

## 飽水木材中の溶質拡散 IV

### (3) 2価電解質の拡散速度について

福山萬治郎・浦上 弘幸・飯田 生穂

MANJIRO FUKUYAMA, HIROYUKI URAKAMI and IKUHO IIDA

The diffusion of solute through wood saturated with water IV

(3) On the diffusion rates of the bivalent electrolytes

**要旨**：飽水木材中における2価電解質の拡散速度を検討するために、濃度  $0.5\text{mol/l}$  の2価電解質7種と比較のために用いた1価電解質3種について (Table 1),  $10\sim 40^\circ\text{C}$  の条件下でヒノキの長軸(L)方向と接線(T)方向の拡散係数を測定した。

測定装置や測定方法は前報<sup>1)</sup>のそれと全く同様で、測定には直径  $5.0\text{cm}$ 、厚さ  $1.0\text{cm}$  (L-方向の拡散) および  $0.2\text{cm}$  (T-方向の拡散) の円板形の心材試片を用いた。

得られた結果は次のとおりである。

(1) 木材組織に起因しての拡散係数の変動は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  のT-方向, ならびに  $\text{CuCl}_2$  のL, T両方向において顕著であった (Table 2)。

(2) 拡散係数の対数と絶対温度の逆数をプロットした場合, 各電解質, 拡散方向いずれの場合も直線関係が得られた (Fig. 3)。

(3)  $25^\circ\text{C}$  の木材中における電解質の拡散係数 ( $D_{\text{wood}}$ ) と同温度の水中におけるそれ ( $D_{\text{water}}$ ) との間にはL, T両方向いずれの場合も放物線関係 (Fig. 4), また  $D_{\text{wood}}$  と  $25^\circ\text{C}$  の水中における陰, 陽イオンの拡散係数 ( $D_{\text{ion}}$ ) との間にはいずれの場合も直線関係 (Fig. 5) が得られた。

(4) ヒノキ飽水木材中における2価電解質の拡散速度は, 拡散通路内に存在する有効毛管の大きさとその数, 特に有縁壁孔の数に支配されるが, 拡散分子やイオンは飽水木材中を水中における場合とほぼ同様な挙動で拡散することが推測された。

(5)  $D_{\text{wood}}$  を  $D_{\text{water}}$  に比較すると, 1価電解質はL-方向で水中のその平均約  $1/2$ , T-方向で平均約  $1/50$ , 2価電解質のそれはそれぞれ平均約  $1/2.4$  ならびに平均約  $1/93$  で, 特に2価電解質のT-方向における拡散の困難なことが認められた (Table 3, Table 4)。

(6) 拡散の見掛けの活性化エネルギーや平均の温度係数は, 極めて少数の例外を除いて拡散方向や電解質の種類には無関係であった (Table 5)。このことから仮道管壁に存在する有縁壁孔の数が両者の値に関係することが推測された。

## 緒 言

飽水木材中における電解質の拡散についての一連の実験のうち、前報<sup>2,3)</sup>では1価電解質の種類による拡散速度の差異を40°Cならびに20~50°Cの条件下でヒノキの長軸および接線方向、ならびに長軸、接線、半径の3方向について測定し、電解質の木材中における拡散速度の順位は1~2の例外を除いて拡散分子やイオンの水中における拡散係数の順位に対応し、これらの両者は長軸方向で直線関係、接線ならびに半径方向では直線ないし指数関係で表されること、また拡散の見掛けの活性化エネルギーや平均の温度係数は2~3の例外を除いて電解質の種類や拡散方向には無関係にほぼ等しいことから、ヒノキ飽水木材中における1価電解質の拡散速度は拡散通路内に存在する有効毛管の大きさとその数、特に単位拡散距離内に通過する有壁孔の数に支配されることが推測された。

そこで今回は上記の検討をも含め、2価電解質の拡散速度を明らかにするために、10~40°Cの条件下でヒノキの長軸および接線方向の拡散速度を測定し、あわせて拡散の見掛けの活性化エネルギーや平均の温度係数についても検討したので、それらの結果を報告する。

## 実 験

### (1) 供試材料および試験片

実験には平均年輪幅2.51 mm、気乾比重0.386のヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) 心材部の同一部位から連続して採取した直径5.0 cmの円板形の試片を用い、その厚さは長軸方向(L-方向)の拡散の場合は1.0 cm、接線方向(T-方向)のそれは0.2 cmとした。これらの試片はいずれも側面をパラフィンでコーティングし、減圧下で蒸留水を十分注入して完全飽水状態(含水率:230~235%)にもたらした後供試した。

### (2) 測定装置

測定装置は前報<sup>1,3)</sup>のそれと全く同様で、30 kΩの固定抵抗および可変抵抗器を用い、可変抵抗の値はフルスケールの1/1000まで読み取るようにした。

### (3) 供試溶液

供試溶液はTable 1に示した2価電解質7種と、比較のために用いた1価電解質3種の計10種で、濃度はいずれも0.5 mol/l一定である。なお、本実験に関係ある供試溶液の特性はTable 1のとおりで、表における $D_{\text{water}}$ は25°Cの水中における電解質の拡散係数(Nernstの式を用い当量イオン伝導度から計算した値)、 $D_{\text{ion}}$ は同じく25°Cの水中における陰、陽イ

Table 1. Properties of the univalent and the bivalent electrolytes used in this experiment.

Solution	Molecular weight	$D_{\text{water}}^{*1}$ ( $\times 10^{-7}$ cm <sup>2</sup> /sec)	$D_{\text{ion}}^{*2}$ ( $\times 10^{-7}$ cm <sup>2</sup> /sec)
NaCl	58.44	161.0	203.2
NaBr	102.89	162.5	208.0
NaNO <sub>3</sub>	84.99	156.8	190.2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04	123.0	106.5
ZnSO <sub>4</sub>	161.43	84.5	Na: 133.4 Zn: 71.2
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	189.38	122.2	
ZnBr <sub>2</sub>	225.18	126.8	
MgCl <sub>2</sub>	95.22	124.9	70.6
CuCl <sub>2</sub>	134.45	129.0	74.5
CaCl <sub>2</sub>	110.99	133.5	79.2

\*1 Diffusion coefficient of the electrolytes in water at 25°C (values calculated from the equivalent ionic conductivity using Nernst's equation)

\*2 Diffusion coefficient of the cations (in the case of solutions with a common anion) and the anions (solutions with a common cation) in water at 25°C (values calculated from the equivalent ionic conductivity using Nernst's equation).

\*3 Ion radius (Å)<sup>4)</sup>: Na=0.97, Zn=0.74, Mg=0.66, Cu=0.72, Ca=0.99, Cl=1.81, Br=1.96, NO<sub>3</sub>=1.89

\*4 Ionic hydration<sup>5)</sup>: Na=8.4, Ca=8~10, Mg=9~13, Zn=11~13, Cl=4

オンの拡散係数(同様にNernstの式を用い当量イオン伝導度から計算した値)で、それぞれ共通の陽イオンをもつ電解質の場合は陰イオンの、共通の陰イオンをもつ電解質の場合は陽イオンの値である。なお、欄外に本供試電解質に関係あるイオン半径<sup>4)</sup>ならびにイオン水合数<sup>5)</sup>、すなわち各イオンが帯同している水分子の数を付記した。

### (4) 測定方法

測定方法も前報<sup>1,3)</sup>の場合と全く同様で、各試片いずれの場合も10~40°Cの範囲を10°C間隔で、順次低温側から高温側へ連続して測定した。なお本実験の場合も測定中における試片内部の濃度こう配の変動を避けるため、実験開始後に2~3回セル内の溶液ならびに蒸留水を入れかえるようにし、定常状態で少なくとも10点以上の測定値が得られるまで実験を継続した。

その他、濃度-抵抗曲線や透過量-時間曲線の作成、拡散係数の計算法などは前報<sup>1)</sup>のそれと同様である。

Fig. 1は0.5 mol/l原液の1/100~1/2000の濃度範囲における濃度-抵抗曲線の一例をMgCl<sub>2</sub>の4温

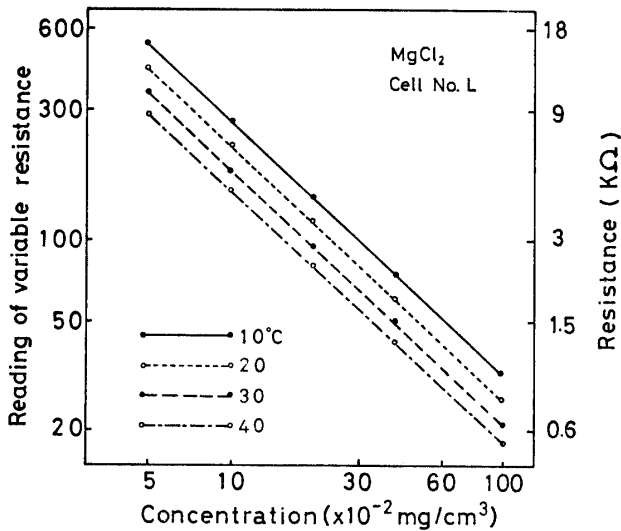


Fig. 1. An example of calibration curves for MgCl<sub>2</sub>.

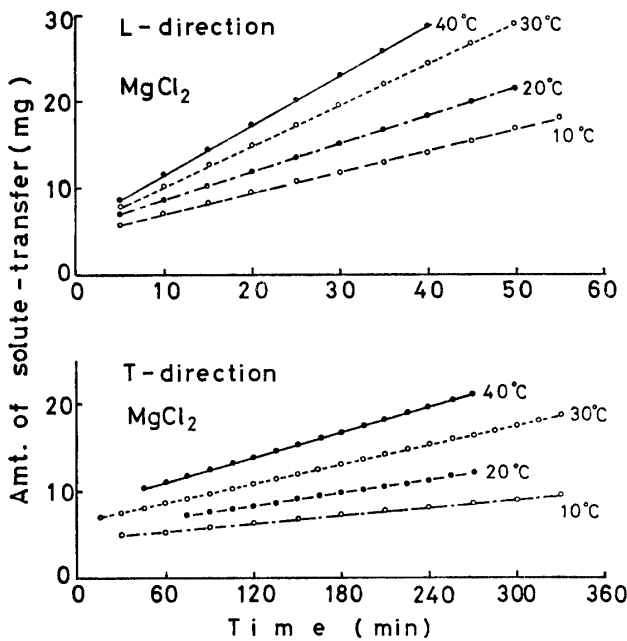


Fig. 2. Examples of diffusion curves for MgCl<sub>2</sub>.

度条件について、また Fig. 2 は同溶液の L, T 両方向における透過量-時間曲線の一例を各温度について示したものである。

実験結果および考察

(1) 拡散係数

Table 2 は以上の方法で求めた 2 価電解質の拡散係数を、比較のために用いた 1 価電解質のそれらとともに各温度、拡散方向について、それぞれ 5 個の試料の平均値 (D), 標準偏差 (σ) ならびに変動係数 (C. V.) (標準偏差/平均値) で示したものである。

この表によると、前報<sup>2,3)</sup>でも触れたように木材組

織に起因しての拡散係数の変動はかなり大きく、特にこの変動は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> の T-方向、ならびに CuCl<sub>2</sub> の L, T 両方向において著しいこと、また後で触れるように 1 価電解質の拡散係数はいずれの場合も同一条件における 2 価電解質のそれらよりも高いことなどが認められる。

なお、本実験で得た NaCl の 20~40°C における L, T 両方向の拡散係数を、ほぼ同一比重のヒノキ材を用いて測定した同温度、同濃度、ほぼ同一厚さの前報<sup>3)</sup>のそれらと比較すると、本測定値の方がやや高い値 (L-方向 : 1.1~1.2 倍, T-方向 : 1.6~1.7 倍) を示すが、これは平均年輪幅 (前報<sup>3)</sup> : 1.5mm, 本報 : 2.5mm) の差異など、供試材料の個体差に起因したものと考えられ、ほぼ妥当な値であると思われる。

Fig. 3 は供試電解質の木材中における拡散速度を比較するために、L, T 両方向について拡散係数の対数と絶対温度の逆数をプロットした一例である。前報<sup>1,3)</sup>

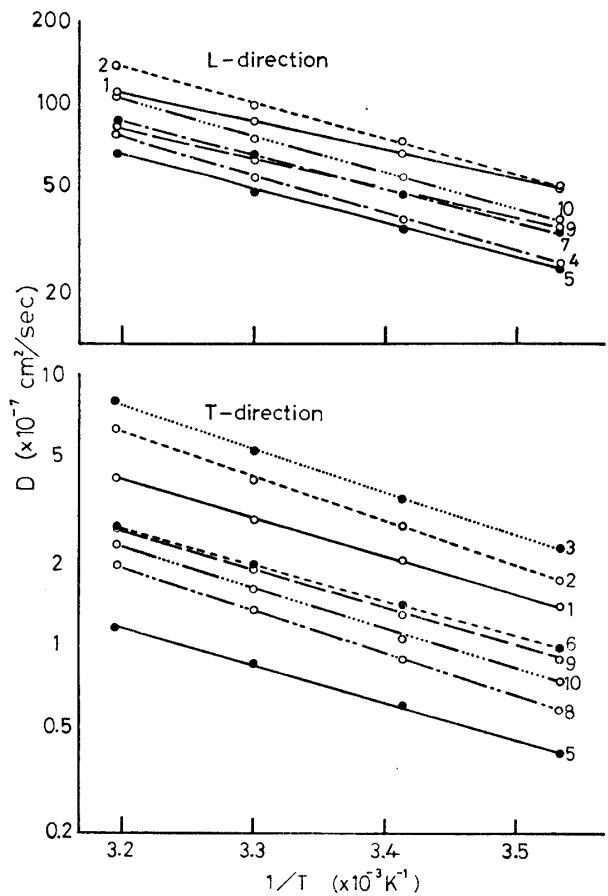


Fig. 3. Curves of the diffusion coefficient of electrolytes in wood (D) against the reciprocal of absolute temperature (T).  
1: NaCl, 2: NaBr, 3: NaNO<sub>3</sub>, 4: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5: ZnSO<sub>4</sub>, 6: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 7: ZnBr<sub>2</sub>, 8: MgCl<sub>2</sub>, 9: CuCl<sub>2</sub>, 10: CaCl<sub>2</sub>

Table 2. Diffusion coefficient ( $D: \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ ) of the univalent and the bivalent electrolytes in the longitudinal (L) and the tangential (T) directions of Hinoki-heartwood.

Solution	Direction	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )											
		10			20			30			40		
		D	$\sigma^{*1}$	C. V.*2	D	$\sigma^{*1}$	C. V.*2	D	$\sigma^{*1}$	C. V.*2	D	$\sigma^{*1}$	C. V.*2
NaCl	L	49.6	6.2	12.4	64.9	7.2	11.1	85.7	12.7	14.8	109.8	13.5	12.3
	T	1.39	0.18	13.0	2.06	0.17	8.3	2.71	0.22	8.1	4.17	0.74	17.8
NaBr	L	49.1	9.0	11.4	73.6	8.8	12.0	97.4	13.8	14.2	137.5	9.9	7.2
	T	1.75	0.16	9.1	2.76	0.32	11.6	3.91	0.36	9.2	6.38	0.86	13.5
NaNO <sub>3</sub>	L	46.4	5.4	11.6	71.2	5.1	7.1	101.7	5.7	5.6	146.8	16.8	11.4
	T	2.31	0.38	16.5	3.40	0.30	8.8	5.01	0.78	15.6	8.09	1.3	15.9
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	L	25.8	3.4	13.2	37.2	2.9	7.7	51.8	8.1	15.7	77.7	8.4	10.8
	T	0.88	0.22	25.0	1.16	0.28	24.1	1.68	0.32	19.5	2.59	0.48	18.5
ZnSO <sub>4</sub>	L	24.4	3.4	13.9	35.0	4.2	16.2	45.5	5.7	12.6	65.9	9.2	14.0
	T	0.40	0.09	22.5	0.60	0.11	18.3	0.87	0.16	18.1	1.12	0.23	20.5
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	L	36.6	4.7	12.8	49.5	3.1	6.2	65.5	2.9	1.5	95.2	10.9	11.4
	T	0.95	0.20	21.0	1.50	0.38	25.3	1.99	0.35	17.6	2.70	0.51	18.9
ZnBr <sub>2</sub>	L	33.9	5.2	15.3	46.0	7.9	17.3	64.0	10.8	16.8	86.0	12.0	13.9
	T	0.89	0.16	18.0	1.37	0.16	11.7	2.01	0.15	7.5	2.64	0.11	4.2
MgCl <sub>2</sub>	L	26.2	5.0	19.2	37.2	7.6	20.4	55.2	7.5	13.5	76.2	15.0	19.7
	T	0.58	0.12	20.7	0.88	0.17	19.3	1.33	0.15	11.3	1.95	0.30	15.4
CuCl <sub>2</sub>	L	35.3	11.5	32.6	45.7	10.2	22.3	58.1	11.9	20.5	81.7	19.8	24.3
	T	0.88	0.20	22.7	1.29	0.27	20.9	2.10	0.46	21.9	2.64	0.54	20.5
CaCl <sub>2</sub>	L	37.4	5.6	15.0	55.0	5.1	9.3	73.3	5.6	7.6	106.1	12.2	11.5
	T	0.74	0.20	23.6	1.07	0.40	37.4	1.57	0.36	22.9	2.39	0.54	22.6

(Each value of D is the mean of five test specimens)

\*1 Standard deviation ( $\times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ )

\*2 Coefficient of variation (%)

ならびに既往の多数の研究から明らかにされているように両者はいずれも直線関係を示すが、各電解質の拡散係数の大きさの順位は拡散方向によって若干異なることが認められる (Table 2 参照)。以下この順位をさらに詳細に検討するために、Fig. 3 の直線部分から求めた  $25^{\circ}\text{C}$  の木材中の拡散係数 ( $D_{\text{wood}}$ )、ならびに Table 2 に示した各温度の拡散係数それぞれについて、信頼度95%の水準で有意差検定を行ってみた。Table 2 に見られるように各電解質の拡散係数の大きさの順位は温度によって多少入れ替わっているところもあるが、これらを総括して両拡散方向それぞれの順位を示すと次のとおりである。

○ L-方向 :  $(\text{NaBr}=\text{NaNO}_3) \geq \text{NaCl} > (\text{CaCl}_2 = \text{ZnBr}_2 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2) > (\text{CuCl}_2 = \text{MgCl}_2) > (\text{Na}_2\text{SO}_4$

$= \text{ZnSO}_4)$

○ T-方向 :  $(\text{NaBr}=\text{NaNO}_3) > \text{NaCl} > (\text{CaCl}_2 = \text{ZnBr}_2 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = \text{CuCl}_2) \geq (\text{MgCl}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4) > \text{ZnSO}_4$

以上の順位を  $25^{\circ}\text{C}$  の水中における電解質の拡散係数 ( $D_{\text{water}}$ ) の順位 :  $\text{NaBr} \geq \text{NaCl} > \text{NaNO}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{ZnBr}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 \geq \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 > \text{ZnSO}_4$  に比較すると、L, T 両方向いずれの場合も  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  の順位がかなり高くなっていること、ならびに NaCl と  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  と  $\text{ZnBr}_2$  の順位が入れ替わっていることを除いてはほぼ対応していることが認められる。

Fig. 4 は上記の対応性を明らかにするために、供試2価電解質について前記  $25^{\circ}\text{C}$  の木材中における拡散係数 ( $D_{\text{wood}}$ ) と同温度の水中におけるそれ ( $D_{\text{water}}$ ) と

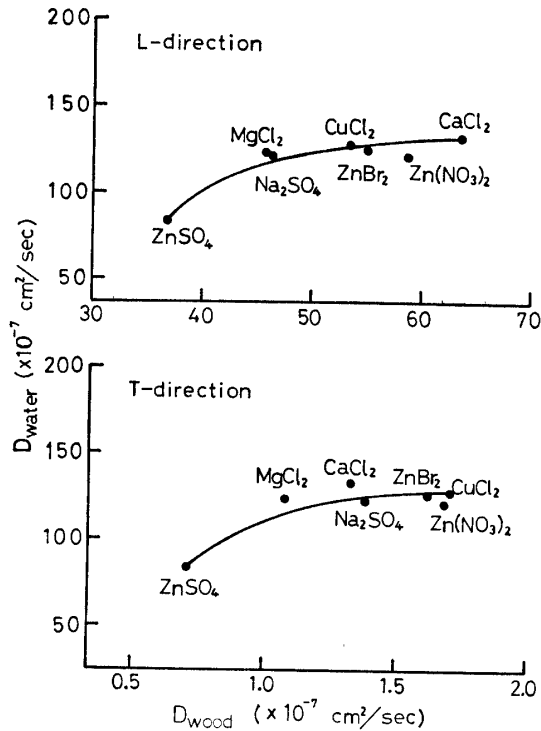


Fig. 4. Relation between the diffusion coefficient of electrolytes in water ( $D_{\text{water}}$ ) and that in wood ( $D_{\text{wood}}$ ) at 25°C.

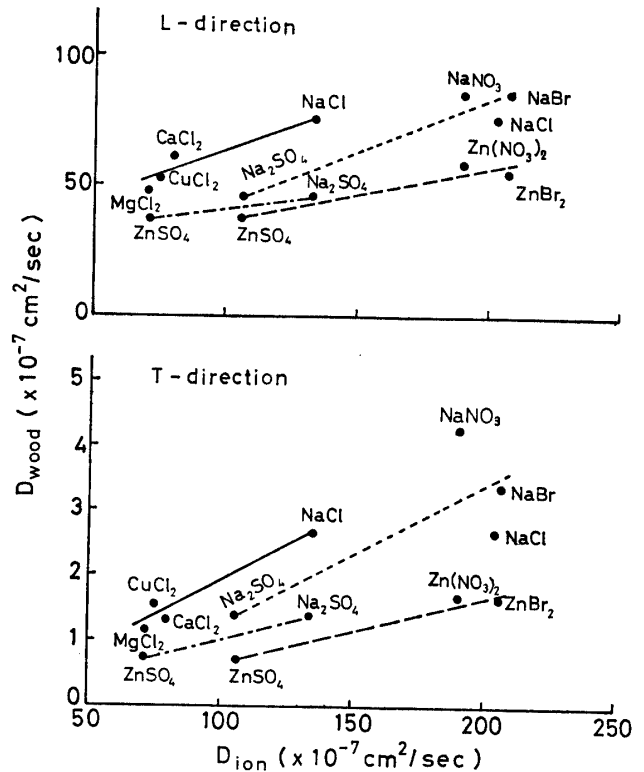


Fig. 5. Relation between the diffusion coefficient of electrolytes in wood ( $D_{\text{wood}}$ ) and of ions (anion and cation) in water ( $D_{\text{ion}}$ ) at 25°C.

の関係をそれぞれ L, T 両方向についてプロットしたものである。図によると、プロットには若干のばらつきが認められ (Table 3 参照), また  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  の 3 電解質は拡散方向によって  $D_{\text{wood}}$  の順位を異にするが, これらを概観すると前報<sup>2,3)</sup> で示した 1 価電解質の場合 ( $\text{HCl}$  を考慮外におくといずれも直線関係) とは幾分傾向が異なり, 両拡散方向いずれの場合も放物線的な関係で表わすことができる。なお, Fig. 4 では拡散速度が高い 1 価電解質のプロット (L-方向の  $D_{\text{wood}}$ :  $\text{NaCl}=74.9 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ ,  $\text{NaBr}=84.6 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ ,  $\text{NaNO}_3=85.2 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ , T-方向の  $D_{\text{wood}}$ :  $\text{NaCl}=2.44 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ ,  $\text{NaBr}=3.37 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ ,  $\text{NaNO}_3=4.30 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ ) は割愛したが, これらの値をともに図示しても全く同様に放物線的な関係で示すことができる。以下, この現象について少し触れてみる。

一般に飽水木材中における溶質の拡散速度は, 前報<sup>1-3)</sup> で述べたように拡散分子やイオンの自由拡散行路の寸法に関連する拡散通路内の有効毛管の毛管径とその数, 特に針葉樹材では単位拡散距離内に通過する有縁壁孔の数に支配され, しかも 1 価電解質が上記直線関係を示すことは, 拡散分子やイオンが木材毛管壁と

は特別な相互作用をもたないで, 水中における場合とほぼ同様な挙動, 換言すると水中における拡散速度に準じたある割合の速度で拡散したことを推測させる。本供試 2 価電解質の場合も Fig. 4 ならびに Fig. 5 によると 1 価電解質に類似した挙動で拡散したことが推測できるが, 上記  $D_{\text{wood}}$  と  $D_{\text{water}}$  の関係が放物線的であるのは, Table 1 に見られるように  $\text{ZnSO}_4$  を除いて 2 価電解質の  $D_{\text{water}}$  の値が著しく近似しているために, 木材中における電解質の拡散速度が  $D_{\text{water}}$  以外に, イオン半径やイオン水和数などの影響を若干受けたことによると考えられる。

Fig. 5 は Fig. 4 と関連して上記 25°C の木材中における電解質の拡散係数 ( $D_{\text{wood}}$ ) と同温度の水中における陰, 陽イオンの拡散係数 ( $D_{\text{ion}}$ ) の関係を見るため, 共通の陽イオンをもつ電解質は陰イオンの, 共通の陰イオンをもつ電解質は陽イオンの拡散係数を用い, L, T 両方向についてそれぞれ対応する点をプロットしたものである。図によると, プロットのばらつきは特に T-方向の 1 価電解質において大きく, また上記 Fig. 4 で述べた理由のためにイオンの種類によって  $D_{\text{wood}}$  の大小関係や直線のこう配に若干の差異が認められるが, これらのプロットを概観すると L, T 両方向

Table 3. Ratios of diffusion coefficient of the electrolytes in water to that in wood at 25°C ( $D_{\text{water}}/D_{\text{wood}}$ ).

Solution	L	T	Solution	L	T
NaCl	2.15	66.1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.67	89.1
NaBr	1.92	48.2	ZnSO <sub>4</sub>	2.27	119.2
NaNO <sub>3</sub>	1.84	36.5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.08	72.3
—	—	—	ZnBr <sub>2</sub>	2.31	78.3
—	—	—	MgCl <sub>2</sub>	2.73	114.6
—	—	—	CuCl <sub>2</sub>	2.42	76.8
—	—	—	CaCl <sub>2</sub>	2.10	100.4
Mean	1.97	50.4	Mean	2.37	93.0

Table 4. Relative effects of diffusion in the longitudinal direction to that of the tangential direction.

Solution	Temperature (°C)				Mean
	10	20	30	40	
NaCl	35.6	31.5	31.6	26.3	31.3
NaBr	28.1	26.7	24.9	21.6	25.3
NaNO <sub>3</sub>	20.1	20.9	20.3	18.1	19.9
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29.3	32.1	30.8	30.0	30.6
ZnSO <sub>4</sub>	58.0	58.3	52.3	54.8	55.9
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	38.5	33.0	32.9	35.3	34.9
ZnBr <sub>2</sub>	38.1	33.6	31.8	32.6	34.0
MgCl <sub>2</sub>	45.2	42.3	41.5	39.1	42.0
CuCl <sub>2</sub>	40.1	35.4	27.7	30.9	33.5
CaCl <sub>2</sub>	50.5	51.4	46.7	44.4	48.3

とも  $D_{\text{ion}}$  の大きさの順位 (陽イオン :  $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Cu} > \text{Zn} \geq \text{Mg}$ , 陰イオン :  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{NO}_3 > \text{SO}_4$ ) にしたがって陰、陽イオンのいずれもが飽水木材中を、水中における場合とはほぼ同様な挙動で拡散したことが推測できる。

Table 3 は Fig. 4 との関連で前記  $D_{\text{water}}$  と  $D_{\text{wood}}$  の比 ( $D_{\text{water}}/D_{\text{wood}}$ ) を L, T 両方向について、また Table 4 は各温度における L, T 両方向の拡散速度の差異を、それぞれ T-方向の拡散係数を 1 とした相対比で示したものである。前記のように Table 3 の値は拡散方向によってかなりのばらつきを示すが、平均すると 1 価電解質の L-方向の拡散速度は水中のその約 1/2, T-方向のそれは約 1/50, 2 価電解質のそれはそれぞれ約 1/2.4 ならびに約 1/93 である。したがって水中の拡散係数に対する木材中での 1 価電解質の拡散速度は、L-方向で平均して 2 価電解質の約 1.2 倍, T-方向で平均して約 1.8 倍となり、上記 L-方向の値は 25°C の水中における 1 価および 2 価電解質の拡散

速度 (1 価電解質 :  $160.1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ , 2 価電解質 :  $120.6 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ ) の比 1.3 にほぼ等しいが、T-方向の場合はやや値が高く、Table 4 から明らかなように有効毛管の大きさの差異に起因して 2 価電解質の T-方向における拡散の困難なことが理解できる。すなわち Table 4 によると、1 価電解質の L-方向の拡散速度は平均して T-方向のその約 26 倍であるが、2 価電解質の場合には約 40 倍にも達することが認められる。

#### (2) 拡散の活性化エネルギーと温度係数

以上が飽水木材中における 2 価電解質の拡散速度についての概要であるが、Table 2, Fig. 3 に見られるように拡散速度は温度によって変化するので、以下拡散係数の温度変化を見掛けの活性化エネルギーと平均の温度係数の両者から考察してみる。

拡散の活性化エネルギーは前報<sup>1,3)</sup> で述べたように、分子またはイオンが系のある位置から次の位置へ拡散、移動するために必要な最小限度のエネルギーを表し、

Table 5. Mean temperature coefficients ( $Q_{10}$ ) and activation energies (E: kcal/mol) in diffusion process.

Solution	L		T	
	$Q_{10}$	E	$Q_{10}$	E
NaCl	1.30	4.8	1.45	6.3
NaBr	1.41	5.9	1.54	7.4
NaNO <sub>3</sub>	1.47	6.7	1.52	7.3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.44	6.4	1.44	6.4
ZnSO <sub>4</sub>	1.42	6.2	1.42	6.2
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.37	5.5	1.42	6.0
ZnBr <sub>2</sub>	1.36	5.5	1.44	6.4
MgCl <sub>2</sub>	1.43	6.3	1.50	7.1
CuCl <sub>2</sub>	1.44	6.5	1.45	6.7
CaCl <sub>2</sub>	1.42	6.0	1.48	6.9

[Activation energy (kcal/mol) in the diffusion process of electrolyte or ion in water: CaCl<sub>2</sub>=4.41, Na=4.39, Br=4.07, Cl=4.17]<sup>4,5)</sup>

拡散係数 (D) と見掛けの活性化エネルギー (E) の関係は次式で与えられる。

$$D=A \exp (-E/RT) \quad (1)$$

ここに A は定数, R は気体定数 (1.987 cal/K·mol) T は絶対温度 (K) である。したがって, Fig. 3 に示した拡散係数の対数と絶対温度の逆数の直線のこう配から E を計算することができる。

また平均の温度係数 ( $Q_{10}$ ) も前報<sup>1,3)</sup> で述べたように温度差 10°C における拡散係数の比で表すと,  $Q_{10}$  と E の間には次の関係が成り立つ。

$$Q_{10}=(D_{t+10})/D_t \\ =\sqrt{(T+10)/T} \exp[10E/RT(T+10)] \quad (2)$$

上式で求めた各電解質, 拡散方向における  $Q_{10}$  および E の平均値は Table 5 のとおりである。なお欄外に示した値は, 本実験に関係ある電解質またはイオンの水中における拡散の活性化エネルギーである。表によると, L, T 両方向における  $Q_{10}$  や E は電解質の種類によって若干異なるが, (2)式からも明らかなように両者相対応して変化することが認められる。水中における電解質の E は現在十分明らかにされていないが,

たとえば欄外に示した CaCl<sub>2</sub> の場合についてみると, 飽水木材中の E は L-方向で水中のその約1.4倍, T-方向で約1.6倍で, この値は前報<sup>1)</sup> で示した KCl のそれ (L-方向:1.4倍, R, T-方向:1.6倍) に全く一致する。このことは Fig. 4 ならびに Fig. 5 で述べたように, 飽水木材中では2価電解質も木材毛管壁とは特別な相互作用をもたないで, 水中における場合とほぼ同様な挙動で拡散したことを推測させる一つの証<sup>あかし</sup>であると考えられる。

供試電解質それぞれについて L, T 両方向の  $Q_{10}$  や E を比較してみると, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と ZnSO<sub>4</sub> を除いて T-方向の値はやや高い傾向を示しているが,  $Q_{10}$  や E は試料によって若干変動 ( $Q_{10}=\pm 0.07$ ,  $E=\pm 0.8$  kcal/K·mol) するため, 信頼度95%水準での有意差検定によると L, T 両方向の間には全く差異が認められない。

また供試電解質の種類による差異を L, T 両方向の  $Q_{10}$  や E について上記水準で有意差検定した結果によると, L-方向の NaCl と NaNO<sub>3</sub> の間にきん少な差異が認められるだけで, 他の電解質相互間では全く差異がない。

以上の結果を総合すると, ヒノキ飽水木材中における2価電解質の拡散も1価電解質の場合と全く同様に, 仮道管の内こうや仮道管壁に存在する有縁壁孔が主要な拡散通路となるが, 両者の毛管径を考えた場合には単位拡散距離内に通過する有縁壁孔の数が拡散速度を決定する主要な因子となるため, これを通過するに要するエネルギーの差異が拡散方向や電解質の種類によってほとんど生じなかったものと推測される。

#### 引用および参考文献

- 1) Fukuyama, M. and T. Sadoh (1968) : Sci. Rep. Kyoto Pref. Univ., Agr., No. 20, 57-67
- 2) 福山萬治郎 (1973) : 京府大演報, No. 18, 59-65
- 3) 福山萬治郎 (1976) : 京府大学報・農, No. 23, 86-93
- 4) 日本化学会編 (1966) : “化学便覧” (基礎編Ⅱ), p. 1045, p. 1264, 丸善
- 5) 千谷利三 (1949) : “一般物理化学” p. 371, 内田老鶴園

### Summary

The differences in diffusion rates of the bivalent electrolytes through water-saturated wood have been measured in the longitudinal (L) and tangential (T) directions of Hinoki wood (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) using seven kinds of the bivalent electrolytes and three of the univalent electrolytes for a comparison (Table 1) at a concentration of 0.5 mol/l over the temperature range of 10~40°C.

The apparatus and the experimental procedure used for measurement of the diffusion rate were the same as those described in the previous report<sup>1)</sup>. The test specimens were the disks having the sizes of 5.0 cm in diameter, and 1.0 cm (for longitudinal (L) diffusion) or 0.2 cm (for tangential (T) diffusion) in thickness, which were prepared from green blocks of Hinoki-heartwood.

The results obtained are as follows:

- (1) The variations of the diffusion coefficient due to the wood structure were especially remarkable for T-direction in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  and  $\text{CaCl}_2$ , and for both L- and T-directions in  $\text{CuCl}_2$  (Table 2).
- (2) A plot of the logarithm of diffusion coefficient against the reciprocal of absolute temperature showed linear relationship for the diffusion of all electrolytes and of both L- and T-directions (Fig. 3).
- (3) The relationship between the diffusion coefficient of electrolytes in wood at 25°C ( $D_{\text{wood}}$ ) and that in water at the same temperature ( $D_{\text{water}}$ ) was

approximately parabolic for L- and T-directions (Fig. 4), and that between  $D_{\text{wood}}$  and the diffusion coefficient of positive or negative ions in water at 25°C ( $D_{\text{ion}}$ ) was linear in all cases (Fig. 5).

- (4) Although the diffusion rates of the bivalent electrolytes through the water-saturated Hinoki wood depend upon the dimension and number of effective capillaries, especially the number of the bordered pit, it was assumed that there is no interaction between the wood capillary walls and either the diffusing molecule or ion, and that the molecule or ion in wood diffuses with the similar behavior to that in water.

- (5) The ratio of the diffusion coefficient of electrolytes through wood ( $D_{\text{wood}}$ ) to that in water ( $D_{\text{water}}$ ) was about 1/2 for L-direction, and about 1/50 for T-direction in univalent electrolytes, and about 1/2.4 for L-direction, and about 1/93 for T-direction in bivalent electrolytes (Tables 3 and 4). It was recognized from these results that the diffusion for T-direction in bivalent electrolytes was difficult.

- (6) As the apparent activation energy and the mean temperature coefficient in the diffusion process of the bivalent electrolytes were independent of the both of diffusion direction and kinds of electrolytes with only few exceptions, it was suggested that they might be dependent upon the number of the bordered pit on tracheid wall (Table 5).