

QORXMAZ HÜSEYNOV

Ag₄Sn₃S₈ BİRLƏŞMƏSİNİN ALINMASI VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

İşdə gümüş-nitratın suda məhlulu və qalay(IV) sulfidin etilendiamində məhlulu əsasında Ag₄Sn₃S₈ birləşməsinin hidrotermal metoddla alınma şəraitini tədqiq edilmişdir. Diferensial-termiki (DTA) və rentgenfaza (RFA) analiz metodları vasitəsilə birləşmənin fərdiliyi təsdiq edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, Ag₄Sn₃S₈ birləşməsi 917 K-də Ag₄Sn₃S₈ → 2Ag₂Sn₃S₄ + SnS₂ reaksiyası üzrə parçalanır, 955 K-də inkonkrüent əriyir. Birləşməni 470 K temperaturda termiki emal etdikdə kub sinqoniyada kristallaşır. Skanediçi elektron mikroskopik (SEM) analiz metodu ilə Ag₄Sn₃S₈ birləşməsinin mikromorfologiyası öyrənilmiş, nanoquruluşların ölçü effektlərinə və formasına temperaturun, qatılğın və termiki emal müddətinin təsiri araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 353 K temperaturda nanohissəciklər, 373 K və 403 K temperaturalarda isə mikrohissəciklər formalaşır. Birləşmənin tərkibi kimyəvi, termogravimetrik və element analiz (enerji-dispers spektri) analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmiş və sadə formulu dəqiqləşdirilmişdir.

Açar sözlər: sistem, gümüş tiostannat, gümüş-nitrat, qalay(IV) sulfid, məhlul, temperatur, polimorf çevrilmə, termiki emal, mikromorfologiya, analiz, tərkib.

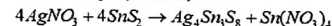
Giriş. Ag–Sn–S sistemində bir sıra üçlü birləşmələr (Ag₂SnS₃, Ag₂Sn₂S₅, Ag₄Sn₃S₈ və Ag₆Sn₅S₆) və ərintilər mövcuddur. Bu birləşmələr və onlar əsasında alınmış ərintilər yaxşı yarımcəhcəri xassələrə malikdir. Gümüşün tiostannatları (Ag₂SnS₃, Ag₂Sn₂S₅, Ag₄Sn₃S₈ və Ag₆Sn₅S₆) perspektivli materiallar sırasına daxil olub, foto- və termoelektrik xassələr göstərirlər [1-9].

Ag₄Sn₃S₈ birləşməsinin polimorf çevrilmə temperaturu 444 K, konkrüent ərimə temperaturu isə 1125 K-dir. Bu birləşmənin hər iki modifikasiyası Ag₄GeS₆ birləşməsinin kristallik modifikasiyaları ilə izoquruluşludur: $a=1,5298$, $b=0,7548$, $c=1,0699$ nm [1, 2]. Ag₂SnS₃ birləşməsi 936 K-də konkrüent əriyir və monoklin sinqoniyada (F. qr.: n.p.: $a=0,627$, $b=0,5796$, $c=1,3179$ nm, $\beta=93,27^\circ$) kristallaşır. Ag₂Sn₂S₅ və Ag₄Sn₃S₈ birləşmələri müvafiq olaraq 955 və 957 K temperaturalarda inkonkrüent ərimə ilə xarakterizə olunurlar. Ag₄Sn₃S₈ birləşməsi 500 K temperaturda kub sinqoniyada kristallaşır: (F. qr.: P4₁32) n.p.: $a=1.0799$ nm və $Z=4$ [8, 9]. Ədəbiyyat materiallarından məlum olmuşdur ki, bu birləşmələr yüksək temperatur və aşağı təzyiqdə ($\sim 10^{-2}$ Pa) elementar komponentləri və müvafiq sulfidləri birgə əritməklə sintez olunur. Lakin son dövrlər gümüşün bəzi tiostannatları (Ag₂SnS₃, Ag₄Sn₃S₈) sulu məhlullarda sintez edilmiş və onların mikromorfologiyası öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sulu məhlullarda bu birləşmələr əsasən nano- və mikrohissəcik halında alınır. Belə halda alınmış hissəciklərdə fərqli ölçü effektləri müşahidə olunur. Bu baxımdan, gümüşün tiostannatlarının müxtəlif üzvi həlledicilərdə və sulu məhlullarda alınması aktual məsələlərdən biridir [2-7].

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq biz, müxtəlif qatılıqlarda (0,01-0,1 M) hazırlanmış ilkin komponentlərin suda məhlulları əsasında Ag₄Sn₃S₈ birləşməsinin alınmasını qarşıya məqsəd qoyduq.

Məqalədə etilendiamin məhlulunda Ag₄Sn₃S₈ birləşməsinin alınması, fiziki-kimyəvi xassələrinin və mikromorfologiyasının tədqiqat nəticələri verilmişdir.

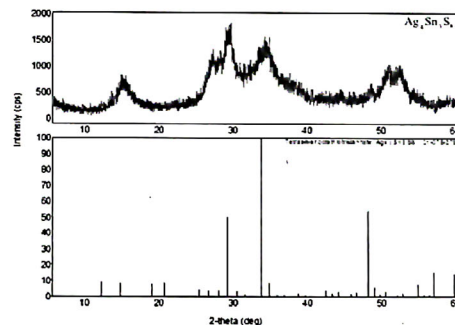
Təcrübi hissə. Etilendiamin məhlulunda Ag₄Sn₃S₈ birləşməsinə almaq üçün ilkin komponent kimi AgNO₃ və SnS₂ birləşmələrindən istifadə edilmişdir. 0,1 M gümüş-nitratın suda məhlulu və qalay(IV) sulfidin etilendiamində məhlulu hazırlanmış və aşağıdakı reaksiya tənzimləyinə əsasən 1:1 mol nisbətində qarışdırılmışdır:



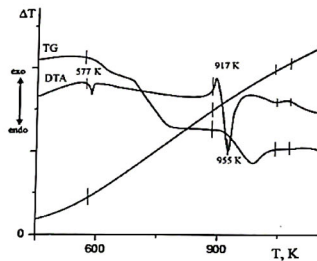
Məhlulun pH-ı 4 olana kimi məhlula 0,1 M HNO₃ məhlulu əlavə edilmişdir. Reaksiya qarışığı avtoklava (100 ml) yerləşdirilmiş, 353 K temperaturda 24 saat müddətində elektrik sobasında qızdırılmışdır. Sintez başa çatdıqdan sonra çöküntü süzülmüş, əvvəlcə 0,1 M HNO₃, sonra isə distillə suyu və etanolu yuyulmuşdur. Təmizlənmiş çöküntü 353 K temperaturda (2 saat müddətində) vakuunda qurudulmuşdur.

Nəticələrin müzakirəsi. Alınmış Ag₄Sn₃S₈ birləşməsinin fərdiliyi RFA (2D PHASER "Bruker", CuK_α, 2θ, 20-80 dər.) və DTA (pirometr HTP-70, cihaz Termoskan-2) metodları vasitəsilə təsdiq edilmişdir. RFA nəticələrindən məlum olmuşdur ki, difraktoqramda müşahidə olunan intensivlik maksimumları Ag₄Sn₃S₈ birləşməsinə uyğundur. Lakin kristallaşma dərəcəsi (47%) az olduğu üçün maksimumlarda nisbətən yayılmış müşahidə edilir. Buna baxmayaraq, difraktoqram əsasında cihazın verdiyi ştrixdiaqramı Ag₄Sn₃S₈ birləşməsinin fərdiliyini tam təsdiq edir (şəkil 1). Difraktoqramın analizindən belə nəticəyə gəlinmişdir ki, Ag₄Sn₃S₈ birləşməsinin çöküntüsü nanoquruluşludur. Birləşməni 470 K temperaturda termiki emal etdikdə kub sinqoniyada (F. qr.: P4₁32; qəf. p.: $a=1.0801$ nm və $Z=4$) kristallaşır.

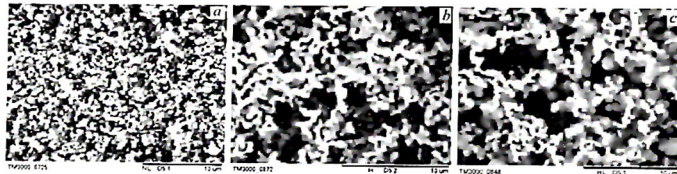
DTA nəticələrindən məlum olmuşdur ki, Ag₄Sn₃S₈ birləşməsi 577 K-də polimorf çevrilməyə uğrayır. 917 K-də Ag₄Sn₃S₈ birləşməsi Ag₄Sn₃S₈ → 2Ag₂Sn₃S₄ + SnS₂ reaksiyası üzrə parçalanır. 955 K-də inkonkrüent ərimə müşahidə olunur. Alınmış nəticələr ədəbiyyat məlumatları ilə yaxşı uyğun gəlmişdir [1, 2]. Ag₄Sn₃S₈ nümunəsini vakuunda 965 K temperaturda 2 saat termiki emal etdikdən sonra RFA nəticələrindən məlum oldu ki, ərintinin tərkibi Ag₂Sn₃S₈ + SnS₂ qarışığından ibarət olub.



Şəkil 1. Ag₄Sn₃S₈ birləşməsinin difraktoqramı.

Şəkil 2. $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin DTA ayrısı.

353 K temperaturda alınmış $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin mikromorfologiyası skanedici elektron mikroskopunda SEM (HITACHI TM 3000, Made in Japan) öyrənilmişdir (şəkil 3). Müəyyən edilmişdir ki, $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin çöküntüsü nanohissəciklərdən təşkil olunub. Hissəciklərin ölçüsü 40-150 nm arasında dəyişir və aralarında güclü adheziya müşahidə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, hissəciklərin ölçüsü temperaturdan, ilkin maddələrin qatılığından və termiki emal müddətindən asılıdır. Belə ki, 353 K temperaturda termiki emal müddəti 48 saat olduqda hissəciklərin ölçüsü 2-3 dəfə böyüyür (şəkil 3, a). Temperatur artdıqda isə hissəciklər arasında adheziya artır və bununla əlaqədar olaraq mikrohissəciklər formalaşır (şəkil 3, b). İlkin maddələrin qatılığını artırıqda daha iri aqreqatlar əmələ gəlir (şəkil 3, c).

Şəkil 3. $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin SEM şəkilləri:

a – 353 K, 0,01 M məhlul; b – 373 K, 0,05 M məhlul; c – 403 K, 0,1 M məhlul.

$Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin alınmasına mühitin pH-nın təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 353 K temperaturda mühitin pH-ı 3,5-4 olduqda birləşmə daha təmiz halda alınır. $pH < 2$ olduqda alınmış çöküntünün tərkibi Ag_2S , Ag_2SnS_3 və SnS_2 birləşmələrinin qarışığından ibarət olur. $pH > 5$ olduqda isə çöküntüdə oksitioduzlar üstünlük təşkil edir. Mühitin pH-nın və temperaturun $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin çıxımına təsiri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1
 $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin çıxımına mühitin pH-nın və temperaturun təsiri

Temperatur, K	pH	$Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin kütəli, mg	$Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin çıxımı, %
323	3	208	92,03
353	3,5	214	94,69
403	3,8	221	97,79
453	4	219	96,90

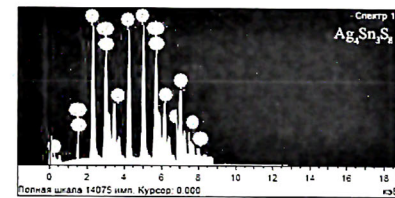
Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin maksimum çıxımı $T=403$ K və $pH=3,8$ olduqda müşahidə olunur.

Kimyəvi və termoqravimetrik (TQ) (NETZSCH STA 449F3) analiz metodları vasitəsilə $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin tərkibi analiz edilmiş və stexiometrik tərkibi dəqiqləşdirilmişdir (cədvəl 2). Birləşmənin tərkibinin element analizi (Launch Trion XL dilution refrigerator - OXFORD cihazında) aparılmış və enerji-dispers spektri çəkilmişdir. Alınan nəticələrə əsasən, birləşmələrin tərkibindəki gümüş, qalay və kükürdün kütlə və atom payları təyin edilmişdir (cədvəl 2, şəkil 4).

Cədvəl 2

 $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin element tərkibi

Birləşmə	Elementlərin kütlə payı, %					
	Ag		Sn		S	
	nəz.	prak.	nəz.	prak.	nəz.	prak.
$Ag_4Sn_3S_8$	41,34	41,33	34,16	34,15	24,5	24,52

Şəkil 4. $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin enerji-dispers spektri.

Analiz nəticələrindən məlum olmuşdur ki, $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin tərkibində cüzi miqdarda (0,01-0,03%) sərbəst kükürd vardır. Bunun səbəbini qalay(IV) sulfidin turş mühitdə ($pH=0-2$) alınması zamanı cüzi miqdarda S^{2-} ionlarının oksidləşməsi ilə izah etmək olar.

Nəticə:

1. Gümüş-nitratın suda məhlulu və qalay(IV) sulfidin etilendiamində məhlulundan istifadə edərək hidrotermal şəraitdə fərdi $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsi alınmışdır;
2. $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin fərdiliyi RFA və DTA metodları vasitəsilə təsdiq edilmiş, kristal qəfəsin parametrləri, polimorf çevrilmə və erimə temperaturları dəqiqləşdirilmişdir;
3. Müxtəlif temperaturalarda (353 K, 373 K və 403 K) alınmış $Ag_4Sn_3S_8$ birləşməsinin mikromorfologiyası öyrənilmişdir;

4. Birləşmənin tərkibi kimyəvi, termogravimetrik və element (enerji-dispers spektri) analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmiş və sadə formulə dəqiqləşdirilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
2. Babanly M.B., Yusubov Y.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive force and measurement in Several systems. Ed.S., Kara. Intechweb. Org., 2011, pp. 57-78 (ISBN 978-953-307-728-4).
3. Гусейнов Г.М. Получение наночастиц $Ag_2Sn_2S_5$ в системе $AgNO_3-SnS_2-(CH_3)_2NHCO$ // Матер. Межд. научно-практ. конф. «Химия и экология-2015». Салават: УГНТУ, 2015, с. 143.
4. Гусейнов Г.М. Получения соединения $Ag_2Sn_3S_5$ в системе $AgNO_3-SnS_2-C_2H_4(OH)_2$ // Science and world, № 4 (32), 2016, v. 1, pp. 87-89.
5. Гусейнов Г.М. Получение соединения Ag_8SnS_6 в среде диметилформамида // Вестник Томского Государственного Университета, 2016, с. 29-33.
6. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te) // Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, pp. 2263-2275.
7. Huseynov G.M., İmanov H.E., Cafarli M.M., İbrahimova L.N. Investigation of synthesis and thermodynamic properties of silver thiostannates in water and ethylen glycol condition // European journal of natural history, Moskow, 2018, № 4, pp. 17-22, ISSN 2073-4972, IF 0,527.
8. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the Ag_2S-SnS_2 pseudobinary join // Neues Jahrb. Mineral., Abh., 1989, v. 160, pp. 33-36.
9. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfieldite) and Ag_4GeS_6 (argyrodite) // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1978, pp. 269-272.

AMEA Naxçıvan Bölməsi

E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Gorkhmaz Huseynov

PRODUCTION AND INVESTIGATION OF THE PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF $Ag_4Sn_3S_8$ COMPOUND

The obtaining conditions by the hydrothermal method of the $Ag_4Sn_3S_8$ compound on the basis of the aqueous solution of silver-nitrate and tin(IV) sulfide in ethylenediamine solution were investigated in this study. The individuality of the compound was confirmed by differential-thermal (DTA) and X-ray phase analysis methods. It was found that $Ag_4Sn_3S_8$ decomposes at 917 K by the reaction $Ag_4Sn_3S_8 \rightarrow 2Ag_2SnS_3 + SnS_2$, and incongruent melts at 955 K. When the compound is thermally processed at a temperature of 470 K, it crystallizes in cubic syngony. The micromorphology of the $Ag_4Sn_3S_8$ compound has been studied by scanning electron microscopic (SEM) analysis, and the effects of temperature, concentration, and

thermal processing time on the measurement effects and shape of nanostructures have been investigated. It was found that nanoparticles are formed at 353 K but microparticles at 373 K and 403 K. The composition of the compound was studied by chemical, thermogravimetric and elemental analysis (energy-dispersion spectrum) methods and the simple formula was clarified.

Keywords: system, silver thiostannate, silver nitrate, tin(IV) sulfide, solution, temperature, polymorphic transformation, thermal processing, micromorphology, analysis, composition.

Горхмаз Гусейнов

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ $Ag_4Sn_3S_8$

В данной работе исследованы условия получения соединения $Ag_4Sn_3S_8$ на основе водного раствора нитрата серебра и сульфида олова (IV) в растворе этилендиамина гидротермальным методом. Индивидуальность соединения была подтверждена методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализа. Установлено, что $Ag_4Sn_3S_8$ разлагается при 917 К по реакции $Ag_4Sn_3S_8 \rightarrow 2Ag_2SnS_3 + SnS_2$ и неконгруэнтно плавится при 955 К. При термической обработке соединение при температуре 470 К кристаллизуется в кубической сингонии. Микроморфология соединения $Ag_4Sn_3S_8$ изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЕМ). Исследованы влияние температуры, концентрации и времени термической обработки на эффекты измерения и форму наноструктур. Установлено, что наночастицы образуются при 353 К, а микрочастицы при 373 К и 403 К. Состав соединения изучали методами химического, термогравиметрического и элементного анализа (энергетический дисперсионный спектр) и уточнены простую формулу.

Ключевые слова: система, тиостаннат серебра, нитрат серебра, сульфид олова(IV), раствор, температура, полиморфное превращение, термическая обработка, микроморфология, анализ, состав.

(AMEA-nın müxbir üzvü Tofiq Əliyev tərəfindən təqdim edilmişdir)

Daxilolma tarixi: İlk variant 21.02.2020
Son variant 14.05.2020