

文章编号: 1004-0609(2005)08-1278-05

含氟三氯化锑溶液中和水解产物的物相^①

郑国渠, 黄荣斌, 潘 勇, 郑遗凡
(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014)

摘 要: 研究了含氟三氯化锑溶液中和水解产物的物相。结果表明: 当三氯化锑溶液中氟离子含量较低时, 中和水解初始沉淀产物物相为氯氧锑; 当氟离子含量高于 3 mol/L 时, 三价锑溶液中和水解初始沉淀产物为三氧化二锑; 当三价锑溶液中和水解的 pH = 10 时, 随着氟离子含量的增加, 沉淀产物中斜方晶型三氧化二锑的含量随之降低, 而立方晶型三氧化二锑的含量则逐渐增加; 对一定含量氟离子的三氯化锑溶液, 随着水解母液 pH 值的升高, 水解产物中不同晶型三氧化二锑含量也有相同的变化规律。

关键词: 含氟三氯化锑; 中和水解; 氧化锑; 立方晶型; 斜方晶型

中图分类号: TF 123

文献标识码: A

Phases of antimony trichloride solution containing fluorine neutralization-hydrolysis products

ZHENG Guo-qu, HUANG Rong-bin, PAN Yong, ZHENG Yi-fan
(College of Chemical Engineering and Materials Science,
Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The phases of antimony trichloride solutions containing fluorine neutralized-hydrolysis product were studied. The results indicate that the original neutralization-hydrolysis precipitate is antimony oxychloride ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$) when the fluorine content in SbCl_3 solution is low. When the fluorine content exceeds 3 mol/L, the precipitate is not $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, but antimony trioxide (Sb_2O_3). The orthorhombic Sb_2O_3 content in the precipitate decreases and the cubic Sb_2O_3 content increases gradually with the increase of fluorine content when the pH is 10. The similar phenomenon for the change of the phases has also been found with the increase of pH, and the fluorine content in SbCl_3 solution keeps constant.

Key words: antimony trichloride containing fluorine; neutralization-hydrolysis; antimony trioxide; cubic crystal; orthorhombic crystal

三氯化锑中和水解过程一般为三氯化锑首先水解为氯氧锑, 随着水解液中剩余酸度的降低, 其水解沉淀物相也发生了改变, 在通常情况下中和得到的为斜方晶型的氧化锑^[1]。由于斜方晶型的氧化锑不稳定, 且随时间的延长而发黄, 而作为催化剂^[2]必须是立方晶型的氧化锑, 因此为制备立方晶型的氧化锑须在水解体系中加入少量的酒石酸根^[3]或 EDTA^[4, 5], 或者真空干燥也可以使湿法锑白由斜

方晶型转化为立方晶型^[6]。Hasegama 等^[7]认为水解产物锑白的晶型结构不仅与水解介质有关, 而且与水解前驱体锑盐本身的结构有关。肖松文等^[8-10]也对水解法制备锑白的晶型结构控制机理进行了研究。本文作者在研究含有氟离子的三氯化锑溶液中和水解^[11]时发现: 氟离子含量越高, 三价锑的水解率越低; 而氯离子含量越高, 则其水解率也越高。但对该体系的中和水解产物的物相研究未见国内外

① 收稿日期: 2005-02-25; 修订日期: 2005-05-16

作者简介: 郑国渠(1965-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 郑国渠, 副教授; 电话: 0571-88320429; E-mail: ZGQ003047@163.com.

文献报道。本文作者通过对溶液中氟离子和氯离子共存情况下的三价锑中和水解产物的物相进行研究,以期对含氟三价锑的水解过程有更进一步的认识,同时也为含氟锑废催化剂的回收再生^[12-14]提供一定的理论依据。

1 实验

含氟三氯化锑溶液的配制是将分析纯三氯化锑溶于盐酸和氢氟酸溶液中,控制锑离子浓度为 1 mol/L,通过改变盐酸或氢氟酸的加入量来调节所需配制三价锑溶液中氯离子和氟离子的含量。三氯化锑溶液由分析纯的 Sb₂O₃ 与氢氟酸反应制得,控制锑离子浓度为 1 mol/L。

中和水解为一种碱液中和三氯化锑溶液并使之水解的过程^[15]。过程采用体积比为 1:1 的分析纯氨水缓慢加入调节水解 pH 值,搅拌一定时间后,过滤后可获得中和水解产物。水解产物物相由 Thermo ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪测定,物相含量是根据 X 射线衍射峰的强度因子计算而得。

2 结果与讨论

2.1 不同含氟量 SbCl₃ 溶液的水解产物物相

图 1 所示为不同含氟量的 SbCl₃ 溶液中和水解初始产物物相的 X 射线衍射谱。从图 1 可知,在 1 mol/L SbCl₃ 溶液中加入的氟离子含量低于 2.5

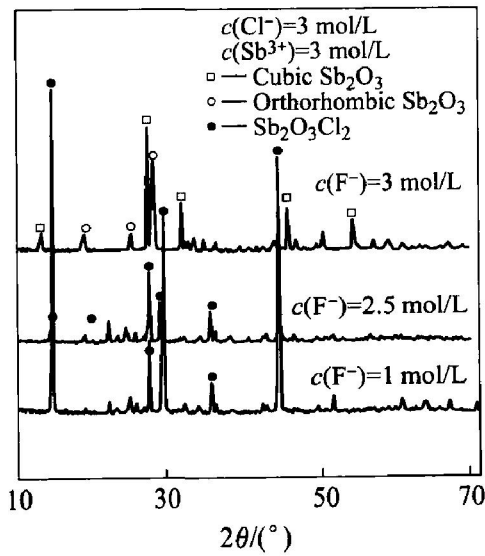


图 1 含氟 SbCl₃ 溶液中和水解初始产物物相的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of original neutralization-hydrolyzed product of SbCl₃ solution containing F⁻

mol/L 时,三价锑溶液中和水解初始产物物相为氯氧锑;当加入的氟离子含量高于 3 mol/L 时,三价锑溶液中和水解初始产物物相为三氧化二锑。这一现象充分说明氟离子影响三价锑溶液中和水解历程,纯 SbCl₃ 水解过程首先水解为氯氧锑,且随着水解液中剩余酸度的降低,其水解沉淀物相也发生了改变。通常情况下中和得到的是斜方晶型的氧化锑,而当三价锑溶液含有一定量氟离子时,其中和水解历程为直接水解成三氧化二锑,没有中间物相氯氧锑和氟氧锑的出现,且三价锑溶液中和水解开始产生沉淀的 pH 值也随氟离子增加而逐渐升高。

图 2 所示为不同含氟量 SbCl₃ 溶液中和水解 pH 值为 10 时沉淀产物物相的 X 射线衍射谱。从图 2 和定量物相计算可知,当含氟量为 1 mol/L 时,三氯化锑溶液中和水解 pH=10 时,沉淀产物物相中斜方晶型三氧化二锑含量为 86.79%,立方晶型的氧化锑含量则为 13.21%;随氟含量升高,沉淀产物物相中立方晶型的氧化锑含量逐渐增加,而斜方晶型的氧化锑含量则随之减少;当含氟量为 5 mol/L, pH=10 时,沉淀产物物相斜方晶型三氧化二锑含量仅为 37.17%,立方晶型的氧化锑含量则为 62.83%。这说明含氟量较高时,锑配位离子与 OH⁻ 反应发生定向水解,大部分生成立方晶型的氧化锑。

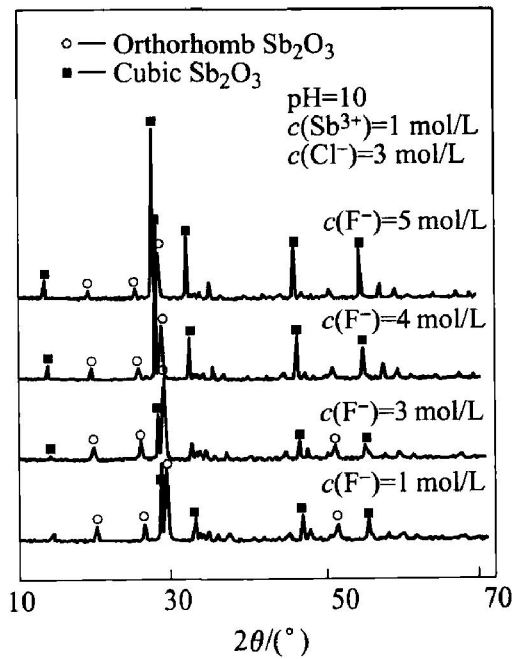


图 2 pH=10 时含氟 SbCl₃ 溶液中和水解产物的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of neutralization-hydrolyzed product of SbCl₃ solution containing F⁻ at pH 10

2.2 低含氟量 SbCl_3 溶液中和水解产物的物相

图 3 所示为低含氟量($c(\text{F}^-) = 1 \text{ mol/L}$) SbCl_3 溶液中和水解产物的 X 射线衍射谱。从图 3 可以看出, 低含氟量 SbCl_3 溶液中和水解首先水解生成氯氧锑($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$) 沉淀, 然后随着氨水加入量的增加和剩余酸度的降低, 氯氧锑沉淀物脱氯转化为氧化锑, 这一实验现象与纯 SbCl_3 水解过程有相似之处。但当 $\text{pH} = 7$ 时, 沉淀物中出现两种晶型的 Sb_2O_3 , 而且随着 pH 值的增加, 沉淀物中立方晶型氧化锑含量也随之增加。当 $\text{pH} = 7$ 时, 沉淀物中立方晶型氧化锑的含量为 7.23%, 而当 $\text{pH} = 10$ 时, 沉淀物中立方晶型氧化锑的含量为 20.60%, 这也说明氟离子的存在对三氯化锑溶液中和水解发生 Sb_2O_3 晶型转变有一定影响, 但与 EDTA、酒石酸等晶型转化剂存在时的三氯化锑水解产物不同, 后者不是两种晶型同时出现, 而是在一定条件下只出现某一种晶型。

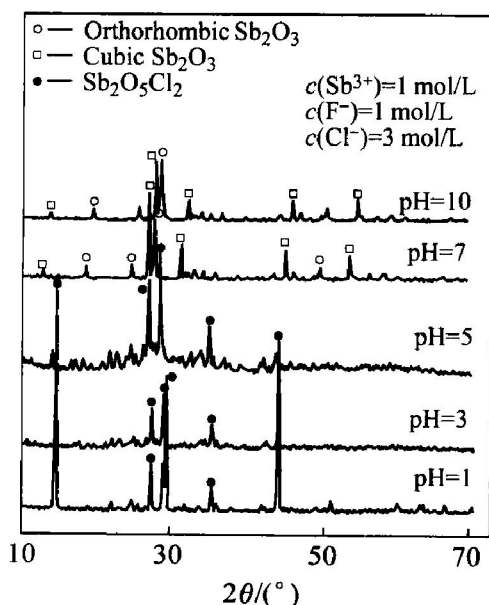


图 3 不同 pH 值时 SbCl_3 溶液中和水解产物的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of neutralization-hydrolyzed product of SbCl_3 solution at different pH values($c(\text{F}^-) = 1 \text{ mol/L}$)

2.3 高含氟量 SbCl_3 溶液中和水解产物的物相

图 4 所示为高含氟量 SbCl_3 溶液中和水解产物物相的 X 射线衍射谱。从图 4 可知, 高含氟量 SbCl_3 溶液中和水解初始沉淀产物物相含立方晶型的氧化锑很少, 95% 以上为斜方晶型 Sb_2O_3 。但随着 pH 值的升高, 中和水解沉淀产物物相中立方晶型氧化锑的含量也随之增加; 当 pH 值为 8 时, 沉淀产物中立方晶型的氧化锑为 41.01%; 当 pH 值

为 10 时, 沉淀产物中立方晶型氧化锑达到 64.53%。对于高含氟量三氯化锑溶液中和水解, 其初始沉淀的 pH 大于 4, 当 pH 值稍微增加, 锑的中和水解率急剧上升。当 pH 值升到 8 时, 其水解率达 90% 以上, 也就是说, 在 pH 值较低时, 水解沉淀斜方晶型三氧化二锑的相对含量较高, 而在 pH 值较高时, 水解沉淀立方晶型三氧化二锑的相对含量较高。

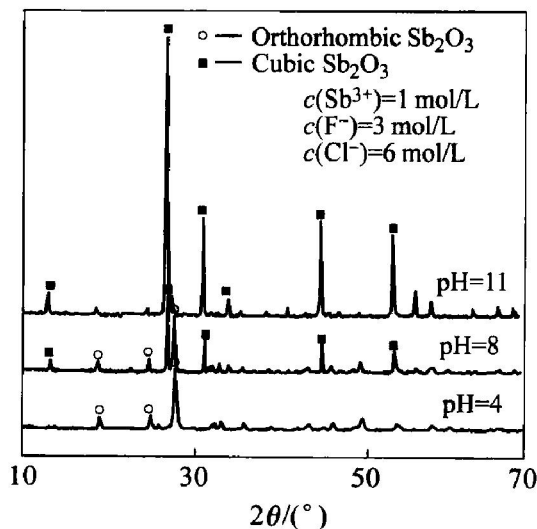


图 4 不同 pH 值时 SbCl_3 溶液中和水解产物的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of neutralization-hydrolyzed product of SbCl_3 solution at different pH values($c(\text{F}^-) = 6 \text{ mol/L}$)

2.4 SbF_3 的氢氟酸水溶液中和水解产物物相与 pH 值的关系

图 5 所示为 SbF_3 的氢氟酸水溶液中和水解沉淀产物中斜方晶型 Sb_2O_3 含量随 pH 值的变化关系。从图 5 可看出, 当 pH 值等于 6 时, 中和水解产物中斜方晶型三氧化二锑占 96.09%; 当溶液 $\text{pH} = 6.5$ 时, 水解产物中斜方晶型三氧化二锑占 94.37%; 当 pH 值等于 11 时, 斜方晶型三氧化二锑占 15.60%, 即立方晶型的氧化锑含量则为 84.40%。对于总氟含量为 4 mol/L 的 SbF_3 氢氟酸水溶液, $\text{pH} = 6.5$ 时, 三价锑的水解率已经达到 95%, 这说明随着溶液 pH 值的进一步升高, 三氧化二锑沉淀中立方晶型所占的比重逐渐增加, 原先生成的斜方晶型转变为立方晶型。这一现象与 EDTA、酒石酸等晶型转化剂存在时三氯化锑的水解产物不同, 氟离子并不能将沉淀产物全部转化为单一的立方晶型, 这可能是由于氟离子具有强配位能

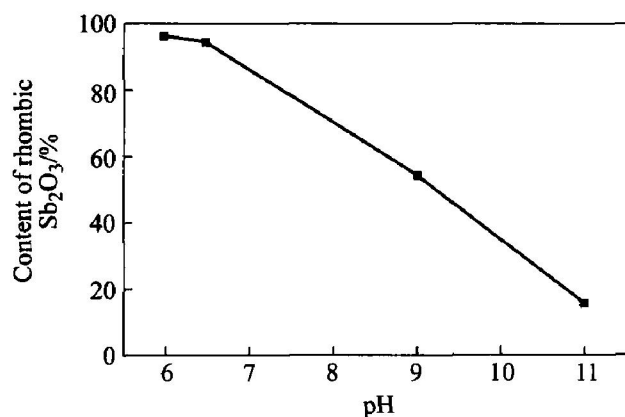


图 5 SbF_3 的氢氟酸水溶液中和水解产物中斜方晶型 Sb_2O_3 含量随 pH 值的变化关系

Fig. 5 Relationship between content of rhombic Sb_2O_3 and pH value in neutralization-hydrolyzed precipitate of SbF_3 solution containing F^-

力的电子给予体, 能够与 Sb(III) 配位成键, 克服 Sb(III) 的空间位阻, 促使立方晶型 Sb_2O_3 的生成所致。

3 结论

1) SbCl_3 溶液中氟离子含量较低时, 中和水解初始沉淀产物物相为氯氧锑, 当氟离子含量高于 3 mol/L 时, 三价锑溶液中和水解初始沉淀产物为 Sb_2O_3 , 并非氯氧锑。

2) 当 $\text{pH} = 10$ 时, 随着氟离子含量的增加, 三价锑溶液中和水解沉淀产物物相中斜方晶型三氧化锑的含量随之降低, 而立方晶型三氧化锑的含量则逐渐增加。

3) 对一定含量氟离子的 Sb_2O_3 溶液, 随着水解母液 pH 值的升高, 水解沉淀产物物相中斜方晶型 Sb_2O_3 的含量随之降低, 而立方晶型 Sb_2O_3 的含量则逐渐增加。

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] 肖松文, 张多默. 模板效应与粉末结构形貌控制[J]. *化学通报*, 1997(8): 27 - 30.
- XIAO Song-wen, ZHANG Duo-mo. Template effect and the control on the morphology of powders [J]. *Chemistry Bulletin*, 1997(8): 27 - 30.
- [3] 张多默, 肖松文, 刘志宏, 等. Ostwald 规则与湿法锑白晶型控制[J]. *中南工业大学学报*, 2000, 31(2): 121 - 123.
- ZHANG Duo-mo, XIAO Song-wen, LIU Zhi-hong, et al. Ostwald rule and the polymorphous control of antimony white prepared by wet method [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2000, 31(2): 121 - 123.
- [4] Zhang Duo-mo, Xiao Song-wen, Cho Tongrae, et al. The polymorph control of antimony white (Sb_2O_3) prepared by hydrometallurgy method [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1997, 7(4): 118 - 122.
- [5] Occidental Petroleum Corp(US). Process for the Production of Light Stable Antimonous Oxide by Hydrolysis of Antimony Trichloride in the Presence of Complexing Agents [P]. FR2219904, 1974 - 09 - 27.
- [6] 段学臣, 赵天从. 锑白的晶型转变 [J]. *中国有色金属学报*, 1996, 6(1): 36 - 39.
- DUAN Xue-chen, ZHAO Tian-cong. Crystal modification of antimony white (Sb_2O_3) by hydrometallurgy method [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1996, 6(1): 36 - 39.
- [7] Hasegawa M, Matsumoto H. Synthesis and properties of antimony compounds of the type $\text{Sb}(\text{OSiR}_3)_3$ [J]. *The Chemical Society of Japan*, 1995, 18(7): 550 - 556.
- [8] 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. Polymorph control mechanism of antimony white powders by hydrolysis [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15(4): 589 - 593.
- [9] 李启厚, 肖松文, 刘志宏, 等. 酒石酸根离子控制锑白粉末结构形貌的模板作用行为 [J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(9): 1344 - 1347.
- LI Qi-hou, XIAO Song-wen, LIU Zhi-hong, et al. Template effect of tartrate ion on the morphology of antimony trioxide [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21(9): 1344 - 1347.
- [10] 肖松文, 刘志宏, 李启厚, 等. 超细立方晶型锑白粉的湿法制备新工艺 [J]. *矿冶工程*, 1999, 19(3): 39 - 41.
- XIAO Song-wen, LIU Zhi-hong, LI Qi-hou, et al.

- New wet process for preparing ultrafine cubic antimony white (Sb_2O_3) [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1999, 19(3): 39 - 41.
- [11] 潘 勇, 郑国渠, 郑林树, 等. 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, ZHENG Lin-shu, et al. Neutralized hydrolysis process of antimony trichloride solution containing fluorine [J]. Nonferrous Metals, 2005, 57(3): 47 - 49. .
- [12] 李景国, 姜 胤. 含锑工业废渣中制取锑白工艺过程的研究 [J]. 无机盐工业, 1996, 28(4): 37 - 39.
- LI Jing-guo, JIANG Yin. Process of the preparation of antimony white from industrial waste containing antimony [J]. Inorganic Chemicals Industry, 1996, 28(4): 37 - 39.
- [13] Eric L, Andre L. Process for the Recovery of Antimony-based Catalysts Used for the Fluorination of Halogenated Hydrocarbons [P]. US 5198199. 1993 - 03 - 30.
- [14] Becher W, Massonne J. Process for Regeneration of Antimony Halide Catalysts [P]. DE 2140188, 1973 - 02 - 22.
- [15] 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.

(编辑 李艳红)