid clay treated with 25% H ₂ SO ₄	31.6	43.9	80.6	0.04 (BAD)	59.3
10	Acid clay treated with 35% H ₂ SO ₄	28.6	33.6	65.7	0.04 (BAD)	58.4
11	Acid clay treated with 50% H ₂ SO ₄	25.3	27.1	48.3	0.5 (BAD)	33.3
12	Acid clay treated with 70% H ₂ SO ₄	21.3	26.3	13.2	1.0 (BAD)	29.5
13	Clay treated with 15% H ₂ SO ₄	8.6	15.5	-14.8	0.7 (BAD)	38.5
14	Clay treated with 25% H ₂ SO ₄	7.6	10.5	-12.1	0.8 (BAD)	35.0
15	Clay treated with 35% H ₂ SO ₄	9.6	7.6	-14.8	0.7 (BAD)	34.0
16	Clay treated with 50% H ₂ SO ₄	9.6	2.1	-16.1	0.8 (BAD)	30.9
17	Clay treated with 70% H ₂ SO ₄	10.0	5.3	-16.2	1.2 (BAD)	15.0

かるに水谷¹⁰⁾は純粹の窒素ガスの吸着の場合、所謂 BET 法¹⁵⁾との間に直線的関係のあることを証明している。即ち芳香族吸着指数は表面積に比例する故に物理吸着に近い性質のものであることが分る。著者が用いた農薬用増量剤は酸性白土の表面が最も複雑であり、クレー以下を同じ手法で論じても差支えないと考える。即ち得られた芳香族吸着指数値はその表面積の大小を比較することが出来る。又アルコール吸着指数を芳香族吸着指数で除した値は増量剤の一定表面積がアルコールに対して有する選択吸着能を示す値と云うことが出来る。アルコール比吸着指数を求めた結果を見るに先づ負値のもの大小は珪藻土>クレー>タルク>珪砂の順位であり既報に示した通り安定剤として PAE、脂肪酸、又はそれらの混合によってマラソンの分解を防止出来るのである。又正值のもの即ち酸性白土、attaclay、硫酸処理酸性白土、同クレー、ベントナイ

トは無条件でマラソンの分解率が大きいことが観察される。又著者が提案する安定化法による場合クレーを除き効果少く酸性白土、attoclay、の吸着指数は大きく安定剤を加えても分解防止出来にくいのである。第1表より酸性白土の表面積がクレーの約10倍あるとして PAE6 の添加量を 0.7% から 7.0% に増して処理すると酸性白土の表面酸性 pKa を ~3 に改良出来ることが分った。此の事については PAE の吸着の項で言及したい。負値のものについても分解率との間に何等かの関係がある様に思われる。酸性白土、クレー共硫酸処理した場合は活性化のすゝむにつれて、アルコールに対する吸着性の悪い表面となる。此の事は分解率とも略一致しているとも云えるが既報⁴⁾の如く酸性白土の場合安定効果少く、クレーの場合原土同様に効果がある。クレーの場合は表面積の大小が関連すると共に、層状構造の安定さ、等によるものであろう。

又アルコール比吸着指数においてクレー、タルク、珪砂の間に殆ど差がなく何れも負値であるに拘らず、分解率に可成りの大差があるのは表面酸性による H^+ の影響が支配的因子であるため吸着性だけの影響は少いと考えられる。殊にタルクとクレーは珪酸アルミニウム系と珪酸マグネシウム系の根本的差異によるものである。ベントナイトは膨潤性が大きくベンゾール等の化合物が結晶構造の中へ入り込んで吸着現象を呈し表面だけの問題ではない。

次に此等の吸着性を更に明確にすべく選択吸着能を比較してみた。ベンゾールの各増量剤への吸着は無極性のファンデルワールス力によるものでありそれらの表面の性状如何による吸着親和力の差異は少く増量剤の種類如何によらず比表面積に比例する。そこでアルコール-ベンゾール混液の1成分が有極性化合物であれば増量剤表面の性質により吸着親和力も異なると考えられる。その結果は第1表の通りであるが正值のもの順位は酸性白土>15%硫酸処理酸性白土>25%同>attaclay>35%同>ベントナイト>50%同>70%同>珪藻土であり、負値のものはクレー>珪砂>タルク>硫酸処理クレーの順である。正值の場合、硫酸処理酸性白土の場合はマラソンの分解率も此の順

に従うが、酸性白土原土、珪藻土、ベントナイト、attaclay の場合は不規則であり此等のものは表面酸性や吸着性以外の因子が分解の大きな原因であることがうかがえる。ベントナイトの吸着現象、珪藻土*の特異性、マグネシウム含有量の多い attaclay 等仲々複雑である。負値の場合、クレーと硫酸処理クレーの間に大きな差は認められず、タルク、珪砂を含めて分解率と吸着性との関係は不規則である。

要するに此等の吸着は大体に於いて物理吸着に近いものであることを知り得たが、所謂表面積に支配される吸着作用以外にその特殊な化学吸着現象が随伴的に発生するのではないかと思われる。そして表面酸性が吸着と同時に作用を及ぼしているのであろう。即ち酸点に対して先づ優先的に吸着が進み、 H^+ の攻撃をうけて中間物を生成し更に分解が進行してゆくのであろうと推定出来る。吸着性の強弱は殺虫力発現にも関係があるし農薬増量剤の特性の一つのとして関与出来ないと考える。

色素の吸着について

粘土鉱物表面の構造及吸着性等を推定すべく、表面酸性測定に使用している benzeneazodiphenylamine

Table 2. Adsorption isotherm calculated according to the equation $q = \alpha C^n$.

Substrate: Benzeneazodiphenylamine.

Adsorbent	Substrate m. mol/L	Adsorbent mg.	$q \times 10^3$ m. mol/g	$C \times 10^3$ m. mol/L	n	α
Acid Clay	1.5873	60.8	102.5	29.4	0.587	0.812
		101.1	62.6	5.4		1.272
		161.7	39.0	3.0		1.184
		202.0	31.4	2.2		1.142
Acid clay 25% H_2SO_4 treated	1.5873	59.8	103.7	38.1	0.355	0.331
		101.0	62.4	11.2		0.307
		159.6	39.7	2.2		0.348
		199.7	31.7	1.3		0.335
Clay	0.1587	59.7	2.8	117.5	0.556	0.00092
		99.4	2.3	101.6		0.00082
		160.0	2.2	69.8		0.00097
		200.0	1.9	65.4		0.00087
Clay 25% H_2SO_4 treated	0.1587	60.0	3.0	114.3	0.608	0.00113
		99.9	2.7	92.1		1.00115
		159.7	2.2	71.4		0.00110
		199.4	1.9	61.9		0.00082

* 珪藻土は、今迄便宜上、粘土鉱物に包含して述べてきたが厳密に云えば、単細胞の珪藻が死滅して堆積した土塊であって主成分は蛋白質珪酸即ち膠状珪酸より成り、狭雑物として若干の泥土を混入し Al_2O_3 を 2~11% 含んでいる。

(BAD) を用いてイソオクタン溶液中からの吸着試験を行った。増量剤としては酸性白土、クレー及び夫々を 25% H₂SO₄ 処理を行ったもの、以上四種を使用した。即ち試料約 250 mg (±10 mg) を秤量し前記の方法により実施した。尚 BAD-iso-octane 溶液(酸性白土の場合 0.5 mg/cc, クレーの場合 0.1 mg/cc) 10 cc を使用した。その結果は Fig 1, Fig 2. の通りにて酸性白土の方は吸着速度速く、クレーも約3時間にて吸着平衡に達することが分った。さて、表面酸性測定における colour production と adsorption とは共に表面現象である故、その相互関係を探究すべく adsorption isotherm を決定した。大低の場合、吸着は Freundlich isotherm $q = \alpha C^n$ で与えらる。但し

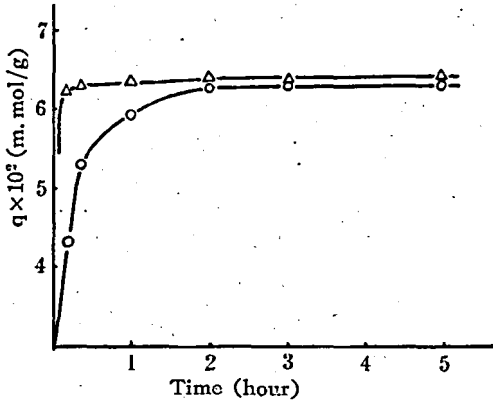


Fig. 1. Solute adsorbed per g of acid clay and 25% H₂SO₄ treated acid clay, vs adsorption time curve. Solute: Benzeneazodiphenylamine. —○— acid clay, —△— acid clay treated with 25% H₂SO₄

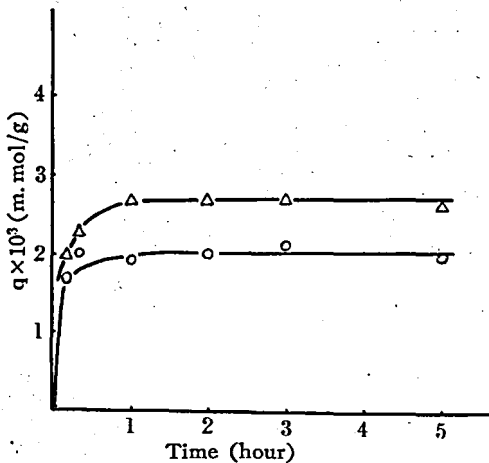


Fig. 2. Solute adsorbed per g of clay and 25% H₂SO₄ treated Clay, vs adsorption time curve. Solute: Benzeneazodiphenylamine. —○— clay, —△— clay treated with 25% H₂SO₄

式中 $q = \text{millimols}$ (吸着剤 g 当りの吸着された溶質の量) $C = \text{mol/L}$ (上澄液の溶質の濃度) α, n は常数であり、前式において $\log q \sim \log c$ 曲線から graphically に決定することが出来る。BAD の濃度を一定とし試料の量を変化させた場合の実験結果を代表的に示すと第2表の通りである。酸性白土、クレー共 $\log q \sim \log c$ 曲線が直線となること、及びこれより求めた勾配 n を用いて前式から計算した α が略一定値を示すことより此の吸着が Freundlich isotherm にあてはまることを示している。酸性白土と酸処理品及びクレーと酸処理品とをそれぞれ比較すると呈色の強い方が夫々 n の値が小さい。H, Weil-Malherbe 等の Freundlich isotherm の理論的解釈によれば吸着エネルギーが小さければ小さいだけ n は大きくなる。そして n の値が小さければ吸着エネルギーの高

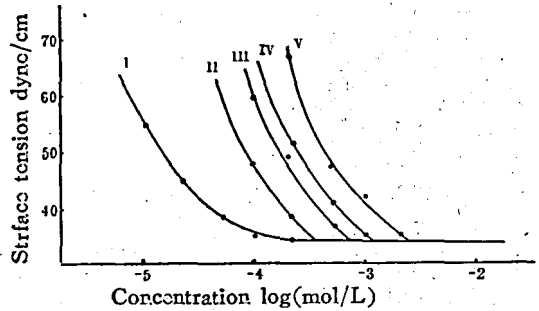


Fig. 3. Surface tension vs concentration curves in polyoxyethylene lauryl ether-talc system. I Standard surface active agent aq. soln. II Talc 0.2g + liq. I 40 cc after adsorption. III Talc 0.5g + liq. I 40 cc after adsorption. IV Talc 1.0g + liq. I 40 cc after adsorption. V Talc 2.0g + liq. I 40 cc after adsorption.

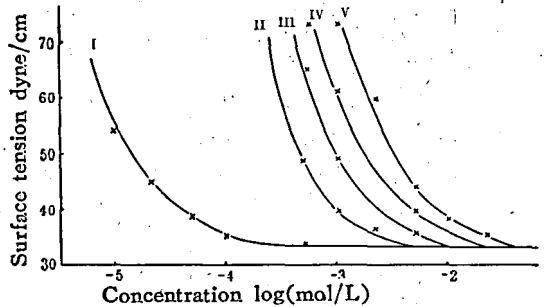


Fig. 4. Surface tension vs concentration curves in polyoxyethylene lauryl ether-acid clay system. I. Standard surface active agent aq. soln C₁₁H₂₃O (CH₂CH₂O)₆H, II. Acid clay 0.2g + liq. I 40 cc after adsorption, III. Acid clay 0.5g + liq. I 40 cc after adsorption, IV. Acid clay 1.0g + liq. II 40 cc after adsorption, V, Acid clay 2.0g + liq. I 40 cc

値と相関であり吸着は化学吸着に近付き、chemical process を示すことになる。そして此の呈色反応は第 5 報にても述べた如く $B+H^+ \rightarrow BH^+$ により acid form を生じ呈色する訳であり配位数 6 の Al^{+3} が配位数 4 の Si^{+4} の位置に存在するとき Al は Si に比べて正電荷が 1 個不足するために 1 個の H^+ を随伴し固体酸の性質を呈するという Pauling¹⁶⁾ と Thomas¹⁷⁾ の理論により解釈出来る。何れにしても表面構造は複雑であり、此の呈色反応は化学的相互作用、物理的相互作用が錯綜しているものと考えらる。

ポリオキシエチレンラウリエーテルの吸着について。

前記の方法により吸着試験を行った結果は Fig 3, Fig 4, Fig 5 の通りであり、代表的にタルク、酸性白土の場合を示した。これは PAE 6 の水溶液の吸着操作前後に於ける表面張力値* を示したものであり、これを用いて吸着量を計算したものの代表例として酸性白土の場合を Fig 5. に示した。此等の吸着量を Freundlich isotherm に適用してみると第 3 表の通りである。PAE 6 の水溶液及び増量剤の使用量、吸着時間の影響、各種濃度の PAE 6 水溶液 40cc に対して 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 g の増量剤を使用して吸着せしめた後の表面張力の変化は Fig 3, Fig 4. 等に表示通り 2.0g 使用した場合、タルク、クレーでは 2×10^{-3} mol/L の濃度、酸性白土では大体 2×10^{-2} mol/L の濃度附近で表面張力の増大が始まっている。吸着時間についてはクレーを用い、1, 2, 5, 10, 30, 60,

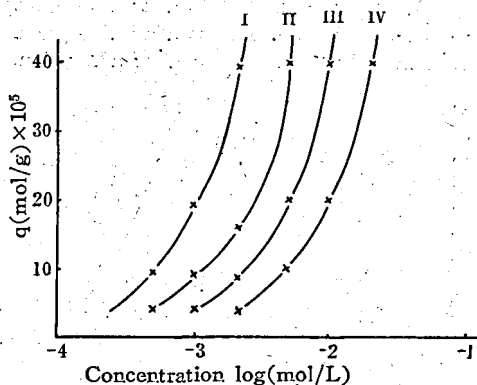


Fig 5. Adsorption quantity q vs concentration curves in polyoxylthylene lauryl ether (PAE 6) -acid Clay system: I. Acid clay 0.2g+ PAE 6 aq. soln. 40 cc, II. Acid clay 0.5g+ PAE 6 aq. soln. 40 cc, III. Acid clay 1.0g+ PAE 6 aq. soln. 40 cc, IV. Acid clay 2.0g+ PAE 6 aq. soln. 40 cc

* 表面張力の測定は du Noüy 法による。

Table 3. Adsorption isotherm calculated according to the equation $\log q = \log a + n \log C$. Substrate: $C_{11}H_{23}O (CH_2CH_2O)_6 H$ in H_2O

Adsorbent: (mineral carrier)	Adsorption condition g/40cc.	log a	n	Concentration range in the linear relation $\log M/L \times 10^4$
Acid clay	2	0.300	1.00	1.30~2.30
	1	0.598	1.025	1.00~2.00
	0.5	0.915	0.998	0.60~1.60
	0.2	1.291	0.998	0.30~1.30
Acid clay 25% H ₂ SO ₄ treated	2	0.292	1.001	1.30~2.30
	1	0.593	1.001	1.00~2.00
	0.5	0.893	1.005	0.60~1.60
	0.2	1.287	1.000	0.30~1.30
Talc	2	0.296	0.984	0.30~1.30
	1	0.603	0.941	0 ~1.00
	0.5	0.876	0.923	0 ~0.60
	0.2	—	—	—
Clay	2	0.275	0.986	0.30~1.30
	1	0.569	0.985	0 ~1.00
	0.5	0.827	0.975	0 ~0.60
	0.2	—	—	—

120 分につき実験を進めたが 5~10 分で吸着平衡に達した。PAE 6 の如き界面活性物質は吸着され易く、増量剤に吸着されるのは溶質だけであって溶媒の吸着はないと見て差支えなく、此の場合溶液の濃度を高めて吸着量が最大の一定値に達するならば此の最大の吸着量は被吸着物質が単分子層として固体の全表面を覆うに要する量と考えることが出来る。従ってクレー、タルクと酸性白土との間の吸着量を比較してみると後者は前二者の約 10 倍量であり、此等はファンデルワール力による物理吸着であって略、比表面積に比例することから酸性白土の表面積はクレー、タルクの 10 倍近くの値を有することが想像出来るし、芳香族吸着指数の場合と類似の傾向を示していることが分る。次に第 3 表の如く Freundlich isotherm に適用すると直線が得られることから Freundlich 型と云ってよいと考える。吸着量が表面張力法により測定されるのは、クレー、タルクの場合は PAE 6 濃度が 3.9×10^{-5} mol/g、酸性白土、25%硫酸処理酸性白土の場合は 39.9×10^{-5} mol/g である。さて、酸性白土、クレーに対して PAE 0.7% にて添加処理する場合後者は表面酸性が改良されるが前者は改良される程度が不充分でありマラジンの分解防止効果も顕著ではなかった。そこで前記吸着試験を適用して、実用価値はないが PAE を 7.0% 用いて酸性白土を処理すると表面酸性は改良さ

要 約

れマラソン分解率も低下した。又 PAE 0.876 g を水 2 L に溶解しこれにクレー 20~100g を加えて一時間攪拌処理したものを干過乾燥したものは表面酸性が改良された。即ち PAE はクレーの殆ど全表面に吸着されてその表面は被毒されたことになる。又参考として極少量の水をクレーに吸着せしめると表面酸性は消失し乾燥して水分を除くと固体酸の性質が再び生成した。クレー等の表面酸性は、Thomas¹⁷⁾、Tamele¹⁸⁾、Greensfelder¹⁹⁾、等による論議に従えばその表面に於ける電子不足が原因であり、Brönsted 酸及び Lewis 酸の性質を有すると考えれば増量剤中の水分含有量との関係も仲々微妙なものである。

以上各種の吸着試験の概要について説明を加えたが、クレー、酸性白土、珪藻土、ベントナイトの表面酸性、タルクの塩基性及びベントナイト中のアルカリ分の影響等を除外して考えれば、此等の吸着性が有効成分分解に対してそれ程大きな影響を及ぼすとは考えられない様である。著者が使用した増量剤に於いて、此等の吸着は大部分物理吸着に近いものであり表面積に比例する傾向を示しているが、マラソンの分解率の大きかったベントナイト、珪藻土、アタクレー、の芳香族吸着指数は夫々 10.3, 1.3, 6.3 であるがアルコール比吸着指数は 77.0, -10.2, 88.0 で増量剤の一定表面積上の吸着能が表面積と合致せず、又選択吸着試験では 53.2, 6.0, 73.2 という具合に吸着親和力との関係も不規則であって、矢張り物理吸着以外の化学吸着等が介在している様に思われる。殊にベントナイトは吸着現象著しく、更に表面酸性が存在する場合には吸着性と共に両者関連して分解原因を構成してゆくのではあるまいか。酸性白土*の表面積の大きいことは広く証明されているところであるが、表面酸性即ち表面に於ける酸点が活性中心となり吸着に対して関与しているものと思われる。G. M. Schwab²⁰⁾によれば結晶の割れ目、稜等の表面の格子配列が不完全である個所が吸着に対して特に活潑に作用するという *adlineation* の説があって触媒作用に対して有力な関係を有するものと思われる。増量剤の吸着性については原体を *impregnating process* により粉剤化する場合、吸着性若くは吸収性の強い増量剤を用う場合、有効成分分解以外に殺虫力発現即ち遅効か速効かの問題特にその *gas* 効果がどうかを忘れてはいけぬ。要するに吸着性は増量剤の具備条件の一つとして充分なる注意を払うべきであると考え。尚メチルパラチオン、マラソン原体そのものの吸着については項を改めて報告したい。

著者は粉剤製造に使用する増量剤の吸着性を比較検討するのに芳香族吸着指数、アルコール比吸着指数、選択吸着能等を測定し更に色素の吸着、表面活性物質の吸着試験を行い次の結果を得た。

(1) メチルパラチオン、マラソンを分解する原因として今迄に著者が指摘したものを除外すると、増量剤の吸着性だけでは大した影響はない様に思われる。

(2) 芳香族吸着指数の測定においては物理吸着であり、表面積に比例するを以て、表面積の比較が可能である。増量剤の表面積の大小は次の通りである。酸性白土>ベントナイト>アタクレー>タルク>珪砂>クレー>珪藻土であり、酸性白土、クレーの硫酸処理したものは何れも夫々原土よりも大きくなる傾向を示している。

(3) アルコール比吸着指数には正值と負値とがある。その大小は次の通りである。正值のものは酸性白土、アタクレー、ベントナイト、硫酸処理酸性白土、硫酸処理クレーの順であってマラソンの分解率は無条件に大であり、負値のものは珪藻土、クレー、タルク、珪砂の順であり安定剤 PAE、脂肪酸、又はそれ等の混合によってマラソンの分解防止可能である。

(4) 選択吸着性はアルコール比吸着指数と同傾向である。

(5) マラソンの分解率の大きい珪藻土、ベントナイト、アタクレーはアルコール比吸着指数、選択吸着性が全然表面積と比例的でなく従って表面の吸着親和力の影響が大きいと思われる。

(6) クレー、タルクの経時変化が比較的大きいのは、吸着性より寧ろ、クレーの場合は表面酸性が支配的因子であり、タルクの場合は表面塩基性の影響が大きい為であろう。

(7) 表面酸性と吸着性とが連合した場合、有力なる分解原因を構成すると思われる。表面酸性即ち酸点に対して優先的に吸着が起る様に思われる。

(8) 色素の吸着は Freundlich isotherm に従う。表面における吸着と呈色反応には物理的相互作用と化学的相互作用とが連合しているのであろう。

(9) 界面活性物質の吸着は物理吸着平衡に達するのにも速く、酸性白土、クレー、タルクの場合、芳香族吸着指数と同傾向を示す。

(10) 増量剤の吸着性は原体を *impregnate* して粉剤化する場合特に重要で有効成分分解以外に殺虫力発現特にガス効果の強弱につき検討せねばならぬであろう。

本研究実施中、実験の一部を担当協力願った当社技術部倉本正行、服部圭助両君に深謝する。

* 酸性白土でも酸性でないものもある。

文 献

- 1) 松本清藏外：防虫科学 22, 327 (1957)
- 2) 松本清藏, 上田一誠：防虫科学 23, 39 (1958)
- 3) 松本清藏, 大久保達雄, 本田一郎：防虫科学 23, 74 (1958)
- 4) 松本清藏：防虫科学 23, 81 (1958)
- 5) 長沢純夫, 荒川正文：防虫科学 17, 14 (1952)
- 6) Wiglesworth, V. B. : Nature 153, 493, 494 (1944)
- 7) — : J. Exp. Biol. 21, 97 (1945)
- 8) — : Proc. Roy. Ent. Soc. London A. 22, 65 (1947)
- 9) T. W. Pratt : Am. Petr. Inst. Section II Refining (1949)
- 10) 水谷嘉之：日石技法 4, 7 (1952)
- 11) 水谷嘉之：日石技報 4, 16 (1952)
- 12) 佐藤長英：日化 77, 716 (1956)
- 13) H. Weil-Malherbe and J. Weiss : J. Chem. Soc. 1948, 2164
- 14) S. Eagle. J. W. : Ind. Eng. chem, 42, 1287 (1950)
- 15) S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- 16) L. Pauling. : "The nature of chemical bond", Cornell University Press, 2nd ed (1947)
- 16') 小泉正夫：化学結合論 昭31 (共立社)
- 17) C. L. Thonas : Ind. Eng. Chem, 41. 2564 (1949)
- 18) M. W. Tamele: Discussion of Faraday Society, 8, 270 (1950)
- 19) R. S. Greensfeleer, H. H. Voге, and G. M. Good : Ind. Eng. chem. 41, (1949)
- 20) G. M. Schoab : Z. Elektrochem, 35, 573 (1929)

Résumé

The author measured aromatic adsorption index, alcoholic specific adsorption index and selective adsorptionability for inspecting the adsorptionability of mineral carriers, used in the dust formulation. Furthermore, he carried out the adsorption test of benzeneazodiphenylamine and polyoxyethylene lauryl ether P=6. The results are as follows :

(1) It appears that adsorptionability of carriers has not so predominant effect on the decomposi-

tion of malathion and methyl parathion, except several factors which was pointed out on the previous reports to be the causes of decomposition.

(2) Adsorption measured as aromatic adsorption index is physical one and proportional to surface area. The surface area of carriers was compared and the order was found to be as follows : acid clay > bentonite > attaclay > talc > silica sand > clay > kieselguhr. The surface area of acid clay and clay activated by treatment with sulfuric acid is larger than the original earths. (Table 1)

(3) Mineral carriers have positive or negative values of alcoholic specific adsorption index and the order is as follows :

positive value ... acid clay > attaclay > bentonite > acid clay treated with H₂SO₄ treated > clay treated with H₂SO₄

negative value ... kieselguhr > clay > talc > silica sand.

The decomposition of malathion in dust formulation with the group having positive value is always remarkable. Such substances as polyoxyethylene lauryl ether, fatty acid, polyoxyethylene lauryl ether plus fatty acid are effective to stabilize malathion in dust formulations with the group having negative value (Table 1)

(4) Selective adsorptionability has the same tendency as alcoholic specific adsorption index. (Table 1)

(5) Judging from aromatic adsorption index, alcoholic specific adsorption index and selective adsorption ability, the decomposition of malathion in dust formulations with kieselguhr, bentonite and attaclay may be influenced by adsorption affinity of their solid surface.

(6) When clay or talc is used as a diluent, the decomposition of active ingredient is influenced more strongly by the surface acidity of clay or alkalinity of talc than their adsorptionabilities.

(7) The cooperation between surface acidity and adsorptionability is supposed to have larger effect upon the decomposition.

(8) The adsorption of benzeneazodiphenylamine can be represented by the Freundlich isotherm. The colour formation may be connectd with the adsorption on the centers of high energy, probably

involving chemical interaction. (Table 2, Fig 1. 2)
 (9) Adsorption of surface active agent such as polyoxyethylene lauryl ether on mineral carriers would be a physical one and reached rapidly to

the equilibrium. These results have the same tendency at the aromatic adsorption index. (Table 3, Fig 3. 4. 5)

Selection of Non-ionic Surface Active Agents as Stabilizers in Organophosphorus Dust Formulations. Studies on Organophosphorus Insecticides VIII Seizo MOTSUMOTO (Fuji chemical Industrial Co., LTD) Received Oct. 20. 1958 *Botyu-Kagaku* 23, 219, 1958. (with English résumé, 223)

39. 安定剤としての非解離性界面活性剤の選択について 有機燐製剤に関する研究 (第8報)
 松本清蔵 (富士化学工業株式会社) 33. 10. 20 受理

マラソン粉剤, メチルパラチオン粉剤の安定剤として非解離性界面活性物質中に良好なものがあることは既報の基礎的実験に依り確認した処であるが, 最終決定実験として polyoxyethylene lauryl ether 酸化エチレン重合度 $\bar{P}=3.1, 7.1, 10.2, 15.0, 20.1, 30.1$, polyoxyethylene octyl phenyl ether $\bar{P}=4.3, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 15.0$, 等を供試して安定効果を検討した結果 $\bar{P}=7\sim 10$, で使用適量は 0.7% 又は $1.4 \times 10^{-3} M$ で充分であること, 又中間製造試験を実施し長期間の貯蔵試験を行い実用価値充分であることを確認立証することが出来た。同時安定剤化合物の揮発度が重要因子であることも明らかになった。

メチルパラチオン, マラソン粉剤の経時変化防止については, 安定剤試料を増量剤即ちクレー, 酸性白土, カオリン, 珪藻土, ベントナイト等に対して 0.7~1.0% 程度混和処理した場合, それ等の表面酸性を $pK_a \geq 3$ に改良出来た場合には優れた安定効果を有するであろうと推定しても差支えないことは既報の通りである。著者が今迄に安定剤として推賞し得た化合物は, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, polyoxyethylene phenyl ether, polyoxyethylene dialkyl phenyl ether 系の化合物及びゴマ油, イカ油等の動植物油, 脂肪酸等であるが増量剤との組合せ次第では殺虫力発現に対して影響を及ぼすものもあるので, 今迄の実験結果を基にして, 先づ増量剤をクレーに固定し, 安定剤としては代表的に polyoxyethylene lauryl ether, 及び octyl phenyl ether 系の酸化エチレン各附加モル数のものを選択し安定効果, 使用適量等について最終的の比較試験を実施し略, 満足すべき結果を得たので報告する。尚同時に安定化機構について若干の考察を試みた。

実験材料及び実験方法

(1) 増量剤: 第3報第1表に示したクレー及び次の如き分析値のものを使用した。即ち SiO_2 73.80%, Al_2O_3 19.73%, Fe_2O_3 0.068%, MgO 0.1%, K_2O , Na_2O trace, Ignition residue 4.05% pH=6 である。

(2) 安定剤: 主として polyoxyethylene lauryl ether, octyl phenyl ether 等につき試験した。即ち

次の通りである。

- $C_{11}H_{23}O (CH_2CH_2O)_n H$
 $n=3.1, 7.1, 10.2, 15.0, 20.1, 30.1$ (PAE)
- $C_8H_{17}C_6H_4O (CH_2CH_2O)_n H$
 $n=4.3, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 15.0$ (PAPE)
- $C_9H_{19}C_6H_4O (CH_2CH_2O)_n H$
 $n=10.0$ (PAPE)
- $C_{12}H_{25}C_6H_4O (CH_2CH_2O)_n H$
 $n=10.0$ (PAPE)

尚 PAE, PAPE, の性状は第1表の通りである。

Table 1. Surface active properties of stabilizers.

Surface active agent	Ethylene oxide \bar{P} mol	Surface tension $\times 1000$ at 25° dyne/cm	Contact angle $\times 1000$ 0	Refractive index n_D^{25}
Polyoxyethylene lauryl ether	3.1	30.0	36.33	1.4449
	7.1	32.1	43.77	1.4597
	10.0	36.5	43.12	1.4519
	15.0	41.8	50.57	1.4541
	20.1	46.3	—	1.4565
	30.1	48.3	56.49	1.4597
Polyoxyethylene octyl phenyl ether.	4.3	30.4	33.95	—
	6.0	31.1	35.65	—
	8.0	31.9	36.48	—
	10.0	34.7	39.56	—
	12.0	38.0	43.57	—
	15.0	39.2	43.86	—

(3) 原体: メチルパラチオンの純度 97.5%; マラ