

# 湿法提锌

# 工艺与技术

Zn

杨大锦 朱华山 陈加希 等 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

# 湿法提锌工艺与技术

杨大锦 朱华山 陈加希 编著  
谢刚 闫江峰

北 京  
冶 金 工 业 出 版 社  
2006

## 内 容 简 介

全书共分8章, 主要内容包括锌冶金工艺概况、低品位硫化锌矿细菌浸出试验、低品位氧化锌矿锌浸出性能及堆浸、浸出液的除铁工艺、净化液的萃取-反萃过程、反萃液有机相脱除与电积、低品位锌矿浸出-萃取-电积等。本书适合有色冶金行业的工程技术人员阅读参考, 也可作为高等院校相关专业的教学参考用书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

湿法提锌工艺与技术/杨大锦等编著. —北京: 冶金工业出版社, 2006. 8

ISBN 7-5024-4026-7

I. 湿… II. 杨… III. 炼锌—湿法冶金 IV. TF813

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 061745 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷39号, 邮编100009)

责任编辑 杨盈园 美术编辑 李 心

责任校对 朱 翔 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2006年8月第1版, 2006年8月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32; 7.625印张; 201千字; 230页; 1-2000册

26.00元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街46号(100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

# 前 言

锌具有优良的性质和广泛的用途，但由于锌冶金资源有限，导致锌冶金原料供应紧张。为保持锌冶金持续健康发展，必须开发利用各种锌原料，特别是丰富的低品位锌矿资源。

低品位的锌矿资源的冶金方法比较多，但能够经济、高效地利用低品位锌资源的方法很少。要开发低品位锌矿的冶金新技术，才能实现低品位锌矿的充分利用。本书在对现有的锌冶金工艺进行对比分析后，确定低品位锌矿的冶金工艺是堆浸→氧化中和除铁→萃取→反萃→有机相脱除→电积。

本书主要介绍了低品位锌矿湿法提锌工艺和技术，其中包括堆浸法浸出低品位氧化锌矿、细菌浸出时采用混合细菌浸出、浸出液萃取前采用氧化中和除铁、中和净化液使用单一的 P204 萃取、萃取过程不进行中和游离酸（或不进行有机相的皂化处理）、反萃采用锌电积废液直接反萃和反萃液中的有机相用活性炭进行脱除等内容。采用这些新的工艺和技术，可使低品位锌矿的冶

金过程能耗降低，成本减少，提高锌的回收率，并是一种处理低品位锌矿新的工艺技术。

作者

2006年2月

# 目 录

1 概述 .....	1
1.1 锌及其化合物的性质和用途 .....	1
1.1.1 锌的物理化学性质 .....	1
1.1.2 锌的无机化合物的物理化学性质 .....	5
1.1.3 锌的有机化合物的物理化学性质 .....	34
1.2 锌及其化合物的用途 .....	41
1.2.1 锌的用途 .....	41
1.2.2 锌化合物的用途 .....	42
1.2.3 锌在植物和生物体中的作用 .....	47
1.3 炼锌原料和资源 .....	48
1.4 锌的生产与市场 .....	50
1.5 开发利用低品位锌矿的目的和意义 .....	52
2 锌冶金工艺概况 .....	54
2.1 锌冶金的历史 .....	54
2.2 炼锌方法 .....	56
2.2.1 火法炼锌 .....	56
2.2.2 湿法炼锌 .....	59
2.2.3 其他炼锌方法 .....	61
2.3 低品位锌矿冶金方法 .....	63
2.3.1 低品位锌矿的概念 .....	63
2.3.2 低品位硫化锌矿的冶金工艺 .....	64
2.3.3 低品位氧化锌矿的冶金工艺 .....	67

2.4	锌冶金浸出-萃取发展过程 .....	74
2.4.1	概述 .....	74
2.4.2	低品位锌矿浸出-萃取-电积工艺优点 .....	75
2.4.3	低品位锌矿浸出-萃取-电积试验研究 工艺流程 .....	76
<b>3</b>	<b>低品位硫化锌矿细菌浸出</b> .....	<b>79</b>
3.1	试验研究原料的理化性质 .....	79
3.1.1	低品位硫化锌矿的理化性质 .....	79
3.1.2	低品位氧化锌矿的理化性质 .....	81
3.2	细菌浸出原理及菌种选择原则 .....	82
3.2.1	细菌浸出原理 .....	82
3.2.2	菌种选择原则 .....	86
3.3	细菌采集和驯化培养 .....	88
3.3.1	细菌的采集、培养和驯化 .....	89
3.3.2	细菌的活性实验 .....	92
3.4	低品位硫化锌矿细菌浸出条件试验 .....	94
3.4.1	摇瓶浸出 .....	95
3.4.2	细菌搅拌浸出 .....	96
3.5	低品位硫化锌矿的细菌柱浸 .....	104
3.5.1	硫化锌矿的细菌柱浸 .....	105
3.5.2	柱浸加菌与不加菌对比试验 .....	107
3.6	低品位硫化锌矿堆浸 .....	108
3.7	细菌浸出过程的动力学分析 .....	113
<b>4</b>	<b>低品位氧化锌矿锌浸出性能及堆浸</b> .....	<b>116</b>
4.1	低品位氧化锌矿锌浸出性能研究 .....	117
4.1.1	硫酸浓度对浸出率的影响 .....	117
4.1.2	浸出时间对浸出率的影响 .....	118
4.1.3	液固比对浸出率的影响 .....	119

4.1.4	综合条件试验 .....	120
4.2	低品位氧化锌矿堆浸 .....	120
4.3	低品位氧化锌矿堆浸过程动力学分析 .....	122
<b>5</b>	<b>浸出液的除铁工艺 .....</b>	<b>125</b>
5.1	浸出液除铁工艺和除铁方法选择 .....	125
5.1.1	浸出液除铁工艺 .....	125
5.1.2	除铁方法和原理 .....	126
5.2	浸出液氧化中和除铁 .....	130
5.2.1	细菌浸出液的氧化中和除铁 .....	131
5.2.2	氧化锌矿堆浸浸出液氧化中和除铁 .....	136
5.3	浸出液氧化中和除铁过程 .....	137
<b>6</b>	<b>净化液的萃取-反萃过程 .....</b>	<b>140</b>
6.1	萃取和反萃体系 .....	140
6.1.1	P204、TBP 和 TOA 的萃取机理 .....	141
6.1.2	P204 (D2EHPA) 萃取体系基本工艺参数 .....	141
6.2	除铁后液的萃取 .....	150
6.2.1	细菌浸出净化液的萃取 .....	150
6.2.2	低品位氧化锌浸出净化液的萃取 .....	158
6.2.3	萃取过程分析 .....	163
6.2.4	萃取过程结论 .....	165
6.3	萃取过程中有机相和水相的澄清分离 .....	166
6.3.1	澄清分离原理 .....	166
6.3.2	澄清分离过程 .....	168
6.4	负载有机相的反萃过程 .....	169
6.4.1	反萃机理 .....	170
6.4.2	混合时间对反萃的影响 .....	171
6.4.3	酸度对反萃的影响 .....	171
6.4.4	相比对反萃的影响 .....	172



6.4.5	锌离子浓度对反萃的影响 .....	173
6.4.6	温度对反萃的影响 .....	174
6.4.7	多级反萃对含锌负载有机相的反萃影响 .....	174
6.5	萃取-反萃的工艺设备分析 .....	175
6.5.1	概况 .....	175
6.5.2	硫酸锌溶液萃取设备的优化选择 .....	179
<b>7</b>	<b>反萃液有机相脱除与电积 .....</b>	<b>181</b>
7.1	萃取有机相对电积过程的影响 .....	181
7.1.1	不同电流密度下有机相对电积的影响 .....	181
7.1.2	有机相在不同酸锌比时对电积的影响 .....	183
7.1.3	有机相在不同电积温度时对电积的影响 .....	184
7.2	反萃液中有有机相的脱除与电积 .....	187
7.3	反萃液有机相脱除与电积过程分析 .....	192
7.3.1	有机相脱除分析 .....	192
7.3.2	电积过程分析 .....	193
<b>8</b>	<b>低品位锌矿浸出-萃取-电积 .....</b>	<b>195</b>
8.1	硫化锌矿的细菌浸出扩大试验 .....	195
8.1.1	矿石性质考查 .....	195
8.1.2	矿石制备和粒级组成 .....	196
8.1.3	扩大试验矿样的浸出性能研究 .....	196
8.1.4	低品位硫化锌矿生物浸出 .....	200
8.2	低品位氧化锌矿扩大浸出 .....	202
8.2.1	矿石性质考查 .....	203
8.2.2	氧化锌矿的浸出性能 .....	203
8.2.3	低品位氧化锌矿浸出扩大试验 .....	207
8.3	浸出液中和-氧化净化扩大试验 .....	209
8.3.1	硫化锌矿细菌浸出液中和净化 .....	209
8.3.2	氧化锌矿堆浸液氧化中和除铁 .....	210

8.4 硫酸锌净化液萃取-反萃 .....	211
8.4.1 硫化锌矿浸出净化液的萃取和反萃 .....	213
8.4.2 氧化锌矿浸出净化液的萃取和反萃 .....	218
8.5 反萃液的电积 .....	223
8.5.1 硫化锌萃余液电积 .....	224
8.5.2 氧化锌萃余液电积 .....	226
<b>参考文献</b> .....	<b>228</b>

# 1 概 述

## 1.1 锌及其化合物的性质和用途

### 1.1.1 锌的物理化学性质

锌为浅蓝白色金属，原子序数 30，相对原子质量 65.38；锌的晶体结构为变形六方密堆积， $a = 266.4$ ， $c = 494.69$  (25℃)  $c/a = 1.856$ ， $d(\text{Zn-Zn}) = 266.48$  (6)，291.29 (6)，双晶面为 [1012] 面。熔点为 419.5℃；熔化热为 7.385kJ/mol；熔化熵为 9.636J/(K·mol)；沸点为 908℃；气化热为 115.311kJ/mol；气化熵为 97.236J/(K·mol)；蒸气压 (kPa): (液体 764 ~ 1254K)  $\lg p = 11.5729 - 1.2742 \lg T - 6674.4T/T$ ，(固体 300 ~ 700K)  $\lg p = -7198/T + 8.789$ ；摩尔定压热容  $C_{p(c)}^0$  [J/(K·mol)]: 2.397,  $C_{p(l)}^0$  31.33 (1),  $C_{p(g)}^0$  20.786；摩尔熵  $S_{(c)}^0$  [J/(K·mol)]: 41.631,  $S_{(g)}^0$  160.875；生成热  $\Delta H_{f(g)}^0$  130.729kJ/mol；生成自由能  $\Delta G_{f(g)}^0$  95.178kJ/mol；密度为 7.140g/cm<sup>3</sup> (25℃)；电阻为  $6.1 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$  (293K)；电阻温度系数为  $4.17 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$  (273K)；超导性限值 0.852K (51.800e 场)；电离势 (eV): I 9.391, II 17.96, III 39.70, IV 42, V 86, VI 114；K-电子为  $9.681 \times 10^3$ ；电负性为 1.65 (Pauling), 1.666 (Allred-Rochow), 1.49 (Mulliken)；电子的激发态、过渡态和相应的波长： $4s^1 S_0 \rightarrow 4p^1 P_1^0$ 、213.856nm,  $4s^1 S_0 \rightarrow 4p^3 P_1^0$ 、307.590nm,  $4p^3 P_1^0 \rightarrow 4d^3 D_2$ 、330.259nm,  $4s^3 P_1^0 \rightarrow 4d^3 D_1$ 、330.294nm,  $4p^1 P_1^0 \rightarrow 4d^1 D_2$ 、636.234nm；磁化率为  $-0.141 \times 10^{-6} \text{c. g. s (c)}$  (25℃)、 $-0.11 \times 10^{-6} \text{c. g. s}$  (450℃)；蒸气中 Zn<sub>2</sub>：金属键半径 138pm，共价键半

径 131pm, 金相半径 138pm; 热导率  $\lambda$  [W/(m·K)] 1.121(c) (100℃), 0.586(1) (420℃); 表面张力为 0.816N/m (440℃); 黏度  $3.2 \times 10^{-4}$  Pa·s (450℃); 硬度 (莫氏) 2.5; 热中子俘获截面  $(1.10 \pm 0.02)$  b's, 光电子功 4.24eV。

$Zn_{(g)}^+$ :  $\Delta H_f^\ominus$  1043.289kJ/mol,  $Zn_{(g)}^{2+}$ :  $\Delta H_f^\ominus$  2782.937kJ/mol,  $Zn_{(aq)}^{2+}$ :  $\Delta H_f^\ominus$  -153.888kJ/mol、 $\Delta G_f^\ominus$  -147.026kJ/mol、 $S^\ominus$  112.131J/(K·mol),  $C_p^0$  -46kJ/(K·mol),  $Zn_{(g)}^{3+}$ :  $\Delta H_f^\ominus$  6620.8kJ/mol,  $E^\ominus$ :  $Zn^{2+} + 2e = Zn(V) - 0.7643/(10^\circ C)$ 、 $-0.7634(20^\circ C)$ 、 $0.7628(25^\circ C)$ 、 $-0.7624(30^\circ C)$ 、 $-0.7613(40^\circ C)$ ;  $Zn^{2+}$ : 离子半径(pm)为 74(Pauling)、83(Goldschmidt)。

锌有 5 种稳定同位素, 分别为<sup>64</sup>Zn (48.6%) (质量 63.929145), <sup>66</sup>Zn (27.9%) (质量 65.926034), <sup>67</sup>Zn (4.1%) (质量 66.927129), <sup>68</sup>Zn (18.8%) (质量 67.924846), <sup>70</sup>Zn (0.6%) (质量 69.925325)。值得重视的是稳定同位素<sup>67</sup>Zn 的原子核具有下述性质: 核自旋  $I = 5/2$ , 核磁矩  $\mu = 0.8735$ nm, 四极距 =  $0.18\text{cm}^2$ 。其他同位素 (60~72) 均为不稳定同位素, 主要性质为<sup>60</sup>Zn: 质量 59.941830, 半衰期 1.4min, 衰变方式  $\beta^+$ 、EC; <sup>61</sup>Zn: 质量 60.939514, 半衰期 89.1s, 衰变方式  $\beta^+$ ; <sup>62</sup>Zn: 质量 61.934332, 半衰期 9.26h, 衰变方式  $\beta^+$ 、EC; <sup>63</sup>Zn: 质量 62.933214, 半衰期 38.1min, 衰变方式  $\beta^+$ 、EC; <sup>65</sup>Zn: 质量 64.929243, 半衰期 243.8d, 衰变方式  $\beta^+$ 、EC; <sup>69</sup>Zn: 质量 68.926552, 半衰期 57min, 衰变方式  $\beta^-$ ; <sup>71</sup>Zn: 质量 70.927727, 半衰期 2.4min; <sup>72</sup>Zn: 质量 71.926856, 半衰期 46.5h, 衰变方式  $\beta^-$ 。

锌的化学性质很活泼, 在化学反应中, 它以两个价电子参与成键, 如 ZnO、ZnCO<sub>3</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 ZnCl<sub>2</sub> 等。

室温下, 锌在干燥空气中很稳定, 但温度高于 200℃ 时, 锌即迅速发生氧化。在含 CO<sub>2</sub> 的潮湿空气中, 锌表面会生成一层致密的水合碱式碳酸锌; 从而阻止反应的继续发生。

锌易溶于大多数无机酸中, 但稀盐酸和稀硫酸与纯锌的作

用较慢，随着酸的浓度和温度的提高，反应加剧。加入氧化剂或金属离子（如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ ）能大大地促进反应，不过某些其他离子如  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的存在，也可使反应减缓。溶解反应的活化能约为 16.7 kJ/mol，相当于受扩散控制过程的数量级。

锌易溶于强碱性水溶液，放出氢并生成锌酸盐如  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ 。虽然通常把锌酸根写成  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ，实际上是一种水合配位阴离子  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_n]^{2-n}$ 。锌也易溶于氨水或铵盐水溶液中。在液氨体系中，锌溶于强碱  $\text{KNH}_2$  的反应与水溶液中的反应相一致。主要的反应情况是： $+\text{H}_2 \rightarrow$  不反应； $+\text{O}_2\text{O}_3$ （干，25℃） $\rightarrow$  迅速生成氧化物薄膜； $+\text{O}_2$ （干，大于 300℃） $\rightarrow \text{ZnO}$ ； $+\text{空气}$ （潮湿，25℃） $\rightarrow$  碱式碳酸锌（如相对湿度小于 70%，则金属被保护而不再被侵蚀）； $+\text{空气}$ （热） $\rightarrow \text{ZnO}$ （金属燃烧呈现蓝绿色火焰）； $+\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow$  低于 400℃ 不反应（或非常慢），高于 400℃ 反应剧烈； $+\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$  即慢慢地生成  $\text{ZnO}(\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$  膜)； $+\text{F}_2$ （大于 400℃） $\rightarrow$  即使到 250℃ 反应也不完全，因形成保护性的  $\text{ZnF}_2$ ； $+\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$ （热） $\rightarrow$  表面作用，除非温度大于  $\text{ZnX}_2$  的熔点，否则反应不完全； $+\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$ （水溶液） $\rightarrow \text{Zn}^{2+}\text{X}_2^{2-}$ ； $+\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2$  覆盖层； $+\text{O}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{ZnO}$ 、 $\text{ZnF}_2$ ； $+\text{S} \rightarrow$  即使在熔化状态，与过量硫的反应也很缓慢，因为生成保护性的  $\text{ZnS}$  膜，但温热粉状锌和硫的混合物会爆炸； $+\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS}$  膜； $+\text{SO}_2$ （大于 800℃） $\rightarrow \text{ZnS} + \text{ZnO}$ ； $+\text{SO}_2$ （湿空气，25℃） $\rightarrow \text{ZnSO}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnCO}_3$ ； $+\text{N}_2 \rightarrow$  不反应，但在电弧中可以反应； $+\text{NH}_3$ （600℃） $\rightarrow \text{Zn}_3\text{N}_2$ ； $+\text{KNH}_2/\text{NH}_3$ （l） $\rightarrow \text{H}_2$ ， $\text{Zn}(\text{NH}_2)_4^{2-}$  等； $+\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{ZnO}$  膜； $+\text{NOCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \cdot \text{NOCl}$ （可能是  $\text{NO}^+\text{ZnC}_3^-$ ）； $+\text{P}$ （700℃） $\rightarrow \text{Zn}_3\text{P}_2$ 、 $\text{ZnP}_2$ ； $+\text{C}_2\text{H}_2$ （500℃） $\rightarrow$  乙基锌； $+\text{CCl}_4$ （热） $\rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{C}$ （剧烈反应）； $+\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ （25℃） $\rightarrow$  不反应； $+\text{CO}_2$ （>400℃） $\rightarrow \text{ZnO} + \text{CO}$ ； $+\text{CS}_2$ （热） $\rightarrow \text{ZnS} + \text{C}$ ； $+\text{SiC}_4$ （大于 500℃） $\rightarrow \text{Si} + \text{ZnCl}_2$ ； $+\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow$  低于  $\text{ZnCl}_2$  熔点时

只起散弱的反应；+ HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aq · 稀) → Zn<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>；  
+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (浓) → ZnO、S、H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 等；+ HNO<sub>3</sub> (aq) →  
Zn<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> (产物决定于硝酸  
的浓度)；+ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (aq) → 保护性磷酸盐膜；+ RCOOH → H<sub>2</sub>，  
Zn<sup>2+</sup>；无空气存在时，反应很慢；+ NaOH (aq) → H<sub>2</sub>，可溶性羟  
基配位阴离子；+ 金属氧化物 (加热) → ZnO + 金属 (Cd, Ni,  
Fe, Cu, Pb, Sn, W, Os, Re 等)；+ 金属卤化物 (加热) →  
ZnX<sub>2</sub> + 金属 (Cd, Hg, Sn, Pb, Cu 等)。

在含 SO<sub>2</sub> 的工业废气中，SO<sub>2</sub> 能同锌或锌表面上的氧化锌-碳  
酸锌薄层相作用，生成 ZnSO<sub>3</sub>，然后被空气中 O<sub>2</sub> 氧化，变成硫  
酸锌。在海水或酸性蒸气中锌与电极电势更正的金属接触，将加  
快腐蚀。

锌还能形成许多金属间化合物，如 γ-Ag<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> [γ-黄铜结构，  
a = 934.1 (E)]、ε-AgZn<sub>13</sub> (六方密堆积)、β'-AuZn [CsCl 结  
构，a = 314.8 (E)]、γ<sub>1</sub>-AuZn<sub>13</sub> [γ-黄铜结构，a = 924.1  
(E)]、BaZn (CsCl 结构，a = 469.0)、BaZn<sub>5</sub> (正交，a = 532，  
b = 844，c = 1078，Z = 4)、BaZn<sub>13</sub> (立方，NaZn<sub>13</sub> 结构，a =  
1215)、CaZn<sub>2</sub> (体心正交，a = 459.1，b = 733.7，c = 766.9)、  
CaZn<sub>5</sub> (六方：a = 541.6，c = 419.1)、CaZn<sub>13</sub> (立方 NaZn<sub>13</sub> 结  
构，a = 1215.4)、CeZn (CsCl 结构，a = 370.4)、CeZn<sub>5</sub> (六方，  
a = 542，c = 417)、CeZn<sub>11</sub> (体心四方，a = 1066，c = 686)、β<sub>1</sub>-  
CoZn<sub>3</sub> [β-Mn 结构，a = 633 (E)]、γ-Co<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> [γ-黄铜结构，  
a = 892 (E)]、β'-CuZn [CsCl 结构，有序 (小于 460°C)，a =  
294 (E)]、γ-Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> [a = 884 (Z)]、ε-CuZn<sub>3</sub> [六方密堆积，  
a = 275，c = 429 (E)]、Γ-Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> [γ-黄铜结构，a = 898  
(E)]、ζ-FeZn<sub>15</sub> (单斜，a = 13655，b = 761，c = 510，β =  
128°44'，Z = 2)、KZn<sub>13</sub> (立方，NaZn<sub>13</sub> 结构，a = 1238)、LaZn  
(CsCl 结构，a = 376.0)、LaZn<sub>2</sub> (Laves 相)、LaZn<sub>5</sub> (六方 CaCu<sub>5</sub>  
结构，a = 542.7，c = 422.5)、LaZn<sub>11</sub> (体心四方，a = 1068，c =  
687，Z = 4)、LiZn (NaTl 结构，a = 622.1)、LiZn<sub>9</sub> (类似于金

属 Zn (变形的六方密堆积),  $a = 278$ ,  $c = 439$ )、 $MgZn_2$  (六方,  $a = 516$ ,  $c = 849$ ,  $Z = 4$ )、 $Mg_2Zn_{11}$  (立方,  $a = 855$ )、 $\gamma\text{-Mn}_5Zn_{21}$  [ $\gamma$ -黄铜结构,  $a = 916$  (E)]、 $\gamma\text{-MnZn}_{13}$  ( $FeZn_{13}$  结构, 单斜,  $a = 1370$ ,  $b = 760$ ,  $c = 510$ ,  $\beta = 128^\circ 44'$ )、 $NaZn_{13}$  (面心立方,  $a = 1228.4$ ,  $Z = 8$ )、 $\beta$ - (高温)  $NiZn$  [ $CsCl$  结构,  $a = 291.4$  (E)]、 $\gamma\text{-Ni}_5Zn_{21}$  [ $\gamma$ -黄铜结构,  $a = 890$  (E)]、 $Pd_2Zn_5$  (正交,  $a = 535$ ,  $b = 765$ ,  $c = 414$ )、 $\gamma\text{-Pd}_5Zn_{21}$  [ $\gamma$ -黄铜结构,  $a = 909$  (E)]、 $\zeta\text{-PtZn}_2$  (六方,  $a = 411$ ,  $c = 274$ )、 $\gamma$ - (高温)  $Pt_5Zn_{21}$  [ $\gamma$ -黄铜结构,  $a = 1808$  (E)]、 $\gamma_1$ - (低温)  $Pt_5Zn_{21}$  [ $\gamma$ -黄铜结构,  $a = 1811.6$  (E)]、 $\gamma\text{-Rh}_5Zn_{21}$  ( $\gamma$ -黄铜结构)、 $SrZn_5$  (正交,  $a = 532$ ,  $b = 672$ ,  $c = 1315$ ,  $Z = 4$ )、 $SrZn_{13}$  (面心立方,  $NaZn_{13}$  结构,  $a = 1223.9$ )、 $Th_2Zn$  (体心四方,  $a = 795$ ,  $c = 564$ )、 $ThZn_2$  (六方,  $a = 449.7$ ,  $c = 371.8$ )、 $ThZn_4$  (体心四方,  $a = 427.3$ ,  $c = 1039.5$ )、 $Th_2Zn_{17}$  (六方,  $a = 903$ ,  $c = 1320$ )、 $TiZn_2$  ( $MgZn_2$  结构,  $a = 505.49$ ,  $c = 821.0$ )、 $TiZn_3$  ( $Cu_3Au$  结构,  $a = 393.2$ )、 $U_2Zn_{17}$  ( $Th_2Zn_{17}$  结构, 六方,  $a = 897.8$ ,  $c = 1316.0$ ) 等。

## 1.1.2 锌的无机化合物的物理化学性质

### 1.1.2.1 锌 (I) 化合物

当  $ZnF_2$  在氮气流中加热时, 在紫外区域内可观察到归属于  $ZnF$  的吸收谱带; 通过二卤化物的蒸气, 使气体放电, 可以测得一价锌卤化物的发射光谱。此外还可以测出  $ZnBr$  的吸收光谱。

冷却到室温时,  $Zn$  (I) 卤化物歧化成  $Zn$  和  $Zn$  (II) 卤化物。所有的一价卤化物, 除  $Zn$  (I) 以外, 在热力学上都是容易歧化而不稳定的。

当锌蒸气通过加热的各种锌盐时得出了某些意外的结果。如通过  $ZnCl_2$ , 则可得出组分接近于  $ZnCl$  的升华物, 不过通过其他  $Zn$  (II) 卤化物时, 显然生成  $ZnX_2$ , 而升华物却是由  $ZnO$  所组

成。这种现象可能是由于存在着易挥发的  $(\text{ZnX})_n$  分子，也许是金属锌催化锌化合物的分解。当温度低到  $285 \sim 350^\circ\text{C}$  时， $\text{Zn}$  和  $\text{ZnX}_2$  生成  $(\text{ZnX})_n$  分子，并且在室温下歧化。

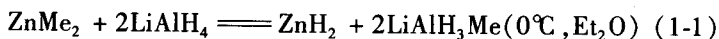
已经取得了生成类似于一价汞离子的  $\text{Zn}_2^+$  离子的充分证据，系在无水熔融  $\text{ZnCl}_2$  中的一种锌饱和熔体快速骤冷时而获得的。锌的溶解度在  $500 \sim 700^\circ\text{C}$  范围内变动于  $0.78 \sim 1.97$ （摩尔分数）之间。这种黄色玻璃体溶于水时，生成一种五色溶液，并迅速析出锌。然而此玻璃体溶于饱和  $\text{ZnCl}_2$  溶液时，却成为一种绿黄色的溶液，它可以保存数天而不变化。电子光谱、Raman 光谱和 ESR 谱，以及磁性与化学性质的研究，都证实了  $\text{Zn}^{2+}$  的存在。Raman 光谱  $\nu(\text{Zn-Zn}) = 175\text{cm}^{-1}$ ，相应的力常数为  $0.6 \times 10^{-1} \mu\text{N/nm}$ 。

### 1.1.2.2 锌（II）化合物

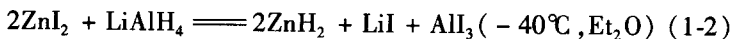
#### A 氢化锌

在熔融锌中只能溶解极少量氢（789K，每 100g 锌  $1.3 \times 10^{-3}\text{cm}^3$ ），也就是说从  $300^\circ\text{C}$  起到锌的熔点，氢与锌之间不发生直接的热反应。

氢化锌是在乙醚溶液中，由二甲基锌与氢化铝锂反应而成：



白色的氢化锌不溶于乙醚，并可以聚合。它可被水所分解放出氢，且易被空气氧化，甚至着火。在真空中，高于  $80^\circ\text{C}$  时它分解成锌和氢。在醚中二硼烷使它转变成  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 。氢化锌还可以由下列方法制得：



#### B 卤化锌

锌的氟化物与另几种卤化物不同，具有明显离子键化合物的特性。 $\text{ZnF}_2$  的熔点（ $872^\circ\text{C}$ ）高于其他卤化物的熔点（ $\text{ZnCl}_2$ ： $275^\circ\text{C}$ ， $\text{ZaBr}_2$ ： $394^\circ\text{C}$ ， $\text{ZnI}_2$ ： $446^\circ\text{C}$ ）。 $\text{ZnF}_2$  具有金红石型结构，

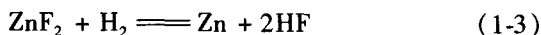


是一种离子键型固体，而其他卤化物却是四配位结构的典型共价键化合物。 $ZnF_2$ 的溶解度与锌的其他卤化物的高溶解度相比则显得很小。

对易挥发的  $ZnX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) 在气相中成线性分子，并认为还可能存在一些二聚分子。在 4K 的固态氦中所捕获的卤化物的振动光谱的研究，说明存在某些  $ZnX_2$  的二聚体。

#### a 氟化锌

氟化锌的物理性质可见表 1-1。它的结晶体能使光强烈地偏振，不吸潮，略溶于氢氟酸、无机酸和氨水。几乎完全不溶于液氨和乙醇。它的水溶液很易水解，生成的碱式盐为  $Zn(OH)F$ 。唯一的水合物  $ZnF_2 \cdot 4H_2O$  为菱形晶体（密度为  $2.535g/cm^3$ ），氟化锌与氢共热时被还原：



在  $773^\circ C$  时  $Zn$  的  $lgK_p$  为  $-0.303MPa$ ，在  $1023^\circ C$  时为  $-0.081MPa$ 。

表 1-1 卤化锌的物理性质

性 质	$ZnF_2$	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$	$ZnI_2$
熔点/ $^\circ C$	872	275	394	446
熔化热/ $kJ \cdot mol^{-1}$	29.288	23.012	16.736	18.828
熔化焓/ $J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$	—	41.84	—	—
沸点/ $^\circ C$	约 1500	756	697	>625 分解
气化热/ $kJ \cdot mol^{-1}$	180.331	127.612	102.508	96.232
气化焓/ $J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$	101.671	125.52		
蒸气压/Pa	133(970 $^\circ C$ )	133(428 $^\circ C$ )		
	1333(1086 $^\circ C$ )	1333(508 $^\circ C$ )		
	13332(1234 $^\circ C$ )	13332(610 $^\circ C$ )		