

ペンタクロロフェノールの アンモニウム塩について*

慶 野 金 市 (1)

緒 言

BATEMAN および BAECHLER¹⁾ によつて、木材腐朽菌に対する生育阻止能力のすぐれていることが認められ、CARSWELL および NASON²⁾ によつて、性質、効力の比較、使用法等の詳細な研究が発表されてから、米国において急速に利用分野を開拓したペンタクロロフェノール(PCP)は、終戦後日本でも化学工業の復興とともにいち早く採り上げられ、すでに工業的に量産に入っているにもかかわらず、まだ木材防腐剤としてはしつかりした利用の分野を獲得するにいたっていない。これはいろいろの理由があるけれども、その最も大きいものは、溶剤の問題と、日本におけるデータの不足であろう。

後者は、短時間で容易に得られるものではなく、研究の組織化にもいろいろの困難があつて、急速にこれを充実させることはなかなかむずかしい。前者は、油性の溶剤を用いると費用がかさみ、たまたま価格で折合いがついても、供給の恒久性の上に難点があつたり、性質、色相等に難点があつたりして、まだ解決されていない。そこで、溶剤を水にすることが考えられるが、ペンタクロロフェノールを金属塩にすると、水にきわめて難溶性のもの（たとえば銅塩のごとき）と、極端に易溶性のもの（たとえばナトリウム塩のごとき）とができる。前者は二重注入または二重処理によつて、木材中にそれらの塩ができるようにすれば、安定性の向上にはきわめて有利ではあるけれども、防腐工業としての企業の面からは、能率を半減し、費用の増加をきたして、実現の可能性に乏しい。後者はあまりに易溶性であるがために、リーチングに対して抵抗性が弱く、利用分野で制約されてしまう。

以上のような現状で、日本におけるペンタクロロフェノールの利用は、きわめて難航をつづけている。

筆者も、本問題の重要性にかんがみ、ペンタクロロフェノールの水溶性塩類の実用的研究を行い、特にアンモニウム塩について興味ある結果が得られたので、取りまとめて報告する。

実験に使用したペンタクロロフェノールは、純度98.5%、アルカリ不溶分0.53%、融点162~178°Cであつた。なお、本実験の遂行にあたつて種々御指導をいただいた田窪技官に対し深謝する。

製 法

ペンタクロロフェノールは、水には20°Cで14 p.p.m.しか溶けないが、メタノールには57%溶解し²⁾ 5)、アンモニア水にはきわめて難溶である²⁾。しかし、メタノール溶液にアンモニア水を加えて生ずる結晶に、水を加えて熱すれば徐々に溶解し、明らかにアンモニウム塩の生成が認められる。

これにより、次のようにしてアンモニウム塩を作製した。まず、ペンタクロロフェノールの一定量を採り、これを溶解させるのに十分なだけのメタノールで溶き、これにほぼ計算量のアンモニア水(25%)を

* この研究は、著者が化学部に属していた昭和25~26年に行われたもので、使用したペンタクロロフェノールは、いまのJIS規格のできる以前のものである。

(1) 保護部樹病科菌類研究室長代理

攪拌しながら徐々に加え、生じた淡赤色の結晶をグラスフィルターでこし取り、水洗後、結晶を沓紙の間に挟んで乾燥し、これをガラスの共栓瓶の中に密封して貯えた。得られた結晶は美しい長針状で、比較的用うすい水溶液から数カ月かかつて析出させた結晶は、紫色の長い柱状であつた。

性 質

上述のアンモニウム塩は、その後ときどき取り出して溶解性を見たが、水を加えて加熱すれば常によく溶解し、不溶性の残渣を生じなかつた。しかし、これをいつたん加熱すれば（たとえば105°Cで15～20分間）、不溶性の残渣を生ずるか、或いは全く溶解しなくなつた。これと同時に色が淡赤色から灰白色に変化し、水と煮沸しても、水中にアンモニアの反応が現われなくなつた。これは、アンモニアとの結合がきわめて弱く、加熱によつて容易に分解し、アンモニアが遊離し、揮散するためと考えられる。

そこで、105°Cで2時間乾燥した結晶をメタノールに溶き、沓過して濃縮し、析出した結晶を採り、融点測定の結果188～9°Cを得た。これと別にメタノールから再結した融点189～190°Cのペンタクロロフェノールと混融したが、融点の降下がなかつた。

さらに、結晶を常温に放置した場合にも、はたしてこの分解が起るか否かを試験した。まず上述のアンモニウム塩をペトリー皿に入れ、蓋を取り去つたまま実験室内に放置し、定期的にその一部を採り、水および熱水に対する溶解性と、アンモニアの反応の有無を調べて行つた。その結果は第1表のとおりである。

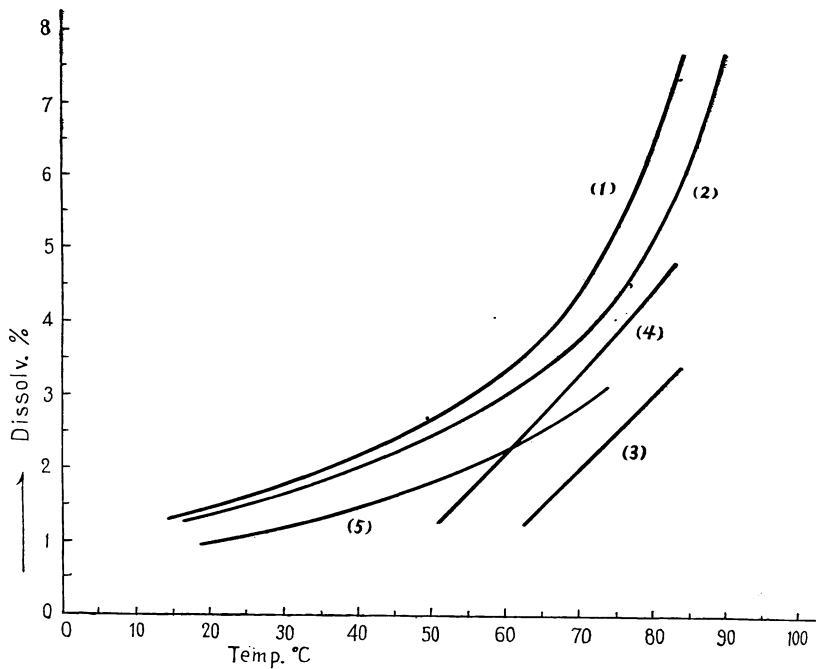
第 1 表 アンモニウムペンタクロロフェネートの分解
Table 1. The decomposition of ammonium-pentachlorophenate

時 間 Keeping-hours	温 度 Temperature °C	アンモニヤの反応 Reaction of NH ₃ with Nessler's reagent	摘 要 Remarks
2	105	なし None	冷・温水にとけない。 Insoluble in cold and hot water.
24	室 温 Room-temp.	強 Strong	冷・温水にとける。 Soluble in cold and hot water.
48	" "	弱 Weak	冷水にとけず、温水にとける。 Insoluble in cold water, and soluble in hot water.
72	" "	わずか Little	冷・温水にとけない。 Insoluble in cold and hot water.
100	" "	なし None	" "

これによると、室温でも徐々に分解し、100 時間後には完全に分解してアンモニアが揮散し、遊離したペンタクロロフェノールの残溜することが確認された。

なお、アンモニウム塩の溶解度は、水に対して、10°Cで約1%, 60°Cで約3%, 80°Cで約6%なので、実用的に可能な最高濃度は3%であろう。これは溶媒により多少溶解度に差を生じ、だいたい第1図に示すとおりである。

第1表の場合、アンモニウム塩の結晶は、精製したものではなく、前項のようにして析出したままのものをうい、加熱溶解してから結晶の種を投入し、冷却して結晶が析出しはじめる温度を記録し、溶解度と



第1図 種々な溶媒中における溶解度曲線

(1) 水, (2) 5%のグリセリンを含む水, (3) 1%の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を含む水, (4) 1%の $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を含む水, (5) 1%の Na-PCP を含む水。

Fig. 1 The solubility curves of ammonium-pentachlorophenate in various solvents.

(1) In water. (2) In water containing 5.0% glycerin. (3) In water containing 1.0% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. (4) In water containing 1.0% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. (5) In water containing 1.0% natrium-pentachlorophenate.

したものである。

次に、アンモニウム塩の製法に準じて、次の処方によつて0.5%水溶液を作製して、その性質をしらべて見た。

ペンタクロロフェノール	5 g
メタノール	15 cc
アンモニア水 (25%)	10 cc
水	970 cc

この溶液は強いアルカリ性で、ナトリウム塩の水溶液が、貯蔵中遊離したペンタクロロフェノールの結晶を析出するのに反して、永く貯蔵してもこれを析出しない。溶液の色は、はじめは淡黄色を呈しているけれども、しだいに深紅色に、ときとして青色を経て深紅色に変化してゆく。また冷時・熱時ともに鉄器を侵さない。

この溶液の一部をビーカーに採り、直火で徐々にアンモニアおよびメタノールを揮散させると、アンモニア臭の消失するころから、針状の結晶が析出しはじめる。これを汙し採り、水洗後、熱水に対する溶解度をみると、ほとんど溶解せず、かつアンモニアの反応も現われなかつた。汙紙上の結晶は、メタノールで再結し、汙紙間で乾燥して融点を測定した結果、 $188\sim 9^\circ\text{C}$ を得た。これを前述のように混融試験をし

たが、融点の降下を見なかつた。

以上のようにして、溶液からもペンタクロロフェノールの結晶が得られた。だから、水溶液を木材に注入すると、乾燥に伴つて、しだいに遊離のペンタクロロフェノールが生成し、木材中に、水に不溶の形で固定されることになる。

最近のアメリカにおけるペンタクロロフェノールの使用法は、使用目的および個所により、5%溶液として 88~260 Kg/m^3 、したがつてペンタクロロフェノールとして 4.4~13.0 Kg/m^3 ⁵⁾ の注入が必要であるといわれているが、この溶液の3%を使用して 150 Kg/m^3 の注入を行つたとすれば、ペンタクロロフェノールとして約 4.5 Kg/m^3 が材中に固定される可能性がある。

昇 華

ペンタクロロフェノールのアンモニウム塩は、注入乾燥処理材ではリーチングに対して抵抗性が大であるけれども、その反面に昇華による消耗が考えられる。

HUBERT³⁾ はペンタクロロフェノールの昇華について、第一次試験として Watch glass test を、第二次試験として Kolle flask test を行い、その結果を報告している。筆者は注入材を用い、昇華損失量を測定して、木材に実際に注入する場合の安全率の決定に役だたせようとした。

(1) 昇 華 の 理 論 式

ペンタクロロフェノールのような昇華圧の低いもの場合は*、昇華の理論式として、LANGMUIR⁴⁾ の提出したものをを用いることが適当であろうと思う。すなわち、LANGMUIR が、気体論的に導いた理論式

$$m = (1-r) \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} p$$

である。これをペンタクロロフェノールの常圧における昇華の計算式にするには、 r をまず決定しなければならない。しかし筆者は、最も理想的な状態、すなわち高真空度 ($10^{-4} mm Hg$ 程度) における昇華の理論値、すなわち上式の r を零として計算した数値と、常圧における種々の温度下の昇華の実測値との比率を求めて γ とし、これを $(1-r)$ に代え、常圧時毎秒 1 平方厘よりの昇華量の計算式とした。すなわち次の式が導かれる。

$$w = 5.83 \times 10^{-2} \sqrt{\frac{M}{T}} \gamma p \quad (g/cm^2 sec.) \dots\dots\dots (1)$$

w = 昇華量 (g), M = 分子量 (g), T = 絶対温度 ($^{\circ}K$), p = 蒸気圧 ($mm Hg$)。

(2) 結晶の昇華および γ

一定温度下における昇華の速度は、昇華面の構造、粒子の大小、空気の流動速度、気流方向に対する昇華面のなす角度などによつて大きく影響されることが考えられるけれども、条件を一定にするために、容器は直径 90mm、高さ 15mm のペトリ皿を用い、結晶は粉碎してからその約 5~10 g をペトリ皿に採り、平らに固め、のち 100° , 75° , 50° , または $20^{\circ}C$ の電気恒温器中の一定の位置に置き、 100° , 75° および $50^{\circ}C$ の時は 24 時間、 $20^{\circ}C$ の時は 100 日間を 1 回の放置期間として取り出し、その減量を測定した。

* ペンタクロロフェノールの蒸気圧は次のごとくである²⁾⁵⁾。

$0^{\circ}C$	0.000017 $mm Hg$	$100^{\circ}C$	0.14 $mm Hg$
$20^{\circ}C$	0.00017 "	$160^{\circ}C$	4.30 "
$50^{\circ}C$	0.0031 "	$200^{\circ}C$	25.6 "
$75^{\circ}C$	0.024 "	$300.06^{\circ}C$	760.0 "

第 2 表 $w=5.83 \times 10^{-2} \sqrt{\frac{M}{T}} \gamma p$ の中の γ と温度との関係

 Table 2. The relation between the temperature and γ in the formula

$$w=5.83 \times 10^{-2} \sqrt{\frac{M}{T}} \gamma p$$

温 度 Temperature	γ
373 °K (100°C)	1.181×10^{-4}
348 °K (75°C)	5.944×10^{-5}
323 °K (50°C)	2.690×10^{-5}
293 °K (20°C)	1.078×10^{-5}

その結果, 測定値の平均は第 2 表のとおりであつて, 20°~100°C の範囲においては, 温度の上昇とともに γ は漸次増加し, 温度に関係なく一定値をうる事ができなかつた。しかし γ および温度 (絶対温度) のおのおの対数を取るとほぼ直線上にプロットされ, 次のごとき関係式が成立する。

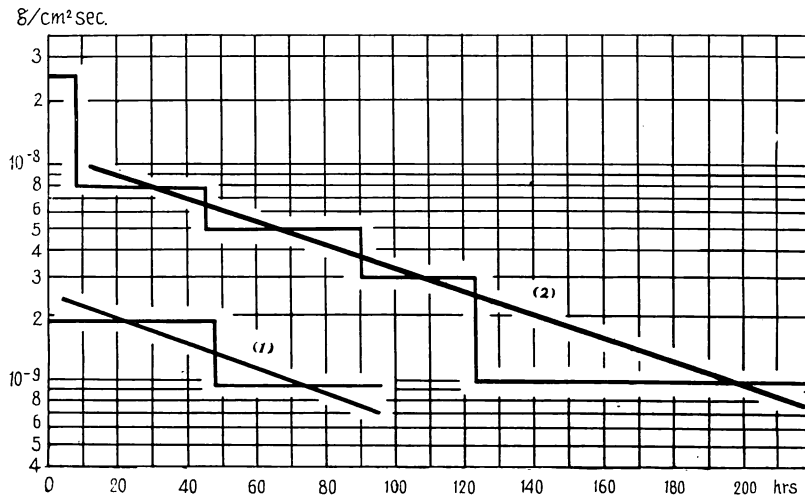
$$\gamma = 30.1348 + 10.0867 T \dots\dots\dots (2)$$

(T = 絶対温度 °K)

だから, (1) 式と (2) 式とより, 結晶の場合の常圧における昇華量が近似的に計算される。

(3) 木材に注入されたものの昇華

2×2×4 cm の柁目にとつた赤松辺材 (孔隙率平均 72%, 年輪数 1 cm 当り平均 4) の試験片に, アン



第 2 図 注入された試験片から 100°C で昇華するペンタクロロフェノールの量
(1) 1.0% アンモニウムペンタクロロフェネート (2) アンモニウムペンタクロロフェネート

Fig. 2 The quantity of pentachlorophenol sublimated by the impregnating test piece method at 100°C.

(1) 1.0% ammonium-pentachlorophenate sol. (2) 5.0% ammonium-pentachlorophenate sol.

モニウムペンタクロロフェネートの 1.0 および 5.0 % 溶液を注入し、100°C の電気恒温器の一定位置に 10 ~ 48 時間放置して取り出し、その減量を測定し、別に無処理材を同様に測定して、その両者の差から昇華損失量を計算することを繰り返えし、時間的変化を見た。その結果は第 2 図のとおりである。

なお、注入材における昇華損失量は、導管の方向との関係、したがって木口の面、柁目板目の面など各面における差異が考えられるので、各面の導管をふさいで比較試験を行つてみたが、この程度の試験片では考慮を要するほどの著しい差は現われなかつた。

つぎに、常温常圧における、注入材の昇華式を決定するために、100°C で 25 時間昇華試験を行つた試験片を用い、デシケーターに入れて、20°C で約 100 日間の減量を測定した。その結果は平均

$$7.907 \times 10^{-12} \text{ g/cm}^2 \text{ sec.}$$

であつた。

さらに、注入材について、常温常圧における木材表面の昇華を定性的に調べて見ると、注入乾燥後の新鮮な面より 2 ~ 3 カ月後の同一面の銅反応の方が、はるかに弱いことが認められた。しかし、0.5 mm ぐらい削つてみるとほとんど同一程度の反応が現われた。そこで、100°C で約 200 時間昇華試験を行つた試験片につき、表面と中心部（表面から 1 cm の深さの部分）との濃度を定量的に測定してみると、第 3 表のごとく、内部と外部との間にはほとんど差がなかつた。

第 3 表 昇華試験後の木材中におけるペンタクロロフェノールの濃度分布
Table 3. The distribution of pentachlorophenol in wood after sublimation test.*

試料		適定数 N/10-Na ₂ S ₂ O ₃ sol. titrated	銅の計算量 Copper calcu- lated.	PCP の計算量 PCP calcu- lated.	" "
Sample	Sample (g)	(cc)	(g)	(g)	(%)
内 部 表面下1.0~1.2cm Inside(1.0 to 1.2 cm under surface)	3.2950	4.057	0.0258	0.2162	6.56
外 部 表面から0.2cmまで Outside(to 0.2 cm from surface)	2.6680	3.479	0.0221	0.1852	6.94

* 銅塩法による。
By the copper salt method.

これから見ると、昇華の結果表面の濃度は低下したとしても、表面下の濃度までが急に低下したり、中心部との濃度傾斜が著しく大きくなることは考えられない。

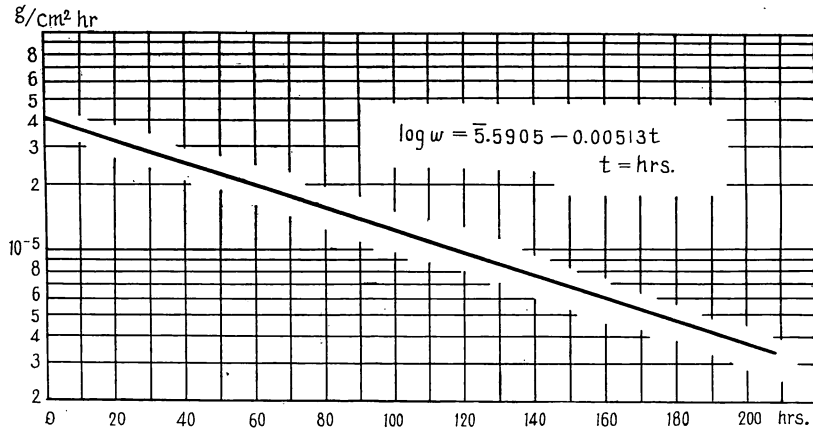
(4) 木材に注入されたものの昇華の実験式

前項で述べたように、木材に注入されたアンモニウムペンタクロロフェネート（乾燥後であるので全部ペンタクロロフェノールになつているものと思われる）の昇華は、温度が一定の場合にも時間の経過につれてだいに減少し、ペンタクロロフェノールの結晶の場合のような一定の γ を見いだすことはできなかつた。

そこで、一定温度における昇華量の時間的変化を検討してみると、半対数方眼紙上に、だいたい直線でプロットされることがわかつた。これを 5.0 % 溶液注入材について見ると、100°C の場合は

$$\log w = 5.5905 - 0.00513 t \text{ (g/cm}^2 \text{ hr)} \dots\dots\dots (3)$$

の実験式によつて表わされ、第 3 図のような直線となる。



第3図 5.0 %アンモニウムペンタクロロフェネートを注入した木材の表面から
100°Cで昇華するPCPの量

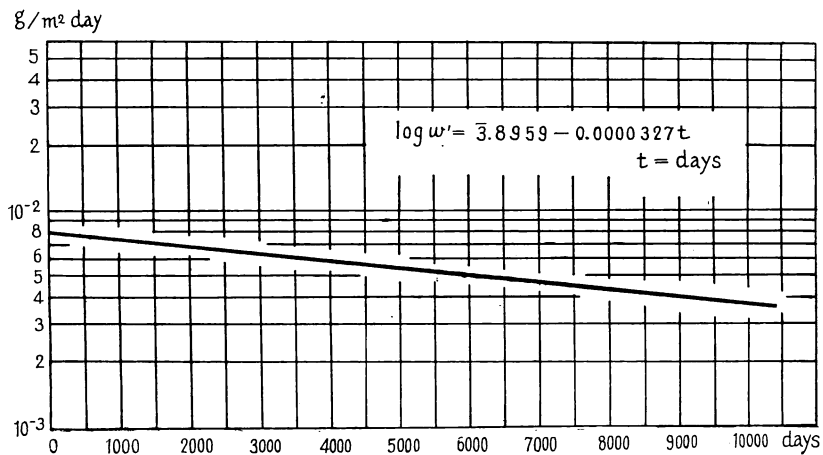
Fig. 3 The quantity of pentachlorophenol sublimated from the surface of wood which impregnated with 5.0% ammonium-pentachlorophenate sol. at 100°C.

これは、5.0%注入材、20°Cの場合でも、だいたい同様の傾向をもつものと考えられるので、少数の測定値から実験式を作ってみると(4)式が得られる。

$$\log w = 3.9087 - 0.000114 t \quad (g/m^2 \text{ day}) \quad (4)$$

(4) 式からさらに、 t_1 — t_{1000} , t_1 — t_{2000} , …… , t_1 — t_{10000} の各平均値 w' を計算してみると

$$\log w' = 3.8959 - 0.0000327 t \quad (g/m^2 \text{ day}) \quad (5)$$



第4図 5.0%アンモニウムペンタクロロフェネートを注入した木材から20°Cで
昇華する t_1 — t_{1000} , t_1 — t_{2000} , …… , t_1 — t_{10000} の期間における平均数

Fig. 4 The average number of sublimation in the period of t_1 — t_{1000} , t_1 — t_{2000} , …… , t_1 — t_{10000} on the wood impregnated with 5.0% ammonium-pentachlorophenate sol. at 20°C.

によつて表わされる第4図のような直線となり、一定期間内の昇華量 w を求めようとするならば、この

式によつて得た数値に、面積 A (m^2) および期間 t (days) を乗ずればほぼ近い数値が計算できる。

以上の結果から、温度を $20^\circ C$ とした場合の並枕木 ($20 \times 14 \times 210$ cm) と同一大きさの松材 $1 m^3$ 当り (17丁)、全表面からの10年間の昇華損失量を計算してみると約 $550 g$ である。

摘 要

1. アンモニウムペンタクロロフェネートの製法および性質

ペンタクロロフェノールをメタノールに溶解し、これにアンモニア水を加えると、アンモニウムペンタクロロフェネートの結晶が析出される。淡赤色または紫色の長針状の結晶で、冷水に約 1.0% 溶解する。水溶液を加熱濃縮すると、アンモニアが揮散して、ペンタクロロフェノールが遊離沈澱する。結晶を加熱しても同様に分解して、ペンタクロロフェノールが遊離する。この結晶は室温でも、約 100 時間で完全に分解してしまう。この性質を利用すると、アンモニウムペンタクロロフェネートの水溶液を木材に注入乾燥することにより、遊離の、したがつて水に不溶性のペンタクロロフェノールを、材中に固定することができる。

2. アンモニウムペンタクロロフェネートの昇華

アンモニウムペンタクロロフェネートは、注入乾燥後はリーチングに対して安全であるけれども、反面昇華によつて失われることが考えられる。これは、赤松辺材の 5% 溶液注入材を用い、 $20^\circ C$ において実験的に導いた昇華式

$$\log w' = 3.8959 - 0.0000327 t \quad (g/m^2 \text{ day})$$

によつて得た w' に面積 A (m^2) および期間 t (days) を乗ずれば、近似的に計算できる。

文 献

- 1) BATEMAN, E. and R. BAECHLER: Some toxicity data and their practical significance, Proc. A. W. P. A., **30**, (1937), p. 91
- 2) CARSWELL, T. S. and H. K. NASON: Properties and Uses of pentachlorophenol, Ind. Eng. Chem., **30**, (1938), p. 622
- 3) HUBERT, E. E.: The preservative treatment of millwork, Ind. Eng. Chem., **30**, (1938) P. 1241.
- 4) LANGMUIR, I.: The evaporation, condensation and reflection of molecules and the mechanism of adsorption, Phys. Rev., **8**, (1916), p. 149
- 5) MONSANTO Chem. Co.: Pentachlorophenol-Technical (Santophen 20), Monsanto Tech. Bull., **0-25**, (1949).

On the Ammonium Salt of Pentachlorophenol

Kin-ichi KEINO

(Résumé)

I. Preparation and properties of ammonium-pentachlorophenate.

(1) By adding 25 per cent aqueous ammonia solution to a methanol solution of pentachlorophenol, the crystalline ammonium-pentachlorophenate was produced. This comprised light pink or dark purple and long needle-like crystals which dissolve about one per cent in cold water.

(2) When a water solution of ammonium-pentachlorophenate was boiled in the beaker and concentrated, the combined ammonia was lost and the solid pentachlorophenol was successively separated.

(3) When a crystal of ammonium-pentachlorophenate was heated at 100°C, it was decomposed, and after about two hours ammonia-free pentachlorophenol remained. The crystal was also decomposed at room-temperature, and after about one hundred hours the ammonia-free pentachlorophenol remained. (See Table 1)

Table 1. The decomposition of ammonium-pentachlorophenate

Keeping-hours	Temperature °C	Reaction of NH ₃ with Nessler's reagent	Remarks
2	105	None	Insoluble in cold and hot water.
24	Room-temp.	Strong	Soluble in cold and hot water.
48	" "	Weak	Insoluble in cold water, and soluble in hot water.
72	" "	Little	Insoluble in cold and hot water.
100	" "	None	" "

These properties can be applied to fix the free-pentachlorophenol in wood by impregnating with water solution of ammonium-pentachlorophenate.

II. Sublimation of pentachlorophenol.

(1) The pentachlorophenol fixed in the wood was lost gradually with sublimation.

(2) The amount of pentachlorophenol sublimated from the wood impregnated with 5.0 per cent ammonium-pentachlorophenate solution under the temperature condition of 20°C can be calculated approximately by the following formula which was experimentally led by the author ;

$$\log w' = \bar{3},8959 - 0.0000327 t \quad (g/m^2 \text{ day})$$

w' = Average number of sublimation (g), t = Days.

Namely, it multiplies w' calculated by the above-mentioned formula, area (m^2) and period (days).