

Tomasz CHMIELEWSKI*
Janusz J. LEKKI**

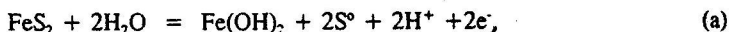
MECHANIZM ELEKTROSORPCJI KEtX NA UTLENIAJĄCEJ SIĘ POWIERZCHNI CHALKOPIRYTU

Wykonano pomiary woltamperometryczne anodowego utleniania chalkopiryty, CuFeS_2 , w roztworach buforowych o pH 4,6 i 9,2 bez i w obecności etylowego ksantogenu potasu (KEtX). W celu zinterpretowania obserwowanych procesów sporządzono diagramy równowag Eh-pH, zakładając stabilność kowelinu i siarki elementarnej. Przyjęto, że anodowe utlenianie chalkopiryty rozpoczyna się wówczas, gdy elektroda chalkopirytowa osiągnie potencjał reakcji inicjujących utlenianie. W reakcjach tych tworzą się siarka elementarna oraz jony Fe^{2+} , FeOH^+ lub Fe(OH)_2 . Jonowe formy żelaza lub Fe(OH)_2 reagują następnie z zawartym w roztworze ksantogenianem, tworząc Fe(EtX)_3 lub $\text{Fe(OH)}_2\text{EtX}$. Wydzielanie dwuksantogenu zachodzi natomiast przy potencjałach równowagowych reakcji rozkładu Fe(EtX)_3 i $\text{Fe(OH)}_2\text{EtX}$.

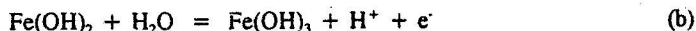
1. WPROWADZENIE

W większości prac poświęconych badaniu procesów elektrochemicznych na garnicach faz: metal/roztwór wodny lub minerał siarczkowy/roztwór wodny stosowany jest formalny opis tych procesów za pomocą wieloelektronowych reakcji elektrochemicznych. Z ogólnych zależności kinetyki chemicznej wiadomo, że samorzutnie zachodzić mogą jedynie elektrochemiczne reakcje jedno- lub dwuelektronowe. Aby prawidłowo przedstawić mechanizm procesu elektrochemicznego, zapisanego jedynie formalnie jako reakcja elektrochemiczna, należy określić reakcje pośrednie, decydujące o potencjale, a następnie reakcje następne.

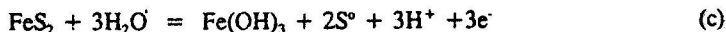
W pracy Lekkiego i Chmielewskiego (1990) zaproponowano wprowadzenie tzw. reakcji inicjujących utlenianie piryty i równocześnie decydujących o potencjale minerału. Rezultatem tych reakcji jest powstawanie na powierzchni utleniającego się minerału produktów metastabilnych. Autorzy przyjęli, że dla piryty reakcją inicjującą jest reakcja



a powstający Fe(OH)_2 , jako niestabilny, utlenia się natychmiast do Fe(OH)_3



Suma reakcji (a) i (b) daje znany proces sumaryczny zapisany jako reakcja elektrochemiczna



*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiotków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, ul. Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław

**Katedra Przeróbki Kopaliny i Utylizacji Odpadów Mineralnych Wydziału Górnictwa i Geologii Politechniki Śląskiej, ul. Pstrowskiego 2, 44-101 Gliwice

Taki formalny zapis procesu utlenienia powierzchni pirytu podali Hamilton i Woods (1981), tłumacząc rezultaty badań elektrochemicznych na elektrodach pirytowych. Tak więc, dopiero wprowadzenie tzw. reakcji pośrednich lub inicjujących pozwala w pełni wyjaśnić wieloelektronowe procesy sumaryczne formalnie tylko zapisywane jako reakcje elektrochemiczne.

W niniejszej pracy autorzy przedstawili hipotezę mechanizmu reakcji powierzchniowego utleniania chalkopirytu (CuFeS_2) i wiązania etylowego ksantogenianu potasowego (KETX) w procesach flotacji bezkolektorowej i ksantogenianowej. Do interpretacji obserwowanych faktów eksperymentalnych, tj. przebiegów krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych na elektrodach chalkopirytowych, przyjęto diagramy równowagowe Eh-pH z uwzględnieniem reakcji inicjujących.

2. MATERIAŁY I ROZTWORY

2.1. Elektrody

Elektrody wykonano z naturalnych próbek chalkopirytu ze złoża LGOM (Lubin Zachodni). Badania rentgenograficzne wykazały dużą czystość próbki ($> 98\% \text{ CuFeS}_2$). Sposób wykonania elektrod chalkopirytowych został opisany we wcześniejszych pracach (Chmielewski i Lekki, 1989; Chmielewski i Wheelock, 1991; Chmielewski i Walaszek, 1992).

2.2. Roztwory

Roztwory do badań elektrochemicznych sporządzano z odczynników cz.d.a. i wody podwójnie destylowanej. Pomiaru woltamperometryczne prowadzono w odtlenionych roztworach buforowych o pH 4.6 (bufor octanowy) i pH 9.2 (bufor boranowy). Ponieważ roztwory KETX łatwo ulegają rozkładowi (Jones i Woodcock, 1982), przygotowywano je każdorazowo przed pomiarami świeże z przekrystalizowanego w acetonie ksantogenianu (Loba-Chemie, Austria).

3. METODYKA POMIARÓW

Pomiary woltamperometryczne realizowano w układzie trójelektrodowym, w którym elektrodą badaną była elektroda chalkopirytowa, elektrodą pomocniczą - platynowa, zaś elektrodą odniesienia - nasycona elektroda kalomelowa (NEK). Mierzone potencjały przedstawiono w pracy w skali normalnej elektrody wodorowej (NEW), przyjmując potencjał nasyconej elektrody kalomelowej za równy $+0,244 \text{ V(NEW)}$.

4. OBLICZENIA DIAGRAMÓW RÓWNOWAGOWYCH

Diagramy równowagowe Eh-pH skonstruowano na podstawie danych termodynamicznych zawartych w literaturze: wartości swobodnych entalpii tworzenia dla form jonowych w roztworze zaczerpnięto z pracy Naumova, Ryżenki i Chodakovskiego (1971), dla ksantogenianów miedzi - z pracy Hepela i Pomianowskiego (1977), dla chalkopirytu - z pracy Kinga, Mocha i Pankratza (1973), iloczyny rozpuszczalności Fe(EtX)_3 i $\text{Fe(OH)}_2(\text{EtX})$ - z pracy Critchley'a i Huntera (1986). Źródłem danych termodynamicznych dla form tlenkowych i wodorotlenkowych występujących w analizowanym układzie była praca Garrelsa i Christa (1965).

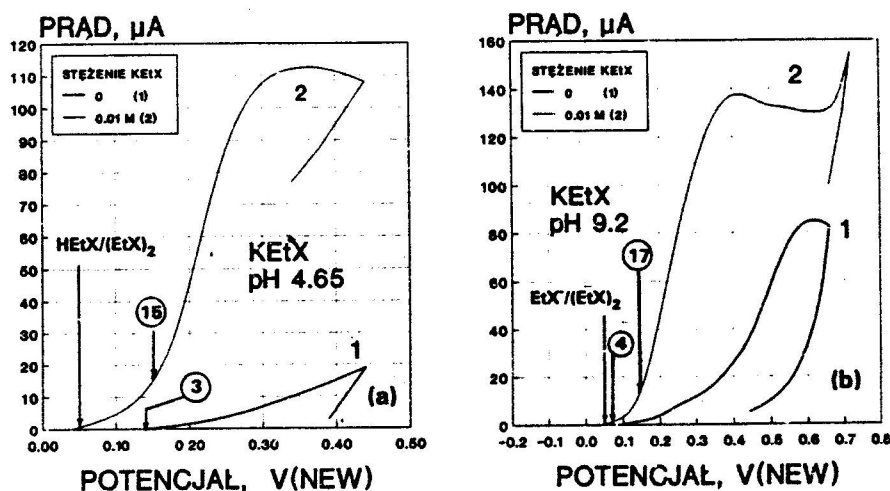
Kwas etyloksantogenowy (HEtX) jest nietrwały, dlatego istnieją znaczne różnice w podawanych w literaturze wartościach pK: 1.62 (Kakovski i Silina, 1962), 1.54 (Majima, 1961), 1.62 (Iwasaki i Cooke, 1959), 2.15 (Cook i Nixon, 1950) oraz 5.0 (Fuerstenau M.C., 1980). Czas połowicznego rozkładu przy pH ok. 3 wynosi 5 minut (Pomianowski, 1957, 1963), zaś przy

pH 2,5 już tylko 2 minuty (Allison i Finkelstein, 1971). Hepel i Pomianowski (1977) przyjmują umownie jako granicę trwałości HEtX pH 3, przy którym możliwe jest wykonanie doświadczenia flotacyjnego. Autorzy ci proponują, aby na diagramach Eh-pH w pobliżu obszaru względnej przewagi HEtX równowagi reakcji wykreślić liniami przerywanymi.

Pomiary potencjałów stacjonarnych elektrod wykonanych z minerałów siarczkowych w roztworach ksantogenu (Lekki, 1979), jak też pomiary potencjału dzeta zawieszin ksantogenu metali, wykazują zmiany w funkcji pH jedynie w roztworach silnie alkalicznych oraz w zakresie pH poniżej 5. Te fakty eksperymentalne stanowiły przesłankę dla przyjęcia do wszystkich obliczeń wartości $pK = 5,0$, zgodnie z pracą Fuerstenau'a (1980). W przypadku przyjęcia innych wartości pK , obserwowane zmiany zarówno potencjału stacjonarnego, jak i potencjału dzeta w zakresach $pH < 5$ należałoby wyjaśnić obniżeniem stężenia ksantogenu wskutek jego rozkładu do CS_2 i C_2H_5OH . Z tego powodu prezentowane diagramy Eh-pH dla układów z ksantogenu w roztworach silnie kwaśnych muszą być traktowane jako szacunkowe.

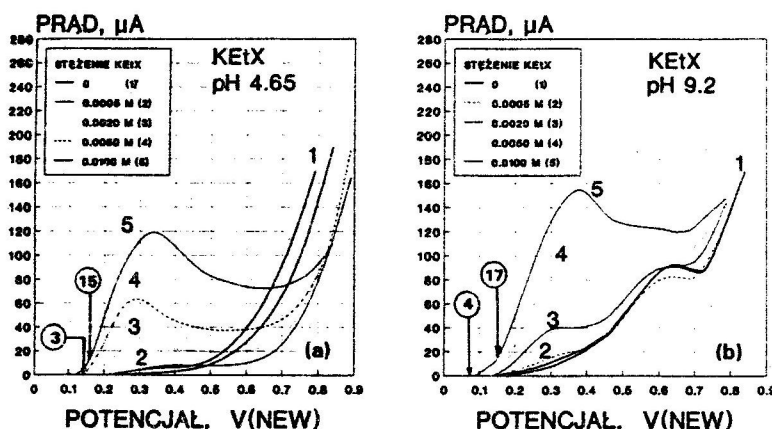
5. WYNIKI POMIARÓW

Na rys. 1a i 1b pokazano zależności woltamperometryczne dla elektrody chalkopirytowej w roztworach buforowych o pH 4,6 i 9,2 bez ksantogenu (krzywe 1) i w obecności KEtX o stężeniu $1 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³ (krzywe 2). Krzywe (1) zarejestrowane w czystych buforach ilustrują proces anodowego utleniania chalkopirytu. Obserwowany wzrost prądu w roztworach bez ksantogenu wyznacza więc potencjał utleniania minerału. Istotne różnice w przebiegach krzywych na rysunkach 1a (pH 4,6) i 1b (pH 9,2) dowodzą znacznego i znanego z literatury (Gardner i Woods, 1979; Hamilton i Woods, 1984; Buckley, Hamilton i Woods, 1985) wpływu pH na badany proces anodowy.



Rys. 1. Krzywe woltamperometryczne dla elektrody chalkopirytowej w niemieszanym roztworach buforowych o pH 4.6 (a) i 9.2 (b) bez i w obecności KEtX

Fig. 1. Voltammetric curves for chalcopyrite electrode in xanthate-free and xanthate-containing unstirred solutions of pH 4.6 (a) and 9.2 (b)



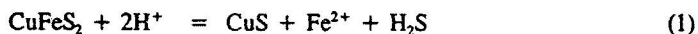
Rys.2. Krzywe woltamperometryczne dla elektrody chalkopirytowej w niemieszanym roztworze buforowym o pH 4.6 (a) i 9.2 (b) bez i w obecności KETX o różnym stężeniu

Fig.2. Voltammetric curves for chalcopyrite electrode in xanthate-free and xanthate-containing unstirred solutions of pH 4.6 (a) and 9.2 (b). KETX concentration was ranged within $5 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M

Na rys. 2a i 2b przedstawiono wpływ stężenia KETX w zakresie od $5 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-2}$ M na przebiegi krzywych polaryzacyjnych elektrody chalkopirytowej. Elektrochemiczne utlenianie chalkopirytu oraz elektrosorpcję kantogenianu na utleniającej się powierzchni chalkopirytu interpretowano na podstawie prezentowanej w tej pracy analizy termodynamicznej procesów na granicy chalkopiryt/roztwór wodny KETX.

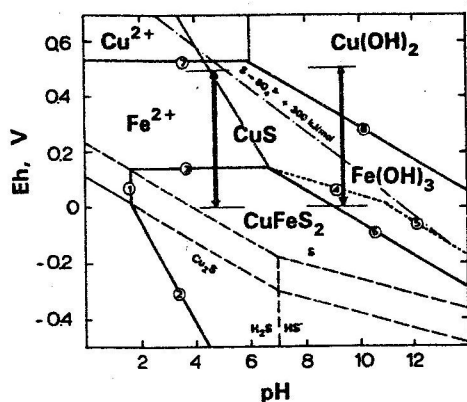
W celu zinterpretowania procesów zachodzących w układzie Cu-Fe-S-H₂O sporządzono diagram równowag Eh-pH przy założeniu stabilności chalkozynu, kowelinu i siarki elementarnej (rys. 3). Odcinkami pionowymi przy pH 4,6 i 9,2 zaznaczono zakresy potencjałów, w których prowadzono pomiary woltamperometryczne. Stosowanie diagramów równowagowych uwzględniających fazy metastabilne jest obecnie powszechnie przyjęte w literaturze do interpretacji procesów chemicznych i elektrochemicznych na siarczkuach metali. Należy jednakże zauważyć, że, w przeciwieństwie do siarczku metali dwuwartościowych, reakcje elektrochemiczne minerałów zawierających żelazo (w tym chalkopirytu) są trójelektronowe.

Na diagramie (rys.3) liniami przerywanymi zaznaczono równowagi reakcji Cu₂S/CuS oraz między H₂S i HS⁻ a siarką elementarną. Założenie takie pozwala wytypować jako prawdopodobne reakcje chalkopirytu zachodzące z wydzielaniem kowelinu lub siarki (powyżej linii przerywanych) oraz z wydzielaniem H₂S, HS⁻ lub Cu₂S poniżej tych linii. Tym samym prawdopodobna jest reakcja chemicznego rozpuszczania chalkopirytu



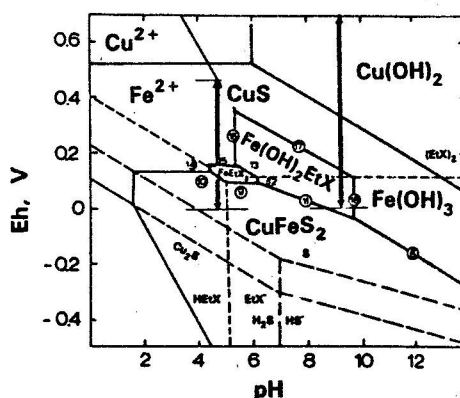
$$2\text{pH} = -2,84 - \log[\text{Fe}^{2+}] - \log[\text{H}_2\text{S}]$$

oraz elektrochemiczna reakcja redukcji tego minerału



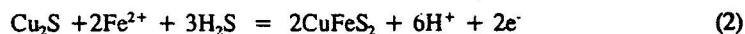
Rys.3. Diagram równowagowy Eh-pH dla układu $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$. Stężenie form rozpuszczalnych: 10^{-3} M

Fig.3. Eh-pH equilibrium diagram for $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. Concentration of soluble forms: 10^{-3} M



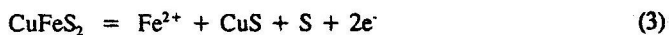
Rys.4. Diagram równowagowy Eh-pH dla układu $\text{HETX-CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$. Stężenie form rozpuszczalnych: 10^{-3} M

Fig.4. Eh-pH equilibrium diagram for $\text{HETX-CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. Concentration of soluble forms: 10^{-3} M

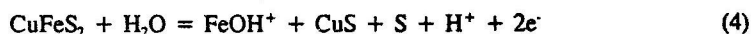


$$E_h = -0,145 - 0,088 \log[\text{H}_2\text{S}] - 0,059 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0,177 \text{ pH}$$

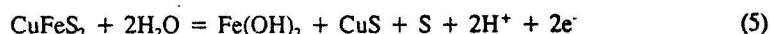
Przy wyższych potencjałach prawdopodobne jest elektrochemiczne utlenianie chalkopirytu w reakcjach zachodzących z wydzielaniem kowelinu i siarki elementarnej



$$E_h = 0,228 + 0,0295 \log[\text{Fe}^{2+}]$$

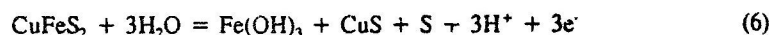


$$E_h = 0,430 + 0,0295 \log[\text{FeOH}^+] - 0,0295 \text{ pH}$$



$$E_h = 0,658 - 0,059 \text{ pH}$$

Formy żelaza(II) powstające w reakcjach (4) i (5) są niestabilne w tych warunkach E_h , będą więc przechodziły w stabilne termodynamicznie formy żelaza(III), prowadząc do sumarycznego procesu elektrochemicznego, formalnie zapisanego jako reakcja

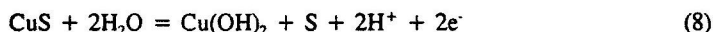


$$E_h = 0,531 - 0,059 \text{ pH}$$

Kowelin powstający w reakcjach (1) oraz (3) do (6) ulega przy wyższych potencjałach utlenieniu z wydzieleniem siarki, zgodnie z reakcjami



$$E_a = 0,618 + 0,0295 \log[\text{Cu}^{2+}]$$



$$E_a = 0,888 - 0,059 \text{ pH}$$

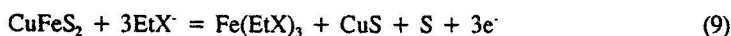
Można oczekiwać, że z powodów kinetycznych samorzutnie będą zachodzić jedynie reakcje jedno- lub dwuelektronowe. W związku z tym, dla pokazania prawdopodobnego kierunku przemian dla badanego układu, wprowadzono na diagramie równowagowym reakcje inicjujące utlenianie, tak jak to dla pirytu opisano w pracy Lekkiego i Chmielewskiego (1990).

W przypadku chalkopirytu reakcjami inicjującymi są reakcje (4) i (5). Niestabilne termodynamicznie produkty tych reakcji: FeOH^+ i $\text{Fe}(\text{OH})_2$ utleniają się do stabilnego $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i sumaryczny proces może być formalnie zapisany jako pokazana na diagramie reakcja elektrochemiczna (6). Ponieważ potencjały równowagowe reakcji inicjujących (4) i (5) są wyższe od potencjału reakcji (6), ich wprowadzenie jest równoznaczne z przyjęciem większego zakresu odporności CuFeS_2 , potwierdzonego w pomiarach woltamperometrycznych.

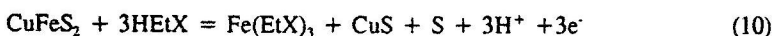
Potencjały równowagowe reakcji, przy których rozpoczyna się anodowe utlenianie CuFeS_2 , obliczone dla stężeń rozpuszczalnych form żelaza (II) 10^{-3} M , zaznaczono na krzywych woltamperometrycznych jako (3) (dla krzywych rejestrowanych przy pH 4,6) i (4) (dla krzywych rejestrowanych przy pH 9,2). Z rysunków 1a i 1b widać, że zaznaczone wartości potencjałów równowagowych reakcji inicjujących idealnie odpowiadają obserwowanemu wzrostowi prądu anodowego na elektrodzie chalkopirytowej w roztworze bez ksantogenianu.

W roztworach alkalicznych (rys. 1b) na krzywej (1) obserwuje się gwałtowny wzrost prądu powyżej potencjału 0,35 V, co odpowiada reakcji (8), tzn. utlenieniu kowelinu wydzielonego w reakcji inicjującej. Produktami tej reakcji są $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i S. Utworzenie tych stałych produktów utlenienia przejawia się obecnością pików przy potencjale ok. 0,6 V (rys. 1b).

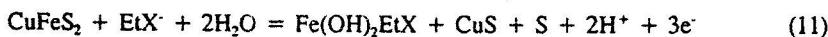
Kiedy w roztworze znajdują się jony ksantogenianowe lub kwas ksantogenowy (zależnie od pH), przy zachowaniu tych samych założeń, tj. reakcji zachodzących z wydzieleniem kowelinu i siarki, istnieje prawdopodobieństwo zachodzenia reakcji



$$E_a = -0,08 - 0,059 \log [\text{EtX}^-]$$

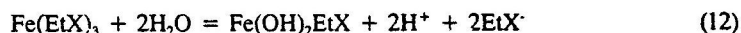


$$E_a = 0,216 - 0,059 \log [\text{HEtX}] - 0,059 \text{ pH}$$

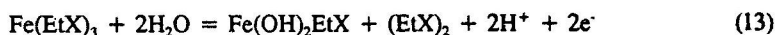


$$E_a = 0,279 - 0,021 \log [\text{EtX}^-] - 0,039 \text{ pH}$$

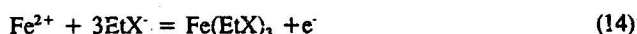
Obszary dominacji FeEtX_3 oraz $\text{Fe(OH)}_2\text{EtX}$ na diagramie Eh-pH wyznaczają linie równowag reakcji tych związków z odpowiednimi formami Fe(II) lub Fe(III)



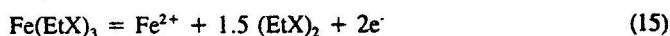
$$\text{pH} = 9,1 + \log [\text{EtX}^-]$$



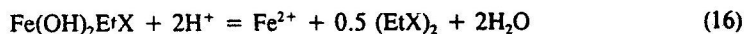
$$E_h = 0,468 - 0,059 \text{ pH}$$



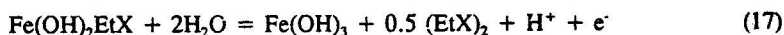
$$E_h = 0,191 - 0,059 \log [\text{Fe}^{2+}] - 0,177 \log [\text{EtX}^-]$$



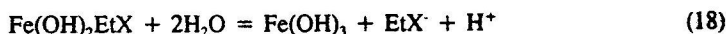
$$E_h = 0,243 + 0,0295 \log [\text{Fe}^{2+}]$$



$$2\text{pH} = 7,6 - \log [\text{Fe}^{2+}]$$



$$E_h = 0,682 - 0,059 \text{ pH}$$



$$\text{pH} = 12,7 + \log [\text{EtX}^-]$$

Obliczone linie równowag reakcji z udziałem ksantogenu pokazano na diagramie równowagowym dla układu $\text{HEtX-CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ (rys. 4). Z rysunku widać, że w rozważanym układzie i przy założeniach stosowanych jak dla układu $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ pojawiają się fazy Fe(EtX)_3 oraz $\text{Fe(OH)}_2\text{EtX}$. Należy również zauważyć, że równowagi między chalkopirytem a tymi fazami są opisane formalnie trójelektronowymi reakcjami (9), (10) i (11).

Przyjęto, że również powstawanie Fe(EtX)_3 oraz $\text{Fe(OH)}_2\text{EtX}$ poprzedzone jest reakcjami inicjującymi (3) i (4) (rys.4). Produkty reakcji inicjujących w obecności HEtX lub jonów EtX^- reagują z utwornieniem faz Fe(EtX)_3 i $\text{Fe(OH)}_2\text{EtX}$ w jednoelektronowych reakcjach (21) i (22). Sumaryczne procesy, również dla układu chalkopiryt-KEtX, mogą być więc formalnie zapisane jako trójelektronowe reakcje elektrochemiczne (9), (10) i (11).

Powstające fazy ksantogenu i dihydroksyksantogenu żelaza(III) są przy wyższych potencjałach nietrwałe i ulegają utlenieniu do dwuksantogenu i odpowiednich form żelaza, tzn. Fe^{2+} i Fe(OH)_3 . Za taką hipotezą mechanizmu reakcji przemawiają krzywe woltamperometryczne (2) zarejestrowane na elektrodzie chalkopirytowej w roztworach o pH 4,6 i 9,2.

Z rys. 1a i 1b widać, że przy potencjałach poniżej potencjałów równowagowych reakcji inicjujących obserwowany jest niewielki wzrost prądu anodowego, odpowiadający tworzeniu dwuksantogenu w reakcjach (19) i (20)



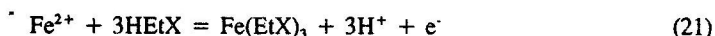
$$E_h = -0,07 - 0,059 [\text{EtX}^{\cdot}]$$



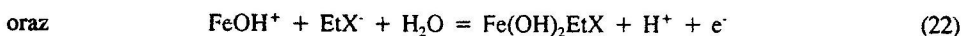
$$E_h = 0,226 - 0,059 \log[\text{HEtX}] - 0,059 \text{ pH}$$

Świadczyć to może o fakcie, że reakcje te, choć są prawdopodobne w tych warunkach, prowadzą do wydzielenia tak niewielkiej ilości produktu, że nie może on być wykrywany metodami spektroskopii FTIR-ATR (Leppinen, Basilio, Yoon, 1989).

Gwałtowny wzrost prądu anodowego obserwuje się w roztworach KEtX przy potencjałach powyżej potencjałów równowagowych reakcji inicjujących (3) i (4). Według proponowanej w tej pracy hipotezy produkty reakcji inicjujących tworzą z obecnym w roztworze ksantogenianem fazy $\text{Fe}(\text{EtX})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EtX}$ w jednoelektronowych reakcjach roztworowych (21) i (22)



$$E^{\circ} = 0,191, \quad (E = -0,278\text{V dla } 10^{-3} \text{ M Fe}^{2+})$$



$$E^{\circ} = -0,018\text{V}, \quad (E = -0,207 \text{ dla } 10^{-3} \text{ M FeOH}^+)$$

Początek gwałtownego wzrostu prądu odpowiada reakcjom rozkładu $\text{Fe}(\text{EtX})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EtX}$, w których powstaje dwuksantogen (reakcje 15 i 17). Dodatkowym argumentem przemawiającym za taką hipotezą mechanizmu są krzywe woltamperometryczne na rys. 2a i 2b, rejestrowane w roztworach o różnych stężeniach KEtX w roztworze. Z rysunków tych widać, że potencjał, przy którym na krzywych woltamperometrycznych obserwuje się gwałtowny wzrost prądu, a odpowiadający reakcjom rozkładu $\text{Fe}(\text{EtX})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EtX}$, praktycznie nie zależy od stężenia ksantogenianu. W przypadku gdyby zachodziła reakcja utlenienia HETX lub $\text{EtX}^{\cdot}$ do dwuksantogenu (reakcje 19 i 20), katalizowana przez chalkopiryt, należałoby oczekiwać obniżenia tego potencjału o 0,059 V przy wzroście stężenia ksantogenianu o rząd.

6. PODSUMOWANIE

Dotychczas zarówno badania woltamperometryczne jak i pomiary spektroskopowe XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) interpretowano w literaturze na podstawie diagramów równowag metastabilnych Eh-pH, a nawet, jak np. Gardner i Woods (1979), diagramów równowag stabilnych. Uwzględniano w nich wieloelektronowe procesy elektrochemiczne, traktowane formalnie jako realizujące się reakcje elektrochemiczne. Zachodzenie takich reakcji nie jest możliwe z powodów kinetycznych.

Niniejsza praca uściśla mechanizm takich procesów w układach $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{CuFeS}_2\text{-HEtX-H}_2\text{O}$ przez wytypowanie jedno- lub dwuelektronowych reakcji inicjujących, mogących rzeczywiście zachodzić w omawianych w pracy układach. Przyjęta hipoteza w pełni tłumaczy obserwowane zależności woltamperometryczne dla obu układów.

Hipoteza mechanizmów utleniania chalkopiryty oraz elektrosorpcji etylowego ksantogenianu potasu (KEtX) na utleniającej się powierzchni chalkopiryty, postawiona na podstawie

termodynamicznej analizy układów: $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{CuFeS}_2\text{-HEtX-H}_2\text{O}$, znajduje potwierdzenie w przeprowadzonych badaniach kinetycznych, tj. woltamperometrycznych pomiarach wykonanych na elektrodach chalkopirytowych w roztworach bez i w obecności KEtX. Przedstawiona w pracy hipoteza mechanizmów reakcji na powierzchni CuFeS_2 pozostaje w zgodności z dostępnymi danymi literaturowymi.

Niniejsza praca została wykonana w ramach Projektu Badawczego Nr 3 0336 91 01, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

- Allison S.A., Finkelstein N., 1971, Rep. Natn. Inst. Metall., No. 1125, p. 16.
- Buckley A.N., Hamilton I.C., Woods R., 1985, *Investigation of the surface oxidation of sulphide minerals by linear potential sweep voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy*, Flotation of Sulphide Minerals, (K.S.E.Forsberg, Ed.), Elsevier, pp.4160.
- Chmielewski T., Lekki J., 1989, *Electrochemical investigation on adsorption of potassium ethyl xanthate on galena*, Miner. Engng., 2(3), 387-391.
- Chmielewski T., Walaszek B., 1992, *Procesy elektrochemiczne w układach: $\text{CuFe}_2\text{-KEtX}$ i $\text{CuFe}_2\text{-Na}_2\text{S}$* , Fizykochem.Probl.Mineralurgii, 25, 111-121.
- Chmielewski T., Wheelock T.D., 1991, *Thioglycolic acid as a flotation depressant for pyrite*, Processing and Utilization of High-Sulfur Coals IV, Dugan P.R. and Attia Y.A. (Eds.), Elsevier, pp.295-307.
- Cook M.A., Nixon J.C., 1950, *Theory of water-repellent films on solids formed by adsorption from aqueous solutions of heteropolar compounds*, J.Phys.Chem., 54, 445-59.
- Critchley J.K., Hunter C.J., 1986, *Solubility products of ferric xanthates*, Trans.IMM, Sec.C., 95, C173-C175.
- Fuerstenau M.C., 1980, *Thiol collector adsorption processes*, in: The physical chemistry of mineral-reagent interactions, Inf.Circ.U.S.Bur.Mines 8818, 7-24.
- Gardner J.R., Woods R., 1979, *An electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite*, Int.J.Min.Process., 6, 1-16.
- Garrels R.M., Christ Ch.L., 1965, *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, New York.
- Hamilton I.C., Woods R., 1981, *An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrotite by linear potential sweep voltammetry*, J.Electroanal.Chem., 118, 327-343.
- Hamilton I.C., Woods R., 1984, *A voltammetric study of the surface oxidation of sulphide minerals*, in: Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, Richardson P.E., Srinivasan S., Woods R. (Eds.), Electrochemical.Soc.Inc., Pennington, pp. 250-285.
- Hepel T., Pomianowski A., 1977, *Diagrams of electrochemical equilibria of the system copper-potassium ethyl xanthate-water at 25°C*, Int.J.Min.Process., 4, 345-361.
- Iwasaki I., Cooke S.R.B., 1959, *Dissociation constant of xanthatic acid as determined by spectrophotometric method*, J.Phys.Chem., 63, 1321-2.
- Jones M.H., Woodcock J.T., 1982, *Decomposition of ethyl dixanthogens in aqueous solutions*, Int.J.Min.Process., 10, 1-24.
- Kakovskij I.A., Silina E.I., 1962, *Termodynamičeskij metod issledovanija flotacionnych reageniov*, Trudy Naučno-Issled. i Proekt.Inst. Uralmechanobr, Swierdlovsk, 9, 3 - 47.
- King E.G., Moch A.D., Pankratz L.B., 1973, *Thermodynamic properties of copper and its inorganic compounds*, INCRA Series on the Metallurgy of Copper.

- Lekki J., 1979, *Fizykochemiczne podstawy flotowalności mineralów siarczkowych*, Prace Naukowe Inst.Chemii Nieorg. i Metalurgii Pierw.Rzadkich Polit.Wrocł., Seria Monografie 16, Nr 41.
- Lekki J, Chmielewski T., 1990, *The role of surface morphology in flotation of coal and mineral pyrites*, Processing and Utilization of High-Sulfur Coals III, R.Markuszewski and T.D.Wheelock (Eds.), Elsevier, pp.145-158.
- Leppinen J.O., Basilio C.I., Yoon R.H., 1989, *In-situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulphide minerals under conditions of controlled potential*, Int.J.Min.Process., 26, 256-274.
- Pomianowski A., 1957, Prace Konf. Elektrochem., Warszawa, p. 167.
- Pomianowski A., 1963, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego*, Prace Chem., No. 8, p. 87.
- Majiima H., 1961, *Fundamental studies on the collection of sulphide minerals with xanthic acids*, In: On the dissociation and decomposition of xanthic acids, Sci.Rep.Res.Inst.Tohoku Univ., A13, 183-97.
- Naumov G.B., Ryzenko B.N., Chodakovski I.L., 1971, *Zbiór danych termodynamicznych*, Atomizdat, Moskwa (Russ.).

CHMIELEWSKI T., LEKKI J.J., (1993), *Mechanism of the electrochemical adsorption of KEtX on the oxidizing chalcopyrite surface*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 27, 45-54 (Polish text)

Voltammetric measurements of anodic oxidation of chalcopyrite in solutions of pH 4.6 and 9.2 and in the same solutions containing potassium ethyl xanthate (KEtX) have been performed. In order to explain the observed electrochemical relationships, the Eh-pH equilibrium diagrams for $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{CuFeS}_2\text{-HEtX-H}_2\text{O}$ systems were calculated assuming stability of CuS and S. It was shown that the onset of anodic oxidation of chalcopyrite was observed at equilibrium potentials of reactions initiating oxidation process. The formation of Fe^{2+} and FeOH^+ ions was assumed to be a result of these reactions. Further reactions of Fe^{2+} and FeOH^+ with KEtX in solutions resulted in formation of Fe(EtX)_3 or $\text{Fe(OH)}_2\text{EtX}$ species. The final formation of dixanthogen was at the equilibrium potentials of decomposition reactions of iron(III) xanthate and iron(III) dihydroxyxanthate forms. The suggested reaction mechanism fully explains the observed experimental relationships and confirms literature data.