

Fig. 1 Solubility curve of LiClO_2 in water

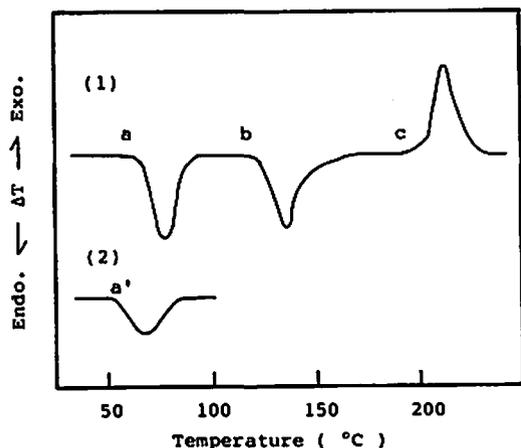


Fig. 2 DTA curve of $\text{LiClO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its mixture with anhydrous LiClO_2
 (1) $\text{LiClO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (2) mixture of $\text{LiClO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with a small amount of anhydrous LiClO_2

図1は亜塩素酸リチウム-水系状態図の一部である。約51℃より高温で、過飽和溶液が検出された。△印の部分を実験していない範囲で、モル分率0.14以下の左側の曲線は氷の溶解度である。図1より、一水和物より無水和物への転移温度を51℃と決定した。△と破線で示す溶解度曲線は準安定な溶解度を示す領域である。また、水を固相とするある濃度の亜塩素酸リチウム水溶液を-70℃まで低温で示差熱分析し結果および溶解曲線より、共晶点は約-61℃と推定した。

3.2 熱反応性

Table 1 X-ray powder diffraction patterns of lithium chlorite monohydrate (1) and anhydride (2)

(1) Lithium chlorite monohydrate

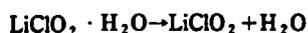
$d(10^{-10}\text{m})$	I/I_0
4.77	100
2.98	93
2.37	81
1.35	65
3.03	62
3.43	60
4.77	42
5.28	27
2.60	27
3.23	25
2.79	25
1.59	21
1.36	18
1.58	17
1.49	17
2.75	13
1.80	10
1.71	10
1.44	10
1.38	8
2.19	7
2.11	7
2.02	4

(2) Anhydrous lithium chlorite

$d(10^{-10}\text{m})$	I/I_0
2.53	100
3.36	34
2.81	23
2.40	21
1.64	15
2.27	15
2.58	14
3.19	13
2.15	8
1.39	8
2.08	6
1.96	6
1.67	6
1.44	4

図2に、亜塩素酸リチウム-水和水物の室温から250℃までの示差熱分析の結果を示す。68℃の吸熱のピークは一水和物が無水和物と飽和溶液に準安定で転移す

る温度である。ピーク前後で重量変化がなく、図1での転移温度は51℃であるゆえ、転移速度が遅れたものと思われる。このことは一水和物：無水和物=0.798：1.0 (mol比)の混合物を示差熱分析すると初めのピークは51℃ (図2のa'点) になることから確認できる。このように微量の転移の核が存在すると示差熱分析のa'点は安定な転移温度となる。126℃のピークの後の結晶をX線回析すると、無水和物のX線回析図表1と一致した。その温度における重量減量は次式に対応した。



従って、これは水の蒸発に対応すると結論した。

207℃の発熱ピークは亜塩素酸ナトリウムの示差熱分析より⁴⁾類推して、次の不均化反応に対応するものと思われる。



また、ナトリウム塩にみられた低温と高温の2段階に別れた現象は認められなかった⁴⁾。

3.3 粉末X線回析

表1は亜塩素酸リチウム一水和物の大気圧下および亜塩素酸リチウムの無水和物の減圧下 (約131Pa)での粉末法X線回析の結果である。示差熱分析の126℃のピーク後のX線回析図は無水和物の回析図と良く一

致した。このことから示差熱分析での126℃のピークは脱水反応に相当することが判る。

4. 結 論

亜塩素酸ナトリウム、硝酸鉛および炭酸リチウムから亜塩素酸リチウム一水和物を純度97.6%で合成し、これを用いて溶解度曲線を測定した。この結果より、一水和物より無水和物への転移温度は51℃と結論した。また、一水和物の準安定溶解度も得られた。

示差熱分析および上述の溶解度の検討から、亜塩素酸リチウム一水和物から無水和物への転移温度は51℃と結論した。亜塩素酸リチウム一水和物を一定速度で加熱すると、不安定な転移温度が68℃に現れ、その温度で安定な相は飽和溶液と無水和物に分かれる。

著者らは亜塩素酸リチウムの調製法と $\text{LiClO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 三成分相平衡状態図については前報³⁾で報告している。今回は亜塩素酸リチウムの溶解度、示差熱分析、粉末X線回析の結果について報告する。

文 献

- 1) Chem. Abstr. vol 149, (1955) 10783
- 2) Chem. Abstr. vol 153, (1959) 1974h
- 3) 浜野有弘, 松石康正, 中森一誠, 九州大学工学集報, 39, 87 (1966)
- 4) 中森一誠, 鹿川修一, 浜野有弘, 中村英嗣, 工業化学雑誌, 173, 1760 (1970)

Solubility and thermal properties of powdered lithium chlorite

by Arihiro HAMANO*, Mariko NAGAMASU*, Issei NAKAMORI*

Anhydrous lithium chlorite and its monohydrate were prepared, and solubility in water and its thermal properties were studied in this report.

From solubility curve, transition temperature of monohydrate to anhydrate is 51 °C and quasi-stable solubility curve of LiClO_2 was observed. Lithium chlorite solution was cooled to -70 °C, eutectic point was observed at -61 °C. DTA curve of lithium chlorite monohydrate has two endothermic and an exothermic.

Evaporation of water occurred at 126 °C and the following disproportionation at 207 °C



X-ray powder diffraction were also obtained with anhydrous lithium chlorite and its monohydrate of $\text{LiClO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and LiClO were obtained.

(*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan)