

## 酒石酸盐体系制备的 $\text{SbSbS}_4$ 及其润滑性能

杨喜云, 段习韬

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

**摘要:** 以硫化钠溶液与锑酸钠反应制备硫代锑酸钠, 采用盐酸溶解氧化锑得到三氯化锑溶液, 添加酒石酸钾钠防止三氯化锑水解。当酒石酸钾钠与  $\text{Sb}^{3+}$  摩尔比范围为 1.7~2.1、锑浓度低于 75.24 g/L 时, 三氯化锑溶液在酸性、中性及碱性条件下可稳定存在。然后, 将此稳定的三氯化锑溶液与硫代锑酸钠溶液直接合成硫代锑酸锑( $\text{SbSbS}_4$ ), 考察 pH 值、温度、反应时间与洗涤方式对产品锑含量和锑沉淀率的影响, 得到了锑含量(质量分数)为 65.38%, 硫含量为 34.26%, 形貌为无定形的硫代锑酸锑, 它可明显提高锂基润滑油的抗负荷能力。

**关键词:** 酒石酸钾钠; 硫代锑酸锑; 水解; 润滑添加剂

中图分类号: TQ13

文献标志码: A

## Synthesis of $\text{SbSbS}_4$ in tartrate solution and its lubrication performance

YANG Xi-yun, DUAN Xi-tao

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Sodium thioantimonate was prepared via sodium sulfide reacting with sodium antimonate, and antimony trichloride solution is obtained by hydrochloric acid leaching antimony oxide, then sodium potassium tartrate was added to prevent hydrolysis. The aqueous solution of antimony trichloride can be stable at acidic, neutral or basic conditions when the range of molar ratio of sodium potassium tartrate to  $\text{Sb}^{3+}$  is 1.7–2.1 and antimony concentration is less than 75.24 g/L. Finally, sodium thioantimonate solution was added into the stable antimony trichloride solution to synthesize antimony thioantimonate. The effects of pH value, temperature, reaction time and washing methods on the antimony mass fraction of the product and antimony recovery were investigated. Amorphous antimony thioantimonate containing 65.38% Sb (mass fraction) and 34.26% S, respectively is obtained, which can obviously improve the load capacity of lithium-based lubricant.

**Key words:** potassium sodium tartrate; antimony thioantimonate; hydrolysis; lubricant additive

硫代锑酸锑是一种红棕色无定形粉末, 易溶于碱, 不溶于有机溶剂和无机酸, 分子式为  $\text{SbSbS}_4$ , 理论锑含量为 65.55%。硫代锑酸锑具有优良的极压抗磨性能, 用于润滑油脂中可大幅提高油脂的承载负荷和抗磨损能力<sup>[1]</sup>, 而且与各种基础脂包括锂基脂、硅酮脂、粘土脂及负荷铝基脂等都具有良好的相容性, 对传统  $\text{MoS}_2$  难以润滑的铬工具钢和不锈钢都具有良好的润滑效果, 在船舶、重型机械和航空等<sup>[2]</sup>领域具有广泛

的应用前景。

制备硫代锑酸锑的主要方法是沉淀法, 即先合成碱金属或铵的硫代锑酸盐, 再与三价锑盐合成硫代锑酸锑。SOULEN<sup>[3]</sup>将  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  溶于 KOH 溶液中, 再将该混合液缓慢加入到  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液中, 搅拌反应一段时间, 用盐酸中和, 经水洗和乙醇洗涤得到橙红色  $\text{SbSbS}_4$ 。该方法的最大缺点是在盐酸中和的过程中  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  分解产生  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 并伴随着元素硫的生成,

造成产物中硫含量较高, 在使用过程中腐蚀被润滑材料, 需消耗大量乙醇洗涤硫, 产生 H<sub>2</sub>S 使生产条件恶化。鉴于此, KING 等<sup>[4]</sup>在有机溶剂(乙醇)中, 采用 SbX<sub>3</sub>(X 为 Cl 或者 F)与 Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> 溶液直接合成硫代铈酸铈, 减少了 H<sub>2</sub>S 和元素 S 的生成, 得到硫含量低于 1% 的硫代铈酸铈产品, 但使用大量有机溶剂, 带来了回收问题。HANKS 等<sup>[5]</sup>对 KING 的方法进行了改进, 利用稳定的氯化铈与 Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> 在酸性条件下反应, 不使用有机溶剂和氮气保护, 得到了硫含量小于 1% 的硫代铈酸铈, 产率达到 90%。杜新玲等<sup>[6-7]</sup>使用铈酸钠与硫化钠直接反应制备硫代铈酸钠, 然后将稳定的氯化铈和硫代铈酸钠溶液同时缓慢地加入到 HCl-NaCl-H<sub>2</sub>O 中反应制备硫代铈酸铈。这种方法没有解决硫代铈酸钠分解的问题, 造成产品含硫, 产率较低。

新工艺以酒石酸钾钠作为配体, 在溶液中与 Sb<sup>3+</sup> 离子发生配合反应, 获得了在中性及碱性条件下稳定的配合溶液, 再将硫代铈酸钠溶液直接加入到此溶液中, 在弱碱性条件下制备硫代铈酸铈。

## 1 实验

### 1.1 稳定三价铈溶液的制备

配制 HCl 浓度为 10.13 mol/L, NaCl 浓度为 5.30 mol/L 的溶液 1 000 mL, 由于氯离子浓度太高, 部分 NaCl 不溶解。称取 400 g 三氧化二铈并加入到溶液中, 搅拌溶解, 将溶液体积稀释至 1 600 mL, 用硫酸高铈溶液滴定, 铈浓度为 210 g/L。

为了提高 Sb<sup>3+</sup> 离子在中性和碱性溶液中的稳定性, 将溶解的酒石酸钾钠加入到酸性的氯化铈溶液中, 不断搅拌, 用 NaOH 固体调节溶液 pH 值为 6.5, 铈浓度为 60~75 g/L。

### 1.2 硫代铈酸钠的合成

配制硫化钠浓度为 3.57 mol/L 的溶液 1 000 mL, 加热到 90 °C, 加入 200 g 铈酸钠, 在 95 °C 下搅拌反应 3.5 h, 反应后趁热过滤, 滤液冷却结晶, 得到黄绿色的硫代铈酸钠晶体, 将硫代铈酸钠晶体溶解配制五价铈浓度为 70~90 g/L 的溶液。浸出反应方程式为



### 1.3 硫代铈酸铈的合成

将 100 mL 铈浓度为 72.07 g/L 的硫代铈酸钠溶液以 10.8 mL/min 的速度加入到 109 mL 铈浓度为 72.69 g/L 的三价铈溶液中并不断搅拌, 在反应过程中, 反

应体系 pH 值逐渐升高, 当反应溶液的 pH 值达到确定的值, 停止加入硫代铈酸钠溶液, 加入少量的盐酸调节 pH 值。反应完成后, 过滤, 洗涤测定滤液和洗水中的铈浓度, 计算铈的沉淀率。生成硫代铈酸铈的反应方程式为



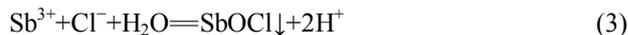
## 1.4 分析与检测

采用硫酸高铈滴定法测定产品及原料中铈含量, 用原子吸收测定产品钾和钠含量, 采用重量法分析样品硫含量, 产品的物相组成用 X 线衍射仪分析, 形貌用扫描电镜分析, 油膜强度在 MRS-10A 型四球机上按照 GB/T3142 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 三氯化铈溶液的稳定性

三氯化铈<sup>[8]</sup>溶液在中性和碱性体系中容易水解产生沉淀, 水解的反应方程式<sup>[9]</sup>为



从式(3)和(4)可看出, 三氯化铈发生水解时生成 SbOCl 沉淀, 溶液 pH 值降低。首先用 NaOH 调节三氯化铈溶液至不同的 pH 值, 放置一段时间后观察氯化铈溶液是否出现沉淀, 溶液 pH 值是否降低, 以 pH 值开始下降的点来表征溶液的稳定性。向三氯化铈溶液中加入酒石酸钾钠, 研究酒石酸钾钠与三氯化铈摩尔比(N)以及铈浓度对三氯化铈溶液稳定性的影响。当铈浓度为 37.62 g/L, 酒石酸钾钠与三氯化铈摩尔比对溶液稳定性影响如表 1 所列。

表 1 [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> 与 Sb<sup>3+</sup> 摩尔比对溶液水解 pH 值的影响

Table 1 Effect of molar ratio of [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> to Sb<sup>3+</sup> on pH value of hydrolysis

Molar ratio	pH value of hydrolysis
1.0	<0
1.3	6.8
1.5	10.69
1.7	>14
1.9	>14
2.0	>14
2.1	>14

从表1可以看出,当酒石酸钾钠与三氯化铋摩尔比为1.0,三氯化铋在pH值<0就开始水解,溶液极不稳定;当摩尔比增加到1.3,溶液从pH值6.8开始水解,说明溶液在酸性体系是稳定的;当摩尔比继续增加到1.5,溶液从pH值10.69开始水解,说明溶液在酸性、中性和弱碱性体系是稳定的;酒石酸钾钠与三氯化铋摩尔比在1.7~2.1范围内可获得在酸性、中性和碱性条件下都稳定的三价铋溶液。溶液中同时含有OH<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>和[C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>,它们都能与Sb<sup>3+</sup>离子形成配合物,配合物的种类与Cl<sup>-</sup>和[C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>浓度、溶液pH值合和温度有直接的关系。POKROVSKI等<sup>[10]</sup>和OELKES等<sup>[11]</sup>研究表明,在弱酸性的单一三氯化铋溶液中,主要存在有Sb(OH)<sub>3</sub>、Sb(OH)<sub>2</sub>Cl和[Sb(OH)<sub>3</sub>Cl]<sup>-</sup>3种铋配合物。TELLA等<sup>[12]</sup>利用XAFS(X-ray absorption fine structure spectroscopy)对Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>反应的溶液进行测定,结果表明,铋与酒石酸的配合物结构中Sb与C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>的摩尔比为2:2,是一种配位数为4的双核配合物,其结构式如图1(a)所示,而WIJERATNE等<sup>[13]</sup>的研究结果表明,就是酸根与Sb<sup>3+</sup>的络合物还有另外一种结构,如图1(b)所示。

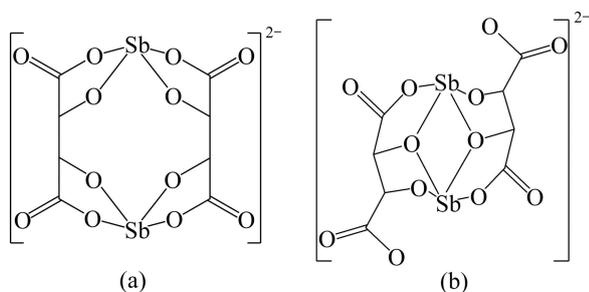


图1 [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>与Sb<sup>3+</sup>配合物的正常结构和反常结构  
Fig. 1 Normal(a) structure and abnormal(b) structure of complex of [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> with Sb<sup>3+</sup>

关于溶液中既含有Cl<sup>-</sup>,又含有[C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>时,Sb<sup>3+</sup>与它们形成配合物以何种形态存在,还没有相关报道,推测可能形成一种混合配体的配合物,有待进一步研究论证。

为了探索溶液中铋浓度对三氯化铋水解pH值的影响,在酒石酸钾钠与三氯化铋摩尔比为2.0、溶液温度为80℃条件下,向不同三氯化铋浓度的溶液中加入固体NaOH调节pH值,记录溶液开始水解的pH值,实验结果如表2所列。

从表2可以看出,当Sb<sup>3+</sup>浓度为37.62~75.24 g/L时,溶液稳定性好,在酸性、中性和碱性体系都不发生水解,可直接用于合成硫代铋酸铋。随着Sb<sup>3+</sup>浓度增加,溶液稳定性降低,水解pH值呈下降趋势。所以,当铋浓度小于89.23 g/L,酒石酸钾钠与三氯化铋

表2 Sb<sup>3+</sup>浓度对溶液水解pH值的影响

Table 2 Effect of Sb<sup>3+</sup> concentration on hydrolysis pH

$\rho(\text{Sb}^{3+})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Molar ratio	pH value of hydrolysis
37.62	2	>14
48.77	2	>14
57.26	2	>14
67.86	2	>14
75.24	2	>14
78.86	2	11.85
89.23	2	10.67

摩尔比为2.0,pH值不超过10.67,可以得到稳定的三氯化铋溶液。

配合物的生成过程可以表示为



从方程式(6)知道,在相同pH条件下,酒石酸钾钠浓度增加有利于反应式(6)向右进行,使反应方程(3)~(5)所示的反应过程不容易发生,最终能提高Sb<sup>3+</sup>溶液的稳定性。表1所列结果表明,要生成稳定的配合物,必须有一定的游离配体浓度,如果在相同的摩尔比条件下,总Sb<sup>3+</sup>浓度增加,则会使游离的Sb<sup>3+</sup>浓度增加,有利于(3)~(5)反应过程向右进行,促进Sb<sup>3+</sup>水解,所以Sb<sup>3+</sup>浓度较低的溶液稳定性更好。

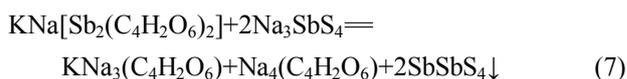
## 2.2 硫代铋酸铋的制备

在硫代铋酸铋的制备过程中,采用稳定的氯化铋溶液与硫代铋酸钠溶液反应合成硫代铋酸铋。硫代铋酸钠的溶液采用常规的硫化钠浸出铋酸钠<sup>[14-16]</sup>、通过结晶再溶解而制备,在此不再讨论,而主要讨论硫代铋酸铋制备过程中的主要影响因素。

### 2.2.1 pH值对铋沉淀率及产品铋含量的影响

在温度23℃,加料速度10.70 mL/min,搅拌速度250 r/min,三价铋浓度72.69 g/L,五价铋浓度72.07 g/L,搅拌时间20 min的条件下,考察了反应溶液pH值对铋沉淀率和产品铋含量的影响,其结果如图2所示。

从图2可以看出,当合成过程中溶液pH值为6.5~8.0,铋的沉淀率为97%,pH值超过8.0后,沉淀率逐渐降低,当pH值为11时,沉淀率只有65%。反应过程中,溶液的pH值逐渐增大,说明有碱性物质生成。根据所用的反应物质,合成硫代铋酸铋的实际过程中发生的反应如下:



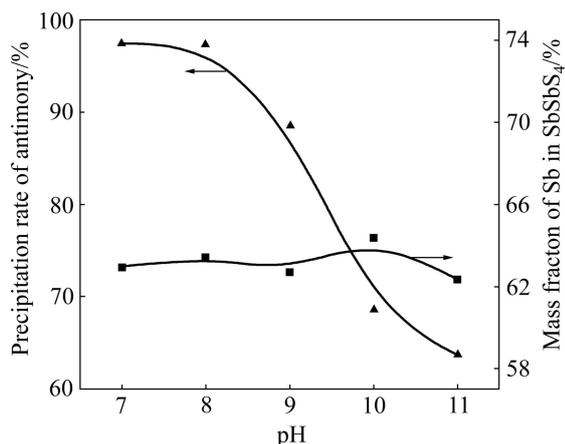
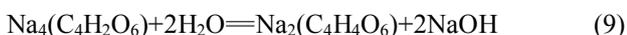
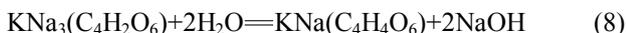


图 2 pH 值对锑沉淀率及 SbSbS<sub>4</sub> 中锑含量的影响  
 Fig. 2 Effect of pH on antimony precipitation rate and antimony content of SbSbS<sub>4</sub>



反应方程(8)和(9)是两种 [C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 发生反应的方式, 实验结果也表明, KNa<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) 和 Na<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) 在水溶液不能稳定存在, 最终都与水发生反应生成了酒石酸盐和碱金属氢氧化物。从 [C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 反应前后的不同结构分析认为, 反应的过程是每个水分子提供一个 H 原子给 [C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 离子, 生成酒石酸分子上中间两个碳原子上的羟基, 而水分子转变为氢氧根离子从而导致反应过程中 pH 逐渐升高。此外, 由于硫代锑酸锑易溶于碱性溶液, 溶液 pH 值越高, 越是有利于硫代锑酸锑溶解, 造成锑的沉淀率下降。

产品中锑含量基本保持在 62.5%~64.0%(质量分数), 与 pH 值没有明显的关系, 但锑含量比理论锑含量低。Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 中锑含量为 71.72%, 硫代锑酸锑中锑含量为 65.55%。如果存在三硫化二锑, 最终产品中锑含量大于 65.54%, 且实验过程中没有硫化氢气体生成, 说明硫代锑酸钠没有发生分解。实验结果说明合成硫代锑酸锑的 pH 值应控制在 6.5~8.0 之间, 低于此范围, 硫代锑酸钠分解生成单质硫, 产物中杂质含量增加, 不利于提高硫代锑酸锑的润滑性能; pH 值高于 8.0, 则硫代锑酸锑的产率下降, 不利于反应物料的有效利用。

2.2.2 温度对锑沉淀率及产品锑含量的影响

控制溶液的 pH 值为 7.3, 加料速度 10.7 mL/min, 搅拌速度 250 r/min, 搅拌时间 20 min, 三价锑浓度 72.69 g/L, 五价锑浓度 72.07 g/L 的条件下, 考察了反应温度对锑沉淀率和产品锑含量的影响, 其结果如图 3 所示。

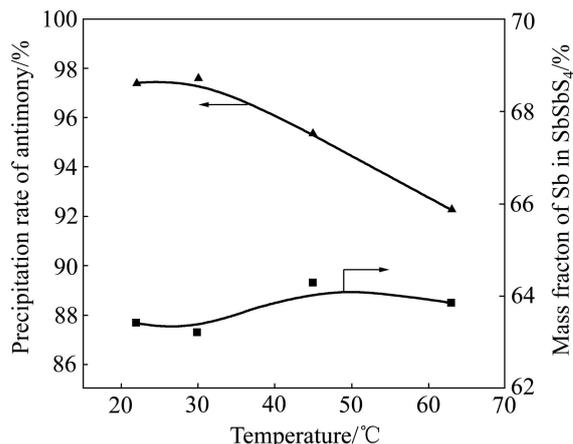


图 3 温度对锑沉淀率及 SbSbS<sub>4</sub> 中锑含量的影响  
 Fig. 3 Effect of temperature on antimony precipitation rate and antimony content of SbSbS<sub>4</sub>

从图 3 可以看出, 随着温度的升高, 锑沉淀率下降, 产品中锑含量稍微增加。分析认为, 由于多数物质的溶解度都是随着溶剂温度的提高而增加, 合成硫代锑酸锑的水溶液呈弱碱性, 硫代锑酸锑可能也具有这一性质, 所以导致锑沉淀率下降, 但从图 3 可看出, 温度从 23 °C 上升到 65 °C 左右, 锑沉淀率约降低 4%。同样地, 随反应体系温度的升高, 产品中其他杂质的溶解度也增加, 所以产物的锑含量随温度提高而有所增加, 但效果并不明显。

2.2.3 锑浓度对沉淀率及产品锑含量的影响

在 pH 为 7.3, 温度为 27 °C, 加料速度为 10.7 mL/min, 搅拌速度为 250 r/min, 硫代锑酸钠溶液与三价锑溶液锑浓度相同时, 考察锑浓度对锑沉淀率和产品锑含量的影响, 结果如图 4 所示。

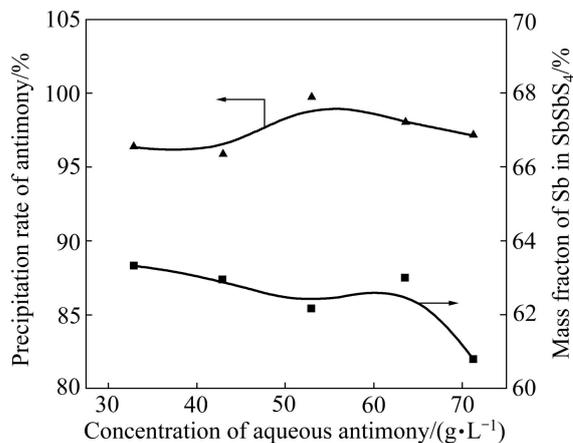


图 4 锑浓度对锑沉淀率及 SbSbS<sub>4</sub> 中锑含量的影响  
 Fig. 4 Effect of Sb concentration on antimony precipitation rate and antimony content of SbSbS<sub>4</sub>

反应物锑浓度从 33 g/L 增加到 73 g/L, 锑的沉淀率变化基本保持在 97% 且稍有增加, 而产物锑含量在反应物浓度增加过程中缓慢下降。由于反应(7)的反应速度很快, 硫代锑酸钠瞬间就可以生成, 提高反应料液中锑浓度, 相同时间内产生更多的固体产物, 沉淀过程中有机配体包裹在产物中, 从而使锑含量下降。在反应溶液体积相同而锑浓度不同的条件下, 锑的沉淀率( $\varepsilon_{\text{Sb}}$ )可以根据式(10)来计算:

$$\varepsilon_{\text{Sb}} = \left( 1 - \frac{2\rho_{\text{Sb}}^{\text{e}}}{\rho_{\text{Sb}}^{\text{r}}} \right) \times 100\% \quad (10)$$

式中:  $\rho_{\text{Sb}}^{\text{e}}$  和  $\rho_{\text{Sb}}^{\text{r}}$  分别表示反应后溶液中锑的平衡浓度和三价锑或者硫代锑酸钠溶液中的锑浓度。从式(10)可知, 由于不同原料浓度条件下的反应后平衡浓度  $\rho_{\text{Sb}}^{\text{e}}$  相同, 所以锑的沉淀率回随着反应物浓度的增加而提高; 另一方面, 由于  $\rho_{\text{Sb}}^{\text{e}}$  很小, 所以锑的沉淀率随反应物浓度变化并不大。

#### 2.2.4 洗涤方式对产品锑含量的影响

以上条件实验的结果说明在常温, pH 为 6.5~8.0, 搅拌反应 20 min, 锑的沉淀率可达到 97%, 但所得产品的锑含量远低于其理论含量, 反应条件对锑含量没有明显影响, 在洗涤的过程发现, 洗涤次数增加, 洗水 pH 值不断升高, 洗水颜色逐渐变成黄色, 说明沉淀物中有些夹杂物溶解进入洗水, 发生了水解, 为了确定夹杂物, 将洗水用 ICP-AES 进行分析, 主要的杂质元素列于表 3。

表 3 洗水中的主要杂质元素浓度

Table 3 Concentration of main impurity elements in washing water

Element	Concentration/(mg·L <sup>-1</sup> )
Sb	1.5
S	1.6
Na	22.7
K	46.3
Si	0.3
Ca	0.6
P	0.1
Pb	0.1

从表 3 可以看出, 洗水中含有锑、硫、钾和钠, 硫与锑的摩尔比为 4.06, 与硫代锑酸钠中硫与锑的比值接近, 说明加入的硫代锑酸钠没有完全参加反应, 还有一部分随沉淀物夹杂, 在清洗的过程中发现, 硫代锑酸钠很难洗涤干净, 即使 4 次水洗, 产品锑含量仍只有 64.5%。

为了提高产品锑含量, 考察了用水洗涤两次后, 再用不同 pH 值的稀盐酸洗涤, 然后用水漂洗至中性, 所得产品锑含量见表 4。

表 4 水洗 pH 值对产品锑含量的影响

Table 4 Effect of washing pH on antimony content of SbSbS<sub>4</sub>

pH value	Mass fraction of Sb/%
2.0	66.47
2.5	65.93
3.0	65.38
4.0	64.58
5.0	62.50

从表 4 可以看出, 随着酸洗 pH 值增加, 产品锑含量减少。酸洗 pH 低, 会导致硫代锑酸钠分解, Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> 与酸反应的方程式如下:



反应方程式(11)所生成的固体产物为硫代锑酸锑和单质硫, 混合物中锑的质量分数与 Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 中的相同, 都是 60.35%。而固体硫代锑酸钠的分子式为 Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>·9H<sub>2</sub>O, 锑的质量分数为 25.33%, 所以用酸溶液洗涤会使产品锑含量升高; 酸洗 pH 值高, 硫代锑酸钠分解不完全, 夹杂在产物中, 导致锑含量低; 当酸洗 pH 值为 3.0, 产品中锑含量为 65.4%, 纯度较高。

根据以上实验结果, 确定最佳合成条件为 pH 为 6.5~8.0, 硫代锑酸钠和络合锑溶液浓度为 65 g/L, 可再常温下制备。据此实验条件对制备的硫代锑酸锑产品进行了硫、锑、碳、钾和钠分析, 结果见表 5。产品的锑含量为 65.38%, 硫含量为 34.26%, 还含有少量的 C、K 和 Na, 这些元素由酒石酸钾钠引入。

表 5 硫代锑酸锑的分析结果

Table 5 Analysis result of antimony thioantimonate

Element	Mass fraction/%
Sb	65.38
S	34.26
C	0.09
K	0.09
Na	0.05

#### 2.3 产品形貌、XRD 及油膜强度测试

对所制备的产品进行 XRD 和 SEM 分析, 其结果如图 5 和 6 所示。

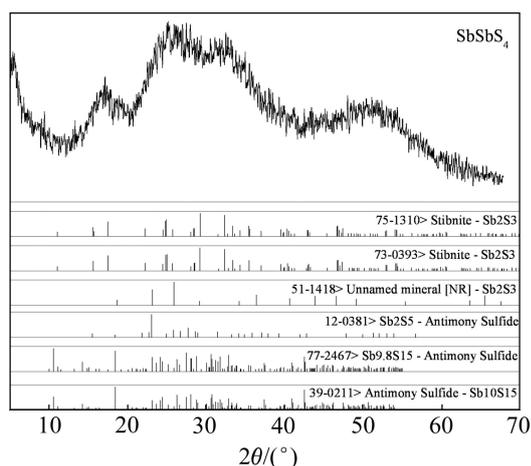


图 5 合成产物的 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattern of prepared products

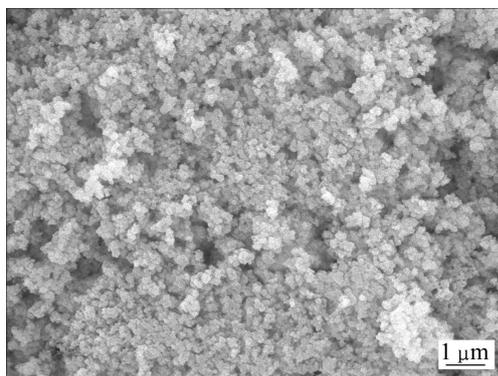
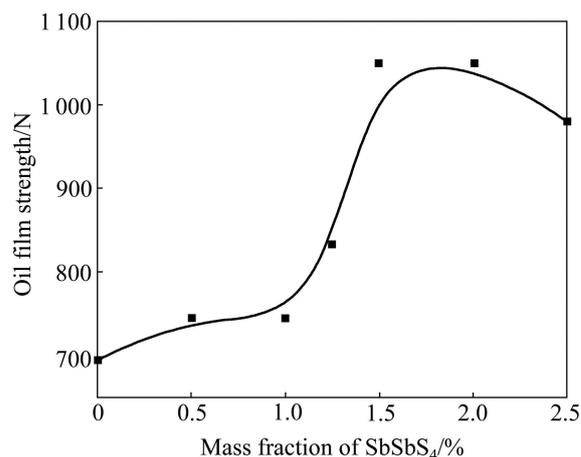


图 6 合成产物的颗粒形貌

Fig. 6 Particle morphology of prepared products

从图 5 可以看出, 产物没有尖锐的衍射峰, 显示出一种起伏的形状, 表明此物质没有规则的晶体结构, 而是无定形态的。该化合物的强衍射峰主要分布在  $2\theta$  为  $5^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $25^\circ$ 、 $32^\circ$ 、 $53^\circ$  这 5 个位置;  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  只在  $23^\circ$  附近有一个强衍射峰, 其他位置却没有; 3 种不同晶型的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  强衍射峰由  $17^\circ$ 、 $24^\circ$ 、 $29^\circ$ 、 $32^\circ$  和  $24^\circ$ 、 $26^\circ$  两种分布位置;  $\text{Sb}_{9.8}\text{S}_{15}$  和  $\text{Sb}_{10}\text{S}_{15}$  只在  $10^\circ$  和  $18^\circ$  两个位置出现强衍射峰。所以从衍射峰的分布位置分析, 此化合物并不是这几种锑硫化物的混合物, 而是一种新物质。由于没有硫代锑酸锑的标准谱图, 依据化学分析, 锑含量为 65.38%, 硫含量为 34.26%, 与硫代锑酸锑的组成符合, 也与文献[1-7]的报道一致。图 6 所示为合成产物的颗粒形貌。图 6 表明, 产物为无定形颗粒, 部分粒子发生团聚。

将硫代锑酸锑粉末加入到 0 号通用锂基脂中进行润滑性能的测试。实验结果如图 7 所示, 当  $\text{SbSbS}_4$  的含量低于 2%, 油膜强度<sup>[17-18]</sup>随硫代锑酸锑含量的增加而增加, 说明硫代锑酸锑能有效提高油脂的抗负

图 7  $\text{SbSbS}_4$  含量对油膜强度的影响Fig. 7 Effect of  $\text{SbSbS}_4$  content on oil film strength

荷能力, 其润滑机理除了通常在相互摩擦的表面形成转移膜之外, 硫代锑酸锑在部件高速运动的过程中分解产生硫, 并与摩擦表面形成多晶的  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  膜, 从而提高了部件的抗磨性能。当  $\text{SbSbS}_4$  的含量超过 2% 后, 油膜强度下降, 这一现象的可能原因是  $\text{SbSbS}_4$  粉末含有少量团聚颗粒, 在油脂中没有分散均匀而影响油膜强度。硫代锑酸锑除了对锂基脂有很好的润滑性能, 据朱才录<sup>[19]</sup>的报道, 硫代锑酸锑对硅酮脂、粘土脂等也有很好的润滑性能, 当添加量为 5% 时, 可明显提高油脂的烧结负荷。

### 3 结论

1) 在三氯化锑溶液中添加酒石酸钾钠, 控制酒石酸钾钠与  $\text{Sb}^{3+}$  摩尔比范围为 1.7~2.1, 锑浓度为 75.24 g/L, 可以得到在酸性、中性和碱性体系稳定存在的三氯化锑溶液。

2) pH 是影响锑的沉淀率的主要因素, pH 控制在 6.5~8.0 范围内, 锑沉淀率可达到 97% 左右, 温度升高, 锑沉淀率有少许下降, 而反应物浓度对锑沉淀率的影响不明显。

3) 洗涤方式对硫代锑酸锑产品锑含量影响最大, 要得到高纯的硫代锑酸锑产品必须进行多次洗涤, 以便将夹杂的有机配体、钾、钠, 尤其是氯离子等洗去。否则在使用过程中, 氯离子将严重腐蚀金属部件。

4) 硫代锑酸锑明显提高锂基润滑油脂的负荷能力, 随硫代锑酸锑用量的增加, 油膜强度增大, 当含量超过 2% 以后则开始下降。

## REFERENCES

- [1] 姚俊兵. 锑化合物—优秀的润滑油脂添加剂[J]. 润滑油, 2006, 21(4): 29-33.  
YAO Jun-bing. The application of antimony — Containing additives in lubricating oil and grease[J]. Lubricating Oil, 2006, 21(4): 29-33.
- [2] 谢凤, 郑发正. 极压抗磨剂在航空涡轮润滑油中的应用与发展[J]. 润滑油, 2003, 18(4): 36-38.  
XIE Feng, ZHENG Fa-zheng. The application and development of the EP/AW additive in aviation turbine oil[J]. Lubricating Oil, 2003, 18(4): 36-38.
- [3] SOULEN J R. Complex antimony sulfides as lubricant additives: US 3965016[P]. 1976-06-22.
- [4] KING J P, LINDAHL C B. Antimony thioantimonate and intermediate preparation for lubricant additive: US 4675168[P]. 1987-06-23.
- [5] HANKS W V. Antimony thioantimonate lubricant additive and preparation: EP 290478A1[P]. 1988-06-16.
- [6] 杜新玲, 杨天足, 张杜超. 锑酸钠合成硫代锑酸钠的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(1): 35-36.  
DU Xin-ling, YANG Tian-zu, ZHANG Du-chao. Study on preparation process of sodium sulfantimonate by sodium antimonite[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40(1): 35-36.
- [7] 杜新玲. 合成硫代锑酸钠的工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(1): 27-29.  
DU Xin-ling. Study on preparation of antimony thioantimonate[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2012, 28(1): 27-29.
- [8] 郑国渠, 黄荣斌, 潘勇, 郑遗凡. 含氟三氯化锑溶液中和水解产物的物相[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(8): 1278-1282.  
ZHENG Guo-qu, HUANG Rong-bin, PAN Yong, ZHENG Yi-fan. Phases of antimony trichloride solution containing fluorine neutralization-hydrolysis products[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(8): 1278-1282.
- [9] 杜新玲.  $Sb^{3+}$ - $Cl^-$ - $H_2O$  体系中氯化锑水解平衡的研究[J]. 中国有色冶金, 2012(5): 75-79.  
DU Xin-ling. Research on the hydrolysis equilibrium of antimony trichloride in the  $Sb^{3+}$ - $Cl^-$ - $H_2O$  system[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012(5): 75-79.
- [10] POKROVSKI G S, BORISOVA A Y, ROUX J, HAZEMANN J L, PETDANG A, TELLA M, TESTEMALE D. Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: A combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(16): 4196-4214.
- [11] OELKERS E H, SHERMAN D M, RAGNARSDOTTIR K V, COLLINS C. An EXAFS spectroscopic study of aqueous antimony(III)-chloride complexation at temperatures from 25 to 250 °C[J]. Chemical Geology, 1998, 151(14): 21-27.
- [12] TELLA M, POKROVSKI G S. Antimony(III) complexing with O-bearing organic ligands in aqueous solution: An X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(2): 268-290.
- [13] WIJERATNE A B, GRACIA J, YANG S H, KROLL P, ARMSTRONG D W, SCHUG K A. New structural insight for antimony(III)-tartrate[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2010, 13(12): 1504-1508.
- [14] 杜燕军, 申小清, 李中军. 氧化回流法制备锑酸钠工艺研究[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2000, 28(1): 47-49.  
DU Yan-jun, SHEN Xiao-qing, LI Zhong-jun. Process research of preparing sodium pyroantimonate by oxidative reflux method[J]. Journal of Henan Normal University: Natural Science, 2000, 28(1): 47-49.
- [15] 陈白珍, 王中溪, 周竹生, 胡干武, 仇勇海. 二次砷碱渣清洁化生产技术工业试验[J]. 矿冶工程, 2007, 27(2): 47-49.  
CHEN Bai-zhen, WANG Zhong-xi, ZHOU Zhu-sheng, HU Gan-wu, QU Yong-hai. Commercial test of cleanly production technology of second arsenic-alkali residue[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2007, 27(2): 47-49.
- [16] 廖亚龙, 刘中华. 辉锑矿氯化浸出制取焦锑酸钠的工艺研究[J]. 有色金属, 2007, 59(2): 46-49.  
LIAO Ya-long, LIU Zhong-hua. Investigation on technology of sodium antimonate synthesis from antimony concentrate by chloridizing leaching process[J]. Nonferrous Metals, 2007, 59(2): 46-49.
- [17] 俸颢, 毛大恒, 刘巧红, 石琛. 极压抗磨添加剂对高温复合锂基润滑脂性能影响的研究[J]. 河北化工, 2006, 29(3): 3-5.  
FENG Hao, MAO Da-heng, LIU Qiao-hong, SHI Chen. Effect of extreme pressure-antiwear additives on performances of high-temperature lithium complex grease[J]. Hebei Chemical Industry, 2006, 29(3): 3-5.
- [18] 瞿志豪, 孙伟杰, 张杏耀, 魏立群. 增强油膜强度的方法与实验研究[J]. 机械设计与研究, 2008, 24(2): 78-81.  
QU Zhi-hao, SUN Wei-jie, ZHANG Xing-yao, WEI Li-qun. The method and experiment research for strengthening intensity of lubricant film[J]. Machine Design and Research, 2008, 24(2): 78-81.
- [19] 朱才录. 极压和抗磨性良好的润滑脂添加剂—固体硫代锑酸锑( $SbSbS_4$ ) [J]. 固体润滑, 1985(4): 235-240.  
ZHU Cai-lu. A extreme pressure and anti-wear grease additive-solid antimony sulfantimonate( $SbSbS_4$ ) [J]. Journal of Solid Lubrication, 1985(4): 235-240.

(编辑 龙怀中)