

Janusz J. LEKKI*

PRÓBA TERMODYNAMICZNEGO OPISU ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWYCH NA DIAGRAMIE Eh-pH (UKŁAD PbS-KXEt ORAZ Cu₂S-KXEt)

Przyjęto, że związkami powierzchniowymi tworzącymi się na galenie jest $PbX_2 \cdot PbS$, zaś na chalkozynie $Cu_2X_2 \cdot Cu_2S$ oraz $2CuX_2 \cdot Cu_2S$. Przy tym założeniu model faz powierzchniowych (Hepelów i Pomianowskiego) wykazuje dobrą zgodność z modelem dwuskładnikowych mieszanych faz powierzchniowych (Lepinnena i Rastasa) dla monowarstwowego pokrycia powierzchni ($\theta=1$) układu PbS-KXEt. Dla układu Cu₂S-KXEt standardowe potencjały obliczone tymi dwoma drogami różnią się o 37 mV. Zaproponowano uwzględnianie związków powierzchniowych na diagramach Eh-pH konstruowanych przy założeniu stabilności siarki.

Wprowadzenie.

Jeśli w roztworze spełnione są warunki wytrącenia fazy ksantogenianu metalu wtedy związkami powierzchniowymi ksantogenianu lub sorbowanymi rodnikami ksantogenianowymi nazywane są substancje przejściowe z których powstaje osad ksantogenianu metalu. Ich obecność stwierdzono elektrochemicznie, wykazując, że objętościowa reakcja ksantogenianu z rtęcią poprzedzona jest trzema [1], zaś z chalkozynem dwoma reakcjami powierzchniowymi [2]. Reakcja powierzchniowa poprzedza też reakcje objętościowe ksantogenianu na platynie, złocie, miedzi i galenie [3].

Techniką spektrofotometryczną w podczerwieni z zastosowaniem całkowitego wewnętrznego odbicia zidentyfikowano związki powierzchniowe na galenie, chalkozynie, markazycie i pirycie [4]. W literaturze przedmiotu związki powierzchniowe traktuje się bądź jako sorbowane rodniki bądź przypisuje się im określony wzór chemiczny. Dla galeny większość autorów prowadzących badania elektrochemiczne przyjmuje za

*Politechnika Śląska Instytut Przeróbki Kopalni, Gliwice

Woodsem symbol rodnika w zapisie elektrochemicznej reakcji tworzenia związku powierzchniowego;



Badacze prowadzący pomiary spektralne przyjmują, że sorbowany na powierzchni galeny ksantogenian w stosunku do ołowiu posiada stechiometrię $X^-:\text{Pb} = 1:1$ przypisując związkowi powierzchniowemu wzór: PbX [5] lub $(\text{PbX})_2\text{S}$ [6]

Znane są dwie próby termodynamicznego opisu związków powierzchniowych. Pierwsi M. i T. Hepelowie wraz z Pomianowskim [7] zaproponowali termodynamiczny opis faz adsorpcyjnych na rtęci. Z krzywych woltamperometrycznych odczytywali potencjał reakcji powierzchniowych jako średnią wartość potencjału pomiędzy pikiem adsorpcji i desorpcji, następnie sporządzali zależność tak wyznaczonego potencjału od stężenia ksantogenianu określając elektronowość reakcji. Ponieważ dla reakcji jednoelektronowej (I), której równowagę opisuje równanie (II):

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{\{X_a\}}{\{\text{pow}\}} - 0,059 \log \{X^-\} \quad (\text{II})$$

wyznaczenie wartości potencjału standardowego E^0 oraz wyrazu zawierającego aktywność związku powierzchniowego jest trudne autorzy wprowadzili nowe stałe nazywane przez nich - potencjał adsorpcyjny prawdziwy E_t^A , zdefiniowany równaniem:

$$E_t^A = E^0 + 0,059 \log \frac{\{X_a\}}{\{\text{pow}\}} \quad (\text{III})$$

oraz potencjał realny, zawierający człon ze współczynnikiem aktywności jonów X^- :

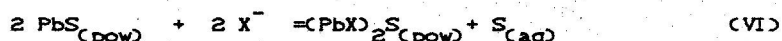
$$E_r^A = E_t^A - 0,059 \log fX^- \quad (\text{IV})$$

Procesowi adsorpcyjnemu mogli przypisać doświadczalną wartość realnego potencjału adsorpcyjnego E_r^A bo współczynnik aktywności posiada stałą wartość w nadmiarze elektrolitu obojętnego a to jest spełnione w eksperymentach woltamperometrycznych z których autorzy korzystali. W rezultacie elektrochemiczną reakcję tworzenia związku powierzchniowego (I) mogli opisać równaniem:

$$E = E_r^A - 0,059 \log \{X^-\} \quad (\text{V})$$

Próbie termodynamicznego opisu związku powierzchniowego powstającego na

siarczku ołowianym w warunkach redukcyjnych przedstawili Leppinen i Rastas [6]. Stwierdzili oni, że reakcja tworzenia związku powierzchniowego zachodzi odwracalnie. Odwracalność reakcji wykazali mierząc sorpcję ksantogenu, konsumpcję jonów wodorowych oraz sumaryczną ilość siarki. Stwierdzili eksperymentalny stosunek: $X^-:S^{2-}:H^+=1,00:0,47:1,06$, podczas kiedy teoretyczny stosunek tych jonów wynosi $1,00:0,50:0,95$ w ich eksperymentalnych warunkach jeśli założymy, że równowagę pomiędzy powierzchnią a roztworem opisuje równanie:



Analiza termodynamiczna [8] układu doprowadziła autorów do znalezienia związku pomiędzy stężeniem w roztworze jonów X^- i S^{2-} a stopniem pokrycia powierzchni θ przez zaproponowany przez nich związek powierzchniowy, w postaci równania:

$$\log[X^-]/[S^{2-}] = 6,9 + \log [4\theta^2/(2-\theta)(4+\theta)] \quad (VII)$$

Część I. Układ PbS-KX

W niniejszej pracy przyjęto, że związek powierzchniowy tworzący się na galenie posiada wzór: PbX_2PbS . Założenie to oparto na własnych wynikach pomiarowych IR ATR cienkich warstw ksantogenu ołowianego [9]. Gdzie pokazano, że widma ksantogenu ołowianego pokrywające element refleksyjny cienką warstwą zbliżoną do monowarstwy są identyczne z tymi jakie otrzymywali Mielczarski [10] Leppinen i Rastas [6] oraz Mielczarski i Leppinen [10] jako produkty sorpcji ksantogenu na galenie kiedy pokrycia powierzchni były zbliżone do monowarstwy. Dane te świadczą więc o tym, że wiązania ksantogenu z powierzchnią galeny są takie same jak w ksantogenianie ołowianym. Nie budzą wątpliwości rezultaty ilościowych oznaczeń Leppinena i Rastasa. Można jednak pogodzić te wydawałoby się sprzeczne dane przyjmując, że utworzony związek powierzchniowy posiada wzór PbX_2PbS . Założenie takie pozwala porównać znane z literatury dwie próby termodynamicznego opisu tego związku. W pierwszej związek powierzchniowy traktuje się jako fazę i łatwiejsze jego powstawanie charakteryzuje przesunięciem ΔE potencjału adsorpcyjnego względem potencjału równowagowego reakcji roztworowej. W drugim sposobie równowagę pomiędzy stężeniem jonów ksantogenu i siarczki w roztworze a aktywnością substancji powierzchniowych, opisuje się stałą równowagi wraz z izotermą adsorpcji. Przyjęcie zaproponowanego w tej pracy wzoru związku powierzchniowego tworzącego się na PbS umożliwia weryfikację danych otrzymanych tymi dwoma drogami.

Elektrochemiczną reakcję sorpcji jonów ksantogenianowych z galeną można przedstawić jako:



Korzystając z wyznaczonego w pracy [11] przesunięcia potencjału adsorpcyjnego względem potencjału równowagowego reakcji objętościowej - tworzenia PbX_2 , można wyznaczyć potencjał adsorpcyjny reakcji (VII)

$$E_r^A = \Delta E + E^0 = -0,12 - 0,125 = -0,245 \text{ (V)}$$

oraz entalpię swobodną reakcji (VII) $\Delta G = -11,3 \text{ kcal/M}$

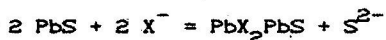
i równowagę reakcji (VII) zapisać zgodnie z ideą faz adsorpcyjnych jako:

$$E = -0,245 - 0,059 \log [\text{X}^-]$$

W celu porównania tej zależności z danymi Leppinena i Rastasa [6] do reakcji (VII) należy dodać reakcję elektrochemiczną:



której $\Delta G = +20,5 \text{ kcal/M}$ (Z danych Naumowa i wsp. [12]). Otrzymując równanie sumaryczne:



o entalpii swobodnej $\Delta G = 9,2 \text{ kcal/M}$. Równowagę której opisuje zależność

$$\log (\text{X}^-)^2 / (\text{S}^{2-}) = 6,8$$

Identyczną wartość stałej otrzymuje się z równania (VII) Leppinena i Rastasa dla $\theta=1$. Ta zdumiewająca zgodność danych otrzymanych dwiema niezależnymi drogami (elektrochemiczną i chemiczną) jest świadectwem, że związek powierzchniowy utworzony na galenie można traktować jak fazę jeżeli pokrywa on całkowicie powierzchnię. Możliwe jest również uwzględnienie aktywności utworzonego związku powierzchniowego. Wtedy należy w równaniu (VIII) uwzględnić powierzchnię czyli przekształcić je do postaci:



a dla opisanego stosunku aktywności związku powierzchniowego do kwadratu aktywności powierzchni PbS przyjąć izotermę adsorpcji Leppinena i Rastasa. Wtedy równanie równowagowe przybierze postać:

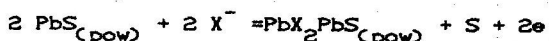
$$E = E^0 + 0,0295 \log 4 \theta^2 / (2-\theta)(4+\theta) - 0,059 \log (\text{X}^-)$$

Suma pierwszego i drugiego członu tego równania wraz ze współczynnikiem aktywności jonów X^- jest wyznaczonym realnym potencjałem adsorpcyjnym $E_r^A = -0,245 \text{ (V)}$ (Zgodnie z definicją podaną równaniem (IV)). Przyjmując za pracę [6], że dla tego układu współczynnik aktywności jest bliski

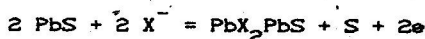
jedności wyznaczony potencjał adsorpcyjny realny jest zbliżony do prawdziwego E_t^A i można się nim posłużyć do obliczenia E^0 reakcji (XI) za pomocą równania III. Ponieważ dla $\theta=1$ drugi człon równania XI wynosi 0,002 (V) jako wartość E^0 otrzymuje się -0,243(V). Równowagę między powierzchnią a roztworem można więc przedstawić za pomocą równania:

$$E = -0,243 + 0,0295 \log 4 \theta / (2-\theta)(4+\theta) - 0,059 \log [X^-] \quad (XII)$$

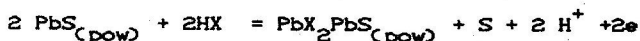
Przyjmując zaproponowany w tej pracy wzór utworzonego na PbS związku powierzchniowego, jako PbX_2PbS i stosując jego termodynamiczny opis tak jak to zaproponowali M. i T. Hepelowie wraz z Pomianowskim [7] otrzymuje się dobrą zgodność z termodynamicznym opisem zaproponowanym przez Leppinena i Rastasa [6] jeżeli przyjmie się stopień pokrycia powierzchni równy jedności. Przyjmując więc do obliczeń termodynamicznych dane z eksperymentów woltamperometrycznych jak w niniejszej pracy zakłada się tym samym, że utworzony związek powierzchniowy pokrywa całą powierzchnię tym samym można go traktować jako fazę uwzględniając to w zapisie reakcji, stąd obliczone reakcje elektrochemiczne i chemiczne z udziałem utworzonego związku powierzchniowego w dalszej części niniejszej pracy podano uwzględniając powierzchnię w zapisie reakcji (reakcje oznaczone cyframi rzymskimi) oraz traktując związek powierzchniowy jako fazę (reakcje oznaczone ideksem prim).



$$E = -0,243 + 0,0295 \log 4 \theta^2 / (2-\theta)(4+\theta) - 0,059 \log [X^-] \quad (1)$$



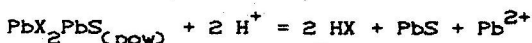
$$E = -0,245 - 0,059 \log [X^-] \quad (1')$$



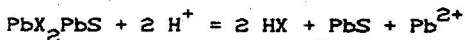
$$E = 0,048 + 0,0295 \log 4 \theta^2 / (2-\theta)(4+\theta) - 0,059 \log [\text{HX}] - 0,059 \text{pH} \quad (2)$$



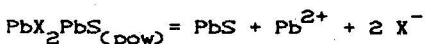
$$E = 0,051 - 0,059 \log [\text{HX}] - 0,059 \text{pH} \quad (2')$$



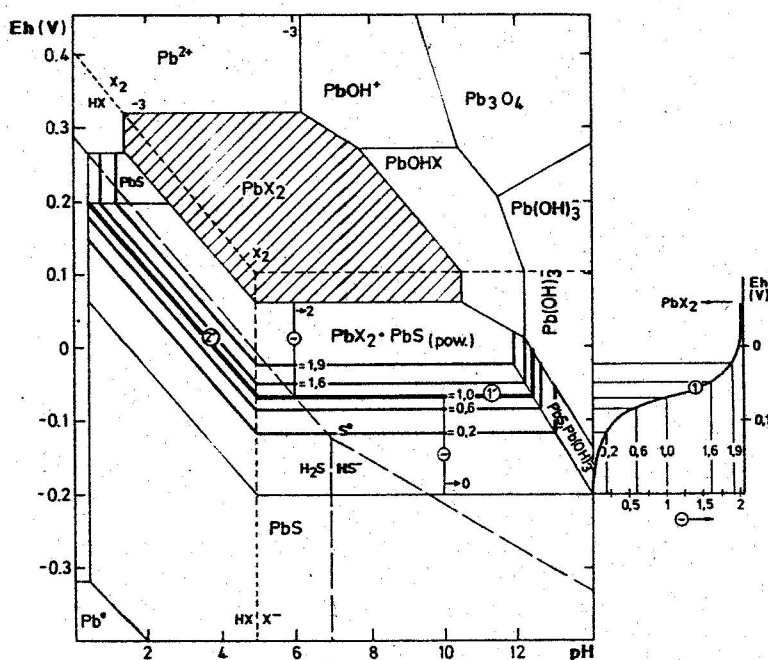
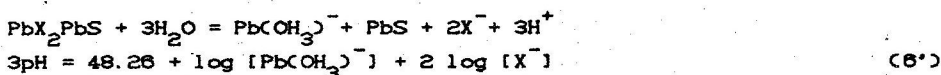
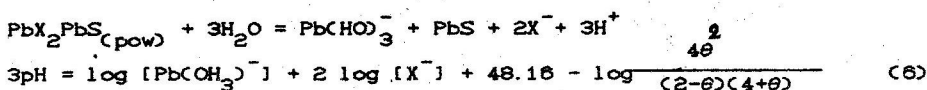
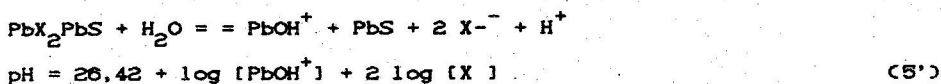
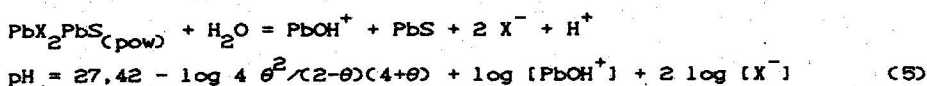
$$2 \text{pH} = -10,15 + \log 4 \theta^2 / (2-\theta)(4+\theta) - \log [\text{Pb}^{2+}] - 2 \log [\text{HX}] \quad (3)$$



$$2 \text{pH} = -10,25 - \log [\text{Pb}^{2+}] - 2 \log [\text{HX}] \quad (3')$$



$$2 \log [X^-] = -20,15 - \log 4 \theta^2 / (2-\theta)(4+\theta) - \log [\text{Pb}^{2+}] \quad (4)$$



Rys.1. Diagram Eh-pH układu Pb-S-HX dla stężenia kolektora $1 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$, $T=298 \text{ K}$ i $p=1 \text{ atm}$. $\Sigma S=10^{-5}$, z uwzględnieniem tworzenia związku powierzchniowego $\text{PbX}_2 \cdot \text{PbS}$. Po prawej stronie wykresu podano izotermę adsorpcji Leppinena Rastasa.

Fig.1. The Eh-pH diagram for the Pb-S-HX system. The Leppinen-Rastas isotherm of adsorption is shown on the right side of diagram

Obliczone równowagi reakcji od (1) do (5) uwzględniają udział powierzchni zaś w równowagach reakcji od (1') do (5') związek powierzchniowy traktowany jest jako faza stała o aktywności równej jedności i jak to pokazano wcześniej jest szczegółowym przypadkiem równań ogólnych od (1) do (5) dla całkowitego pokrycia powierzchni. Zależności te na diagramie Eh-pH ilustruje rys. 1. Diagram pokazany na tym rysunku sporządzono zakładając, że siarka siarczkowa utlenia się do elementarnej, linie równowag roztworowych dotyczą tym samym metastabilnych równowag roztworowych. Liniami pogrubionymi numerowanymi pokazano równowagi reakcji w których bierze udział związek powierzchniowy PbX_2PbS . Z prawej strony wykresu Eh-pH pokazano izotermę adsorpcji Leppinena i Rastasa w funkcji potencjału. Rysunek ilustruje, że pokrycie powierzchni zbliża się do dwu monowarstw PbX_2PbS kiedy potencjał jest bliski potencjałowi równowagowemu reakcji objętościowej tworzenia PbX_2 . Niewielkie pokrycie powierzchni (0 bliskie zera) otrzymuje się już przy potencjałach niższych od równowagowego dla reakcji objętościowej o około 200mV.

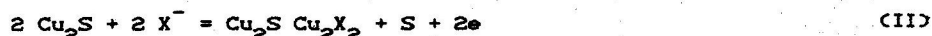
Część II, Układ : $Cu_2S - KX$

W niniejszej pracy przyjęto za Gaudinem [13], że związek powierzchniowy tworzący się na chalkozynie posiada wzór $Cu_2X_2 \cdot Cu_2S$. Dla termodynamicznego opisu substancji powierzchniowych tworzących się na chalkozynie wykorzystano dane Kowala i Pomianowskiego [14], którzy podali wielkość przesunięcia potencjału adsorpcyjnego względem potencjału reakcji objętościowej - ΔE . Dla dwu produktów powierzchniowych na chalkozynie otrzymali ΔE (-0,185 oraz -0,120). W oparciu o najpewniejsze dane termodynamiczne dla tego układu [15] obliczono potencjał równowagowy reakcji:



$$Eh = -0,175 - 0,059 \log[X^-]$$

Równowagę reakcji powierzchniowej zgodnie z ideą faz adsorpcyjnych opisuje równanie:



$$E = E_r^A - 0,059 \log [X^-]; \text{gdzie } E_r^A = E_{(I)}^O + \Delta E = -0,175 - 0,185 = -0,360$$

Uwzględnienie powierzchni zgodnie z ideą mieszanych faz powierzchniowych czyli dla reakcji:



równowagę opisuje równanie wyprowadzone w ogólnej postaci przez

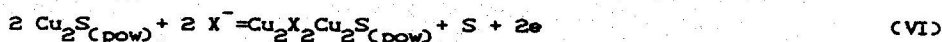
Leppinen i Rastasa [18]

$$\log [X^-]^2 / [S^{2-}] = K + k_1 \left(-\frac{\theta}{2-\theta} \right) + k_2 \left(-\frac{\theta}{2-\theta} \right)^2 + \log 4 \theta^2 / (2-\theta)(4+\theta) \quad (IV)$$

Dotychczas nikt nie badał reakcji (III) stąd brak jest danych dla obliczenia stałych w równaniu (IV). W niniejszej pracy wykorzystano dane Richardsona i wsp. [17], którzy mierzyli stopień pokrycia ksantogenianem polaryzowanych ziarn chalkozynu. W tym celu do reakcji (III) o entalpii swobodnej $\Delta G_{(III)} = RT(\log [X^-]^2 / [S^{2-}])$ dodano reakcję (V) której $\Delta G_{(V)} = -20 \text{ kcal/M}$



otrzymując:



której standardowy potencjał wyniesie:

$$E_{(VI)}^0 = [1,136(k_0 + k_1(\theta/2) + k_2(\theta/2)^2 + \log(4\theta^2/(2-\theta)(4+\theta))) - 20,5]/46,12$$

zaś równowagę można przedstawić równaniem:

$$E_h = E_{(VI)}^0 - 0,059 \log [X^-] \quad (VII)$$

Z rysunku zamieszczonego w pracy Richardsona i wsp [17] wynika, że trzem wartościom potencjałów: $-0,255$; $-0,155$ oraz $-0,55$ (SHE) odpowiadają pokrycia powierzchni: $\theta=0,2$; $0,8$ oraz $1,4$ dla końcowych stężeń ksantogenianu (odpowiednio $4,25 \cdot 10^{-5}$; $3,11 \cdot 10^{-5}$ oraz $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$) co pozwala wyliczyć brakujące stałe w równaniu (VII). Wynoszą one: $K = +2,73$; $k_1 = +5,61$; $k_2 = -1,22$. Po podstawieniu stałych równanie to przyjmie postać:

$$E = -0,363 + 0,166 \left(-\frac{\theta}{2-\theta} \right) - 0,036 \left(-\frac{\theta}{2-\theta} \right)^2 + 0,029 \log \frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} - 0,059 \log [X^-] \quad (VI)$$

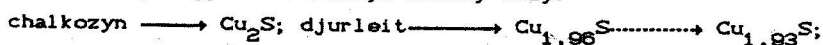
Zależność ta dla $\theta=1$ wynosi;

$$E = -0,397 - 0,059 \log [X^-]. \quad (VII)$$

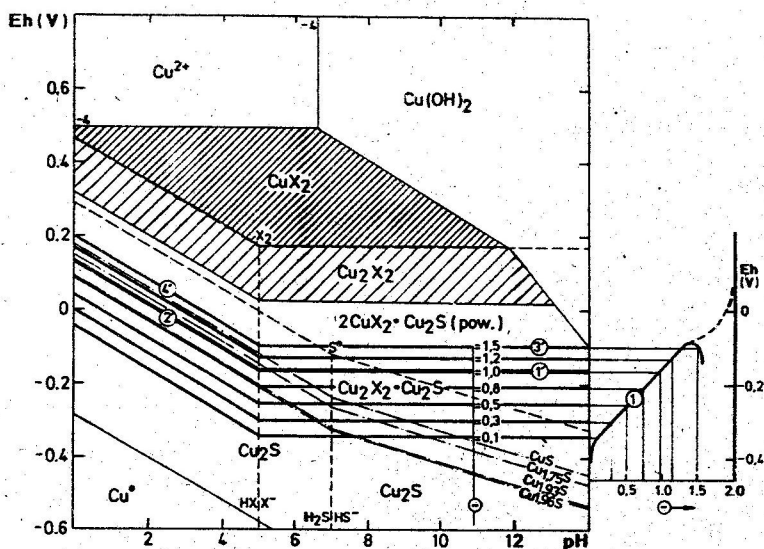
Porównanie potencjału standartowego reakcji (VII) z potencjałem adsorpcyjnym reakcji (II) wykazuje różnicę 37-u mV, co może wynikać z faktu, że dla tego układu opis za pomocą potencjału adsorpcyjnego jest zbyt dużym uproszczeniem (nie uwzględniając aktywności komponentów na powierzchni).

Dla pokazania zależności powierzchniowych na diagramie Eh-pH konieczne jest ujawnienie założeń poczynionych przy jego konstrukcji.

Należy najpierw rozważyć cztery fazy:



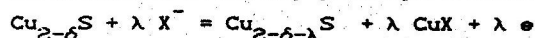
anilit $\longrightarrow \text{Cu}_{1,75}\text{S}$; kowelin $\longrightarrow \text{CuS}$ ponieważ są one stabilne w temperaturze pokojowej jak to wynika z najpewniejszych danych [18]. Na rys. 2 liniami cienkimi przerywanymi pokazano równowagi reakcji między tymi fazami przy założeniu sumy siarki $\Sigma\text{S}=10^{-5}\text{M}$ oraz reakcje wydzielania siarki.



Rys. 2. Diagram Eh-pH układu Cu-S-HX dla stężenia kolektora $1 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$, $T=298\text{K}$, $p=1 \text{ atm.}$, $\Sigma\text{S}=10^{-5}$, z uwzględnieniem tworzenia związku powierzchniowego $\text{Cu}_2\text{X}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ oraz $2\text{CuX}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$. Po prawej stronie wykresu podano izotermę adsorpcji Leppinena Rastasa.

Fig. 2. The Eh-pH diagram for the Cu-S-HX system. The Leppinen-Rastas isotherm of adsorption is shown on the right side of diagram

Obecnie przyjmuje się za pracę Richardsona i wsp. [19], że ksantogonian miedziawy powstaje w elektrochemicznych reakcjach:



Potencjały równowagowe dla rozważanych czterech faz wynoszą odpowiednio:

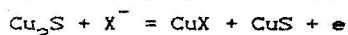
$$E = -0,379 - 0,059 \log [\text{X}^-] \quad \text{dla } \sigma=0, \quad \lambda=0,04$$

$$E = -0,344 - 0,059 \log [\text{X}^-] \quad \text{dla } \sigma=1,96 \quad \lambda=0,03$$

$$E = -0,156 - 0,059 \log [\text{X}^-] \quad \text{dla } \sigma=1,93 \quad \lambda=0,18$$

$$E = -0,277 - 0,059 \log [\text{X}^-] \quad \text{dla } \sigma=0,25 \quad \lambda=0,78$$

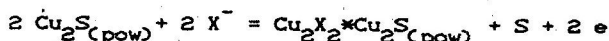
Dla założonej aktywności jonów ksantogonianu 10^{-4}M , linie równowagi tych reakcji jak też reakcji:



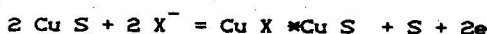
$$E = -0,290 - 0,059 \log [\text{X}^-]$$

znajdują się w polu dominacji siarki elementarnej. Co oznacza że najbardziej prawdopodobnymi reakcjami chalkozynu będą reakcje zachodzące

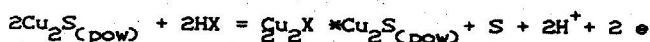
z wydzieleniem siarki - czyli reakcja oznaczona w tekście jako 1, zaś zwążywanie ksantogenianu przy niższych od równowagowego potencjałach należy przypisać tworzeniu związków powierzchniowych których linie równowag na rys 2 zaznaczono jako 1,2,3,4 zaś indeksem prim te same zależności dla całkowitego pokrycia powierzchni $\theta=1$. Wynoszą one:



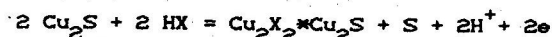
$$E = -0,363 + 0,166 \frac{\theta}{2-\theta} - 0,036 \left(\frac{\theta}{2-\theta} \right)^2 + 0,029 \log \frac{4 \theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} - 0,059 \log [\text{X}^-] \quad (1)$$



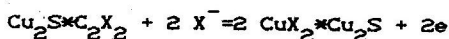
$$E = -0,397 - 0,059 \log [\text{X}^-] \quad (1')$$



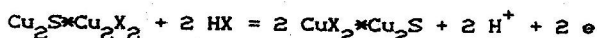
$$E = -0,067 + 0,166 \frac{\theta}{2-\theta} - 0,036 \left(\frac{\theta}{2-\theta} \right)^2 + 0,029 \log \frac{4 \theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} - 0,059 \log [\text{HX}] - 0,059 \text{pH} \quad (2)$$



$$E = -0,100 - 0,059 \log [\text{HX}] - 0,059 \text{pH} \quad (2')$$



$$E = -0,332 - 0,059 \log [\text{X}^-] \quad (3')$$



$$E = -0,036 - 0,059 \log [\text{HX}] - 0,059 \text{pH} \quad (4')$$

Równowagi powierzchniowe pokazane na rys.2 uzupełniono po prawej stronie wykresu izoterma adsorpcji. Można zauważyć, że ze wzrostem potencjału rośnie pokrycie powierzchni postulowanym związkiem powierzchniowym $\text{Cu}_2\text{X}_2 * \text{Cu}_2\text{S}$ aż do wartości $\theta=1,5$. Kiedy potencjał osiąga wartość przy którym powstaje drugi z produktów powierzchniowych (wg. Kowala i Pomianowskiego odpowiada to pikowi A_2 na krzywych woltamperometrycznych) izoterma traci sens. Dalszy przebieg sorpcji pokazany linią przerywaną jest hipotetycznym dla tworzenia drugiego z produktów powierzchniowych.

Literatura

1. Pomianowski A. ,Praca habilitacyjna, Kraków, 1967.
2. Pomianowski A. ,Kowal A. ,Zesz. Nauk. UJ, Prace Chem. Nr. 18, (1973)
3. Woods R. ,J. Phys. Chem. ,75, 354, (1971).
4. Mielczarski J. A. ,Zeszyty Naukowe Polit. Sl. Nr1014, Gliwice 1987

(praca habilitacyjna)

5. Leja J., Little, L. H., Poling, G. W., Trans. IMM, 72(1963)
6. Leppinen J. O., Rastas J. K., Colloids Surfaces, 20 (1985), 221-285.
7. Hepel T., Hepel M., Pomianowski A., Fiz. Probl. Przer. Kop., Zeszyt 7, Gliwice 1973, 23-42.
8. Leppinen J. O., Rastas J. K., Colloids and Surfaces, 29 (1988) 205-220.
9. Lekki J., Chmielewski T., Fizyk. Probl. Mineralurgii. Zeszyt 21, Wrocław 1989, 127-140.
10. Leppinen J. O., Mielczarski, Inst. J. Miner. Process.,
11. Chmielewski T., Lekki J., Fizyk. Probl. Mineralurgii, 19(1987), 99-110
12. Naumow G. B., Ryzenko B. N., Chodakowski I. L., Sprawozdanie Termodynamiki wieloczyn, Atomizdat, Moskwa 1971.
13. Gaudin A. M., Flotacja, Śląsk, Katowice 1963
14. Kowal A., Pomianowski A. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 46 (1973) 411-420.
15. Potter, R. W., II Economic Geology 72, 1524, (1977).
16. Gebhardt J. E., Dewsnap N. F., Richardson P. E., Bureau of Mines Report of Investigations 1985, R. 1 8951.
17. Richardson P. E., Stout III J. V., Proctor C. L., Walker G. W. Inter. Journal of Miner. Proc., 12, (1984), 73-93.

ABSTRACT

Lekki J., 1990. Thermodynamic analysis of surface compounds in Eh-pH diagrams for PbS-KETX and $\text{Cu}_2\text{S-KETX}$ systems. Physicochemical Problems of Mineral Processing., 23 89-99 (polish text)

It was assumed that $\text{PbX}_2 \cdot \text{PbS}$ was the surface product on galena whereas $\text{Cu}_2\text{X}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ and $2\text{CuX}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ were assumed to form on chalcocite in aqueous potassium ethyl xanthate. At this assumption the model of surface-phases by Hepels and Pomianowski was in good agreement with the model of two-component mixed surface-phases by Lepinen and Rastas for monolayer surface coating ($\theta=1$) the PbS-KETX system. The difference in standard potentials calculated by means of these two manners was found to be 37 mV. Surface products were proposed to be considered in Eh-pH diagrams for PbS-KETX and $\text{Cu}_2\text{S-KETX}$ systems calculated with the assumption of metastability of elemental sulphur.