

UOT: 546.05.571

## HÜSEYN İMANOV

Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> BİRLƏŞMƏSİNİN ALINMASI VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

Maqalədə AgNO<sub>3</sub> və As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> birləşmələri arasında Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsinin hidrotermal şəraitdə alınması və fiziki-kimyəvi xassələrinin fiziki-kimyəvi tədqiqat nəticələri verilmişdir. İlk komponentlərin 4:15 nisbətindəki qarışığından Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsi alınmışdır. RFA metodu ilə alınmış birləşmənin fərdliyi, TG analizi ilə ste-xiometrik tərkibi müəyyən edilmişdir. Birləşmənin tərkibindəki gümüş, arsen və kükürdün kütlə və atom payları təyin edilmişdir. DTA nəticələrinə əsasən, T > 120°C olduqda Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsinin termodinamik olaraq qeyri-stabil olduğu və parçalanaraq Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub>+As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+S tərkibli qarışıq əmələ gətirdiyi müəyyən edilmişdir. SEM nəticələrinə əsasən Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsinin mikromorfologiyası öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, küre formalı hissəciklərin ölçüsü 500-900 nm aralığında yerləşir.

Açar sözlər: aralıq faza, məhlul, çöküntü, hidrotermal, rentgenfaza analizi, termoqram, mikroquruluş, endotermik effekti.

**Giriş.** Ədəbiyyat məlumatlarından məlum olmuşdur ki, Ag-As-S sistemində mövcud olan aralıq fazalar (AgAs<sub>2</sub>, Ag<sub>3</sub>As<sub>3</sub>, Ag<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, AgAsS, Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub>, Ag<sub>7</sub>As<sub>6</sub>, Ag<sub>16</sub>As<sub>2</sub>S<sub>11</sub> və Ag<sub>24</sub>As<sub>2</sub>S<sub>15</sub>) və onlar arasında alınan ərintilər funksional materiallar sırasına daxildir [1, 3]. Bu sistemdəki birləşmələr seqneto-, termo- və fotoelektrik xassələrə malikdir. Tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, bu birləşmələr yüksək temperatur və vakuumda (~10<sup>-2</sup> Pa) elementar komponentləri və ya müvafiq sulfidləri birgə əritməklə alınır [1, 2].

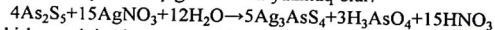
Son dövrlər bir çox ikili və üçlü sulfidlərin müxtəlif həlledici məhlullarında alınması böyük maraq kəsb edir. Çünki məhlullarda bir çox maddələrin alınması adi şəraitdə həyata keçirilir [3]. Digər tərəfdən məhlullarda çökdürülmüş maddələr mikro- və ya nanohissəcik halında olur. Bu baxımdan, bir çox üçlü sulfidlərin sulu məhlullardan alınması aktual məsələlərdən biridir [3].

Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq biz, gümüş nitrat və arsen(V) sulfid əsasında sulu məhlulda baş verən fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsiri və Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsinin alınma şəraitini tədqiq etməyi qarşıya məqsəd qoyduq.

İşdə gümüş-nitrat və arsen(V) sulfid əsasında Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsinin alınması və onun fiziki-kimyəvi xassələrinə aid tədqiqat nəticələri verilmişdir.

**Təcrübə hissə.** Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsinin almaq üçün tərkibində 719 mq AgNO<sub>3</sub> və 350 mq As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> olan məhlullar qarışdırılmışdır. Mühitin pH-ı 5 olmuşdur. Reaksiya qarışığı hidrotermal şəraitdə (60-70°C) mikrodalğalı sobada 48 saat müddətində qızdırılmışdır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra alınmış çöküntü süzülmüş, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə etanolla yuyulmuşdur. Təmizlənmiş çöküntü 80 °C-də vakuumda qurudulmuşdur.

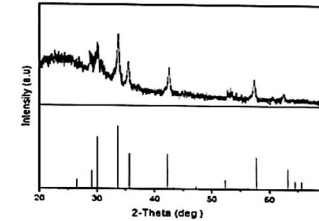
Ümumiyyətlə, müxtəlif mol nisbətlərində götürülmüş AgNO<sub>3</sub> və As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> əsasında çoxlu nümunələr hazırlanmış, fiziki-kimyəvi analiz metodları (RFA və DTA) vasitəsilə alınmış çöküntülərin tərkibləri analiz edilmişdir. Tədqiqat nəticələrindən məlum olmuşdur ki, ilk komponentlərin 4:15 nisbətindəki qarışığından yalnız Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsi alınır. Baş verən reaksiya tənliyini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar:



Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsinin alınması şəraitini öyrənmək üçün reaksiyaya daxil olan və alınan maddələrin miqdan təyin edilmişdir. Kalorimetrik (cihaz КФК-2-УХЛ 4.2) metodla müəyyən

edilmişdir ki, pH=5 olduqda reaksiya üçün götürülmüş 169 mq arsenin 63,5 mq-ı süzünüyə keçir. 105,4 mq arsen çöküntünün tərkibində qalır. Götürülmüş 456,8 mq gümüşün hamısı çöküntünün tərkibində qalır. Analiz nəticələrindən məlum olmuşdur ki, süzünüdə kükürd ionları iştirak etmir. Bu da yuxarıdakı reaksiya tənliyinin doğruluğunu təsdiq edir.

**Nəticələrin müzakirəsi.** Çöküntünün rentgenfaza analizinin RFA (2D PHASER "Bruker", CuK<sub>α</sub>, 2θ, 20-80 dər.) nəticələrindən məlum olmuşdur ki, onun əsas tərkib hissəsi (89,5%) Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsinə ibarətdir. Bu birləşmə əsasən amorf haldadır (şəkil 1). Birləşmənin stexiometrik tərkibi termoqramimetrik TQ (NETZSCH STA 449F3) analizlə müəyyən edilmişdir (şəkil 2).

Şəkil 1. Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsinin difraktoqramı.

Termoqramdan görüldüyü kimi, 81,9 mq nümunəni 900°C-ə kimi qızdırdıqda kütlə itkisi 280°C-də 5,6 mq, 460°C-də 15,4 mq, 700°C-də 25,2 mq və 895°C-də 30,77 mq olmuşdur. Soyumadan sonra qalan qalığın kütləsi 51,13 mq olmuşdur. Alınan bu nəticələrə əsasən birləşmənin sadə formulunun Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> olduğu təsdiqlənmişdir. Birləşmənin tərkibindəki gümüş, arsen və kükürdün kütlə və atom miqdan aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir (cədvəl).

Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsinin tərkibindəki elementlərin miqdarı

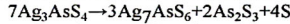
Birləşmə	Elementlərin miqdarı, %					
	Ag		As		S	
	kütlə	atom	kütlə	atom	kütlə	atom
Ag <sub>3</sub> As <sub>4</sub>	61,48	37,50	14,23	12,50	24,29	50,00

70°C-də alınmış Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsinin mikromorfologiyası HITACHI TM3000 markalı skanedic elektron mikroskopda SEM (made in Japan) öyrənilmişdir (şək. 3).

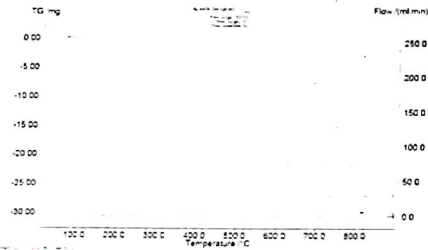
SEM analizindən məlum olmuşdur ki, Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsində hissəciklərin ölçüsü 500-900 nm aralığında yerləşir. Şəkil 2-dən görüldüyü kimi, küre formalı hissəciklər arasında güclü adhezivə vardır. 10 mkm sahədə olan hissəciklər arasında digər faza hissəcikləri müşahidə olunmur.

Diferensial-termiki analiz DTA (pirometr HTP-70, cihaz Термоскан-2) nəticələrindən məlum olmuşdur ki, T > 120°C olduqda Ag<sub>3</sub>As<sub>4</sub> birləşməsi parçalanmağa başlayır. 320°C-də

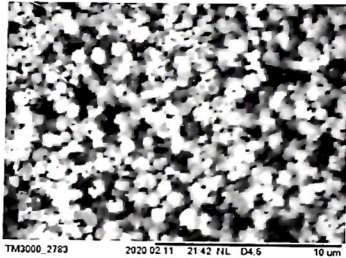
birlişmənin parçalanması başa çatır və aşağıdakı reaksiya baş verir:



Bu da yuxarı temperaturda birlişmənin termodinamik cəhətdən davamsız olduğunu göstərir.



Şəkil 2.  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin termoqramı.



Şəkil 3.  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin SEM şəkli.

DTA əyrisində 120°C, 310°C və 560°C-də endotermik effektlər müşahidə edilmişdir. Bu endotermik effektlər reaksiya məhsullarını ( $\text{S}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ag}_7\text{AsS}_6$ ) ərimə temperaturlarına uyğundur. RFA və DTA nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  birləşməsini 400°C-də vakuuma ( $\sim 10^{-2}$  Pa) 4 saat müddətində ikizonal rejimdə termiki emal etdikdə termodinamik davamlı  $\text{Ag}_7\text{AsS}_6$  birləşməsi əmələ gəlir.

Nəticə.  $\text{AgNO}_3$  və  $\text{As}_2\text{S}_3$  birləşmələri əsasında hidrotermal şəraitdə  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  birləşməsi alınmışdır. TQ analizinin nəticələrinə əsasən birləşmənin stexiometrik tərkibi müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  birləşməsi 120°C temperatura kimi davamlıdır, 320°C-də tam parçalanaraq  $\text{Ag}_7\text{AsS}_6 + \text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$  tərkibli qarışıq əmələ gətirir. Birləşmənin mikromorfologiyası öyrənilmiş və nanokristallik olduğu aşkar edilmişdir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Бабанлы М.Б., Гасанова З.Т., Зломанов В.П., Машадиева Л.Ф. Термодинамическое исследование системы  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{S}$  методом ЭДС с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbJ}_4$  // Неорг. матер., 2014, т. 50, №1, с. 11-14.
2. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005, 604 с.
3. Гусейнов Г.М. Кристаллизация соединений  $\text{AgAsS}_2$  и  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  в среде этиленгликоля / IX Межд. научная конф. «Кинетика и механизм кристаллизации». Иваново, Россия, 2016, с. 88.

AMEA Naxçıvan Bölməsi

E-mail: huseyn.imanov1991@gmail.com

Husein İmanov

## INVESTIGATION OF THE ACQUISITION AND PROPERTIES OF THE $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$ COMPOUND

The paper presents the results of physical-chemical research of the obtaining  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  compound under hydrothermal conditions and its physical-chemical properties based on  $\text{AgNO}_3$  and  $\text{As}_2\text{S}_3$  compounds.  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  compound was obtained from a mixture of the primary components in a ratio of 4:15. The individuality of the compound obtained by the RFA method, the stoichiometric composition was determined by TG analysis. Mass and atomic portions of silver, arsenic, and sulfur in the compound were determined. According to the DTA results, when  $T > 120^\circ\text{C}$ , it has been established that the  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  compound is thermodynamically unstable and decomposed, forming a mixture of  $\text{Ag}_7\text{AsS}_6 + \text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$ . The micromorphology of  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  was studied based on the results of SEM. It was found that the size of spherical particles is in the range of 500-900 nm.

**Keywords:** intermediate phase, solution, sedimentation, hydrothermal, X-ray phase analysis, thermogram, microstructure, endothermic effect.

Гусейн Иманов

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$

В статье представлены результаты физико-химических исследований получения соединения  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  на основе соединений  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$  в гидротермальных условиях и его физико-химических свойств. Соединение  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  получено из смеси исходных компонентов в соотношении 4:15. Индивидуальность полученного соединения определена с помощью RFA, а стехиометрический состав – с помощью ТГ-анализа. Определены массовые и атомные доли серебра, мышьяка и серы в соединении. Согласно результатам ДТА установлено, что соединение  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  термодинамически нестабильно и разлагается с образованием смеси  $\text{Ag}_7\text{AsS}_6 + \text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$  при  $T > 120^\circ\text{C}$ . Микроморфология  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  изучена на основе результатов SEM. Было обнаружено, что размер сферических частиц находится в диапазоне 500-900 нм.

**Ключевые слова:** промежуточная фаза, раствор, седиментация, гидротерм, рентгенофазовый анализ, термограмма, микроструктура, эндотермический эффект.

(AMEA-nın müxbir üzvi Təfiq Əliyev tərəfindən təqdim edilmişdir)

Daxilolma tarixi: İlk variant 24.02.2020  
Son variant 28.04.2020