

湿法锑白的晶型转变^①

段学臣 赵天从

(中南工业大学非平衡材料科学与工程研究所, 长沙 410083)

摘要 研究了湿法锑白的白度和光敏性。通过真空干燥试验研究, 对样品进行了X射线衍射定量分析, 首次发现真空干燥可以使湿法锑白发生晶型转变, 由斜方晶体转变为立方晶体。在适宜条件下, 其转变率可达99.6%。转变为立方晶的锑白白度高且见光稳定, 光敏性消失。

关键词 湿法锑白 晶型转变 白度 光敏性

锑白的白度是锑白的重要指标。在研究湿法制备锑白的过程中, 发现产品的纯度很高, 但在光照下, 其颜色会慢慢变暗, 白度值下降, 即具有光敏性, 这严重影响了产品的质量, 使其应用受到了限制。

对于锑白的白度, 曾进行过较多的研究, 大多认为影响锑白白度的因素是: 颗粒形状与大小、杂质以及晶型结构^[1]。一般颗粒形状与大小对锑白白度的影响甚小; 杂质对锑白白度的影响不能忽视, 有能形成有色金属氧化物的杂质金属存在, 根本得不到白度值高的锑白。在锑白纯度很高, 即杂质很少的情况下, 白度值低或具有光敏性, 则晶型对锑白白度的影响应引起足够重视。

有人曾对锑白进行了X射线衍射定性测试研究^[2], 发现火法生产的锑白主要是立方晶型, 白度值高; 湿法生产的锑白主要是斜方晶型, 白度较低。也有人曾对锑白进行反射光谱研究^[3], 发现斜方晶和立方晶锑白强吸收峰分别在385nm和300nm处; 经真空干燥处理的斜方晶锑白, 光敏性明显减弱。由此看来, 如能将湿法锑白由斜方晶转变为立方晶, 则能提高锑白的白度; 对湿法锑白进行真空干燥处理, 可以解决光敏性问题。

本研究在较高温度和真空度下, 处理湿法

锑白, 然后进行X射线衍射定量分析, 探讨了提高锑白白度和解决光敏性等问题, 并取得了良好效果。

1 实验

实验装置如图1所示。

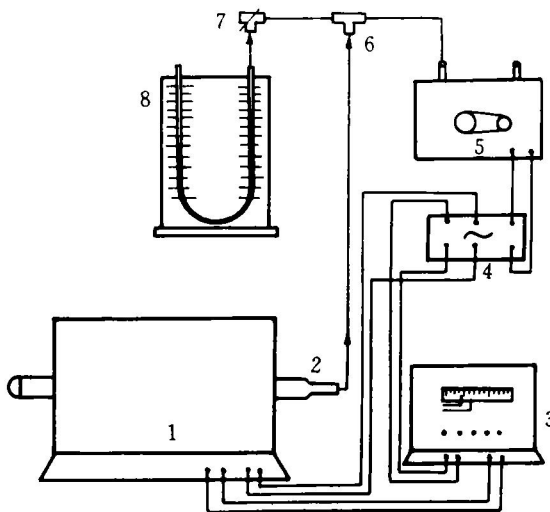


图1 真空干燥法晶形转变试验装置示意图

1—单管定碳炉；2—石英管；
3—加热炉控温装置；4—交流电源；5—抽气机；
6—三通；7—三通式开关；8—水银气压计

① 收稿日期: 1994-12-30; 修回日期: 1995-07-15

实验采用带有控温系统的定碳炉,真空干燥管采用石英玻璃材料,用真空泵抽真空,用水银压力计测定体系的真空度。

实验样品为自制湿法锑白^[4]。在不同的温度、真空度和干燥时间下对样品进行处理,然后对干燥后的样品进行X射线衍射定量分析,并用计算机计算斜方晶湿法锑白和干燥后样品的晶胞常数和晶胞体积。定量分析测定标准为火法生产锑白和含约5%立方晶的湿法锑白。对湿法锑白和真空干燥后的样品还进行了高温差热分析。

2 结果与讨论

2.1 真空干燥后样品的X射线衍射分析

在真空度 666.5 Pa 及温度 400 °C 的条件下,对湿法锑白进行 4 h 的真空干燥处理,其X射线衍射图谱如图2所示。

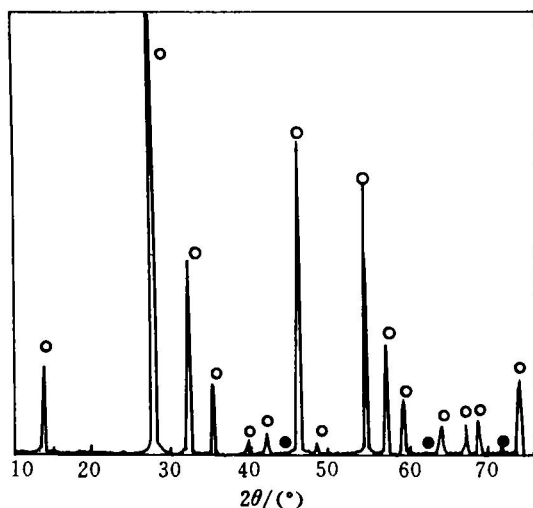


图2 Sb_2O_3 粉末(立方晶)X射线衍射谱图

○—立方晶锑白; ●—斜方晶锑白

由图2可知,经真空干燥处理的锑白绝大部分为立方晶型。

前人做的反射光谱表明:湿法锑白和经干燥处理的锑白的强吸收峰位置相同。

本试验证实了真空干燥可以将锑白由斜方

晶型转变为立方晶型,其机制可能是:湿法锑白中由于吸附水的存在,产生了畸变晶格,为热力学的不稳定体系;经过真空干燥强化脱水,在特定条件下,晶格发生了变化,转变为常温下更为稳定的立方晶系锑白。

2.2 真空干燥锑白的高温差热分析

为做对比,对普通湿法锑白进行了高温差热分析,结果如图3所示。

按2.1所述条件、经真空干燥处理所获得的立方晶锑白,其高温差热图谱如图4所示。

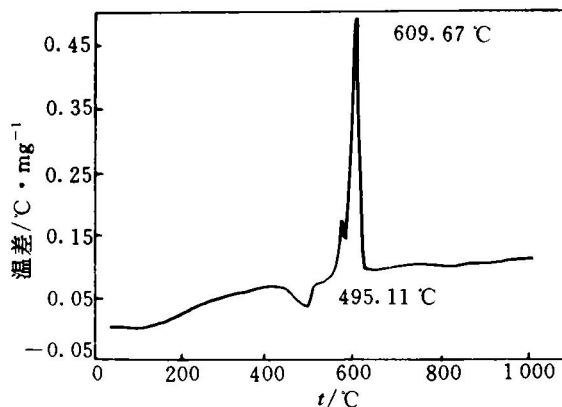


图3 湿法锑白的高温差热分析谱图

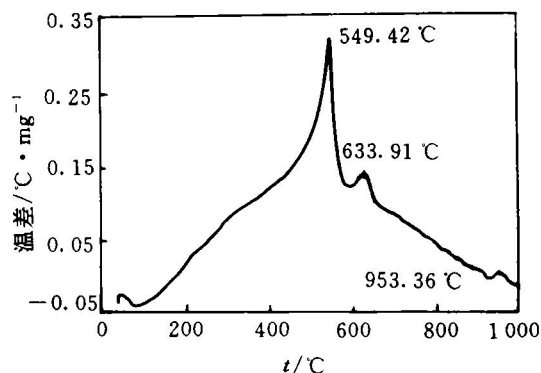


图4 立方晶锑白的高温差热图谱

将图3与图4对比,可知两者存在明显的不同。普通湿法锑白在 609.67 °C 处有强吸收峰,且在 495.11 °C 处有较弱吸收峰;经过真空干燥处理的锑白在 549.42 °C 处有强吸收峰,在 633.91 °C 和 953.36 °C 处各有较弱的吸收峰。

由此可知,经真空干燥后的锑白较普通湿法锑白强吸收峰负移了 60℃,证实了经真空干燥后的锑白其性质发生了明显变化。

2.3 真空干燥的温度试验

固定真空度和干燥时间,改变干燥温度,并对干燥后的样品进行 X 射线衍射定量分析,结果见表 1。

表 1 晶形转变试验结果(1)

温度/℃	200	250	300	350	400	450
(锑白)斜方晶/%	79.7	72.8	63.8	25.2	0.4	47.6
(锑白)立方晶/%	20.3	27.2	36.2	74.8	99.6	52.4*

注:真空度 666.5 Pa;干燥时间 2 h; *—Sb₂O₄。

由表 1 可知,随着温度的升高,样品中立方晶体渐增;但当温度高达 450℃时,生成了四氧化二锑,呈淡黄色。在温度 400℃、真空度 666.5 Pa 及干燥 2 h 条件下,样品中立方晶锑白高达 99.6%。

2.4 温度试验样品的晶胞参数

对温度试验所获样品进行 X 射线衍射分析后,用电子计算机计算晶胞常数和晶胞体积,计算结果见表 2。

由表 2 可知,在真空干燥温度 200℃到 400℃范围内,存在两种晶型——斜方晶和立方晶,其晶胞常数与晶胞体积虽有所变化,但变化不大,说明此时存在两种稳定状态。可以推断,其中必定存在着由斜方晶到立方晶变化的过渡状态,逐步完成由热力学不稳定体系向稳定体系的转变,直至 400℃时,几乎全部转变成立方晶型。

2.5 时间和真空度对真空干燥效果的影响

时间变化和真空度变化试验结果见表 3。

由表 3 可知,随着干燥时间的增加,真空度提高即压力变小,立方晶的比例逐渐增大。结合温度试验可知,晶型转变的适宜条件是:压力小于 666.5 Pa,温度 350~400℃,干燥时间 2~4 h。在此条件下,锑白中立方晶的比例可达 95%以上。

2.6 真空干燥试验结果

经真空干燥处理,湿法锑白的白度值提高,光敏性消失;未处理的湿法锑白白度值为 90,经真空处理后白度值达 92。普通湿法锑白在阳光下(35℃)曝晒 4 h,颜色明显变暗,可以看出有褐色颗粒出现;而经真空干燥处理后的立方晶达 99%以上的锑白,在阳光下(35℃)曝晒 8 h,其颜色不变,测定其曝晒前后的白度值亦无变化。

3 结论

针对湿法锑白的白度值低、具有光敏性即见光逐渐变色的问题,进行了真空干燥研究。在适宜条件下对湿法锑白进行真空干燥处理,经 X 射线衍射分析、计算机计算晶胞常数和高温差热分析,结果表明:真空干燥后的锑白主要是立方晶型,高温差热的强吸收峰为 549.42℃,立方晶晶胞常数为 11.132 3 Å,晶胞体积为 1 379.622 6 Å³。首次发现真空干燥可以使湿法锑白发生晶型转变,由斜方晶型转变为见光稳定的立方晶型。

真空干燥条件试验做了温度、真空度和干

表 2 晶胞参数计算结果

实验温度 /℃	斜方晶体				立方晶体	
	晶胞常数 A/Å	晶胞常数 B/Å	晶胞常数 C/Å	晶胞体积/Å ³	晶胞常数/Å	晶胞体积/Å ³
200	4.90652	12.44386	5.40940	330.2773	11.1308	1379.0292
250	4.90462	12.44242	5.40939	330.1102	11.1358	1380.8860
300	4.90474	12.44852	5.40680	330.1216	11.1338	1380.1627
350	4.90127	12.45833	5.39889	329.6646	11.1384	1381.8748
400					11.1323	1379.6226

表3 晶形转变试验结果(Ⅱ)

温度 /C	真空度 /Pa	时间 /h	(锑白) 斜方晶/%	(锑白) 立方晶/%
350	666.5	1	51.0	49.0
350	666.5	2	29.1	70.9
350	666.5	3	25.2	74.8
350	666.5	4	2.3	97.7
350	11 997	2	81.4	18.6
350	7 998	2	78.6	21.4
350	3 999	2	32.8	67.2
350	666.5	2	25.2	74.8

燥时间对干燥效果的影响,并对干燥样品进行了X射线衍射定量测试。最适宜的转变条件是:温度400℃,压力666.5 Pa,时间4 h,此条件下锑白中立方晶体可达99.6%。经真空干燥后的锑白,其白度值由90提高到92,在阳

光下(35℃)进行长达8 h曝晒,白度值恒定,光敏性消失。本研究为提高湿法锑白白度,解决其光敏性问题,找到了一条行之有效、易于实现的途径。

参考文献

- 1 Bailar *et al.* Comprehensive Inorganic Chemistry, 1972, 2: 604.
- 2 锑白X射线衍射研究(内部资料). 长沙:冶金部矿冶研究所, 1974.
- 3 Cohn G, Hedvall J A. Journal of Physical Chemistry, 1943, 47: 603.
- 4 段学臣, 张多默, 赵天从. 中南矿冶学院学报, 1990, 5: 485.

CRYSTAL MODIFICATION OF ANTIMONY WHITE (Sb₂O₃) PREPARED BY HYDROMETALLURGY METHOD

Duan Xuechen, Zhao Tianchong

*Research Institute of Non-equilibrium Materials and Engineering,
Central South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT The degree of whiteness and the sensitivity to light of Sb₂O₃ prepared by hydrometallurgy method have been studied. Through vacuum heat treatment experiments and X-ray diffraction quantitative measurement, it was first discovered that the crystal form of Sb₂O₃ prepared by hydrometallurgy method can be turned from prismatic form into cubic ones (about 99.6%) under suitable conditions by heat treatment in vacuum. The cubic Sb₂O₃ acquired has high whiteness and is stable to light, i. e. its photo-sensitivity disappeared.

Key words whiteness sensitivity vacuum heat treatment antimony oxide

(编辑 李 军)