

Władysław MULAK*

Adam BARTECKI*

WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE SIARCZKÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH

Omówiono prosty model pasmowy siarczków metali przejściowych oraz własności półprzewodnikowe, struktury krystaliczne i elektronowe sfalerytu, pirytu, chalkopirytu, chalkozynu i kowelinu. Przedyskutowano wpływ własności półprzewodnikowych i struktury na proces roztwarzania siarczków cynku, żelaza i miedzi. Stwierdzono, że struktura elektronowa siarczków metali przejściowych determinuje nie tylko ich własności półprzewodnikowe i strukturę krystaliczną ale pozwala również na bliższe poznanie mechanizmów procesów ich ługowania.

Wstęp

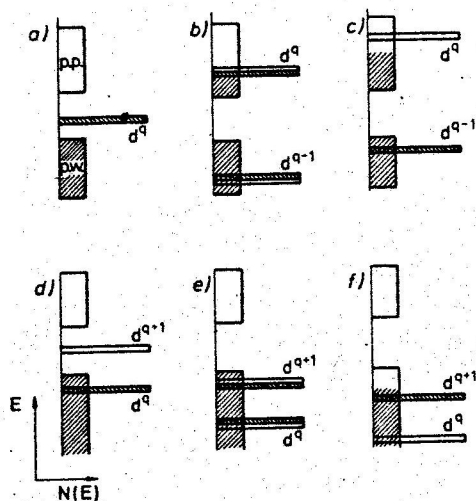
Siarczki metali przejściowych są ważnymi surowcami mineralnymi. Do chwili obecnej większość metali przejściowych otrzymuje się metodami ogniowymi. U uwagi na ochronę środowiska, jak również problemy energetyczne w wielu przypadkach metody hydrometalurgiczne mogą być bardziej opłacalne. Jedną z podstawowych operacji procesów hydrometalurgicznych jest proces ługowania.

W rozważaniach nad kinetyką i mechanizmem ługowania siarczków metali stosunkowo rzadko uwzględnia się wpływ własności fizykochemicznych, a w szczególności wpływ struktury elektronowej. Niniejsza praca ma charakter przeglądowy i celem jej jest omówienie własności półprzewodnikowych, struktury krystalicznej i elektronowej siarczków cynku, żelaza i miedzi oraz przedyskutowanie wpływu wyżej wymienionych własności na mechanizmy procesów ługowania.

Uproszczony model pasmowy siarczków metali przejściowych

Dzięki względnie niskiej elektroujemności atomów siarki jej wiązanie z metalami przejściowymi ma charakter bardziej kowalencyjny niż

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27.



Rys. 1. Względne położenie pasma walencyjnego (p.w.), pasma przewodnictwa (p.p) i poziomy przejściowych w siarczках. Gęstość stanów $N(E)$ jest schematycznie naniesiona względem energii E ; stany obsadzone są zakreskowane. Sytuacja a i d - własności półprzewodnikowe; b i c - przewodnictwo metaliczne typu n; sytuacja e i f - przewodnictwo metaliczne typu p.

Fig. 1. Relative position of the valence band (v.b.), the conduction band (c.b.) and metal d levels in sulphides of transition metals. The density of states $N(E)$ is schematically plotted versus the energy E ; occupied states are hatched. Situations a and d lead to semiconducting behavior, situations b and c to n-type metallic conduction, situations e and f to metallic conduction of the p-type.

jonowy. Charakter kowalencyjny wiązania spowodowany jest mieszaniem się orbitali walencyjnych s i p atomu siarki z zewnętrznymi orbitalami s, p i d metali przejściowych.

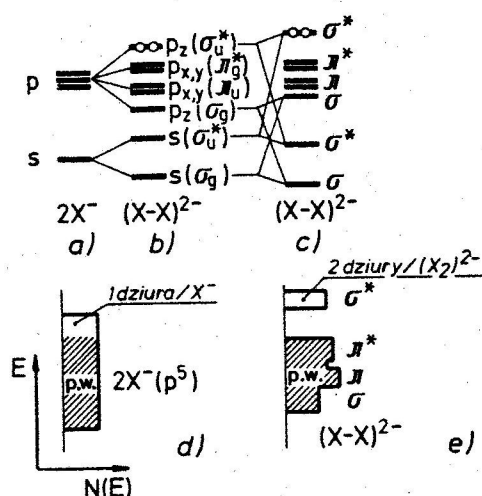
W ten sposób powstaje pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa. Pasma walencyjne oddzielone jest od pasma przewodnictwa strefa wzbroniona, która dla większości siarczków wynosi od 1 do 3 eV[1]. W temperaturze 0 K siarczki metali przejściowych posiadają całkowicie wypełnione pasmo walencyjne i niezapełnione niezbyt odległe pasmo przewodnictwa, co stanowi podstawę dla własności półprzewodnikowych. Zróżnicowanie własności półprzewodnikowych spowodowane jest różnicami w zapełnieniu orbitali d, których energia leży w obrębie lub blisko strefy wzbronionej.

Na rysunku 1 przedstawiono względne położenie pasma walencyjnego (p.w.), pasma przewodnictwa (p.p) i poziomów energetycznych orbitali d metali przejściowych dla różnych typów przewodnictwa.

Dziury w paśmie walencyjnym

W wielu przypadkach stopień utlenienia metalu w siarczku odpowiada szczególnie stabilnej konfiguracji d-elektronowej. Przykładami dotyczącymi oktaedrycznej konfiguracji jonu metalu są: MnS_2 z Mn^{2+} (wysokospinowy układ d^5 , NiS_2 z Ni^{2+} (wysokospinowy układ d^8 , FeS_2 , RuS_2 , OsS_2 z jonem metalu o sparowanych spinach w konfiguracji d^6 (układ niskospinowy diamagnetyczny).

W powyższych przykładach jon siarki tworzy pary $(\text{S}_2)^{2-}$, które kondensują dziury w antywiązącym orbitalu σ^* . Na rysunku 2 przedstawiono diagram orbitali molekularnych i strukturę pasma walencyjnego dla par



Rys. 2. Diagram orbitali molekularnych i struktury pasma walencyjnego dla jonów $(S_2)^{2-}$. a - orbitale atomowe (dziury zaznaczone kółkami); b - bez orbitali molekularnych; c - z orbitalami molekularnymi, pokazana hybrydyzacja sp^3 ; d - pasmo walencyjne dla izolowanych jonów S^{2-} ; e - pasmo walencyjne dla jonów $(S_2)^{2-}$ z rozszczepieniem σ^* ; stany wypełnione są zakreskowane

Fig. 2. Molecular-orbital diagram and valence-band structure for $(X_2)^{2-}$ ions. Atomic orbitals (holes are indicated by circles) (a) and molecular orbitals without (b) and with (c) s, p hybridization are shown; The valence band is shown for isolated X^- ions (d) and for $(X_2)^{2-}$ ions with split-off σ^* branch (e); occupied states are hatched

$(S_2)^{2-}$. W ten sposób pasmo walencyjne jest całkowicie wypełnione, co powoduje półprzewodnikowe własności siarczku; taka całkowita kondensacja dziur w paśmie walencyjnym nie zawsze ma miejsce. Przykładem może być siarczek miedzi CuS w którym $2/3$ jonów siarki występuje w formie S_2^{2-} , podczas gdy $1/3$ pozostaje izolowana jako S^{2-} . Związek ten jest diamagnetykiem o przewodnictwie metalicznym.

Udział orbitali 3d siarki w wiązaniu z metalem

W siarczku metalu przejściowego przestrzennie rozległe orbitale d siarki mogą mieszać się z orbitalami d metalu. Powoduje to stabilizację wiązań metal-siarka szczególnie, jeżeli ilość elektronów d metalu jest duża. Ma to wpływ na wartość iloczynu rozpuszczalności siarczków w wodzie [2]. Jony Cu^+ , Ag^+ i Hg^{2+} posiadające konfigurację elektronową d^{10} tworzą siarczki o bardzo niskich iloczynach rozpuszczalności, np: $I_{Cu_2S} = 7,1 \times 10^{-49}$; $I_{Ag_2S} = 6,3 \times 10^{-50}$; $I_{HgS} = 1,9 \times 10^{-49}$.

Ma to także wpływ na długość wiązania metal-siarka. I tak np. dla siarczanów metalu grup głównych odległość metal-siarka jest większa od odpowiedniej odległości metal-tlen o około $0,30 \text{ \AA}$, a dla metali przejściowych zmniejsza się ze wzrostem ilości elektronów d do około $0,1 \text{ \AA}$, a nawet jeszcze bardziej dla jonów Ag^+ , Hg^{2+} i Au^{3+} [3].

Udział orbitali d siarki w wiązaniu metalu przejściowego-siarka wpływa również na stereochemię siarczków. Wykazano, że dla jonów $(S_2)^{2-}$ koordynacja trygonalna jest korzystniejsza niż koordynacja oktaedryczna [4]. Należy zaznaczyć, że wszystkie dwusiarczki metali przejściowych (MeS_2) nie zawierające jonów $(S_2)^{2-}$ posiadają strukturę warstwową [1].

Struktura elektronowa siarczków metali przejściowych jest bardzo zróżnicowana. Waha się ona pomiędzy strukturą charakterystyczną dla metali (z wysoce zdekalizowanymi elektronami), a strukturą charakterystyczną dla izolatorów (z lokalizowanymi elektronami).

Tabela 1

Własności wybranych minerałów siarczkowych

Minerał	Wzór chemiczny	Oporność (ohm m)	Typ półprzewodnika	Potencjał stacjonarny (V)
Piryt	FeS_2	$0,1-3 \times 10^{-2}$	n,p	0,63
Chalkopiryt	CuFeS_2	$0,2-9 \times 10^{-3}$	n	0,53
Chalkozyn	Cu_2S	$10^{-2}-10^{-5}$	p	0,44
Kowelin	CuS	$10^{-4}-10^{-6}$	metaliczny p	0,42
Sfaleryt	ZnS	10^5-10^7	-	-0,24

W tabeli 1 pokazano własności elektryczne wybranych siarczków metali [1] oraz ich potencjał w stanie stacjonarnym w 1 M roztworze H_2SO_4 w temperaturze 25°C . Wybrane siarczki posiadają największe znaczenie, praktyczne struktury tych siarczków omówiono poniżej.

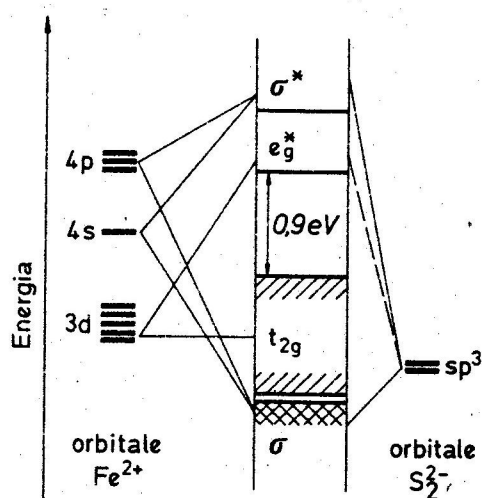
Struktura sfalerytu (ZnS)

Sfaleryt krystalizuje w układzie regularnym; każdy atom cynku jest tetraedrycznie otoczony atomami siarki i nawzajem [1]. Liczba koordynacji 4 w ZnS jest zadziwiająca, gdyż stosunek promieni jonowych wynosi (wg. Goldschmidta) $0,83/1,74 = 0,48$, a więc dopuszcza koordynację 6 (struktura typu NaCl). Również odległość międzyatomowa wynosząca $2,35 \text{ \AA}$ jest mniejsza od oczekiwanej ($0,83+1,74 = 2,57 \text{ \AA}$). Fakty te świadczą o tym, że w sfalerycie wiązanie pomiędzy siarką i cynkiem nie ma charakteru jonowego, ale na skutek wysokiej zdolności polaryzacji Zn i dużej podatności na polaryzację atomu siarki zbliżone jest do atomowego.

Orbitale walencyjne $4s$ i $4p$ cynku oddziałują wzajemnie z orbitalami walencyjnymi $3s$ i $3p$ siarki tworząc wiążący orbital σ i antywiązący σ^* . Orbitale wiążące σ są całkowicie zapełnione, natomiast orbitale antywiązące σ^* są puste. Pasmo wzbronione dla ZnS jest wyjątkowo szerokie i wynosi około $3,65 \text{ eV}$.

Struktura pirytu (FeS_2)

Piryt jest najbardziej rozpowszechnionym minerałem siarczkowym w przyrodzie [6]. Piryt jest diamagnetycznym półprzewodnikiem z wąskim pasmem wzbronionym, posiada dwie odmiany półprzewodnikowe typu n i p.



Rys. 3. Diagram pasmowy dla pirytu [18]

Fig. 3. The band diagram for pyrite [18]

Struktura pirytu jest izomorficzna ze strukturą NaCl, które w modelu jonowym można zapisać w postaci $\text{Fe}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}$. Uproszczony diagram energetyczny struktury elektronowej pirytu przedstawiono na rysunku 3.

Dolna część pasma przewodnictwa pochodzi z antywiążącego dubletu e_g^* orbitalu 3d żelaza, podczas gdy górna z orbitalu 4s. Pasma walencyjne pochodzi z trypletu t_{2g} powłoki 3d żelaza. Obsadzone orbitale t_{2g} żelaza pozostają niewiążące [7]. Atomy siarki tworzą oktaedryczną koordynację wokół atomów żelaza. Nakładanie pomiędzy orbitalami jest słabe i pasmo walencyjne jest dość wąskie (około 1 eV).

Struktura chalkopiryty (CuFeS_2)

Struktura krystaliczna chalkopiryty wywodzi się ze struktury siarczku cynku (atomy Zn zastąpione są atomami Cu i Fe). Wzór jonowy chalkopiryty można zapisać w postaci: $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}(\text{S}_2)_2$; jest on półprzewodnikiem typu n o dość dobrym przewodnictwie (tabela 1). Pasma wzbronione ma szerokość 0,6 eV. Pasma walencyjne pochodzi od elektronów 3d i 3p siarki, natomiast dolne pasmo przewodnictwa pochodzi od elektronów 3d żelaza [8].

Struktura siarczków miedzi (Cu_2S i CuS)

Struktura siarczków miedzi jest znacznie bardziej skomplikowana od struktury wyżej przedstawionych siarczków. Cu_2S krystalizuje w układzie heksagonalnym. Atomy siarki tworzą nieco zdeformowane najgęstsze ułożenie heksagonalne, natomiast atomy miedzi są rozmieszczone w lukach trygonalnych. W sieci Cu_2S znajdują się luki kationowe, których obecność wywołana jest podstawieniem w niektórych węzłach sieci kationów Cu^+ przez kationy Cu^{2+} . W modelu jonowym chalkozyn można zapisać wzorem: $(\text{Cu}^+)_2\text{S}^{2-}$, a chalkozyn o lukach kationowych $(\text{Cu}^+)_{2-x}(\text{Cu}^{2+})_x\text{S}^{2-}$. Chalkozyn

jest półprzewodnikiem typu p, jego przewodnictwo silnie zależy od składu. Przy składzie stechiometrycznym posiada przewodnictwo jonowe, ale już przy minimalnym zachwianiu stechiometrii dominuje przewodnictwo elektronowe. Strefa wzbroniona dla chalcogeny wynosi około 1,8 eV. Pasmo przewodnictwa pochodzi od orbitali 4s miedzi, a pasmo walencyjne od poziomu 3p siarki[9].

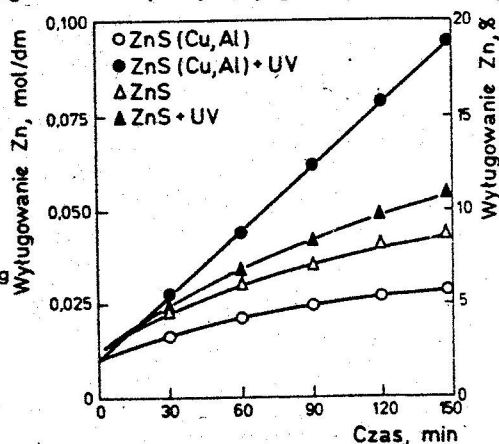
Kowelin (CuS) krystalizuje podobnie jak chalcogeny w układzie heksagonalnym. Wszystkie atomy miedzi rozmieszczone są w pozycjach najgęstsze- ułożenia heksagonalnego. Dwie trzecie atomów siarki jest zgrupowane w pary i tworzy jony $(S_2)^{2-}$ podobnie jak w pirycie. Wzór jonowy kowelinu należy zapisać w postaci: $Cu_{III}^{2+}(Cu_{IV}^{+})_2S_2^{2-}(S_2)^{2-}$ [10]. Jony Cu^{2+} znajdują się w lukach trygonalnych, natomiast Cu^{2+} w lukach tetragonalnych.

Wpływ własności półprzewodnikowych i strukturalnych siarczków metali na mechanizmy ich roztapiania

Wielu autorów usiłowało znaleźć korelacje pomiędzy szybkością roz- tapiania minerałów siarczkowych, a ich własnościami półprzewodnikowymi [11-13]. Exner i współpracownicy [11] wyjątkowo małą szybkość roztapiania sfalerytu w roztworach kwasu siarkowego w obecności tlenu tłumaczą małym przewodnictwem elektrycznym ZnS. W celu potwierdzenia tej hipotezy autorzy ci proponują model elektrochemiczny roztapiania sfalerytu, w którym reakcje anodowe i katodowe zachodzące na powierzchni minerału wymagają wymiany elektronów. Aby zwiększyć przewodnictwo ZnS autorzy na- światlali próbki promieniami UV, oraz dodawali miedzi i glinu. Na rys. 4 przedstawiono wyniki ługowania odpowiednio przygotowanych próbek ZnS. Jak widać z rysunku 4 uzyskane wyniki nie potwierdziły proponowanego mecha- nizmu. Szybkości roztapiania próbek o zwiększonym przewodnictwie elek- trycznym były niższe od szybkości roztapiania niedotowanego ZnS. Jedynie naświetlanie promieniami UV dotowanego ZnS zwiększyło jego szybkość roz- tapiania.

Rys. 4. Wpływ dotowania i naświe- tlenia UV na rozpuszczanie natural- nego i syntetycznego ZnS [11]

Fig. 4. The effect of crystal doping and UV radiation on the dissolution of natural and synthetic ZnS [11]



Simkowicz i Wagner [12] badali szybkość roztworzenia galeny PbS dotowanej Ag_2S (akceptor) oraz Bi_2S_3 (donor) w roztworach nieutleniających (HCl) oraz utleniających (stężonym HNO_3). Autorzy ci stwierdzili zależność szybkości roztworzenia PbS od jego stechiometrii oraz czynnika dotującego tylko w roztworach utleniających, natomiast dla roztworów nieutleniających takiej zależności nie stwierdzono.

Springer [13] badał anodowe i katodowe krzywe polaryzacji pirytu n i p, chalkopiryt typu n oraz galeny typu n w roztworach kwasu siarkowego i również nie stwierdził wpływu własności półprzewodnikowych siarczków na szybkość ich roztworzenia.

Peters w odróżnieniu od wyżej wymienionych autorów [11,12,13] sugeruje, że różnice w szybkości roztworzenia minerałów siarczkowych wynikają ze zmiany objętości molowej siarczku w stosunku do objętości siarki powstającej w procesie roztworzenia.

Tabela 2

Zmiana objętości towarzysząca reakcji $\text{MS}_x \rightarrow \text{M}^{z+} + x\text{S} + ze$ [14]

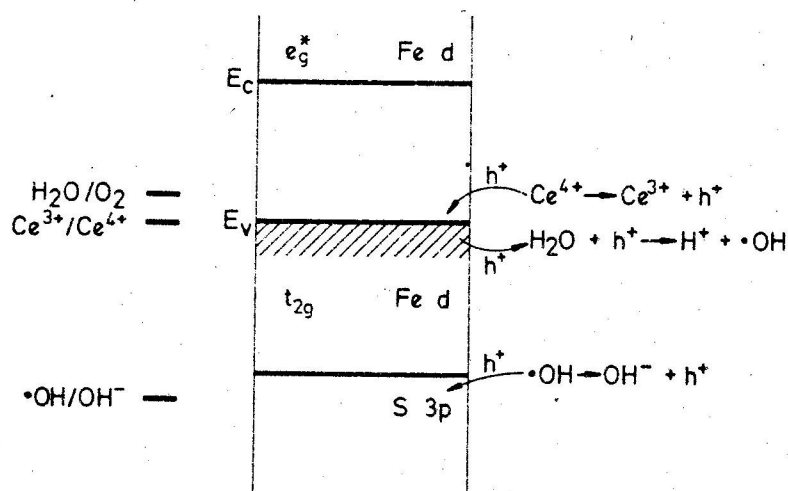
Minerał	Objętość molowa (cm^3)	Objętość siarki (cm^3)	Zmiana objętości (%)
Sfaleryt (ZnS)	23,7	15,5	-35
Galena (PbS)	31,9	15,5	-51
Pirotyn (FeS)	18,5	15,5	-14
Piryt (FeS_2)	24,0	31,0	+29
Chalkozyn (Cu_2S)	28,4	15,5	-45
Kowelin (CuS)	20,0	15,5	-25
Chalkopiryt (CuFeS_2)	42,6	31,0	-27
Molibdenit (MoS_2)	33,3	31,0	-7

W tabeli nr 2 podano zmiany objętości molowych wybranych minerałów w stosunku do objętości siarki powstającej w procesie roztworzenia.

Zgodnie z tabelą 2 Peters sugeruje, że bardzo mała reaktywność pirytu spowodowana jest dużym wzrostem objętości siarki, co powoduje szczelne jej przyleganie do powierzchni pirytu i hamowanie procesu roztworzenia.

Proponowana hipoteza Petersa wydaje się być niestuszna, nie uwzględnia ona bowiem innych produktów pośrednich roztworzenia, często hamujących proces np. CuS w przypadku roztworzenia chalkopirytu [15] oraz chalkozynu [16], NiS_2 podczas roztworzenia millerytu (NiS) [17].

Najbardziej prawdopodobną wydaje się hipoteza zależności szybkości roztworzenia minerałów siarczkowych odwołująca się do ich struktury elektonowej [18,19,20].



Rys. 5. Uproszczony schemat rozpuszczania pirytu w utleniaczach, zaniebującący wpływ stanów powierzchniowych [20]

Fig. 5. A simplified scheme for the dissolution of pyrite by an oxidant, neglecting the effects surface states [20]

Zgodnie ze strukturą elektronową piryt jest mało reaktywny z powodu nieobecności elektronów w antywiążącym paśmie e_g^* odpowiadającym za efekt niestabilności, a jednocześnie wszystkie 6 elektronów 3d żelaza rozmieszczone jest na trójkrotnie zdegenerowanym t_{2g} orbitalu osparowanych spinach.

Grundwell [20] proponuje mechanizm dziurowy w utleniającym rozpuszczaniu pirytu. W pierwszym etapie rozpuszczania czynnik zaszczepla dziury w paśmie walencyjnym t_{2g} .

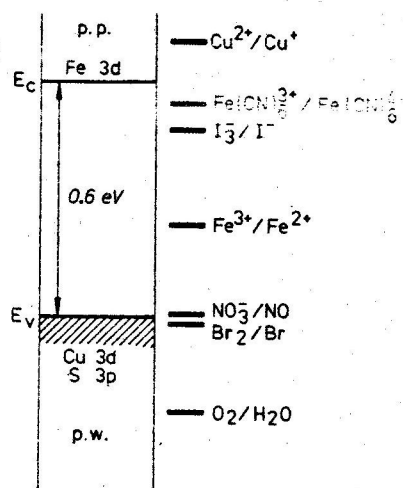
Dziury te rozkładają wodę zgodnie z reakcją:



gdzie $\cdot\text{OH}$ jest rodnikiem hydroksylowym. Rodnik ten jest bardzo silnym utleniaczem. Potencjał redox układu $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ 2,7 V vs. SCE [21] i reaguje z siarką tworząc bezpośrednio siarczany. Rysunek 5 przedstawia uproszczony schemat rozpuszczania pirytu przez utleniacz ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$), bez uwzględniania efektów stanów powierzchniowych.

Pomimo, że potencjał spoczynkowy pirytu wynosi 0,63 V, to jego wyraźne rozpuszczanie następuje dopiero przy potencjale około 1,0 V [22]. Układ redoxowy posiadający potencjał poniżej 1,0 V nie nakłada się wystarczająco na pasmo t_{2g} i dziury w tym paśmie nie zostają zaszczeplone.

W przypadku chalkopirytu, w którym strefa wzbioniona wynosi 0,6 eV, proces rozpuszczania przebiega zarówno poprzez mechanizm dziurowy jak i



Rys. 6. Diagram poziomów energetycznych dla CuFeS_2 i rozmieszczenie potencjałów redox poszczególnych utleniaczy [20]

Fig. 6. The energy level diagram for CuFeS_2 , and the location of the redox potentials of these oxidants [20]

elektronony [20]. Na rysunku 6 przedstawiono położenie poziomów energetycznych pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa w chalkopirycie oraz potencjały redox poszczególnych utleniaczy.

Jak widać z rysunku 6, poziom energetyczny redukcji jonów $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ nakłada się na poziom energetyczny pasma przewodnictwa i następuje szybkie rozpuszczanie chalkopiryty. W przypadku układu redox Br_2/Br^- rozpuszczanie chalkopiryty zachodzi również bowiem następuje redukcja przez nakładanie się potencjału redox na pasmo walencyjne. Powodem znacznie mniejszej szybkości rozpuszczania chalkopiryty w solach żelazowych w porównaniu do soli miedzi, pomimo wyższego potencjału redox ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,51\text{V}$) jest nakładanie się potencjału redox jonów żelaza na poziom energetyczny w paśmie wzbronionym. Z proponowanego mechanizmu wynika, że w pierwszym etapie rozpuszczania następuje rozerwanie wiązań pomiędzy jonem żelaza i siarką, natomiast w drugim etapie zostają rozerwane wiązania pomiędzy miedzią i siarką. Jest to zgodne z danymi doświadczalnymi [15] stwierdzającymi obecność CuS jako produktu pośredniego rozpuszczania CuFeS_2 .

Reasumując można skonstatować, że struktura elektronowa siarczków metali przejściowych determinuje nie tylko ich własności półprzewodnikowe, strukturę krystaliczną, ale pozwala również na bliższe poznanie mechanizmów procesów ich ługowania.

Literatura

1. Shuey R.T., 1975. *Semiconducting Ore Minerals*, Elsevier, Amsterdam.
2. Jellinek F., 1968. In: Nckless S. (ed.), *Inorganic Sulphur Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, p. 669.
- Shannon R.D., 1981. In: Navrotsky A., O'Keefe M., (ed.), *Structure and Bonding in Crystals*, Academic Press, New York.

4. Huisman R., Jellinek F., 1971. *J. Solid State Chem.*, 3, 56-63.
5. Majima H., 1969. *Can. Met. Quart.*, 8, 269-273.
6. Vaughan D.J., 1984. In: Bautista R.G., (ed.), *Hydrometallurgical process fundamentals*, Plenum Press, New York, p. 1-12.
7. Goodenough J.B., 1972. *J. Solid State Chem.*, 5, 144-148.
8. Jaffe J.E., Zunger A., 1983, *Phys. Rev. B*, 28, 5822.
9. Mulder B.J., 1972. *Phys. Status Solidi A*, 13, 79-83.
10. Vaughan D.J., Tossel J.A., 1980. *Can. Mineral.*, 18, 157-160.
11. Exner P.J., Gerlach J., Pawlak P., 1969. *Erzmetall*, 22, 219-227.
12. Simkowitz G., Wagner J.B., 1960. *J. Electrochem. Soc.*, 111, 513-519.
13. Springer G., 1970. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 79, 11-15.
14. Peters E., 1986. In: Somasundaran P., (ed.), New York, p. 453.
15. Mc Millan R.S., Mac Kinnon D.J., Dutrizac J.E., 1982. *J. Appl. Electrochem.*, 12, 743-750.
16. Mulak W., Niemiec J., 1968. *Roczniki Chemii*, 42, 775-781.
17. Mulak W., 1985, *Fizykochem. Probl. Mineralurgii* 17, 105-118.
18. Vaughan D.J., 1984. In: Bautista R.G., (ed.), *Hydrometallurgical Process Fundamentals*, Plenum Press, New York, p. 23-41.
19. Mulak W., Bartecki A., 1987. *Symposium Příbram ve vede a Technice, Sek. Chemické Metody Ziskování Kovu, Příbram*, 373-397.
20. Crundwell F.K., 1988. *Hydrometallurgy*, 21, 155-190.
21. Memming R.J., 1969, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 785.
22. Biegler T., Swift D.A., 1979. *Electrochimica Acta*, 24, 415.

ABSTRACT

Mulak W., Bartecki A., Physicochemical properties of transition metal sulfides. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 21, 97-106 (polish text)

A simple band model of transition metal sulfides, their semiconducting behaviour, crystal and electronic structures of sfalerite, pyrite and chalcopyrite are described. The influence of semiconducting behaviour and structure on dissolution process of zinc, iron and copper sulfides is discussed. It has been concluded, that electronic structure of transition metal sulfides determines not only semiconducting behaviour and the crystal structure but also throws light on the mechanism of the leaching.

СОДЕРЖАНИЕ

В.Муляк, А.Бартецкий, 1989. Физикохимические свойства сульфидов переходных металлов. Физикохимические вопросы обогащения, 21; 97-106.

Обсуждена простая полосовая модель сульфидов переходных металлов и полупроводниковые свойства, кристаллическая и электронная структура сфалерита, пирита, халькопирита, халькозина и ковеллина. Рассмотрено влияние полупроводниковых свойств и структуру на растворимость сульфидов цинка, железа и меди. Подтверждено, что электронная структура сульфидов переходных металлов не только обуславливает их кристаллическую структуру и полупроводниковые свойства, но также разрешает ближе узнать механизм их выщелачивания.