

飽水木材中の溶質拡散 IV

(4) 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

(4) On the diffusion rates of the bivalent electrolytes

要旨: 前報¹⁾の検討をも含め、飽水木材中における2価電解質の拡散速度を明らかにするために、濃度 0.5 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1種について (Table 1), 20~50°C の条件下でスギの長軸 (L) 方向と半径 (R) 方向の拡散係数を測定した。

測定装置や測定方法は前報^{3,4)}のそれと全く同様で、測定には直径 5.0 cm, 厚さ 1.0 cm (L-方向の拡散) および 0.2 cm (R-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 NH_4Cl , Na_2SO_4 , CuSO_4 の L, R 両方向, Li_2SO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の L-方向ならびに $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CuCl_2 の R-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°C の水中における2価電解質の拡散係数 (D_{water}) と同温度の木材中におけるそれ (D_{wood})、ならびに D_{wood} と 25°C の水中における陰、陽イオンの拡散係数 (D_{ion}) との間にはいずれの場合も直線関係が得られた (Fig. 4, Fig. 5)。

(4) スギ飽水木材中における2価電解質の拡散速度は拡散通路の毛管径に支配されるが、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_{wood} を D_{water} に比較すると、 NH_4Cl は L-方向で水中のその約 1/4.6, R-方向で約 1/103, 2価電解質のそれはそれぞれ平均約 1/8.8 ならびに平均約 1/368 であり、特に2価電解質の R-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) 拡散の活性化エネルギー (E) や平均の温度係数 (Q_{10}) には拡散方向ならびに電解質の種類による差異がなく (Table 5), E は水中のその 1.6~1.9 倍に達した。このことから有縁壁孔や仮道管壁内の一時毛管が両者の値に関係することが推測された。

緒 言

前報¹⁾では飽水木材中における2価電解質の拡散速度を 10~40°C の条件下でヒノキの長軸および接線方向について測定し、2価電解質の木材中における拡散速度の順位は1価電解質の場合^{2,3)}と全く同様に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するが、これらの関係を $D_{\text{water}}-D_{\text{wood}}$ 曲線 (D_{water} , D_{wood} : それぞれ 25°C の水中および木材中における電解質の拡散係数) についてみると2価電解質と1価電解質では幾分傾向を異にし、1価電解質は長軸方向で直線関係、接線ならびに半径方

向では HCl を除いて直線関係を示すのに対し^{2,3)}, 2価電解質では長軸, 接線の両方向いずれの場合も放物線関係で表されることが認められた。この理由は前報¹⁾でも触れたように供試2価電解質の D_{water} の値が著しく近似しているために(供試電解質7種のうち6種の D_{water} : $122.2 \sim 133.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$), 木材中における電解質の拡散速度が D_{water} 以外の因子(たとえばイオン半径やイオン水和数など)の影響もある程度受けたことによると推測される。

そこで今回は前報¹⁾の場合よりも D_{water} の値が広範囲にわたる2価電解質を再び用い, 上記の検討も含め, 木材中における2価電解質の拡散速度を明らかにするために, $20 \sim 50^\circ\text{C}$ の条件下でスギの長軸および半径方向の拡散速度を測定し, あわせて拡散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 3.0 mm, 気乾比重 0.381 のスギ (*Cryptomeria japonica* D. DON) 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, 半径方向 (R-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: $260 \sim 265\%$) にもたらしただち供試した。

(2) 測定装置

測定装置は前報⁴⁾のそれと全く同様で, $30 \text{k}\Omega$ 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1種の計8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_{water} は前記 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_{ion} は同じく 25°C の水中における陰陽イオンの拡散係数 (同様に Nernst の式を用い当量イオン伝導度から計算した値) である。なお, 欄外に本供試電解質に関係あるイオン半径⁵⁾を付記した。

(4) 測定方法

測定方法も前報^{3,4)}の場合と全く同様で, 各試片いずれの場合も $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 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。したがって, 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⁴⁾のそれと同様である。

Fig. 1 は 0.5 mol/l 原液の 1/250~1/5000 の濃度範囲における濃度-抵抗曲線の一例を MgSO_4 の4温度条件について, また Fig. 2 は CuCl_2 の L, R 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

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

Solution	Molecular weight	D_{water}^{*1} ($\times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$)	D_{ion}^{*2} ($\times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$)
NH_4Cl	53.49	199.43	NH_4 : 195.77
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.14	153.02	SO_4 : 106.49
Na_2SO_4	142.04	123.03	Na: 133.35
Li_2SO_4	109.94	104.11	Li: 102.95
MgSO_4	120.37	84.91	Mg: 70.60
CuSO_4	159.61	85.44	Cu: 74.53
CuCl_2	134.45	128.98	Cl: 203.23
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	187.56	122.28	NO_3 : 190.21

*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 and the anions in water at 25°C (values calculated using Nernst's equation in the same manner as *1)

*3 Ion radius (\AA)⁵⁾: $\text{NH}_4=1.45$, $\text{Na}=0.97$, $\text{Li}=0.68$, $\text{Mg}=0.66$, $\text{Cu}=0.72$, $\text{Cl}=1.81$, $\text{NO}_3=1.89$

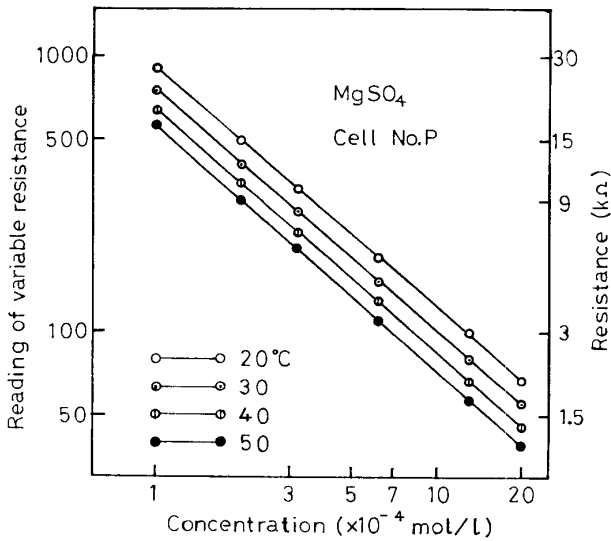


Fig. 1. An example of calibration curves for MgSO₄

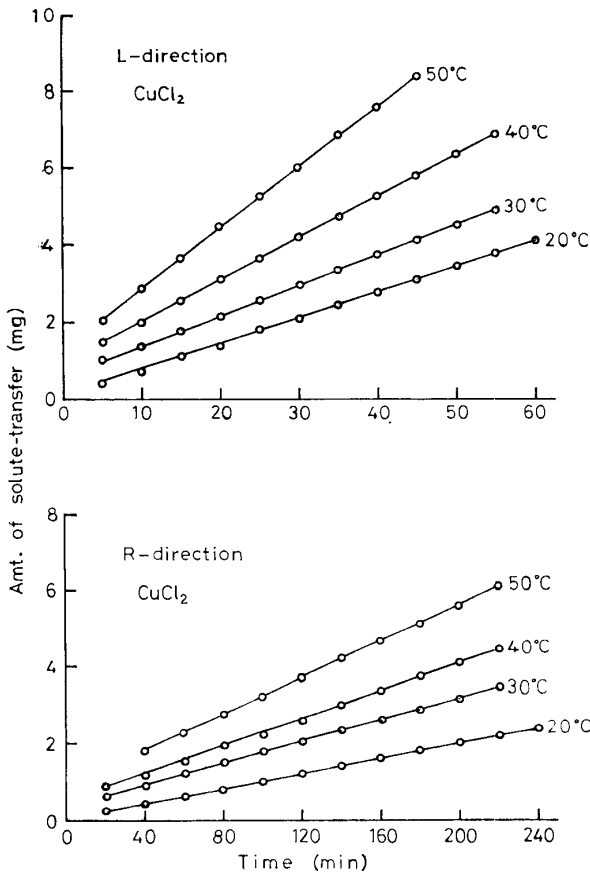


Fig. 2. Examples of diffusion curves for CuCl₂

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。

Table 2 によると、前報¹⁻³⁾でも触れたが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 NH₄Cl, Na₂SO₄, CuSO₄ の L, R 両方向, Li₂SO₄, Cu(NO₃)₂ の L-方向, ならびに (NH₄)₂SO₄, CuCl₂ の R-方向において著しいこと、また NH₄Cl 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、本供試スギ材で得た Na₂SO₄, CuCl₂ の 20~40°C における L, R 両方向の拡散係数を、ほぼ同一比重のヒノキ材を用い L, T 両方向について測定した同一温度、濃度ならびに厚さの前報¹⁾のそれらに比較すると、スギ材の L-方向の拡散係数は両溶液いずれもヒノキ材のそれの 1/2.4~1/2.6, またヒノキ材の R, T 両方向の拡散係数に差異がないと仮定すると、スギ材の R-方向の拡散係数は Na₂SO₄ でヒノキ材のそれの 1/3.1~1/3.5, CuCl₂ で同 1/2.6~1/2.9 となり、スギ材の方がいずれの場合も低い値を示すが、拡散に関連するスギ、ヒノキ両材の解剖的性質には著しい差異がないので⁶⁾、この原因は本実験に供試したスギ心材部の着色の程度から推して多量の抽出成分が含有されていたことに起因したものと考えられる。

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、Table 2 に基づき L, R 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ものである。前報^{1,3)}の場合と全く同様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。以下この順位をさらに詳細に検討するために、前報^{1,3)}の場合と同様に Fig. 3 の直線部分から求めた 25°C の木材中の拡散係数 (D_{wood}), および 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。Fig. 3 に見られるように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 L, R 両方向それぞれの順位を示すと次のとおりである。

○L-方向：NH₄Cl > [(NH₄)₂SO₄=CuCl₂
=Cu(NO₃)₂=Na₂SO₄] > Li₂SO₄ ≧ MgSO₄
≧ CuSO₄

○R-方向：NH₄Cl > [(NH₄)₂SO₄=CuCl₂
=Cu(NO₃)₂=Na₂SO₄] > [Li₂SO₄=CuSO₄]
> MgSO₄

以上の順位を 25°C の水中における電解質の拡散係数 (D_{water}) の順位：NH₄Cl > (NH₄)₂SO₄ > CuCl₂ >

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 radial (R) directions of Sugi-heartwood

Solution	Direction	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)											
		20			30			40			50		
		D	σ^*1	C.V.*2	D	σ^*1	C.V.*2	D	σ^*1	C.V.*2	D	σ^*1	C.V.*2
NH_4Cl	L	35.35	12.43	35.2	54.72	17.52	32.0	75.24	25.67	34.1	116.75	37.79	32.4
	R	1.619	0.502	31.0	2.332	0.630	27.0	3.334	1.415	42.4	4.874	1.604	32.9
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	L	21.23	6.69	31.5	30.73	8.65	28.1	43.93	8.71	19.8	62.63	10.11	16.1
	R	0.568	0.174	30.6	0.829	0.261	31.5	1.358	0.559	41.1	1.717	0.464	27.0
Na_2SO_4	L	14.48	4.24	29.3	21.12	8.45	40.0	31.90	9.83	30.8	43.78	15.97	36.5
	R	0.376	0.111	29.5	0.536	0.235	43.8	0.733	0.215	29.3	1.077	0.406	37.7
Li_2SO_4	L	8.878	2.682	30.2	13.69	3.45	25.2	21.27	7.15	33.6	29.33	11.02	37.6
	R	0.205	0.025	12.2	0.316	0.055	17.4	0.446	0.058	13.0	0.687	0.143	20.8
MgSO_4	L	6.278	1.181	18.8	9.379	0.737	7.9	14.25	2.14	15.0	23.23	2.42	10.4
	R	0.091	0.009	9.9	0.129	0.014	10.8	0.175	0.017	9.7	0.257	0.024	9.3
CuSO_4	L	4.555	1.284	28.2	6.685	1.919	28.7	10.22	4.51	44.1	14.18	5.23	36.9
	R	0.151	0.039	25.8	0.235	0.084	35.7	0.349	0.144	41.3	0.534	0.254	47.6
CuCl_2	L	17.22	4.79	27.8	24.21	3.50	14.5	33.28	8.72	26.2	45.83	12.01	26.2
	R	0.490	0.176	35.9	0.708	0.246	34.7	0.969	0.195	20.1	1.341	0.228	17.0
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	L	15.96	3.90	24.4	23.44	3.66	15.6	36.10	14.18	39.2	53.84	12.71	23.6
	R	0.477	0.098	20.5	0.703	0.131	18.6	1.010	0.148	14.7	1.589	0.135	8.5

(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 (%)

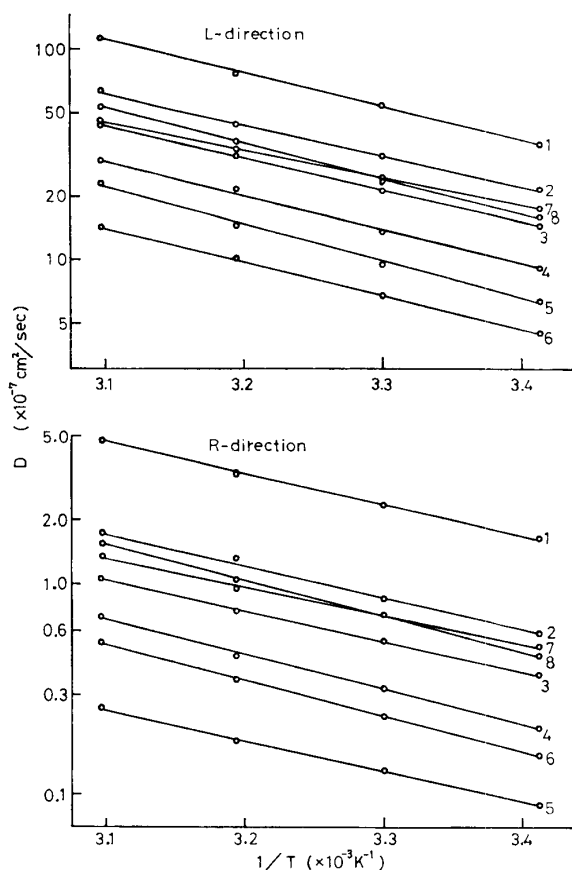


Fig. 3. Curves of the diffusion coefficient of electrolytes in wood (D) against the reciprocal of absolute temperature (T)

1 : NH_4Cl , 2 : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 : Na_2SO_4 ,
4 : Li_2SO_4 , 5 : MgSO_4 , 6 : CuSO_4 , 7 : CuCl_2 ,
8 : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \geq \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{CuSO}_4 \geq \text{MgSO}_4$ に比較すると、 Na_2SO_4 と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の両者はL, R両方向でいずれも有意差は認められないが順位が入れ替わっていること、 MgSO_4 がL-方向で CuSO_4 よりも高い順位にあることを除いて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°C の水中における拡散係数(D_{water})と同温度の木材中におけるそれ(D_{wood})との関係をそれぞれL, R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 MgSO_4 と CuSO_4 は拡散方向によって D_{wood} の順位を異にするが、これらを概観すると前報¹⁾で示した放物線関係とは傾向が異なり, L, R両方向いずれも1価電解質の場合^{2,3)}と同様に直線関係で表すことができる。この理由は緒言で述べたように, 前報¹⁾では D_{water} の値が著しく近似した2価電解質を供試したために, 木材中での電

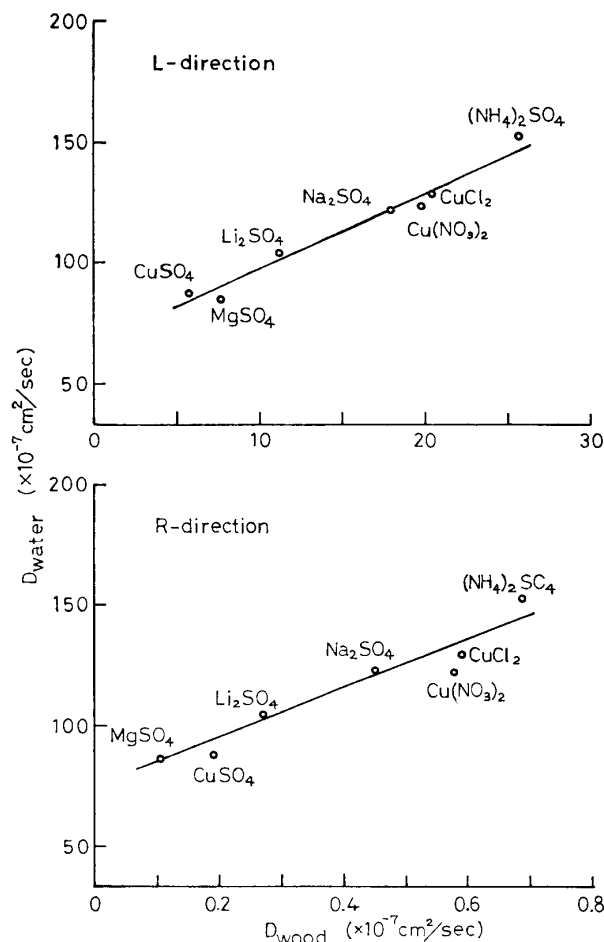


Fig. 4. Relation between the diffusion coefficient of electrolytes in water (D_{water}) and that in wood (D_{wood}) at 25°C

解質の拡散速度が D_{water} 以外の因子 (たとえばイオン半径やイオン水和数など)の影響をもある程度受けたのに対し, 本供試電解質では D_{water} の値が前報¹⁾のそれよりもかなり広範囲にわたり, 上記付随因子の影響が相対的に小さく現われたことによると考えられる。なお, Fig. 4では拡散速度が高い NH_4Cl のプロット (L-方向の $D_{\text{wood}} : 43.51 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$, R-方向の $D_{\text{wood}} : 1.944 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$)は割愛したが, これらの値をともに図示するとL-方向は全く同一の直線で表すことができるが, R-方向の場合は直線上の対応値 ($1.283 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$)よりも D_{wood} の値がかなり高く, 本供試スギ材の場合は抽出成分の含有量が多いことに起因してTable 3からも明らかなように, R-方向における2価電解質の拡散の特に困難なことが認められる。以上のことは前報¹⁻⁴⁾でも述べたように飽水木材中における溶質の拡散速度は, 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の毛管径に支配されることを意味するが, 一方2価電解質

が1価電解質の場合と同様に上記直線関係を示すという事実は、拡散分子やイオンは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。

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_{wood}) と同温度の水中における陰、陽イオンの拡散係数 (D_{ion}) の関係を見る

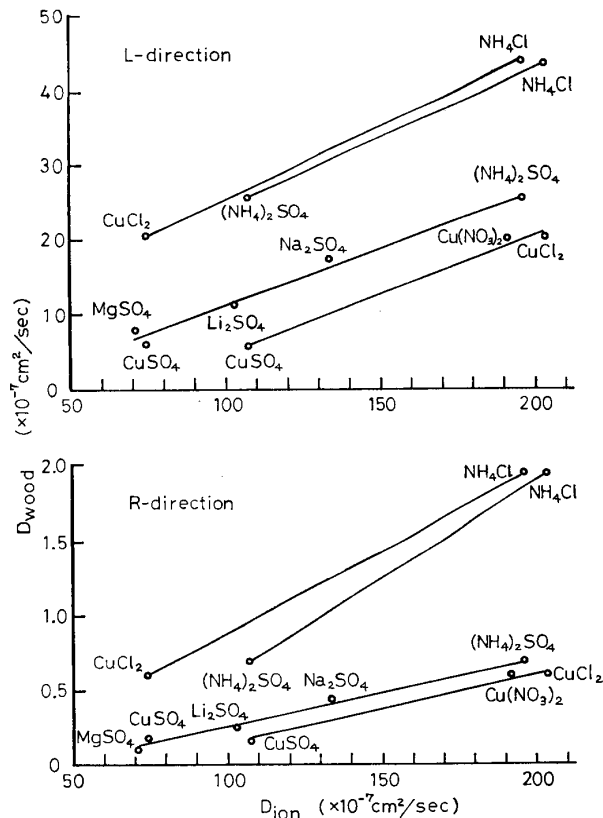


Fig. 5. Relation between the diffusion coefficient of electrolytes in wood (D_{wood}) and of ions (anion and cation) in water (D_{ion}) at 25°C

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、R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には若干のばらつきがあるがいずれも直線関係で示されること、 $MgSO_4$ と $CuSO_4$ は前記のように拡散方向によって D_{wood} の大きさの順位を異にすること、拡散方向やイオンの種類によって直線のこう配には差異があることなどが認められるが、これらを概観するとL、R両方向とも D_{ion} の大きさの順位 (陽イオン: $NH_4 > Na > Li > Cu > Mg$, 陰イオン: $Cl > NO_3 > SO_4$) 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_{water} と D_{wood} の比 (D_{water}/D_{wood}) をL、R両方向について、また Table 4 は各温度におけるL、R両方向の拡散速度の差異を、それぞれR-方向の拡散係数を1とした相対

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

Solution	L	R
NH_4Cl	4.58	102.6
$(NH_4)_2SO_4$	5.98	222.4
Na_2SO_4	6.90	275.2
Li_2SO_4	9.35	395.9
$MgSO_4$	11.1	786.2
$CuSO_4$	15.4	454.5
$CuCl_2$	6.32	219.4
$Cu(NO_3)_2$	6.19	211.9

(Mean value of the bivalent electrolytes :
L = 8.75, R = 367.5)

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

Solution	Temperature (°C)				Mean
	20	30	40	50	
NH_4Cl	21.8	23.5	22.6	24.0	23.0
$(NH_4)_2SO_4$	37.4	37.1	32.3	36.5	35.8
Na_2SO_4	38.5	39.4	43.5	40.6	40.5
Li_2SO_4	43.3	43.3	47.7	42.7	44.3
$MgSO_4$	69.0	72.7	81.4	90.4	78.4
$CuSO_4$	30.2	28.4	29.3	26.6	28.6
$CuCl_2$	35.1	34.2	34.3	34.2	34.5
$Cu(NO_3)_2$	33.5	33.3	35.7	33.9	34.1

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、まず比較のために用いた NH₄Cl についてみると、L-方向の拡散速度は水中のそれの約1/4.6、R-方向のそれは約1/103 であり、この値をほぼ同一比重のヒノキ材について得た前報³⁾のそれ (L-方向：約1/3.1、R-方向：約1/97) に比較すると、本溶液の場合も供試スギ材の抽出成分の含有量が多いことに起因しての有効毛管径の差異に基づいて拡散速度は低下するが、その程度は比較的きん少で、L-方向の場合はヒノキ材の約1/1.5、R-方向で約1/1.1 にすぎない。次にこの関係を2価電解質についてみると、平均してL-方向の拡散速度は水中のそれの約1/8.8、R-方向のそれは約1/368 であり、同様にほぼ同一比重のヒノキ材について得た前報¹⁾のそれ (L-方向：約1/2.4、T-方向：約1/93) に比較すると、本実験の場合は上記抽出成分、したがって有効毛管径の大きさに起因しての拡散速度の低下が著しく (繊維方向：ヒノキ材の約1/3.7、繊維直角方向：同約1/4)、特にこの傾向は D_{water} や D_{ion} の値が低い MgSO₄ や CuSO₄、さらには Li₂SO₄ に顕著で (Table 1 参照)、これら溶液の L、R 両方向特に R-方向における分子やイオンの拡散の困難であることが認められる。

なお Table 3 によると、水中の拡散係数に対する木材中での NH₄Cl の拡散速度は、L-方向で平均して2価電解質の約1.9倍、R-方向で約3.6倍であり、上記L-方向の値は25°C の水中における NH₄Cl および2価電解質の拡散係数 (NH₄Cl : 199.43 × 10⁻⁷ cm²/sec,

2価電解質：平均 100.25 × 10⁻⁷ cm²/sec) の比2.0にほぼ等しいが、R-方向の場合はかなり値が高く、Table 4 から明らかなように上記有効毛管の大きさの差異に起因して2価電解質のR-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、NH₄Cl のL-方向の拡散速度はR-方向のそれの約23倍であるが、2価電解質の場合には平均して約42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 に見られるように各溶液の拡散速度は温度によって変化し、温度の上昇にともなって明らかに増大する。一般に拡散係数の温度変化は見掛けの活性化エネルギーや平均の温度係数によって示されるので、以下これについて考察する。

拡散の活性化エネルギーは前報^{3,4)}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、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。

$$D = A \exp(-E/RT) \tag{1}$$

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 (Q₁₀) も前報^{3,4)}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、Q₁₀ とEの間には次の関係が成り立つ。

Table 5. Mean temperature coefficient (Q₁₀) and activation energies (E : kcal/mol) in the diffusion process

Solution	L		R	
	Q ₁₀	E	Q ₁₀	E
NH ₄ Cl	1.51 ± 0.19	7.4 ± 1.5	1.47 ± 0.22	7.0 ± 0.6
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.46 ± 0.16	7.0 ± 2.0	1.46 ± 0.10	7.0 ± 0.8
Na ₂ SO ₄	1.46 ± 0.32	7.1 ± 1.3	1.46 ± 0.36	6.8 ± 0.8
Li ₂ SO ₄	1.50 ± 0.17	7.4 ± 1.5	1.52 ± 0.31	7.2 ± 1.7
MgSO ₄	1.53 ± 0.18	7.8 ± 0.7	1.46 ± 0.08	6.8 ± 1.0
CuSO ₄	1.50 ± 0.24	7.5 ± 2.1	1.50 ± 0.22	7.3 ± 2.5
CuCl ₂	1.47 ± 0.25	6.8 ± 0.6	1.46 ± 0.14	6.9 ± 0.6
Cu(NO ₃) ₂	1.52 ± 0.32	7.6 ± 1.3	1.52 ± 0.20	7.6 ± 1.8

[Activation energy (kcal/mol) in the diffusion process of electrolyte in water (values calculated using the equation (1) from the diffusion coefficient by Nernst's equation) : NH₄Cl=4.00, (NH₄)₂SO₄=4.15, Na₂SO₄=4.22, Li₂SO₄=4.45, MgSO₄=4.10, CuSO₄=4.40, CuCl₂=4.27, Cu(NO₃)₂=4.16]

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

Table 5 は上式で求めた Q_{10} および E を、各電解質拡散方向について、それぞれ5個の試料の平均値ならびに標準偏差で示したものである。なお、欄外に付記した本供試電解質の水中における拡散の活性化エネルギーは、前記 D_{water} の場合と同様に Nernst の式から得た各温度の水中における電解質の拡散係数に(1)式を適用して求めたものである。Table 5 によると L 、 R 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)式からも明らかのように両者はほぼ対応して変化することが認められる。Table 5 における1価ならびに2価電解質の E の平均値を欄外に示した各電解質の水中におけるそれと比較してみると、飽水木材中の E は電解質の種類や拡散方向には無関係に水中のそれの1.6~1.9倍に達するが、表に見られるように E の値には著しい変動(変動係数: 8.6~34.2%)があるので、この E を前報^{1,3)}で求めた NH_4Cl 、 Na_2SO_4 、 CuCl_2 ならびに CaCl_2 のそれら(いずれも水中の E の1.4~1.6倍程度)に比較しても信頼度95%の水準で有意差が認められない。

また Table 5 の供試電解質それぞれについて L 、 R 両方向の Q_{10} や E を比較してみると、 MgSO_4 の R -方向の E は L -方向のそれよりもやや低い値を示しているが、上記水準での検定によると L 、 R 両方向の間には全く差異が認められない。同様に供試電解質の種類による Q_{10} や E の差異を両拡散方向について比較しても、電解質相互間における差異が認められない。

Summary

In the previous paper¹⁾ some considerations were made on diffusion processes of the bivalent electrolytes through the water-saturated wood. Successively in order to discuss fully phenomena in this process, the differences in diffusion rates of the bivalent electrolytes through wood saturated with water have been investigated in the longitudinal (L) and radial (R) directions of Sugi wood (*Cryptomeria japonica* D. DON) using seven kinds of the bivalent electrolytes and one of the univalent electrolyte for a comparison (Table 1) at a concentration of 0.5 mol/l over the temperature range of 20~50°C.

The apparatus and the experimental procedure

以上の結果を総合すると、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、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、針葉樹材の長軸方向の拡散では仮道管の内こうと仮道管壁に存在する有縁壁孔が、繊維直角方向の拡散では上記有縁壁孔と仮道管壁内の一時毛管が主要な拡散通路となるが⁷⁾、これら拡散通路における毛管の大きさが拡散速度に、また毛管径の小さい有縁壁孔や一時毛管の存在が拡散に要するエネルギーに支配的な因子となるため、前記のように拡散方向や電解質の種類によって拡散係数には差異が生じ、拡散の活性化エネルギーや平均の温度係数には差異が現れなかったものと推測される。

引用および参考文献

- 1) 福山萬治郎・浦上弘幸・飯田生穂(1979): 京府大学報・農, No. 31, 70-77
- 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. 28, 86-93
- 4) Fukuyama, M. and T. Sadoh(1968): Sci. Rep. Kyoto Pref. Univ., Agr., No. 20, 57-67
- 5) 日本化学会編(1966): "化学便覧"(基礎編Ⅱ), P. 1045, P. 1264~1265, 丸善
- 6) 「木材工業」編集委員会編(1960): "日本産主要木材", P. 26, P. 30, 日本木材加工技術協会
- 7) Stamm, A. J. (1946): US. Dept. Agr. Techn. Bull., No. 929

used for the measurement of diffusion rate were the same as those described in the previous report^{3,4)}. 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 radial (R) diffusion) in thickness, which were prepared from green blocks of Sugi-heartwood.

The results obtained are as follows:

- (1) The variations of the diffusion coefficient dependent on wood structure were especially remarkable in Li_2SO_4 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ for L -direction, in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and CuCl_2 for R -direction and in NH_4Cl , Na_2SO_4 and CuSO_4 for both directions (Table 2).

(2) The relationship between the logarithm of diffusion coefficient and the reciprocal of absolute temperature gave the straight line for all kinds of electrolytes used and for both L- and R-direction (Fig. 3).

(3) The relationship between the diffusion coefficient of the bivalent electrolytes in the water-saturated wood at 25°C (D_{wood}) and that of the electrolytes in water at the same temperature (D_{water}) was linear, and also the relation between D_{wood} and the diffusion coefficient of positive and negative ions in water at 25°C (D_{ion}) showed the straight line in all cases (Fig. 4, Fig. 5).

(4) Although the diffusion rates of the bivalent electrolytes through the water-saturated Sugi wood depend upon the diameters of capillaries in the passages of diffusion, assumedly the molecules or ions diffuse with the behavior similar to that in water for the diffusion in the water-saturated wood.

(5) The ratio of the diffusion coefficient of electrolytes through wood (D_{wood}) to that in water (D_{water}) was about 1/4.6 in L-direction, and about 1/103 in R-direction for NH_4Cl , and that for bivalent electrolytes was about 1/8.8 in L-direction and about 1/368 in R-direction in average. It was recognized from these facts that the diffusion in R-direction for bivalent electrolytes was difficult (Table 3, Table 4).

(6) The apparent activation energy (E) and the mean temperature coefficient (Q_{10}) in the diffusion process of the bivalent electrolytes were independent of diffusion directions and kinds of electrolytes (Table 5), and the ratio of the activation energy in wood to that in water was the value of 1.6 to 1.9. It was assumed from these facts that the transient capillaries existing in cell wall of tracheid and the bordered pit contributed to E and Q_{10} .