

QORXMAZ HÜSEYNOV

AMEA Naxçıvan Bölməsi

E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

SULU MƏHLULDA MİS(I) TİOARSENİTLƏRİN ALINMA ŞƏRAİTİNİN VƏ TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİNİN ARAŞDIRILMASI

Məqalədə mis(I) xlorid, natrium-metarsenit və tioasetamid məhlulları əsasında $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, CuAsS_2 və Cu_3AsS_3 tərkibli birləşmələrin sintezi şəraitinə və termodinamik parametrlərinə aid tədqiqat nəticələri verilmişdir. Diferensial-termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), skanedicci elektron mikroskopik (SEM) analiz metodları vasitəsi ilə birləşmələrin fərdiliyi təsdiq edilmiş və mikromorfologiyası öyrənilmişdir. Potensialməhləgətirici reaksiyaların elektrod potensialının qiymətləri əsasında E-pH diaqramı qurulmuş və birləşmələrin davamlıq sərhədləri dəqiqləşdirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 150°C-də alınan birləşmələr qeyri-sferik formalı nanohissəciklərdən təşkil olunub. EİQ ölçmələrinin nəticələrinə əsasən birləşmələrin termodinamik parametrləri təyin edilmiş və onlar əsasında inkonqruyent əriyən birləşmələrin parçalanma reaksiyalarının tarazlıq sabitləri hesablanmışdır.

Açar sözlər: tioarsenit, çöküntü, tioasetamid, nanohissəcik, mikrosəkil, davamlılıq sərhəddi, termodinamik parametrlər.

Cu–As–S sistemi bir sıra işlərdə [1-9] tədqiq edilmişdir. Bu sistemin ərintilərində şüşə əmələgəlmə müşahidə olunur. Belə ki, [2] işində vakuumdə sintez metodu ilə 900°C temperaturda müvafiq sulfidlərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınan ərintilər havada otaq temperaturuna kimi soyudulmuş və müəyyən edilmişdir ki, 20 mol% Cu_2S tərkibə kimi qatılıq sahələrində şüşə əmələ gəlir. Cu–As–S sistemində 23 kimyəvi birləşmə (ikili və üçlü) alınır ki, bunların 21-nə təbii tədər mineral şəkildə rast gəlinir [4]. [2, 5] işlərinin nəticələrinə əsasən, təbii tədər Cu_3AsS_4 birləşməsinin iki modifikasiyasına – luzonit (aşağıtemperaturlu modifikasiyası) və enarqit (yüksəktemperaturlu modifikasiyası) mineralları, Cu_3AsS_3 birləşməsinə isə tennantit mineralı şəkildə rast gəlinir. Bu mineralların tərkiblərinin $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (burada $0.5x \leq 1.72$; $0.5y \leq 0.08$) olduğu müəyyən edilmişdir. [6] işinin nəticələrinə görə, sinnertit mineralının tərkibi $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, [4] işinin nəticələrinə görə isə $\text{Cu}_{14}\text{As}_9\text{S}_{20}$ olduğu göstərilir. CuAsS tərkibində isə ləuit mineralı məlumdur. Bundan başqa, Cu–As–S sistemində $\text{Cu}_{20}\text{As}_{13}\text{S}_{31}$ [6] və CuAsS_2 [7] tərkibli birləşmələr də məlumdur və bunlar təbii tədər mineral şəkildə rast gəlinir.

Cu_3AsS_4 birləşməsinin faza keçidi 275°C-dir. $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, Cu_3AsS_3 və CuAsS_2 birləşmələri Cu_2S – As_2S_3 kəsiyində yerləşir [1-3]. Cu–As–S sistemində mövcud olan CuAsS birləşməsi 574°C-də inkonqruyent əriyir [7-9].

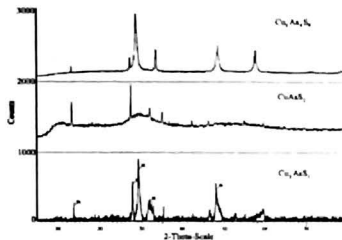
İşdə məqsəd $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, Cu_3AsS_3 və CuAsS_2 tərkibli birləşmələrin sulu məhluldan alınma şəraitini və termodinamik xassələrini tədqiq etmək olmuşdur.

Məqalədə $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, NaAsO_2 və $\text{CH}_3\text{-CS-NH}_2$ birləşmələrinin sulu məhlulları əsasında $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, Cu_3AsS_3 və CuAsS_2 birləşmələrinin alınması və fiziki-kimyəvi analizinin nəticələri verilmişdir.

Təcrübi hissə və nəticələrin müzakirəsi. Sulu məhlulda $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, Cu_3AsS_3 və CuAsS_2 birləşmələrini sintez etmək üçün 0.1 M $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, NaAsO_2 və $\text{CH}_3\text{-CS-NH}_2$

məhlullarından istifadə edilmişdir. İlk komponentlərin $\text{H}[\text{CuCl}_2]:\text{NaAsO}_2 = 1:1$, $\text{H}[\text{CuCl}_2]:\text{NaAsO}_2 = 3:1$ və $\text{H}[\text{CuCl}_2]:\text{NaAsO}_2 = 3:2$ mol nisbətlərində qarışdırılmış məhlullarına stexiometrik miqdarda tioasetamid məhlulu əlavə edilmişdir. Reaksiya qarışığı maqnitli qarışdırıcıda 70°C-də 30 dəq müddətində qarışdırıldıqdan sonra avtoklav (100 ml) keçirilmiş və mikrodalğalı qızdırıcıda 150°C temperaturda 24 saat müddətində saxlanılmışdır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra çöküntülər süzülmüş, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə etanolla yuyulmuş və 80°C temperaturda vakuumdə (-10^4 Pa) qurudulmuşdur.

Alınmış birləşmələrin fərdiliyi RFA (2D PHASER “Bruker”, Cu.K α , 2 θ , 20-80 dər.) və DTA metodları vasitəsilə təsdiq edilmişdir. RFA nəticələri şəkil 1-də verilmişdir.



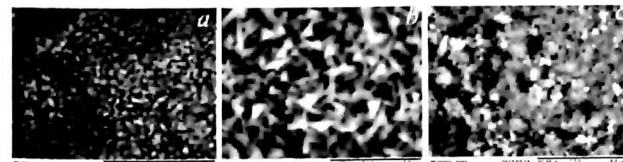
Şəkil 1. $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, Cu_3AsS_3 və CuAsS_2 birləşmələrinin difraktoqramı

RFA nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, CuAsS_2 birləşməsi rombik (F. qr.:

$Pnm-2_1^0$; qəf. p.: $a = 0,397$ nm, $b = 0,548$ nm, $c = 1,149$ nm). Cu_3AsS_3 birləşməsinin aşağıtemperaturlu modifikasiyası rombik (F. qr.: $Pnm2_1 - C_2^2v$; qəf. p.: $a = 0,647$ nm, $b = 0,744$ nm, $c = 0,619$ nm), $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ birləşməsi isə trikin (F. qr.: $P1-C_1$; qəf. p.: $a = 0,9064$ nm, $b = 0,9830$ nm, $c = 0,9078$ nm; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109^\circ 30'$, $\gamma = 107^\circ 48'$) sinqoniyada kristallaşır.

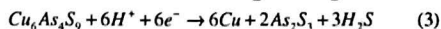
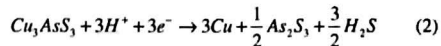
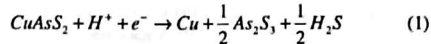
DTA nəticələrinə əsasən məlumdur ki, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ birləşməsi 489°C-də inkonqruyent, Cu_3AsS_3 birləşməsi 665°C-də konqruyent, CuAsS_2 birləşməsi isə 625°C-də inkonqruyent ($3\text{CuAsS}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{AsS}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$) əriyir. Alınmış nəticələr ədəbiyyat məlumatları [7] ilə yaxşı uyğun gəlmişdir.

Birləşmələrin mikromorfologiyası HITACHI TM3000 markalı skanedicci elektron mikroskopu vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, alınan birləşmələr qeyri-sferik formalı nanohissəciklərdən təşkil olunub. Nanohissəciklər arasında yüksək adheziya mövcuddur (şəkil 2).



Şəkil 2. CuAsS_2 (a), Cu_3AsS_3 (b) və $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (c) birləşmələrinin mikrosəkilləri.

$Cu_6As_4S_9$, Cu_3AsS_3 və $CuAsS_2$ birləşmələrinin sulu məhlulda alınma şəraitini öyrənmək üçün E-pH diaqramları qurulmuşdur. Bunun üçün sulu məhlulda $Cu_6As_4S_9$, Cu_3AsS_3 və $CuAsS_2$ birləşmələrinin davamlılıq sərhədlərinin termodinamik analizi aparılmışdır. Məlumdur ki, suyun standart elektrod potensialını (E^0) aşağı qiyməti 0. yuxarı qiyməti isə 1,23 V-dur. $E > 1,23$ V ($pH = 0$) olduqda su oksidləşərək O_2 əmələ gətirir. $E < 0$ olduqda isə suyun reduksiyası nəticəsində H_2 alınır. Bu şəraitdə sulu məhlulda olan müvafiq birləşmələrin oksidləşməsi və reduksiyası baş verir. $Cu_6As_4S_9$, $CuAsS_2$ və Cu_3AsS_3 birləşmələrinin H^+ ionları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları tərtib edilmişdir:



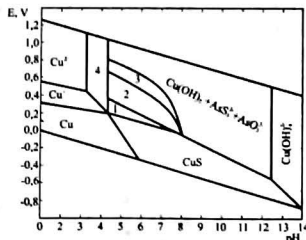
Reaksiyada iştirak edən müvafiq birləşmələrin ədəbiyyatda [4, 7] verilmiş izobar-izotermik potensiallarının qiymətlərinə əsasən, reaksiyaların sərbəst enerjiləri aşağıdakı kimi hesablanmış, alınmış izobar-izotermik potensialların qiymətlərinə əsasən, reaksiyaların standart elektrod potensialları hesablanmışdır:

$$E_{(1)}^0 = -\frac{-50,58}{96,529} = 0,524V$$

$$E_{(2)}^0 = -\frac{-227,62}{3 \cdot 96,529} = 0,786V$$

$$E_{(3)}^0 = -\frac{-469,71}{6 \cdot 96,529} = 0,811V$$

Bu qiymətlərdən istifadə edərək, $E_{(1)} = 0,742 - 0,0591pH$, $E_{(2)} = 0,5245 - 0,0591pH$ və $E_{(3)} = 0,811 - 0,0591pH$ bərabərliklərinə əsasən, hər üç reaksiyanın standart elektrod potensialının pH-dan asılı olaraq dəyişməsi hesablanmış və E-pH diaqramları qurulmuşdur (şəkil 3). Diaqramda $Cu_6As_4S_9$, $CuAsS_2$ və Cu_3AsS_3 birləşmələrinin davamlılıq sərhədləri dəqiqləşdirilmişdir.

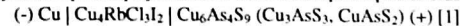


Şəkil 3. (1), (2) və (3) reaksiyalarının E-pH diaqramı: 1 – $CuAsS_2$; 2 – Cu_3AsS_3 ; 3 – $Cu_6As_4S_9$ birləşmələrinin davamlılıq sahələri, 4 – $Cu^+ + Cu^{2+}$ ionlarının qarışma sahəsidir.

Diaqramdan görüldüyü kimi, $CuAsS_2$ birləşməsi $E = -0,1 + 0,5$ V və $pH = 4 + 8$ aralığında mövcuddur. $pH > 7$ olduqda $CuAsS_2$ birləşməsi parçalanır. Cu_3AsS_3 pH =

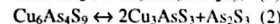
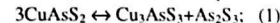
$4 + 8$ və $E = 0,2 + 0,7$ V aralıklarında. $Cu_6As_4S_9$ birləşməsi isə $pH = 4 + 8$ və $E = 0,2 + 0,7$ V aralığında davamlıdır. $pH < 4$ və $E > 0,8$ V olduqda birləşmələrin parçalanması baş verir.

EHQ ölçmələri aparmaq üçün termiki emal edilmiş birləşmələr arasında



tipli qatılıq elementi yığılmış və EHQ ölçmələri kompensasiya üsulu ilə 300-430 K temperatur intervalında aparılmışdır. Ən kiçik kvadratlar üsulu ilə müvafiq xətti tənliklər alınmış, birləşmələrdə misin parsial termodinamik funksiyaları hesablanmış və $Cu_6As_4S_9$, Cu_3AsS_3 və $CuAsS_2$ birləşmələrinin hər biri üçün inteqral termodinamik funksiyalar hesablanmışdır (cədvəl).

Temperatur artıqda $CuAsS_2$ və $Cu_6As_4S_9$ birləşmələri



reaksiyaları üzrə parçalanaraq termodinamik cəhətdən daha davamlı birləşmələr (Cu_3AsS_3 və As_2S_3) əmələ gətirir. Məlumdur ki, izobar-izotermik potensial (ΔG – Gibbs enerjisi) temperaturun funksiyasıdır. Entalpiya (ΔH) və entropiya (ΔS) temperaturdan az asılı olduğu halda, ΔG -nin qiyməti temperaturun dəyişməsi zamanı daha çox dəyişir [1]. Bu dəyişmə ΔS hasilindən asılıdır. Gibbs sərbəst enerjisinin temperaturdan asılılığının ifadəsi aşağıdakı kimidir:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3)$$

Cədvəl

$Cu_6As_4S_9$, Cu_3AsS_3 və $CuAsS_2$ birləşmələrinin inteqral termodinamik funksiyaları

Birləşmə	$-\Delta_f G^0$	$-\Delta_f H^0$	S^0 C / mol · K
	kJ / mol		
$Cu_6As_4S_9$	627,3±1,3	616,55±3,5	659,97±7,8
Cu_3AsS_3	229,35±1,1	228,78±6,1	271,98±5,2
$CuAsS_2$	105,9±3,2	104,38±5,3	144,5±3,3

(1) və (2) reaksiyası üçün entalpiya və entropiyasının (Z) dəyişməsinə aşağıdakı bərabərliklərlə təyin edilmişdir:

$$\Delta Z_{298}^0 = \Delta Z_{Cu_3AsS_3}^0 + \Delta Z_{As_2S_3}^0 - 3\Delta Z_{CuAsS_2}^0, \quad \Delta H = -84,64 \text{ kC}; \quad \Delta S = 2,08 \text{ C}$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 2\Delta Z_{Cu_3AsS_3}^0 + \Delta Z_{As_2S_3}^0 - \Delta Z_{Cu_6As_4S_9}^0, \quad \Delta H = -10,01 \text{ kC}; \quad \Delta S = 47,59 \text{ C}$$

(3) ifadəsinə əsasən, 625°C (898 K) və 489°C-də (762 K) Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsi aşağıdakı kimi təyin edilmişdir:

$$\Delta G = -84640 - 2,08 \cdot 898 = -86507,84 \text{ C} \quad (1) \text{ reaksiyası};$$

$$\Delta G = -10010 - 47,59 \cdot 762 = -46273,58 \text{ C} \quad (2) \text{ reaksiyası}.$$

Aşağıdakı bərabərlik əsasında reaksiyaların tarazlıq sabiti hesablanmışdır:

$$\lg K = -\frac{\Delta G}{19,147 \cdot T}$$

Buradan $\lg K_1 = 5,03$; $\lg K_2 = 3,17$ alınır. Onda $K_1 = 1,07 \cdot 10^5$ və $K_2 = 1,5 \cdot 10^3$ olur.

Tarazlıq sabitinin qiymətlərindən görüldüyü kimi, 625°C və 489°C temperaturlarda müvafiq birləşmələrin parçalanması baş verir. Bu da həmin birləşmələrin ərimə temperaturunda termodinamik cəhətdən davamsız olduğunu göstərir.

Nəticə: $H[CuCl_2]$, $NaAsO_2$ və $CH_3-CS-NH_2$ məhlulları əsasında $Cu_6As_4S_9$, $CuAsS_2$

və Cu_3AsS_3 tərkibli birləşmələr sintez edilmiş və onların fərdiliyi təsdiqlənmişdir. Potensialməhləgətirici reaksiyaların elektrod potensialının qiymətləri əsasında E–pH diaqramı qurulmuş və birləşmələrin davamlıq sərhədləri dəqiqləşdirilmişdir. Birləşmələrin mikromorfologiyası öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, 150°C-də alınan birləşmələr qeyri-sferik formalı nanohissəciklərdən təşkil olunub. EQ ölçmələrinin nəticələrinə əsasən birləşmələrin termodinamik parametrləri təyin edilmiş və onlar əsasında inkongruent oriyon birləşmələrin parçalanma reaksiyalarının tarazlıq sabitləri hesablanmışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Бабанлы М.Б., Юсифов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: ЭЛМ, 2011, 306 с.
2. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Москва: Наука, 1984, 173 с.
3. Коломиец Б.Т., Горюнова Р.А., Шило В.П. Стеклообразное состояние в халькогенидах / Стеклообразное состояние. Москва-Л.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 456-460.
4. Шербина В.В. Геохимическое значение системы Cu–As–S // Геохимия, 1974, № 5, с. 662-672.
5. Meske S., Skinner B.J. Sulfosalts of copper. Phases and phase relations in the system copper–arsenic–sulfur // J. Econ. Geol., 1971, v. 66, № 6, pp. 901-918.
6. Wernic J.H., Benson K.E. New semiconducting ternary compounds // J. Phys. Chem. Solids, 1957, v. 3, № 1/2, pp. 157-159.
7. Safarzadeh S.M., Miller J. D., Huang H. H. Thermodynamic Analysis of the Cu-As-S-(O) System Relevant to Sulfuric Acid Baking of Enargite at 473 K (200°C) // Metallurgical and materials transactions, v. 45B, 2014, № 4, pp. 568-580.
8. Boorman R.S., Salter R.S., Davis D.W. // Mining Mag., 1984, September issue, pp. 225-235.
9. Ferron C.J., De Cuyper J. // Int. J. Miner. Process., 1992, v. 35, pp. 225-238.

Горхмат Гусейнов

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТИОАРСЕНИТОВ МЕДИ(I) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В статье представлены результаты исследований термодинамических параметров и условий получения соединений составов $Cu_6As_4S_9$, Cu_3AsS_3 и $CuAsS_2$ на основе растворов тиоацетамида, метарсенита натрия и хлорида меди(I). Индивидуальность и микроморфология полученных соединений установлены дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА) и сканирующим электронно-микроскопическим (СЭМ) методами анализа. На основе электродного потенциала потенциалообразующих реакций построены диаграммы E–pH и установлены пределы устойчивости соединений. Установлено, что полученные при 150°C соединения имеют форму несферических наночастиц. На основании результатов измерений ЭДС установлены термодинамические параметры соединений и вычислены постоянные равновесия реакцией разложения инконгруентно плавящихся соединений.

Ключевые слова: тиоарсенит, гидротермальный метод, тиоацетамид, наночастица, микрофотографии, термодинамические параметры.

INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES AND OBTAINING CONDITIONS OF COPPER(I) THIOARSENITES IN WATER SOLUTION

The results of investigations of thermodynamic parameters and conditions for obtaining for $Cu_6As_4S_9$, Cu_3AsS_3 and $CuAsS_2$ structured compounds based on solutions of thioacetamide, sodium metharsenite and copper chloride(I) are presented in the paper. The individuality and micromorphology of the compounds obtained are determined by differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD) and scanning electron microscopic (SEM) analysis methods. Based on the electrode potential of the potential-forming reactions, E–pH diagrams were constructed and the stability limits of the compounds were established. It is established that the compounds obtained at 150°C have the shape of non-spherical nanoparticles. Based on the results of EMF measurements, the thermodynamic parameters of the compounds were established and equilibrium constants were calculated by the decomposition reaction of incongruent melting compounds.

Keywords: thioarsenite, hydrothermal method, thioacetamide, nanoparticle, microphoto, thermodynamic parameters.

(AMEA-nun müxbir üzvü Əliəddin Abbasov tərəfindən təqdim edilmişdir)