

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КСАНТОГЕНАТОВ МЕДИ И СВИНЦА

С.А. Воробьев<sup>1</sup>, С.В. Сайкова<sup>2</sup>, С.Б. Эренбург<sup>3</sup>, С.В. Трубина<sup>4</sup>, Ю.Н. Иванов<sup>4</sup>,  
Н.Г. Максимов<sup>1</sup>, Ю.Л. Михлин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: [vekspatz@ya.ru](mailto:vekspatz@ya.ru)

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

Методами РФЭС, рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS) PbL<sub>1</sub>- и CuL<sub>1</sub>-края, твердотельного ЯМР и ЭПР изучены нерастворимые продукты, образующиеся при взаимодействии водных растворов нитрата свинца(II) и сульфата меди(II) с н-бутилксантогенатом калия (КХ). Спектры РФЭС ксантогенатов свинца состава PbX<sub>2</sub>, близкие к таковым для КХ, и межатомные расстояния 0,279 нм предполагают близкий к ионному характер связей Pb—S. В ксантогенате меди, осаждающемся вместе с диксантогеном (примерно 15 масс.%), длина связей Cu(II)—S меньше (0,229 нм), а координационное число меди, равное 2,9 в композите с диксантогеном, растет до 3,3 после его удаления промывкой ацетоном. Фотоэлектронные спектры указывают на ковалентный характер связи и неэквивалентность ксантогенатных радикалов. Твердотельные <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектры ЯМР, а также фактическое отсутствие линий металлов в условиях измерений показывают значительное разупорядочение структуры ксантогенатов, большее для PbX<sub>2</sub> и наименьшее в С и Х после удаления диксантогена. ЭПР обнаруживает в С и Х серосодержащие радикалы и Cu<sup>1+</sup>, но их количества незначительны и снижаются после промывки ацетоном. Результаты работы важны для понимания реакционной способности ксантогенатов, в частности, в условиях флотационного обогащения руд цветных металлов.

**Ключевые слова:** ксантогенат меди, ксантогенат свинца, диксантоген, структура, РФЭС, EXAFS, твердотельный ЯМР.

### ВВЕДЕНИЕ

Соли ксантогеновой кислоты ROC(S)S<sup>-</sup>, где R — углеводородный радикал (далее X<sup>-</sup>), используются в производстве вискозы и пестицидов, присадок для смазочных масел, для контроля полимеризации и вулканизации каучука [ 1 — 4 ]; некоторые ксантогенаты проявляют противоопухолевую, противовоспалительную, фунгицидную, антиоксидантную и противовирусную активность [ 5 — 7 ]. Ксантагенат-ионы используются для аналитического определения, разделения и осаждения тяжелых металлов в гидрометаллургии, очистке сбросных вод. Ксантогенаты металлов, в том числе меди и свинца, разлагаются с образованием наноразмерных сульфидов металлов при относительно низкой температуре 140—160 °С, что позволяет использовать этот метод для получения полимерных композитов для преобразования солнечной энергии, нели-

нейной оптики, селективных сенсоров, термочувствительных датчиков и т.д. [8–10]. Наиболее крупнотоннажным является применение ксантогенатов щелочных металлов как реагента-собирателя при флотационном обогащении сульфидных руд цветных и благородных металлов [11]. До сих пор, однако, механизм гидрофобизирующего действия ксантогенатов далеко не ясен. Ксантогенаты меди и свинца, наименее растворимые в ряду распространенных цветных металлов и железа, представляют наибольший интерес для теории и практики флотации и других областей. Имеется ряд исследований структуры объемных ксантогенатов с различными углеводородными радикалами [12–21], но низкоразмерные и слабо упорядоченные продукты, образующиеся в суспензиях и на поверхности минералов в реальных условиях флотации, могут существенно отличаться. Так, при прямом взаимодействии водных растворов ионов меди(II):



получается смесь ксантогената меди(II) и маслоподобного диксантогена, фактически, в виде композитного наноразмерного материала [22], строение и свойства которого мало изучены. Между тем, диксантоген, обладающий сильной адгезией к различным поверхностям и гидрофобизирующим действием [23], может существенно изменять свойства ксантогената. Ксантогенат свинца образуется по обменной реакции:



но сообщалось, например, о возможном формировании на поверхности галенита  $\text{PbS}$ , основного ксантогенат свинца  $\text{PbO} \cdot \text{HX}$ , "молекулярного" ксантогенат свинца и диксантогена [12, 24, 25].

Целью данной работы было сравнительное изучение структурных свойств н-бутиловых ксантогенатов свинца и меди, получаемых в ходе простой химической реакции в водном растворе с использованием комплекса методов, включающих рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), рентгеновскую спектроскопию поглощения (EXAFS), твердотельный ЯМР, а также ЭПР. Значительное внимание было уделено влиянию диксантогена на особенности структуры и свойств ксантогената меди(II), что может иметь важное значение, в частности, для флотационных процессов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали сульфат меди и нитрат свинца квалификации ХЧ, н-бутилксантогенат калия (содержание основного вещества 95 %), ацетон марки ОсЧ, деионизованную воду (удельное сопротивление 10 МОм·см). Ксантогенат калия очищали двукратной перекристаллизацией из ацетона и хранили в замороженном состоянии, водные растворы ксантогената готовили непосредственно перед экспериментом. Для получения ксантогенатов меди(II) и свинца(II) при комнатной температуре смешивали равные объемы водных растворов  $\text{CuSO}_4$  или  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (20 мМ) и ксантогената калия (40 мМ). Полученные гидрозолы осаждали центрифугированием (9000 об/мин, 10 мин), осадок несколько раз промывали декантацией водой, отделяли от раствора и сушили на воздухе до постоянной массы. Полученные образцы имели желтый цвет, характерный для солей ксантогеновой кислоты. Ксантогенат меди, содержащий порядка 15 масс.% диксантогена, имел пастообразную консистенцию; для удаления диксантогена продукт промывали ацетоном 5 раз.

Фотоэлектронные спектры были записаны на спектрометре SPECS с энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD 9 при комнатной температуре и давлении в аналитической камере  $10^{-10}$  мбар. Для возбуждения спектра использовали монохроматизированное излучение АК (1486,6 эВ) рентгеновской трубки. В качестве внутреннего стандарта для учета электростатической подзарядки использовали линию C 1s углеводородного радикала ксантогената (285,0 эВ), при необходимости устранения неоднородной подзарядки образец облучали пушкой медленных электронов. Обработку спектров РФЭС выполняли с помощью программы CasaXPS; разложение спектров на компоненты с гауссово-лоренцевой формой максимумов проводили после вычитания нелинейного фона по Ширли.

Спектры EXAFS CuK-края были записаны в режиме пропускания на EXAFS-станции накопительного кольца ВЭПП-3 (энергия 2 ГэВ, средний ток 50–100 мА) ЦКП "Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения" (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера, Новосибирск, Россия) с использованием моноблочного прорезного монохроматора Si(111) и аргон-гелиевых детекторов ионизации. Осциллирующие части спектров поглощения  $\chi(k)$ , взвешенные на коэффициент  $k^2$ , получены с применением стандартной процедуры в программе VIPER [27]. Локальное окружение атома металла определяли с использованием подгоночной процедуры программного пакета EXCURV98 [28] для Фурье-фильтрованных экспериментальных данных ( $\Delta L = 1,5 - 3,2 \text{ \AA}$ ). При обработке данных фазовые и амплитудные характеристики рассчитывали в приближении Барта и Хедина (von-BartandHedin). Подгонку нормализованной осциллирующей части спектров поглощения  $\chi(k)$  с  $k^2$ -взвешиванием осуществляли в диапазоне волновых векторов фотоэлектронов от 3,0 до 12,0  $\text{\AA}^{-1}$ . Ввиду отсутствия реперного соединения в расчетах фактор амплитудного подавления  $S_0$  принимали равным 1,0. Моделирование спектров проводили в приближении однократного рассеяния для первой координационной сферы.

$^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  твердотельные ЯМР-измерения были выполнены при комнатной температуре на многоимпульсном спектрометре AVANCE-300 (Bruker, Германия) с ларморовыми частотами 300,14 МГц для протонов и 75,47 МГц для углерода соответственно. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны методом Фурье спектроскопии, длительность  $90^\circ$  импульса была около 4 мкс. Спектры  $^{13}\text{C}$  записаны методом кросс-поляризации с развязкой по протонам. В качестве внешнего стандарта для  $^{13}\text{C}$  спектров использовали линию кристаллического адамантана с 8 38,56 м.д. относительно тетраметилсилана [29]. ЭПР спектры регистрировали в CW-режиме на спектрометре ELEXSYSE-580 (Bruker, Германия) при комнатной температуре в кварцевых ампулах.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**РФЭС.** Изучение образцов методом РФЭС (рис. 1, табл. 1) показало, что элементный состав поверхности н-бутилксантогената свинца лишь незначительно отклоняется от стехиометри-

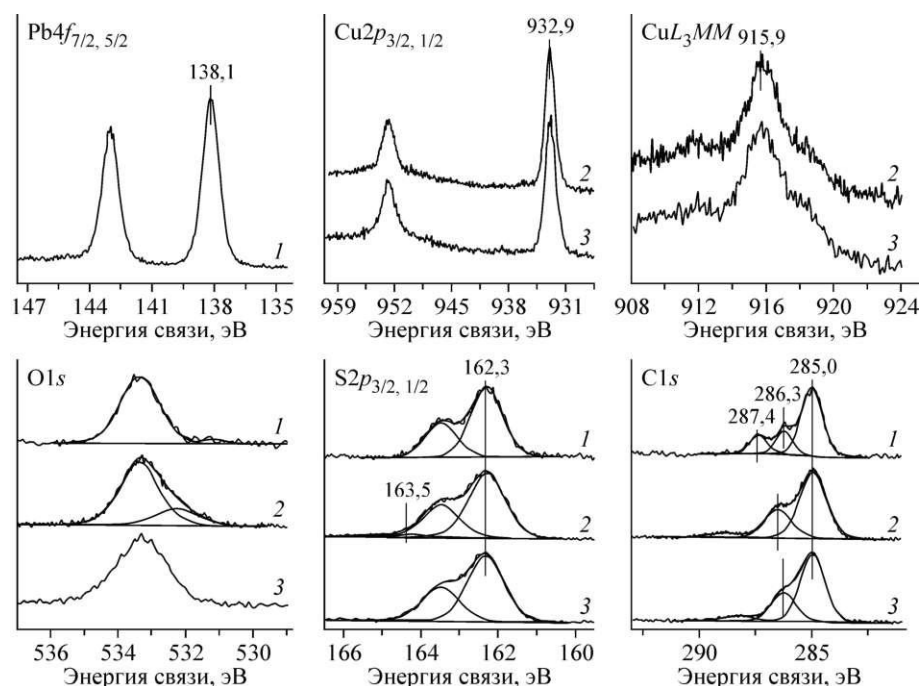


Рис. 1. РФЭС н-бутилксантогената свинца (спектр 1), смесь ксантогената меди с диксантогеном (спектр 2) и после его удаления (спектр 3)

ческого для соединения  $Pb(SSCOR)_2$ . Так, отношение  $Pb:S = 3,6$  вместо ожидаемого  $1:4$ , что объясняется, видимо, особенностями строения поверхности; нельзя исключить возможного вклада разложения  $PbX_2$  на воздухе или в вакууме спектрометра под действием рентгеновского излучения [30]. В образце ксантогената меди диксантоген практически полностью испарился в условиях сверхвысокого вакуума, о чем свидетельствуют отношение  $Cu:S = 2,0$  и близкий к стехиометрии соединения  $Cu(SSCOR)$  элементный состав в целом. После предварительного удаления диксантогена ацетоном отношение  $Cu:S$  даже несколько возрастает, что, возможно, объясняется разупорядочением структуры, например, переориентацией вонне углеводородных цепочек вблизи поверхности.

В спектрах ксантогената свинца дублет свинца  $Pb\ 4f_{7/2}$  хорошо описывается одной компонентой с энергией связи максимума  $Pb\ 4f_{7/2}$  138,1 эВ, что характерно для ксантогената свинца(II) [31]. Спектры ксантогената меди до и после удаления диксантогена ацетоном, в целом, были идентичны. Спектр меди с пиком  $Cu\ 2p_{3/2}$  при 932,9 эВ, отсутствие сателлитов "встряски" при 944–948 эВ и положение максимума оже-спектра  $Cu\ L_{2,3}$  при 916 эВ подтверждает, что медь находится в состоянии  $Cu(I)$ , а количество  $Cu(II)$  ниже предела обнаружения метода.

Полоса  $S\ 2p$  для ксантогената свинца может быть разложена с помощью основной компоненты  $S\ 2p_{3/2}$  с энергией связи при 162,3 эВ, что близко к таковой в исходном ксантогенате калия и согласуется с данными для ксантогената свинца [24, 25]. В спектре ксантогената меди, наряду с основным дублетом, появляется слабая (5–10%) полоса около 164 эВ, которая может принадлежать мостиковым атомам серы в остаточном диксантогене или продуктам деградации ксантогена. Отметим также, что ширина линий серы у ксантогената меди больше, чем у ксантогената свинца.

Наибольшее отличие наблюдается в спектрах углерода. Спектр  $ds$  ксантогената свинца похож на спектр ксантогената калия и содержит линии алифатического углерода при 285,0 эВ и полосы около 286,5 эВ ( $-CH_2-O-$ ) и около 287,4 эВ ( $-C(S)S-$ ), соотношение интенсивностей которых 4,6:1,3:1,0 близко к ожидаемым 5:1:1 для *n*-бутилксантогената. Как было отмечено [14, 24, 25], связывание группы  $-C(S)S-$  с ионом  $Pb^{2+}$  практически не влияет на энергии связи углерода и серы соответствующей группы. Однако в спектрах  $C\ 1s$  ксантогената меди интенсивность линии 286,5 эВ, приписываемой группе  $-CH_2-O-$ , в несколько раз выше, чем линия группы  $-C(S)S-$ , которая к тому же смещена к большей энергии связи (288 эВ). Очевидно, локальный положительный заряд основной части (~75%) атомов углерода, связанных с серой, уменьшается и становится близким к таковому на углероде, связанному с атомом кислорода. После промывки ацетоном для удаления диксантогена происходит относительное уменьшение обоих сигналов и некоторое уменьшение энергии связи линии углерода, связанного с серой. В принципе, это можно объяснить загрязнением образца углеводородами при обработке органическим растворителем, но более вероятным кажется изменение и разупорядочение структуры ксантогената. Заметим, что длительное, около полугода, хранение ксантогената меди на воздухе подобных изменений не вызвало, хотя диксантоген при этом улетучился практически полностью. Линия  $O\ 1s$  с энергией связи 533,3 эВ отвечает кислороду в ксантогенате [12–14] и, видимо, некоторому вкладу остаточной воды. В спектре ксантогената меди наблюдается также полоса 532,2 эВ (около 20% общей интенсивности), отнесение которой неоднозначно; иногда ее приписывают примесям [25]. С другой стороны, можно ожидать, что смещение электронной плотности, наблюдаемое в спектрах углерода, должно сказаться и на спектрах кислорода. Таким образом, в отличие от ксантогената свинца, где преобладает связь металл–сера ионного типа, в композите ксантогената меди(II)–диксантоген имеет место сильное специфическое взаимодействие  $Cu-S$ . По-видимому, на три из четырех атомов углерода  $C^*$ , связанных с серой, это сопровождается снижением локального положительного заряда, а в одной из групп  $-C-O-C^*(S)S-$  положительный заряд, напротив, растет и на соседнем атоме кислорода уменьшается.

Т а б л и ц а 1

Атомные концентрации элементов по данным РФЭС, %

Образец	Me	S	O	C
$PbX_2$	6,5	24,1	9,5	59,9
$CuX+X_2$	8,5	17,0	14,8	59,6
$CuX$	8,3	19,0	10,9	61,8

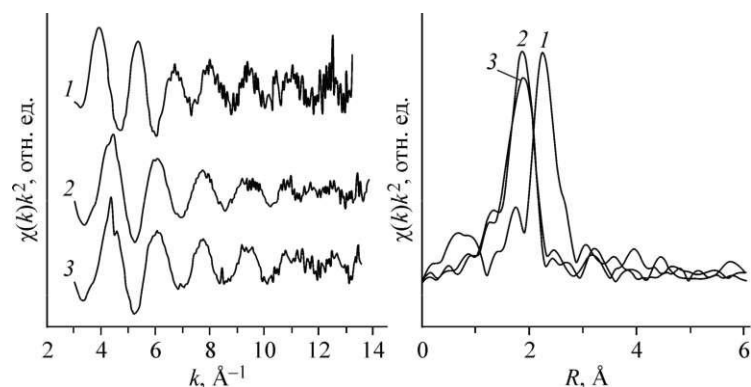


Рис. 2. Экспериментальный EXAFS спектр  $\chi(k)k^2$  и соответствующие модули Фурье преобразования (без учета фазового сдвига) для ксантогената свинца (1), смеси ксантогената меди с диксантогеном (2) и после удаления диксантогена (3)

**EXAFS.** Результаты изучения ксантогенатов методом EXAFS приведены на рис. 2 и в табл. 2. Для соединения свинца получено координационное число (КЧ) 3,7, близкое к стехиометрическому, и средняя длина связи Pb—S 2,79 Å; более короткие связи Pb—O отсутствуют. Отметим также достаточно высокое значение фактора Дебая—Валлера. По данным рентгеноструктурного анализа моноклинного кристаллического *n*-бутилксантогената свинца [18], длины связей атома свинца и серы одной из молекул ксантогената составляют 2,82 и 2,77 Å, а для другой молекулы — 2,76 и 3,03 Å, т.е. средняя длина связи (2,85 Å) в кристалле несколько больше, а координация одного из атомов серы в пирамидальном окружении Pb заметно отличается. В работе [19] с помощью EXAFS были изучены растворы этилксантогената свинца в ацетоне и найдено расстояние Pb—S, равное 2,73 Å, однако число связей получено равно двум. Из данного сравнения можно сделать вывод, что полученный нами ксантогенат свинца находится в промежуточном, сильно разупорядоченном, или "квазизидком" состоянии.

Для образца ксантогената меди, осажденного в смеси с диксантогеном, получено координационное число 2,9, а среднее расстояние Cu—S составило 2,29 Å. Последнее находится в диапазоне, характерном для связей Cu—S в соединениях меди(1) с координационным числом 3 или 4, например, для алкилдитиофосфатов (2,28 Å) [32] и сульфидов меди (2,30—2,32 Å) [33]. После удаления диксантогена из композита длина связи остается прежней, однако КЧ повышается с 2,9 до 3,3. Ранее предположение о координационных числах меди 3 и 4 было сделано на основании спектров XANES CuK-края, измеренных в режиме полного фототока электронов и выхода флуоресценции соответственно в сверхвысоком вакууме, т.е. после улетучивания диксантогена; результаты XANES и просвечивающей электронной микроскопии показали также неоднородность структуры композитных частиц [22]. Таким образом, КЧ равно трем в присутствии диксантогена и приближается к четырем после его удаления.

*Результаты моделирования экспериментальных EXAFS спектров*

Образец	N(S)	R(S)	2a <sup>2</sup>	E <sub>f</sub>	fit
PbX <sub>2</sub>	3,7	2,79	0,022	-1,4	6,7
CuX+X <sub>2</sub>	2,9	2,29	0,013	-6,7	6,4
CuX	3,3	2,29	0,017	-7,5	4,4

Примечание. N — координационное число, R — межатомное расстояние, a<sup>2</sup> — фактор Дебая—Валлера.

**ЯМР.** На рис. 3 приведены твердотельные спектры ЯМР ксантогенатов свинца и меди, а также ксантогенатов калия. Спектры <sup>1</sup>H кристаллического *n*-бутилксантогената калия имеют сложную структуру и содержат четыре типа атомов водорода [34], причем центральный острый пик, по-видимому, соответствует подвижной концевой группе —CH<sub>3</sub>. Спектр <sup>1</sup>H ксантогената меди в смеси с диксантогеном состоит из интенсивной узкой линии (70%) и сильно уширенной линии (30%), которая хорошо различима в измененном масштабе на врезке. Широкая линия соответствует протонам в твердой матрице соли, в то время как узкая — подвижной фазе диксантогена. После

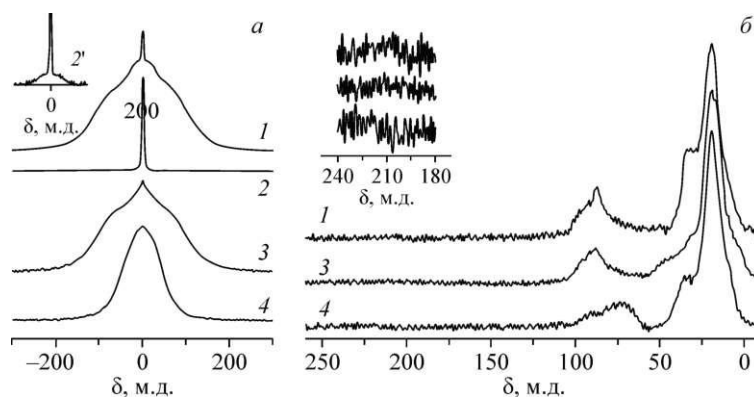


Рис. 3. Твердотельные ЯМР спектры  $^1\text{H}$  (а) и  $^{13}\text{C}$  (б) для н-бутилксантогената калия (1), ксантогенат меди с диксантогеном (2) и после его удаления (3), и ксантогената свинца (4)

удаления диксантогена широкая компонента становится наиболее интенсивной, а линия, соответствующая протонам  $\text{CH}_3$ -группы, заметно уширяется, что может соответствовать конформационно-заторможенному состоянию в положении  $\text{CH}_3$ -групп, которое наблюдается в кристаллическом образце [18].  $^1\text{H}$  ЯМР спектр для ксантогената свинца значительно более узкий и однородный, что предполагает высокую подвижность протонсодержащих групп в соединении.

Жидкостные  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры н-бутилксантогената калия имеют пять линий, расположенных на 14,3, 20,2, 32,0, 71,8 и 233,5 м.д. для  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}$  и  $-\text{C}(\text{S})\text{S}^-$  соответственно [23]. В твердотельных ЯМР спектрах ксантогената калия и синтезированных ксантогенатов Rb и Cu проявляются широкие полосы сложной формы (см. рис. 3, б), и практически полностью исчезает полоса характерная для группы  $-\text{C}(\text{S})\text{S}^-$  (на врезке). Дело в том, что группа  $-\text{C}(\text{S})\text{S}^-$  не имеет собственных протонов и лишь в сольватированном состоянии происходит обменное взаимодействие с атомами водорода, что проявляется в виде сигнала [16]. Спектры

$^{13}\text{C}$  для смеси ксантогената меди и диксантогена не удалось записать ввиду высокой концентрации примесей парамагнитной природы (радикалы, ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ), см. данные ЭПР. Спектр ксантогената меди после удаления диксантогена похож на спектр исходного ксантогената калия, лишь в области  $-\text{CH}_2$ -групп (32 м.д.) наблюдается некоторое уширение, связанное с увеличением анизотропии тензора химического экранирования, что можно связать с меньшей подвижностью групп по сравнению с исходной солью. В спектре ксантогената свинца в области  $-\text{CH}_2$ - и  $-\text{CH}_2\text{O}$ -групп наблюдается значительное уширение и смещение, указывая на высокую разупорядоченность продукта [29].

Записать твердотельные спектры  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  не удалось, по-видимому, из-за сильного квадрупольного уширения линий ЯМР как следствие низкосимметричной координации меди в молекуле соединения, так и сильного разупорядочения структуры. Последний фактор, видимо, не позволил записать и спектры  $^{213}\text{Pb}$  в ксантогенате свинца.

**ЭПР.** В целом, в соединениях с серой медь почти всегда находится в степени окисления 1+, хотя, например, в работах [35, 36] ксантогенаты меди(II) были стабилизированы в матрице ксантогенатов никеля(II) и тали (I). В полученных нами образцах с помощью ЭПР удается зафиксировать присутствие соединений меди(II) и других парамагнитных центров (рис. 4). В спектрах ЭПР продукта, содержащего ксантогенат меди и диксантоген, наблюдается сигнал с  $g_0 = 2,100$ , который можно отнести к  $\text{Cu}(\text{II})$  в окру-

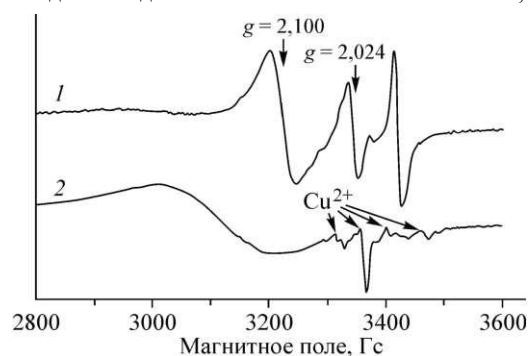


Рис. 4. ЭПР спектры смеси ксантогената меди с диксантогеном (1) и после его удаления ацетоном (2)

жении анионов серы. Наблюдаемое значение  $g$ -фактора можно объяснить ковалентными связями  $Cu-S$ , возможно, в искаженной плоскоквадратной координации комплекса [35–37], а изотропный характер — динамическими процессами в ближайшем окружении меди, обусловленными квазижидкостным состоянием среды, в котором находятся комплексы меди, или эффектами типа Яна—Теллера. Кроме того, наблюдаются слабо анизотропные и относительно узкие переходы от парамагнитных центров с  $g_{\parallel} = 2,024$  и  $g_{\perp} = 1,971$ ,  $g_z = 1,980$ , типичные для серосодержащих радикалов дырочной и электронной природы соответственно [38], которые возникают в ходе восстановления меди(II). Появление данных радикалов связано с особенностями процессов формирования продуктов реакции.

После обработки образца ацетоном исчезают неструктурированный сигнал  $Cu(II)$  при  $g_0 = 2,100$  и сигналы от серосодержащих радикалов, и наблюдаются новые переходы, интенсивность и положение которых совпадают с характерными для искаженного плоскоквадратного комплекса меди(II) с ксантогенатом [35, 36]. Однако концентрации всех обнаруженных парамагнитных центров невелики и их роль в строении и свойствах материала ограничена; в частности, переходы, вызывающие уширение линий ЯМР меди, происходят, скорее, между трех- и четырехкоординированными атомами  $Cu(I)$ , чем между  $Cu(I)$  и  $Cu(II)$ .

Сопоставление данных РФЭС, EXAFS и ЯМР позволяет сделать некоторые заключения об особенностях структуры нерастворимых продуктов прямого взаимодействия ксантогенат-ионов и ионов свинца и меди в водных растворах. Характер химической связи в ксантогенате свинца  $PbX_2$  близок к ионному, причем, в отличие от монокристаллического состояния, судя по данным РФЭС и EXAFS, все четыре связи  $Pb-S$  и, следовательно, четыре атома серы практически эквивалентны. Причина состоит, по-видимому, в разупорядочении и искажении структуры, что проявляется в высоком значении фактора Дебая—Валлера и твердотельных спектрах ЯМР, которые указывают на высокую разупорядоченность структуры соединения. В то же время мы не наблюдали никаких признаков образования гидроксоксантогенатов свинца или значительных отклонений от стехиометрии, в том числе при изменении соотношения реагентов в сторону избытка свинца или ксантогената.

Ксантогенат меди  $CuX$  характеризуется значительной долей ковалентного взаимодействия  $Cu-S$ , что приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле бутилксантогена, наиболее наглядно проявляющемуся в фотоэлектронных спектрах  $Cl_{1s}$ . По-видимому, меньшая длина связи  $Cu-S$  обеспечивает большую жесткость структуры, чем у ксантогената свинца, несмотря на меньшее координационное число даже в композите, содержащем диксантоген. Обработка ацетоном для удаления диксантогена увеличивает координационное число меди и повышает жесткость структуры. По-видимому, определенную роль играет частичное растворение и перекристаллизация  $CuX$  в ацетоне, так как испарение диксантогена в воздухе или в вакууме модифицирует ксантогенат меньше. Тем не менее, во всех системах и особенно в композиции с диксантогеном ("раствор в диксантогене"), ксантогенат меди разупорядочен, характеризуется значительной подвижностью ионов меди и других структурных элементов. Эти эффекты могут определяющим образом влиять на реакционную способность ксантогенатов, включая взаимодействия на поверхности минералов в процессе флотации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При прямом взаимодействии водных растворов меди(II) и свинца(II) с *n*-бутилксантогенатов калия образуются ксантогенат свинца(II) состава  $PbX_2$  и ксантогенат меди(I)  $CuX$  в смеси с диксантогеном. В ксантогенате свинца характер четырех связей  $Pb-S$  близок к ионному, связи практически одинаковы, в отличие от кристаллического ксантогената, по-видимому, за счет разупорядочения и подвижности ионов  $Pb$  и других структурных элементов. В ксантогенате меди длина связей  $Cu(I)-S$  меньше, а координационное число меди равно трем в композите с диксантогеном и растет после его удаления. Фотоэлектронные спектры углерода и кислорода указывают на значительное перераспределение по сравнению с ксантогенатом калия и  $PbX_2$  электронной плотности в  $\sim 75\%$  группе  $-C-O-C(S)S^-$  в  $CuX$ . Характер  $^1H$  и  $^{13}C$  спектров твердотельной ЯМР, а также уширение линий металлов фактически не позволяющее их изме-

речь, предполагают разупорядочение структур ксантогенатов, наибольшее для  $PbX_2$  и относительно меньшее для  $CuX_2$ , особенно после обработки ацетоном и удаления диксантогена. ЭПР обнаруживает радикалы серы и  $Cu^{2+}$ , но их количества незначительны и снижаются после промывки ацетоном.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 14-17-00280.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schreiber M.M., Shasha B.S., Ross M.A., Orwick P.L., Edgecomb D.W. // *Weed Sci.* - 1978. - **26**, N 6. - P. 679.
2. Wang Y.G., Li J.S., Ren T.H. // *Chin. Sci. Bull.* - 2008. - **53**, N 7. - P. 992.
3. Palaty S., Joseph R. // *Plast. Rubber Compos.* - 2001. - **30**, N 6. - P. 270.
4. Destarac M., Brochon C., Catala J.M., Wilczewska A., Zard S.Z. // *Macromol. Chem. Phys.* - 2002. - **203**. - P. 2281.
5. Amtmann E. // *Drugs Exp. Clin. Res.* - 1996. - **22**, N 6. - P. 287.
6. Lauderback C.M., Drake J., Zhou D., Hackett J.M., Castegna A., Kanski J., Tsoras M., Varadarajan S., Butterfield D.A. // *Free Radical Research.* - 2003. - **37**, N 4. - P. 355.
7. Rathore H.S., Varshney G., Mojumdar S.C., Saleh M.T. // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2007. - **90**, N 3. - P. 681.
8. Leventis H.C., King S.P., Sudlow A., Hill M.S., Molloy K.C., Haque S.A. // *Nano Lett.* - 2010. - **10**, N 4. - P. 1253.
9. Rath T., Padeste C., Vockenhuber M., Fradler C., Edler M., Reichmann A., Letofsky-Papst I., Hofer F., Ekinci Y., Griesser T. // *J. Mater. Chem. A.* - 2013. - **1**. - P. 11135.
10. Yang X. *Semiconducting Polymer Composites: Principles, Morphologies, Properties and Applications* (Eds) - Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
11. Технология обогащения полезных ископаемых / В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина - М.: Руда и Металлы, 2007.
12. Shchukarev A.V., Kravets I.M., Buckley A.N., Woods R. // *Int. J. Miner. Process.* - 1994. - **41**. - P. 99.
13. Mikhlin Y., Karacharov A., Tomashevich Y., Shchukarev A. // *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.* - 2016. - **206**. - P. 65.
14. Mikhlin Y., Karacharov A., Tomashevich Y., Shchukarev A. // *Vacuum.* - 2016. - **125**. - P. 98.
15. Kartio I., Laajalehto K., Suoninen E. // *Colloids Surf. A.* - 1999. - **154**. - P. 97.
16. Woods R., Hope G.A. // *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* - 1998. - **137**. - P. 319.
17. Casey A.T., Vecchio A.M. // *J. Coord. Chem.* - 1988. - **16**. - P. 375.
18. Hagihara H., Watanabe Y. // *Acta Crystallogr.* - 1968. - **24**. - P. 960.
19. Valli M., Persson P., Persson I. // *Acta Chem. Scand.* - 1994. - **48**. - P. 810.
20. England K.E.R., Patrick R.A.D., Charnock J.M., Mosselmans J.F.W. // *Int. J. Miner. Process.* - 1999. - **57**. - P. 59.
21. Buckley A.N., Goh S.W., Lamb R.N., Woods R. // *Int. J. Miner. Process.* - 2003. - **72**. - P. 163.
22. Mikhlin Y., Vorobyev S., Saikova S., Tomashevich Y., Fetisova O., Kozlova S., Zharkov S. // *New J. Chem.* - 2016. - **40**. - P. 3059.
23. Karacharov A.A., Likhatskii M.N., Mikhlin Y.L. // *J. Min. Sci.* - 2016. - **52**, N 1. - P. 184.
24. Laajalehto K., Nowak P., Suoninen E. // *Int. J. Miner. Process.* - 1993. - **37**. - P. 123.
25. Shchukarev A.V., Kravets I.M., Buckley A.N., Woods R. // *Int. J. Miner. Process.* - 1994. - **41**. - P. 99.
26. Pritzker M.D., Yoon R.H. // *Int. J. Miner. Process.* - 1984. - **12**. - P. 95.
27. Klementev K.V. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2001. - **34**. - P. 209.
28. Binsted N., Campbell J.W., Gurman S.J., Stephenson P.C. // SERC Daresbury Lab. Rep., 1991.
29. Earl W.L. // *J. Magn. Reson.* - 1982. - **48**. - P. 35.
30. Sheikh N. The chemical stability of heavy metal xanthates. Ph. D. thesis. - Vancouver: The University of British Columbia, 1972.
31. Pillai K.C., Young V.Y., Bockris J.O. // *Appl. Surf. Sci.* - 1983. - **16**. - P. 322.
32. Rusanova D., Christensen K.E., Persson I., Pike K.J., Antzutkin O.N., Zou X., Dupree R., Forsling W. // *J. Coord. Chem.* - 2007. - **60**, N 5. - P. 517.
33. Patrick R.A.D., Mosselmans J.F.W., Charnock J.M., England K.E.R., Helz G.R., Garner C.D., Vaughan D.J. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 1997. - **61**, N 10. - P. 2023.
34. Mohamed A.A., Kani I., Ramirez A.O., Fackler J.P. // *Inorg. Chem.* - 2004. - **43**. - P. 3833.
35. Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Antzutkin O.N., Forsling W. // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2005. - **31**, N 1. - P. 45.
36. Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Antzutkin O.N., Forsling W. // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2004. - **30**, N 7. - P. 480.
37. Plyusnin V.F., Kolomeets A.V., Grivin V.P., Larionov S.V., Lemmetyinen H. // *J. Phys. Chem.* - 2011. - **115**. - P. 1763.
38. Эткинск П.У., Саймоне М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов / ред. М.Е. Дяткина. - М.: Мир, 1970.