

## HİDROKİMYƏVİ METODLA MIS(I) TETRATIOARSENATIN ALINMASI VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

Q.M. HÜSEYNOV<sup>1</sup>, A.B. RZAYEVA<sup>2</sup>

*Naxçıvan Dövlət Unversiteti<sup>1</sup>, Təbii Ehtiyatlar İnstitutu<sup>2</sup>*

*AZ 7000, Naxçıvan ş. H.Əliyev pr. 35*

*E-mail: huseynli72@list.ru*

Məqalədə mis(I) xlorid, natrium arsenat və natrium sulfid məhlulları əsasında mis(I) tetratioarsenatın alınması şəraitinə və fiziki-kimyəvi analizinə aid tədqiqat nəticələri verilmişdir. Differensial-termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), skanedic elektron mikroskopik (SEM) və infraqırmızı spektrofotometrik (İQS) analiz metodları vasitəsi ilə birləşmənin fərdiliyi təsdiq edilmiş və mikromorfologiyası öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hidrokimyəvi metodla alınan mis(I) tetratioarsenatın tərkibi  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kimidir. 553 K-ə kimi qızdırıldıqda kristallaşma suyunu itirir.  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin aşağıtemperaturlu modifikasiyası ortorombik, yuxarıtemperaturlu modifikasiyası isə tetraqonal sinqoniyada kristallaşır. DTA nəticələrinə əsasən bu birləşmənin polmorf çevrilmə və ərimə temperaturları müvafiq olaraq 545,8 K və 943,4 K-dir. Nanoölçülü  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin optik xassələri tədqiq edilmiş və udma əyrisinə əsasən qadağan olunmuş zonasının eni təyin edilmişdir.

**Açar sözlər:** hidrokimyəvi metod, çöküntü, mis(I) tetratioarsenat, difraktoqram, termoqram, mikroşəkil, termiki effekt, qadağan olunmuş zona.

Arsenin ikili və üçlü halkogenidləri yarımqeçirici xassələrə malikdirlər. Bu birləşmələr perspektivli materiallar kimi radio-elektron sənayesində geniş tətbiq olunur və ya tətbiq üçün əhəmiyyətli sayılır. d-metallarının arsenlə (V) əmələ gətirdiyi tetratioarsenatlarda fotoelektrik və termoelektrik xassələr müşahidə olunduğu üçün onlar da perspektivli funksional materiallar hesab edilir [1, 3].

Ədəbiyyatda d-metallarının arsenlə (V) əmələ gətirdiyi tetraoksoarsenatların alınması şəraitini haqqında çoxlu məlumatlara rast gəlmək olur. Keçən əsrdə bu sahədə geniş tədqiqatlar aparılmış və tetraoksoarsenatların əsas sintez metodları müəyyən edilmişdir. d-metallarının tetraoksoarsenatları hidrokimyəvi, hidrotermal və bərkfazlı metodlarla sintez edilmişdir [2, 4, 5]. Lakin bu birləşmələrin fərdi şəkildə alınması elementar komponentlərdən birbaşa sintez metodu ilə həyata keçirilmişdir [1].

Müasir dövrdə hidrokimyəvi metodla d-metallarının bir sıra ikili və üçlü halkogenidlərinin sintezi daha çox maraq kəsb edir. Belə ki, hidrokimyəvi metodda şərait düzgün seçildikdə kimyəvi təmiz maddələr almaq olur. Hidrokimyəvi metodla tetraoksoarsenatları və tetratioarsenatları almaq üçün suda həll olan müvafiq duz məhlullarından istifadə edilir. Mühitin pH-dan asılı olaraq tetraoksoarsenatlar və tetratioarsenatların alınma reaksiyaları adi şəraitdə baş verir [5].

Bizim tədqiqat işində məqsəd hidrokimyəvi metodla mis(I) tetratioarsenatın ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) alınma şəraitini və bəzi fiziki-kimyəvi xassələrini tədqiq etmək olmuşdur.

Məqalədə  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin hidrokimyəvi metodla alınmasına, xarakterik fiziki və kimyəvi xassələrinin tədqiqatına aid nəticələr verilmişdir.

### Təcrübi hissə və nəticələrin müzakirəsi

Mis(I) tetratioarsenatın alınmasında ilkin komponent kimi natrium tetraoksoarsenat ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), mis(I) xlorid ( $\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$ ) və natrium sulfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ )

məhlullarından istifadə edilmişdir. Komponentlərin  $\text{Na}_3\text{AsO}_4/\text{CuCl} \cdot \text{HCl}=3:1$  mol nisbətində qarışdırılmış məhlulun pH-ı 2-3 aralığında olur. Sulfidləşdirici reagent kimi istifadə edilən  $\text{Na}_2\text{S}$  məhlulunu nəzəri hesablanmış miqdardan 5-10% artıq əlavə etdikdə mühitin pH-ı 7-ə kimi qalxır. Bu zaman qonur-qara rəngli çöküntü əmələ gəlir. Baş verən reaksiya tənliyini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar:



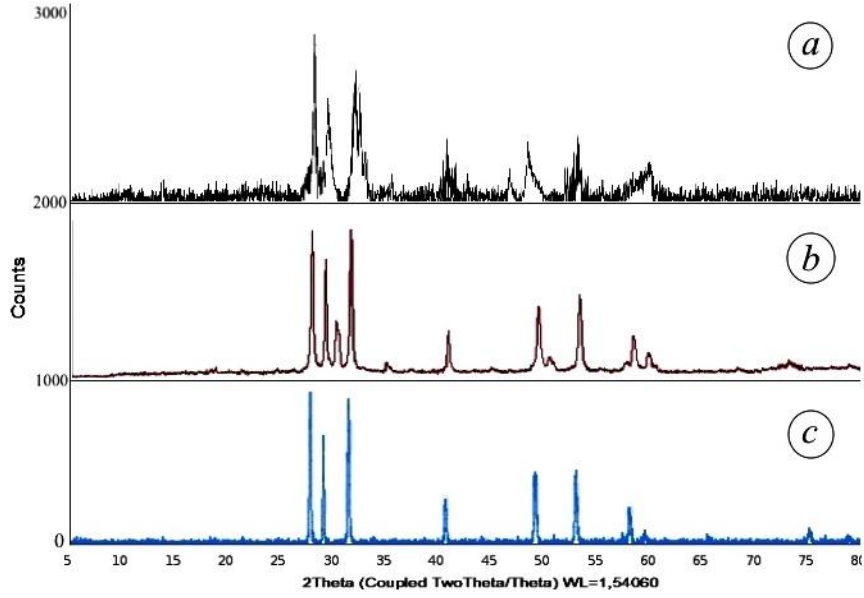
Reaksiya qarışığı avtoklava (100 ml) yerləşdirilmiş və mikrodağalı sobada 423 K temperaturda 12 saat müddətində termiki emal edilmişdir. Çöküntü süzüləndən, yuyulduqdan və qurudulduqdan sonra vakuumlaşdırılmış kvarts ampullarda 673 və 873 K temperaturlarda 2 saat müddətində termiki emal edilmişdir.

$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin fərdiliyi rentgenfaza (RFA) (2D PHASER "Bruker",  $\text{CuK}\alpha$ , 2θ, 20-80 dər.) və differensial-termiki (DTA) (dervatoqraf NETZSCH STA 449F3) metodları vasitəsilə təsdiq edilmişdir.  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin difraktoqramındakı intensivlik maksimumlarının qiymətləri digər işlərin [1, 3, 5] nəticələri ilə yaxşı uyğun gəlmişdir. RFA nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin aşağıtemperaturlu modifikasiyası ortorombik (F.qr.:  $Pmn2_1$ ,  $a=0,7427$  nm,  $b=0,6453$  nm,  $c=0,6155$  nm və  $Z=2$ ;  $d=4,38$  q/sm<sup>3</sup>), yüksəktemperaturlu modifikasiyası isə tetraqonal (F.qr.:  $I42m$ ,  $a=0,5288$  nm,  $b=1,0455$  nm;  $d=4,47$  q/sm<sup>3</sup>) quruluşda kristallaşır.

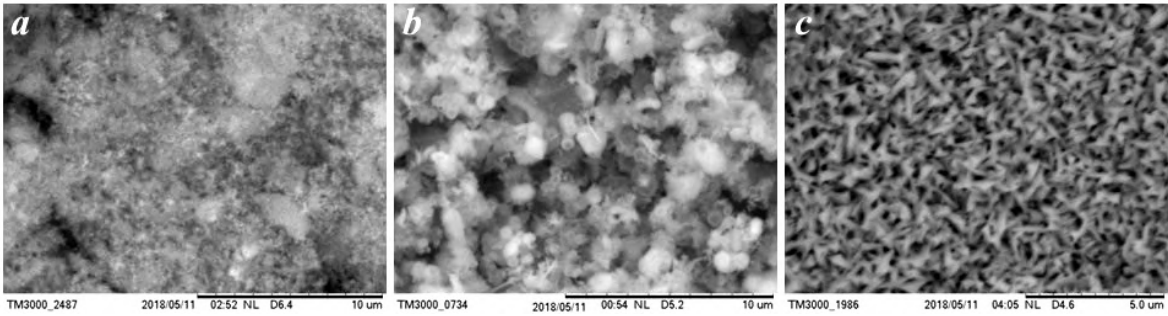
Məhluldan alınmış  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin tərkibində (şəkil 1, a) müəyyən miqdar kükürd müşahidə olunur. Bunu onunla izah etmək olar ki,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  və  $\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$  məhlullarını qarışdırdıqda mühit turşu olur. Belə şəraitdə məhlula  $\text{Na}_2\text{S}$  əlavə etdikdə müəyyən qədər sərbəst kükürd ayrılır ki, bu da birləşmənin tərkibində qalır.

$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin mikromorfolojiyası HİTACHI TM3000 markalı mikroskopda tədqiq edilmişdir. SEM şəkillərindən görüldüyü kimi, 423 K-də məhluldan alınmış  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsi pambıqvari formadadır (şəkil 1, *a*). Birləşməni vakuumlaşdırılmış

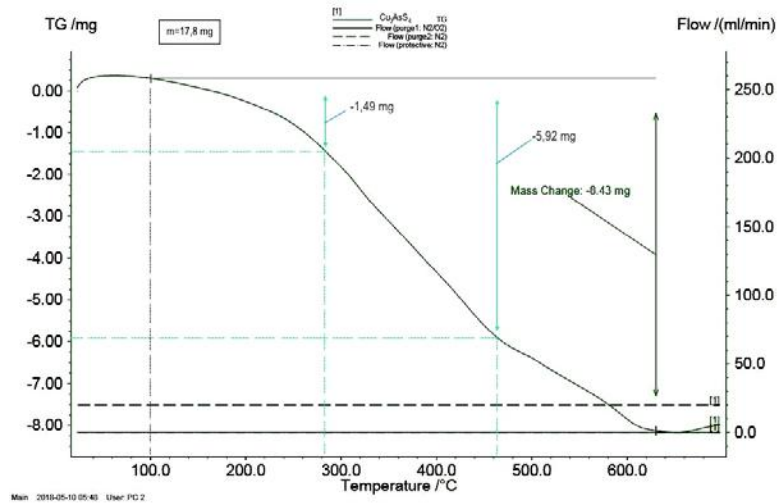
( $\sim 10^{-2}$  Pa) kvars ampulda 673 K temperaturda 2 saat müddətində termiki emal etdikdə nanohissəciklərin bitişməsi nəticəsində iri aqreqlər əmələ gəlir (şəkil 1, *b*). 873 K-də isə yüksək adgeziyalı nanokristallar formalaşır (şəkil 1, *c*).



Şəkil 1.  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin difraktoqramı: *a*) 423 K (məhluldan alınmış), *b*) 673 K və *c*) 873 K.



Şəkil 2.  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin mikromorfolojiyası: *a*) 423 K (məhluldan alınmış), *b*) 673 K və *c*) 873 K-də termiki emal edilmiş.

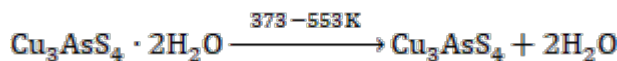


Şəkil 3.  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin termoqramı.

$Cu_3AsS_4$  birləşməsinin DTA əyrisində 545,8 K və 943,4 K temperaturlarda iki endotermik effekt müşahidə edilmişdir. Bu effektlər müfəviq olaraq birləşmənin polimorf çevrilmə və ərimə temperaturlarına uyğundur. Məhluldan çökdürülmüş  $Cu_3AsS_4$  birləşməsinin DTA əyrisində 386 K-də daha bir zəif endotermik effekt müşahidə olunur ki, bu da sərbəst kükürdün əriməsinə aiddir.

$Cu_3AsS_4$  birləşməsinin stexiometrik tərkibini dəqiqləşdirmək üçün alınmış çöküntünün termoqrammetrik (TQ) analizi aparılmışdır (şək. 3).

Termoqramdan görüldüyü kimi, 17,8 mq nümunədə 373-553 K (100-280°C) temperatur aralığında kütlə itkisi 1,49 mq (8,37%) olur. Bu miqdar birləşmənin tərkibindəki kristallaşma suyunun çıxmasına uyğundur. Müəyyən edilmişdir ki, birləşmənin tərkibində 2 mol kristallaşma suyu iştirak edir:



553-736 K (280-460°C) temperatur aralığında  $Cu_3AsS_4$  birləşməsinin oksidləşməsi və reduksiyası baş verir və kütlə itkisi 5,92 mq (33,43%) olur. RFA nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, bu temperatur aralığında alınan qalıqın tərkibi  $Cu_2S$ ,  $Cu_2O$ ,  $Cu_3AsS_3$ ,  $Cu_3AsO_3$ ,  $As_2S_3$ ,  $As_2O_3$  və  $AsS$  qarışığından ibarətdir. 898 K temperaturda  $As_2O_3$ -ün qovulması nəticəsində ümumi kütlə itkisi 8,43 mq (46,69%) olur. Müxtəlif temperatur aralığındakı kütlə itkilərinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, hidrotermal metodla alınan birləşmənin ümumi formulu  $Cu_3AsS_4 \cdot 2H_2O$  kimidir.

$Cu_3AsS_4$  birləşməsinin optik xassələrini tədqiq etmək üçün Nicolet-IS10 infraqırmızı spektrofotometrində (İQS) optik udma əyriləri çəkilmiş və element analizinin nəticələri ilə müqayisə aparılmışdır (şəkil 4). Optik udma əyrisində 430-470  $cm^{-1}$  sahələrə düşür.  $Cu-S$  rabitəsinin rəqslərinə uyğun udma xətləri 669,37  $cm^{-1}$  sahədə müşahidə olunur. Birləşmənin tərkibindəki kristallaşma suyuna aid xətlər 1637,35  $cm^{-1}$ ,  $Cu-S-As$  rabitələrinin rəqsi hərəkətinə aid xətlər isə 2340,32  $cm^{-1}$  və 2360,86  $cm^{-1}$  sahələrdə alınır. İQ spektrində 3450,63  $cm^{-1}$ -dəki udma xətti isə OH qrupunun rəqsi hərəkətinə uyğundur [9].

İQS-dən alınan nəticələr TQ analiz nəticələri yaxşı uyğun gəlmişdir. Belə ki, hidrokimyəvi metodla alınan mis(I) tetratioarsenatın tərkibində kristallaşma suyu olduğu tam təsdiq edilmişdir. Digər tərəfdən,

İQS analizdən məlum olmuşdur ki, birləşmənin tərkibində kənar qarışıqlar yoxdur.

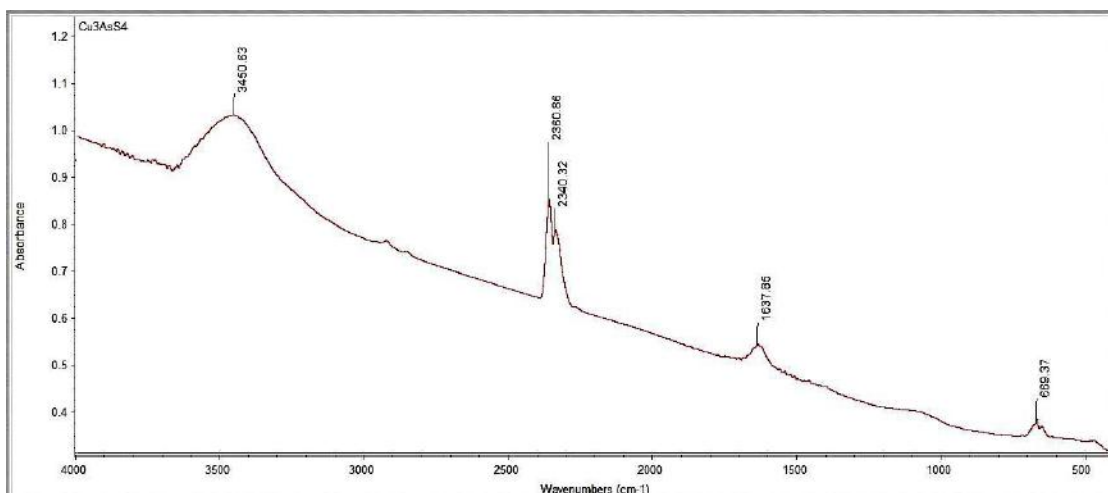
Hidrokimyəvi metodla alınmış  $Cu_3AsS_4$  birləşməsi nanopölcülü hissəciklərdən təşkil olunmuşdur (şəkil 2, a). Məlumdur ki, nanohissəciklərin bir sıra fiziki-kimyəvi xassələri monokristallardan fərqlənir. Məhz bunu nəzərə alaraq işdə  $Cu_3AsS_4$  birləşməsinin optik udma əyrisinə əsasən onun qadağan olunmuş zonasının eni təyin edilmişdir.

Optik udma əyrisinə əsasən  $\alpha(h\nu)$  asılıığı qurulmuşdur. Bildiyimiz kimi, yarımkeçiricinin qadağan olunmuş zonasının enini hesablamak üçün Tauc düsturundan istifadə edilir [6-8]:

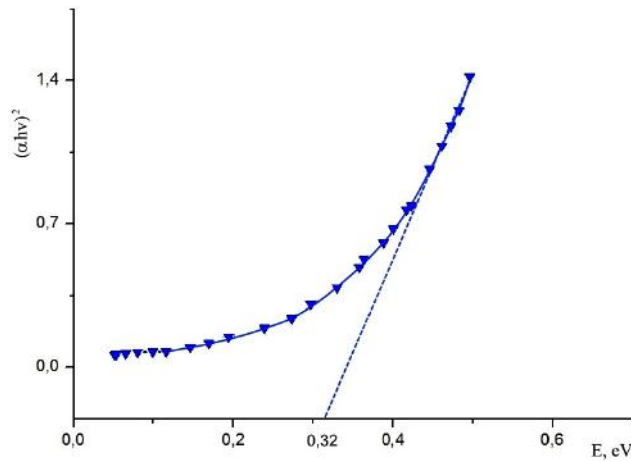
$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g)$$

Burada  $A$  – sabit ədəddir,  $E_g$  – yarımkeçiricinin qadağan olunmuş zonasının eni,  $h\nu$  fotonun enerjisidir.  $n$  isə keçidin tipindən asılı olaraq dörd müxtəlif qiymət ala bilər. Belə ki, icazə verilmiş düz keçid üçün  $n=1/2$ , icazə verilmiş çəp keçid üçün  $n=2$ , qadağan olunmuş düz keçid üçün  $n=3/2$ , qadağan olunmuş çəp keçid üçün  $n=3$  qiymətləri alır [8-10].

$Cu_3AsS_4$  birləşməsinin qadağan olunmuş zonalarının enini tapmaq üçün  $(\alpha h\nu)^2$ -nin  $h\nu$ -dən ( $E$ , eV) asılılığı əyrisi qurulmuşdur (şəkil 5).



Şəkil 4.  $Cu_3AsS_4$  birləşməsinin İQ spektri



Şəkil 5.  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsi üçün  $(\alpha hv)^2 - hv$  asılılığı

Bu əyridən düz xətt oblastının absis  $h\nu$  oxu ilə kəsişməsinə əsasən  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsi üçün qadağan olunmuş zonalarının eni müəyyən edilmişdir. Diaqramdan görüldüyü kimi,  $E_g=0,32$  eV olmuşdur. Deməli, nanoölçülü  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsi dar zonalı yarımkəçiricidir.

### Nəticə

Hidrokimyəvi metodla natrium tetraoksoarsenat, mis(I) xlorid və natrium sulfid əsasında  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsi alınmış və onun

fərdiliyi təsdiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmə pH-in 4-7 aralığında davamlıdır. Bu metodla alınan  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsi nanoölçülü (40-110 nm) hissəciklərdən təşkil olunmuşdur. Temperatur artdıqda (423→873 K) birləşmənin tərkibindəki kristallaşma suyu ayrılır və nanohissəciklərin bitişməsi nəticəsində maddə nanokristallik hala keçir. Belə halda  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin qadağan olunmuş zonasının eni 0,32 eV-dan 1,18 eV-a kimi artır. Bunu onun kristallaşması zamanı baş verən quruluş dəyişikliyi ilə izah etmək olar.

- [1] *М.Б. Бабанлы, Ю.А.Юсубов, В.Т.Абишев.* Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
- [2] *А.З. Бейлина, К.М. Жуманова, З.М.Мулдахметов, Л.Ю. Саргазина.* Исследования соединений арсената меди, никеля, железа, титана, полученных в системе  $\text{M}(\text{OH})_n\text{-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ . Химия и технология соединений мышьяк и сурьма. Алма-Ата, 1980, с. 80-89.
- [3] *Г.З. Виноградова.* Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы. Изд. «Наука», Москва 1984, 173 с.
- [4] *М.Я. Махметов, А.К. Сагадиева, В.Н.Чупраков.* Исследования растворимости арсената железа. Ж. Прикладной Химии. 1981, v.54. № 5, с. 1009-1011.
- [5] *В.В. Шербина.* Геохимические значение системы Cu-As-S. Геохимия. 1974, № 5, с. 662-672.
- [6] *A. Kariper, E. Guneri, F. Gode.* Gumus C. Chalcogenide Letters, 2012, vol. 9, № 1, p. 27-40.
- [7] *A. Nagoya, R. Asahi and G. Kresse.* J. Phys.: Condens. Matter 2011, 23 404203 p.1-6.
- [8] *J.Тauc.*(Ed.). Amorphous and Liquid Semiconductors. New York, Plenum Press, 1974, p. 441.
- [9] *Ж.И. Панков.* Оптические процессы в полупроводниках, М.: Мир, 1973, 458 с.
- [10] *Srinivasa Rao B., Rajesh Kumar B., Rajagopal Reddy V.* Chalcogenide Letters, 2011, vol. 8, № 3, p. 177-185.

**G.M. Huseynov, A.B. Rzayeva A.B.**

**STUDY OF THE PREPARATION AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF  
TETRATHIOARSENATE COPPER(I) WITH HYDROCHEMICAL METHOD**

The article presents the results of studies about conditions for the production of copper(I) tetrathioarsenate on the basis of solutions of copper(I) chloride, sodium arsenate and sodium sulfide and physicochemical analysis. The individuality of the compound was confirmed by differential thermal (DTA), X-ray phase, scanning electron microscopic (SEM) and infrared spectrophotometric (IR) analysis methods and its micromorphology were studied. It has been learnt that the composition of copper(I) tetrathioarsenate obtained by the hydrochemical method is  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . When heated up to 553 K, it loses its crystallization water. The low-temperature modification of  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  crystallizes in the orthorhombic, and high-temperature modification in the tetragonal structure. According to DTA results, it was found that the polymorphic transformation and the melting point of this compound are 545,8 K and 943,4 K, respectively. The optical properties of the Nano sized  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  compound are studied and the width of the forbidden band is determined from the absorption curve.

**Г.М. Гусейнов, А.Б. Рзаева**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ТЕТРАТИОАРСЕНАТА МЕД(I) С ГИДРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

В статье представлены результаты исследований условия получения тетрадиоарсената меди(I) и физико-химическим анализ на основе растворов хлорида меди(I), арсената натрия и сульфидь натрия. Индивидуальность соединения была подтверждена в дифференциально-термическим (ДТА), рентгенфазовым (РФА), сканирующим электронно-микроскопическим (СЭМ) и инфракрасным спектрофотометрическим (ИК) методами анализа и изучено микроморфология. Установлено, что состав тетрадиоарсената меди(I) полученное гидрохимическим методом составляет  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании до 553 К теряет свою кристаллизационную воду. Низкотемпературная модификация  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  кристаллизуется в орторомбической, а высокотемпературная модификация в тетрагональной структуре. По данным ДТА установлено, что полиморфное превращение и температура плавления этого соединения составляют 545,8 К и 943,4 К соответственно. Исследованы оптические свойства наноразмерного соединения  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  и определена ширина запрещенной зоны по кривой поглощения.