

LiBr 水溶液の性質

— 溶解度の文献調査 —

工藤 雅成*・小嶋 高良**・高橋 燦吉***

Solubility of the LiBr aqueous solution

Masanari KUDO*, Koryo KOJIMA** and Sankichi TAKAHASHI***

Abstract

This paper examines solubility of the LiBr aqueous solution for high performance of absorption refrigeration-heat pump systems. The authors show that the solubility is improved when 1,4-dioxane is added to a high-density LiBr aqueous solution. Therefore we researched the relationship between liquid structure and solubility of the water, and compared it with the authors' experiment result.

Key words: LiBr, 1, 4-dioxane, Solubility

1. LiBr水溶液の溶解度向上への影響因子

1.1 高濃度強電解質水溶液の性質

化学大辞典¹⁾によると LiBr の製法は、炭酸リチウムと臭化水素酸とより得られ、含水塩は加熱すれば無水塩になる。構造はガンエン型構造、格子定数 0.549 nm, 結合間隔 Li—Br 0.275 nm。無色等軸晶の結晶をとる。融点 547 °C, 沸点 1265 °C。25 °Cにおける比重は 3.464。強吸湿性である。蒸気圧 770.1 mmHg/1309 °C。溶解度は水に対して 0 °Cのとき 143 g/100 g (58.8 wt%) ; 100 °Cのとき 266 g/100 g (72.7 wt%), エタノールに対して 30 °Cのとき 72.5 g/100 g (42.0 wt%) : エーテルに可溶。含水塩には五, 三, 二および一があり, LiBr—H₂O系においては水—五水塩間の氷晶点−72 °C, 転移温度は五水塩—三水塩間−53 °C, 三水塩—二水塩間 4 °C, 二水塩—一水塩間 32 °C, および一水塩

—無水塩間 159 °C, アンモニアとは付加化合物を作る。

LiBr のイオン間距離の実測値と計算値(イオン半径の和)について, 実測値 0.275 nm, 計算値 0.255 nm²⁾ としている。

吸収冷凍機の吸収媒体は水に対して高い溶解度と吸湿性を持つことが必要であるが, その意味で LiBr は理想的な吸収媒体といえる。多彩な水和物を持つのも特徴の一つであり, 著者らはこの水和物に注目し水和モデルを提案した。

1.2 高濃度強電解質水溶液の水分子の水素結合と水和構造

高濃度強電解質水溶液の構造に関して, B ECK³⁾ は LiCl と LiBr について X 線的研究を行っている。それによると極めて高濃度な溶液の状態では含水塩, すなわち水和物の構造に似ているとしている。つまり水分子は塩の構造を形成しているイオンの周りに分布しているとして SAMOILOV も著書—イオンの水和⁴⁾の中でこれを支持している。

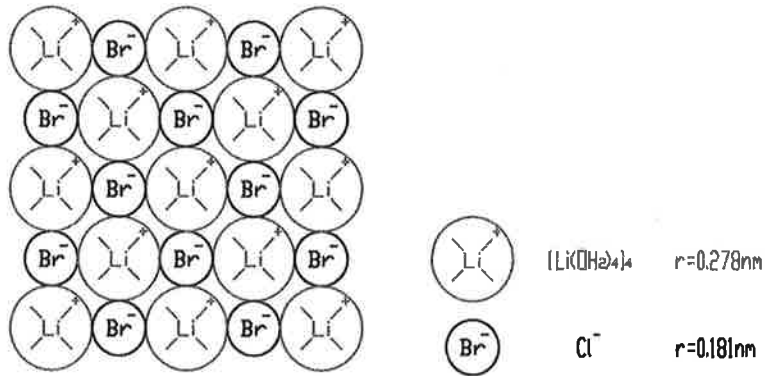
長谷部, 佐藤, 田中らは LiCl, LiBr, LiSCN

平成 14 年 12 月 26 日

* 機械情報技術学科・客員研究員

** 機械情報技術学科・助教授

*** 学長



Li⁺ イオンと水分子の水素原子の拡散係数の温度依存性や、イオンサイズとクーロン力から融点を推測した計算ではよく説明ができるが、示差熱実験の結果や溶解度向上機構は説明できない。

図-1 高濃度 LiBr 水溶液において各イオンのサイズを考慮して+イオンと-イオンとを交互に並べた配置

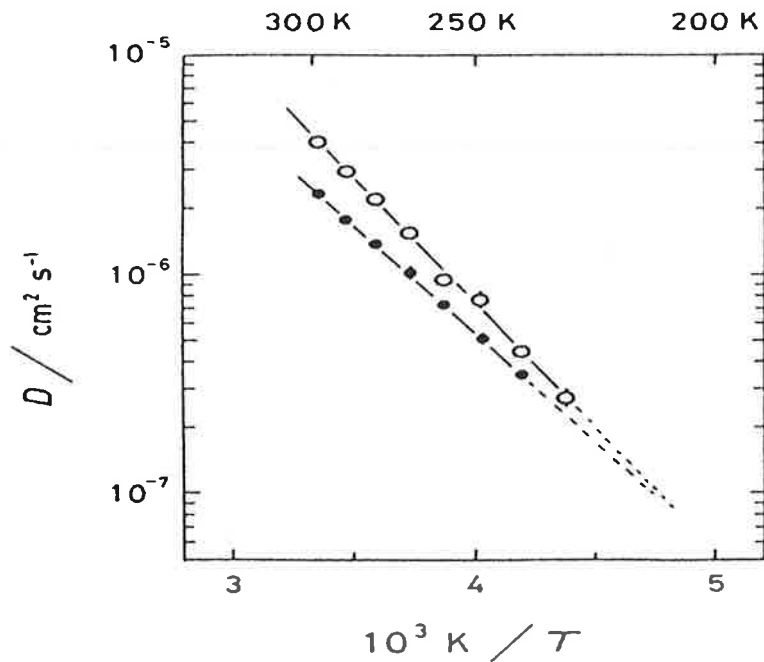


図-2 13.8 mol/kg LiCl/H₂O における Li⁺ イオン (●) と水分子の水素原子 (○) の拡散係数の温度依存性

水溶液の過冷却状態の性質⁵⁾ について報告しており、示差熱解析法から得られた結果と格子分子種のサイズを考慮して並べた結果(図-1)、配列は NaCl や LiCl の結晶に見られる立方格子の配列に似ているとしている⁶⁾。また、⁷Li-NMR

の解析と拡散係数の測定結果より低温では Li イオンは水分子をしっかりと配位しあたかもひとつの分子のようにふるまっているとしている⁷⁾ (図-2)。

小関、高橋は LiBr-CaCl₂ 系混合吸収媒体の

- ion A 構造形成型イオン…結晶イオン半径が小さく、電荷が大きいイオン：
 Li^+ , Na^+ (アルカリ金属イオン)
 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ce^{3+} (多価の金属イオン).....etc
- ion B 構造破壊型イオン…結晶イオン半径が大きく、電荷が小さいイオン：
 K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl , Br , Ietc

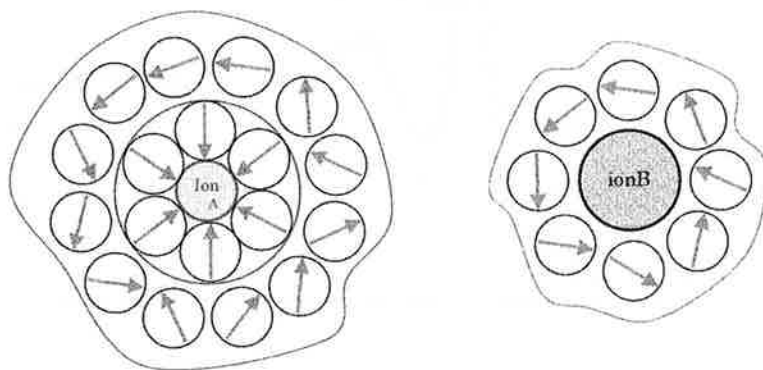


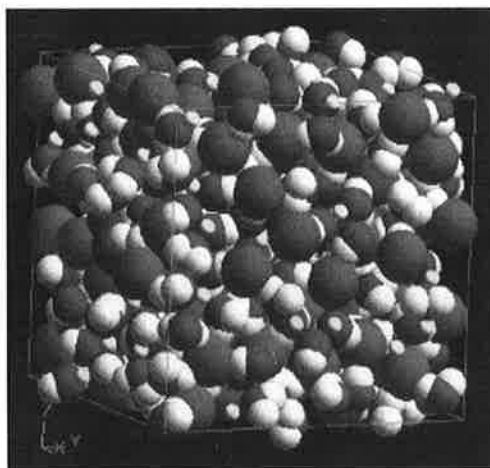
図-3 Frank & Wen による水和モデル

開発において水和と溶解度あるいは水蒸気圧の関係より, Frank and Wen の水和モデル⁸⁾ (図-3) を発展させて水和共有による溶解度増大メカニズムを提案⁹⁾ している。

亀田らは $6\text{Li}/7\text{Li}$ 同位体置換法中性子回折実験を行い Li^+ の周りの水分子数が 10 mol% (32.5 wt%) 溶液では 6 個であるものが 25 mol% (59.1 wt%) 溶液では 4 個に減少することを明らかにした¹⁰⁾。また, Isotropic Raman スペクトル測定を行い 20 mol% (52.0 wt%) 以上の高濃度溶液では Li^+ に Br^- が配位した $\text{Li}^+\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 構造ユニットによる振動モードを観測している¹¹⁾。

分子動力学法を用いた構造解析において (図-4), 今野, 亀田ら¹²⁾ は 15 mol% (45.9 wt%) より高濃度では最近接分子間 $\text{O}-\text{O}$ 距離が増加し最近接水分子間水素結合強度が低下していると報告している。同じく 20 mol% (54.7 wt%) 以上では $\text{Li}-\text{Br}$ が接触しているのを確認している (図-5)。

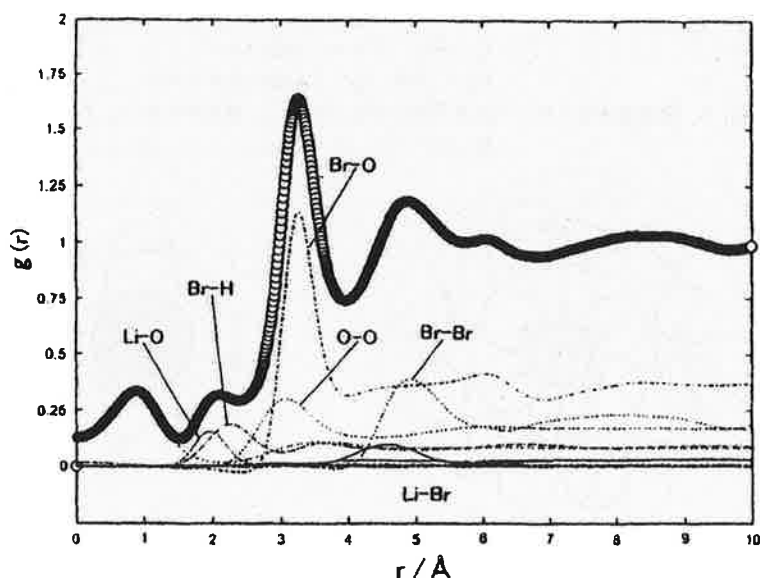
また, 同様の解析で, 大宮司, 飛原¹³⁾ は 59.1 wt% 以上の高濃度になると Li が自身に配位している水分子と一緒に Br の水和圏に入ってく



画像からは整然とした水和物形態を呈しているとは思われない。
 図-4 MD シミュレーションによる $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和溶液画像

ること, $\text{Li}-\text{Br}$ の積算配位数が 2 を超えていることより複数のイオン間にも構造が見られる可能性を推測し, 水和構造を基本に水溶液全体の構造を考えることは困難であるとしている。

著者らは, 示差熱解析法において, LiBr 水溶



水分子間のO-O間距離は高濃度になると増加するものの、水素結合が存在する。
 図-5 MD シミュレーションから求めた 20 mol% LiBr 水溶液の部分分布関数 $g(r)$

液に 1,4-dioxane を加えると、二水塩脱水反応熱が半減することを見出した。このことより Li^+ イオン周りの水分子が構造化することによって溶解度が増大するモデルを提案した¹⁴⁾。図-6 は五員体を中心に考えた水和モデルである。上側が LiBr 二～一水塩の遷移温度付近の飽和 LiBr 水溶液の水和モデル、下側が LiBr 一水塩のモデルである。

図-7 は高濃度強電解質の水和構造についてまとめたものである。左欄は水分子の水素結合について、右欄が水分子の水和構造について年代を追って列記したものであり、著者らの研究は五員体構造水の考えを基にこれら双方の研究流れを統合、発展させたものである。このモデルの有効性が確認されると他のアルカリ金属やアルカリ土類金属への応用が期待でき、濃厚無機混合水溶液の物性値の推定が可能になるものと思われる。

1.3 高濃度無機混合水溶液の溶解度の推算

濃厚無機混合水溶液の溶解度に関して、Meissner と Kusik は熱力学的に、溶解度積とイオンの活量係数を用いて、混合系¹⁵⁾¹⁶⁾や複塩¹⁷⁾について解析している。しかし、まだ濃厚水溶液の溶解度増減メカニズムは確立しておらずほとんどが実験に基づくものであり、混合系の溶解度変化の推定は困難である。著者らの提案する水和モデルの有効性が確認できれば高濃度電解質溶液の溶解度増減メカニズムの解明に大きく前進するものとする。

1.4 文献にみる LiBr 水溶液の溶解度

LiBr 水溶液の溶解度が掲載されている著書には、International Critical Tables vol.IV (1928)¹⁸⁾、Landolt-Bornstein Tabelle II, 2b, 2c (1962)の物性表¹⁹⁾、Seidel と Linke による Van Nostrand 4thed vol.1 (1958) vol.2

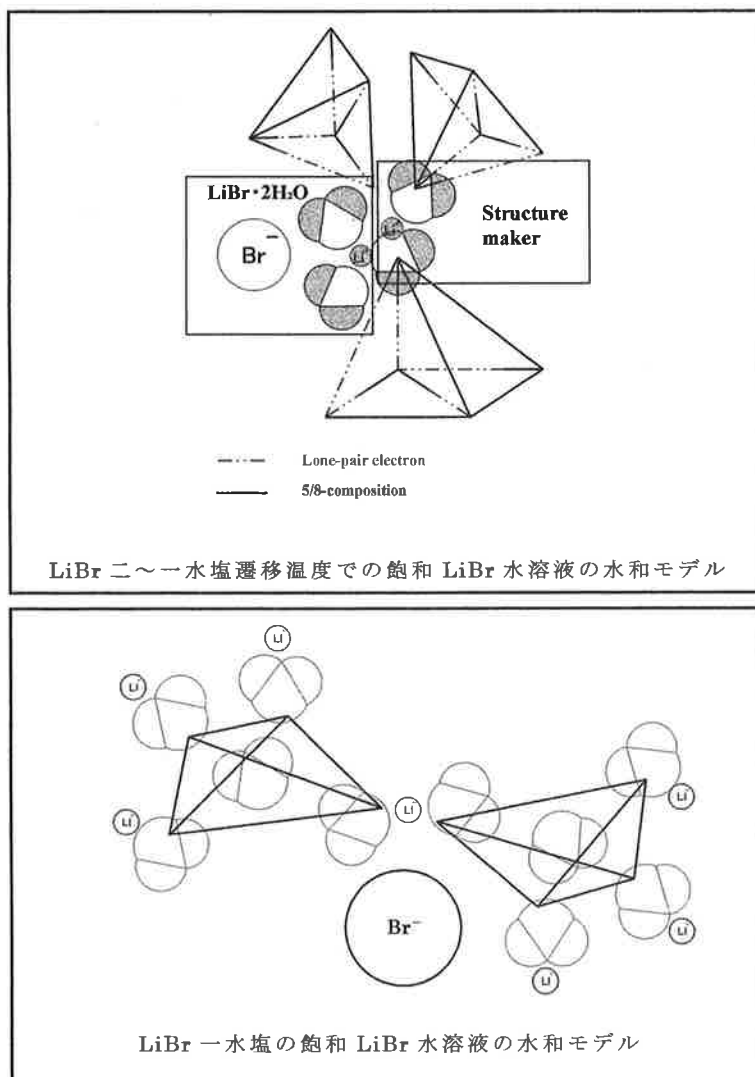


図-6 五員体を中心に考えた LiBr の配位

(1965)²⁰, Stephen による Pergamon vol.1 (1963), 2 (1964)²¹, 化学便覧²², 化学工学協会編の物性定数²³ および水溶液については Broul, Nyvlt と Sohnel による Elsevier (1981)²⁴ がある。また, 溶解度データの所在を示す文献一覧表には, Wisniak と Herskowitz による文献表 Elsevier part A, B (1984)²⁵ および化学工学物性定数²⁶ がある。

LiBr 水溶液の溶解度が掲載されている文献

には以下のものがある。

大園²⁷ は, 各濃度の LiBr 水溶液を冷却して結晶の発生し始める温度を数回測定し, その平均をプロットし溶解限度曲線としている。同図内には実験データの他に American Potassium and Chemical Corporation, International Critical Tables, Carrier Corporation そして化学便覧のデータが併記されている。

Uemura と Hasaba²⁸ は論文集-冷凍に掲載

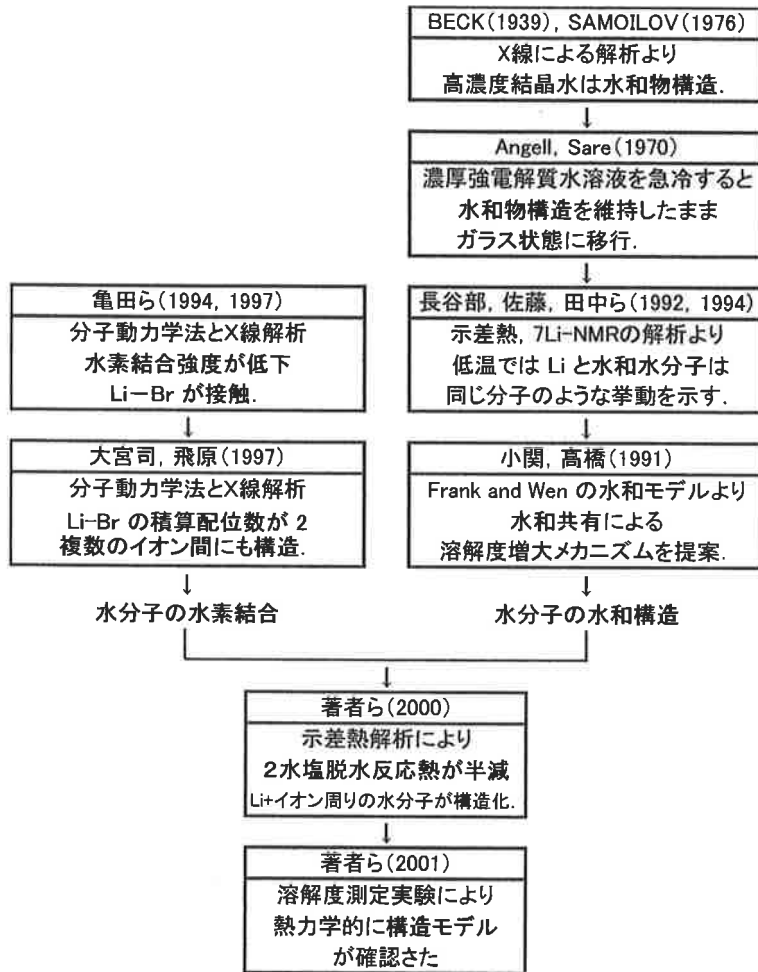


図-7 LiBr 水溶液の水分子の水和構造と水素結合

されたデータをまとめ報告している。同図内には、Carrier Corporation, 化学便覧, International Critical Tables, 大園のデータ, 防蝕材を加えた実験データ²⁹⁾が記されている。

Murzin, Afanas³⁰⁾は数点ではあるがLiBrの溶解度を掲載している。旧ソ連の文献である。

Boryt³¹⁾は45-70% LiBr水溶液について-50℃から100℃までの溶解度を測定している。図中には実験データの外、Kessiss³²⁾, Linke and Seidell³³⁾のデータと比較している。

図-8は、著者ら³⁴⁾が晶析法で測定した実験データと前述の大園, 榎場, 化学便覧, Boryta,

Kessissのデータとを比較した。化学便覧を除いては定温法, 晶析法の実験方法の違いに関わらずよく一致している。また, 高温におけるデータは非常に少なく, 今回の実験は高濃度の溶解度を知る上でも非常に貴重なデータである。

1.5 有機物系のLiBr水溶液の溶解度

吸収媒体の開発において第三成分として有機物を添加することの期待は吸収の推進力である蒸気圧差を大きくすること, 高濃度溶液によって生じる晶析現象を改善すること, また蒸発器内に流入する冷媒中に若干でも有機物が混入す

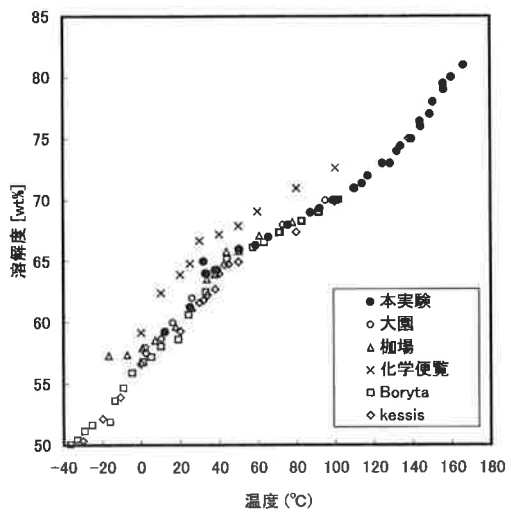


図-8 LiBr 水溶液の溶解度

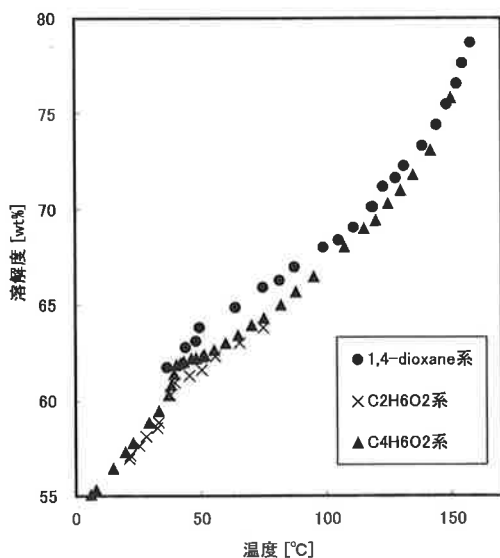


図-9 他の有機物系との溶解度の比較

ることにより 0°C に近い蒸発温度でも動作可能にしたいことなどがある。そのためこの系の溶解度が向上することは即、吸収媒体としての性能向上を意味している。

LiBr 水溶液に有機物を加えた三成分系としては、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (エチレングリコール)³⁵⁾ 系、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (γ -ブチロラクトン)³⁶⁾ 系の研究がある。

図-9 は LiBr- H_2O -1,4-dioxane 系吸収媒体と前述二系溶液との溶解度を比較したものである。1,4-dioxane 系吸収媒体が $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (エチレングリコール)³⁵⁾ 系、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (γ -ブチロラクトン)³⁶⁾ 系のいずれに対しても全域にわたって高い溶解度を持っている。

2. 総括

LiBr 水溶液の文献調査により、高濃度強電解質水溶液の性質は水分子の水素結合と水和構造によるところが大きいことが分かった。しかしながら、多成分系の溶解度を説明するものではなく、実験による推算式に頼るしかないのが現状である。

参考文献

- 1) 石森, 清水他: 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典 4 (1971), p 613, 共立出版株式会社
- 2) 桐山良一, 桐山秀子: 無機構造化学 I 第 3 版 (1979), p 68
- 3) I. BECK. Phys. Zs., 40, 474, 1939
- 4) O.Ya. Samoilov: イオンの水和(1976), p 103, 地人書館
- 5) C.A. Angell and E.J. Sare, J.Chem.Phys., 52, 1058 (1970)
- 6) 長谷部亨, 佐藤理恵他: 福島大学理科報告 第 49 号 (1992)
- 7) 長谷部亨, 田中和子: 化学と教育 42 巻 12 号 (1994) p 813-816
- 8) H.S. Frank and W.Y. Wen: Disc Faraday Soc., 24 (1957), p. 133-140
- 9) 小関康雄, 高橋燦吉: 化学工学論文集 第 12 巻 第 2 号 pp. 281-287 (1991)
- 10) Y. Kameda et al. Bull.Chem.Soc.Jpn., 70 (1997) 47-53
- 11) Y. Kameda et al. Bull.Chem.Soc.Jpn., 67 (1994) 929-935
- 12) 今野雅裕, 亀田泰男: 化学系 7 学協会連合東北地方大会 講演予稿集 (1999) p 91
- 13) 大宮司啓文, 飛原英治: 日本機械学会論文集 (B 編) 63 巻 615 号 (1997) p 247-254
- 14) 工藤雅成・小嶋高良・高橋 晋・高橋燦吉: LiBr 水溶液中の LiBr- H_2O 脱水反応に及ぼす水の液体構造の影響, 空気調和・衛生工学論文集, No. 79 (2000-10), pp. 45~51

- 15) Kusik, C.L. and H.P. Meissner: AICHE Symp.Ser., 173-174 (1978), p. 14-20
- 16) Meissner, H.P. and C.L. Kusik: Ind.Eng. Chem.Process Des.Dev., 12 (1973), p. 205-208
- 17) Meissner, H.P. and C.L. Kusik: Ind.Eng. Chem.Process Des.Dev., 18 (1979), p. 391-394
- 18) "International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology", vol. IV, McGraw-Hill (1928)
- 19) Landolt-Bornstein: "Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik", Bd. II, 2b, 2c, Springer (1962)
- 20) Seidel, A. and W.F. Linke: "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds", 4th ed., vol. 1, 2, Van Nostrand (1958)
- 21) Stephen, H. and T. Stephen: "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds" vol. 1, 2, Pergamon (1963)
- 22) 日本化学協会編: "改訂3版 化学便覧 基礎編", pp.166, 丸善 (1984)
- 23) 化学工学協会編: "物性定数", 1-10集, 丸善 (1963-1973)
- 24) Broul, M., J. Nyvlt and O. Sohnel: "Solubility in Inorganic Two-Component Systems", Elsevier (1981)
- 25) Wisniak, J. and M. Herskowitz: "Solubility of Gases and Solids, a Literature source book", part A, B, Elsevier (1984)
- 26) 化学工学会編: "化学工学物性定数", vol. 1-16, 丸善/化学工学社 (1977-1991)
- 27) 大園俊朗: 冷凍, 35, No. 387, 24 (1960)
- 28) UEMURA, T and S. HASBA, "STUDIES ON THE LITHIUM BROMIDE-WATER ABSORPTION REFRIGERATING MACHINE," Technol Report Kansai Univ., No. 6, pp 31-55, (1964)
- 29) 榎場, 河合, 川崎, 植村 "リチウム・ブロマイド-水系吸収冷凍機の研究-リチウム・ブロマイド水溶液の熱的性質について-(比熱及び溶解度)" 冷凍, 第35巻, 第397号 (1960), pp. 815-819
- 30) Murzin, V.I., N.L. Afanas'eva: Zh.Fiz. Khim., 42, pp. 1942-1945 (1968)
- 31) Boryta, D.A. "Solubility of Lithium Bromide in water between -50 °C and +100 °C. (45 to 70 % Lithium Bromide)" Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 15, No. 1, pp. 142-144, (1970)
- 32) Kessis, J.J., "Le systeme eau-bromure de lithium" Bulletin de la Societe Chimique de France, 1965, pp. 48-52
- 33) Linke, W.F., Seidell, A., "Solubilities," Vol. II, 4th ed., pp. 366-7, American Chemical Society, Washington, D.C., 1965.
- 34) 工藤雅成・小嶋高良・高橋 晋・高橋燦吉: 水-LiBr-1,4-dioxane 溶液における LiBr の水への溶解度と溶解度増大機構の考察, 空気調和・衛生工学論文集, No. 85 (2002-4)
- 35) 伊与木, 植村 "水-リチウム・ブロマイド-エチレングリコール系吸収冷凍機について" 冷凍, 第56巻, 第642号 (1981・APR), pp. 279-288
- 36) 伊与木, 越山, 植村 "H₂O-LiBr-C₄H₆O₆系吸収冷凍機の研究" 冷凍, 第56巻, 第642号 (1981・APR), pp. 279-288