ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ



STRUKTURA WARSTWY ADSORPCYJNEJ TIOLOWYCH ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH NA MIEDZI I MINERAŁACH SIARCZKOWYCH

CHEMIA

Z. 116 GLIWICE 1987

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE



STRUKTURA WARSTWY ADSORPCYJNEJ TIOLOWYCH ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH NA MIEDZI I MINERAŁACH SIARCZKOWYCH

NUMBER OF TAXABLE

And a second sec

GLIWICE

cr. 14.483

OPINIODAWCY Prof. dr hab. Andrzej Pomianowski Prof. dr hab. Lucjan Sobczyk

KOLEGIUM REDAKCYJNE

- REDAKTOR NACZELNY REDAKTOR DZIAŁU SEKRETARZ REDAKCJI CZŁONKOWIE KOLEGIUM - Prof. dr hab. inż. Adolf Maciejny
 - Dr inż Genowefa Bieńkiewicz
 - Mgr Elżbieta Stinzing
 - Prof. dr inż. Stanisław Malzacher - Prof. dr hab. inż. Bronisław Skinderowicz

- Prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl

Alicja Nowacka

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0372-9494

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakl. 150+85 Ark. wyd. 7,74 Ark. druk. 7,125 Papier offsetowy kl.II1, 70x100,70g Oddane do druku 24.03.87 Podpis. do druku 16.04.87 Druk ukończ, w kwietniu 1987 Cena z} 155,-Zam 297 87 L-24

Skład, fotokopie, druk i oprawę wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

P160 87

SPIS TRESCI

WYKAZ	SYMBOLI I SKROTOW	9
SPIS PEWNE	PRAC WŁASNYCH AUTORA, W KTORYCH OPUBLIKOWANO FRAGMENTY NINIEJSZEJ ROZPRAWY	11
1.	WPROWADZENIE	13
2.	ADSORPCJA TIOLOWYCH ODCZYNNIKOW FLOTACYJNYCH NA MIEDZI	15
	 Adsorpcja ksantogenianu etylowego	15 15
	fotoelektronów	24 35 42 50
	 Porównanie rezultatów adsorpcji ditiofosfo- ranów i ksantogenianów na miedzi 	52
3.	ADSORPCJA TIOLOWYCH ODCZYNNIKOW FLOTACYJNYCH NA SIARCZKU OŁOWIU (GALENIE)	59
4.	ADSORPCJA TIOLOWYCH ODCZYNNIKOW FLOTACYJNYCH NA SIARCZKU MIEDZIAWYM (CHALKOZYNIE)	70
5.	ADSORPCJA KSANTOGENIANU ETYLOWEGO NA SIARCZKU ZELAZA (MARKASYCIE I PIRYCIE)	82
6.	WPŁYW WTRĄCER ZAWARTYCH W MINERALE NA STRUKTURĘ WARSTWY ADSORPCYJNEJ KSANTOGENIANU	92
7.	PODSUMOWANIE	99
8.	LITERATURA	103
9.	STRESZCZENIE	109

Str.

CONTENTS

оглавление

Стр.

СПИСОК СИМЕОЛОВ И ОЕОЗНАЧЕНИИ	ç
СПИСОК СТАТЕЛ АВТОРА В КОТОРЫХ НАХОДЯТСЯ ЧАСТИ НАСТОЯЩЕЛ ДИССЕРТАЦИИ	11
1. BBEZEHNE	13
2. АДСОРЕЦИЯ ТИОЛОВЫХ ФЛОТОРЕАКТИВОВ НА МЕДИ	15
2.1. Адсорбция этилового ксантогената 2.1.1. ИК-спектроскопические исследования 2.1.2. Исследования методом фотоэлектронной	15 15
спектроскопии	24
2.2. Адсорбция метилового ксантогената	35
2.3. Адсорбция амилового ксантогената	42
2.4. Кинетика адсорбции ксантогенатов	50
фатов и ксантогенатов на меди	52
3. АДСОРЕЦИЯ ФЛОТАЦИОННЫХ ТИОЛОВЫХ РЕАКТИВОВ НА СУЛЬФИДЕ СВИНЦА (II) (ГАЛЕНИТЕ)	59
4. АДСОРЕЦИЯ ФЛОТАЦИОННЫХ ТИОЛОВЫХ РЕАКТИВОВ НА	
СУЛЬФИДЕ МЕДИ (1) (ХАЛЬКОЗИНЕ)	1
A A TO DELLAS ANOTALINOHHUY THOJOBUY PEAKTUBOB HA	
СУЛЬФИДЕ ЖЕЛЕЗА (II) (НАРКАЗИТЕ И ПИРИТЕ)	82
6. ВЛИЯНИЕ ИНКЛЮЗИИ В МИНЕРАЛЕ НА СТРУКТУРУ	
АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ КСАНТОГЕНАТА	90
7. ПОДВЕДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	99
8. ЛИТЕРАТУРА	103
0 DEDINE	111
y. FEGRETE	

4

LIST	OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS	9
LIST THIS	OF AUTHOR'S PAPERS CONTAINING SOME PARTS OF THESIS	11
1.	INTRODUCTION	13
2.	ADSORPTION OF THIOL FLOTATION REAGENTS ON COPPER	15
	 2.1. Adsorption of ethyl xanthate	15 15 24 35 42 50
з.	ADSORPTION OF THIOL FLOTATION REAGENTS ON LEAD SULPHIDE (GALENA)	59
4 .	ADSORPTION OF THIOL FLOTATION REAGENTS ON CUPROUS SULPHIDE (CHALCOCITE)	70
5.	ADSORPTION OF THIOL FLOTATION REAGENTS ON IRON SULPHIDE (MARCASITE AND PYRITE)	82
6.	INFLUENCE OF THE IMPURITIES CONTAINED IN A MINERAL ON THE STRUCTURE OF THE XANTHATE ADSORPTION LAYER	92
7.	SUMMARY	99
6.	LITERATURE	103
9.	ABSTRACT	113

.

Page

Praca eksperymentalna była prowadzona w Zespole Chemii Fizycznej Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Serdecznie dziękuję kierownikowi tego zespołu prof. J.W. Strojkowi za stworzenie odpowiednich warunków do wykonania tej pracy oraz życzliwe zainteresowanie jej przebiegiem. Dziękuję równiet prof. E. Suoninenowi z Uniwersytetu w Turku oraz prof. E. Sundholmowi z Politechniki w Helsinkach w Finlandii za umośliwienie wykonania badań spektralnych, których wyniki pozwoliły mi uzyskać dodatkowe potwierdzenie tez wysunietych w niniejszej pracy.

.

Znaczna część pracy była wykonywana w ramach tematów MR.17 oraz CPBP 03.07. i finansowana przez Instytut Przeróbki Kopalin Politechniki Słąskiej.

and the second sec

WYKAZ SYMBOLI I SKROTOW

ATR	-	(attenuated total reflection) lub IRS (internal reflection
		spectroscopy) spektroskopia wewnętrznego odbicia
BĒ	-	(binding energy) energia wiązania (jonizacji) elektronu
ca	-	wegiel w łańcuchu alifatycznym ksantogenianu lub
		ditiofosforanu
CD	-	węgiel związany z tlenem i węglem alifatycznym w cząsteczce
		ksantogenianu lub ditiofosforanu
CC	-	węgiel związany z tlenem i dwoma atomami siarki
		w cząsteczce ksantogenianu
Cq	-	węgiel związany w grupie węglanowej, CO3 ²⁻
Cf	-	węgiel związany w grupie fenylowej
d	-	głębokość z jakiej pochodzi mierzony sygnał XPS
		o intensywności I
ď,	-	głębokość, z której intensywność sygnału XPS zostaje
		oslabiona i/e razy
E	-	amplituda pola elektrycznego
Exo.	Eyo,	Ezo - wartości amplitudy pola elektrycznego przy
		granicznym kącie padania w kierunkach trzech osi układu
		współrzędnych
Io	-	intensywność sygnału XPS z atomu znajdującego się na
		powierzchni próbki
I	-	intensywność sygnału XPS z atomu znajdującego się na
		głębokości d pod powierzchnią próbki
IRAS	-	(infrared reflection-absorption spectroscopy) spektroskopia
		refleksyjno-absorpcyjna w podczerwieni
002	7.1	tlen pochodzący z produktów utlenienia powierzchni
oxan	-	tlen związany w cząsteczce ksantogenianu lub ditiofosforanu
PbX	-	kompleks i:i ksantogenianu olowiu
R	-	rodnik alkilowy
R'		rodnik alkilowy lub fenylowy
Х-	-	jon ksantogenianowy
X2	-	dwuksantogen
XPS	-	(X-ray photoelectron spectroscopy) spektroskopia

fotoelektrondw

¹ Provide allocations which primerizate a definite filmetty allocation filmets one constant (ferminate) descriptions and provide allocation) - transmission devine of the object and the companies on a primerical film your () and the companies of the providence of the your () and the companies of the providence of the your () and the companies of the providence of the your () and the companies of the providence of the your () and the companies of the providence of the your () and the companies of the providence of the your () and the companies of the providence of the providenc

- α kąt ustawienia powierzchni próbki względem względem analizatora
- A średnia droga swobodna rozpraszania nieelastycznego
- va drganie asymetryczne rozciągające
- vs drganie symetryczne rozciągające

Indeksy dolne

- (ads) jon lub cząsteczka zaadsorbowana
- (pow) jon lub cząsteczka zaadsorbowana bezpośrednio na powierzchni substratu
- (roztw) jon lub cząsteczka w roztworze

SPIS PRAC WŁASNYCH AUTORA, W KTORYCH OPUBLIKOWANO PEWNE FRAGMENTY NINIEJSZEJ ROZPRAWY

- [I] J. Mielczarski, P. Nowak, J.W. Strojek, Infrared IRS Investigation on Sorption of Ethyl Dixanthogen and Potassium Xanthate on Thin Copper Film, Roczniki Chem., 50 (1976) 917-25
- [II] J. Mielczarski, F. Werfel, E. Suoninen, XPS Studies of Interactions of Xanthate with Copper Surface, Appl.Surf.Scien., 17 (1983) 160-74
- [III] J. Mielczarski, E. Suoninen, XPS Study of Ethyl Xanthate Adsorbed onto Cuprous Sulphide, Surf.Interface Anal., 6 (1984) 34-9
- [IV] J. Mielczarski, P. Nowak, J.W. Strojek, Spectrophotometric Investigation on Products of Potassium Ethyl Xanthate Sorption Lead Sulphide and Galena Surfaces. Part I. Oxidized Samples. Polish J.Chem., 54 (1980) 279-91
- [V] P. Nowak, J. Mielczarski, J.W. Strojek, Spectrophotometric Investigation on Products of Potassium Ethyl Xanthate Sorption Lead Sulphide and Galena Surfaces. Part II. Samples Washed with Solutions of Sodium Sulphide and Ammonium Acetate, Polish J.Chem., 54(1980) 517-27
- [VI] J. Leppinen, J. Mielczarski. Spectroscopic Study of the Adsorption of Thiol Collectors on Lead Sulphide in the Presence of Sodium Sulphide, Int.J.Min.Process., 18 (1986) 3-20
- [VII] J. Hielczarski, XPS Study of Ethyl Xanthate Adsorption on Oxidized Surface of Cuprous Sulphide, J.Coll.Int.Sci., (1987)

(VIII) J. Mielczarski,

The Role of Impurities of Sphalerite in the Adsorption of Ethyl Xanthate and its Flotation, Int.J.Min.Process., 16 (1986) 179-94

- [IX] J. Mielczarski, E. Minni, The Adsorption of Diethyldithiophosphate on Cuprous Sulphide, Surf.Interface Anal., 6 (1984) 221-6
- [X] J. Mielczarski,

In Situ ATR-IR Spectroscopic Study of Xanthate Adsorption on Marcasite, Coll.Surf., 17 (1986) 251-71

Uwaga:

Odwołania do powyższych prac występują w tekście jako liczby rzymskie, w odróżnieniu od pozostałych pozycji literaturowych oznaczonych liczbami arabskimi.

12

1. WPROWADZENIE

Podczas flotacji zachodzi proces adsorpcji odczynników flotacyjnych na powierzchni minerału zmieniając jej właściwości z hydrofilnych na hydrofobowe, co pozwala na wydzielenie minerału z rudy. Najczęściej stosowanymi odczynnikami flotacyjnymi w przypadku minerałów siarczkowych są ksantogeniany (R-OCS₂⁻, R - rodnik alkilowy). Stosuje się również tiofosforany ((R'O)₂PS₂⁻, R' - rodnik alkilowy lub fenylowy) (i). Chociaż są to najstarsze układy flotacyjne to brak jest jak dotąd pełnego wyjaśnienia procesów zachodzących na powierzchni minerałów, a informacje o naturze powstających połączeń powierzchniowych są niekompletne, niepewne a czasami nawet sprzeczne.

Ze względu na różnorodność procesów jakłe mogą zachodzić pomiędzy ksantogenianem a minerałem siarczkowym, ksantogenianem a substancjami obecnymi w roztworze oraz minerałem i roztworem, brano pod uwagę tworzenie się wielu różnych produktów, które mogą decydować o właściwościach powierzchniowych minerału. W pracy przeglądowej z roku 1976 Poling [2] grzedstawił 8 różnych zestawień produktów sugerowanych przez różnych autorów, które tworząc się na powierzchni siarczku ołowiu (galeny) mogą nadawać jej właściwości hydrofobowe. Produktami tymi mogą być: ksantogenian ołowiu, (PbX₂, X⁻ - jon ksantogenianowy), dwuksantogen (X₂), ksantogenian ołowiu kompleks i:i (PbX), siarka elementarna, kwas ksantogenianowy (XH), jon ksantogenianowy (X⁻). Ostatnio zaproponowano dwa nowe produkty: monotioweglan ołowiu ((R-OCOS)₂Pb) [3] oraz dimer monotioweglanu ((R-OCOS)₂) [4].

Różnorodność przewidywanych produktów adsorpcji na minerałach siarczkowych (nie tylko siarczku ołowiu) wynika z trudności eksperymentalnych przy oznaczaniu zaadsorbowanych substancji rozproszonych na powierzchni w ilości równoważnej pokryciu monowarstwowemu i mniejszemu niż monowarstwowe. Inną przyczyną rozbieżności w wynikach badań jest stosowanie metod pośrednich przy oznaczaniu produktów adsorpcji. Na przykład, obserwacja zmian zachodzących w roztworze podczas kontaktu minerału z odczynnikiem flotacyjnym pozwala jedynie ńa zaproponowanie procesów, które mogą zachodzić na powierzchni minerału. Wykorzystanie ekstrakcji do identyfikacji produktów adsorpcji na powierzchni minerału może doprowadzić do ich rozkładu pod wpływem stosowanych rozpuszczalników. Nawet zastosowanie najbardziej czułych metod elektrochemicznych i spektralnych też

często nie pozwala na podanie jednoznacznej informacji o charakterze zmian zachodzących na powierzchni minerału.

Celem podjętej pracy jest określenie struktury warstwy adsorpcyjnej (rodzaju, ilości i ułożenia cząsteczek w warstwie powierzchniowej) na miedzi i wybranych minerałach siarczkowych. Miedź metaliczna była substratem zastępującym minerał w układzie minerał siarczkowy - ksantogenian (lub tiofosforan) ze względu na możliwość prowadzenia na niej wielokierunkowych badań adsorpcji oraz możliwość sformułowania bardziej jednoznacznych wniosków dotyczących przebiegu procesów zachodzących na jej powierzchni.

W badaniach wykorzystano techniki spektralne: metodę całkowitego wewnętrznego odbicia w podczerwieni (IR ATR) umożliwiającą badania przebiegu adsorpcji "in situ", metodę zewnętrznego odbicia w podczerwieni (IRAS) oraz spektroskopię fotoelektronów (XPS), które umożliwiły obserwację zmian zachodzących na powierzchni substratu przy pokryciach produktem adsorpcji rzędu ułamka monowarstwy. Hożliwość uzyskania informacji o produktach w ilościach mniejszych niż pokrycie monowarstwowe jest szczególnie cenne, bo jak wykazała praktyka flotacyjna właśnie ułamkowe pokrycie powierzchni minerału siarczkowego produktem adsorpcji kolektora (ksantogenian lub tiofosforan) jest już niejednokrotnie wystarczające do nadania jej odpowiedniej hydrofobowości, zapewniającej dobrą flotację.

Wyniki prac własnych autora, przedstawione w niniejszej pracy, Zostały częściowo opublikowane w specjalistycznych czasopismach zagranicznych. Prezentowana praca stanowi próbę syntetycznego ujęcia wszystkich otrzymanych przez autora wyników badań dotyczących określenia struktury warstwy adsorpcyjnej oraz ich przedyskutowania w świetle danych literaturowych. 2. ADSORPCJA TIOLOWYCH ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH NA MIEDZI

Hiedž była już wielokrotnie stosowana przez różnych autorów (5-12, I,II) jako substrat zastępujący minerał w modelowym układzie: minerał siarczkowy – ksantogenian. Przeprowadzone obliczenia termodynamiczne [13] pozwoliły określić obszary stabilności faz etylowego ksantogenianu miedzi (I), jak również ksantogenianu miedzi (II) i dwuksantogenu etylowego w tym układzie. Na podstawie wyników badań spektralnych w podczerwieni stwierdzono, że jedynym powstającym produktem adsorpcji na miedzi, zarówno przy pokryciach monowarstwowych [6,I] jak i wielowarstwowych [5-9,I] jest etylowy ksantogenian miedzi (I). W jednej z prac [10] obok etylowego ksantogenianu miedzi (I) sugerowano również możliwość tworzenia się na powierzchni miedzi etylowego ksantogenianu miedzi (II).

W niniejszej pracy badano adsorpcję kilku różnych odczynników tiolowych. Na rysunku i zamieszczono wzory strukturalne ich kompleksów miedzi (I), prawdopodobnie tworzących się w wyniku adsorpcji na miedzi.

Adsorpcję wybranych odczynników prowadzono z roztworów o stężeniu $6 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ i pH 6.0 – 6.7 na powierzchni miedzi, z której starano się możliwie dokładnie usunąć uprzednio zaadsorbowane produkty.

2.1 Adsorpcja ksantogenianu etylowego

2.1.1 Badania w podczerwieni

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki badań spektralnych w podczerwieni przebiegu procesu adsorpcji ksantogenianu etylowego na miedzi, otrzymane metodami ATR [J] i IRAS [54]. Analizując otrzymane rezultaty łatwo stwierdzić, że uzyskane obu metodami widma warstw adsorpcyjnych powstałych po Kilkugodzinnej adsorpcji ksantogenianu są do siebie podobne (rys. 2b,f). Wówczas na powierzchni miedzi tworzy się wielowarstwowe pokrycie etylowym Ksantogenianem miedzi (I), co potwierdza podobieństwo ich widm do widma transmisyjnego strąconego etylowego ksantogenianu miedzi (I) (rys. 2h). Natomiast zdecydowanie różne widma warstwy adsorpcyjnej rejestruje się w pierwszym okresie adsorpcji. gdy ilość zaadsorbowanych cząsteczek nie



tiolowych: a. ksantogenian metylowy; b. ksantogenian etylowy; c: ksantogenian amylowy; d. ditiofosforan dietylowy; e. ditiofosforan difenylowy.

Fig. i. Molecular arrangement in the copper (I) complexes of the investigated thiol reagents: a. methyl xanthate; b. ethyl xanthate; c. amyl xanthate; d. diethyl dithiophosphate; e. diphenyl dithiophosphate.

przekracza pokrycia monowarstwowego lub jest do niego zbliżona (rys.2a,c,d,e).

Szczegółowa analiza uzyskanych rezultatów pozwoliła zaproponować wytłumaczenie różnic obserwowanych w widmach zmianami zachodzącymi w strukturze zaadsorbowanej warstwy. Aby to udowodnić należy rozpatrzyć sposób oddziaływania poszczególnych składowych promieniowania elektro-

16



Rys. 2. Widma refleksyjne zaadsorbowanej warstwy ksantogenianu etylowego (stężenie roztworu 0.8 - 1.010-1 mol/dm3, pH 6.0 -6.7) na miedzi.

Widma ATR:

 a. po 2 minutach adsorpcji, w przybliżeniu monowarstwowe pokrycie;

b. po 10 godzinach adsorpcji, pokrycie wielowarstwowe; Widma IRAS:

c. po 10 sekundach adsorpcji, pokrycie poniżej monowarstwy;
d. po 30 sekundach adsorpcji, pokrycie poniżej monowarstwy;
e. po 3 minutach adsorpcji, w przybliżeniu monowarstwowe pokrycie;

f. po i2 godzinach adsorpcji, pokrycie wielowarstwowe;
g. próbka trawiona przed adsorpcja, po 8 minutach adsorpcji, pokrycie i-2 monowarstwy;
Widmo transmisyjne:
h. strącony etylowy ksantogenian miedzi (I) (w KBr).

Fig. 2. Reflection spectra of the adsorbed ethyl xanthate (solution concentration 0.8 i.0.10-% mol/dm3, pH 6.0 - 6.7) on copper. ATR spectra:

a. after 2 minutes of adsorption, nearly monolayer coverage; b. after 10 hours of adsorption, multilayer coverage; IRAS spectra:

c. after 10 seconds of adsorption, submonolayer coverage;
d. after 30 seconds of adsorption, submonolayer coverage;
e. after 3 minutes of adsorption, nearly monolayer coverage;
f. after 12 hours of adsorption, multilayer coverage;
g. sample etched before adsorption, after 8 minutes of adsorption, 1-2 monolayer coverage;
Transmission spectrum:
h. precipitated copper (I) ethyl xanthate (in KBr).

magnetycznego z badaną próbką, przy zastosowaniu różnych metod rejestrowania widma. Ha rys. 3 przedstawiono kierunki składowych pola elektrycznego w trzech wykorzystywanych w niniejszej pracy metodach spektralnych.

W standardowej metodzie transmisyjnej (rys. 3a) wektor pola elektrycznego jest równoległy do powierzchni próbki prostopadłej do kierunku padania promieniowania. Jeśli badana cząsteczka jest tak ułożona na powierzchni próbki, że kierunki momentu przejścia (składowe zmian momentu dipolowego) są równoległe do powierzchni próbki, to nastąpi sprzężenie tych drgań z polem elektrycznym i obserwować będziemy w widmie absorpcję promieniowania. Natomiast kierunki momentu przejścia, prostopadłe do powierzchni próbki, nie będą oddziaływać z polem elektrycznym i w konsekwencji nie będą powodowały absorpcji promieniowania.



a) transmisja

b) zewnętrzne odbicie, JRAS

c) całkowite wewnętrzne odbicie, ATR.

Rys. 3. Schematy biegu promieniowania i jego polaryzacji w trzech metodach spektralnych umożliwiających otrzymywanie w podczerwieni widm cienkich warstw (szczegółowy opis w tekście).

Fig. 3. Schemes of the radiation pathes and its polarization in the three spectroscopic methods which allow recording infrared spectra of thin layers (detailed description in the text).

W metodzie IRAS (rys. 3b) składowa prostopadła do płaszczyzny padania promieniowania (równoległa do płaszczyzny próbki) po odbiciu ulega przesunieciu w fazie o blisko 180º (niezależnie od kata padania promieniowania) i w wyniku interferencji ze składową promieniowania padającego ulega prawie całkowitemu wygaszeniu. Natomiast składowa równoległa do płaszczyzny padania promieniowania (tj. prostopadla do płaszczyzny próbki), po odbiciu ulega przesunięciu w fazie do 90° i ze składowa promieniowania padajacego daje sumaryczny wektor pola elektrycznego, którego amplituda jest uzależniona od kąta padania promieniowania na powierzchnię substratu. Przy małym kącie padania promieniowania (prawie prostopadłym do powierzchni probki) wartość amplitudy składowej równolegiej do płaszczyzny padania jest zbliżona do zera. Ze wzrostem kata padania promieniowania wartość tej amplitudy rośnie, osiągając maksimum przy kacie padania w zakresie 85-88°. Przy kącie prawie równym 90° (gdy promieniowanie jest równoległe do powierzchni próbki) wartość amplitudy gwałtownie spada do zera.

Wynika z tego, że dla zaadsorbowanych cząsteczek tylko momenty przejścia o kierunku prostopadłym do powierzchni próbki, mogą oddziaływać z promieniowaniem odbitym, powodując jego absorpcję, przy czym maksimum absorpcji obserwowane będzie przy kącie padania zbliżonym do 90° [14-18].

W metodzie ATR pole elektryczne promieniowania odbitego istnieje we wszystkich kierunkach (rys. 3c). Wielkości amplitud pola elektrycznego (E) zależą od kąta padania. Największe zmiany amplitud obserwuje się przy granicznym kącie padania; wówczas wartość E_{X_0} :0, E_{Y_0} :2, a wartość E_{Z_0} jest uzależniona od stosunku współczynników załamania obu graniczących ze sobą faz. Wraz ze wzrostem kąta padania, amplitudy przyjmują stopniowo zbliżone wartości, jednocześnie malejąc, aby przy kącie padania 90° osiągnąć wartość równą zeru [19,20].

Jeżeli kąt padania promieniowania wynosi od 45 do 60° i element refleksyjny wykonany jest z germanu, a takie przystawki refleksyjne zazwyczaj stosowane są w praktyce, to dla układu german - roztwór wodny można przyjąć, że wartości amplitud we wszystkich kierunkach są zbliżone. A więc niezależnie od ułożenia cząsteczki wszystkie możliwe drgania dipoli w molekułach będą aktywne. Na tym polega zasadnicza różnica pomiędzy tą metodą a metodami transmisyjną i IRAS, w których, jak to omówiono powyżej, można wyróżnić szczególnie preferowane kierunki momentu przejścia.

Pewne zmiany wartości amplitud w poszczególnych kierunkach są zazwyczaj spowodowane polaryzacją własną układu optycznego spektrofotometru. Ponadto można wartości te zmieniać stosując polaryzator. I tak na przykład eliminując składową prostopadłą do płaszczyzny promieniowania padającego można obniżać amplitudę pola elektrycznego wzdłuż osi y (rys. 3c). Dysponując więc wynikami badań spektralnych ATR warstwy adsorpcyjnej, przy różnej polaryzacji promieniowania padającego, można wnioskować o ułożeniu cząsteczek w tej warstwie [20,21].

Znając mechanizmy oddziaływania składowych wektora pola elektrycznego z cząsteczkami w warstwie zaadsorbowanej można zauważyć, że bardzo podobne do slebie widma otrzyma się tymi trzema metodami tylko wówczas, gdy ułożenie cząsteczek będzie przypadkowe. Jakiekolwiek uporządkowanie cząsteczek w badanej warstwie będzie powodowało różnice w widmach otrzymanych tymi metodami.

Taką sytuację obserwuje się podczas adsorpcji ksantogenianu etylowego na miedzi. Gdy grubość warstwy adsorpcyjnej jest rzędu kilku monowarstw, to widma otrzymane metodą ATR (rys. 2b) i IRAS (rys. 2f) są bardzo podobne do widma transmisyjnego strąconego ksantogenianu etylowego (rys. 2h). Sposób przygotowania próbki do badań metodą transmisyjną w pastylce KBr zapewnia przypadkowe ułożenie cząsteczek na drodze promieniowania przechodzącego.

Natomiast Zdecydowanie różne widma refleksyjne (rys. 2a,c,d) rejestruje się w przypadku warstw adsorpcyjnych, gdy pokrycie nie przekracza monowarstwy. Różnica ta może wynikać z wpływu powierzchni na zaadsorbowane cząsteczki. Pierwsze jony ksantogenianu wiążą się z atomami miedzi będącymi w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią. Następne warstwy produktu adsorpcji utworzone są już z cząsteczek ksantogenianu metalu oddalonych od powierzchni miedzi. Różnice jakie istnieją pomiędzy tymi dwoma formami wiążania cząsteczek ksantogenianu mogą być na tyle duże, że będziemy obserwować różnice w otrzymanych widmach.

Po raz pierwszy różnice pomiędzy widmami w podczerwieni próbek przy różnym pokryciu obserwowano podczas adsorpcji ksantogenianu etylowego na siarczku ołowiu [6]. Interpretowane były przez autorów tej pracy właśnie jako wynik różnego sposobu wiazania cząsteczki ksantogenianu, przypisując pierwszej warstwie połączenie Pb-X, a następnym PbX₂. Należy zaznaczyć, że we wcześniejszych pracach [5-6], prowadzonych różnymi metodami spektralnymi w podczerwieni, nie stwierdzono różnic pomiędzy widmami strąconego etylowego ksantogenianu miedzi (I) a widmami zaadsorbowanej warstwy ksantogenianu na miedzi, chociaż przyjmowano [6], że pokrycie odpowiadało monowarstwie. Hajprawdopodobniej w omawianych pracach [6-6] faktycznie badane pokrycia były wielowarstwowe.

Różnice obserwowane w widmach próbek przy mono- i wielowarstwowych pokryciach, rejestrowanych tą samą metodą można by było wyjaśnić wpływem powierzchni, podobnie jak to zrobiono w przypadku adsorpcji ksantogenianu etylowego na siarczku ołowiu [6]. Jednak tłumaczenie to nie wyjaśnia różnic pomiędzy widmami ATR (rys. 2a) i IRAS (rys.2c-e) przy pokryciach nie przekraczających monowarstwy. Wytłumaczeniem takich rezultatów, w przypadku pokryć zbliżonych do monowarstwy, może być orientacja zaadsorbowanych cząsteczek względem powierzchni.

Aby móc wnioskować w jaki sposób zaadsorbowane cząsteczki ksantogenianu są ułożone na powierzchni miedzi należy najpierw zinterpretować widmo w podczerwieni. W literaturze spotyka się sprzeczne interpretacje widm różnych związków ksantogenianu [22-24]. Znacznym postępem jest praca dotycząca interpretacji widm w podczerwieni metylowego i etylowego ksantogenianu niklu [25]. Korzystając z danych zamieszczonych w tej pracy [25] interpretowano otrzymane widma refleksyjne etylowego ksantogenianu na miedzi, przede wszystkim w zakresie 1300 - 900 cm-4. W tym zakresie, w widmie warstwy adsorpcyjnej ksantogenianu etylowego na miedzi, obserwuje się trzy grupy pasm przy około 1200, 1120 1 1030 cm-4 (rys. 2).

Pasmo około 1200 cm-4 można przypisać głównie drganiom asymetrycznym rozciągającym va(COC) oraz asymetrycznym rozciągającym va(SCS) [25]. W przypadku prostopadłego (lub zbliżonego do prostopadłego) ulożenia cząsteczki ksantogenianu względem powierzchni miedzi należy oczekiwać, że w widmie IRAS dominować będzie składowa pasma przy około 1200 cm-1 związana z drganiem va(COC), którego kierunek momentu przejścia jest prostopadły do powierzchnni substratu i będzie oddziaływać z polem elektrycznym, które jest również prostopadłe do powierzchni miedzi. Natomiast udział składowej va(SCS) w tym pasmie będzie niewielki, ponieważ ten typ drgań przy prostopadłym ułożeniu cząsteczki będzie miał największą składową o kierunku momentu przejścia równoległym do powierzchni próbki i jej oddziaływanie z polem elektrycznym będzie małe. W przypadku gdy zaadsorbowane molekuły będą nachylone do powierzchni miedzi, w widmie IRAS udział składowej związanej z drganiem va(COC) w pasmie około i200 cm-i będzie malał, natomiast udział składowej va(SCS) będzie wzrastał wraz ze wzrostem kąta nachylenia cząsteczek.

Po bardzo krótkim czasie adsorpcji ksantogenianu etylowego na miedzi w widmie IRAS obserwuje się szerokie pasma (rys. 2c) przy i220 cm-4 (przegięcie), i198, i118 i 1034 cm-4. Niewielkie przedłużenie czasu adsorpcji powoduje pojawienie się ostrych pasm przy i198, i127 i 1050 cm-4 (rys. 2d). Tylko te trzy pasma rejestruje się w widmie IRAS, gdy zaadsorbowany ksantogenian tworzy pokrycie zbliżone do monowarstwy (rys. 2e). Obserwowane duże zmiany w widmach IRAS, nawet przy niewielkim wzroście pokrycia poniżej monowarstwy (rys. 2c,d) można wytłumaczyć wpływem powierzchni na zaadsorbowane cząsteczki oraz różnicą pomiędzy pierwszymi zaadsorbowanymi, różnorodnie ułożonymi molekułami, a wzrostem ich uporządkowania przy rosnącym pokryciu powierzchni miedzi.

Pasma występujące około 1220 i 1034 cm4, obserwowane w widmie IRAS tylko przy najmniejszych pokryciach (rys. 2c) można przypisać asymetrycznym drganiom v_a (SCS). Cząsteczki są wtedy zaadsorbowane bezpośrednio na powierzchni miedzi, która ma wówczas największy wpływ na zaadsorbowane cząsteczki. Wynikiem tego są obserwowane przesunięcia pasm i znaczny wzrost ich szerokości połówkowych (rys. 2c). Obecność tych pasm dowodzi nieuporządkowanego ułożenia pierwszych zaadsorbowanych molekuł.

Wraz ze wzrostem ilości zaadsorbowanych cząsteczek intensywności pasm pochodzących od asymetrycznych drgań $v_a(SCS)$ tak silnie spadają, że w widmie na rysunku że już się ich nie obserwuje. W widmie występują tylko

trzy ostre pasma 1197, 1127 i 1050 cm-1, z których dwa pierwsze można przypisać głównie drganiom asymetrycznym $v_{\rm a}$ (COC) [25]. Dowodzi to, że w warstwie adsorpcyjnej cząsteczki przyjmują pozycję zbliżoną do prostopadlej względem powierzchni miedzi. Tworzącym się produktem adsorpcji jest <u>monowarstwowa forma</u> etylowego ksantogenianu miedzi (I). Forma ta charakteryzuje się bezpośrednim kontaktem zaadsorbowanych cząsteczek z powierzchnią oraz w znacznym stopniu ich uporządkowaniem względem powierzchni. We wcześniejszych pracach [I,II] w podobnych warunkach adsorpcji stwierdzono, że na powierzchni miedzi tworzy się pokrycie zbliżone do monowarstwowego.

Przyczyną obserwowania w widmie, przy najmniejszym pokryciu, pasm przy 1220 i 1034 cm-1 (rys. 2c) może być oprócz znacznego nachylenia cząsteczek rownież ich adsorpcja na nierównościach powierzchni substratu. W tym przypadku molekuły, aczkolwiek mogą przyjmować pozycję prostopadłą do powierzchni miedzi w skali mikro, będą różnie nachylone do płaszczyzny całej powierzchni, a to spowoduje podobny rezultat w widmie jak pochylenie cząsteczek na idealnie płaskiej powierzchni.

Widmo IRAS warstwy adsorpcyjnej na miedzi (rys. 2g) specjalnie trawionej w celu zwiększenia nierówności powierzchni jest bardzo podobne do widma rejestrowanego przy najmniejszych pokryciach (rys. 2c), chociaż intensywności pasm wskazują na większe od monowarstwowego pokrycie powierzchni miedzi. Rezultat ten potwierdza znaczny wpływ nierówności powierzchni na zmiany obserwowane w widmie. Podobny efekt obserwowano w widmie IRAS kwasu mrówkowego zaadsorbowanego na aluminium [26].

Obniżenie intensywności składowych pasm odpowiedzialnych za asymetryczne drgania rozciągające va(SCS) przy 1220 i 1034 cm-1 podczas narastania warstwy adsorpcyjnej (rys. 2c,d,e) wskazuje, że przynajmniej część z pierwszych zaadsorbowanych cząsteczek zmienia pozycję na bardziej pionową.

Zmianę orientacji zaadsorbowanych molekul ksantogenianu etylowego obserwowano również w układzie modelowym rtęć – etylowy ksantogenian [27]. Stwierdzono, że najpierw zachodzi proces horyzontalnego ułożenia zaadsorbowanych cząsteczek, które następnie "wstają" gdy upakowanie cząsteczek na powierzchni rtęci rośnie.

W przypadku pokryć wielowarstwowych w widmie IRAS ponownie pojawiają się pasma przy 1009, 1034 i 1123 cm-1 (rys. 2f). Pasma te są ostre, przesunięte w stosunku do pasm obserwowanych po bardzo Krótkim czasie adsorpcji (rys.2c). Natomiast całe widmo jest bardzo podobne do widma transmisyjnego etylowego ksantogenianu miedzi (I) (rys. 2h), co wskazuje na przypadkowe ułożenie cząsteczek w warstwie adsorpcyjnej. Nie obserwuje się natomiast w tym widmie (rys. 2h) pasma przy około 1220 cm-1 przypisanego asymetrycznym drganiom $\nu_a(SCS)$. Pasmo to w widmie strąconego etylowego ksantogenianu miedzi (I) ma pozycję bardziej zbliżoną do częstości jaką zajmuje pasmo spowodowane asymetrycznym drganiem $\nu_a(COC)$. Nakładanie się tych dwóch składowych daje w sumie jedno pasmo przy 1198 cm-4. Pewna asymetria tego pasma w kierunku wyższych częstości potwierdza przedstawioną interpretację. Utworzonym produktem adsorpcji jest stracona forma etylowego ksantogenianu miedzi (I). Zmiana ułożenia zaadsorbowanych cząsteczek ksantogenianu na powierzchni miedzi, przy zmianie stopnia pokrycia, została również potwierdzona przez zmiany wzajemnych intensywności pasm obserwowanych w widmach IRAS (nie przedstawionych na rys. 2) w zakresie drgań rozciągających grup CH3 i CH2.

Jak wynika z przedstawionych rozważań (rys. 3) w widmie transmisyjnym miedzi z zaadsorbowaną zorientowaną warstwą ksantogenianu o pokryciu zbliżonym do monowarstwowego należy spodziewać się tych pasm absorpcji, które nie były obserwowane w widmie IRAS takiej próbki (rys. 2e), a więc pasm przy 1220, 1034 i 1009 cm-i przypisanych asymetrycznym drganiom rozciągającym $v_a(SCS)$ jak również pasma przy 1150 cm-i, które można przypisać symetrycznym drganiom rozciągającym $v_s(COC)$ [25]. Intensywności pasm pochodzących od asymetrycznych drgań rozciągających $v_a(COC)$ powinny ulec znacznemu obniżeniu. Niestety, wykonanie widma transmisyjnego tego układu jest bardzo trudne ze względu na właściwości optyczne miedzi metalicznej oraz bardzo małą ilość substancji zaadsorbowanej.

Jak wcześniej omówiono, widmo[°] refleksyjne ATR zorientowanej warstwy adsorpcyjnej o pokryciu zbliżonym do monowarstwowego powinno zawierać pasma absorpcyjne zarówno te, które dominują w widmie IRAS (rys. 2e) jak i te, których można oczekiwać w widmie transmisyjnym. Natomiast absorpcja promieniowania spowodowana oddziaływaniem pola elektrycznego ze składowymi momentu przejścia równoległymi do powierzchni powinna być większa niż ze składowymi momentu przejścia prostopadłymi, ze względu na większą sumaryczną wartość wektora pola elektrycznego w płaszczyźnie odbicia (rys.3c).

Faktycznie, widmo ATR przedstawione na rysunku 2a posiada oczekiwane właściwości i różni się znacznie od widma IRAS podobnej próbki (rys. 2e). Obserwuje się w nim szerokie pasmo około i200 cm-i (rys. 2a) będące wynikiem nakładania się pasm pochodzących od drgań $v_a(SCS)$ przy i220 cm-i i $v_a(COC)$ przy i200 cm-i, przy czym to ostatnie drganie spowodowane momentem przejścia o kierunku prostopadłym do powierzchni ma tutaj swój mniejszy udział. Większy udział w tym pasmie ma składowa pochodząca od asymetrycznych rozciągających drgań $v_a(SCS)$, o momencie przejścia w płaszczyźnie substratu. Szerokie pasmo przy 1035 cm-i jest wynikiem głównie asymetrycznych drgań rozciągających $v_a(SCS)$, które nie były obserwowane w widmie IRAS (rys. 2e) podobnej próbki.

Przy pokryciach wielowarstwowych widmo ATR (rys. 2b) warstwy adsorpcyjnej jest podobne do widma IRAS (rys. 2f). Chociaż pewne obserwowane różnice wynikają z zastosowania różnej klasy spektrofotometrów do rejestrowania widm, to najprawdopodobniej większa asymetria pasma przy 1200 cm-1 w kierunku wyższych częstości w widmie ATR (rys. 2b) jest rzeczywistym rezultatem wyróżnienia w nim pierwszej warstwy cząsteczek bezpośrednio związanych z powierzchnią (pasmo $\nu_a(SCS)$ przesunięte do pozycji około 1220 cm-1). Wyniki otrzymane dwoma metodami przy różnych stopniach pokrycia w pełni potwierdziły zaproponowaną w tej pracy interpretację widm w podczerwieni.

Jak stwierdzono powyżej na rodzaj obserwowanych widm zaadsorbowanych cząsteczek ma wpływ bezpośrednie sąsiedztwo powierzchni oraz struktura warstwy adsorpcyjnej. Interesujące jest czy zmiany w widmach są związane z istotnymi różnicami we właściwościach warstw adsorpcyjnych. Wskaźnikiem zmian właściwości może być różnica w rozpuszczalności produktu adsorpcji przy pokryciach wielowarstwowym i zbliżonym do monowarstwy, jak to było obserwowane w przypadku siarczku ołowiu [5,6,IV,V]. Etylowy ksantogenian miedzi (I) nie rozpuszcza się w typowych rozpuszczalnikach. Wykonano więc próbę mechanicznego usunięcia zaadsorbowanego ksantogenianu z powierzchni próbki miedzi (rys. 2f) przecierając ją watą zamoczoną w acetonie. Bardzo łatwo usunięto etylowy ksantogenian miedzi (I), który tworzył wielowarstwowe pokrycie (forma strącona). Kontrola spektralna IRAS stanu powierzchni wykazała obecność na powierzchni miedzi formy monowarstwowej (widmo podobne do przedstawionego na rys. 2e), której usunięcie przez przecieranie watą było bardzo trudne.

Przeprowadzone doświadczenie chociaż nie ma charakteru ilościowego wskazuje, że zaadsorbowana monowarstwowa forma jest silniej związana z powierzchnią niż forma strącona etylowego ksantogenianu miedzi (I). Ponadto stwierdzono, że monowarstwowa forma jest trwale związana z powierzchnia i nie bierze udziału w procesie krystalizacji obserwowanym w przypadku pokryć wielowarstwowych.

Z przeprowadzonych badań spektralnych w podczerwieni wynika, że przy pokryciu zbliżonym do monowarstwy tworzy się <u>monowarstwowa</u> forma ksantogenianu miedzi (I) charakteryzująca się silnym wiązaniem zaadsorbowanych cząsteczek bezpośrednio na powierzchni oraz ułożeniem zbliżonym do prostopadłego względem powierzchni substratu. Natomiast przy pokryciu wielowarstwowym utworzone w wyniku reakcji powierzchniowej cząsteczki etylowego ksantogenianu miedzi (I) tworzą warstwę niezorientowana, dużo słabiej związaną z powierzchnią miedzi, forma stracona.

2.1.2. Badania przy użyciu spektroskopii fotoelektronów (XPS)

Spektroskopia fotoelektronów znana jest w literaturze pod nazwą XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) lub ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis). Można za jej pomocą identyfikować wszystkie atomy (oprócz wodoru) a głębokość, z której uzyskuje się informacje wynosi średnio i - 2 nm [28]. Pozycje pasm w widmie XPS są określone w elektronowoltach (eV) przez energię wiązania elektronów BE (binding energy) wymaganą do usunięcia elektronų z danego poziomu energetycznego atomu. Są to wielkości charakterystyczne dla danego atomu ale w zależności od formalnego stanu utlenienia atomu, różnic w jego otoczeniu czy też różnic w strukturze krystalograficznej następuje przesunięcie danego pasma, tzw. przesunięcie chemiczne (chemical shift) [29,30]. Wielkość tego przesunięcia dostarcza cennych informacji jakościowych o badanych atomach. Otrzymane widma można również interpretować ilościowo korzystając z wartości przekroju czynnego (ionization cross-section) dla poszczególnych atomów [31] lub wartości współczynników czułości oznaczonych na drodze doświadczalnej [32].

Metoda XPS daje duže možliwości badania struktury warstw powierzchniowych ciał stałych jak również procesu adsorpcji. Podstawową wadą zastosowania jej do badania warstw adsorpcyjnych jest Konieczność prowadzenia pomiaru w wysokiej próżni. Nie bez znaczenia jest także działanie na próbkę wysokoenergetycznym promieniowaniem rentgenowskim. W sumie warunki pomiaru mogą doprowadzić do zmian w strukturze badanej warstwy powierzchniowej w trakcie samego pomiaru spektralnego. Dlatego też badania metodą XPS warstw adsorpcyjnych powinny być poprzedzone pomiarami stabilności badanego układu i doborem odpowiednich warunków rejestrowania widm.

Spektroskopia XPS w porównaniu ze spektroskopią w podczerwieni daje większe możliwości badania warstw powierzchniowych <u>przed</u> adsorpcją oraz pozwala na śledzenie zmian zachodzących w trakcie narastania warstwy adsorpcyjnej. Chodzi tu przede wszystkim o produkty utlenienia powierzchni substratu oraz inne zaadsorbowane cząsteczki, które mają pasma absorpcji w podczerwieni w zakresach częstości niedostępnych z powodu ograniczeń stosowanej metody lub też absorbują promieniowanie podczerwone bardzo słabo. Jest oczywiste, że tego rodzaju informacje są cenne dla pełniejszego wyjaśnienia mechanizmu adsorpcji odczynników flotacyjnych.

Metoda XPS była stosowana do badań utleniania minerałów siarczkowych [33-37], jak również do określania zmian zachodzących na powierzchni minerału a spowodowanych przez adsorpcję z roztworu reagentów flotacyjnych typu aktywator lub depresor [33,38,39]. Stosowano ją również do badania adsorpcji organicznych odczynników flotacyjnych (kolektorów), głównie ksantogenianów, jednak ze zmiennym powodzeniem. Na przykład stwierdzono, że ksantogenianu etylowego nie można wykryć na powierzchni pirytu metodą XPS [40,41]. W innych pracach obserwowano pewne zmiany na powierzchni minerału związane z adsorpcją ksantogenianu na powierzchni różnych minerałów siarczkowych [4,33,42,43], ale interpretacje były niepewne i sprzeczne, i to zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym.

W celu znalezienia odpowiedzi na szereg powstałych pytań wykonano badania [II] adsorpcji ksantogenianu etylowego stosując miedź jako substrat. Jak się okazało uzyskane wyniki pozwoliły wyjaśnić wiele wątpliwości a ponadto uzyskano dodatkowe informacje o strukturze warstwy adsorpcyjnej, pozostające w zgodzie z wynikami badań spektralnych w podczerwieni. W pierwszej pracy [33], w której wykorzystano metodę XPS do badań adsorpcji typowych odczynników flotacyjnych: ksantogenianów i ditiofosforanów na minerałach siarczkowych stwierdzono inny stosunek intensywności pasm w widmie XPS poszczególnych atomów w warstwie adsorpcyjnej niż tego oczekiwano. Tłumaczenie jakie autorzy podali [33] podważało znaną z teoril i potwierdzoną eksperymentalnie załeżność [29] pomiędzy względną intensywnością charakterystycznych pasm a ilością danych atomów w cząsteczce. Ponadto autorzy ci [33] w podsumowaniu dość sceptycznie odnieśli się do możliwości szerokiego zastosowania metody XPS do badań adsorpcji na minerałach siarczkowych. Wydaje się, że taki pogląd, wynikający jedynie z trudności w interpretacji widm XPS, nie jest słuszny. Przyczynami obserwowanych niezgodności może być zarówno adsorpcja innych, dodatkowych cząsteczek, jak też orientacja molekuł w warstwie adsorpcyjnej (anizotropia warstwy adsorpcyjnej).

W przeprowadzonych badaniach adsorpcji etylowego ksantogenianu na miedzi stwierdzono [II] również inne względne intensywności poszczególnych pasm charakterystycznych dla atomów w cząsteczce ksantogenianu, niż można było tego oczekiwać wiedząc [I], że utworzonym produktem adsorpcji jest etylowy ksantogenian miedzi (I) . Zmieniając grubość warstwy adsorpcyjnej zauważono, że największą różnicę rejestruje się przy pokryciu zbliżonym do monowarstwy. Natomiast wraz ze wzrostem grubości warstwy stosunek intensywności pasm poszczególnych atomów zmieniał się, zbliżając się do wartości oczekiwanych. Obserwowane odchylenia można wytłumaczyć zmianą orientacji zaadsorbowanych cząsteczek podczas wzrostu grubości warstwy adsorpcyjnej. Jeżeli w przypadku pokrycia zbliżonego do monowarstwowego, a więc gdy cząsteczki ksantogenianu są związane przez atomy siarki z atomami miedzi na powierzchni (rys. i), założy się, że zaadsorbowane molekuły przyjmują pozycję zbliżoną do prostopadłej względem powierzchni, to można się spodziewać największego osłabienia sygnału dla linii miedzi i siarki, następnie atomu węgla zwązanego z siarką i tlenem, potem tlenu a najmniejszego osłabienia sygnału dla atomów węgla w łańcuchu alifatycznym. Takie właśnie zmiany notowano w widmach XPS [II], co potwierdza przypuszczenie o orientacji zaadsorbowanych cząsteczek przy pokryciach zbliżonych do monowarstwy. Analizując wyniki Clifforda i współpracowników [33] okazalo się, że również w ten sam sposób można wyjaśnić opisane przez nich anomalie dotyczące względnych intensywności poszczególnych linii w widmach XPS probek warstw adsorpcyjnych na różnych minerałach.

Jednocześnie z pracą [II] opublikowane zostały rezultaty badań adsorpcji etylowego ksantogenianu na galenie [4]. W tej ostatniej pracy autorzy zaproponowali inne niż w pracach [42,II] przypisanie pozycji pasm poszczególnym atomom w cząsteczce ksantogenianu etylowego. Przyjęta interpretacja otrzymanych pasm (chodzi o pozycje linii trzech wegli i tlenu z cząsteczki ksantogenianu etylowego) doprowadziła autorów [4] do wniosku, że na galenie produktami adsorpcji ksantogenianu etylowego są dimer monotioweglanu, (C2H5OCOS)2 i prawdopodobnie siarka elementarna.

W celu wyjaśnienia powyższych sprzeczności przeprowadzone zostały w ramach niniejszej pracy badania adsorpcji na miedzi kilku homologów ksantogenianu: metylowego, etylowego, amylowego. Miedż stosowano dlatego, że jak wspomniano już wcześniej, uzyskano tą drogą bardziej przejrzysty obraz narastania warstwy adsorpcyjnej. W badaniach zwrócono szczególną uwagę na obniżenie ilości adsorbujących się obok ksantogenianów innych cząsteczek w celu wyeliminowania błędów interpretacyjnych powstających z tego powodu.

W rozdziałe tym omówione zostaną wyniki badań XPS etylowego ksantogenianu [54]. Przebieg adsorpcji pozostałych odczynników zostanie omówiony w kolejnych rozdziałach. Do badań stosowano spektrofotometr VG ESCA - 3Nk II z monochromatyzowanym źródłem promieniowania AlK_G (1486.6 eV). Czas rejestrowania widm wynosił 2-3 godziny. Badania poprzedzono próbą trwałości zaadsorbowanej warstwy w warunkach rejestrowania widm. Mie stwierdzono znaczących zmian w widmach próbki podczas kilkunastogodzinnego działania na nią promieniowania i wysokiej próżni. Stwierdzono podczas prób [44], że rozkład warstwy adsorpcyjnej ksantogenianu etylowego na miedzi zachodzi przy zastosowaniu wielokrotnie wyższej mocy promieniowania wzbudzającego niż stosowano w przeprowadzonych eksperymentach.

Przygotowanie próbek miedzi do badań polega na polerowaniu ich pastą diamentową, oczyszczaniu w kilku porcjach wrzącego alkoholu etylowego, przemyciu roztworem kwasu solnego o pH około 2 i spłukaniu wodą. Podczas tych operacji a także podczas krótkotrwałego suszenia i przenoszenia próbki do spektrofotometru, na powierzchni miedzi mogą się zaadsorbować różne cząsteczki zawierające wegiel. Również podczas samego pomiaru na powierzchni próbki mogą zostać zaadsorbowane pewne ilości związków zawierających wegiel. Węgiel jest wykrywany zawsze na powierzchni próbki a pochodzenie jego jest czasem trudne do określenia, nosi on nazwe węgia aparaturowego.

Na rysunku 4 przedstawiono widma XPS próbek miedzi z różna ilościa zaadsorbowanego ksantogenianu etylowego. W tabeli i podano pozycje charakterystycznych pasm oraz ich szerokości połówkowe. Tabela 2 zawiera wartości względnych (W stosunku do linii siarki S2p) intensywności charakterystycznych linii widma.

Po przygotowaniu próbki miedzi można stwierdzić na jej powierzchni już przed adsorpcją obecność pewnej ilości węgla (rys. 4a).

Szerokie pasmo linii Cis (rys. 4a), w którym można wyróżnić składowe o pozycjach 284.0, 285.7 i około 289 eV wskazuje na znaczną różnorodnosć zaadsorbowanych cząsteczek. Będą to węglowodory (BE = 284.3 eV), oraz związki węgla z tlenem typu C-O (BEw286 eV), oraz typu C:O (BEw288 eV). Prawdopodobnie obecne są również związki zawierające węgiel związany w strukturze aromatycznej o czym świadczy przesunięcie pasma w kierunku niższych wartości BE wynoszących około 284.1 eV [45]. Hożliwe, że źródłem



Rys. 4 Widma XPS probek miedzi przed i po adsorpcji z roztworu etylowego ksantogenianu o stężeniu 5-10-5 mol/dm³ i pH 6.3 - 6.7.

Fig. 4. XPS spectra of copper samples before and after adsorption from ethyl xanthate solution of concentration 8.10-5 mol/dm3 and at pH 6.3 - 6.7.

Pozycje (w eV) charakterystycznych linii w widmie XPS próbki miedzi przed i po adsorpcji ksantogenianu etylowego, kalibrowane względem linii Au4f7/2 (BE=64.0 eV). W nawiasach podano wartości szerokości połówkowych.

Czas adsorpo (s)	7ji S2p3/2	C ^a is	C ^{D,C} is	Cdis	00%15	Oxan _{is}	Cu2p3/2	CuL3H45M45
0		284.1 (1.4)	285.5 (1.6)		530.6 (1.1)	-	932.5 (1.05)	567.7 -
	Second Sec.				532.3 (1.5)			
5	162.4 (1.23) 161.5 (1.10)	284.8 (1.51)	286.4 (1.66)	289.0	531.2 (1.7)	533.1 (1.40)	932.5 (1.10)	567.7 -
20	162.4 (1.19) 161.5 (1.10)	284.8 (1.51)	286.5 (1.71)	289.0	531.2 (1.2)	533.2 (1.42)	932.5 (1.15)	567.7 570.3
100	162.5 (1.19) 161.5 (1.10)	284.8 (1.40)	286.6 (1.61)	289.0	531.2 (1.2)	533.1 (1.42)	932.5 (1.20)	567.7 570.4
. 200	162.5 (1.22)	284.8 (1.35)	286.6 (1.71)	289.2	531.1 (1.3)	533.2 (1.35)	932.6 (1.28)	567.8 570.6
1560	162.3 (1.03)	284.8 (1.20)	286.5 (1.30)	289.0	530.4 (1.1)	533.1 (1.25)	932.4 (1.33)	567.9 570.2
36000	162.2 (0.99)	284.8 (1.09)	285.5 (1.20)	289.2	-	533.1 (1.22)	932.3 (1.20)	- 570.2

2

związków aromatycznych jest wysokocząsteczkowy polimer używany w pompach dyfuzyjnych. Adsorbuje się on na szczególnie aktywnej powierzchni miedzi, bezpośrednio po przygotowaniu jej do badań adsorpcji. Natomiast pasmo o pozycji 284.1 eV nie jest wykrywane w widmach próbek miedzi po adsorpcji ksantogenianu (rys. 4D-g, linia Cis).

Analizując linię tlenu Ois (rys. 4a) można wyodrębnić różne formy jego wiązania: w postaci tlenku miedzi (I) (BE 530.6 eV), zaadsorbowanych grup OH (BE 531.5 eV) zaadsorbowanego tlenu, wody i węglanów (BE 532.5 eV), [45-47]. Ilość tlenu oszacowana w sposób podany przez Evansa [48] jest zbliżona do monowarstwowego pokrycia.

Juž po bardzo krótkim czasie adsorpcji etylowego ksantogenianu (5 sek) w widmie obserwuje się (rys. 4b) gwałtowne zmiany. Pojawia się linia siarki S2p przy 162,4 eV. znacznie bardziej intensywne niż przed adsorpcja linie węgła Cis przy 284.8 i 286.4 eV i linia tlenu przy 533.1 eV. Intensywności tych pasm rosną w trakcie narastania warstwy adsorpcyjnej, natomiast intensywności pasm, odpowiadających produktom zaadsorbowanym przed kontaktowaniem próbki z ksantogenianem, szybko maleją (rys. 4). Można stąd wnioskować, że widmo warstwy adsorpcyjnej po długim czasie adsorpcji (rys. 4g) jest widmem etylowego ksantogenianu miedzi (I) (forma strąconą). Produkt ten, jak opisano powyżej, był już zidentyfikowany na miedzi po długim okresie adsorpcji ksantogenianu etylowego metodami spektroskopii refleksyjnej w podczerwieni.

Tabela 2

Względne intensywności charakterystycznych linii obserwowanych w widmach XPS próbek miedzi po adsorpcji Ksantogenianu etylowego.

Czas adsorpcii	S2p	C ^a is	Cb,cls	Cd 1s	OOX 1s	Oxanis	Cu2p _{3/2}
(S)	162.4 eV	284.8 eV	286.5 eV	~289 eV	~531 eV	533.1 eV	932.5 eV
5	1	0.59	0.58	0.04	0.47	1.03	33.1
20	1	0.59	0.59	0.04	0.15	1.02	18.4
100	1	0.71	0.56	0.04	0.09	1.10	10.9
200	1	0.44	0.58	0.03 - ,	0.08	0.91	8.4
1560	1	0.35	0.53	0.03	0.05	0.83	5.4
36000	1	0.29	0.53	0.02	-	0.77	4.5
C.U.O.C.C.				************			
c3H90co2cu		0.23	0.40			0.61	3.89
C2H5OCS2Cu	b)1	0.30	0.60			0.87	4.99

a) obliczone na podstawie danych z pracy Wagnera i współpracowników [32], b) obliczone na podstawie danych z pracy Scofielda [31]. Względne intensywności linii zaadsorbowanego etylowego ksantogenianu miedzi (I) oraz wartości obliczonych na podstawie dwóch źródeł literaturowych.

	S2p	Cais	cb,cis	Oxanis	Cu2p3/2	Uwagi
Cu po i0 godz. adsorpcji	0.22	0,066	0.12	0.17	1	mierzone
C2H5OCS2Cu	0.26	0.059	0.12	0.16	1	obliczone wg Wagnera [32]
C2H5OCS2Cu	0.20	0.060	0.12	0.17	1	obliczone wg Scofielda [31

A więc na tej podstawie etylowemu ksantogenianowi miedzi (I) CaH3CbH2OCC52Cu (w formie straconej) w widmie XPS przypisane zostały pasma: linii S2p (dublet) przy 162.2 eV - oba atomy siarki, linii Cis przy 284.8 eV - atom wegla grupy CaH3, linii Cis przy 286.5 eV - oba atomy wegla Cb i CC związane z atomem tlenu, linii Ois przy 533.1 eV - atom tlenu i linii Cu 2p3/2 przy 932.3 eV atom miedzi (tabela i). Pozycja linii Cu2p3/p miedzi jednowartościowej prawie pokrywa się z tą samą linia miedzi metalicznej, wynoszącą 932.5 eV (nie pokazana na rys. 4). W tym przypadku różnica wynosi zaledwie 0.2 eV, co jest wielkością tylko nieco większą niż błąd pomiaru. Natomiast znaczną różnicę w położeniu pasma miedzi można obserwować dla linii Augera CuLMM. W przypadku miedzi metalicznej pozycja pasma CuL3M45M45 wynosi 567.7 eV (rys. 4a) a dla miedzi związanej z etylowym ksantogenianem wynosi 570.2 eV (rys. 4g). Wartość ta jest charakterystyczna dla atomów miedzi jednowartościowej związanych w takim połączeniu jak na przykład Cu20 [50,51]. Nie obserwowano natomiast charakterystycznych dla miedzi dwuwartościowej przesunięć i pasm satelitów, stwierdzając tym samym brak związków miedzi dwuwartościowej na powierzchni substratu po adsorpcji ksantogenianu.

Potwierdzeniem wniosku, że analizowana warstwa jest etylowym ksantogenianem miedzi (I) jest brak w widmie (rys. 4g) linii CuL3MasMas przy 567.7 eV, charakterystycznej dla miedzi metalicznej. Dodatkowym potwierdzeniem, że powierzchnia miedzi pokryta jest etylowym ksantogenianem miedzi (I) jest dobra zgodność mierzonych (tabela 2, po 36000 sekund adsorpcji) względnych intensywności linii poszczegolnych atomów wchodzących w skład cząsteczki a wartościami obliczonymi (podanymi również w tabeli 2). Obliczenia te wykonano na podstawie danych otrzymanych eksperymentalnie przy użyciu określonych typów aparatury (32) oraz danych obliczonych teoretycznie przez Scofielda [31]. Oba sposoby obliczeń są spotykane w literaturze a w przypadku cząsteczki ksantogenianu wartości przyjęte do obliczeń są bardzo zbliżone dla poszczególnych atomów. Wyjątek stanowią wartości podane dla atomu siarki, stąd też różnice w wartościach obliczonych względem siarki (tabela 2) na podstawie danych z dwóch różnych źródeł [31,32].

Jeżeli względne intensywności zostaną obliczone w odniesieniu do linii Cu2p3/2 (tabela 3), to wówczas obserwuje się bardzo dobrą zgodność względnych intensywności obliczonych i mierzonych, oprócz jak się spodziewano linii siarki S2p. Stosowany w badaniach aparat ma parametry układu optycznego podobne do aparatu stosowanego w badaniach Wagnera i współpracowników [30 str. 201] i dlatego uznano, że dla siarki powinna być przyjęta do obliczeń wartość zbliżona do oznaczonej eksperymentalnie [32].

Powracając do innej propozycji interpretacji widm XPS ksantogenianu, Pillai, Yang i Bockris [4] przypisali obu atomom siarki S2p w ksantogenianie pozycję i62.3 eV, co jest również przyjęte w pracach [II,III] oraz zgodne z omawianymi powyżej wynikami. Natomiast wartość ta nie pokrywa się z wartością i63.7 eV podaną dla etylowego ksantogenianu potasu przez Rantę i współpracowników [42].

Pillai i współpracownicy [4] proponują przypisać trzem atomom wegla z cząsteczki ksantogenianu etylowego trzy różne pozycje linii Cis: Ca -285.0, Cb - 286.3 i CC - 287.4 eV. Wyniki przedstawione na rys. 4 (linia wegla Cis) i w tabeli 2 potwierdzają jednak wcześniej przyjętą interpretację [II.III], że pasmo węgla Ca występuje przy 284.6 eV a pasmo przy 286.4 eV jest wspólne dla węgli Cb i CC. Pasmo węgla przy około 289 eV, obserwowane w tych pomiarach (rys. 4), ma bardzo małą, prawie stałą intensywność w przeciwieństwie do pozostałych pasm Cis, których intensywności zmieniają się silnie podczas adsorpcji ksantogenianu etylowego; wskazuje to na nieznaczną ilość zaadsorbowanych jonów, prawdopodobnie węglanowych [5i].

Kolejnym, inaczej interpretowanym pasmem jest linia tlenu Ois, której Pillai i współpracownicy [4] przypisują pozycję 531.6 eV. W przedstawionych rezultatach badań (rys. 4) pasmo o tej pozycji obserwuje się jedynie w. początkowym etapie adsorpcji i interpretuje jako zaadsorbowane grupy OH-, natomiast tlenowi związanemu w cząsteczce ksantogenianu przypisano pozycję przy 533.1 eV, co jest zgodne z pracami [II,III].

Analizując wyniki przedstawione w pracy Pillai'a i współpracowników [4] można wywnioskować, że prawdopodobnie warstwa adsorpcyjna ksantogenianu etylowego nie była trwała w warunkach badań spektralnych, a próbki przygotowano do badań w sposób sprzyjający zaadsorbowaniu się na powierzchni znacznych ilości różnych cząsteczek (zanieczyszczeń). Z tego powodu zasadnicza zmiana w widmach, obserwowana po adsorpcji ksantogenianu etylowego [4] polegała na "czyszczeniu" powierzchni substratu, z różnych zaadsorbowanych cząsteczek. Trudno więc wnioskować, z tak przeprowadzonych eksperymentów, o właściwościach warstwy adsorpcyjnej ksantogenianu etylowego. Pozostaje jeszcze do wyjaśnienia wpływ "węgla aparaturowego", który jest wykrywany we wszystkich badanych probkach metodą XPS, na prawidłowość interpretacji otrzymanego widma. Względna intensywność linii węgla zaadsorbowanego w różnej formie (pasmo Cis) na powierzchni miedzi przed adsorpcją (rys. 4a) wynosi 1.5% intensywności sygnału Cu2p_{3/2}. Po 100 sekundach adsorpcji (rys. 4d) wartość ta wynosi 11.7% a po 36000 sekund 18.3% (rys. 4g). Należy też zwrócić uwage, że podczas adsorpcji już po 5 sekundach znaczna część węgla, wcześniej zaadsorbowanego, zostaje usunięta z powierzchni miedzi i w pasmie Cis (rys. 4b) nie obserwuje się składowej o największej intensywności przy 264.1 eV, obecnej w szerokim pasmie przed adsorpcją ksantogenianu (rys. 4a, linia Cis). Hożna więc sądzić, że udział wegla, innego pochodzenia niż ksantogenianowy, w warstwie adsorpcyjnej w przeprowadzonej serii eksperymentów był niewielki i tym mniejszy im ilość zaadsorbowanego ksantogenianu większa. Dlatego ewentualny błąd przy interpretacji linii Cis jest w przypadku większych pokryć nieznaczny.

W przypadku niewielkich pokryć, gdy na powierzchni dopiero tworzy się monowarstwowa forma ksantogenianu udział w widmie linii Cis węgla innego pochodzenia będzie mniejszy niż wynika to z prostego odjęcia, na przykład widma linii Cis z rys.4a od widma z rys. 4b. Wynika to z obniżenia aktywności powierzchni miedzi na skutek zaadsorbowania ksantogenianu z roztworu, co powoduje zmniejszenie ilości zaadsorbowanych "zanieczyszczeń". Poza tym adsorpcja ksantogenianu będzie konkurencyjna w stosunku do wiązania innych jonów i cząsteczek z roztworu na miedzi. O takich skutkach adsorpcji ksantogenianu świadczy brak w widmie (rys. 4b) składowej linii Cis około 284.i eV, dominującej w widmie substratu przed adsorpcją ksantogenianu. Problem ten zostanie jeszcze szerzej omówiony na podstawie porównania widm linii Cis również pozostałych badanych odczynników tiolowych (rozdział 2.5 i rys. 14).

Ksantogenian etylowy adsorbując się na powierzchni miedzi nie tylko zapobiega adsorpcji innych jonów i cząsteczek ale również usuwa z tej powierzchni uprzednio zaadsorbowane substancje. Dowodzi to, że ksantogenian etylowy jest w pierwszych sekundach adsorpcji wiązany na powierzchni miedzi w wyniku reakcji wymiany jonowej pomiędzy ksantogenianem z roztworu a zaadsorbowanymi substancjami na powierzchni.

Analizując zmiany względnych intensywności poszczególnych linii widma Podczas narastania warstwy adsorpcyjnej (przedstawionych w tabeli 2) można zauważyć, że po 100 sekundach adsorpcjil uzyskuje się maksymalne wartości względne dla linii Cais i OZANIS. Z przedstawionego na rys. 5 wykresu wartości stosunku intensywności linii C^{b,C}is/C^ais w zależności od czasu widać, że po 100 sekundach wartość tego stosunku osiaga minimum, po czym rośnie zbliżając się do przewidywanej dla etylowego ksantogenianu wartości 2. Dane te są podstawą do sformułowania wniosku, że cząsteczki ksantogenianu etylowego są w warstwie adsorpcyjnej zorientowane względem powierzchni miedzi, a największy udział cząsteczek zorientowanych



Rys. 5. Zależność stosunku intensywności pasm Cb-Cis/Cais mierzonych po różnym czasie adsorpcji z roztworu ksantogenianu etylowego (stężenie 8:10⁻⁵ mol/dm³ i pH 6.3 - 6.7) na miedzi.

Fig. 5. Relation between the band intensity ratio Cb-Cis/Cais measured after different times of adsorption from ethyl xanthate solution (concentration 8:10-5 mol/dm³, pH 6.3 - 6.7) on copper.

obserwuje się po około 100 sekundach adsorpcji. Wniosek ten jest zgodny z rezultatami przedstawionymi w pracy [II]. Jak oszacowano wcześniej [I,II], obserwuje się wówczas pokrycie zbliżone do monowarstwowego, a dalszy wzrost pokrycia łączy się z adsorpcją cząsteczek etylowego ksantogenianu miedzi (I) ułożonych w sposób przypadkowy.

Przy najniższych pokryciach, gdy dopiero tworzy się monowarstwowa forma zaadsorbowanego ksantogenianu obserwuje się w przypadku linii S2p pasmo przy 162.4 eV o szerokości połówkowej 1.23 eV a kształt pasma pozwala na wyodrębnienie linii S2p o pozycji 161.5 eV (rys. 4b, tabela i). Wskazuje to na tworzenie innych połączeń siarki z miedzią w czasie pierwszego kontaktu próbki z roztworem ksantogenianu niż obserwowanych dla wielowarstwowego pokrycia etylowym ksantogenianem miedzi (I), gdy pasmo S2p ulega przesunięciu do pozycji 162.2 eV a jego szerokość połówkowa obniża się do wartości 0.99 eV. Obserwuje się również zmiany w przypadku linii tlenu O^{wan}is z ksantogenianu. Najpierw szerokość połówkowa tego pasma wynosi 1.42 eV, a następnie maleje do 1.22 eV. Matomiast dla linii wegla Cais początkowo szerokość połówkowa wynosi 1.51 eV, potem maleje do 1.09 eV; dla C^{b,C}is osiąga maksymalną wartość 1.71 eV, aby zmaleć po najdłuższym czasie adsorpcji do 1.20 eV. O ile zmiany takie w przypadku linii Cis można wytłumaczyć obecnością, w pierwszym etapie adsorpcji, innych cząsteczek zawierających różnie związane atomy węgla, to nie można wytłumaczyć w ten sposób zmian obserwowanych w przypadku linii S2p i O^{Kan}is. Najprawdopodobniej, różnice te są spowodowane zmiennym wpływem powierzchni na wiązanie kolejnych cząsteczek ksantogenianu z atomami miedzi bezpośrednio na powierzchni substratu w procesie tworzenia monowarstwowej formy etylowego ksantogenianu miedzi (I).

Gdy na powierzchni miedzi tworzy się wielowarstwowe pokrycie etylowego ksantogenianu miedzi (I), wówczas w widmie obserwuje się niewielkie przesunięcia pasm i dla wszystkich linii znaczne obniżenie szerokości połówkowej, wskazujące na utworzenie bardziej jednorodnego pokrycia produktem adsorpcji.

Przedstawione wyniki wraz z ich interpretacją w pełni potwierdzają rezultaty, opisane w poprzednim rozdziałe, otrzymane dla podobnych próbek metodami spektroskopii w podczerwieni.

2.2. Adsorpcja ksantogenianu metylowego

Proces adsorpcji ksantogenianu metylowego na miedzi był badany metodą IRAS [54] i XPS [49]. Na rysunku 6 przedstawiono widma IRAS próbek miedzi po różnym czasie kontaktu z roztworem ksantogenianu metylowego. W widmach tych obserwuje się trzy grupy pasm absorpcji: około i200, i150 i 1050 cm-4, których położenie, kształt i wzajemna intensywność zmienia się wraz ze wzrostem grubości warstwy adsprpcyjnej.

Po bardzo krótkim czasie kontaktu miedzi z roztworem ksantogenianu obserwuje się szerokie pasma przy i225, i158 i 1049 cm-1 (rys. 6a). Pasmu przy i225 cm-1 można rzypisać, podobnie jak w przypadku widm IRAS zaadsorbowanej warstwy etylowego ksantogenianu, asymetryczne drgania rozciagające va(SCS). Pasmo to na skutek bezpośredniego związania molekuły z powierzchnią miedzi ulega przesunięciu (około 15 cm-1) w kierunku wyższych częstości niż to się obserwuje w przypadku cząsteczek strąconego metylowego ksantogenianu miedzi (I) (rys. 6e). W szerokim pasmie przy i225 cm-1 (rys. 6a) można wyróżnić składową przy około i210 cm-1, spowodowaną asymetrycznymi drganiami rozciągającymi grupy $\nu_a(COC)$. Obecność w widmie IRAS (rys. 6a) pasma odpowiedzialnego za drgania $\nu_a(SCS)$ oraz porównywalne intensywności składowych $\nu_a(SCS)$ i $\nu_a(COC)$ w szerokim pasmie przy i225 cm-1 wskazują na znaczny udział przypadkowo ułożonych cząsteczek w warstwie



Rys. 6. Widma refleksyjne IRAS warstwy adsorpcyjnej ksantogenianu metylowego (stężenie 8-10-5 mol/dm³ i pH 6.3 - 6.7) po różnych czasach adsorpcji:

 a. 10 sekund; b. 30 sekund; c. 330 sekund; d. 1890 sekund;
 e. widmo transmisyjne straconego metylowego ksantogenianu miedzi (I) (w KBr).

Fig. 6. IRAS reflection spectra of the methyl xanthate adsorption layer (concentration $6\cdot10^{-5}$ mol/dm³, pH 6.3 - 6.7) after different adsorption time:

36

a. 10 seconds; b. 30 seconds; c. 330 seconds; d. 1890 seconds; e. transmission spectrum of precipitated copper (I) methyl xanthate (1n KBr). adsorpcyjnej po najkrótszym czasie adsorpcji. Trzeba zaznaczyć, że pewien wpływ na rodzaj otrzymanego widma IRAS warstwy adsorpcyjnej na tym etapie adsorpcji będą miały nierówności powierzchni miedzi, co omówiono szczegółowo w rozdziałe o adsorpcji etylowego ksantogenianu.

Przedłużając czas adsorpcji obserwuje się (rys. 6b-d) coraz bardziej intensywne pasma przy 1210, 1153, 1144, 1084, 1060 i 1046 cm-4. Jest interesujące, że intensywności wzajemne poszczególnych pasm ulegają zmianie. Łatwo zauważyć, że intensywności pasm przy 1210, 1153, 1144 1 1060 cm-1 rosna silniej w stosunku do intensywności pasma przy 1046 cm-4. To ostatnie pasmo jest odpowiedzialne głównie za drgania kołyszące grupy O-CH3 [25]. Pasmo przy 1060 cm-4 można przypisać najprawdopodobniej asymetrycznym drganiom rozciągającym va(SCS). Pasmo przy 1210 cm-1 i dublet przy 1153 1 1144 cm-1 (rys. 6b-d) mają również składowe związane z drganiami rozciągającymi grupy va(SCS) [25]. Dlatego też wzrost względnych intensywności tych pasm wskazuje na zwiększenie udziału ilości cząsteczek niezorientowanych w warstwie adsorpcyjnej. Największy udział molekuł metylowego ksantogenianu zorientowanych względem powierzchni miedzi obserwuje się po około 30 sekundach adsorpcji. Analiza zmian w widmach IRAS zaadsorbowanych ksantogenianów metylowego (rys. 6b-d) i etylowego (rys. 2d-f) wskazuje, że w przypadku ksantogenianu metylowego oslagniety stopień uporzadkowania jest dużo mniejszy niż obserwowany w przypadku ksantogenianu etylowego.

Po pierwszym okresie szybkiego wiązania ksantogenianu metylowego z roztworu (rys. 6a-d) dalszy wzrost intensywności pasm absorpcji, wynikający ze wzrostu pokrycia przebiega wolno (rys. 13). Dlatego też dopiero po kilku godzinach adsorpcji widmo IRAS próbki miedzi staje się podobne do widma strąconego metylowego ksantogenianu miedzi (I) (rys. 6e).

Na rysunku 7 przedstawiono widma XPS linii próbek miedzi po różnym okresie adsorpcji ksantogenianu metylowego. W tabeli 4 przedstawiono pozycje obserwowanych pasm oraz wartości ich szerokości połówkowych. W tabeli 5 podano względne wartości intensywności obserwowanych pasm, zmieniające się podczas narastania warstwy adsorpcyjnej. Osiągnięcie dobrej zgodności pomiędzy wartościami mierzonymi po 12 godzinach adsorpcji a oczekiwanymi na podstawie obliczeń, również wskazują na fakt, że w warstwie analizowanej znajduje się głównie metylowy ksantogenian miedzi (I) o przypadkowo ułożonych cząsteczkach (rys. 7f). Dodatkowym potwierdzeniem tej tezy są zmiany stwierdzone w linii CuL3M45M46, gdzie w miejsce pasma przy 567.7 eV, charakterystycznego dla miedzi metalicznej obserwuje się nowe pasmo przy 570.4 eV, wskazujące na utworzenie jonów miedziawych. Na podstawie powyższych danych, jak również rezultatów badań metodą IRAS, można przyjąć, że zanotowane po 12.5 godzinie adsorpcji widmo XPS (rys. 7f) jest charakterystyczne dla wielowarstwowego pokrycia metylowym ksantogenianem miedzi (I). Pozycje obserwowanych pasm oraz ich szerokości połówkowe (tabela 4) sa bardzo podobne do rejestrowanych w przypadku wielowarstwowego pokrycia etylowym ksantogenianem miedzi (I) (tabela i).



Energia wiqzania (BE),eV

Rys. 7. Widma XPS probek miedzi przed i po adsorpcji z roztworu ksantogenianu, metylowego o stężeniu 8-10-5 mol/dmł i pH 6.3 - 6.7.

Fig. 7. XPS spectra of copper samples before and after adsorption from methyl xanthate solution at concentration of 8-10-5 mol/dm3 and pH 6.3 - 6.7.

Tabela

4

Pozycje (w eV) charakterystycznych linii w widmie XPS próbki miedzi przed i po adsorpcji ksantogenianu metylowego. W nawiasach podano wartości szerokości połówkowych obserwowanych pasm.

Czas adsorpo (s)	cji S2p3/2	C ^a is	Cp'c ¹²	C ^đ is	O ^{ox} is	Oxanis	Cu2p3/2	Cul3M45M45
0		284.1 (1.31)	285.9 (1.93)	288.3 (1.1)	530.6 (1.1)	-	932.5 (1.12)	567.7 -
					532.4 (1.97)			
10	102.5 (1.18) 161.6 (1.10)	284.8 (1.36)	266.7 (1.93)	289.3 (1.1)	531.7 (1.1)	533.4 (1.45)	932.7 (1.15)	567.7
30	162.6 (1.14) 161.6 (1.10)	264.7 (1.13)	286.7 (1.85)	289.3 (1.1)	531.7 (1.1)	533.4 (1.37)	932.7 (1.21)	567.7 570.2
90	162.6 (1.15) 161.5	284.7 (1.10)	285.7 (1.79)	289.3 (1.1)	531.8 (1.1)	633.6 (1.34)	932.8 (1.24)	567.7 570.3
1800	162.5 (1.10)	284.6 (1.10)	285.7 (1.55)	208.8 (1.1)	531.0 (1.1)	533.4 (1.32)	932.8 (1.34)	- 570.6
45000	162.4 (0.98)	-	286.7 (1.27)	269.0 (1.1)		533.4 (1.23)	932.5 (1.27)	- 570.4
-								

645 10

Występowanie jednej, dobrze rozdzielonej linii siarki S2p (rys. 7f) wskazuje na równocenność obu atomów siarki, biorących udział w wiązaniu jonu ksantogenianowego z jonem miedzi (rys. 1). Pojedyncza linia węgla (rys.7f) przy 286.7 eV potwierdza poprzednią interpretację [II], że pasmo to jest odpowiedzialne za obecność w cząsteczce ksantogenianu obydwu atomów węgla sąsiadujących z tlenem, pomimo, że każdy z nich jest związany dodatkowo z atomami o różnej elektroujemności.

Wart odnotowania jest również fakt, że intensywność pasma pochodzącego od "węgla aparaturowego" o typowej pozycji przy 284.8 eV jest tak mała w stosunku do intensywności pasma Cis przy 286.7 eV pochodzącego od zaadsorbowanego ksantogenianu (rys. 7f), że praktycznie można je pominąć. Również przy krótszych czasach adsorpcji (rys. 7b-d) intensywność pasma Cis przy około 284.8 eV jest tylko częścią intensywności pasma Cis przy 286.7 eV, przy czym jego udział w tym pasmie jest tym większy im mniej ksantogenianu zostało zaadsorbowane. Potwierdza to wniosek, że podczas adsorpcji ksantogenianu znaczna część związków zawierających węgiel, zaadsorbowanych na powierzchni próbki miedzi podczas jej przygotowywania, zostaje z tej powierzchni usunięta. W procesie adsorpcji obserwuje się również bardzo szybkie usuwanie z powierzchni produktów utlenienia miedzi, takich jak tlenek miedziawy (BE:530.4 eV), oraz zaadsorbowane grupy wodorotlenowe (BE=531.6 eV) 1 tlen (BE~532 eV) w różnych postaciach (rys. 7a,b). Po adsorpcji ksantogenianu wykrywa się jedynie niewielkie ilości tlenu związanego z powierzchnią w postaci grup wodorotlenowych. Wynik ten wskazuje, że część ksantogenianu metylowego zostaje związana na powierzchni miedzi na drodze reakcji wymiany pomiędzy ksantogenianem z roztworu a produktem utlenienia miedzi.

Tabela 5

Względne intensywności charakterystycznych linii obserwowanych w widmach XPS próbek miedzi po adsorpcji ksantogenianu metylowego.

Czas adsorpcji	S2p	C ^a is	C ^{b,c} is	C ^d is	OOXis	Oxanis	Cu2p _{3/2}
(5)	~162.4 eV	284.8 eV	286.5 eV	~289 eV	~531 eV	533.1 eV	≈932.5 eV
10	4	0 344	0.54	0.05	0.45		
30	4	0.17	0.51	0.00	0.15	1.20	23.6
00		0.17	0.57	0.04	0.09	1.08	13.1
1000	1	0.12	0.53	0.03	0.06	0.96	8.16
1000	1	0.04	0.50	0.03	0.04	0.83	5.03
45000	1		0.50	0.02	-	0.77	4.75
CH3OCS2Cu	a) 1		0.46	-		0.61	3.89

40

a) obliczone na podstawie danych z pracy Wagnera i współpracowników [32]

Przy bardziej wnikliwej analizie otrzymanych rezultatów (rys. 7, tabela 4) można zauważyć w pierwszym etapie adsorpcji znaczne poszerzenie szerokości połówkowej wszystkich linii charakterystycznych dla atomów ksantogenianu. W przypadku linii siarki S2p można nawet wyróżnić pasmo lub grupe pasm o pozycji zbližonej do 161.5 eV, charakterystycznej dla połączeń typu siarczków [45]. Takie zmiany w widmach można by tłumaczyć cześciowo dodatkową adsorpcją bliżej nieznanych substancji (zanieczyszczeń), lub też utworzeniem się siarczku miedzi, ale bardziej prawdopodobną przyczyną jest tworzenie się produktów adsorpcji różniących się energią wiązania jonu ksantogenianowego z atomem miedzi na powierzchni. Jeśli przyjąć takie tłumaczenie zmian obserwowanych w widmach to największe różnice powinno się obserwować pomiędzy molekułami ksantogenianu metylowego związanymi bezpośrednio z powierzchnią miedzi a cząsteczkami metylowego ksantogenianu miedzi (I) tworzącymi wielowarstwowe pokrycie. Otrzymane rezultaty zdają się potwierdzać taką tezę. Wskazują one też, że pomiędzy molekułami ksantogenianu związanymi bezpośrednio z powierzchnią są na tyle duże różnice w sile wiązania z powierzchnią, że powodują one niewielkie, ale dające się zauważyć, zmiany w widmach.

Po długim czasie adsorpcji w widmie XPS obserwuje się zmniejszenie szerokości połówkowych pasm pochodzacych od ksantogenianu. Jedynie szerokość połówkowa linii Cu2p_{3/2} rośnie. Jest to związane z bardzo silnym sygnałem pochodzącym od substratu - miedzi metalicznej, której pasmo występuje praktycznie przy takiej samej pozycji jak pasmo miedzi związanej z ksantogenianem, ale o znacznie mniejszej szerokości połówkowej (1.12 eV). Dopiero osłabienie przez zaadsorbowaną warstwę sygnału pochodzącego z substratu pozwala na obserwację niewielkiego zwężenia pasma Cu2p_{3/2} (tabela 4) wskazującego na obecność atomów miedzi związanych w cząsteczce ksantogenianu miedzi (I). Do tego samego wniosku można dojść analizując zmiany linii Augera CuLMM (tabela 4), gdzie po najdłuższym czasie adsorpcji (12.5 godzin) obserwuje się w widmie jedynie pasmo Cu13M45M45 przy 570.4 eV charakterystyczne dla miedzi związanej z ksantogenianem.

Zmiany względnej intensywności (tabela 5) linii Cb,Cis przy 285.6 eV 1 OKANIS przy 533.4 eV wskazuja, że największy udział cząsteczek zorientowanych w stosunku do powierzchni miedzi w warstwie adsorpcyjnej obserwuje się po około 30 sekundach adsorpcji, co jest zgodne z wynikami otrzymanymi metodą IRAS. Należy jednak zaznaczyć, że udział ten jest dużo mniejszy niż obserwowany przy monowarstwowym pokryciu etylowym ksantogenianem.

2.3. Adsorpcja ksantogenianu amylowego

Adsorpcję ksantogenianu amylowego na miedzi badano metodą IRAS i metodą XPS [54].

Na rysunku 8a-d przedstawiono widma IRAS warstw adsorpcyjnych amylowego ksantogenianu na miedzi. Po krótkich czasach adsorpcji (rys. 8a,b) obserwuje się w widmie pasma przy 1210, 1141 i 1042 cm-1, przesunięte w stosunku do pozycji pasm przy większym pokryciu (rys. 8c,d). Dowodzi to,



Rys. 8. Widma refleksyjne IRAS warstwy ksantogenianu amylowego (stężenie 5-10-5 mol/dm³ i pH 6.3 - 6.7) po różnych czasach adsorpcji: a. 20 sekund; b. 140 sekund; c. 1800 sekund; d. 3900 sekund; e. widmo transmisyjne strąconego amylowego ksantogenianu miedzi (I) (w KBr).

Fig. 8. IRAS reflection spectra of amyl xanthate layer (concentration 8:10-5 mol/dm3 and pH 6.3 - 6.7) after different adsorption time: a. 20 seconds; b. 140 seconds; c. 1800 seconds; d. 3900 seconds; e. transmission spectrum of precipitated copper (I) amyl xanthate (in KBr).



Rys. 9. Widma refleksyjne IRAS warstwy adsorpcyjnej ksantogenianu amylowego (stężenie 8:10-5 mol/dm³ i pH 6.3 - 6.7) w zakresie drgań rozciągających C-H, po różnych czasach adsorpcji: a. 20 sekund; b. 140 sekund; c. 1800 sekund; d. 3900 sekund; e. widmo transmisyjne strąconego ksantogenianu amylowego (w KBr).

Fig. 9. IRAS reflection spectra of the adsorption layer of amyl xanthate (concentration $6\cdot10^{-5}$ mol/dm³ and $6\cdot3 - 6\cdot7$) in the region of stretching vibrations C-H, after different adsorption time:

a. 20 seconds; b. 140 seconds; c. 1800 seconds; d. 3900 seconds; e. transmission spectrum of precipitated amyl xanthate (in KBr).

podobnie jak w przypadku adsorpcji metylowego i etylowego ksantogenianu, przypadkowego ułożenia cząsteczek bezpośrednio związanych z powierzchnią miedzi. Przedłużając czas adsorpcji obserwuje się jedynie wzrost intensywności pasm przy 1195, 1143 i 1038 cm-i (rys. 8c,d). Nie obserwuje się natomiast zanikania pasm i silnych zmian ich wzajemnych intensywności jak to miało miejsce w przypadku opisanych już widm IRAS warstw adsorpcyjnych

20 1.0Z PHK 2 adso po mol/ + przed 8-10miedz1 probek XPS n n 5 ъ ò

Litergie anylowege o stel



45

S2p

CULMM

ksantogenianów o krótszych łańcuchach (rys. 2c-f i rys. 6a-d). Jest to wynikiem nakładania się w widmie ksantogenianu amylowego na pasma pochodzące od rozciągających drgań asymetrycznych $\nu_{\rm a}({\rm SCS})$ pasma przy około i200 cm-i spowodowanego asymetrycznymi drganiami rozciągającymi $\nu_{\rm a}({\rm COC})$ i pasma przy 1038 cm-i spowodowanego drganiami rozciągającymi wegli w łańcuchu alifatycznym $\nu({\rm CC})$ [25]. W takim przypadku zmiany ułożenia cząsteczki na powierzchni miedzi mogą spowodować kompensujące się wzajemnie zmiany intensywności poszczególnych składowych. Takie zjawisko jest najprawdopodobniej obserwowane w badanym układzie.

Natomiast znaczne różnice wskazujące na zmianę ułożenia cząsteczek ksantogenianu na powierzchni miedzi obserwowano w widmie IRAS tej próbki (rys. 9) w zakresie od 2800 do 3000 cm-4, charakterystycznym dla drgań rozciągających ν (CH). W początkowym okresie adsorpcji ksantogenianu amylowego obserwuje się (rys. 9a,b) pasma 2962 i 2870 cm-4, które można przypisać odpowiednio drganiom rozciągającym asymetrycznym ν_a (CH₃) w płaszczyżnie szkieletu węglowodorowego i drganiom symetrycznym rozciągającym ν_s (CH₃) [52]. Występowanie tych pasm wskazuje na zorientowanie alifatycznych łańcuchów ksantogenianu amylowego względem powierzchni miedzi.

Po dłuższym czasie adsorpcji ksantogenianu w widmie pojawiają się nowe pasma (rys.9d) przy 2956, 2930 oraz 2865 cm-4. Pasma te można przypisać odpowiednic: drganiom asymetrycznym rozciągającym $v_a(CH_3)$ poza płaszczyzną szkieletu, asymetrycznym rozciągającym $v_a(CH_2)$ i symetrycznym rozciągającym $v_s(CH_2)$. Pojawienie się tych pasm, obserwowanych również w widmie strąconego amylowego ksantogenianu miedzi (I) (rys. 9e), wskazuje na różne ułożenie łańcucha alifatycznego zaadsorbowanego ksantogenianu względem powierzchni miedzi.

Dodatkowe informacje o sposobie wiązania ksantogenianu amylowego na powierzchni miedzi uzyskano dzięki zastosowaniu metody XPS.

Na rysunku 10 przedstawiono rezultaty badań tą metodą. Po 16 godzinach adsorpcji w widmie obserwuje się pasma absorpcji o pozycjach charakterystycznych dla atomów wchodzących w skład cząsteczki ksantogenianu (PysiOg 1 tabela 6). Względna intensywność poszczególnych pasm (tabela 7) wskazuje, że wielowarstwowe pokrycie powierzchni miedzi utworzone jest z przypadkowo ułożonych cząsteczek amylowego ksantogenianu miedzi (I).

Ogromne różnice obserwuje się w przebiegu zmian intensywności linii tlenu (rys. 10) podczas adsorpcji ksantogenianu amylowego w porównaniu do zmian tej linii zachodzących poczas adsorpcji metylowego i etylowego ksantogenianu. Wprawdzie po krótkim czasie adsorpcji ksantogenianu amylowego obserwuje się również usuwanie z powierzchni miedzi produktów utłenienia takich jak grupy wodorotlenowe i zaadsorbowany tlen (rys. 10a,b), ale jednocześnie obserwuje się ogromny wzrost intensywności pasma wskazującego na utworzenie tlenku miedzi (I). Wynika stąd, że na powierzchni miedzi zachodzi równocześnie reakcja jej utlenienia i adsorpcja ksantogenianu amylowego. Tabela (

(w eV) charakterystycznych linii w widmie XPS próbek miedzi przed i po adsorpcji ksantogenianu amylowego. W nawiasach podano wartości azerokości połówkowych. Pozycje

[od.	1 8203/2	Cāts	C ^b .c _{ls}	SI XOO	OZBN ₁₅	Cu2ps/2	CultaNasNas
200		204.2 (1.40)	200.5 (1.00)	52.0 (2.60)		888.5 (1.00)	a too
	102.4 (1.3) 161.5	204.9 (1.40)	200.5 (1.40)	(60.3 (1.09)	633.2 (1.35)	982.4 (1.19)	507.5 559.9
1 de	102 4 (1.30) 161 5	204.8 (1.35)	(02:1) 9:992	(60.3 (1.09)	636.1 (1.43)	92.5 (I.2)	507.5 570.0
	102.4 (1.30)	204.6 (1.25)	(900.5°((1.35)	(60.1) #.000	(02 1) 1 200	922.5 (1.25)	567.5 570.1
1	102.5 (1.19)	204.8 (1.20)	(02:1) 9:992	500.5 (1.09)	633.2 (1.30)	922.6 (1.27)	E.O.S
	162.4 (1.09)	204.8 (1.20)	(12.1) 2.005		(921) (1.23)	922.4 (1.19)	- 500.
120	100.4 (1.04)	204.8 (1.09)	200.6 (1.25)		633.1 (1.25)	121-11 17 225	

Miedź ulega szybkiej reakcji utlenienia w środowisku wodnym w obecności powietrza. W widmie XPS miedzi utlenionej w ciągu 30 sekund w wodzie o pH 6.3 stwierdzono znaczne ilości Cu_2O oraz niewielkie ilości jonów wodorotlenowych i zaadsorbowanego tlenu. Stosunek intensywności Ois/Cu2p_{3/2} w warstwie badanej wynosił 0.078, a więc niewiele się różnił od wartości 0.079 obliczonej dla Cu₂O.

W pierwszym etapie adsorpcji amylowego ksantogenianu w wyniku szybkiej reakcji utlenienia tworzy się znaczna ilość tlenku jak i najprawdopodobniej wodorotlenku miedzi (I) (wodorotlenek łatwo ulega odwodnieniu w wysokiej próżni tworząc obserwowany tlenek)(rys. ii). Ksantogenian wiąże się wówczas prawdopodobnie przede wszystkim w miejscach najsłabiej pokrytych produktami utlenienia, na co wskazuje szybkie zanikanie pasma pochodzącego od miedzi metalicznej w linii Augera przy BE=567.6 eV i utrzymywanie się intensywnego pasma przy BE=570.0 eV, charakterystycznego dla tlenku miedziawego (rys. 10a-d). Następnie głównym



Rys. 11. Zmiany intensywności dwóch głównych składowych linii Ois (tlenu tlenkowego 0^{OX} o pozycji 530.4 eV i tlenu 0^{XAD} o pozycji 533.1 eV) podczas adsorpcji amylowego ksantogenianu (początkowe stężenie ksantogenianu 8:10=5 mol/dm³ i pH 6.3 - 6.7).

Fig. 11. Changes of intensity of two main components of the Ois line (the oxygen in oxides O^{OII} at 530.4 eV and the oxygen O^{XAII} at 533.1 eV) during adsorption from amyl xanthate solution (initial xanthate concentration 8:10-5 mol/dm² and pH 6.3 - 6.7).

procesem jest usuwanie produktu utlenienia (rys. 10d-g) z powierzchni miedzi w wyniku wiązania ksantogenianu. Przejawia się to w widmie zanikiem pasma Ois przy 530.4 eV i CuL3Ma5Ma5 przy 570.0 eV i pojawieniem się linii CuL3Ma5Ma5 przy 570.4 eV. Wynika stąd, że zdecydowana większość ksantogenianu amylowego jest wiązana z powierzchnią miedzi według mechanizmu jonowo-wymiennego. Najpierw następuje bardzo szybka reakcją utlenienia miedzi (rys. ii) a następnie reakcja wymiany jonów ksantogenianu z roztworu z powierzchniowymi produktami utlenienia. Zaadsorbowany bezpośrednio na powierzchni miedzi ksantogenian nie dopuszcza do jej dalszego utlenienia i dlatego po osiągnięciu pewnej maksymalnej ilości produktów utlenienia zostają one następnie praktycznie całkowicie usunięte z powierzchni (rys. i0, linia Ois).

Analizując zmiany względnych intensywności poszczególnych pasm w widmie XPS (tabela 7), jak też biorąc pod uwagę wyniki otrzymane metodą IRAS (rys. 9), można wnioskować, że największy udział cząsteczek ksantogenianu amylowego zorientowanych w warstwie adsorpcyjnej obserwuje się po około 20 minutach adsorpcji (rys. iOe). Należy zwrócić uwagę, że wówczas na powierzchni miedzi jest obecna jeszcze znaczna ilość produktów utlenienia. Usunięcie jej w wyniku reakcji z ksantogenianem jak i dalsza adsorpcja cząsteczek na pierwszej warstwie zmniejszają udział zorientowanych molekuł w warstwie adsorpcyjnej. Potwierdza to, że procesy utleniania miedzi i adsorpcji ksantogenianu zachodzą równoległe i można jedynie mówić o obszarach ich dominacji. Obserwowane zmiany szerokości połówkowych poszczególnych pasm w widmach XPS (tabela 6) wskazują, że również w przypadku adsorpcji ksantogenianu amylowego należy oczekiwać różnic w energii wiązania cząsteczek ksantogenianu z atomami miedzi w trakcie wzrostu warstwy adsorpcyjnej.

Tabela 7

' Względne intensywności charakterystycznych linii obserwowanych w widmach XPS próbek miedzi po adsorpcji ksantogenianu amylowego.

Czas adsorpcji (s)	S2p	Cais	C ^{D,C} is	O ^{OX} is	Oxanis	Cu2p3/2
20		1.68	0.48	1.61	0.08	26.4
120	1	1.50	0.50	0.67	0.93	11.3
300	. 1	1.38	0.49	0.48	0.92	9.48
1260	1 -	1.44	0.53	0.28	0.93	7.11
3960	1	1.33	0.49	-	0.78	4.50
60000	1	1.22	0.52	- 20	0.76	3.97
SH44OCS2Cu	a) 1	0.92	0.46	_	0.61	3.89

a) obliczone na podstawie danych z pracy Wagnera i współpracowników [32],



Energia wiqzania (BE), eV

Rys. 12. Widma XPS tej samej próbki przy dwóch różnych katach nachylenia względem analizatora. Szczegółowy opis w tekście.

Fig. 12. XPS spectra of the same sample at two different angles to the analyser. Detailed description in the text.

Orientację cząsteczek można kontrolować przez rejestrowanie widm przy różnym kącie ustawienia próbki względem analizatora [45,30 str.i33]. Dla próbek homogenicznych względna intensywność poszczególnych linii będzie niezależna od ustawienia, natomiast w przypadku próbek heterogenicznych wartość względnych intensywności będzie uzależniona od odległości atomów w badanej warstwie od powierzchni próbki (rys. i2). Intensywność sygnału z glębokości d zależy od parametru λ - średniej drogi swobodnej rozproszenia nieclastycznego (inelastić mean free path, IMFP), charakterystycznej dla każdej substancji oraz kąta nachylenia próbki (g) względem analizatora (rys. 12). Na wielkość obserwowanych zmian mają także duży wpływ wszelkie nierówności badanej powierzchni [53].

Na rysunku i2 przedstawiono linie Ois tej samej próbki przy dwóch różnych jej nachyleniach względem analizatora, natomiast w tabeli 8 podane są względne intensywności poszczególnych pasm uzyskane w tych pomiarach. Otrzymane wyniki potwierdziły orientację cząsteczek ksantogenianu amylowego na powierzchni miedzi. Te atomy, które zajmują pozycje najbardziej oddalone od powierzchni miedzi (najbliżej powierzchni warstwy adsorpcyjnej), a więc węgiel Ca i Cb oraz Jen wykazują większą (tabela 8) względną intensywność w stosunku do siarki, przy kącie mniejszym, gdy mierzony sygnał z próbki pochodzi z mniejszej głębokości. Odwrotnie jest w przypadku atomów miedzi, co wskazuje, że atomy te są ulożone pod atomami siarki. Interesujące jest, że wartości względnej intensywności linii Ois przy 530.4 eV pozostają niezależne od kąta ustawienia próbki względem analizatora. Wskazuje to na podobną pozycję tlenu tlenkowego w badanej warstwie do tej jaką zajmuje siarka, a więc przy powierzchni miedzi.

Tabela 8

Względne intensywności charakterystycznych linii tej samej próbki miedzi po 180 sekundach adsorpcji ksantogenianu amylowego przy dwóch różnych kątach ustawienia próbki względem analizatora.

Kat ustawieni próbki	a S2p	Cis	OOXis	Oxanis	Cu2p3/2
250	1	2.31	0.62	1.08	7.12
750	1	1.86	0.63	0.95	13.8

2.4. Kinetyka adsorpcji ksantogenianów

Na rysunku 13 przedstawiono w zależności od czasu adsorpcji zmiany intensywności pasm absorpcji około 1200 cm-1 w widmach IRAS warstw adsorpcyjnych ksantogenianów metylowego, etylowego i amylowego.

Na podstawie widm transmisyjnych strąconych kompleksów miedzi (I) badanych ksantogenianów stwierdzono, że ich współczynniki absorpcji są zbliżone. Zakładając, że wpływ powierzchni na własności optyczne wszystkich zaadsorbowanych ksantogenianów jest podobny można przyjąć, że przedstawione na rysunku 13 krzywe reprezentują kinetykę adsorpcji tych związków na miedzi.



Rys. 13. Zmiany absorbancji pasma przy około 1200 cm-i dla badanych homologów ksantogenianu: metylowego, etylowego i amylowego w zależności od czasu adsorpcji.

Fig. 13. Absorbance of the band near 1200 cm-1 for the investigated homologues: methyl, ethyl and amyl xanthate vs. adsorption time.

Jak stwierdzono na podstawie badań prowadzonych metodami ATR, IRAS i XPS opisanych w poprzednich rozdziałach, największy udział cząsteczek zorientowanych w warstwie adsorpcyjnej obserwuje się po około 30 sekundach w przypadku ksantogenianu metylowego, po 2 minutach dla etylowego oraz po 20 minutach dla ksantogenianu amylowego. Po tych czasach adsorpcji notuje się zbliżoną absorbancję dla zaadsorbowanych warstw poszczególnych homologów ksantogenianu. Z oszacowań przeprowadzonych dla ksantogenianu etylowego [I,II] wynika, że osiąga się wówczas pokrycie powierzchni miedzi zbliżone do monowarstwy. Nożna więc wnioskować, że największy udział (różny dla poszczególnych ksantogenianów) cząsteczek zorientowanych w warstwie adsorpcyjnej dla badanych ksantogenianów występuje przy pokryciu zbliżonym do monowarstwy. 2.5. Porównanie rezultatów adsorpcji ditiofosforanów i ksantogenianów na miedzi.

Badania adsorpcji ditiofosforanów dietylowego i difenylowego na miedzi prowadzone były metodami spektralnymi IRAS oraz XPS [54]. otrzymane rezultaty nie pozwoliły na zaproponowanie szczegółowego wyjaśnienia przebiegu adsorpcji ze względu na brak danych pozwalających na możliwie dokładne zinterpretowanie widm w podczerwieni. Opublikowane na ten temat prace [56,57] nie dostarczają dostatecznych informacji. Niemniej otrzymane rezultaty pozwoliły stwierdzić [54] prawidłowości obserwowane dla homologów ksantogenianu również w przypadku tej grupy związków.

Podczas adsorpcji obu badanych tiofosforanów obserwuje się [54] w widmach IRAS i XPS zmiany o podobnym charakterze jak podczas narastania warstwy adsorpcyjnej ksantogenianów. Stwierdzono zbliżony charakter zmian szerokości połówkowych pasm w widmach XPS, ze szczególnie dużymi różnicami w linii S2p. Obserwuje się także zmiany w widmach IRAS. Stanowi to potwierdzenie, że również w tej grupie związków, podczas narastania warstwy adsorpcyjnej, zaadsorbowane cząsteczki są wiązane z miedzią z różną energią oraz, że zmienia się sposób ich ułożenia na powierzchni.

Potwierdzone zostało również prawidłowe przypisanie pozycji pasm w widmie XFS atomom wchodzącym w skład zaadsorbowanych cząsteczek. Na rysunku 14 przedstawiono linie Cis jakie obserwowano dla najgrubszych warstw adsorpcyjnych badanych związków. Interpretacja, szczególnie ilościowa, linii Cis napotykała na znaczne trudności, ze względu na występujący na powierzchni próbek zaadsorbowany węgiel, nie pochodzący od cząsteczek ksantogenianów lub tiofosforanów [4,33,40-42]. Przedstawione na rysunku 14 rezultaty wskazują, że obliczone z danych eksperymentalnych względne intensywności są w przypadku ksantogenianów faktycznie nieco wyższe niż oczekiwane dla tworzących się produktów powierzchniowych. Można więc pewną część tej różnicy przypisać zaadsorbowanym dodatkowo molekułom zawierającym węgiel. Jednak są to na tyle niewielkie różnice (dowodzące również prawidłowości przeprowadzenia eksperymentów), że nie mogą spowodować zmiany sensu przedstawionej interpretacji linii Cis.

W przypadku adsorpcji ditiofosforanów stwierdzono nawet sytuację odwrotną. Stosunek intensywności pasma Cis pochodzącego od węgli, które nie są związane z atomem tlenu do węgla związanego z tlenem jest mniejszy niż spodziewany (rys. 14). Przyczyną tego może być specyficzne ułożenie grup metylowych i fenylowych względem powierzchni miedzi w badanej warstwie adsorpcyjnej. Jest również interesujące, że po adsorpcji ditiofosforanów nie obserwuje się w widmie XPS pasma o niewielkiej intensywności przy okolo 289 eV, które było interpretowane w przypadku adsorpcji ksantogenianów (rys. 4) jako wynik nieznanej ilości zaadsorbowanych jonów węglanowych na powierzchni miedzi. Brak tego pasma sugeruje tworzenie się



Rys. 14. Parametry linii Cis w widmach XPS warstw adsorpcyjnych badanych związków tiolowych po długich czasach adsorpcji (powyżej 10 godzin). Stężenie początkowe roztworów 0.8 - 1.10-1 mol/dm³ 1 pH 6.0 - 6.7.

Fig. 14. Parameters of the Cis line in the XPS spectra of the adsorption layers of the investigated thiol compounds after long adsorption times (more than 10 hours). Initial concentration of the solution 0.8 - 1.10-1 mol/dm3 at pH 6.0 - 6.7.

podczas adsorpcji ditlofosforanów warstwy bardziej jednorodnej niż to ma miejsce w przypadku adsorpcji Ksantogenianów.

Zostało potwierdzone, że w zaadsorbowanej cząsteczce Ksantogenianu obydwa atomy wegła związane z tlenem mają taką samą pozycję w widmie XPS, pomimo że jeden z nich związany jest dodatkowo z dwoma atomami siarki. Powodem tego jest utworzenie wiązania pomiędzy obydwoma atomami siarki w związkach ditiolowych i elektrodonorowym atomem miedzi, czego potwierdzeniem jest obecność jednej linii S2p w widmach XPS. Gdy wiązanie jonu ksantogenianowego zachodzi poprzez jeden atom siarki, jak to ma miejsce na przykład w jego dimerze, to można rozróżnić w widmach XPS, obok dwóch niejednakowo związanych atomów siarki również dwa, w przypadku metylowego [56], a trzy w przypadku etylowego, różnie związane atomy wegli [59].

W tabeli 9 przedstawiono pozycje charakterystycznych linii badanych związków tiolowych zaadsorbowanych na miedzi po długich okresach adsorpcji, przekraczających 10 godzin. Jak można zauważyć w większości występują bardzo niewielkie różnice w pozycji obserwowanych pasm badanych związków, większe różnice obserwuje się tylko dla linii Cis i Cu2p_{3/2} w przypadku difenylowego ditiofosforanu oraz dla linii Cu2p_{3/2} ditiofosforanu dietylowego i linii Augera CuLjM45H45 badanych związków.

Znaczne przesunięcie linii Cis w kierunku mniejszej wartości BE w przypadku fenylowego ditiofosforanu wynika ze związania atomów węgla w pierścieniu aromatycznym, w którym rozkład gęstości elektronów jest inny niś w przypadku węgli związanych w ładcuchu alifatycznym.

nie występowanie pasm satelitów [45]. dwuwartosciowej Juz wystarcza do etylowego ditiofosforanu. Wynosi ona jak pokazano w tabeli 9, 0.5 eV, co cydowanie większą różnicę obserwuje się dla linii Cu2p3/2 w przypadku taci jonowej z ksantogenianem. Podobne rdžnice obserwuje się dla tej linii wartosci BE, metalicznej. nostKowemu ładunkowi formalnemu na przypadku tienku miedziawego i miedzi metalicznej (51). Natomiast zdepozwala na rozróżnienie miedzi metalicznej od miedzi związanej w pos-Przesunięcie pasma Cu2p3/2 jest nieznaczne, rzędu 0.1-0.2 eV, co co najmniej o 1.2 eV, w zależności od badanego związku, oraz Jest to jednak nadal pozycja, którą można przypisać jedobserwuje się znaczne przesunięcia w kierunku wyższych rozróżnienia miedzi związanej z ditiofosforanem od miedzi atomie miedzi. Bowiem dla miedzi

O wiele bardziej czuła na zmianę formalnej wartościowości oraz otoczenia, jonu miedzi okazała się linia Augera CuL3M45M46 [51]. Dla miedzi metalicznej linię tę obserwowano przy BE:567.7 eV. Pojawienie się pasma przy innej energii pozwała wnioskować o utworzeniu na powierzchni kationów miedzi w różny sposób związanych.

W tabeli 9 podano również wartości c' - zmodyfikowanego parametru Augera dla miedzi, obliczone na podstawie danych dla linii CulsM45M45

Tabela 9

Pozycje charakterystycznych linii badanych związków tiolowych zaadsorbowanych na miedzi po długich czasach adsorpcji (powyżej i0 godzin) oraz miedzi (po czyszczeniu jonowym). W nawiasach podano wartości szerokości połówkowych pasm.

	P2p	S2p3/2	Câis	Cb-C1s	Ois	Cu2p3/2	CuL3M45M45	α'
			1		-			
CH3OCS2Cu	1.5	162.4 (0.98)		286.7 (1.27)	533.4 (1.23)	932.5 (1.27)	570.4	1848.7
CaH5OCS2Cu	3	162.2 (0.99)	284.8 (1.09)	286.5 (1.20)	533.1 (1.22)	932.3 (1.20)	570.2	1848.7
CaH11OCS2Cu	-	162.4 (1.04)	284.8 (1.09)	286.6 (1.25)	533.1 (1.25)	932.4 (1.12)	570.4	1848.6
(CoHsO)oPSoCu	(133.3 (1.56)	162.4 (1.14)	284.8 (1.12)	286.6 (1.25) +	532.9 (1.27)	933.0 (1.19)	571.6	1848.0
DisPS2Cu X	133.4 (1.50)	162.4 (1.20)	284.4 (1.14)	286.1 (1.25)	533.0 (1.25)	932.7 (1.30)	570.7	1848.6
Cu	_	_	-			932.5 (1.03)	567.7	1851.4

x - wyniki uzyskane przy nieco gorszej rozdzielczości niż pozostałe

1 Cu2p3/2. Parametr ten wprowadzony przez Wagnera [55]:

 $\alpha' = \mathbf{K}\mathbf{E}_{\mathbf{A}} + \mathbf{B}\mathbf{E}_{\mathbf{P}}$

(1)

gdzie: KE_A – energia kinetyczna najostrzejszej linii Augera BE_P – energia wiązania najbardziej intensywnej linii fotoelektronów

pozwala obliczyć wartość energii danego atomu niezależną od: przeprowadzonej kalibracji, występującego efektu ładowania oraz wartości energii wzbudzającego monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego.

Otrzymane wartości parametru α' są bardzo do siebie zbliżone z wyjątkiem α' zaadsorbowanego ditiofosforanu dietylowego. Wskazuje to na nieco odmienny sposób wiązania miedzi w tym przypadku. Wyniki te potwierdzają wcześniejsze wnioski dotyczące interpretacji linii miedzi. Zdecydowanie inną wartość parametru α' , podaną dla porównania również w tabeli 9, ma miedź metaliczna.

Podsumowując, na świeżo odsłoniętej powierzchni miedzi, pokrytej mniej niż monowarstwą tlenowych połączeń, można wyróżnić dwa główne etapy w procesie adsorpcji z roztworów związków tiolowych; tworzenie monowarstwowej formy produktu adsorpcji i formowanie pokrycia wielowarstwowego.

W pierwszym etapie adsorpcji następuje wiązanie jonów tiolowych z roztworu z atomami miedzi bezpośrednio na jej powierzchni. Jednocześnie ma miejsce konkurencyjny proces utlenienia powierzchni. W przypadku adsorpcji ksantogenianu amylowego szybkość utleniania miedzi przewyższa szybkość adsorpcji ksantogenianu. Adsorpcja tego ksantogenianu przebiega na drodze reakcji powierzchniowej pomiędzy produktami utlenienia a jonami z roztworu. Zaadsorbowane cząsteczki ksantogenianu blokują powierzchnię przed dalszym jej utlenianiem, co w konsekwencji prowadzi do usunięcia produktów utlenienia z powierzchni.

W przypadku pozostałych krótkołańcuchowych ksantogenianów – etylowego i metylowego oraz ditiofosforanów – dietylowego i difenylowego szybkość ich wiązania na powierzchni miedzi jest co najmniej porównywalna z szybkością jej utleniania. Podczas adsorpcji tych odczynników nie obserwuje się wzrostu ilości tlenowych połączeń ale przeciwnie usuwanie ich z powierzchni. A więc również w przypadku tych związków adsorpcja zachodzi według mechanizmu wymiany jonowej pomiędzy produktami utlenienia a jonami z roztworu. Adsorpcja zgodnie z mechanizmem elektrochemicznym jest również możliwa.

W trakcie adsorpcji kolejnych cząsteczek, aż do utworzenia monowarstwowego pokrycia, na powierzchni substratu stwierdzono zmianę ułożenia



Rys. 15. Hodel adsorpcji związków tiolowych na świeżo odsłoniętej powierzchni miedzi:

a. przed adsorpcją; b.c. tworzenie monowarstwowej formy cząsteczek związanych z atomami miedzi bezpośrednio na powierzchni substratu i zorientowanych względem powierzchni z równoczesnym usuwaniem wcześniej zaadsorbowanych cząsteczek (zanieczyszczeń); d. wielowarstwowe

pokrycie przypadkowo ułożonymi cząsteczkami na monowarstwowej formie.

Fig. 15. Model of adsorption of the thiol compounds on freshly exposed copper surface:

a. before adsorption; b,c. formation of monolayer form of the molecules bound to the copper atoms on the substrate surface and oriented with respect to the surface with simultaneous removal of the preadsorbed molecules; d. multilayer coverage with randomly oriented molecules on monolayer form

zarówno adsorbujących się cząsteczek jak i już zaadsorbowanych. Początkowo cząsteczki są nachylone do płaszczyzny substratu, następnie coraz więcej z nich zaczyna przyjmować pozycję zbliżoną do prostopadłej. Największy udział cząsteczek zorientowanych względem powierzchni, jednak różny dla poszczególnych związków, obserwuje się przy pokryciu zbliżonym do monowarstwowego.

W drugim etapie adsorpcji tiolowych związków na miedzi tworzy się wielowarstwowe pokrycie produktem adsorpcji, którego właściwości są podobne do właściwości odpowiednich strąconych kompleksów miedzi (I) ksantogenianów lub tiofosforanów. Zaadsorbowane na monowarstwowej formie cząsteczki przyjmują różnorodne pozycje względem powierzchni substratu, tworząc warstwę niezorientowaną.

Na rysunku i5 przedstawiono model adsorpcji związków tiolowych na miedzi, proponowany na podstawie omówionych rezultatów. Należy podkreślić, że model ten pozwala wyróżnić w przebiegu adsorpcji etapy procesów dominujących. Oczywiście nie można wyznaczyć ścisłej granicy pomiędzy poszczególnymi etapami procesu adsorpcji.

58

3. ADSORPCJA TIOLOWYCH ODCZYNNIKGW FLOTACYJNYCH NA SIARCZKU OŁOWIU (GALENIE)

Układ galena-ksantogenian etylowy był przez wielu autorów traktowany jako układ modelowy dla wszystkich minerałów siarczkowych Kontaktowanych z kolektorem tiolowym. W związku z tym układowi temu została poświęcona największa ilość prac, które zostały omówione w wielu publikacjach przeglądowych. Przede wszystkim należy wymienić bardzo obszerną pracę Granville'a, Finkelsteina i Allisona [60] oraz prace późniejsze [2,62-65]. Pomimo tak dużego nagromadzenia danych, brak jest zgodności nie tylko co do mechanizmu wiązania ksantogenianu, ale również co do rodzaju powstających na powierzchni siarczku ołowiu produktów adsorpcji nadających powierzchni minerału właściwości hydrofobowe.

Obecnie przyjmuje się, że proces wiązania ksantogenianu na świeżo odsłoniętej powierzchni galeny przebiega według mechanizmu elektrochemicznego, zwanego również mechanizmem potencjałów mieszanych, polegającym na równoczesnym przebiegu na powierzchni minerału procesu anodowego i katodowego [12,62,63,65-70]. W procesie anodowym mogą tworzyć się: jony ksantogenianu chemisorbowane na powierzchni galeny (X_{pow}), dwuksantogen (X₂), ksantogenian ołowiu (PbX₂) i siarka elementarna (S⁰). Natomiast tlen, który jak stwierdzono już wielokrotnie [6,71,72], odgrywa ważną rolę w procesie wiązania ksantogenianu i jest redukowany w procesie katodowym do jonów OH- [62,63].

Drugim akceptowanym sposobem wiązania ksantogenianu na galenie jest mechanizm wymiany jonowej. [i str.237;2,5i,73,74]. Galena w obecności tlenu ulega łatwo utlenieniu a utworzone produkty reagują z jonami ksantogenianu z roztworu tworząc ksintogenian ołowiu. Mechanizm ten został ostatnio potwierdzony w badaniach spektralnych "in situ" utlenionych próbek galeny kontaktowanych z roztworem ksantogenianu [IV,V,VI]. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości zaadsorbowanego ksantogenianu maleje ilość produktów utlenienia na powierzchni galeny.

Nie jest wyjaśnione, który z tworzących się produktów jest produktem głównym, odpowiedzialnym za wyflotowanie minerału. Kontrowersyjna jest obecność dwuksantogenu, któremu niektórzy autorzy [i2,63,66-70,75-77] przypisują główną rolę w procesie hydrofobizacji galeny. Inni z kolei twierdzą, że obecność chemisorbowanego ksantogonianu [62,70] lub PbX2 [60] wystarcza do nadania galenie odpowiednich właściwości hydrofobowych. Ostatnio opublikowane zostały prace [68,76], w których wskazano na możliwość powstania dwuksantogenu jako produktu adsorpcji ksantogenianu na galenie. W jednej z tych prac [68], podczas rozważania mechanizmu potencjałów mieszanych wiązania ksantogenianu, założono, że dwuksantogen jest produktem adsorpcji. Otrzymane rezultaty [68] pozwoliły autorom na potwierdzenie postawionej tezy tylko przy wysokich stężeniach ksantogenianu (10-2 mol/dm³). Natomiast obserwowane przez nich odstępstwa w przypadku niższych stężeń tłumaczyli procesem utlenienia galeny. Wskazuje to, że przy stężeniach zbliżonych do stosowanych w procesie flotacji autorzy ci [68] są również skłonni przyjąć ksantogenian ołowiu jako produkt adsorpcji.

W drugiej pracy [76] dwuksantogen był wykrywany spektralnie na powierzchni galeny w niewielkiej ilości. Jak stwierdzają sami autorzy [76] przyczyną obecności dwuksantogenu jest użycie ksantogenianu o czystości technicznej, zawierającego dwuksantogen jako jedno z podstawowych zanieczyszczeń. A więc również wyniki tej pracy nie potwierdzają tezy o tworzeniu się dwuksantogenu na powierzchni galeny podczas adsorpcji ksantogenianu z roztworów o stężeniach stosowanych w procesach flotacji.

Pierwszym etapem na drodze do rozstrzygnięcia według jakiego mechanizmu zachodzi wiązanie ksantogenianu na galenie jest określenie rodzaju i ilości produktów adsorpcji tworzących się na powierzchni galeny. Dwuksantogen, któremu wielu autorów przypisuje główną rolę w procesie flotacji galeny był albo jedynie postulowany jako możliwy produkt adsorpcji ksantogenianu [i2,63,66-70,75-77], albo też stwierdzony w ekstraktach produktów adsorpcji z powierzchni minerału [79]. Jak wykazały badania [60] podczas ekstrakcji może zachodzić przemiana produktu adsorpcji, w wyniku której tworzy się dwuksantogen. Właściwy dobór rozpuszczalnika pozwala ograniczyć udział dwuksantogenu w ekstraktach do wartości poniżej jednego procentu [60].

W przeprowadzonych badaniach "in situ" produktów adsorpcji etylowego ksantogenianu na utlenionych i nie utlenionych próbkach siarczku ołowiu i_galeny z wykorzystaniem spektroskopii refleksyjnej w podczerwieni [IV,V, VI,61,62] stwierdzono obecność jedynie ksantogenianu ołowiu. Produkt ten występował w dwóch postaciach. Jednej - łatwo rozpuszczalnej w acetonie, tworzącej się przy pokryciach wielowarstwowych lub nawet monowarstwowych na powierzchniach utlenionych, oraz formy chemisorbowanej, tworzącej się bezpośrednio na powierzchni siarczku ołowiu, trudnej do usunięcia przez przemywanie acetonem [IV,V]. Podobną różnicę w rozpuszczalności zaadsorbowanego produktu stwierdzono, używając eter etylowy do przemywania powierzchni galeny po adsorpcji ksantogenianu [5,6].

W wielu niczależnych od siebie eksperymentach, przeprowadzonych w sposób umożliwiający badanie powierzchni siarczku ołowiu w kontakcie z roztworem ksantogenianu o stężeniach zbliżonych do stosowanych w procesach flotacyjnych otrzymano wyniki [IV,V,VI,8i,82], na podstawie których można wykluczyć etylowy dwuksantogen jako jeden z istotnych produktów adsorpcji w tym układzie. Tym samym propozycja mechanizmu elektrochemicznego, w którym dwuksantogen byłby głównym produktem adsorpcji ksantogenianu, w tym przypadku nie znalazła potwierdzenia w wynikach eksperymentalnych.

Jednakže omówione wyniki pomiarów "in situ" produktów adsorpcji nie wykluczają całkowicie dwuksantogenu jako produktu wiązania ksantogenianu na galenie. Udział ksantogenianu wiązanego zgodnie z elektrochemicznym mechanizmem utleniania z utworzeniem dwuksantogenu może być dominujący przy wyższych stężeniach ksantogenianu, powyżej 10-2 mol/dm³, o czym mogą świadczyć na przykład ostatnio opublikowane rezultaty [68]. Ponadto z obliczeń termodynamicznych [83] wynika, że zakres stabilności dwuksantogenu etylowego rozszerza się wraz ze wzrostem stężenia ksantogenianu. Jednak stężenia powyżej 10-2 mol/dm³ są o kilka rzędów wielkości wyższe niż stężenia interesujące z punktu widzenia praktyki flotacyjnej. Przy stężeniu 10-3 mol/dm³, a więc również o stężeniu ponad rząd wielkości wyższym niż w warunkach flotacji, założony przez autorów [68] mechanizm wiązania ksantogenianu z utworzeniem dwuksantogenu też nie uzyskał potwierdzenia.

Drugą kontrowersyjną sprawą jest obecność siarki elementarnej, również proponowanej [84] jako jeden z produktów powodujących hydrofobowość galeny. Siarka może powstać, jeżeli założy się elektrochemiczny mechanizm wiązania ksantogenianu. Jednakże badania [85,86] nad tworzeniem się siarki w procesie adsorpcji wykazały, że ilość jej jest niewielka i nie może odgrywać znaczącej roli w procesie hydrofobizacji powierzchni minerału. Pomianowski i Czarnecki [62] zaproponowali, że siarka elementarna tworząca się w wyniku elektrochemicznego wiązania ksantogenianu na powierzchni siarczku, nie tworzy odrębnej fazy, ale wzbogaca przypowierzchniowe warstwy minerału. Wyniki ostatnich prac [37,88,VII] potwierdziły doświadczalnie możliwość wzbogacenia przypowierzchniowych warstw w siarkę w procesach utlenienia minerałów siarczkowych. Natomiast nie potwierdzono tego bezpośrednio w przypadku wiązania ksantogenianu.

Obecność ksantogenianu ołowiu jako produktu adsorpcji została potwierdzona w wielu badaniach spektralnych w podczerwieni metodami "ex situ" [5,6,80,89,90] i "in situ" [IV,V,VI,81,82]. Stwierdzono, że część zaadsorbowanego produktu jest trudna do usunięcia z powierzchni przez przemywanie eterem [5,6] lub acetonem [IV,V]. Pozostający na powierzchni produkt w ilości zbliżonej do pokrycia monowarstwowego charakteryzuje się przesunięciem pasma absorpcji z pozycji i210 cm-4, charakterystycznej dla pokryć wielowarstwowych do pozycji i195 cm-4 [5,6,IV,V]. Przesunięcie to interpretowane jest [6] jako dowód na utworzenie połączenia Pb-X, czyli kompleksu i:i rodnika ksantogenianu z atomem ołowiu pochodzącym z sieci krystalicznej siarczku ołowiu. Podobny sposób wiązania pierwszej warstwy ksantogenianu z siarczkiem ołowiu zaproponowany został przez Greenlera [89].

61

Jest natomiast zastanawiające, że w widmie ksantogenianu (lub dwuksantogenu) zaadsorbowanego w niewielkiej ilości na utlenionsj powierzchni siarczku ołowiu również obserwuje się położenia pasm podobne do położenia pasm przypisywanych pierwszej warstwie zaadsorbowanej bezpośrednio na powierzchni siarczku ołowiu [5]. Podobne widma zaadsorbowanego ksantogenianu na utlenionych cienkich warstwach siarczku ołowiu oraz ziarnach syntetycznego i naturalnego (galena) siarczku ołowiu otrzymane zostały techniką ATR [IV,V].

W badaniach tych stwierdzono [IV,V], że przesunięcie pasma około 1200 cm-4 w kierunku niższych częstości jest raczej wynikiem zmian w strukturze warstwy adsorpcyjnej spowodowanych czy to wiązaniem molekuł ksantogenianu z atomami ołowiu bezpośrednio na powierzchni siarczku, czy też rozproszeniem cząsteczek ksantogenianu ołowiu na powierzchni. Dlatego też zaobserwowanie jedynie zmiany położenia pasma przy około 1200 cm-4 nie dowodzi powstania połączeń typu Pb-X. Wniosek ten wysunieto na podstawie rezultatów doświadczeń, w których otrzymano podobne widma w podczerwieni o charakterystycznym przesunieciu dla dwóch różnych próbek siarczku ołowiu z zaadsorbowanym ksantogenianem. W przypadku jednej z nich produkt ten trudno było usunąć z powierzchni przez przemywanie jej acetonem, natomiast w przypadku drugiej próbki, której powierzchnia była silnie utleniona przed adsorpcją ksantogenianu produkt adsorpcji został usuniety bardzo latwo. Otrzymano więc takie same widma produktów adsorpcji, w warunkach kiedy mogło tworzyć się połączenie Pb-X (produkt silnie związany z powierzchnią) jak również, gdy możliwość taką wyklucza się (produkt łatwo usunieto przez przemywanie acetonem). Stwierdzono ponadto [IV], że widmo charakterystyczne, jakie proponowano wcześniej [6] dla pierwszej chemisorbowanej warstwy o połączeniu Pb-X, również otrzymano nanosząc z acetonu na element refleksyjny wykonany z germanu cienką warstewkę strąconego etylowego ksantogenianu ołowiu.

Stosując układ pomiarowy o większej czułości zauważono [VI], że w przypadku monowarstwowego i mniejszego niż monowarstwowe pokrycia, obok omawianego już przesunięcia pasma przy około i200 cm-i następuje również znaczne obniżenie wartości stosunku intensywności pasm przy i100 cm-i i i200 cm-i, w porównaniu z widmem straconego etylowego ksantogenianu ołowiu (rys. 16). Taki sam rezultat został otrzymany w pracach [IV,V] jak i w pracy [62]. W tej ostatniej pracy do badań adsorpcji ksantogenianu na siarczku ołowiu zastosowano spektrofotometr fourierowski, który umożliwił otrzymanie widm przy najwyższej czułości, dlatego też z pracy tej zaczerpnięto rysunek (rys.16) dla przedstawienia zmian w widmach próbek siarczku ołowiu po adsorpcji ksantogenianu w zależności od stopnia pokrycia powierzchni produktem adsorpcji.

Należy zaznaczyć, że tak silne obniżenie intensywności pasma przy 1110 cm-1 w stosunku do pasma przy około 1200 cm-1 można obserwować również w widmie transmisyjnym strąconego ksantogenianu ołowiu rozpuszczonego w



Rys. 16. Widma refleksyjne siarczku ołowiu po adsorpcji ksantogenianu etylowego. Stopień pokrycia poszczególnych próbek, θ : a - 0; b - 0.09; c - 0.32; d - 0.56; e - 1.1; f - 2.1; g - widmo refleksyjne strąconego etylowego ksantogenianu ołowiu.

Fig. 16. Reflection spectra of lead sulphide after adsorption of ethyl xanthate. Degree of coverage for particular samples, 6 : a - 0; b - 0.09; c - 0.32; d - 0.56; e - 1.1; f - 2.1; g - reflection spectrum of precipitated lead ethyl xanthate.

dwusiarczku węgla (rys.29 w pracy 81) co wskazuje, że zmiany intensywności pasma przy 1110 cm-1 nie można uważać za dowód itworzenia jedynie połączenia Pb-X.

Otrzymane rezultaty [IV,V,VI,82] pozwalają wnioskować, że w trakcie wzrostu pokrycia powierzchni siarczku ołowiu p::oduktabi adsorpcji, można wyróżnić [VI] utworzenie formy monowarstwowej, której przypisano pozycje pasm 1200, 1140, 1115 i 1025 cm-4, przy czym stosunek wysokości pasma 1115 cm-4 do 1200 cm-4 wynosi 1:4 (rys.16e). Przy pokryciu wielowarstwowym (powyżej 3 monowarstw) tworzy się forma krystaliczna o strukturze strąconego etylowego ksantogenianu o widmie z pasmami: 1215, 1200, 1140, 1112, 1030, 1018 i 997 cm-4 (rys.16g), a stosunek wysokości pasma przy 1112 cm-4 do pasma 1200 cm-4 wynosi 0.8:1. Przy pokryciach 2-3 monowarstw obserwuje się (rys.16f) pasma o kształtach, pozycjach i wzajemnych intensywnościach podobnych do obserwowanych w przypadku pokrycia monowarstwowego (rys.16e).

Przy tworzeniu się monowarstwowego pokrycia produktami adsorpcji obserwuje się (rys.16b-e) zmianę pozycji pasma przy około 1200 cm-4 (przesunięcie od 1190 do 1200 cm-4), która jest spowodowana najprawdopodobniej zmianą oddziaływania, w trakcie narastania warstwy, pomiędzy cząsteczkami zaadsorbowanymi a powierzchnią siarczku ołowiu. Po osiągnięciu pokrycia zbliżonego do monowarstwy następuje jedynie wzrost intensywności pasm w widmie aż do osiągnięcia pokrycia równoważnego około 3 monowarstwom. Dopiero wówczas występują warunki do utworzenia formy krystalicznej, której cechą charakterystyczną jest obserwowane w widmie (rys.16g) rozszczepienie pasm i zmiana stosunku ich intensywności.

Z powyższych rozważań wynika, że nie można kierując się tylko niewielkimi zmianami położenia jednego pasma przy i200 cm-i (odpowiedzialnego za drgania ν (COC) i ν (SCS) [25]) lub zmianą wzajemnych intensywności pasm, wnioskować o tworzeniu się w wyniku adsorpcji na powierzchni siarczku ołowiu połączeń Pb-X typu kompleksu i:i.

Sposób związania ksantogenianu z jonem ołowiu w pierwszej warstwie można ustalić jedynie przez uzyskanie dodatkowych danych o sposobie wiązania jonu ołowiu, na przykład wykorzystując metodę spektroskopii XPS.

Pomiary XPS [VIII] strąconego etylowego ksantogenianu ołowiu i siarczku ołowiu wykazały znaczną różnicę w położeniu linii ołowiu i siarki dla obu związków. Pozycje charakterystycznych linii w przypadku ksantogenianu etylowego i siarczku ołowiu wynoszą odpowiednio: dla linii siarki S2p 162.6 i 160.3 eV, w przypadku. linii ołowiu Pb4f7/2 139.0 i 137.1 eV oraz Pb4f5/2 144.0 i 142.0 eV. Dlatego też, utworzenie formy przejściowej Pb-X typu kompleksu i:i na powierzchni galeny powinno być stosunkowo łatwe do stwierdzenia tą metodą. Niestety wykonane próby [54] badań spektralnych XPS adsorpcji etylowego ksantogenianu na powierzchni siarczku ołowiu wykazały, że utworzony produkt, łatwy do oznaczenia metodą ATR w podczerwieni, ulega desorpcji z powierzchni siarczku ołowiu w warunkach prowadzonych badań XPS.

Badania metodą spektroskopii XPS adsorpcji etylowego ksantogenianu na galenie były prowadzone przez Piłlaia i współpracowników [4]. Jak omawiano już wcześniej w rozdziałe 2.1.2, autorzy tej pracy [4] nie wzięli pod uwagę ograniczeń jakie mogą narzucać warunki badań. Oprócz tego znaczna ilość zaadsorbowanych "zanieczyszczeń" (innych związków niż ksantogenian



POTENCJAŁ, mV wzg. N.E.K.

Rys. 17. Zależność intensywności pasma absorpcji przy około 1200 cm-4 (odpowiadająca stopniowi pokrycia) od potencjału elektrody platynowej zanurzonej w zawiesinie PbS, odpowiadającego stosunkowi stężenia jonów ksantogenianowych i siarczkowych w roztworze.

Fig. 17. Relationship between intensity of the adsorption band near 1200 cm-1 (related to the degree of coverage) and the potential of platinum electrode immersed in PbS suspension, regarding the ratio between xanthate and sulphide ions in the solution.

etylowy zawierających tlen i wegiel) była przyczyną błędnej interpretacji pozycji pasm w widmach XPS. Doprowadziło to autorów [4] do błędnych wnioskow, że produktami adsorpcji etylowego ksantogenianu jest dimer monotiokarbaminianu i prawdopodobnie siarka. Nie stwierdzili oni [4] różnic w pozycji linii ołowiu Pb4f7/2 i Pb4f5/2 przed i po adsorpcji ksantogenianu.

64

To samo dotyczy linii siarki S2p. Główną zaobserwowaną zmianą po adsorpcji ksantogenianu było obniżenie intensywności linii wegla Cis przy 285 eV, charakterystycznej również dla wegla pochodzącego z zaadsorbowanych zanieczyszczeń.

Rezultaty te [4] i badania własne metodą XPS [V,54] strąconych związków siarczku ołowiu i etylowego ksantogenianu ołowiu [V] pozwalają wnioskować, że na powierzchni galeny nie występuje produkt adsorpcji ksantogenianu w znaczących ilościach. Wobec powyższego analiza wniosków przedstawionych w pracy [4] nie wydaje się celowa.

Bardzo interesujące informacje o właściwościach warstwy adsorpcyjnej otrzymano badając desorpcję siarczkiem sodowym zaadsorbowanego ksantogenianu etylowego z powierżchni siarczku ołowiu [VI]. Stwierdzono, że aby zdesorbować przy coraz mniejszym pokryciu tę samą ilość produktu adsorpcji należy dodawać do roztworu coraz większe ilości siarczku sodowego. Ilość dodanego siarczku była kontrolowana potencjometrycznie. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że obserwowany proces jest odwracalny w granicach blędu pomiaru (rys. 17).

Powtorzenie tych pomiarów przez jednego z autorów pracy [VI] z wykorzystaniem bardziej czułej aparatury i dodatkowo przy bezpośredniej kontroli stężenia jonów siarczkowych w roztworze, w pełni potwierdziło [82] odwracalność zachodzącego procesu przy pokryciach poniżej dwóch monowarstw. Naniesione na osi x wykresu (rys.17) wartości stosunku log[X-]2/[S2-], odpowiadające mierzonym wartościom potencjału, pochodzą z pracy [82]. Wyniki te w sposób ilościowy [VI,82] potwierdzają wcześniejszą obserwację [91], że adsorpcja etylowego ksantogenianu na galenie jest odwracalna w warunkach, redukcyjnych.

Tak więc w przypadku procesu odwracalnego można zaproponować [VI] schemat reakcji:

$$PbX_{2(pow)} + S^{2-}(roztw) \xrightarrow{i} PbS_{(pow)} + 2X^{-}(roztw)$$
(2)

Korzystając z danych wartości iloczynów rozpuszczalności faz objętościowych (strąconych) siąrczku ołowiu (pK_S=27.5) [92] i etylowego ksantogenianu ołowiu (pK_S=i6.7) [93] można obliczyć, że wartość wyrażenia log [X-j2/[S2-] w tym układzie wynosi i0.8. Przy wyższym stężeniu jonów siąrczkowych w roztworze z powierzchni powinien być usunięty cały zaadsorbowany ksantogenian jeśli przyjąć, jak to zakładają niektórzy autorzy (prowadzący obliczenia termodynamiczne obszarów stabilności możliwych do utworzenia faz w modelowych układach flotacyjnych), że nawet dla pokryć ułamkowych zaadsorbowanego ksantogenianu są ważne dane termodynamiczne odnoszące się do faz objętościowych.

Z rysunku 17 wynika, że takie założenie jest słuszne przy pokryciach

większych niż około dwie statystyczne monowarstwy. Przy pokryciach mniejszych założenie to nie jest prawdziwe ponieważ do usunięcia kolejnych ilości ksantogenianu z powierzchni potrzeba coraz większego nadmiaru jonów siarczkowych. Przy pokryciu zbliżonym do monowarstwy stosunek wartości [X-]2/[S2-] jest około cztery rzędy wielkości mniejszy niż obliczony na podstawie danych termodynamicznych dla faz objętościowych, a przy najniższych zanotowanych pokryciach [82] jest prawie o siedem rzędów wielkości mniejszy. Można na podstawie tych wyników wyjaśnić niezgodności pomiędzy wartościami obliczonymi z danych termodynamicznych dla faz objętościowych i rezultatami wyznaczonymi eksperymentalnie. Na ten brak zgodności zwrócono uwagę w ostatnich pracach [94,95], w których omawiano korelacje pomiędzy adsorpcją ksantogenianu na galenie i poprawą jej flotowalności w zależności od potencjału ziaren w zawiesinie.

Kształt krzywej przedstawionej na rys. 17 wskazuje na największy wpływ powierzchni na pierwsze zaadsorbowane cząsteczki ksantogenianu. Następnie wpływ ten maleje w miarę wzrostu stopnia pokrycia, zanikając przy pokryciu zbliżonym do dwóch monowarstw. Obserwowane przegięcie na krzywej przy pokryciu zbliżonym do monowarstwowego wskazuje na wpływ innego czynnika na właściwości zaadsorbowanej warstwy niż tylko bezpośrednie sąsiedztwo powierzchni. Jest nim zmiana struktury warstwy adsorpcyjnej. Prawdopodobnie przy pokryciu zbliżonym do monowarstwy tworzy się monowarstwowa forma zaadsorbowanego produktu, cząsteczki ksantogenianu wiążą się z atomami ołowiu bezpośrednio na powierzchni siarczku i przyjmują pozycję zbliżoną do prostopadłej względem powierzchni siarczku ołowiu, analogicznie jak to stwierdzono podczas adsorpcji ksantogenianów na miedzi [II] lub siarczku miedzi [III,VII]. Następnie na tej pierwszej warstwie adsorbują się cząsteczki etylowego ksantogenianu ołowiu już słabiej związane z powierzchnią niż pierwsza warstwa. Wraz ze wzrostem pokrycia zmieniają się właściwości zaadsorbowanych cząsteczek. Przy pokryciach zbliżonych do 3-4 monowarstw następuje krystalizacja części zaadsorbowanej warstwy, bez udziału monowarstwowej formy, z utworzeniem produktu o właściwościach fazy objętościowej (strąconego etylowego ksantogenianu ołowiu).

O ulożeniu zaadsc bowanych cząsteczek ksantogenianu na powierzchni galeny wnioskował jedynie Hagihara [96] na podstawie wyników badań metodą dyfrakcji elektronów. Proponował on [96] adsorpcję cząsteczek kwasu ksantogenianowego, które według niego przyjmują położenie prostopadłe do powierzchni substratu, przy czym ulożenie takie ma być zachowane nawet w trakcie tworzenia wielowarstwowego pokrycia. Wnioski zaprezentowane w pracy [96] spotkały się z krytyką [60] ponieważ próbka galeny przed adsorpcją była silnie utleniona a warunki pomiaru (próżnia i działanie wiązki elektronów) miały najprawdopodobniej wpływ na uzyskane rezultaty. Omówione powyżej rezultaty badań XPS [4,54] wykazały, że zaadsorbowana warstwa etylowego ksantogenianu ołowiu istotnie nie jest stabilna, co potwierdza

66

słuszność krytyki wniosków przedstawionych przez Hagiharę.

Powszechnie przyjmuje się, że ksantogenian na powierzchni galeny może adsorbować się jedynie w obecności tlenu. Nawet małe ilości związanego ksantogenianu w warunkach, w których usuwano tlen przypisuje się jego pozostałościom w środowisku adsorpcji [60].

Z równania (2) wynika, że w środowisku redukcyjnym adsorpcja ksantogenianu może zachodzić bez udziału tlenu, na drodze reakcji podwójnej wymiany jonów siarczkowych z powierzchni siarczku ołowiu z jonami ksantogenianu z roztworu [VI]. Już przy stężeniu 10-3 mol/dm3 i pH 6.0 obserwuje sie znaczne pokrycie zaadsorbowanym ksantogenianem [IV]. Pokrycie maleje, sdy rosnie pH roztworu. Jest to wynik silnych zmian stężenia jonów siarczkowych w zależności od pH roztworu. Z roztworu o pH 9, z Którego usunieto tlen adsorbuje się nieznaczna ilość ksantogenianu na powierzchni siarczku olowiu [82]. Wprowadzenie do układu tlenu [VI,82] powoduje wzrost ilości zaadsorbowanego ksantogenianu, który można zdesorbować przez dodanie odpowiedniej ilości siarczku sodowego. Dodany do układu tlen usuwa z roztworu część jonów siarczkowych utleniając je prawdopodobnie do siarki elementarnej, co z kolei powoduje przesunięcie równowagi reakcji (2) w kierunku tworzenia produktu adsorpcji ksantogenianu. Jest interesujące, że przedstawiona propozycja mechanizmu wiązania ksantogenianu w środowisku redukcyjnym wskazuje na utlenienie siarki w roztworze, a nie na powierzchni siarczku jak to dotychczas przyjmowano według proponowanych mechanizmów slektrochemicznych [12,62,63]. Warto nadmienić, że siarka została wykryta na powierzchni siarczku ołowiu, po adsorpcji ksantogenianu tylko w niewielkiej ilości (85,86), chociaż uzyskiwano wielowarstwowe pokrycia powierzchni ksantogenianu ołowiu.

W pracy [82] stwierdzono, że również w warunkach redukcyjnych do uzyskania maksimum flotacji wystarczy osiągnięcie ułamkowego pokrycia powierzchni siarczku ołowiu produktem adsorpcji.

Znajomość mechanizmu adsorpcji ksantogenianu w środowisku redukcyjnym (w obecności siarczku sodowego) może być szczególnie przydatna do rozwiązania problemów flotacji rud utlenionych, gdy w pierwszym etapie minerały poddawane są procesowi siarczkowania, jak też w przypadku flotacji kolektywnej, gdzie w pierwszym etapie wyflotowuje się wszystkie minerały użyteczne, a w następnych poddaje się je flotacji selektywnej poprzedzonej procesem siarczkowania.

Jak łatwo zauważyć [VI] siarczek sodowy w zależności od warunków adsorpcji (jego stężenia, pH roztworu, stosunku ilości roztworu do ilości minerału, oraz stopnia utlenienia minerału siarczkowego) spełnia rolę aktywatora lub depresora. Podobny przebieg adsorpcji w warunkach redukcyjnych obserwowano również w przypadku ditiofosforanów [VI,82]. Również dla wiązania ditiofosforanu dietylowego na galenie w obecności siarczku sodowego w roztworze proponuje się [VI,82] mechanizm jonowo-wymienny zgodnie z reakcją (2). Podsumowując wyniki badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy można stwierdzić, że przy stężeniach ksantogenianu stosowanych w procesach flotacji, na utlenionej powierzchni galeny tworzy się ksantogenian ołowiu w wyniku wymiany jonowej pomiędzy produktami utlenienia galeny a ksantogenianianem z roztworu.

W warunkach redukcyjnych adsorpcja ksantogenianu zachodzi na drodze wymiany pomiędzy jonami siarczkowymi z powierzchni galeny a jonami Ksantogenianu z roztworu. W tych warunkach proces adsorpcji jest odwracalny. Ilość zaadsorbowanego ksantogenianu zależy od stosunku stężeń ksantogenianu i jonów siarczkowych w roztworze, a pośrednio od pH roztworu i ilości tlenu wprowadzonego do układu, które to czynnki determinują stężenie jonów siarczkowych w roztworze.

Przy swobodnym dostępie powietrza na świeżo odsłoniętej powierzchni galeny wiązanie ksantogenianu z roztworu może przebiegać zarówno według mechanizmu elektrochemicznego jak i mechanizmu wymiany jonowej. Można natomiast wykluczyć elektrochemiczny mechanizm wiązania ksantogenianu, według którego proponowanym produktem adsorpcji jest dwuksantogen powstały w wyniku utlenienia ksantogenianu z roztworu.

Niezależnie od mechanizmu adsorpcji, ksantogenian związany z jonami ołowiu bezpośrednio na powierzchni siarczku ołowiu wykazuje inne właściwości (spektralne, rozpuszczalność) niż ksantogenian ołowiu, tworzący pokrycie wielowarstwowe. Właściwości zaadsorbowanego ksantogenianu zmieniają się wraz ze wzrostem stopnia pokrycia. Przy pokryciu powyżej około 3 monowarstw, zaadsorbowana warstwa wykazuje już właściwości podobne do tych jakie wykazuje strącony z roztworu ksantogenian ołowiu (forma strącona).

4. ADSORPCJA TIOLOWYCH ODCZYNNIKGW FLOTACYJNYCH NA SIARCZKU MIEDZIAWYM (CHALKOZYNIE)

W siarczku miedzi wartość stosunku miedzi do siarki może zmieniać się w szerokich granicach, tworząc wiele stabilnych i metastabilnych faz o różnych składach od CuS do Cu₂S [97]. Również podczas kontaktu siarczku miedzi z różnymi roztworami [97,98] można oczekiwać zmiany stosunku miedzi do siarki w badanej próbce, poczynając od warstw powierzchniowych. Mając to na uwadze zaproponowano mechanizm elektrochemicznego wiązania ksantogenianu na świeżo odsłoniętej powierzchni chalkozynu zgodnie z reakcją anodowego utleniania [99]:

 $Cu_{\mathbf{X}}S + \lambda X^{-} \longrightarrow Cu_{\mathbf{X}-\lambda}S + \lambda CuX + \lambda e^{-}$ (3)

Utworzenie produktu adsorpcji ksantogenianu powoduje, jak to proponowali już wcześniej Czarnecki i Pomianowski [62] w przypadku minerałów siarczkowych, zmianę składu stechiometrycznego warstw przypowierzchniowych wzbogacając je w siarkę. A więc wraz ze wzrostem ilości zaadsorbowanego ksantogenianu mogą zmieniać się właściwości substratu. Jednak do tej pory nie potwierdzono bezpośrednio zmiany stosunku miedzi do siarki w chalkozynie podczas adsorpcji ksantogenianu.

Wiązanie ksantogenianu zachodzi jedynie w obecności tlenu [100-102]. Według elektrochemicznego mechanizmu tlen ulega redukcji na powierzchni chalkozynu do grup wodorotlenowych, tak jak proponuje się w przypadku galeny.

Chalkozyn kontaktowany z tlenem ulega łatwo utlenieniu. Wówczas proces wiązania ksantogenianu na utlenionej powierzchni chalkozynu przebiega na drodze wymiany jonowej pomiędzy produktami utlenienia ksantogenianu a jonami ksantogenianu z roztworu.

Silnie utleniony chalkozyn zawiera na powierzchni znaczne ilości jonów miedzi dwuwartościowej, które w kontakcie z ksantogenianem etylowym tworzą ksantogenian miedzi (II). Związek ten jest nietrwały i ulega rozkładowi do ksantogenianu miedzi (I) i dwuksantogenu według reakcji:

 Cu^{2+} + 2 X- CuX_2 CuX_4 H_2 X₂

Froponuje się, że oba te związki są produktami adsorpcji ksantogenianu etylowego na chalkozynie [75-77,87,103], przy czym głównie obecności dwuksantogenu autorzy przypisują decydującą rolę w nadawaniu powierzchni minerału właściwości hydrofobowych. Rodzaj tworzących się produktów adsorpcji badano ekstrahując [i str.244;90] utworzone substancje z powierzchni chalkozynu rozpuszczalnikami organicznymi. W ekstraktach stwierdzono spektrofotometrycznie, że produktami adsorpcji są ksantogenian miedzi (I) [i str.244;90] oraz inne związki, w których skład wchodzi ksantogenian [i str.244]. Omawiane wyniki badań [i str.244,90] opisują adsorpcję wyższych homologów ksantogenianu. W przypadku adsorpcji ksantogenianu etylowego i metylowego nie stwierdzono w ekstraktach żadnych produktów [90].

Przeprowadzone badania spektralne "in situ" w podczerwieni oraz metoda XPS produktów adsorpcji ksantogenianu etylowego na próbkach chalkozynu o powierzchniach wstępnie utlenionych [9,106,VII], oraz świeżo odsłonietych [101,III] pozwoliły stwierdzić, że etylowy ksantogenian miedzi (I) jest głównym produktem adsorpcji, niezależnie od mechanizmu wiązania ksantogenianu jaki možna zaproponować dla tych dwóch próbek chalkozynu o różnym stopniu utlenienia. Stwierdzono jednocześnie [106,VII], że podczas adsorpcji usuwane są z powierzchni chalkozynu produkty utlenienia, co stanowi potwierdzenie, 12 ksantogenian wiązany jest na drodze wymiany jonowej w ilości uzależnionej od ilości produktów utlenienia. Dwuksantogen etylowy stwierdzono jedynie [106] w niewielkiej ilości, jako produkt towarzyszący, na próbkach chalkozynu utlenionych w bardzo silnym stopniu, a więc w warunkach jakie nie mają praktycznie miejsca podczas flotacji przemysłowej. Dwuksantogen na powierzchni chalkozynu jest produktem nietrwałym i ulega przemianie z utworzeniem kolejnych ilości ksantogenianu miedzi (I) [106].

Ważnym zagadnieniem jest określenie rodzaju i ilości produktów utlenienia utworzonych na powierzchni chalkozynu, gdyż mają one wpływ na rodzaj i ilość tworzących się produktów adsorpcji [100-102,106,107,VI] jak również na właściwości flotacyjne tego minerału [102,108,109]. Badając kinetykę adsorpcji ksantogenianu etylowego na próbkach chalkozynu, w różnym stopniu utlenionych, sugerowano [102], że różna szybkość 'wiązania ksantogenianu wynika z różnic pomiędzy obecnymi na powierzchni chalkozynu produktami utlenienia.

Próba określenia rodzaju tworzących się produktów utlenienia została podjęta na próbkach utlenianych w ciągu 24 godzin [108] do kilkuset godzin [110]. Obserwowanymi produktami utlenienia są CuO [108,110] i prawdopodobnie CuS [110]. Sugeruje się [108], że w zależności od pH roztworu na powierzchni chalkozynu znajdują się Cu(OH)2 lub jony S₂O₃2-, S₃O₆2-, SO₃2i SO₄2-. Warunki w jakich prowadzono doświadczenie umożliwiały wytworzenię dużych ilości produktów utlenienia. Są to ilości znacznie przekraczające te, których można oczekiwać w warunkach flotacji.

70

(4)



Rys. 18. Widma XPS próbek siarczku miedziawego: a. po utlenieniu w ciągu 20 minut w napowietrzonej wodzie o pH 9.5; po utlenieniu i adsorpcji z roztworu ksantogenianu etylowego o pH 9.5 i stężeniu 8·10-5 mol/dm3: b. 5 sekund; c. 60 sekund; d. 180 sekund; e. 600 sekund.

Fig. 18. XPS spectra of the cuprous sulphide samples: a. after 20 minutes of oxidation in aerated water of pH 9.5; after oxidation and adsorption from ethyl xanthate solution of pH 9.5 and concentration 8:10-5 mol/dm3 after: b. 5 seconds; c. 60 seconds; d. 180 seconds; e. 600 seconds.



킜

Rys. 19. Widma XPS próbek siarczku miedziawego: a. powierzchnia świeżo odsłonięta; b. po utlenieniu w ciągu 120 minut w napowietrzonej wodzie o pH 9.5; po utlenianiu i adsorpcji ksantogenianu etylowego z roztworu o pH 9.5 i stężeniu 8·10-5 mol/dm³ po upływie: c. 2 sekund; d. 7 sekund; e. 30 sekund; f. 120 sekund.

Fig. 19. XPS spectra of the cuprous sulphide samples: a. freshly exposed surface; b. after i20 minutes of oxidation in aerated water of pH 9.5; after oxidation and adsorption of ethyl xanthate solution of pH 9.5 and concentration 8-10-5 mol/dm3 after: c. 2 seconds; d. 7 seconds; e. 30 seconds; f. i20 seconds. W prezentowanej pracy, utlenienie minerału, jakie może zachodzic podczas jego rozdrabniania w kontakcie z roztworem wodnym w warunkach flotacji zastąpiono [VII] kontaktowaniem chalkozynu z roztworem wodnym przy swobodnym dostępie powietrza w ciągu 20 minut (pH 3.7-12.8) [111] oraz 2 godzin (pH 9.5) [VII]. Produkty utlenienia badano metodą spektroskopii fotociektronów, XPS [VII].

W przypadku próbki utlenianej w ciągu 20 minut w wodzie o pH 3.7 nie zarejestrowano [iii,VII] istotnych zmian w porównaniu z próbką przed utlenianiem. Na powierzchni próbki stwierdzono zaadsorbowaną wodę, tlen i grupy wodorotlenowe (rys.19a linia Ois). Należy zaznaczyć, że pewna część tych tlenowych związków została utworzona na powierzchni próbki podczas jej płukania i suszenia, przed wprowadzeniem do spektrofotometru. Ilość produktów utlenienia pokrywających powierzchnię chalkozynu oszacowano [VII] na zbliżoną do monowarstwowej. Podczas utleniania w ciągu 20 minut w roztworach o pH 7 1 wyższych obserwuje się [111] nagromadzenie na powierzchni chalkozynu wodorotlenków miedziawego i miedziowego oraz tlenków Cu2O i CuO. Na rysunku iša przedstawiono widmo XPS próbki utlenianej w roztworze o pH 9.5 [VII]. O obecności produktów utlenienia świadcza: szeroka linia Ois przy 531.2 eV, przegięcie linii Cu2p3/2 około 935 eV oraz linia Cis przy 288.7 eV. Biorac pod uwagę warunki pomiaru (wysoka próżnia) można przypuszczać [111,VII], że część obserwowanych tlenków została utworzona z wodorotlenków przez ich odwodnienie. Wraz ze wzrostem pH roztworu [111] rośnie ilość związków miedzi dwuwartościowej oraz weglanów. Obserwuje się też znaczną ilość zaadsorbowanej wody, która jest najprawdopodobniej głównym powodem obserwowanego obniżenia intensywności linii Ols podczas wykonywania pomiaru. Oprócz jonów S2- nie obserwuje się produktów utlenienia chalkozynu w roztworze wodnym takich jak siarka elementarna czy też związki tlenowo-siarkowe SyOvn- sugerowane przez niektórych autorów [75,108]. Nie stwierdzono również tworzenia się CuS [VII].

Utlenienie chalkozynu w roztworze wodnym o pH 9.5 w ciągu dwóch godzin prowadzi do utworzenia na powierzchni próbki głównie wodorotlenku miedziowego i tlenku miedziowego [VII]. Obserwuje się też pewną ilość węglanu miedziowego [VII]. A więc rodzaj tworzących się produktów utlenienia nie zmienia się podczas przedłużenia czasu utlenienia do dwóch godzin; zmienia się tylko ich wzajemny stosunek ilościowy (rys.i8a, i9b).

Po utlenianiu widoczne jest znaczne wzbogacenie warstw powierzchniowych w tlen i miedż w stosunku do siarki [VII]. Skład stechiometryczny badanej powierzchni w przypadku próbki chalkozynu przed utlenianiem w roztworze wynosił Cu_{1,94}S₁O_{0,42}, a po 20 minutach i 2 godzinach utlenienia w roztworze o pH 9.5 osiągnął odpowiednio wartości Cu_{2,25}S₁O_{2,37} i Cu_{2,65}S₁O_{3,76} [VII]. Również po 2 godzinach utlenienia chalkozynu w wodzie nie stwierdzono [VII] tlenowych połączeń siarki oraz siarki elementarnej. Wyniki te wskazują, że siarka pozostaje w formie S²⁻ w powierzchniowej warstwie siarczku miedzi pod warstwą produktów utlenienia. Potwierdza to obserwowana [VII] zmiana składu stechiometrycznego warstw powierzchniowych samego siarczku miedzi.

B.

Badania spektralne ATR w podczerwienii i XPS adsorpcji ksantogenianu etylowego przeprowadzone na próbkach chalkozynu o powierzchni świeżo odsłoniętej [101,III] oraz na próbkach utlenianych w roztworze o pH 9.5 w ciągu 20 minut [54,VII] lub 2 godzin [54,VII] pozwoliły określić zmianę struktury warstwy powierzchniowej podczas adsorpcji Ksantogenianu.

Stwierdzono [III], że podobnie jak na miedzi metalicznej wiązanie ksantogenianu na świeżo odsłoniętej powierzchni chalkozynu ma przebieg dwuetapowy (model adsorpcji przedstawiony na rys.15). W pierwszym etapie tworzy się zorientowana warstwa cząsteczek ksantogenianu związanych bezpośrednio z atomami miedzi na powierzchni chalkozynu. W etapie tym usuwane są prawie wszystkie związki zaadsorbowane na powierzchni próbki przed jej kontaktowaniem z roztworem ksantogenianu [III]. Następnie przy pokryciu wielowarstwowym tworzące się cząsteczki etylowego ksantogenianu miedzi (I) przyjmują różnorodne ułożenie.

Badania "in situ" w podczerwieni ATR potwierdzają [101], że tworzącym się produktem adsorpcji jest etylowy ksantogenian miedzi (I). Badania te przeprowadzone były na próbkach chalkozynu w postaci ziaren, co uniemożliwiło zaobserwowanie znacznych różnic w widmach w przypadku pokryć monowarstwowych i wielowarstwowych, które wskazywałyby na zmiany w strukturze warstwy adsorpcyjnej, jak to miało miejsce na płaskich powierzchniach miedzi (rys.2a,b). Niemniej stwierdzono, przy pokryciach zbliżonych do monowarstwowego wzrost połówkowych szerokości pasm absorpcji w widmie zaadsorbowanego ksantogenianu. Natomiast przy pokryciach wielowarstwowych obserwowano ostre pasma oraz charakterystyczne dla próbek strąconego etylowego ksantogenianu miedzi (I) (rys.2b) rozszczepienie pasm przy około 1000 cm-1, co jest potwierdzeniem zmian w warstwie adsorpcyjnej stwierdzonych metodą XPS [III].

Podobny dwuetapowy przebieg adsorpcji stwierdzono [VII] na próbkach chalkozynu utlenianych w ciągu 20 minut w roztworze wodnym (rys.18). Jedynie przy pokryciu zbliżonym do monowarstwowego, gdy na powierzchni chalkozynu stwierdza ie największy udział zorientowanych cząsteczek obserwuje się równocześnie pewną ilość produktów utlenienia (rys.18d. przegięcie linii Ois przy około 531.5 eV). Zasadnicza ilość produktów utlenienia zostaje usunięta z powierzchni chalkozynu już w pierwszej minucie kontaktu próbki z roztworem ksantogenianu (rys.18a,c) i rejestruje się prawie wyłącznie pasma charakteryzujące zaadsorbowany ksantogenian etylowy. Pozycje obserwowanych linii (rys.18d,e) są zgodne z tymi jakie rejestrowano podczas adsorpcji ksantogenianu etylowego na miedzi (tabela i).

Inaczej przebiega adsorpcja na próbce chalkozynu utlenianej w ciągu 2 godzin [VII]. Najpierw w wyniku reakcji powierzchniowej produktów utlenienia z ksantogenianem etylowym z roztworu (rys.19b-f) tworzy się pokrycie etylowym ksantogenianem miedzi (I), którego cząsteczki są różnorodnie ułożone względem powierzchni a następnie, po prawie całkowitym usunięciu produktów utlenienia (rys.19f), tworzy się monowarstwa forma cząsteczek ksantogenianu związanych z miedzią bezpośrednio na powierzchni siarczku i zorientowanych względem powierzchni [VII].

Przeprowadzone badania w podczerwieni metodą ATR potwierdzają [101,54], że w przypadku wszystkich badanych próbek o różnym stopniu utlenienia jedynym produktem adsorpcji jest etylowy ksantogenian miedzi (I). Należy podkreślić, że na powierzchni próbek chalkozynu nie obserwowano dwuksantogenu etylowego chociaż stwierdzono w produktach utlenienia znaczny udział związków miedzi dwuwartościowej. Prawdopodobnie dwuksantogen etylowy utworzony w reakcji (4) ulega szybkiej przemianie z utworzeniem dodatkowych ilości etylowego ksantogenianu miedzi (I), najprawdopodobniej w wyniku reakcji:

 $Cu_x S + \frac{1}{2} \alpha X_2 \longrightarrow Cu_{x-\alpha} S \neq \alpha Cu X$

(5)

lub innej reakcji katalizowanej przez powierzchnie siarczku.

Inaczej przebiega proces adsorpcji na bardzo silnie utlenionych powierzchniach chalkozynu. Wówczas w wyniku reakcji powierzchniowej ksantogenianu z produktami utlenienia, zawierającymi znaczne ilości miedzi dwuwartościowej, powierzchnia próbki pokrywa się mieszaniną etylowego ksantogenianu miedzi (I) i dwuksantogenu etylowego [106]. Dwuksantogen etylowy nie może ulec dalszym szybkim przemianom i pokrywając utlenioną powierzchnię siarczku zmienia warunki adsorpcji. Odmienny przebieg procesu wiązania ksantogenianu prowadzący do utworzenia różnych produktów adsorpcji, w zależności od stopnia utlenienia powierzchni chalkozynu, tłumaczy obserwowane [102] różnice w kinetyce wiązania ksantogenianu na bardzo silnie i słabo utlenionych próbkach chalkozynu.

Zestawienie wyników badań nad strukturą warstwy adsorpcyjnej [106,VII] oraz rezultatów badań właściwości flotacyjnych [102,108] próbek chalkozynu o różnym stopniu utlenienia pozwala wnioskować, że największą efektywność w nadawaniu powierzchni minerału właściwości hydrofobowych ma nie dwuksantogen zaadsorbowany na powierzchni, jak to twierdzą niektórzy autorzy, czy też ksantogenian miedzi (I) w wielowarstwowym pokryciu, ale utworzona monowarstwowa forma związanego ksantogenianu na powierzchni chalkozynu. Powstaje wówczas najsilniejsze połączenie cząsteczek ksantogenianu z siarczkiem miedziawym, które tworzy się przy jednoczesnym usunięciu hydrofilnych produktów utlenienia z jego powierzchni.

Silne wiązanie ksantogenianu z chalkozynem zostało potwierdzone w próbie usunięcia z jego powierzchni zaadsorbowanego ksantogenianu amylowego. Stwierdzono [1 str.244], że zaadsorbowanych cząsteczek ksantogenianu amylowego tworzących pierwszą warstwę nie można wyekstrahować stosując typowe rozpuszczalniki organiczne.



Rys. 20 Model adsorpcji ksantogenianu etylowego na utlenionej (120 minut w napowietrzonej wodzie o pH 9.5) powierzchni chalkozynu: a. przed adsorpcja ksantogenianu; b. wielowarstwowe pokrycia przypadkowo ułożonymi cząsteczkami ksantogenianu miedziawego (adsorpcja według mechanizmu jonowo-wymiennego); c. utworzenie monowarstwowej formy molekuł ksantogenianu związanych z miedzią bezpośrednio na powierzchni siarczku i zorientowanych względem powierzchni wraz z wielowarstwowym pokryciem przypadkowo ułożonymi cząsteczkami (adsorpcja na drodze wymiany jonowej).

Fig. 20 Model of adsorption of ethyl xanthate on oxidized (120 minutes in aerated water of pH 9.5) chalcocite surface; a. before xanthate adsorption; b. multilayer coverage of randomly oriented molecules of .copper xanthate (ion-exchange adsorption mechanism); c. formation of monolayer form of xanthate molecules bound to copper on sulphide surface and oriented with respect to the surface and multilayer coverage of randomly oriented molecules (ion-exchange adsorption mechanism).

Dla próbek utlenianych w ciągu 2 godzin można zaproponować model adsorpcji ksantogenianu przedstawiony na rysunku 20 [VII]. Hodel ten różni się od modelu zaproponowanego dla adsorpcji ksantogenianu na świeżo odsłoniętych powierzchniach miedzi i chalkozynu, czy też chalkozynu w niewielkim stopniu utlenionego (20 minut w roztworze ksantogenianu o pH 9.5) (rys.15) tym, że w pierwszym etapie tworzy się w wyniku reakcji z produktami utlenienia etylowy ksantogenian miedzi (I), którego cząsteczki są różnorodnie ułożone (rys.20b), a dopiero następnie monowarstwowa forma ksantogenianu. Niemniej struktura otrzymanej warstwy adsorpcyjnej już po kilku minutach adsorpcji jest podobna zarówno w przypadku powierzchni utlenionych jak i świeżo odsłoniętych, niezależnie od mechanizmu adsorpcji ksantogenianu jaki można dla nich zaproponować. W przypadku próbek utlenianych w ciągu 2 godzin można przyjąć, że cała ilość zaadsorbowanego ksantogenianu została związana na drodze wymiany jonowej [VII]. Natomiast w przypadku próbek o powierzchni świeżo odsłoniętej ilości ksantogenianu na drodze wymiany jonowej, która wystarcza jedynie na uzyskanie pokrycia zbliżonego do monowarstwy. Kolejne ilości ksantogenianu mogą być wiązane z roztworu na drodze elektrochemicznej.

Rozstrzygnięcie na jakiej drodze wiązany jest ksantogenian na świeżo odsłoniętej powierzchni minerału siarczkowego jest bardzo trudne. Jedna z prob było oszacowanie ładunku jaki przepłynął podczas wiązania ksantogenianu przy jednoczesnym określeniu ilości ksantogenianu związanego z roztworu [112]. Przeprowadzone pomiary pozwoliły stwierdzić, że ilość nieelektrochemicznie związanego ksantogenianu (już w pierwszych 30 sekundach adsorpcji) wynosiła do 25% całości zaadsorbowanego w tym czasie Ksantogenianu. Autorzy przyjmują [112], że ta ilość ksantogenianu ulega związaniu na powierzchni chalkozynu na drodze wymiany jonowej z produktami utlenienia powierzchni. Jednocześnie twierdzą oni [112], że zaadsorbowany na tej drodze ksantogenian nie ma żadnego wpływu na właściwości flotacyjne, a tylko ksantogenian związany na drodze elektrochemicznej, przy odpowiednim potencjale, może nadać badanym ziarnom odpowiednią hydrofobowość. Nie wydaje się to słuszne, gdyż jak stwierdzono [106,VII] ksantogenian zaadsorbowany w wyniku reakcji wymiany usuwa z powierzchni hydrofilne produkty utlenienia i tym samym musi odgrywać rolę w procesie hydrofobizowania calej powierzchni siarczku.

Rezultaty badań Bockrisa i Pillaia [68] nad elektrochemicznym wiązaniem ksantogenianu i tlenu na minerałach siarczkowych wskazują na ogromne różnice w szybkości wiązania ksantogenianu i tlenu w przypadku gdy procesy te badano oddzielnie w porównaniu z wynikami otrzymanymi wówczas, gdy procesy te przebiegają równocześnie. Wyniki te wskazują, że w obecności obu substratów może nawet dojść do zmiany mechanizmu wiązania ksantogenianu w stosunku do mechanizmu zaproponowanego na podstawie wyników oddzielnie badanych procesów elektrodowych.

Znaczna część badań elektrochemicznych na siarczkach wykonana jest z zastosowaniem roztworów o wysokich stężeniach ksantogenianu (10-2+10-3 mol/dm³) i często popełnia się błąd wykorzystując wnioski wyciągnięte na ich podstawie do wyjaśniania zjawisk zachodzących przy stężeniach niskich (10-4+10-5 mol/dm3) stosowanych w warunkach flotacji przemysłowej.

Przeprowadzone przez Pomianowskiego [27] elektrochemiczne badania w modelowym układzie rtęć - ksantogenian etylowy wykazały, że procesy zachodzące przy stężeniach wyższych (powyżej 2:10-? mol/dm³ - tworzenie osadu powierzchniowego HgX₂, oraz powyżej 5:10-? mol/dm³ - wytrącanie dwuksantogenu) nie zachodzą przy stężeniach niskich (poniżej 1:10-5 mol/dm³ odwracalna adsorpcja fizyczną, poniżej 4:10-5 mol/dm³ - reorientacja zaadsorbowanych jonów, 4:12:10-5 mol/dm³ - utworzenie zaadsorbowanego rodnika) i odwrotnie.

Przeprowadzone badania elektrochemiczne adsorpcji etylowego Ksantogenianu na chalkozynie w połączeniu z próbami flotacyjnymi [99,105,i12-i15] wykazały, że hydrofobowość wystarczająca do wyflotowania chalkozynu oraz pierwszy pik na krzywej woltamperometrycznej obserwuje się przy takim samym potencjale. Wartość tego potencjału jest co najmniej 200 mV niższa niż wartość określona na podstawie obliczeń dla reakcji (3) przy wykorzystaniu danych termodynamicznych dla faz objętościowych i uwzględnieniu zmiennego składu stechiometrycznego siarczku miedzi.

Niezgodności te można wytłumaczyć powstaniem w tych warunkach [III,VII] monowarstwowej formy etylowego ksantogenianu miedzi (I), która wykazuje inne właściwości niż faza objętościowa etylowego ksantogenianu miedzi (I). Wynika z tego, że aby opisać procesy zachodzące podczas adsorpcji ksantogenianu przy pokryciach zbliżonych do monowarstwy, nie można stosować danych termodynamicznych opisujących fazy objętościowe. Przedstawiona niezgodność pomiędzy rezultatami doświadczeń i wynikiem obliczeń nie wyklucza jednak możliwości przebiegu procesu wiązania ksantogenianu według reakcji (3). Dla tego układu należy również spodziewać się podobnych zmian właściwości warstwy adsorpcyjnej wraz ze zmianą stopnia pokrycia, jak to obserwowano w przypadku układu galena - ksantogenian etylowy (rys.i7). Prawdopodobnie utworzenie monowarstwowej formy zaadsorbowanego ksantogenianu nawet przy pokryciach poniżej monowarstwy wystarcza do nadania powierzchni chalkozynu właściwości hydrofobowych, które jak obserwowano [113,115] zapewniają wyflotowanie mineralu.

Badania adsorpcji w układzie chalkozyn - ditiofosforan dietylowy metodami spektralnymi ATR i XFS wykazały [IX], że przebieg adsorpcji na świeżo odsłoniętej powierzchni substratu jest podobny do obserwowanego w układzie chalkozyn - ksantogenian etylowy. Model adsorpcji ditiofosforanu dietylowego na świeżo odsłoniętej powierzchni chalkozynu przedstawiono na rysunku 21. W pierwszym etapie tworzy się [IX] monowarstwowa forma cząsteczek związanych z atomami miedzi bezpośrednio na powierzchni chalkozynu i zorientowanych względem powierzchni. Jednocześnie z powierzchni zostają usunięte produkty utlenienia i inne cząsteczki ziadsorbowane przed kontaktowaniem próbki z roztworem ditiofosforanu (ry4.21a-c). Następnie na zaadsorbowanej monowarstwowej formie tworzy się wielowarstwowe pokrycie różnorodnie ułożonych cząsteczek dietylowego ditiofosforanu miedzi (rys.21d).

(CnHm) OH CO. CO3

Rys. 21. Model adsorpcji ditiofosforanu dietylowego na świeżo odsłoniętej powierzchni chalkozynu: a. przed adsorpcją ditiofosforanu; b.c. tworzenie monowarstwowej formy cząsteczek związanych z atomami miedzi bezpośrednio na powierzchni chalkozynu i zorientowanych względem powierzchni; d. wielowarstwowe pokrycie przypadkowo ukożonymi cząsteczkami na monowarstwowej formie.

Fig. 21. Model of adsorption of diethyl dithiophosphate on freshly exposed surface of chalcocite: a. before dithiophosphate adsorption; b.c. formation of monolayer form of the molecules bound to the copper atoms directly on chalcocite surface and oriented with respect to the surface; d. multilayer coverage of randomly oriented molecules on monolayer form. Pomiary spektralne "in situ" w podczerwieni i metodą XPS wykazały [IX], że w wyniku adšorpcji tworzy się najprawdopodobniej ditiofosforan miedzi (I). Natomiast według Fuerstenau'a i współpracowników [103] tworzy się dimer ditiofosforanu. W pracach Chandera i Fuerstenau'a [116,117] sugeruje się powstanie ditiofosforanu miedzi (II) i/lub ditiofosforanu miedzi (I). Z kolei Finkelstein i Goold w swojej pracy [104] podają, że zaadsorbowanym na powierzchni chalkozynu produktem, wyekstrahowanym dwusiarczkiem węgla, jest ditiofosforan miedzi (II). Różnice te wynikają najprawdopodobniej z różnego stopnia utlenienia próbek chalkozynu stosowanych w omawianych badaniach.

Otrzymane rezultaty badań elektrochemicznych [116] potwierdzają wniosek, że pierwsze zaadsorbowane cząsteczki ditiofosforanu na chalkozynie mają inne właściwości niż przy pokryciu wielowarstwowym. Właściwości te zmieniają się prawdopodobnie wraz ze wzrostem stopnia pokrycia, jak to obserwowano w przypadku układu siarczek ołowiu – ditiofosforan dietylowy [VI,82].

Podsumowując rezultaty badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy można stwierdzić, że wiązanie ksantogenianu i ditiofosforanu na świeżo odsioniętej powierzchni chalkozynu i powierzchni utlenionej (w ciągu 20 minut w wodzie o pH 9.5) przebiega w dwóch etapach. W pierwszym etapie tworzy się monowarstwowowa forma zaadsorbowanych cząsteczek związanych z atomami miedzi bezpośrednio na powierzchni siarczku i przyjmujących położenie zbliżone do prostopadłego względem powierzchni substratu. W drugim etapie tworzy się wielowarstwowe pokrycie składające sie z przypadkowo ułożonych cząsteczek ksantogenianu lub ditiofosforanu miedzi.

Adsorpcja ksantogenianu lub ditiofosforanu zachodzi zgodnie z mechanizmem wymiany jonowej produktów utlenienia siarczku z jonami ksantogenianu; możliwe też jest wiązanie Ksantogenianu na drodze elektrochemicznej.

W przypadku większych ilości produktów utlenienia na powierzchni chalkozynu (utlenianie 2 godz. w wodzie o pH 9.5) w pierwszym etapie adsorpcji tworzy się wielowarstwowe pokrycie z przypadkowo ułożonych cząsteczek ksantogenianu miedzi (I), a dopiero następnie powstaje monowarstwowa forma zaadsorbowanych molekuł ksantogenianu zorientowanych prostopadle względem powierzchni chalkozynu (model adsorpcji przedstawiony na rysunku 20). Natomiast przy bardzo silnie utlenionych powierzchniach chalkozynu wiązanie ksantogenianu etylowego z roztworu przebiega na drodze reakcji produktów utlenienia z ksantogenianem z utworzeniem ksantogenianu miedzi (I) i dwiksantogenu.

5. ADSORPCJA KSANTOGENIANU ETYLOWEGO NA SIARCZKU ZELAZA (MARKASYCIE I PIRYCIE)

Przyjmuje się, że podczas adsorpcji ksantogenianu z roztworu na pirycie tworzy się dwuksantogen na drodze elektrochemicznej [103,119,120,124] zgodnie z reakcją:

 $2 X^{-} + \frac{1}{2} O_{2(ads)} + H_{2}O \longrightarrow X_{2(ads)} + 2 OH^{-}$ (6)

Sugerowano również [121,122] możliwość tworzenia się dwuksantogenu na drodze reakcji:

 $2X^{-} + 2Fe(OH)_3 + 6H^{+} \longrightarrow X_2 + 2Fe^{2+} + 6H_{2O}$ (7)

Nechanizm wiązania ksantogenianu zgodnie z reakcją (7) nie znalażi potwierdzenia. W doświadczeniach, w których utleniony piryt Kontaktowano z odtlenionym roztworem ksantogenianu etylowego nie obserwowano wiązania ksantogenianu na powierzchni pirytu [3,120,123]. Wiązanie ksantogenianu następowało jedynie w obecności tlenu [3,120], co potwierdza mechanizm adsorpcji na drodze reakcji (6). Dwuksantogen został stwierdzony metodą transmisyjną w podczerwieni w ekstraktach produktów adsorpcji z powierzchni pirytu [90], jak również na powierzchni pirytu [121]. Za przyjęciem mechanizmu elektrochemicznego wiązania ksantogenianu zgodnie z reakcją (6) przemawia także fakt, że wartość potencjału spoczynkowego jaki przyjmuje piryt w roztworze ksantogenianu jest wyższa od wartości potencjału równowagowego, przy którym może nastąpić utlenienie ksantogenianu do dwuksantogenu [90].

W wielu pracach jako jedyny produkt adsorpcji ksantogenianu na pirycie wymienia się dwuksantogen, któremu przypisuje się decydującą rolę w procesie hydrofobizacji powierzchni minerału [103,119-121,125]. Okazuje się jednak, że zakładając przebieg adsorpcji ksantogenianu jedynie zgodnie z reakcją (6), w której tworzy się obojętna cząsteczka dwuksantogenu nie można wytłumaczyć pewnych rezultatów doświadzeń, takich jak: zmiana ruchliwości elektroforetycznej pirytu w obecności ksantogenianu, minimum flotacyjne przy pH zbliżonym do obojętnego, powstanie jonów monotioweglanowych w roztworze, depresja flotacji siarczku w roztworze o pH około 10.5 [3,124,125,127].



Rys. 22. Widma refleksyjne ATR markasytu w kontakcie z ksantogenianem etylowym o stężeniu początkowym 1.5:10-4 mol/dm3, pH 4.8 - 5.5 po upływie: a. 8 minut; b. 20 minut; c. 35 minut; d. 70 minut.

Fig. 22. ATR reflection spectra for marcasite being in contact with ethyl xanthate of initial concentration 1.5·10-4 mol/dm3, pH 4.8 - 5.5 after a. 8 minutes; b. 20 minutes; c. 35 minutes; d. 70 minutes.

W niektórych pracach zakłada się powstanie obok dominującego produktu jakim jest dwuksantogen innego produktu, jak na przykład Fe(OH)X₂ [3,123] lub zaadsorbowany jon ksantogenianu [127] na powierzchni pirytu.

Przeprowadzone w ramach niniejszej pracy badania "in situ" w podczerwieni procesu adsorpcji ksantogenianu etylowego na markasycie [X] i pirycie [128] pozwoliły określić tworzące się produkty adsorpcji. Zarówno na pirycie jak i markasycie stwierdzono bardzo podobny przebieg adsorpcji oraz utworzenie się takich samych produktów adsorpcji [X,128]. Z tego względu opisane poniżej rezultaty i wnioski odnoszą się do obu odmian krystalograficznych siarczku żelaza. Jest to zgodne ze stwierdzoną już wcześniej [135] taką samą kinetyką i termochemią adsorpcji ksantogenianu na pirycie i markasycie.

Badania prowadzono na próbkach minerałów bezpośrednio po ich rozdrobnieniu przy swobodnym dostępie powietrza [X,126]. Stwierdzono, że w pierwszym etapie adsorpcji z roztworów słabo kwaśnych (pH około 5) tworzy się połączenie cząsteczek ksantogenianu z żelazem bezpośrednio na powierzchni siarczku. Otrzymane widmo refleksyjne utworzonego produktu (rys. 22a) jest podobne do widma strąconego etylowego ksantogenianu żelaza (rys. 23c), przy czym obserwuje się znaczne przesunięcia (aż do 20 cm-1) wszystkich pasm absorpcji. Jak oszacowano [X,126] ilość zaadsorbowanego ksantogenianu z roztworu odpowiadała wówczas pokryciu monowarstwowemu.

Wzrost ilości zaadsorbowanego ksantogenianu powoduje pojawienie się nowych pasm absorpcji przy i260, i240 i i023 cm-4 (rys. 22b) charakterystycznych dla dwuksantogenu etylowego (rys. 23b). Przedłużając czas adsorpcji (rys. 22c,d) ilość dwuksantogenu rośnie i staje się on głównym produktem adsorpcji, podczas gdy ilość pierwszego produktu , etylowego ksantogenianu żelaza, nie przekracza pokrycia zbliżonego do monowarstwy. Jest prawdopodobne, że przy pokryciu monowarstwowym cząsteczki ksantogenianu związane z atomami żelaza są zorientowane względem powierzchni, jak to obserwowano podczas adsorpcji ksantogenianów i ditiofosforanów na miedzi i chalkozynie [II,III,VII,IX,54], tworząc formę monowarstwową.

Próby wykorzystania spektroskopii XPS do badań ułożenia molekuł w warstwie adsorpcyjnej ksantogenianu na pirycie [54] niestety nie powiodły się. Stwierdzono [54], że zaadsorbowany ksantogenian ulegał desorpcji z powierzchni pirytu, a obserwowane różnice pomiędzy próbkami badanymi przed i po adsorpcji wskazują jedynie na usuwanie produktów utlenienia z powierzchni pirytu podczas adsorpcji, ksantogenianu. Podobne rezultaty uzyskane zostały również przez innych autorów [40,44] podczas badań adsorpcji ksantogenianu etylowego na pirycie metodą spektroskopii XPS.

Badania zmian w roztworze kontaktowanym z siarczkiem żelaza potwierdziły [X,128] usuwanie zaadsorbowanych produktów utlenienia z powierzchni próbki podczas adsorpcji ksantogenianu. Usuwanie produktów utlenienia z powierzchni pirytu przebiega inaczej niż w przypadku galeny i chałkozy-



Rys. 23. Widma refleksyjne ATR pochodných Ksantogenianu etylowego: a. dwuksantogen (ciało stałe); b. dwuksantogen (ciecz); c. Ksantogenian gelaza.

Fig. 23. ATR reflection spectra for ethyl xanthate derivatives: a. dixanthogen (solid); b. dixanthogen (liquid); c. iron xanthate. nu, gdy produkty te reagują z jonami ksantogenianu z roztworu, tworząc ksantogeniany odpowiednich metali. W przypadku pirytu takiej reakcji można oczekiwać jedynie dla cząsteczek ksantogenianu tworzących monowarstwowe pokrycie na świeżo odsłoniętej powierzchni pirytu. Przy silniejszym utlenieniu pirytu, w odtlenionych roztworach, nie stwierdzono [3,123] wiązania ksantogenianu na pirycie. Produkty utlenienia i inne zaadsorbowane substancje ulegają usunięciu z powierzchni pirytu najprawdopodobniej częściowo przez ich rozpuszczenie w roztworze a także w obecności tlenu w roztworze na skutek tworzenia się etylowego ksantogenianu żelaza, związanego bezpośrednio z powierzchnią pirytu.





Fig. 24. Ethyl manthate concentration in solutions at different pH vs. adsorption time on marcasite.

06

Podczas adsorpcji z roztworów kwaśnych można przyjąć, że praktycznie cała ilość Ksantogenianu, który ubywa z roztworu, Zostaje związana na powierzchni siarczku [X,128]. Miemniej w roztworze obok produktów utlenienia usuniętych z powierzchni siarczku prawdopodobnie jest obecny dwuksantogen etylowy i tiosiarczan ksantogenianowy (C₂H₅OCS₂-S₂O₃-) [X]. Ten ostatni produkt tworzy się w reakcji jonu ksantogenianowego z tiosiarczanowym [129].

Podobnie przebiega proces adsorpcji z roztworów zasadowych [X,i28]. Przy pH około 8.5 obserwuje się tworzenie podobnych produktów na powierzchni siarczku, a więc w pierwszym etapie – etylowego ksantogenianu żelaza w ilości zbliżonej do pokrycia monowarstwowego, na którym adsorbuje się dwuksantogen w ilości uzależnionej od czasu kontaktu próbki z roztworem 1 stężenia roztworu. Równocześnie ma miejsce znaczny spadek szybkości z jaką ubywa ksantogenian z roztworu (rys.24). W roztworze stwierdzono znaczną ilość jonów monotioweglanowych (C2H5OCOS-) oraz jonów SH-, tworzących się w wyniku reakcji rozkładu ksantogenianu.

Przy pH 10.1 na powierzchni siarczku obserwuje się [X,128] jedynie utworzenie monowarstwowej formy ksantogenianu żelaza, chociaż szybkość z jaką ubywa ksantogenian z roztworu jest porównywalna z szybkością obserwowaną w przypadku roztworów o pH około 8.5 (rys. 24). Wyniki te wskazują, że przy pH 10.1 przeważająca 105ć ksantogenianu, który ubywa z roztworu ulega reakcjom rozkładu z utworzeniem takich produktów jak monotioweglan, dwusiarczek węgla, jony SH⁻.

Produkty te (oprócz monotiowęglanu), jak wykazano już wcześniej, tworzą się również w wyniku homogenicznej reakcji rozkładu ksantogenianu etylowego w roztworach kwaśnych [130,131]. Natomiast w roztworach zasadowych ksantogenian etylowy jest produktem względnie stabilnym, a czas jego połowicznego rozpadu wynosi 560 godzin [131]. W zwiążku z tym, obecność produktów rozkładu wskazuje na katalityczny udział siarczku żelaza w procesie rozkładu ksantogenianu w roztworze. Drugim źródłem produktów rozkładu może być dwuksantogen, którego trwałość maleje wraz ze wzrostem pH roztworu (odwrotnie niż w przypadku jonów ksantogenianu). Przy pH 10 czas połowicznego rozkładu dwuksantogenu wynosi około 17 godzin [65] i jest również dostatecznie długi aby można homogenicznym procesem rozkładu dwuksantogenu wyjaśnić obecność stwierdzonych znacznych ilości produktów rozkładu.

Przedstawione ćane pozwalają wnioskować, że praktycznie cały rozkład ksantogenianu, jaki jest obserwowany w roztworach zasadowych, zachodzi przy udziale siarczku jako katalizatora. Również tworzenie się monotłowęglanu, który nie jest produktem reakcji homogenicznego rozkładu w roztworze, wskazuje na katalityczne działanie siarczku żelaza w roztworach zasadowych. Utworzony monotłoweglan ulega dalszym przemianom, które również są przyspieszone w obecności siarczku [X]. Harris i Finkelstein [3,123] w swoich rozważaniach nad mechanizmem powstawania monotłoweglanu

w roztworze proponowali tworzenie się na powierzchni pirytu produktu przejściowego. Takim produktem mogłaby być stwierdzona monowarstwowa forma ksantogenianu żelaza, chociaż wydaje się, że istnienie produktu pośredniego, zaadsorbowanego na pirycie nie jest warunkiem koniecznym do utworzenia jonów monotiowęglanowych w roztworze.

W przypadku roztworu o pH 10.8 nie stwierdzono [X,128] na powierzchni siarczku produktów adsorpcji ksantogenianu. Przy tej wartości pH piryt nie flotuje. A więc brakiem produktu adsorpcji ksantogenianu można wytłumaczyć depresję flotacji pirytu.

Ostatnio Pritzker i współpracownicy [95] na podstawie obliczeń termodynamicznych wykazali stabilność dwuksantogenu w kontakcie z pirytem w całym zakresie pH, przy stężeniach wyższych od 10-5 mol/dm3. Obniżenie flotowalności pirytu w roztworach zasadowych tłumaczą oni [95] zmianą względnej szybkości tworzenia dwuksantogenu i utleniania pirytu do wodorotlenku żelaza. W pracy tej [95] nie brano pod uwagę reakcji rozkładu ksantogenianu katalizowanych obecnością siarczku.

Stosując roztwory ksantogenianu o pH 10.1 na powierzchni siarczku zaobserwowano [X] <u>tylko</u> monowarstwową formę ksantogenianu żelaza, nawet przy wyższych aniżeli w warunkach flotacji stężeniach roztworu i pomimo



Rys. 25. Zaležnošć uzysku pirytu z kopalni "Siersza" w procesie flotacji z roztworu ksantogenianu etylowego o steženiu 10⁻¹ mol/dm³, od pH roztworu 1 czasu flotacji [134].





Rys. 26. Widma refleksyjne pirytu z kopalni "Siersza" w kontakcie z roztworem ksantogenianu o stężeniu początkowym: a. 5.0.10-5 mol/dm3, pH 5.0, czas adsorpcji 16 minut; b. 1.4.10-5 mol/dm3, pH 5.4, czas adsorpcji 15 minut;

c. 6.2·10 d. 1.5·10	-5 mol/dm ³ , -5 mol/dm ³ ,	рН 9.4 рН 9.6	, czas , czas	adsorpcji adsorpcji	40	minut.	
Reflection	spectra of	pyrite	from	"Siersza" m	ine	being in	contact

Fig. 26. Reflection spectra of pyrite from Shersh and the concentration with xanthate solution of the following initial concentration a. 5.0.10-5 mol/dm3, pH 5.0, adsorption time is minutes;
b. 1.4:10-5 mol/dm3, pH 5.4, adsorption time is minutes;
c. 6.2:10-5 mol/dm3, pH 9.4, adsorption time 40 minutes;
d. 1.5:10-5 mol/dm3, pH 9.6, adsorption time 40 minutes.

przedłużenia czasu adsorpcji. Natomiast w wielu pracach podaje się, że w roztworach o tym pH stwierdzono dobrą flotację pirytu i markasytu [103,121,124,127]. Wskazuje to, że utworzony bezpośrednio na powierzchni siarczku ksantogenian żelaza, prawdopodobnie zorientowany względem powierzchni, zapewnia próbce dostateczną hydrofobowość wystarczającą do jej wyflotowania.

Zestawienie wyników badań rodzaju tworzących się produktów w warstwie adsorpcyjnej na próbkach pirytu [i28] oraz rezultatów testów flotacyjnych przeprowadzonych na tych samych próbkach [i33,i34] pozwoliło stwierdzić korelację pomiędzy rodzajem tworzących się produktów adsorpcji a właściwościami flotacyjnymi.

Jednym z przykładów może być piryt pochodzący z kopalni Siersza, który dobrze flotuje z roztworów kwaśnych a słabo z zasadowych (rys. 25). Wyniki badań [i28] warstwy adsorpcyjnej tego minerału wskazują, że przy pH roztworu około 5 na powierzchni siarczku tworzy się ksantogenian żelaza i dwuksantogen (rys. 26a,b), natomiast w roztworach zasadowych (pH 9.5) obserwuje się jedynie dwuksantogen i to tylko wtedy, gdy stężenie ksantogenianu w roztworze wynosi 1.5.10-4 mol/dm³ (rys. 26c,d).

Szczegółowa analiza wyników badań adsorpcji na pirycie [128] i zestawienie ich z wynikami testów flotacyjnych [133,134] pozwala stwierdzić, że warunkiem Zapewnienia dobrej flotacji pirytu z roztworów ksantogenianu o stężeniach stosowanych w procesach flotacyjnych jest utworzenie ksantogenianu żelaza związanego bezpośrednio z powierzchnią pirytu. Dwuksantogen zaadsorbowany na pierwszej zaadsorbowanej warstwie polepsza właściwości hydrofobowe, chociaż już monowarstwowa forma ksantogenianu żelaza zapewnia hydrofobowość wystarczającą do wyflotowania ziaren pirytu. Natomiast częściowe pokrycie powierzchni minerału monowarstwową formą ksantogenianu żelaza pogarsza flotowalność, a brak tego pokrycia, powoduje depresję flotacji. Obecność samego dwuksantogenu na powierzchni nie zapewnia próbce pirytu takich właściwości flotacyjnych jakie zapewniłaby równoważna ilość zaadsorbowanego ksantogenianu w postaci ksantogenianu żelaza.

Najprawdopodobniej monowarstwowa forma ksantogenianu żelaza stwarza warunki do pokrycia znacznego obszaru powierzchni próbki zaadsorbowanym dwuksantogenem przez co polepsza właściwości hydrofobowe pirytu. Brak tej monowarstwowej formy powoduje, że dwuksantogen chociaż wykrywany w ilości wystarczającej do uzyskania pokrycia zbliżonego do monowarstwowego, w rzeczywistości zaadsorbowany jest na stosunkowo małym obszarze powierzchni próbki i nie zmienia właściwości całej powierzchni. Nie bez znaczenia jest również różnica w sile adsorpcji dwuksantogenu na monowarstwowej formie ksantogenianu żelaza i na świeżo odsłoniętej powierzchni siarczku.

Natomiast na próbkach markasytu zostało stwierdzone, że dwuksantogen może adsorbować się na powierzchni siarczku tworząc ksantogenian żelaza [X]. Trudna jest do wyjaśnienia przyczyna tak odmiennych przebiegów adsorpcji na różnych próbkach pirytu. W literaturze można spotkać wyjaśnienie, że przyczyną depresji flotacji pirytu jest konkurencyjna reakcja utlenienia siarczku [40,95,118,134]. Różna szybkość utlenienia próbek minerałów mogłaby tłumaczyć odmienne ich zachowanie w procesie adsorpcji i flotacji. Przeprowadzone badania utleniania dwóch odmiennie flotujących próbek pirytu przy wykorzystaniu spektroskopii XFS [54] nie potwierdziły jednak tych przypuszczeń.

Utworzone produkty adsorpcji dawały się łatwo zmyć z powierzchni siarczku acetonem, benzenem lub heksanem [X]. Badania w podczerwieni ekstraktów produktów zaadsorbowanych na markasycie [X] pozwoliły stwierdzić, że produktem adsorpcji jest jedynie etylowy dwuksantogen i to nawet w przypadku tych próbek, na powierzchni których stwierdzono wcześniej "in situ" w podczerwieni jedynie obecność ksantogenianu żelaza. Wyniki te wyjaśniają dlaczego jedynym obserwowanym produktem w ekstraktach [90] był dwuksantogen.

Podsumowując rezultaty badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy stwierdzono, że ksantogenian etylowy adsorbuje się na powierzchniach markasytu oraz pirytu w dwóch etapach. W pierwszym etapie molekuły ksantogenianu wiążą się z atomami żelaza bezpośrednio na powierzchni siarczku. Ilość w ten sposób związanego ksantogenianu nie przekracza pokrycia monowarstwowego. Następnie adsorbuje się dwuksantogen, tworząc pokrycie wielowarstwowe.

Ze wzrostem pH roztworu (do pH 10.5) maleje ilość zaadsorbowanego ksantogenianu na powierzchni siarczku, rośnie natomiast ilość ksantogenianu, który ulega reakcjom rozkładu, katalizowanym przez siarczek żelaza. Przy pH 10.8 na powierzchni siarczków nie obserwuje się produktów adsorpcji ksantogenianu.

Stwierdzono korelację pomiędzy rodzajem tworzących się produktów adsorpcji a właściwościami flotacyjnymi. Warunkiem dobrej flotowalności pirytu z roztworów ksantogenianu o stężeniach używanych w procesie flotacji jest utworzenie ksantogenianu żelaza związanego bezpośrednio z powierzchnią tego minerału.

6. WPŁYW WTRĄCER ZAWARTYCH W MINERALE NA STRUKTURĘ WARSTWY ADSORPCYJNEJ KSANTOGENIANU

W procesach flotacji obok kolektorów używa się również odczynników, które spełniają rolę aktywatorów lub depresorów w zależności od rodzaju prowadzonego procesu. Aktywatory stosowane w połączeniu z kolektorami poprawiają flotowalność minerału. Typowym przykładem może być flotacją siarczku cynku (sfalerytu). Wiadomo, że sfaleryt nie flotuje w obecności ksantogenianu etylowego [i str.254;136]. Dopiero zastosowanie aktywatora, w tym przypadku siarczanu miedziowego, umożliwia flotację sfalerytu. Znane są jednak przypadki dobrej flotacji sfalerytu po dodaniu samego ksantogenianu etylowego [i37-i40]. Przyczyny takiego zachowania niektórych próbek sfalerytu nie były badane. Proponowano jedynie, że sfaleryt ulega aktywacji przez związki miedzi zawarte w próbce minerału [i36,i39,i41]. Sugeruje się również [i37,i38], że żelazo obecne w próbce sfalerytu powoduje utlenienie ksantogenianu etylowego do dwuksantogenu, który nadaje ziarnom minerału właściwości hydrofobowe. Natomiast naprawdę wiadomo tylko to, że próbki minerału wykazują inne właściwości niż typowy sfaleryt.

W niniejszej pracy przedstawione zostaną dwa przykłady jak niewielkie ilości wtrąceń zawartych w próbkach minerałów sfalerytu i markasytu zmieniają właściwości tych próbek.

Badania nad wyjaśnieniem dobrej flotowalności w obecności samego ksantogenianu etylowego w jednej z próbek sfalerytu, wykonano [VIII] wykorzystując metodę ATR w podczerwieni i metodę spektroskopii XPS. Dla Porównania przeprowadzono też badania na próbce sfalerytu, która nie flotowała bez użycia aktywatora (sfaleryt II). Stwierdzono [VIII], że sfaleryt II, który adsorbował nieznaczną ilość ksantogenianu etylowego (poniżej 15% pokrycia powierzchni monowarstwą)(rys.27a) nie flotuje z roztworu o stężeniu ksantogenianu 7·10-5 mol/dm3 w zakresie pH od 5 do 9. Równocześnie nie stwierdzono na jego powierzchni produktów adsorpcji ksantogenianu (rys.26a). Próbka sfalerytu II wykazywała typowe właściwości obserwowane już wielokrotnie dla tego minerału [11,90,142,143].

Zdecydowanie inaczej przebiega proces adsorpcji [VIII] na próbce sfalerytu (sfaleryt I), która wykazuje dobrą flotowalność w roztworze ksantogenianu o stężeniu 7:10-5 mol/dm³ w zakresach pH około 5 i około 8. W tych warunkach obserwuje się znaczną adsorpcję ksantogenianu z roztworu, z utworzeniem pokrycia zbliżonego do monowarstwy (rys.27c,d). Jednocześnie



Rys. 27. Kinetyka adsorpcji ksantogenianu etylowego na próbkach sfalerytu w zależności od pH roztworu, stężenie początkowe roztworu 5.2-10-5 mol/dm³; sfaleryt II : a. pH 4 - 10; sfaleryt I : b. pH 8.8 - 9.5; c. pH 7.6 - 8.2; d. pH 4.8 - 5.2; e. pH 6.5 - 7.1.

Fig. 27. Kinetics of ethyl xanthate adsorption on sphalerite samples with respect to the solution pH, initial concentration of the solution 5.2:10-5 mol/dm3; sphalerite II : a. pH 4 - 10; sphalerite I : b. pH 8.8 - 9.5; c. pH 7.6 - 8.2; d. pH 4.8 - 5.2; e. pH 6.5 - 7.1.

na powierzchni minerału pojawił się jako produkt adsorpcji (rys.28b) etylowy ksantogenian ołowiu związany bezpośrednio z powierzchnią minerału. Ołów, z którym wiążą się molekuły ksantogenianu był żawarty w badanej próbce sfalerytu w ilości 1.5% wagowych.

Natomiast w przypadku roztworu o pH powyżej 9 nie obserwuje się [VIII] znaczącej ilości zaadsorbowanego ksantogenianu (rys.27b), ani też produktu adsorpcji na powierzchni sfalerytu (rys.28a) i w konsekwencji sfaleryt I nie ulega flotacji.

Jak wykazały badania XPS [VIII] utworzenie na powierzchni sfalerytu I produktu adsorpcji (rys.28b) w ilościach zbliżonych do monowarstwy, pozwalających na wyflotowanie tej próbki, jest spowodowane wzrostem ilości ołowiu w warstwach powierzchniowych sfalerytu (rys.29). Obserwuje się blisko piętnastokrotne wzbogacenie analizowanej warstwy sfalerytu w ołów



Rys. 28. Widma refleksyjne próbki sfalerytu I w kontakcie z roztworem ksantogenianu etylowego o stężeniu początkowym 5.2·10⁻⁵ mol/dm³ o różnym pH: a. 9.0 - 9.2; b. 4.8 - 5.0; c. 6.5 - 7.1.

Fig. 28. Reflection spectra for the sphalerite I sample being in contact with ethyl zanthate solution at initial concentration of 5.2.10⁻⁵ mol/dm³ and different pH: a. 9.0 - 9.2; b. 4.8 - 5.0; c. 6.5 - 7.1.

w stosunku do wartości średniej dla całej próbki (rys.29c). Stosując roztwór ksantogenianu o pH powyżej 9 nie obserwuje się takiego wzrostu ilości ołowiu na powierzchni sfalerytu.

Jest interesujące, že kontakt sfalerytu I z wodą o pH około 5 i następnie z roztworem ksantogenianu o pH 9 daje taki sam efekt [VIII] jaki otrzymano przeprowadzając adsorpcję z roztworu o pH 5. Wynika z tego, że obecność ksantogenianu nie jest koniéczna, aby nastąpiło wzbogacenie powierzchniowych warstw sfalerytu I w olów.

Zmiany w składzie powierzchni pod wpływem roztworów kwaśnych obserwowano również w przypadku galeny [57]. W pracy tej [37] wzrost ilości miedzi i antymonu w warstwie powierzchniowej galeny tłumaczy się migracją atomow tych pierwiastków do powierzchni w celu wypełnienia wakancji





Fig. 29. XPS spectra for sphalerite I after adsorption of ethyl xanthate from a solution at concentration equal to 5.2:10-5 mol/dm³ and different pH: a. 9.0 - 9.2; b. 6.5 - 7.1; c. 4.8 - 5.0. utworzonych po atomach ołowiu, które biorą udział w powstawaniu produktów utlenienia. Jest możliwe, że podobnie przebiega proces samoaktywacji sfalerytu I przez zawarty w nim ołów.

Przedstawione wyniki pozwalają wnioskować, że ołów jest czynnikiem, który aktywuje powierzchnię sfalerytu, powodując wzrost ilości zaadsorbowanego ksantogenianu, wiążącego się z jonami ołowiu na powierzchni sfalerytu, co wywołuje wzrost hydrofobowości minerału.

W podobny sposób można wytłumaczyć flotację próbek sfalerytu pochodzących ze złóż jugosłowiańskich, jedynie po dodaniu ksantogenianu etylowego [140]. Okazało się bowiem, że ta z próbek, która zawierała większą ilość ołowiu (2.9% wag.) dobrze flotowała. Natomiast druga z próbek, która gorzej flotowała, zawierała mniejszą ilość ołowiu (1.0% wag.) oraz pięciokrotnie większą ilość żelaza i znaczącą ilość miedzi (0.3% wag.). Zestawienie wyników flotacji i składu minerałów wskazuje, że najprawdopodobniej również w przypadku tych próbek sfalerytu ołów pełni rolę aktywatora. Natomiast żelazo, któremu próbowano przypisać decydujące znaczenie w procesie flotacji nieaktywowanych próbek sfalerytu [137,136], jak wykazały to otrzymane wyniki doświadczeń, nie spełnia tej roli [VIII].

Powracając do wyników badań otrzymanych w ramach niniejszej pracy [VIII], zdecydowanie odmienne właściwości wykazuje sfaleryt I w roztworach ksantogenianu o pH zbliżonym do obojętnego. W tych warunkach obserwuje się wzrost ilości ołowiu na powierzchni sfalerytu (rys. 29b) oraz znaczną ilość zaadsorbowanego ksantogenianu, która przekracza poziom odpowiadający pokryciu monowarstwowemu (rys. 27e). Obserwuje się również produkt adsorpcji ksantogenianu na powierzchni sfalerytu I (rys. 28c). Pomimo tego próbki tej nie można wyflotować w tym zakresie pH. Dokładna analiza widm w podczerwieni (rys. 28) pozwala stwierdzić [VIII], że przy pH roztworu zbliżonym do obojętnego utworzony produkt adsorpcji – etylowy ksantogenian ołowiu, jest na powierzchni sfalerytu w formie straconej (objętościowej). Tworzy on, w przeciwieństwie do monowarstwowej formy, pokrycie nierównomierne, wysepkowe, które nie zapewnia próbce dostatecznej hydrofobowości, wystarczającej do wyflotowania minerału.

Podczas badań metodą XPS, w trakcie bombardowania jonami argonu próbki sfalerytu I po adsorpcji z roztworu obojętnego, stwierdzono [VIII] różnice w przesunięciu linii ołowiu w stosunku do pozostałych pasm. Wskazuje to na rozmieszczenie ołowiu na sfalerycie w postaci wysepek, co potwierdza powyżej podaną interpretację otrzymanych wyników badań w podczerwieni.

Przedstawione wyniki są przykładem jak obok rodzaju i ilości utworzonego produktu adsorpcji kolektora ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości flotacyjne minerału jest struktura zaadsorbowanej warstwy. Drugim przykładem wpływu niewielkich ilości wtrąceń zawartych w minerale na strukturę warstwy adsorpcyjnej jest jedna z badanych próbek markasytu [X]. Próbka ta zawierała większe ilości ołowiu (1.12% wag.) i cynku (2.62% wag), w porównaniu z pozostałymi badanymi próbkami markasytu i pirytu [X,128]. Jak stwierdzono na podstawie badań w podczerwieni



Rys. 30. Widma refleksyjne markasytu w kontakcie z roztworem ksantogenianu etylowego o stężeniu początkowym 1.5·10-1 mol/dm3 1 pH 5.0 - 5.8 po upływie: a. 8 minut; b. 40 minut.

Fig. 30. Reflection spectra for marcasite being in contact with ethyl xanthate solution at initial concentration equal to 1.5.10-5 mol/dm3 and pH 5.0 - 5.8 after: a. 8 minutes; b. 40 minutes.

[X], na powierzchni tej próbki tworzy się w pierwszym etapie adsorpcji monowarstwowa forma etylowego ksantogenianu ołowiu (rys.30a), w miejsce monowarstwowej formy ksantogenianu żelaza, obserwowanego na pozostałych próbkach markasytu i pirytu (rys.22a). Utworzony produkt (rys.30a) powstaje przy pH słabo kwaśnym i słabo zasadowym (do pH 9), a więc podobnie jak

w przypadku opisanej powyżej jednej z próbek sfalerytu. W drugim etapie adsorpcji, przy tworzeniu wielowarstwowego pokrycia, na powierzchni markasytu jest obecny dwuksantogen (rys. 30b). Należy oczekiwać, że w tym etapie przebieg adsorpcji będzie taki sam, jak to ma miejsce na pozostałych próbkach markasytu i pirytu [X,128].

Obserwowana różnica w strukturze warstwy adsorpcyjnej poszczególnych próbek markasytu [X] może mieć pewien wpływ na kinetykę flotacji. Natomiast znacznych różnic należy oczekiwać w procesie depresji flotacji, wymagającej prawdopodobnie odmiennego postępowania w zależności od rodzaju próbek markasytu. Przykładem mogą być wyniki przedstawione w pracy Draśkića i współpracowników [140].

Omówione wyniki potwierdzają skomplikowaną naturę rzeczywistych układów flotacyjnych oraz wskazują jaka może być przyczyna nietypowego przebiegu procesu adsorpcji i w konsekwencji odmiennych właściwości flotacyjnych niektórych minerałów siarczkowych.

train has an encounted when the s find has been and the strength

7. PODSUMOWANIE

Podstawowym celem jaki realizowano w ramach przedstawionej pracy było określenie struktury warstwy adsorpcyjnej, tworzącej się na minerałach siarczkowych ołowiu, miedzi, żelaza i cynku podczas ich kontaktu z roztworami wodnymi typowych kolektorów tiolowych - ksantogenianów lub ditiofosforanów. W niniejszej pracy rozpatrzono również mechanizmy procesów adsorpcji i utlenienia zachodzących na granicy minerał-roztwór wodny odczynnika flotacyjnego. Określono także, na wybranych układach, korelację pomiędzy strukturą warstwy adsorpcyjnej a flotowalnością minerałów. Są to podstawowe problemy teorii flotacji, które nie zostały do tej pory rozwiązane.

Pierwszym zadaniem wymagającym rozwiązania był dobór odpowiednich metod analitycznych oraz uzyskanie danych umożliwiających prawidłową interpretację wyników. Dzięki zastosowaniu spektralnych metod analitycznych i układów pomiarowych o wysokiej czułości otrzymano bezpośrednie informacje o zmianach jakościowych i ilościowych zachodzących na powierzchni minerału przy bardzo niskich pokryciach, rzędu ułamka monowarstwy. Uzyskano też możliwość określenia orientacji zaadsorbowanych cząsteczek na powierzchni minerału. Bardzo istotnym rozwiązanym problemem, było stworzenie możliwości wykonania badań spektralnych w podczerwieni zmian zachodzacych na powierzchni minerału, w trakcie kontaktowania próbki z roztworem wodnym, ponieważ tworzące się warstwy adsorpcyjne nie należą do układów stabilnych w warunkach typowych pomiarów analitycznych.

Z uwagi na to, że układ minerał siarczkowy – kolektor tiolowy jest układem skomplikowanym, w pierwszym etapie badań zastosowano miedź metaliczna jako substrat zastępujący minerał.

Uzyskane w niniejszej pracy wyniki badań adsorpcji odczynników tiolowych na miedzi pozwoliły rozstrzygnąć szereg watpliwości i wyjaśnić sprzeczności na jakie napotykano podczas interpretacji wyników otrzymanych z pomiarów spektralnych. Pozwoliło to rozszerzyć badania na bardziej skomplikowane układy jakimi są minerały siarczkowe. Ponadto, miedź okazała się bardzo dobrym modelem siarczku miedziawego.

Hożliwość wykorzystania do badań adsorpcji na miedzi trzech różnych metod spektralnych (ATR, IRAS i XPS) pozwoliła na uzyskanie w dużej mierze uzupełniających i potwierdzających się wzajemnie informacji o przebiegu procesu adsorpcji. Określono, dotąd nie opisaną, strukturę warstwy adsorp-

cyjnej homologów ksantogenianu i ditiofosforanów na miedzi. Stwierdzono, że na świeżo odsłoniętej powierzchni miedzi, pokrytej mniej niż monowarstwą tlenowych połączeń, można wyróżnić dwa główne etapy w procesie adsorpcji z roztworów związków tiolowych; tworzenie się <u>monowarstwowej formy</u> produktu adsorpcji i formowanie pokrycia wielowarstwowego, <u>formy</u> straconej.

3

Forma monowarstwowa charakteryzuje się wiązaniem molekuł odczynnika tiolowego z atomami miedzi bezpośrednio na powierzchni miedzi oraz ich zorientowaniem względem powierzchni. Forma strącona zaadsorbowanego odczynnika tiolowego składa się z cząsteczek różnorodnie ułożonych i wykazuje właściwości odpowiednich faz objętościowych.

W pierwszym etapie adsorpcji następuje wiązanie jonów tiolowych z roztworu z atomami miedzi bezpośrednio na jej powierzchni. Jednocześnie ma miejsce konkurencyjny proces utleniania powierzchni. W przypadku adsorpcji ksantogenianu amylowego szybkość utlenienia miedzi przewyższa szybkość adsorpcji ksantogenianu. Adsorpcja tego ksantogenianu przebiega na drodze reakcji wymiany jonowej pomiędzy produktami utlenienia a jonami z roztworu. Zaadsorbowane cząsteczki blokują powierzchnię przed dalszym jej utlenieniem, co w konsekwencji prowadzi do usunięcia produktów utlenienia z powierzchni.

W przypadku krótkolańcuchowych ksantogenianów - etylowego i metylowego oraz ditiofosforanów - dietylowego i difenylowego szybkość ich wiązania na powierzchni miedzi jest co najmniej porównywalna z szybkościa jej utlenienia. Podczas adsorpcji tych związków nie obserwuje się wzrostu ilości tlenowych połączeń, ale przeciwnie, usuwanie ich z powierzchni. A więc również w tym przypadku adsorpcja zachodzi według mechanizmu wymiany jonowej pomiędzy produktami utlenienia a jonami z roztworu. Adsorpcja przebiegająca zgodnie z mechanizmem elektrochemicznym jest również możliwa.

W trakcie adsorpcji kolejnych molekuł, aż do utworzenia monowarstwowego pokrycia, na powierzchni miedzi stwierdzono, że ułożenie zarówno adsorbujących się cząsteczek, jak i już zaadsorbowanych ulega zmianom. Początkowo molekuły są nachylone do powierzchni miedzi, następnie coraz więcej z nich zaczyna przyjmować pozycję zbliżoną do prostopadłej. Największy udział molekuł zorientowanych względem powierzchni, jednak różny dla poszczególnych związków, obserwuje się przy pokryciu zbliżonym do monowarstwowego.

W drugim etapie adsorpcji na powierzchni miedzi tworzy się wielowarstwowe pokrycie produktem adsorpcji, którego właściwości są podobne do właściwości odpowiednich strąconych związków miedzi (I) ksantogenianów lub tlofosforanów. Zaadsorbowane na monowarstwowej formie cząsteczki przyjmują różnorodne pozycje względem powierzchni substratu, tworząc warstwe niezorientowaną. O przebiegu procesu wiązania kolektorów na powierzchni minerałów siarczkowych decyduje stopień utlenienia minerału. W celu wyjaśnienia procesów adsorpcji przebiegających podczas flotacji wykonano badania na próbkach minerałów o powierzchni świeżo odsłoniętej i słabo utlenionej, a także średnio utlenionej. Stwierdzono, że na powierzchni wszystkich próbek tak utlenionych minerałów siarczkowych olowiu (galena), miedzi (chalkozyn) i żelaza (piryt i markasyt) proces adsorpcji badanych związków tiolowych ma podobnie jak na miedzi dwuetapowy przebieg.

W pierwszym etapie na świeżo odsłonięcej lub słabo utlenionej powierzchni minerału cząsteczki kolektora wiażą się z atomami metalu (ołowiu, miedzi lub żelaza) bezpośrednio na powierzchni substratu. W drugim etapie powstaje pokrycie wielowarstwowe, utworzone z cząsteczek ksantogenianu lub ditiofosforanu odpowiedniego metalu (ołowiu lub miedzi) w przypadku galeny i chalkozynu lub cząsteczek dwuksantogenu w przypadku pirytu i markasytu.

Zaadsorbowane w pierwszym etapie cząsteczki są zorientowane względem powierzchni minerału, tworząc monowarstwową formę. Taki przebieg adsorpcji potwierdzono bezpośrednio na chalkozynie, a otrzymane wyniki wskazują, że na pozostałych badanych próbkach minerałów powstaje prawdopodobnie również monowarstwowa forma produktów adsorpcji. W drugim etapie tworzy się wielowarstwowe pokrycie, które składa się z cząsteczek różnorodnie ułożonych i wykazuje właściwości odpowiednich faz objętościowych.

Utworzona w pierwszym etapie adsorpcji monowarstwowa forma produktów adsorpcji, na skutek bezpośredniego oddziaływania powierzchni i uporządkowania cząsteczek, wykazuje odmienne właściwości niż forma objętościowa strąconych, odpowiednich związków tiolowych. Wykazano, że właściwości zaadsorbowanych związków zmieniają się wraz ze stopniem pokrycia.

To stwierdzenie ma bardzo istotne znaczenie, w odniesieniu do układów flotacyjnych, dla wyjaśnienia spotykanych w literaturze rozbieżności pomiędzy wartościami obliczonymi z danych termodynamicznych dla faz objętościowych a rezultatami wyznaczonymi eksperymentalnie. Utworzenie monowarstwowej formy na powierzchni minerałów siarczkowych, jak stwierdzono, jest wystarczające do ich wyflotowania. Natomiast podczas adsorpcji ksantogenianu etylowego, na przykład na galenie, dopiero przy pokryciu przekraczającym dwie monowarstwy, zaadsorbowany produkt osiąga właściwości charakterystyczne dla fazy objętościowej (strąconej). Tak więc, stosowanie do opisu układów flotacyjnych danych termodynamicznych, które odnoszą się do faz objętościowych jest uzasadnione tylko w przypadkach, kiedy produkty adsorpcji utworzą wielowarstwowe pokrycia.

Stwierdzone zostało ogromne znaczenie utworzenia monowarstwowej formy zaadsorbowanego kolektora dla nadania powierzcani minerału odpowiednich właściwości hydrofobowych, zapewniających dobrą flotację. Bez utworzenia tej formy, dla uzyskania odpowiedniej flotowalności, konieczne jest wielowarstwowe pokrycie powierzchni minerału produktem adsorpcji (ksantogenianem metalu lub dwuksantogenem), co pociąga za sobą znaczne zużycie odczynników dla uzyskania takiego samego efektu.

Model adsorpcji związków tiolowych na miedzi (przedstawiony na rysunku i5) znajduje potwierdzenie również w odniesieniu do adsorpcji na minerałach siarczkowych słabo utlenionych. Należy podkreślić, że model ten pozwala wyróżnić w przebiegu adsorpcji jedynie etapy procesów dominujących.

Na powierzchniach minerałów świeżo odsłoniętych lub słabo utlenionych proces wiązania kolektorów w pierwszym etapie adsorpcji przebiega głównie zgodnie z mechanizmem wymiany jonowej. Dalsze wiązanie kolektora może przebiegać zgodnie z mechanizmem wymiany jonowej lub mechanizmem elektrochemicznym.

Na średnio utlenionych powierzchniach galeny i chalkozynu w pierwszym etapie tworzy się wielowarstwowe pokrycie przypadkowo ułożonymi cząsteczkami tiolowych soli danego metalu, a dopiero następnie monowarstwowa forma zaadsorbowanych cząsteczek. Model adsorpcji na utlenionych powierzchniach siarczków ołowiu i miedzi przedstawiono na rysunku 20. Wiązanie kolektora na tak utlenionych próbkach minerałów przebiega głównie na drodze wymiany jonowej z produktami utlenienia.

Na bardzo silnie utlenionych próbkach galeny i chalkozynu nie obserwuje się dwuetapowego procesu adsorpcji. Wiązanie kolektora przebiega na drodze reakcji chemicznej, takiej jaka ma miejsce pomiędzy ciałem stałym a roztworem. W wyniku tej reakcji ksantogenian etylowy tworzy na galenie ksantogenian ołowiu, natomiast w przypadku chalkozynu mieszaninę ksantogenianu miedzi (I) i dwuksantogenu.

Stwierdzono decydujący wpływ niewielkich ilości wtrąceń, zawartych w próbkach minerałów sfalerytu (siarczku cynku) i markasytu (siarczku żelaza) na strukturę warstwy adsorpcyjnej a w konsekwencji na właściwości flotacyjne tych minerałów. W przypadku obu minerałów obserwowano, że niewielkie ilości ołowiu (poniżej 2% wag.) zawarte w minerałach, gromadzą się na powierzchni i są odpowiedzialne za wiązanie cząsteczek ksantogenianu w, pierwszej warstwie. Potwierdzono też, na przykładzie sfalerytu, że nie ilość zaadsorbowanego kolektora, a struktura zaadsorbowanej warstwy ma decydujący wpływ na właściwości flotacyjne minerału. Wyniki te potwierdzają skomplikowaną naturę procesów w rzeczywistych układach flotacyjnych oraz wskazują na jedną z przyczyn nietypowego zachowania się minerałów podczas flotacji.

LITERATURA

- [1] Gaudin A.M., Flotacja, Wyd. Slask, Katowice 1963
- [2] Poling G.W., w Flotation A.H. Gaudin Memorial Volume, pod red. Fuerstenau M.C., Wyd. AIMMPE, New York tom 1, 1976, 334
- [3] Harris P.J., Finkelstein N.P.: Int.J.Miner.Process., 2(1975)77
- [4] Pillai K.C., Young V.Y., Bockris J.O'M., Appl.Surface Sci., 16(1983)322
- [5] Leja J., Little L.H., Poling G.W., Trans. Inst.Min. Met., 72(1963)407
- [6] Poling G.W., Leja J., J. Phys. Chem., 67(1963)2121
- [7] Tipman R.N., Leja J., J.Coll.Int.Sci., 29(1969)305
- [8] Vainshenker I.A., Kriveleva E.D., Obogaschenie Rud, 17(1972)24
- [9] Strojek J.W., Mielczarski J., Roczniki Chem., 48(1974)1747
- [10] Szeglowski Z. Czarnecki J., Kowal A., Pomianowski A., Trans.Inst.Min. and Met., 86(1977)C115
- [11] Pomianowski A., Leja J., Trans. AIME, 229(1964)307
- [12] Woods R., J.Phys.Chem., 75(1971)354
- [13] Hepel T., Pomianowski A., Int. J. Miner. Process., 4 (1977) 345
- [14] Greenler R.G., J.Chem.Phys., 44(1966)310
- [15] Greenler R.G., J.Chem.Phys., 50(1969)1963
- [16] Tompkins H.G., w Methods of Surface Analysis, pod red. A.W. Czanderna, tom 1, 1975, rozdz. 10, str. 447
- [17] Swalen J.D., Rabolt J.F., w Fourier Transform Infrared Spectroscopy, pod red. Ferraro J.R., Basile L.J., Academic Press, tom 4, 1985, rozdz. 7, str. 283
- [18] Golden W.G., ibid., rozdz. 8, str. 345
- [19] Harrick N.J., Internal Reflection Spectroscopy, New York, 1967
- [20] Mirabella F.M., Appl. Spectr. Reviews, 21 (1985) 45
- [21] Takenaka T., Nogami K., Gotoh H., Gotoh R., J.Coll.Int.Sci., 40(1971)409
- [22] Little L.H., Leja J., Proc.2nd Int.Congr.Surf.Activity, 3, London 1957, 261
- [23] Little L.H., Poling G.W., Leja J., Can.J.Chem., 39(1961)745
- [24] Shankaranarayana M.L., Patel C.C., Can.J.Chem., 39(1961)1633
- [25] Ray A., Sathyanarayana D.N., Prasad G.D., Patel C.C., Spectrochim. Acta, 29A(1973)1579

- [26] Ito M., Suctaka W., J. Phys. Chem., 79(1975)1190
- [27] Pomianowski A., Roczniki Chem., 41(1967)773
- [28] Seah H.P., Dench W.A., Surf.Interface Anal., 1(1979)2
- [29] Siegbahn K., Nordling C., Fahlman A., Norberg R., Hamrin K., Hedman J., Johansson G., Bergmark T., Karlsson S.-E., Lindgren I., Lindgren B., ESCA: atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy, Almqvist, Wiksell, Uppsala, 1967
- [30] Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, pod red. Briggs, Seah M.P., J. Wiley and Sons, 1983
- [31] Scofield J.H., J.Electron.Spectroses.Relat.Phenom., 8(1976)129
- [32] Wagner C.D., Davis L.E., Zeller M.V., Taylor J.A., Raymond R.H., Gale L.M., Surf.Interface Anal., 3(1981)211
- [33] Clifford R.K., Purdy K.L., Miller J.D., AIChE Symp., Ser. 71(1975)138
- [34] Manocha A.S., Park R.L., Appl.Surface Sci.,1(1977)129
- [35] Zingg D.S., Hercules D.H., J.Phys.Chem., 82(1978)1992
- [36] Brion D., Appl.Surface Sci., 5(1980)133
- [37] Buckley A.N., Woods R., Appl.Surface Sci., 17(1984)401
- [38] Nefedov V.I., Salyn Ya.V., Solozhenkin P.M., Pulatov G.Yu., Surf.Interface Anal., 2(1980)170
- [39] Perry D.L., Tsao L., Taylor J.A., Inorg.Chim.Acta, 85(1984)L57
- [40] Brion D., Mayer J., Predali J.J., w Fine Particles Processing, tom 1, pod red. Somasundaran, P., 1981, rozdz. 28, 544-557
- [41] Pillai K.C., Young V.Y., Bockris J.O'H., J.Coll.Inter.Sci., 103(1985)145
- [42] Ranta L., Minni E., Suoninen E., Heimala S., Mintikka V., Saari M., Rastas J., Appl.Surf.Sci., 7(1981)393
- [43] Cecile J.L., Bloise R., Barbery G., Complex Sulphide Ores Congress, publ. IMM (1980), 55
- [44] Johansson L.-J., Juhanoja J., Laajalehto K., E. Suoninen E., Hielczarski J., Surf.Interface Anal., 9(1986)501
- [45] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Houlder J.F., Huilenburg,G. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp. (1979)
- [46] Roberts M.W., w: Advances in Catalysis, tom 29, pod red. Eley D.D., Pines H., Weiss P.B., Academic Press, New York (1980) str. 55-95
- [47] McIntyre N.S., Cook H.G., Anal. Chem., 47 (1975) 2208
- [48] Evans S., J. Chem. Soc. Faraday Trans, 2, 71 (1975) 1044
- [49] Mielczarski J., Suoninen E., Johansson L.-J., (w przygotowaniu do druku)
- [50] Fleisch T.H., Mains G.J., Surface Science, 10 (1980) 51
- [51] Wagner C.D., w: Practical Surface Analysis, pod red. Briggs D., Seah
 M.P., J. Wiley and Sons, 1983 str. 495

- [52] Rabolt J.F., Burns F.C., Schlotter N.E., Swalen J.D., J. Chem. Phys., 78 (1983) 946
- [53] Fadley C.S., Prog. Solid. State Chem., 11 (1976) 265
- [54] Mielczarski J., dane niepublikowane
- [55] Wagner C.D., Gale L.H., Raymond R.H., Anal. Chem., 51 (1979) 466
- [56] Rocket J., Appl. Spectr., 16 (1962) 39
- [57] Adams D.M., Cornell J.B., J. Chem. Soc., A (1968) 1299
- [58] Suoninen E., Thomas T.D., Anderson S.E., Runyan M.T., Ungler L., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 35 (1985) 259
- [59] Anderson S.E., Mielczarski J., dane niepublikowane
- [60] Granville A., Finkelstein N.P., Allison S.A., Trans.Inst.Min.Metall. Sect.C., 81 (1972) C1
- [61] Guttierez C., Miner .Sci.Engng., 5 (1973) 108
- [62] Pomianowski A., Czarnecki J., J.Coll.Int.Sci., 47 (1974) 315
- [63] Woods R., w Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume, pod red. Fuerstenau M.C., Wyd.AIMMPE, New York tom 1, 1976, 298
- [64] Maust E.E., Richardson P.E., Hyde G.R., U.S. Bureau of Mines, Report 8143 (1976)
- [65] Leja J., Miner.Sci.Engng., 5 (1973) 278
- [66] Gardner J.R., Woods R., Aust.J.Chem., 26 (1973) 1635
- [67] Huynh Thi O., Lamache M., Bauer D., Electrochim.Acta, 26 (1981) 33
- [68] Bockris J.O'H., Pillai K.C., w Proc.Inter.Sym., "Electrochemistry in mineral and metal processing", Cincinnati, Ohio, May 1984, 81
- [69] Lamache M., Lam O., Bauer D., ibid 54
- [70] Gardner J.R., Woods R., Aust.J.Chem., 30 (1977) 981
- [71] Harris P.J., Finkelstein N.P., Nat.Inst.Metal. South Africa, Report 1414 (1973)
- [72] Finkelstein N.P., Sepn.Sci., 5 (1970) 227
- [73] Melgren O., Trans. AIME, 235 (1966) 46
- [74] Richardson P.E., Haust E.E., w Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume, pod red. Fuerstenau M.C., Wyd. AIMMPE, New York tom 1, 1976, 364
- [75] Lekki J., "Fizykochemiczne podstawy flotowalności minerałów siarczkowych", Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1979
- [76] Abramov A.A., Obogaszczenie Rud, 1-2 (1970) 66
- [77] Abramov A.A., Avdochin W.M., Obogaszczenie Rud, 1 (1976) 3
- [78] Kongolo M., Cases J.M., Burneau A., Predalı J.J., Reagent in the mineral industry, Rome 1984, Ed. M.J. Jones, R. Oblatt, IMM 1984
- [79] Abramov A.A., Fiz. Tekhn. Rorab. Palez. Iskop., 4 (1968) 75
- [80] Allison S.A., Finkelstein N.P., Trans.Inst.Min.Hetall., 80 (1971) C235
- [81] Nowak P., Praca doktorska, Politechnika Sląska, Gliwice 1979
- [82] Leppinen J., Praca doktorska, University of Technology, Helsinki 1986

- [83] Pritzker M.D., Yoon R.H., Int.J.Hiner.Process., 12 (1984) 95
- [84] Majima H., Can.Met.Quart., 8 (1969) 269
- [85] Finkelstein N.P., Allison S.A., Nat.Inst.Metal. South Africa, Report 1597 NIM (1974)
- [86] Finkelstein N.P., Allison S.A., Lovell V.M., Stewart B.V., AIChE Sym.Series 71 (1975) 165
- [87] Abramov A.A., Obogaszczenie Rud, 3 (1970) 26
- [88] Buckley A.N., Hamilton I.C., Woods J., w "Flotation of Sulphide Minerals", Ed. K.S.E. Forssberg, Elsevier 1985, str. 41-59
- [89] Greenler R., J.Phys.Chem., 66 (1969) 269
- [90] Allison S.A., Goold L.A., Nicol M.J., Granville A., Trans AIME, 3 (1972) 2613
- [91] Burkin A.R., Rogers M.J., Hazel G.J.E., w 7th Int.Miner.Process.Congr. N.Y., cytowane za praca [60]
- [92] Weast R.C., Handbook of Chemistry and Physics, 55th edition, CRC Press Inc. USA, 1974, B232
- [93] Du Rietz C., XIth Proc.Int.Min.Process.Congr, Cagliari, Italy, 1975
- [94] Guy P.J., Trahar W.J., Int.J.Miner.Process., 12 (1984) 15
- [95] Pritzker D.M., Yoon R.H., Basilio C., Choi W.Z., Can. Het. Quart., 24 (1985) 27
- [96] Hagihara H., J.Phys.Chem., 56 (1952) 616
- [97] Porter II R.W., Econ.Geol., 72 (1977) 1524
- [98] Nowak P., Barzyk W., Pomianowski A., J.Electroanal.Chem., 171 (1984) 355
- [99] Richardson P.E., Stout III J.V., Proctor, C.L., Walker G.W., Int.J. Miner. Process, 12 (1984) 73
- [100] Harris P.J., Finkelstein N.P., Nat.Inst.Metall. South Africa, Report No. 1896 (1977)
- [101] Mielczarski J., Sprawozdanie etapowe z pracy badawczej problemu MR-1/17, 1980
- [102] Barzyk W., Malysa K., Pomianowski A., Int.J.Hiner.Process, 8 (1981)
 17
- [103] Fuerstenau M.C., Huiatt J.L., Kuhn M.C., Tran. SHE/AIME, 250 (1971) 227
- [104] Finkelstein N.P., Goold L.A., Nat.Inst.Metall. South Africa, Report No. 1439, 1972
- [105] Kowal A., Pomianowski A., J.Electroanal.Chem., 46 (1973) 411
- [106] Hielczarski J., praca doktorska, Politechnika Sląska, Gliwice 1979
- [107] Adamczyk Z., Barzyk W., Czarnecki J., Pomianowski A., Int.J.Hiner.Process, 7 (1980) 57
- [108] Oestreicher C.A., McGlasham D.W., AIME Annual Meeting, San Francisco 1972
- [109] Halysa K., Barzyk W., Pomianowski A., Int.J.Miner.Process, 8 (1981) 329

- [110] Steger H.F., Desjardins. Can. Mineralgist., 18 (1980) 365
- [111] Mielczarski J., Suoninen E., w przygotowaniu do druku
- [112] O'Dell C.S., Dooley R.K., Walker G.W., Richardson P.E., Proc.Int.Sym., "Electrochemistry in Mineral and Metal Processing", Cincinnati, Ohio, May 1984, 81
- [113] Richardson P.E., Walker, G.W., Proced.XV Int.Miner.Process Congress, Cannes, July 1985, tom 2, 198
- [114] Hayes G.W., Trahar W.J., Int.J.Miner.Process, 6 (1979) 229
- [115] Guy P.J., Trahar W.J., w "Flotation of Sulphide Minerals", pod red. K.S.E. Forssberg, Elsevier 1985, 91
- [116] Chander S., Fuerstenau M.C., 11th Int.Miner.Congr., Cagliari (Italy), 1975, paper 21
- [117] Chander S., Fuerstenau M.C., Int.J. Hiner . Process, 2 (1975) 333
- [118] Walker G.W., Walters C.P., Richardson P.E., Proc.Inter.Sym., "Electrochemistry in Mineral and Metal Processing", Cincinnati, Ohio, Hay 1984, str. 202
- [119] Majima H., Takeda M.: Trans. AIME, 241 (1968) 431
- [120] Usul A.H., Tolun R., Int.J. Miner. Process, 1 (1974) 135
- [121] Fuerstenau M.C. Kuhn H.C., Elgillani D.A., Trans. AIME, 241 (1968) 148
- [122] Klymowsky I.B., Salman T., Can.Min.Metall. Bull., 73 (1970) 143
- [123] Harris P.J., Finkelstein N.P., Nat.Inst.Metall. South Africa, Report No. 1854 (1977)
- [124] Ball B., Rickard R.S., w "Flotation: A.M. Gaudin Memorial", pod red. Fuerstenau H.C., Wyd. AIMMPE, New York, tom 1, (1976) 334
- [125] Fuerstenau M.C., w "Principles of Flotation", pod red. R.P. King, South Africa, Inst. Hin. Hetall., (1982) 91
- [126] Finkelstein N.P., Poling G.W., Miner.Sci.Engng., 9 (1977) 177
- [127] Fuerstenau D.W., Hishra R.K., w Pap.Conf.Complex Sulphide Ores, IMM, pod red. M.J. Jones, (1980) 271
- [128] Mielczarski J., Sprawozdanie etapowe z pracy badawczej problemu MR-17, 1985
- [129] Jones M.H., Woodcock J.T., Int.J.Miner.Process, 8 (1981) 125
- [130] Pomianowski A., Leja J., Can.J.Chem., 41 (1963) 2219
- [131] Finkelstein N.P., Trans.Inst.Min.Metall., 76 (1967) C51
- [132] Komosa A., Chibowski S., Solecki J., Szczypa J., Rudy i metale, nr. 8 (1983) 310
- [133] Lekki J., Chmielewski T., Simiczyjew P., Fizykochemiczne Problemy Metalurgii, nr 17 (1985) 51
- [134] Lekki J., Chmielewski T., Simiczyjew P., ibid. nr 18 (1986) 93
- [135] Haung H.H., Miller J.D., Int.J. Miner. Process, 5 (1978) 241
- [136] Finkelstein N.P., Allison S.A., w "Flotation: A.M. Gaudin Hemorial", pod red. Fuerstenau M.C., New York, tom 1, (1976) 414
- [137] Girczys J., Laskowski J., Trans.Inst.Min.Metall., 81 (1972) Cii8

- [136] Mukherje A.D., Sen P.K., J.Mines. Hetals Fuels, October 1976, 327
- [139] Bogdanov O.S., Podnek A.K., Semenova E.A., Trudy Inst. Mechanobr., Vypusk 135 (1965)
- [140] Draskić D., Gifing M., Pavlica J., Complex Sulphide Ores Congress, pub. IMM (1980) 113
- [141] Samasundaran P., 1bid. (1980) 93
- [142] Yonezawa T., Bull.Inst.Min.Metall., 70 (1961) 329
- [143] Pomianowski A., Szczypa J., Poling G., Leja J., 11th Int.Miner. Congr., Cagliari (Italy), 1975, paper 23

STRUKTURA WARSTWY ADSORPCYJNEJ TIOLOWYCH ODCZYNNIKOW FLOTACYJNYCH NA MIEDZI I MINERAŁACH SIARCZKOWYCH

STRESZCZENIE

W niniejszej pracy, przedstawiono wyniki badań spektralnych (ATR, IRAS, XPS) warstw powierzchniowych powstających w roztworach ksantogenianów i ditiofosforanów na miedzi metalicznej i minerałach siarczkowych oraz badań zmian zachodzących w roztworze i na ich podstawie:

- zaproponowano strukturę warstwy adsorpcyjnej tworzącej się na miedzi i siarczkach ołowiu, miedzi, żelaza i cynku w roztworach typowych kolektorów,
- określono warunki w jakich dominują poszczególne mechanizmy procesów adsorpcji i utlenienia, które zachodzą na granicy minerał – roztwór wodny odczynnika tiolowego,
- zaproponowano modele adsorpcji odczynników tiolowych na minerałach siarczkowych w przypadku powierzchni słabo utlenionej oraz średnio utlenionej,
 - określono, na wybranych układach, korelację pomiędzy strukturą warstwy adsorpcyjnej a flotowalnością minerałów.

Na powierzchni miedzi i minerałów siarczkowych (ołowiu, miedzi i żelaza) świeżo odsłoniętej i słabo utlenionej (około 20 minut w wodzie) stwierdzono dwuetapowy przebieg procesu adsorpcji badanych związków tiolowych. W pierwszym etapie tworzy się monowarstwowa forma produktu adsorpcji, charakteryzująca się wiązaniem molekuł kolektora z ałomami metalu bezpośrednio na powierzchni substratu oraz zorientowaniem względem powierzchni zaadsorbowanych cząsteczek. Właściwości warstwy adsorpcyjnej przy pokryciu rzędu monowarstwy zmieniają się silnie wraz ze stopniem pokrycia.

W drugim etapie powstaje wielowarstwowe pokrycie, które składa się z cząsteczek różnorodnie ułożonych i wykazuje właściwości odpowiednich faz objętościowych; w przypadku adsorpcji ksantogenianu etylowego na siarczku żelaza (pirycie i markasycie) tworzy się dwuksantogen, a na pozostałych

minerałach siarczkowych i miedzi metalicznej powstają ksantogeniany odpowiednich metali.

Na powierzchniach świeżo odsłoniętych i słabo utlenionych proces wiązania kolektorów w pierwszym etapie adsorpcji przebiega głównie zgodnie z mechanizmem wymiany jonowej. Dalsze wiązanie kolektorów może przebiegać zgodnie z mechanizmem wymiany jonowej lub mechanizmem elektrochemicznym.

Na średnio utlenionych powierzchniach siarczku ołowiu (galeny) i siarczku miedzi (chalkozynu) w pierwszym etapie tworzy się wielowarstwowe pokrycie przypadkowo ułożonymi cząsteczkami kompleksu danego metalu, a dopiero następnie powstaje monowarstwowa forma zaadsorbowanych cząsteczek. Wiązanie kolektora na tak utlenionych próbkach minerałów przebiega na drodze wymiany jonowej z produktami utlenienia.

Wyodrębniona monowarstwowa forma zaadsorbowanego kolektora, jak stwierdzono, ma ogromne znaczenie dla nadania powierzchni minerału odpowiednich właściwości hydrofobowych. Bez utworzenia tej formy, dla uzyskania dobrej flotowalności konieczne jest wielowarstwowe pokrycie powierzchni minerału produktem adsorpcji (ksantogenianem metalu lub dwuksantogenem), co wpływa na wzrost zużycia odczynników. Jest to istotne z punktu widzenia ekonomiki procesu flotacji.

Stwierdzono, że stosowanie do opisu układów flotacyjnych danych termodynamicznych, które odnoszą się do faz objętościowych jest uzasadnione tylko w przypadku wielowarstwowych pokryć powierzchni minerału produktami adsorpcji. Pokazano ilościowo, na przykładzie siarczku ołowiu, jak zmieniają się właściwości zaadsorbowanej warstwy ksantogenianu etylowego.

Stwierdzono decydujący wpływ niewielkich ilości wtrąceń, zawartych w niektórych próbkach minerałów siarczku cynku (sfalerytu) i siarczku żelaza (markasytu), na strukturę warstwy adsorpcyjnej a w konsekwencji na właściwości flotacyjne tych minerałów. СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ ТИОЛОВЫХ ФЛОТОРЕАКТИВОВ НА МЕДИ И СУЛЬФИДНЫХ НИНЕРАЛАХ

+

PESIONE

В настоящей работе, были произведены спектральные исследования (ATR, IRAS, XPS) поверхностных слоев образующихся в растворах ксантогенатов и дитиофосфатов на металлической меди и сульфидных минералах а также исследования изменений произходящих в этих растворах. На основании результатов этих исследований:

- предложено структуру адсорбционного слоя создающегося на меди и сульфидах свинца (II), меди (I), железа (II) и цинка (II) в растворах этих типовых коллекторов,
- определено условия, в которых преобладают отдельные механизны процессов адсорбции и окисления, происходящих на границе минерал
 водный раствор тиолового флотореагента,
- предложено модели адсорбции тиоловых реактивов на сульфидных минералах в случае немного и в среднем окислённых поверхностей,
- по избранным системам установлено соотношение между структурой адсорбционного слоя и флотацией минералов.

Был определён двужетапный ход процесса адсорбдии исследуеных тиоловых соединений на поверхности меди и сульфидных минералов, в случае свежо открытой и немного окислённой поверхностей (около 20 минут в воде). На первой стадии образуется конослоистая форма продукта адсорбции, характеризующаяся связыванием частиц коллектора с атомами металла непосредственно на поверхности субстрата, а также поверхностной орентацией адсорбированных молекул. Свойства адсорбционного слоя при покрытию порядка монослоя сильно изменяются совместно со ступенью покрытия.

На второй стадии образуется многослоистое покрытие, которое состоится из разнообразно расположенных молекул и проявляет свойства соответствующих объемных фаз, в случае адсорбции этилового ксантогената на сульфиде железа (II) (пирите и марказите) образуется диксантоген, а в случае остальных сульфидных минералов и металической меди образуются ксантогенаты соответствующих металлов. На поверхностях свежо открытых и немного окислённых процесс связывания коллекторов на первой стадии адсорбдии происходит главным образом в соответствии с механизмом ионного обмена. Дальнейшие связывание коллектора может происходит в соответствии с механизмом ионного обмена или электрохимическим механизмом.

На окислённых в средней степени повержностях сульфида свинца (II) (галенита) и сульфида меди (I) (халкозина) на первой стадии образуется многослоистое покрытие случайно расположенными молекулами комплекса данного металла, а только затем образуется монослоистая форма адсорбированных молекул.

Связывание коллектора, на таким образом окислённых образцах минералов происходит путем ионного обмена с продуктами окисления. Было определено, что монослоистая форма адсорбированного коллектора имеет огромное значение для придания поверхности минерала соответствующих гидрофобных свойств. Чтобы подучить хорошую флотацию без создания этой формы, неодходимое покрытие поверхности минерала продуктом адсорбции (ксантогенатом металла или диксантогеном), что влияет на увеличение расхода флотореагентов. С точки зрения экономики процесса флотации это является очень важным.

Было определено, что применение к изображению флотационных систем термодинамических данных, относящихся к объёмным фазам является оправданным лишь в случае многослоистых покрытий поверхности минерала продуктами адсорбции. По примеру сульфида свинца (II) количественно указано изменение свойств адсорбированного слоя этилового ксантогената.

Было установлено решающие влияние небольших количеств инклюзий в некоторых образцах сульфида цинка (сфалерита) и сульфида железа (II) (марказита), на структуру адсорбционного слоя, а в результате на флотационные свойства этих минералов.

the same highly is an every strength of the second se

112

STRUCTURE OF ADSORPTION LAYER OF THIOL FLOTATION REAGENTS ON COPPER AND SULPHIDE MINERALS

ABSTRACT

This dissertation presents the results of spectroscopic (ATR,IRAS, XPS) studies of the surface layers formed on copper and sulphide minerals in the solutions of xanthates and dithiophosphates, as well as the studies of the changes in these solutions during adsorption. Based on these results:

- the structure of the adsorption layer formed on copper, iron and zinc sulphides in the solution of these typical collectors has been proposed;
- the conditions in which dominate particular mechanisms of adsorption and oxidation, taking place on the interface between mineral and aqueous solution of thiol reagents have been determined;
- in the case of weakly and medium oxidized surface the models of adsorption of thiol reagents on sulphide minerals have been proposed;
- for selected systems the correlations between the structure and adsorption layer and mineral floatability have been determined.

A two-step adsorption process has been found on freshly exposed and weakly oxidized (about 20 minutes in water) surfaces of copper and sulphide minerals (of lead, copper and iron). In the first stage a monolayer form of the adsorption product is formed, i.e., the collector molecules are bound to metal atoms on the surface of the substrate and they are oriented with respect to the substrate surface. For nearly monolayer coverages the properties of the adsorption layer change significantly with the degree of coverage.

In the second stage of adsorption a multilayer coverage is formed, consisting of randomly oriented molecules. This coverage exhibits properties of respective bulk phases; dixanthogen is formed in the case of ethyl xanthate adsorption on iron sulphide (pyrite and marcasite) while xanthates of respective metals are formed on the other sulphide minerals and copper.

In the first stage of the adsorption of collector on freshly exposed and weakly oxidized surfaces takes place mainly according to the ion exchange mechanism. Further binding of the collector may follow the ion exchange or electrochemical mechanism.

In the first stage on medium oxidized surfaces of lead sulphide (galena) and copper sulphide (chalcocite) a multilayer coverage of randomly oriented molecules of complexes of respective metals are formed first and a monolayer form of adsorbed molecules is formed later on. The collector binding on these oxidized samples is an ion exchange with the oxidation products.

As it was found, the observed monolayer form of the collector adsorbed plays an important role in creating appropriate hydrophobic properties of the mineral surface. Without this monolayer form adsorbed on mineral surface attaining good floatability requires multilayer coverage of the mineral surface with adsorption product (metal xanthate or dixanthogen) which increases reagents consumption. It is important from economical point of view.

It was found that application of thermodynamic data for bulk phases can be justified only in the case of multilayer coverage of mineral surface by adsorption product. The changes in properties of the adsorbed layer of ethyl xanthate at various degree of coverage have been shown for lead sulphide.

An essential influence of small amounts of impurities contained in some samples of zinc sulphide (sphalerite) and iron sulphide (marcasite) on the structure of adsorption layer, hence, flotation properties of these minerals has been found.

The same statement and the same beauty

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki Śląskiej 3346 87 116

WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:

44-100	Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
44-100	Gliwice - Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
40-950	Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
40-09 ð	Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
41-9 00	Bytom - Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
41-500	Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
41-300	Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
47-400	Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
44-2 00	Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
41-200	Sosnowiec - Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
41-8 00	Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
00-90 {	Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN — Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicą Kalegarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.