

УДК 544.022

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КСАНТОГЕНАТОВ
МЕДИ И СВИНЦА****С.А. Воробьев¹, С.В. Сайкова², С.Б. Эренбург³, С.В. Трубина³, Ю.Н. Иванов⁴,
Н.Г. Максимов¹, Ю.Л. Михлин¹**¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: yekspatz@ya.ru

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия⁴Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

Статья поступила 23 ноября 2016 г.

С доработки — 30 января 2017 г.

Методами РФЭС, рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS), твердотельного ЯМР и ЭПР изучены нерастворимые продукты, образующиеся при взаимодействии водных растворов нитрата свинца(II) и сульфата меди(II) с *n*-бутилксантогенатом калия (КХ). Спектры РФЭС ксантогенатов свинца состава PbX₂, 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 мас.%), длина связей Cu(I)—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 ¹H и ¹³C спектры ЯМР, а также фактическое отсутствие линий металлов в условиях измерений показывают значительное разупорядочение структуры ксантогенатов, большее для PbX₂ и наименьшее в CuX после удаления диксантогена. ЭПР обнаруживает в CuX серосодержащие радикалы и Cu²⁺, 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.

DOI: 10.15372/JSC20170611

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

Соли ксантогеновой кислоты ROC(S)S⁻, где R — углеводородный радикал (далее X⁻), 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(I) 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 PbS, основного ксантогената свинца PbOHX, "молекулярного" ксантогената свинца и диксантогена [12, 24, 25].

Целью данной работы было сравнительное изучение структурных свойств *n*-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(I), что может иметь важное значение, в частности, для флотационных процессов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали сульфат меди и нитрат свинца квалификации ХЧ, *n*-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(I) и свинца(II) при комнатной температуре смешивали равные объемы водных растворов CuSO₄ или Pb(NO₃)₂ (20 мМ) и ксантогената калия (40 мМ). Полученные гидрозоли 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 ~15 мас.% 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 10⁻⁹ мбар. Для возбуждения спектра использовали монохроматизированное излучение AlK_α (1486,6 эВ) рентгеновской трубки. В качестве внутреннего стандарта для учета электростатической подзарядки использовали линию C1s 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.

Рентгеновские спектры поглощения CuK и PbL_3 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 $\text{Si}(111)$ 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 EXCURVE 98 [28] для Фурье-фильтрованных экспериментальных данных ($\Delta R = 1,5\text{—}3,2 \text{ \AA}$). 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 \AA^{-1} . Ввиду отсутствия реперного соединения в расчетах фактор амплитудного подавления S_0^2 принимали равным 1,0. Моделирование спектров проводили в приближении однократного рассеяния для первой координационной сферы.

^1H и ^{13}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 ^1H записаны методом Фурье спектроскопии, длительность 90° импульса была около 4 мкс. Спектры ^{13}C записаны методом кросс-поляризации с развязкой по протонам. В качестве внешнего стандарта для ^{13}C спектров использовали линию кристаллического адамантана с δ 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 *n*-бутилксантогената свинца лишь незначительно отклоняется от стехиометри-

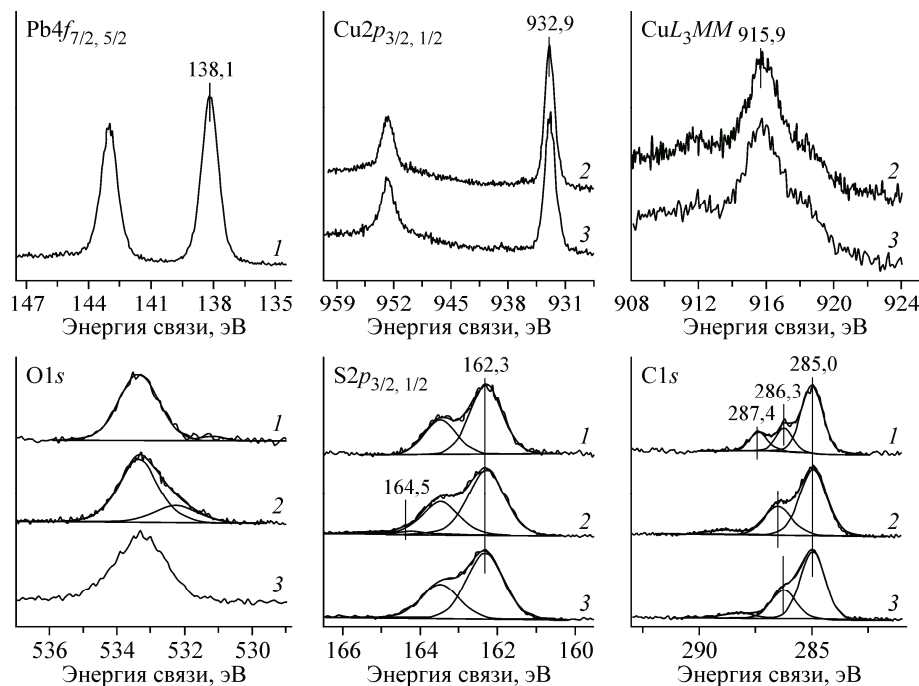


Рис. 1. РФЭС *n*-бутилксантогената свинца (спектр 1), смесь ксантогената меди с диксантогеном (спектр 2) и после его удаления (спектр 3)

Т а б л и ц а 1
Атомные концентрации элементов
по данным РФЭС, %

Образец	М	S	О	С
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

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 PbX₂ 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 Pb4*f* хорошо описывается одной компонентой с энергией связи максимума Pb4*f*_{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 Cu2*p*_{3/2} при 932,9 эВ, отсутствие сателлитов "встряски" при 944—948 эВ и положение максимума оже-спектра CuL₃MM при 916 эВ подтверждает, что медь находится в состоянии Cu(I), а количество Cu(II) ниже предела обнаружения метода.

Полоса S2*p* для ксантогената свинца может быть разложена с помощью основной компоненты S2*p*_{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 ксантогената. Отметим также, что ширина линий серы у ксантогената меди больше, чем у ксантогената свинца.

Наибольшее отличие наблюдается в спектрах углерода. Спектр C1*s* ксантогената свинца похож на спектр ксантогената калия и содержит линии алифатического углерода при 285,0 эВ и полосы около 286,5 эВ (—CH₂—O—) и около 287,4 эВ (—C(S)S[−]), соотношения 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 Pb²⁺ практически не влияет на энергии связи углерода и серы соответствующей группы. Однако в спектрах C1*s* ксантогената меди интенсивность линии 286,5 эВ, приписываемой группе —CH₂—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 O1*s* 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(I)—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.

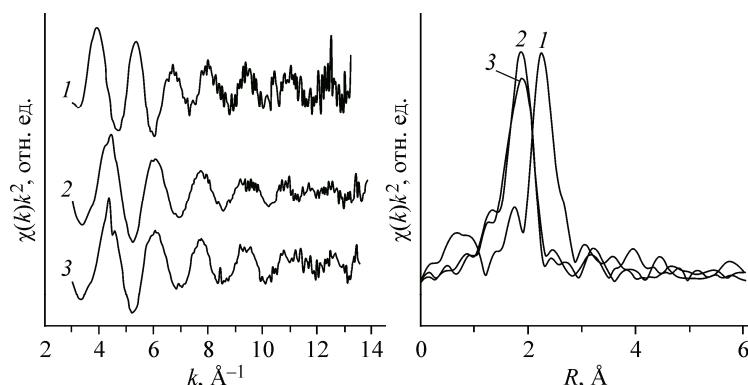


Рис. 2. Экспериментальные EXAFS спектры $\chi(k)k^2$ и соответствующие модули Фурье преобразования (без учета фазового сдвига) для ксантогената свинца (1), смеси ксантогената меди с диксантогеном (2) и после удаления диксантогена (3)

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 равно двум. Из данного сравнения можно предположить, что полученный нами ксантогенат свинца находится в промежуточном, сильно разупорядоченном, или "квазижидком", 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(I) 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 улечивания 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.

ЯМР. На рис. 3 приведены твердотельные спектры ЯМР ксантогенатов свинца и меди, а также ксантогенатов калия. Спектры ^1H кристаллического *n*-бутилксантогената калия имеют сложную структуру и содержат четыре типа атомов водорода [34], причем центральный острый пик, по-видимому, соответствует подвижной концевой группе —CH₃. Спектр ^1H 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.

Т а б л и ц а 2

Результаты моделирования экспериментальных EXAFS спектров

Образец	$N(S)$	$R(S)$	$2\sigma^2$	E_f	fit
PbX ₂	3,7	2,79	0,022	-1,4	6,7
CuX+X ₂	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, σ^2 — фактор Дебая—Валлера.

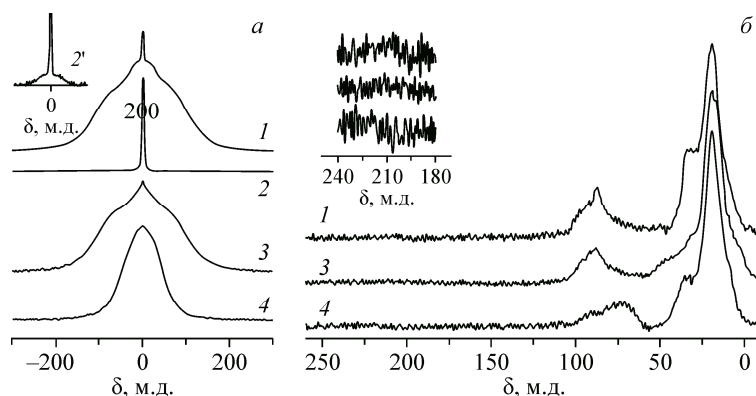


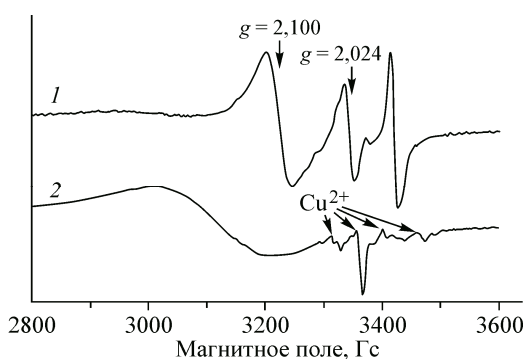
Рис. 3. Твердотельные ЯМР спектры ^1H (а) и ^{13}C (б) для *n*-бутилксантогената калия (1), ксантогенат меди с диксантогеном (2) и после его удаления (3), и ксантогената свинца (4)

После удаления диксантогена широкая компонента становится наиболее интенсивной, а линия, соответствующая протонам CH_3 -группы, заметно уширяется, что может соответствовать конформационно-заторможенному состоянию в положении CH_3 -групп, которое наблюдается в кристаллическом образце [18]. ^1H ЯМР спектр для ксантогената свинца значительно более узкий и однородный, что предполагает высокую подвижность протонсодержащих групп в соединении.

Жидкостные ^{13}C ЯМР спектры *n*-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 Рb 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}C для смеси ксантогената меди и диксантогена не удалось записать ввиду высокой концентрации примесей парамагнитной природы (радикалы, ионы 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}Cu и ^{65}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 ^{207}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 таллия(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

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

к Cu(II) в окружении 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 квазижидким 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 $g_0 = 2,024$ и $g_{\parallel} = 1,971$, $g_{\perp} = 1,980$, 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 $C1s$. 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 -бутилксантогенатом 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 $\sim 75\%$ группы $-C-O-C(S)S^-$ 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 , 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., Edgcomb 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 Rad. Res.* – 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., Саймонс М. *Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов* / ред. М.Е. Дяткина. – М.: Мир, 1970.