

文章编号: 1004-0609(2006)09-1628-06

五氯化锑的水解过程^①

郑国渠¹, 支 波¹, 陈进中²

(1. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究五氯化锑及其盐酸溶液的水解过程。结果表明: 锑的水解率随加水量的增加而升高; 陈化时间增加, 其水解率提高。X 射线衍射和扫描电镜能谱分析表明: 五氯化锑及其盐酸溶液的初始水解产物不是 SbO_2Cl , 而是一种非晶态锑氧化物; 随着水解母液酸度的降低, 五氯化锑溶液水解产物陈化五天后的晶型由非晶态向晶态变化; 五氯化锑溶液水解产物经无水乙醇洗涤后水解产物仍为非晶态, 而经蒸馏水洗涤虽主要为非晶态, 但有少部分结晶的 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体存在。

关键词: 五氯化锑; 五氧化二锑; 水解; 晶型

中图分类号: TF 123

文献标识码: A

Hydrolysis of antimony pentachloride

ZHENG Guo-qu¹, ZHI Bo¹, CHEN Jir-zhong²

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The hydrolysis process of antimony pentachloride and its hydrochloric acid solution was studied. The results indicate that the hydrolysis rate of antimony increases with increasing the addition of water and the aging time. The analysis of X-ray diffraction and scanning electron microscope energy dispersion spectra show that the primary hydrolysis products of antimony pentachloride and its hydrochloric acid solution are amorphous antimony oxide rather than SbO_2Cl . With decreasing acid concentration in the mother liquid, the hydrolysis products of antimony pentachloride transforms from amorphous to crystalline after aging of 5 d. The hydrolysis product washed by ethanol is amorphous, while the product washed by distilled water is amorphous containing a little $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystalline.

Key words: antimony pentachloride; antimony pentoxide; hydrolysis; crystalline

三氯化锑的水解过程^[1-7]已有广泛深入的研究, 而对五氯化锑水解过程的研究较少, 而且对其水解过程的机理及水解产物的晶型没有统一的认识。Abe 和 Ito^[8-10]在采用五氯化锑的水解产物作为无机离子交换材料的研究中认为五氯化锑水解产物的交换选择性受制备条件影响较大。孙兆祥和李玉红^[11]的研究也证实相同的制备方法由于条件的掌握与操作的差异最终导致产品的交换性能不同, 由

此可以说明五氯化锑水解过程的复杂性, 水解条件的不同对水解产物的组织结构产生较大的影响。

梁永棠等^[12]认为 SbCl_5 溶液在水解过程中首先生成氯化氧锑 (SbO_2Cl) 沉淀, 随着加水量的增加生成的 SbO_2Cl 将进一步水解形成 H_3SbO_4 , 进而形成 HSbO_3 。康思琦^[13]认为含一定量杂质的 SbCl_5 溶液其水解后产物的水合程度不尽相同, 水解沉淀产物有呈冻浆状, 也有呈细砂状。Abe 和 Ito^[8, 9]研

① 收稿日期: 2005-12-22; 修订日期: 2006-05-28

通讯作者: 郑国渠, 教授; 电话: 0571-88320429; E-mail: zhenggq@zjut.edu.cn

究五氯化锑水解时, 认为纯 SbCl_5 水解时直接生成非晶态水解产物, 非晶态水解产物在母液中随沉化时间的增加, 逐渐由非晶态向晶态转变, 而且所得到的水解产物的结晶水个数也随沉化时间而发生变化, 同时也研究了在不同盐酸浓度 (0.25 和 1.0 mol/L) 的母液中陈化, 所得到的水解产物也不同。Koivula 等^[14] 认为纯五氯化锑在水解母液 $\text{pH} = 2$ 时水解产物为烧绿石结构的五氧化二锑。这些研究对理解五氯化锑水解过程有一定的帮助, 但对五氯化锑水解过程的基本规律未见文献报道。

本文作者研究了加水量对五氯化锑及其盐酸溶液水解率的影响, 对五氯化锑及其盐酸溶液初始水解产物的晶型进行表征, 同时还研究了水解母液的 pH 值、水解产物洗涤条件对水解产物晶型的影响, 以期对五氯化锑水解过程的基本规律有一初步的认识。

1 实验

实验所采用的五氯化锑系将分析纯的三氯化锑再蒸馏获得白色的三氯化锑, 加热熔化后通入氯气氧化制备而得。

SbCl_5 直接水解是将不同量的蒸馏水直接加入 10 mL 纯 SbCl_5 中进行水解。

SbCl_5 的盐酸溶液水解是将 5 mL 纯 SbCl_5 与 5 mL 的 6 mol/L 盐酸配制成 SbCl_5 盐酸溶液, 再将不同量的蒸馏水加入该溶液中进行水解。

水解过程在常温条件下进行, 同时采用磁力搅拌器进行适当搅拌, 借助滴液管缓慢滴加蒸馏水到被水解的溶液中, 蒸馏水滴加完后再搅拌 30 min, 使得反应充分进行, 再过滤, 用无水乙醇洗涤 4 次, 以去除沉淀吸附的杂质。

将一定量蒸馏水加入到被水解溶液中, 溶液出现浑浊时即开始发生水解, 控制搅拌时间 30 min, 采用高速离心分离, 用无水乙醇洗涤即得初始水解产物。

水解母液的酸度根据五氯化锑水解所生成的盐酸量和加水量以及水解前添加于五氯化锑溶液中的盐酸量加以控制。

水解母液中五价锑含量采用碘量法分析。水解产物采用 Thermo ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪进行物相分析, XRD 测试采用 X 射线衍射仪, 射线源 $\text{Cu K}\alpha$, 管电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。采用 Thermo Noran Vantage EST 能谱

仪测定水解产物元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 五氯化锑水解

2.1.1 加水量对五氯化锑水解率的影响

图 1 所示为蒸馏水的加入量与五氯化锑水解率之间的关系曲线。从图 1 可以看出, 10 mL 的五氯化锑溶液中加入 59 mL 的蒸馏水, 其水解率为 0。从实验过程的现象来看, 10 mL 的五氯化锑中加入 59 mL 的蒸馏水后混合的溶液清澈透明, 当蒸馏水加入量为 60 mL 时该溶液出现浑浊, 即开始发生水解。也就是说, 当蒸馏水加入量为五氯化锑体积的 6 倍时五氯化锑开始发生水解。此时蒸馏水的加入量稍微增加其水解率即急剧上升, 当蒸馏水加入量为 65 mL 时其水解率即为 87.67%, 之后随着蒸馏水的加入量增加其水解率变化较缓慢, 当蒸馏水加入量为 150 mL 时其水解率为 97.66%, 这可能是蒸馏水的加入量在 80 到 150 mL 的范围内, 水解母液的 pH 值随蒸馏水加入量的变化影响较小所致。

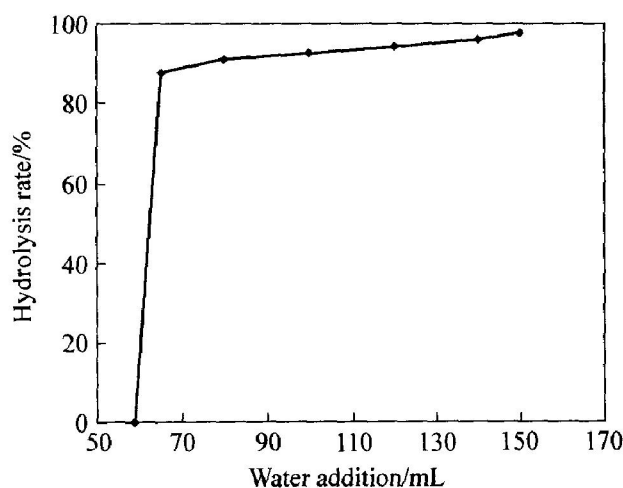


图 1 五氯化锑水解率与蒸馏水加入量之间的关系
Fig. 1 Relationship between hydrolysis rate of antimony pentachloride and water addition

2.1.2 五氯化锑初始水解产物物相

图 2 所示为 SbCl_5 直接加水水解的初始水解产物 X 射线衍射谱。从图 2 可知, SbCl_5 直接加水水解的初始水解产物呈非晶态。图 3 所示为 SbCl_5 直接加水水解的初始水解产物的能谱分析图。从图 3 可以知道, SbCl_5 直接加水水解的初始水解产物中含有 80.23% Sb、15.14% O 及含 4.36% Cl, 按照这一元素含量比值计算可知, SbCl_5 直接加水水解的

初始水解产物主要物种不可能是 SbO_2Cl 。氯元素可能是以吸附的形态存在于初始水解产物中, 这是由于 SbCl_5 直接加水水解的初始水解产物固液分离比较困难, 以高速离心分离致使初始水解产物中以吸附形态存在的氯含量较高。可以说明五氯化锑水解过程没有生成稳定的氯化氧锑(SbO_2Cl) 沉淀, 而是一种非晶态锑氧化合物。这与三氯化锑水解过程不同, 三氯化锑水解过程首先生成 SbOCl 晶体, 进而随着水解 pH 值的升高脱氯形成三氧化二锑^[1, 2]。

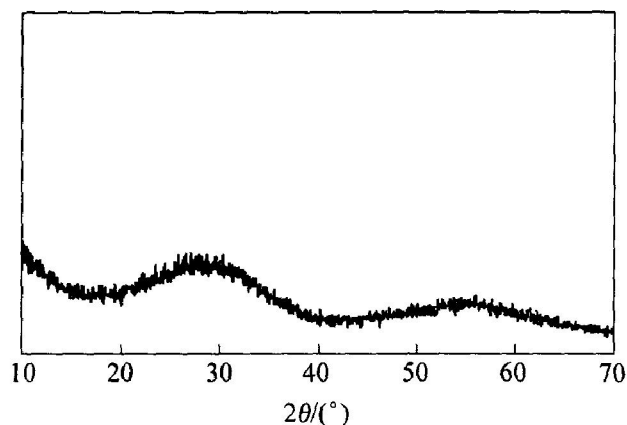


图 2 SbCl_5 直接加水水解初始水解产物的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of original hydrolysis product of antimony pentachloride

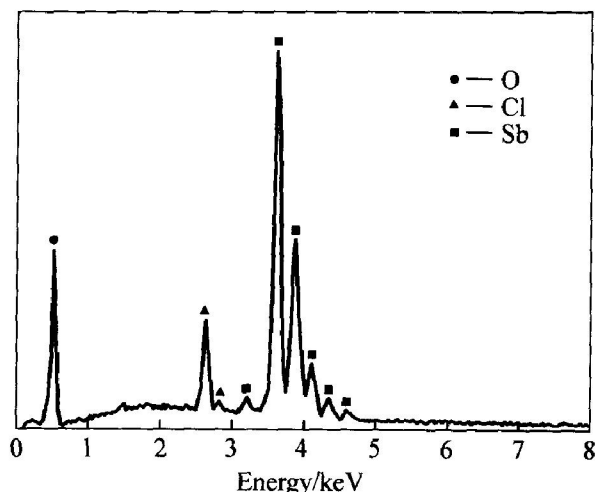


图 3 SbCl_5 直接加水水解初始水解产物的能谱图

Fig. 3 EDS spectrum of original hydrolysis product of antimony pentachloride

2.2 五氯化锑盐酸溶液的水解

2.2.1 加水量对五氯化锑盐酸溶液水解率的影响

图 4 所示为蒸馏水加入量与五氯化锑盐酸溶液的水解率之间的关系曲线。曲线(a)为蒸馏水滴加完后再控制搅拌时间 30 min, 立即过滤得到蒸馏

水加入量与五氯化锑盐酸溶液的水解率之间的关系曲线。从曲线(a)可以看出, 五氯化锑盐酸溶液中加入 59 mL 的蒸馏水, 其水解率为 0; 而当蒸馏水加入量为 60 mL 时该溶液立即发生水解, 此时其水解率为 34.7%; 蒸馏水加入量在 60 到 130 mL 的范围内, 随着蒸馏水的加入量增加其水解率变化较快, 水解率从 34.7% 上升到 77.8%; 而当蒸馏水加入量超过 130 mL 后, 随着蒸馏水的加入量增加其水解率变化不大。从实验过程现象来看, 五氯化锑盐酸溶液中蒸馏水加入量从 60 mL 到 190 mL 进行水解, 过滤后的水解母液均为浑浊不清, 这可能是由于在这一蒸馏水的加入量范围内, 水解过程并不彻底, 还处于动态水解平衡过程。

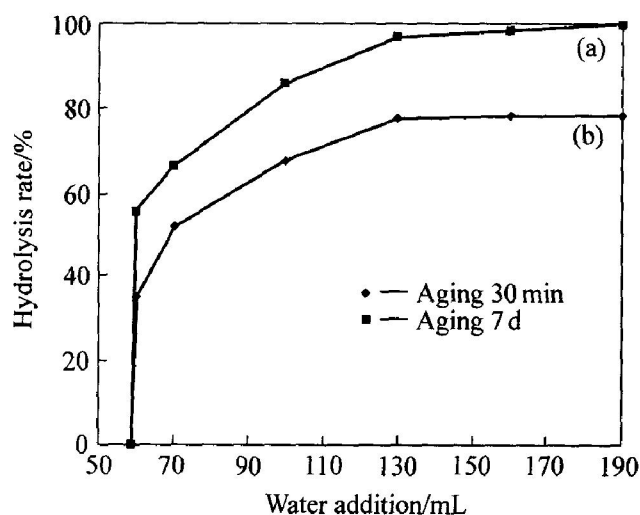


图 4 蒸馏水加入量与五氯化锑盐酸溶液的水解率之间的关系图

Fig. 4 Relationship between water content and hydrolysis rate of antimony pentachloride containing hydrochloric acid

图 4 中曲线(b)为蒸馏水滴加完毕后控制搅拌时间 30 min, 再陈化 7 d 后过滤而得的蒸馏水加入量与五氯化锑盐酸溶液的水解率之间的关系曲线。从曲线(b)可以看出, 五氯化锑盐酸溶液中加入 60 mL 的蒸馏水, 其水解率 55.59%, 比未陈化的水解率增加 20.89%; 同样地, 蒸馏水加入量在 60 到 130 mL 的范围内, 随着蒸馏水的加入量增加其水解率变化较快, 水解率从 55.59% 上升到 97.55%; 而当蒸馏水加入量大于 130 mL 后, 随着蒸馏水的加入量增加其水解率变化较小, 当蒸馏水加入量为 190 mL 时, 其水解率为 99.90%, 水解过程较完全。

2.2.2 五氯化锑盐酸溶液初始水解产物物相

图 5 所示为 SbCl_5 盐酸溶液加水水解的初始水

解产物 X 射线衍射谱。从图 5 可知, SbCl_5 盐酸溶液加水水解的初始水解产物呈非晶态。图 6 所示为 SbCl_5 盐酸溶液加水水解的初始水解产物的能谱图。从图 6 可以知道, SbCl_5 盐酸溶液加水水解的初始水解产物中含有 83.97% Sb、14.97% O 及含 1.06% Cl, 按照这一元素含量比值, 同样地, SbCl_5 直接加水水解的初始水解产物主要物种也不可能是 SbO_2Cl , 氯元素可能是以吸附的形态存在于初始水解产物中。也就是说, 五氯化锑溶液中添加盐酸以增加氯锑比, 其水解产物仍然是非晶态锑氧化合物, 而不是 SbO_2Cl 。

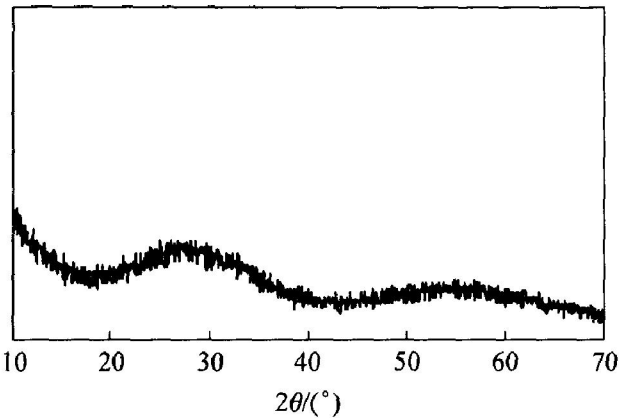


图 5 SbCl_5 盐酸溶液直接加水水解的初始水解产物 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD pattern of original hydrolysis product antimony pentachloride solution containing hydrochloric acid

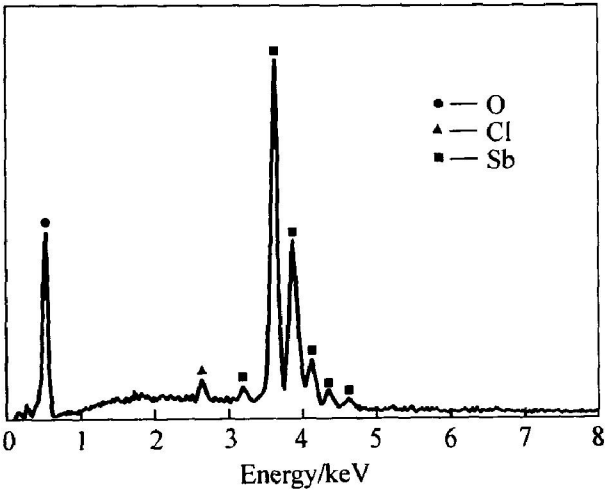


图 6 SbCl_5 盐酸溶液直接加水水解的初始水解产物的能谱图

Fig. 6 EDS spectrum of original hydrolysis product antimony pentachloride solution containing hydrochloric acid

2.3 不同水解母液酸度对五氯化锑水解产物陈化后晶型的影响

图 7 所示为不同水解母液酸度条件下五氯化锑水解产物陈化 5 d 后的 X 射线衍射谱。从图 7 可以看出, 在水解母液酸度大于 2.5 mol/L 时, 水解产物为非晶态; 当水解母液酸度为 2 mol/L 时水解产物主要为非晶态, 但有少部分结晶的 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体; 当水解母液酸度为 1 mol/L 时, 水解产物为结晶度较好的 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体。这一结果与 Abe^[8] 所得的结论相吻合。Abe 等研究了五氯化锑水解产物在低酸度水解母液(0.25 和 1 mol/L)中晶型的变化情况, 认为水解产物随着陈化时间的延长逐渐由非晶态向晶态转变, 陈化 5 d 后水解产物为结晶度较好的 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体。因此可以认为, 随着水解母液酸度的降低, 陈化 5 d 后水解产物的晶型由非晶态向晶态变化。

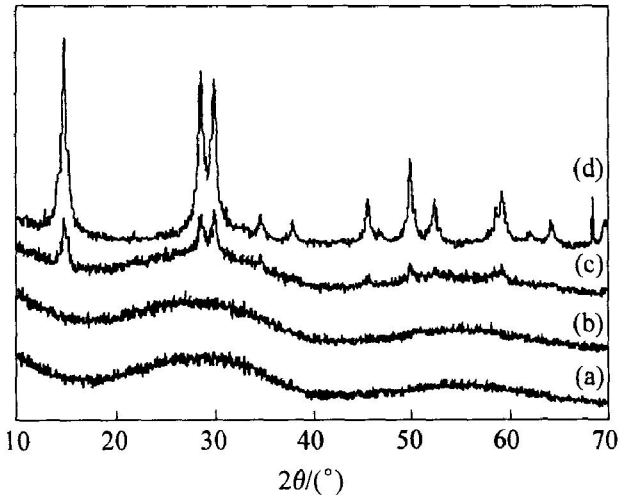


图 7 陈化 5 d 后不同水解母液酸度条件下五氯化锑水解产物的 X 射线衍射谱

Fig. 7 XRD patterns of hydrolysis products of antimony pentachloride in different mother liquid aged for 5 d
(a) —3 mol/L; (b) —2.5 mol/L;
(c) —2 mol/L; (d) —1 mol/L

2.4 洗涤对五氯化锑溶液水解产物晶型的影响

图 8 所示为五氯化锑溶液加水水解产物经无水乙醇洗涤和经蒸馏水洗涤的 X 射线衍射谱。从图 8 可以看出, 五氯化锑溶液加水水解产物经乙醇洗涤后仍为非晶态, 而水解产物经蒸馏水洗涤后主要为非晶态, 但有少部分结晶的 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体。这可能是由于乙醇在洗涤时不仅可以去除物理吸附水, 而且也有可能取代非晶态产物中的一些配位水

及其结构中的架桥羟基以形成自由水^[15], 这样的水解产物经低温干燥后仍保持为非晶态。而经蒸馏水洗涤后水解产物内有大量的吸附水存在, 在低温干燥时犹如在蒸馏水中陈化一样, 致使有少部分结晶的 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体出现。

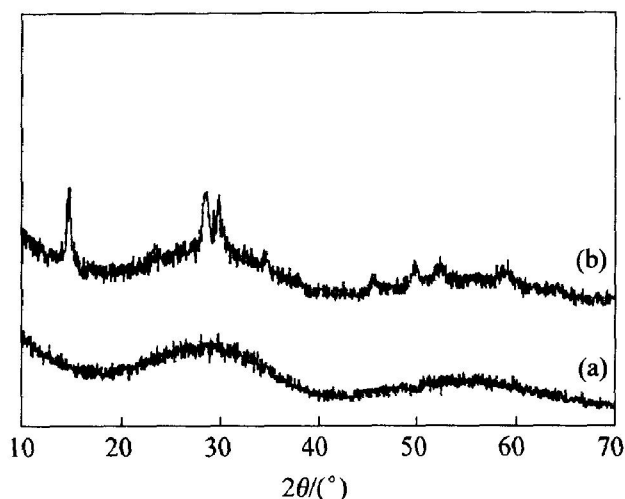


图8 不同洗涤条件下的 SbCl_5 水解产物 X 射线衍射谱

Fig. 8 XRD patterns of hydrolysis products of antimony pentachloride after different wash

(a) —Washed by ethanol; (b) —Washed by distilled water

3 结论

1) 五氯化锑及其盐酸溶液的水解率随着加水量的增加而升高; 陈化时间增加, 其水解率也提高。

2) 五氯化锑及其盐酸溶液的初始水解产物不是 SbO_2Cl , 而是一种非晶态锑氧化合物。

3) 五氯化锑溶液水解产物随着水解母液酸度的降低, 陈化五天后水解产物的晶型由非晶态向晶态变化。

4) 洗涤对水解产物的晶型会产生影响, 五氯化锑溶液水解产物经无水乙醇洗涤后仍为非晶态, 而经蒸馏水洗涤虽主要为非晶态, 但有少部分结晶的 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

REFERENCES

- [1] Edstrand M. The crystal structure of the antimony oxychloride $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ and isomorphous oxybromide[J]. Acta Chem Scandinavica, 1947(1): 178 - 203.
- [2] 唐谟堂, 赵天从. 三氯化锑水解体系的热力学研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1994, 10(3): 179 - 183.
TANG Mo-tang, ZHAO Tian-chong. The thermodynamics study on the hydrolysis of antimony trichloride [J]. J Cent South Inst Min Metall, 1987, 18(5): 522 - 528.
- [3] ZHANG Duo-mo, XIAO Song-wen, Cho T. The polymorph control of antimony white(Sb_2O_3) prepared by hydrometallurgy method[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(4): 118 - 122.
- [4] 肖松文, 肖 骁, 刘志宏, 等. 水解法锑白的晶型结构控制机理[J]. 无机材料学报, 2000, 15(4): 589 - 593.
XIAO Song-wen, XIAO Yao, LIU Zhi-hong, et al. Polymorph control mechanism of antimony white powders by hydrolysis[J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(4): 589 - 593.
- [5] 郑国渠, 黄荣斌, 潘 勇, 等. 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, et al. Phases of antimony trichloride solution containing fluorine neutralization-hydrolysis products [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(8): 1278 - 1282.
- [6] 潘 勇, 郑国渠. 含氟三氯化锑中和水解过程研究[J]. 有色金属, 2005, 57(3): 47 - 49.
PAN Yong, ZHENG Guo-qu. Neutralized-hydrolysis process of antimony trichloride solution containing fluorine[J]. Nonferrous Metals, 2005, 57(3): 47 - 49.
- [7] 唐谟堂, 赵天从. 酸法生产锑白的数模控制[J]. 湖南有色金属, 1994, 10(3): 179 - 183.
TANG Mo-tang, ZHAO Tian-chong. Parameter control on antimony white (Sb_2O_3) by acid method[J]. Hunan Nonferrous Metals, 1994, 10(3): 179 - 183.
- [8] Abe M, Ito T. Synthetic inorganic ion-exchange materials: X. Properties of so-called antimony acid[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1968, 41: 333 - 342.
- [9] Abe M, Ito T. Synthetic inorganic ion-exchange materials: XII. Some observation on surface structure and cation exchange behaviour of three different antimony acid[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1968, 41: 2366.
- [10] Abe M, Ito T. Synthetic inorganic ion-exchange materials: XXV. Change in the ion-exchange selectivity by thermal treatment of crystalline antimony acid toward alkali metal ions [J]. J Inorg Nucl Chem, 1980, 42: 1641.
- [11] 孙兆祥, 李玉红. 水合五氧化二锑的合成及其对 Se^{3+} 吸附性能的研究[J]. 北京师范大学学报(自然

- 科学版), 1997, 33(1): 99 - 103.
- SUN Zhao-xiang, LI Yu-hong. Studies on the synthesis and adsorption properties of hydrated antimony pentoxide[J]. J Beijing Normal University (Nature Science), 1997, 33(1): 99 - 103.
- [12] 梁永棠, 忠宁远. 氯化法生产锑酸钠工艺[J]. 无机盐工业, 1991(1): 14 - 17.
- LIANG Yong-tang, ZHONG Ning-yuan. The technicals of sodium antimonate produced by chloridizing [J]. Inorganic Chemical Industry, 1991(1): 14 - 17.
- [13] 康思琦. 杂质在制备胶体五氧化二锑过程中的行为 [J]. 中南矿冶学院学报, 1993, 24(2): 193 - 198.
- KANG Si-qi. Behaviour of impurities in the process of making colloid Sb_2O_5 [J]. J Cent South Inst Min Metall, 1993, 24(2): 193 - 198.
- [14] Koivula R, Harjula R, Lehto J. Structure and ion exchange properties of tin antimonates with various Sn and Sb contents [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2002, 55: 231 - 238.
- [15] 余忠清. 超细氧化铝粉末的制备[D]. 长沙: 中南工业大学, 1994.
- YU Zhong-qing. The Preparation of Superfine Alumina Powder [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1994.

(编辑 龙怀中)