

ations listed in table 1, 2, 3, and undertaken a manufacturing experiment by pilot plant. Furthermore, the laboratory experiment was made in order to inspect the effect of stabilizers on the insecticidal activity of methyl parathion dust formulations. In the laboratory experiment, larvae of rice stem borer, *Chilo suppressalis* Walker was used as test insect. The paralytation and mortality time of test insects against 0.2g methyl parathion 1.61% dust formulations were observed by Nagasawa's settling spray dust apparatus for each test. The results are as follows:

1. When mineral carriers (clay, clay plus talc 15%, clay plus kieselguhr 15%) were used as diluent without stabilizer, the decomposition rate of active ingredient was very remarkable and $pK_a < 1$, but the decomposition rate was markedly decreased by addition of stabilizer such as polyoxyethylene alkyl ether 0.7%, polyoxyethylene alkyl ethers 0.5% plus fatty acid 0.5%, and $pK_a \geq 3$. Storage condition: 30 days, room temp. av. 15°, 30°, 40°.
2. The optimum quantity of stabilizers is 0.7~1.0%.
3. The decomposition rate decreases, when surface acidity pK_a of diluent is not less than 3. From this result, hydrogen ions H^+ are supposed to be an important factor of the decomposition.
4. Although the decomposition mechanism is not obvious, it seems to be hydrolysis by H^+ (acid catalysis). We considered the other causes of decomposition—moisture, Fe^{+++} , Mg^{++} and impurity etc.
5. The insecticidal and paralytic activity of methyl parathion dust formulations were differently affected by the varieties of mineral carriers.
6. As the insecticidal activity is differently obstructed by the variety of stabilizer and mineral carrier, we should take care of selecting them.
7. When clay only was used as a diluent, the obstruction for the insecticidal activity is negligible.
8. If polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene dialkyl phenyl ether as stabilizers are separately used together with fatty acid in the case of clay plus talc as a diluent, methyl parathion dust formulations are very stable and the obstructions for their insecticidal activities are negligible.
9. When methyl parathion dust formulation was prepared with clay and polyoxyethylene lauryl ether 0.7%, the insecticidal activity was slightly increased.
10. The results of biological assay as above-mentioned, were shown in table 4, 5, 6, 7. We transformed the paralytic and lethal rate into probit and plotted against the time on logarithmic scale by Bliss probit method and judged the effectiveness of test insecticide listed in table 3 from the time-paralytation, time-mortality regression equation obtained.
11. According to the results by the inspection of standard deviation of the resistance to stabilized methyl parathion dust of test insect from the normal distribution curves, the difference between No 19 and No 14 was significant, but the others were not significant.

Acidity of Mineral Carriers and the Effects of Hydrogen Ion on the Decomposition of Organophosphorus Dust Formulations. Studies on Organophosphorus Insecticides. V Seizo MATSUMOTO (Fuji Chemical Industrial Co., Ltd.) Received April 20, 1958. *Botyukagaku*, 23, 81, 1958 (with English résumé, 88)

15. 増量剤の酸性度及び水素イオンの有機燐粉剤の分解に及ぼす影響について 有機燐製剤に関する研究(第5報) 松本清蔵(富士化学工業株式会社) 33. 4. 20 受理

農薬用粉剤製造に使用されている各種の増量剤の表面酸性、トマス酸度、置換酸度を測定検討した。表面酸性と置換酸度との間には特に密接な関係が認められ粉剤の分解率とも関連性を示している。各種濃度の硫酸で処理した酸性白土、クレーについても上記酸性度を測定し、マラソン粉剤を調製し分解率を検討し同時に安定剤の分解防止効果についても研究を進めた。更に 0.1~1.0 N 塩化加

里で処理して表面上のプロトンを被毒したクレーを用いてメチルパラチオン粉剤を調製し酸性度低下率と分解率との間に定量的関係の存することを認めることが出来た。以上より H^+ が有機磷粉剤中の有効成分の経時変化に於ける重要因子であることを再確認すると共に安定剤として推奨した polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, 等につき安定化機構を推定した。又タルク、ベントナイト、硅藻土の場合は酸性度のみで分解を論ずることは困難であつて他の原因について論及した。尚此の機会に Walling の方法による pK_a の測定及著者が利用している簡易標準比色管列について説明を加え、参考供した。

農薬用粉剤に使用する増量剤即ちクレー、タルク、酸性白土、硅藻土、ベントナイト等は何れも珪酸塩であつて一種の固体酸であると見做すことが出来る。既報^{1,2} に於て述べた如くマラソン粉剤、パラチオン粉剤において有効成分の経時変化には増量剤の表面酸性が支配的因子であつて、固体酸のプロトン濃度即ち酸性度の測定は極めて大切である。固体酸性度の測定については定性的方法及定量的方法とがあり前者としては既報の通り Walling³ の方法による表面酸性 pK_a の測定を提案したが、これは Hammett & Deyrup⁴ の H_0 函数の大きさを比較することにより、これを固体表面に適用しその酸性度はその上に吸着した適当な指示薬の色を観察することにより定性的に測定することが出来る。Walling は此の理を応用して $CuSO_4$, $AgCl$, $CaSO_4$, $SiO_2-Al_2O_3$ 等の pK_a を測定し更に使用する有機溶媒の種類や指示薬濃度に言及している。池辺⁵ 等はチモールブルー其他の指示薬を用いて固体触媒の酸性度を測定し山本⁶ は火山抛出物の表面酸性を二三の指示薬をデカリン溶液にして用い塩基性色素に対する吸着能を報告している。次に定量的方法としては Thomas⁷, Tamele⁸, Mills⁹, の方法が提案されているが夫々一長一短がある様に思われる。著者は更に分解機構、安定化機構を探究し有効成分分解率との関係を明確にすべく Thomas 法により増量剤のトマス酸性、 $KCl-KOH$ 法¹⁰ により置

換酸性を測定検討すると共に各種増量剤及び硫酸処理して活性化した酸性白土、クレー、並びに塩化加里にて処理したクレー等を用いて粉剤を調製して有効成分分解率を測定し表面酸性即 H^+ が分解惹起の支配的因子であることを再確認することが出来た。此の事は増量剤の選択、安定剤の可否検定に対して表面酸性 pK_a の測定は極めて有力なる指標であり此後新しく登場するであろう有機合成化合物の粉剤化に際しても利用すべき手段であると考えることが出来るのである。尚著者が pK_a の検定に際して便宜的に作成利用している標準比色管列について説明し参考供する次第である。

実験材料及び実験方法

- (1) 増量剤：主として使用した増量剤は既報³ 第1表の通りである。その他簡易標準比色管列を作成するに当り局方クレー、局方タルクを使用した。又増量剤の酸性度の問題を更に考究すべく酸性白土、クレーを各種濃度の硫酸で処理して活性化せしめ常法の如く充分水洗し 105° で乾燥し 300 mesh (99%) に粉碎し試料とした。(第一表参照) 又 0.1~1.0 N 塩化加里水溶液を用いて処理しプロトンを被毒したクレーを試料とした。
- (2) 置換酸性：試料約 1g 程度を正確に (± 0.01 g) 秤量しこれに 1N KCl 溶液 25cc を加え 2 時間振

Table 1 Experimental results of clay and acid clay, treated with H_2SO_4 in various concentrations

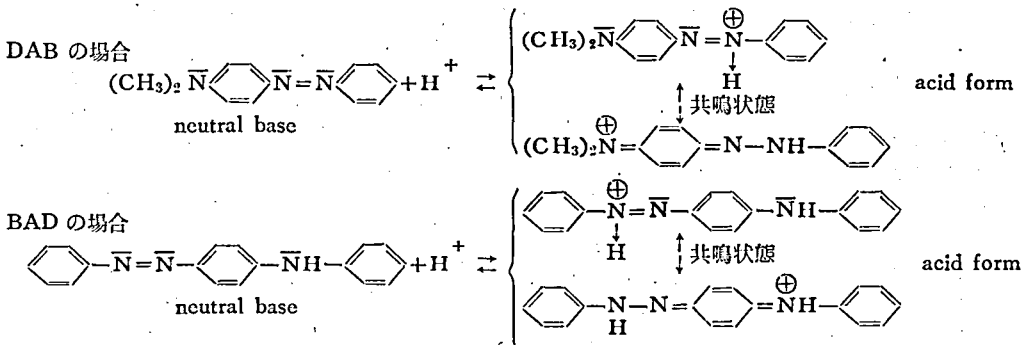
Experiment No.	Mineral carrier	H_2SO_4 concentration %	Quantity employed H_2SO_4 L/kg carrier	Carrier weight decrease %
1	Clay	15	2.5	4
2	〃	25	2.5	2
3	〃	35	2.5	2
4	〃	50	2.5	4
5	〃	70	2.5	10
9	Acid clay	15	2.5	21
7	〃	25	2.5	29
8	〃	35	2.5	31
9	〃	50	2.5	37
10	〃	70	2.5	38

過湿和した後透過しその濾液について指示薬フェノールフタレインにて 0.01N KOH 溶液で滴定する。滴定後の濾液を再び試料と混合し濾液を前同様に滴定する。此の操作を濾液が完全に中性になる迄実施しこれまでに要した苛性加里液の総和から酸性度を求めこれを置換酸度とし m. eq./100g で表わす。

- (3) トマス酸度：試料 5g (± 0.01 g) を正確に秤量し 0.1N-KOH 溶液 200cc を加える。これを 30 分間振盪した後透過し濾液 10cc 宛をとり 0.1N HCl で指示薬フェノールフタレインで滴定する。これをトマス酸度とし m. eq./100g で表す。
- (4) 粉剤の製造方法、メチルパラチオン原体、馬拉ソン原体、貯蔵方法、試料の分析方法等は既報¹⁾の通りである。
- (5) 表面酸性 pKa 並に簡易標準比色管列について：pKa を測定して増量剤の表面酸性を推定するに当り、著者は実験室的に便宜な判定方法を考えた。即ち既報の方法と同様に指示薬として benzene azodiphenylamine (BAD) 及び p-dimethyl-aminoazobenzene (DAB) を用い 0.1mg/ml の剤にイソオクタン溶液を調製し増量剤 0.1g に前記指示薬溶液 2cc を加えて軽く振盪し増量剤に吸着した色を観察する。BAD はその pKa が 1.53 であり、DAB は 3.3 であつて指示薬の色が変ればその指示薬の酸恒数 pKa より低い H_0 の値を告げることになるのである。そこで DAB の場合色が出ないものを pKa = 3.3 とし BAD の場合 >1.5 とした。DAB のみでは 0.1 0.2...1.3 で分別不能であるので BAD を併用し第 2 表に表示せる如く各種の増量剤を用いて分別し便宜上の値を決めた。即ち DAB と BAD を用いて標準比色管列を作成し、pKa 値未知の増量剤に対して前記指示薬イソオクタン溶液を加えて発色せしめ、比色管列と比較して pKa 値を決定するのである。

前述した通り使用した指示薬の pKa よりも低い表面に対する H_0 函数の値を示す指示薬の acid form の色の表れを観察するのである*。即ち DAB, BAD について説明すると

DAB の場合



* 此の定性的の方法は使用面に於て若干の限定がある。Walling の原文を参照されたい。

以上の如く H^+ によつて neutral base が acid form となり変色の程度により pKa 値を決める訳である。多くの固体は酸性を呈するが吸着した指示薬の色はすべての場合に於てイソオクタンの均一溶液で観察され共軛酸色或は塩基色或は 2 つの間の中間色であつて塩基—共軛酸転化を観察している訳である。そして共軛酸の転化と吸着即ち酸性度と吸着力とは明かに独立である。

実験結果並びに考察

著者は前記の方法によつて表面酸性、トマス酸度、置換酸度及び pH を測定し更に此等増量剤を用いて馬拉ソン粉剤を調製し分解率を比較検討すると共に、硫酸処理により活性化した酸性白土、クレーについて安定剤 polyoxyethylene alkyl ether を 0.7% 添加した場合の安定効果を比較し酸性度との関連性を考察した。その結果は第 3 表、第 4 表、第 1 図の通りである。

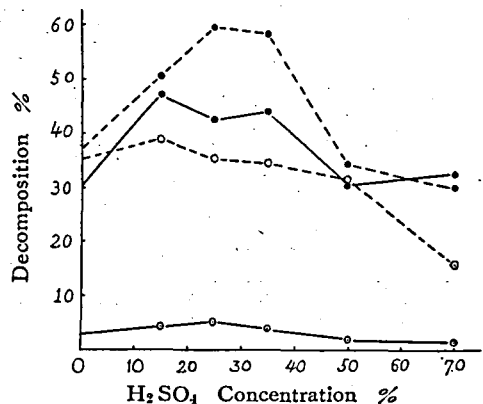


Fig 1. Decomposition of malathion dust formulations with clay and acid clay, activated by H_2SO_4 in various concentrations. Stabilizer: polyoxyethylene alkyl ether 0.7%

—●— Acid clay
 - - -●- - - Acid clay, no stabilizer
 —○— Clay
 - - -○- - - Clay, no stabilizer

Table 2 Standard colour comparison tube series by Matsumoto, S. and Uyeda, I.

1. Discoloration table by indicator BAD.

Surface acidity pKa-M	0.1	0.2	0.5	0.7	1.0	1.1	1.3	1.5	1.7	2	3	>3.3
Hue No.	20	21	22	21	23	23						8
Hue name	purple	red purple	red purple	red purple	purple red	purple red	brown* purple	light* purple	light* purple	dark- light* purple	light* purple	yellow
Principle wave length (m μ)	425	-562	-535	-562	-503	-503						574
Mineral carrier	acid clay 1.	acid clay 2.	atta- clay	clay	kieselguhr 1	kieselguhr 2	bento- nite	pharma- copoeia clay	pharma- copoeia talc	talc	silica sand	special kiesel- guhr

2. Discoloration table by indicator DAB.

Surface acidity pKa-M	1.3	1.5	1.7	2	3	>3.3
Hue No.	1	3	3			8
Hue name	red	red bitter orange	red bitter orange	* brown	* pink	yellow
Principle wave length (m μ)	650	610	610			574
Mineral carrier	bento- nite	pharma- copoeia clay	pharma- copoeia talc	talc	silica sand	special kieselguhr

* observing colour.

Hue No. Hue name, principle wave
length refer to JIS-K0503

Table 3 Surface acidity, pH, Thomas acidity, substitution acidity of various mineral carriers, and decomposition test of malathion dust formulations.

Mineral carriers	pH	Surface acidity		Thomas acidity me/100g	Substitution acidity me/100g	20 days storage at 40° decomposition %
		pKa	pKa-M			
Talc (Fukuoka Bref.)	8.4	>1.5(BAD), <3.3(DAB)	≥2	15.4		23.9
Clay (Okayama Pref.)	4.5	<1.5(BAD)	0.7	26.4	9.03	35.8
Acid clay (Niigata Pref.)	4.4	<1.5(BAD)	0.1	69.8	21.49	34.9
Silica sand	7.9	>1.5(BAD), ~3.3(DAB)	3.0(BAD)	13.1	0.62	8.8
Kieselguhr (Okayama Pref.)	4.6	<1.5(BAD)	1.0	39.4	4.68	63.8
Bentonite	9.3	≤1.5(BAD), <3.3(DAB)	1.3	32.4		66.3
Attaclay (America)	7.5	<1.5(BAD)	0.5	61.7	3.72	73.5
Clay (15% H ₂ SO ₄ treated)	3.7		0.7(BAD)	32.5	5.02	38.5
Clay (25% // //)	3.6		0.8(BAD)	30.7	4.40	35.0
Clay (35% // //)	3.6		0.7(BAD)	29.1	3.65	34.0
Clay (50% // //)	3.5		0.8(BAD)	25.1	2.55	30.9
Clay (70% // //)	3.5		1.2(BAD)	28.4	3.45	15.0
Acid clay (15% H ₂ SO ₄ treated)	3.0		0.06(BAD)	137.0	60.74	51.6
Acid clay (25% // //)	2.9		0.04(BAD)	127.0	23.21	59.3
Acid clay (35% // //)	3.1		0.04(BAD)	174.0	12.74	58.4
Acid clay (50% // //)	3.0		0.5(BAD)	174.0	9.99	33.3
Acid clay (70% // //)	3.3		1.0(BAD)	157.0	10.91	29.5

Table 4 Surface acidity and stability of malathion dust formulations with clay and acid clay, activated by various concentrations of H_2SO_4 .

Mineral carrier	Stabilizer PAE %	pKa-M	Initial concentration %	20 days storage at 40°	
				Concentration %	Decomposition %
Acid clay (15% H_2SO_4 treated)	0.7	0.1 (BAD)	1.60	0.85	46.9
Acid clay (25% // //)	0.7	0.1 (BAD)	1.61	0.93	42.2
Acid clay (35% // //)	0.7	0.5 (BAD)	1.62	0.91	43.9
Acid clay (50% // //)	0.7	1.0 (BAD)	1.64	1.13	31.1
Acid clay (70% // //)	0.7	1.2 (BAD)	1.62	1.10	32.2
Clay (15% H_2SO_4 treated)	0.7	3 $\geq$ (BAD) (DAB)	1.63	1.56	4.3
Clay (23% // //)	0.7	3 $\geq$ (BAD) (DAB)	1.64	1.56	4.9
Clay (36% // //)	0.7	3 $\geq$ (BAD) (DAB)	1.61	1.56	3.8
Clay (50% // //)	0.7	3 $\leq$ (BAD) (DAB)	1.62	1.59	1.9
Clay (70% // //)	0.7	3 $\leq$ (BAD) (DAB)	1.60	1.58	1.3

即ち活性化された酸性白土はいづれも酸性度が大きく、硫酸処理条件により活性化の程度が異なることを示している。これについては森田¹³⁾、水谷¹²⁾等の研究あり、酸性白土の硫酸処理による活性化機構より考えて、活性化の程度のすゝむに従つて一般に芳香族指数¹³⁾が増大し表面積が増大することを意味している。又活性化が特に強い場合は却て芳香族指数は減少し、これは粘土鉱物の分解により生じた表面積の小さな珪酸ゲルを生ずるためであろうと考えられている。而して酸処理により除かれるものは粘土鉱物成分中の酸化アルミ、酸化鉄であつて、クレーの場合は第一表からも明らかな如く酸性白土に比して重量減が著しく少いことは粘土鉱物としての結晶構造が強固であり活性化され難いことを示している。酸性白土はアルミニウムが溶脱して格子不整になり易いのであろうと思われる。

著者が測定した酸性度は粘土酸の量を示すものであり酸性中心を推定する方法ではあるが、そのまゝ活性点の数を与えるものとは限らないのである。各種増量剤及び前記の酸処理した酸性白土、クレーの酸性度測定値を見るに、第3表に示せる如く酸性白土の15% H_2SO_4 処理の場合に最高値を示し25%, 50%, 70%, H_2SO_4 処理濃度の順に置換酸度、トマス酸度、表面酸性 (pKa 値は大きくなる) は低くなる傾向を示している。マラソン粉剤の分解率は15% H_2SO_4 処理の場合最高である。(第4表参照) 一方酸処理したクレーを見るに、未処理のクレーと殆ど大差なく酸性白土もクレーの場合も H_2SO_4 濃度が或る限界迄高くなるとマラソンの分解率並に酸性度は低下する傾向を

示している。此の酸性度の低下は活性化処理により珪酸アルミゲル、珪酸ゲルに迄分解され、シリカゲルの多少によるものであろうと考える。森田¹³⁾、上原¹⁴⁾等は白土の表面構造について報告しているがこれによつても略々実証されているところである。酸処理しない増量剤の中でも矢張り酸性白土がトマス酸度、置換酸度及び表面酸性共最高であり、置換酸度はクレー、アッタクレー、珪藻土、珪砂の順であり表面酸性と密接な関係を示している。ベントナイトとタルクは測定不能であり、これは前記測定方法により実施する場合攪拌振盪1分、2分後迄は置換酸度を僅かに認めるがそれ以上経過すると可溶性アルカリ金属塩、アルカリ土金属塩が溶出しフェノールフタレインでアルカリ性を呈するに至るのである。トマス酸性は酸性白土に次ぎ珪藻土、ベントナイト、クレー、タルク、珪砂の順に小さくなるがマラソン粉剤の分解率との間には規則的關係は認められない。珪砂、タルクの場合に比較的分解率が低く珪藻土、ベントナイト、クレー、酸性白土等はいづれも分解率が大きく酸性度即ちプロトン濃度が大きな原因であることを示している。普通の珪藻土は一般に水分多く、酸性白土と同じ系列の粘土鉱物であるベントナイトはアルカリ金属、アルカリ土金属の含有量及び水分含有量多く、分解率に対して此等の影響が大きく表れて表面酸性だけでは分解率に対する推定は下し難く例えばトマス酸度から見れば、アッタクレーは酸性白土と殆ど同程度であり、珪藻土、ベントナイトも可成りよく似ていることに注意しなければならぬ。タルクの場合は珪酸マグネシウム塩が主体で

あるためクレーとは異なり既報²⁾にて若干説明した通り酸性白土やクレーよりも弱酸であり表面酸性も低く、安定剤を添加しなかった場合クレー等に比べて分解率は低いが、しかし粉碎等のために露出した Mg^{++} の影響更に又アルカリ性の発現など考えられるので此の点留意しなければならない。トマス酸度は増量剤を一定濃度の苛性加里溶液中に浸漬して一定時間後の溶液につき中和された苛性加里の量より酸性度を定める訳であり、水溶液の影響や、浸漬時間の長短等に難点があり、又 K^{+} が増量剤に吸着される恐れもあるので正確なる酸性度の測定法とは云い難いが一つの傾向を見るには差支えなく実験結果もそれを示していると考ええる。

次に pH は pKa に比べて分解率との間の関係は不規則であり（酸処理した酸性白土、クレーの場合は別）、増量剤選択の指標としては不十分である。pH は増量剤中の成分の一部分が僅かに加水分解してその結果アルカリ性、弱酸性等を呈する訳であるがタルクは大体に於て常にアルカリ性を呈するのでタルクの試験項目としては重要であると云える。

次に酸性白土とクレーの酸処理品について polyoxyethylene alkyl ether（酸化エチレン Mol 数 6）0.7% を添加して調製したマラソン粉剤の分解率は第4表、第1図に示す如く、酸性白土の場合僅かの安定効果しか認められなかったが、クレーの場合は予想通り、未処理クレーの場合と同様に安定効果顕著であり pKa ≥ 3 であることは既報とよく一致する。殊に 50%、70% H_2SO_4 処理の場合は表面の可溶性塩とか Fe^{+++} 不純物が除去されるため分解防止効果は更に良好である。酸性白土の場合、活性化が進むと共に SiO_2/Al_2O_3 のモル比が漸次大となり珪砂に於けるモル比に近付いてゆくこと、又表面には珪酸ゲルが多くなり、マラソン粉剤の分解は低下してゆくのではないかと考える。

此の実験からも表面酸性 pKa 即ち H^{+} がマラソンの分解に重要な役割を果たしていることが実証出来た訳である。

又著者は前報¹⁵⁾に於いてメチルパラチオン粉剤に於ける有効成分の分解はマラソン粉剤と同様に増量剤の表面酸性が支配的因子であり、その他水分（層間水）、lattice-bound-moist ion 等が関係があると推論したが前述した通り、置換酸度が表面酸性と密接な関係があり H^{+} が分解の支配的因子であることを更に闡明にすべく 0.1~1.0 N-KCl 溶液を用いてクレーのプロトン を被毒し充分水洗後、105° に於て乾燥したクレーを用いてメチルパラチオン粉剤を調製し分解率に及す影響を検討したところ、第5表の通りであつて定量的関係がある様に思われる。即ち置換酸度低下率と共にメチルパラチオンの分解率は低下し安定である。又 KCl 未処理クレーに前記安定剤 0.7% 添加した場合 (No.5) は依然として安定効果顕著であることを確認することが出来た。以上よりマラソンの場合同様に H^{+} が分解の支配的因子であることが実証出来たことになる。

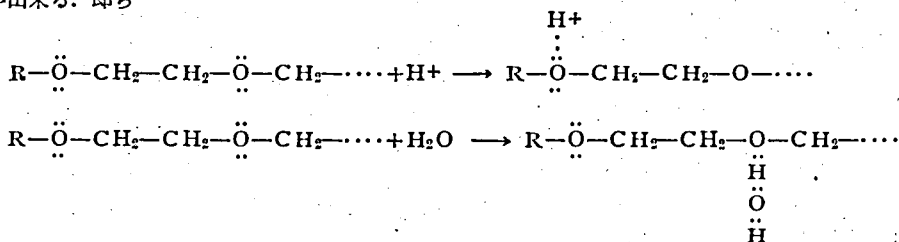
以上の如く各種増量剤とその酸性度の関係は複雑であつて明確なる結論はつかみ難いがこれは増量剤そのものの多岐性によるものであり又酸性度の測定にも偏倚等の複雑性も考えられるので一般に分解率との間に規則的關係は見出しにくく、結局基礎研究を積んで増量剤の選択を適格にやる以外にないと考え。只増量剤を選び製剤化を行い分解率を推定する場合、著者の行つた実験範囲において Walling の方法によるか著者の標準比色管列の如きものを作成し、未知試料の表面酸性を検討しこれを指標とすると共に置換酸度、トマス酸度及び pH を参考事項として考えることが必要であると考え。又安定剤を選択するに当つては、安定剤試料を増量剤に対して 0.7~0.1% 程度混和処

Table 5 Relation decomposition of methyl parathion dust formulations and lowering rate of acidity of clay, poisoned by 0.1~1.0 N KCl aqueous solution.

Exp. No.	Residual acidity me/100g	Lowering rate of acidity %	Moisture %	pH	pKa	Initial concentration %	15 days storage at 40°	
							Concentration %	Decomposition %
1	9.03	0	0.33	4.5	0.8(DAB)	1.58	1.06	30.6
2	7.17	20.6	0.19	5.5	0.9(DAB)	1.58	1.16	26.6
3	5.13	43.2	0.17	6.3	$>1.5(BAD)$ $<3.3(DAB)$	1.58	1.48	6.3
4	3.54	60.8	0.09	6.6	$>1.5(BAD)$ $\approx 3.0(DAB)$	1.58	1.51	4.4
5*	9.03	0	0.33	—	$>1.5(BAD)$ $\approx 3.0(DAB)$	1.58	1.55	1.8

* Polyoxyethylene alkyl ether 0.7% as a stabilizer is added to No 5.

理したものについて表面酸性を測定し $pK_a \geq 3$ なる値が確認出来たらマラソン、メチルパラチオンについては有力なる安定剤であることが推定出来るのである。本報実験により殊に珪酸アルミニウム塩を主体とした増量剤の場合は H^+ が分解の支配的因子であることは確定的であることから、著者等がこれまでに用いた安定剤の中で比較的有力なもの即ち polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl aryl ether, polyoxyethylene phenyl ether, polyoxyethylene dialkylphenyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester 等があるがその安定効果は次の様に考えることが出来る。即ち



以上の如き二つの型が推定され H^+ 及水分の影響を抑えるのではないかと考える。したがって安定剤として有効な化合物はその分子中に非共有電子対で以て H^+ と結びつき、 H^+ がメチルパラチオン、マラソンと反応するのを妨げるものと推論する次第である。これ等 polyoxyethylene 化合物についてはアルキル基の種類、酸化エチレン附加モル数によって若干の差異が認められるがこれについては別の機会にゆづりたい。

要 約

著者は農薬用増量剤の表面酸性、 pH 、置換酸度、トマス酸度を測定し又 15%, 25%, 35%, 50%, 70% H_2SO_4 で以て活性化した酸性白土、クレーを用いて製剤化したマラソン粉剤の分解率を検討すると共に安定剤 polyoxyethylene alkyl ether の分解防止効果を比較した。更にクレーを 0.1~1.0 N KCl 溶液を用いてプロトン被毒を行い充分水先乾燥したクレーを用いてメチルパラチオン粉剤を調製し H^+ のその分解率に及す影響を検討した。その結果を要約すると次の通りである。

1. 表面酸性の測定において Walling の方法を実施すると共に標準比色管列の作成について説明した。(第二表)
2. 各種の増量剤について置換酸度を測定したがその結果は次の順位で酸性度が大きい。即ち
酸性白土 > クレー > 珪藻土 > アタクレー > 珪砂
でありベントナイト、タルクは測定不能であつた。トマス酸度の関係は分解率に対して不規則であるが

置換酸度は表面酸性と密接な関係を示している。

3. 各種濃度の硫酸で処理した酸性白土、クレーの場合は 15% H_2SO_4 処理の酸性白土が酸性度大でありクレーの場合はいずれも原土の置換酸度より小さい。トマス酸度は酸性白土、クレー共原土より大きい。
4. pK_a と置換酸度及びトマス酸度の間には判然たる関係は認められない。
5. 各種増量剤で製剤化したマラソン粉剤は酸性度の高い程分解率が高い。(以上第3表) 分解率に対して置換酸度及表面酸性 pK_a は明白なる関連性を

有し H^+ が分解の支配的因子であることが確認出来た。

6. 安定剤 0.7% 添加した場合酸性白土では安定効果少きもクレーの場合安定効果顕著である。酸性白土、クレーを比べた場合、表面積、表面構造及び吸着性等が関連しているのではないかと考える。
7. 0.1~1.0 N 塩化加里で処理して置換酸度を低下せしめたクレーを用いてメチルパラチオン粉剤を調製し分解率を検討したが酸度低下率と分解率との間に定量的関係がある様に思われる。そして H^+ がその分解率に及す影響を確認することが出来た。
8. さきに提案した安定剤即ち polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene dialkyl phenyl ether, polyoxyethylene phenyl ether, 等の安定化機構について推定した。即ち此等の化合物中に存在する非共有電子対が H^+ と結びつきマラソン、メチルパラチオンと反応するのを妨げるためであろうと考える。
9. 珪藻土、ベントナイトは一般に水分多く、又後者はアルカリ、アルカリ土金属の含有量多く酸性度だけで分解率を判断することは六ヶしい。タルクはクレーと比べて弱酸であり、 Mg^{++} 、 Fe^{+++} の free bond の影響等で pH はアルカリ側であり酸性度だけで分解を論ずることは出来ない。
10. 各種増量剤について酸性度と分解率の間に明確なる規則性を見出すことは出来ないが有機磷粉剤の分解率の大小を推定する場合、表面酸性が一つの指標であることは本実験において再確認することが出来た訳である。

文 献

- 1) 松本清蔵, 大久保達雄: 防虫科学 22, 327 (1957).
- 2) 松本清蔵, 上田一誠: 防虫科学 23, 39 (1958).
- 3) C. Walling: J. Am. Chem. Soc. 72, 1164 (1950).
- 4) Hammett & Deyrup: J. Am. Chem. Soc. 54, 2721 (1932).
- 5) 池辺元清外: 工化 56, 722 (1953).
- 6) 山本大生: 日化 78, 160 (1957).
- 7) C. L. Thomas: Ind. Eng. Chem. 14, 2564 (1949).
- 8) M. W. Tamele: Discussion of Farady Society 8, 270 (1950).
- 9) G. A. Mills: J. Am. Chem. Soc. 72, 1154 (1950).
- 10) 山本研一: 早成化報 17 (1940): 18 (1940).
- 11) 森田義郎: 工化 60, 981 (1957).
- 12) 水谷嘉之: 日技報 4, 7 (1952).
- 13) T. W. Pratt: Am. Petr. Inst. Section III Refining (1949).
- 14) 上原茂胤, 広川昭夫: 工化 60, 966 (1957).
- 15) 松本清蔵, 大久保達雄: 防虫科学 23, 74 (1958).

Résumé

Author measured the surface acidity pKa or pKa-M, pH, substitution acidity, Thomas acidity of mineral carriers for agricultural chemicals and inspected the decomposition rate of malathion dust formulations with acid clay and clay, activated by treatment with sulfuric acid in such concentrations as 15%, 25%, 35%, 50%, 70%. Furthermore, author inspected the decomposition rate of methyl parathion dust formulations with clay, poisoned by treatment with 0.1~1.0 N potassium chloride, rinsing and drying at 105°C, 3 hr, and the effect of H⁺ on the decomposition of organophosphorus dust formulations. The results are as follows:

1. Surface acidity was measured by Walling method and standard colour comparison tube series. In order to measure them easily in the laboratory, I proposed standard colour comparison tube series, framed by making use of several carriers, such as acid clay, pharmacopoeia

clay, talc, silica sand, bentonite, and kieselguhr. (Table 2).

2. The values of substitution acidities are given in table 3, and in the next decreasing order: acid clay > clay > kieselguhr > attaclay > silica sand. Bentonite and talc are measureless. Thomas acidities of carriers in comparison with the decomposition of malathion dust formulations are irregular, but we can recognize the correlation between substitution acidity and surface acidity to a certain extent.
3. In the sulfuric acid treatment of acid clay and clay, surface acidity, Thomas acidity and substitution acidity are the largest in the 15% H₂SO₄ treatment. Substitution acidity of untreated clay is larger than clays treated with H₂SO₄. Thomas acidity of both acid clay and clay is larger than those untreated by H₂SO₄.
4. Correlation between pH, substitution acidity and Thomas acidity is irregular. (Table 3).
5. When acidity of carrier is strong, the decompositions of malathion dust formulations with various carriers are remarkable. The decompositions of malathion dust formulations with clay and acid clay, activated by 15% H₂SO₄ are the most remarkable than others untreated and treated by various concentration of H₂SO₄, and we can recognize to a certain extent the correlation between substitution acidity, surface acidity and decomposition. From this result, hydrogen ions H⁺ are supposed to have large effect upon the decomposition.
6. When activated acid clays as a diluent are used with stabilizer 0.7%, the decomposition rate of active ingredient is considerably remarkable, especially in the case of acid clay activated by 15% H₂SO₄, but when activated clays are used, the decomposition is markedly decreased by addition of stabilizer. I suppose that surface area, surface structure and adsorptionability of acid clay in comparison with clay relate to the decomposition of malathion dust formulations.
7. The decomposition rate of methyl parathion dust formulation with clay, poisoned by treatment with 0.1~1.0 N potassium chloride, is gradually decreased by the lowering of acidity

of clay, and we can recognize the quantitative relation between the lowering of acidity and decomposition. From this result, hydrogen ions H^+ are supposed to have large effect upon the decomposition.

8. From the result as abovementioned, we shall be able to consider the stabilization mechanism by addition of stabilizers which author recommended, such as polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene dialkyl phenyl ether, polyoxyethylene phenyl ether, and polyoxyethylene alkyl phenyl ether. I presume that non-covalent electron pairs in the molecule of the compound used as a stabilizer might preferably seize hydrogen ions to prevent them

from reacting with malathion and methyl parathion.

9. Moisture in both kieselguhr and bentonite is much and the latter contains much alkali metals and alkaline earth metals. Talc is less acidic than clay and pH value is >7 under various influence of Mg^{++} , Fe^{+++} free bond, alkali impurities etc. Therefore, it is very difficult to judge the decomposition rate by acidity only.
10. Author could not find out the regularity between acidity of mineral carrier and decomposition rate, but we can suppose for H^+ to be an important factor of decomposition of organophosphorus dust insecticide.

Synthesis of Dialkyl Azophenyl Phosphates and Related Compounds. Studies on Organophosphorus Compounds. II*. By Yuji NAGAE, Tomoo WATANABE** (Institute of Agricultural Chemicals, Toa Agricultural Chemicals Co., Ltd.) Received April 24, 1958. *Botyu-Kagaku*, **23**, 89, 1958.

16. **Dialkyl Azophenyl Phosphate 及び關聯化合物の合成** 有機磷化合物の研究 第2報 永江祐治・渡辺智夫 (東亜農薬株式会社 農薬研究所) 33. 4. 24 受理

Dialkyl 置換-phenyl phosphate 及び thiophosphate の殺虫効果に就ては既に多くの報告があるが phenyl 基を azophenyl 基にかえた場合の殺虫効果に及ぼす影響を知る為に、新に 12 種の dialkyl 4'-置換 azophenyl phosphate 及び thiophosphate (一般式 $(RO)_2P(X)OC_6H_4-N=N-C_6H_4-Y$; $R=CH_3, C_2H_5$; $X=O, S$; $Y=H, Cl, NO_2$) を合成した。此等の化合物はすべて着色結晶でその中の 4 種は対応 azophenol との附加化合物を与えた。

Metcalf et al.¹⁾ studied on the insecticidal effectiveness of many dialkyl substituted phenyl phosphates and thiophosphates, and they found that there were general correlations between their chemical structures and biological properties as follows. (1) Compounds with phosphoryl groups were more active than those with thiophosphoryl groups. (2) Methyl and ethyl esters were more active than their higher homologs. (3) Presence of nitro groups on an aromatic ring was required for high effectiveness, and the maximum effectiveness was associated with nitro group in the *para* position. (4) Introduction of methylene or imine between benzene nucleus and phosphorus atom destroyed effectiveness.

Lately, Fukuto et al.²⁾ found that there were rather precise correlations between hydrolysis constants, frequencies of phosphorus-oxygen-carbon stretching vibrations, inhibition of fly-brain cholinesterase, biological activities of dialkyl substituted phenyl phosphates and Hammett's constants (σ values) of *meta* or *para* substituents of their benzene nuclei. From these data, compounds containing such substituents with favorable σ values as *p*-nitro or *p*-cyano were highly active.

If the hydrolysis of these compounds and phosphorylation of cholinesterase by them are due to E effect of *para*-substituents (e.g. Equations 1 and 2), dialkyl 4'-substituted azophenyl phosphates and thiophosphates containing substituents

* Previous report (reported at the meeting of the Assoc. Plant Protection of Kyushu in 1956, in press) is to be Part 1 of this series.

** Kozu, Odawara, Kanagawa-ken.