

ALİYƏ RZAYEVA,
SEYDA MƏMMƏDOVA
AMEA Naxçıvan Bölməsi,
NAZİM SADIQOV
AMEA Geologiya və Geofizika İnstitutu
E-mail: aliye.rzaeva@mail.ru

BİSMUT SELENİDİN SU MÜHİTİNDƏ ALINMA ŞƏRAİTİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

Bismut nitrat pentahidratla selenin natrium borhidriddə məhlulu ilə qarşılıqlı təsirdən bismut(III) selenid birləşməsinin su mühitində alınma şəraiti, çöküntüsünün çökmə və süzülmə sürətləri öyrənilmiş, rentgen quruluşu, termogravimetrik analizləri aparılmışdır. Həmçinin birləşmənin əmələ gəlməsinin mühtin pH-dan asılılığı araşdırılmış və prosesin reaksiya təntlikləri tərtib edilmişdir. Alınan məddənin element analizinə görə kimyəvi formulunun Bi_2Se_3 uyğun gəldiyi dəqiqləşdirilmişdir.

Açar sözlər: çökdürmə, su mühiti, bismut nitrat pentahidrat, rentgen analiz, kimyəvi analiz, bismut(III) selenid.

Selen məhlulu xlorid turşusu məhlulunda yaşıl, tellur isə qırmızı rəngdə olur. Elementar selen qatı natrium sulfit məhlulunda həll olaraq natrium selenosulfat əmələ gəlir [1, s. 120]. Selen kalium sianiddə həll olaraq kalium selenosianat əmələ gətirir. Əmələ gələn ağ rəngli iynəvari hiqroskopik kristallar su, spirt və asetonada yaxşı həll olurlar [1, s. 110]. Qeyd olunan məlum işlərlə yanaşı təərfimizdən elementar selenin adi şəraitdə (295 K) natrium borhidriddə həllolma şəraiti araşdırılmışdır.

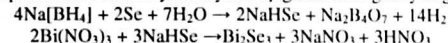
Bi_2Se_3 -ün sintezi üçün 1 mmol təmiz bismut nitrat pentahidrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ və 1.5 mmol selen tozu (molar nisbətə 2: 3) götürülərək teflon büksə tökülür. Mühtin pH-na nəzarət etmək üçün 4 mmol natrium hidrokssiddən və 2 mmol etilendiamintetraasetat turşusundan istifadə edilir. Teflon Büks DMF ilə ümumi həcm 80%-i qədər doldurulur. Homogen reaksiya qarışığı əldə etmək üçün 30 dəqiqə ultrasentrifugada qarışdırılır və ağzi six bağlanaraq avtoklava qoyulur. Sonra avtoklavda 140 və 200°C temperaturda 24 saat saxlanılır. Sintezdən sonra avtoklav otaq temperaturuna qədər soyumağa buraxılır. Reaksiya notcasında alınan qara çöküntü süzülüb, bir neçə dəfə etanol və distillə suyu ilə yuyularaq, nümunənin toz şəklində alınması üçün 4 saat ərzində vakuumda 100°C-də qurudulmuşdur. 24 saat ərzində 140 və 200°C temperaturda hazırlanan nümunələr Bi_2Se_3 -1 və Bi_2Se_3 -2 kimi adlandırılmışdır. Materialların termoelektrik xassələri ölçülmüşdür [2].

Slack [3] görə yüksək hərəkilik daşıyıcıları olan yarımqeçiricilər termoelektrik materiallar kimi ən yaxşı hesab olunur. Bismut(III) selenid optik qeydiyyat sistemində [4], fotoelektrokimyəvi qurğularda [5] və termoelektrik cihazlarda [6] tətbiq olunan yarımqeçiricidir [7]. Son illərdə, bismut xalkogenidlərinin otaq temperaturunda bir sıra xassələrinin öyrənilməsinə diqqət xeyli dərəcədə artmışdır [8, 9].

Təcrübi hissə. İlk öncə elementar selen adi şəraitdə müəyyən qatılıqlı natrium borhidrid məhlulunda həll edilmişdir. Həllolma zamanı əvvəl ağ, sonra isə qırmızı rəngli məhlul alınmışdır. Selenin həll olması zamanı mühit əsası olduğundan alınan məhlul bu şəraitdə çox davamlıdır. Təcrübələr aşağıdakı qaydada aparılmışdır. Təcrübə qabına müəyyən miqdar selen tozu tökülür və üzərinə yenə müəyyən miqdar natrium borhidrid məhlulu əlavə edilir Reaksiya ekzotermik olduğundan proses öz-özünə gedir və selenin tam həll olmasına kimi davam edir. Selenin natrium borhidriddə məhlulu yuxarıda qeyd edildiyi kimi əsası mühidə davamlı, turş mühidə isə davamsız olmaqla asan hidrolizə uğrayır.

Bismut nitrat pentahidrat (0.1 M) məhlulundan 10 ml götürülüb üzərinə selen məhlulu əlavə edilir. Reaksiya prosesi otaq temperaturunda və pH-n 7-8 həddində aparılır. Selenləşdirici reagent bismut nitrat pentahidrat məhluluna stexiometrik miqdarda əlavə edilir.

Həllolma prosesinin və reaksiya təntiyinin aşağıdakı kimi gətdiyini göstərmək olar.



Bu zaman qara rəngli və həcmli çöküntü alınır. Çöküntünə bismut və selenin təyini göstərdi ki, hər iki element çöküntünün tərkibinə daxil olmuşdur. Müxtəlif pH-larda alınan çöküntülərin rəngi eyni olur. Hidrogen ionlarının prosesin gedishinə təsirinə öyrənilmiş və nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Bismut selenidin tam çökməsinin mühtin pH-dan asılılığı
[Bi] = 0.1 M, [Se] = 0.1 M, tem. 323-333 K

№	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ məhlulu, ml	Se məhlulu, ml	pH	Çöküntü, mç	Çöküntünün rəngi	Çöküntünün formulu
1	10	15	7	95.3	qara	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$
2	-	-	8	103.7	qara	Bi_2Se_3
3	-	-	9	106.2	qara	Bi_2Se_3
4	-	-	10	93.7	qarantıl	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Bi}(\text{OH})_3$
5	-	-	11	91.5	qarantıl	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Bi}(\text{OH})_3$

Cədvəldəki rəqəmlərdən göründüyü kimi, birinci təcrübədə selen qismən hidroliz edərək çöküntü ilə qarışır. Ona görə də birləşmə bismut selenidə qismən hidroliz etmiş selen qarışır (selen məhlulunun ayrılıqda hidrogen ionlarının qatılığında asılılığı öyrənilmişdir). pH-n 10-11 həddində isə çöküntüyə bismut(III) hidrokssid qarışır. Buna səbəb isə bismutun yuxarı pH-larda davamlı bismut(III) hidrokssidə əmələgətirməsidir. Qalan təcrübələrdə (pH 8-9) alınan çöküntü Bi_2Se_3 -dən ibarət olmuşdur. Çöküntülər süzülür, distillə suyu ilə təmiz yuyulur və 383 K temperaturda qurudulur.

Prosesin əsas texnoloji parametrlərindən biri çöküntünün məhluldan ayrılmasıdır. Bunu nəzərə alaraq bismut(III) selenid birləşməsinin məhluldan ayrılma sürəti təyin edilmişdir (təcrübə üçün 2.52 q çöküntü istifadə olunmuşdur) cədvəl 2.

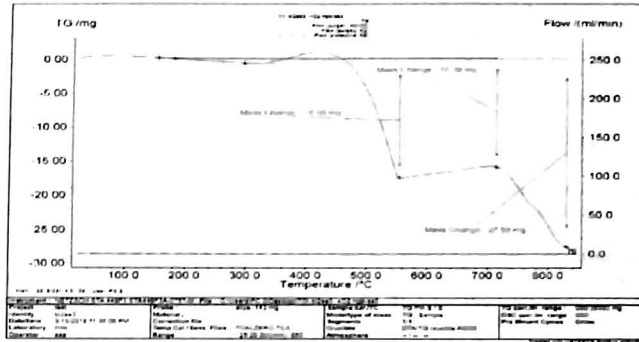
Cədvəl 2

Bismut(III) selenidin məhluldan ayrılma sürəti

V, ml	t, dəq.	V, ml	t, dəq.
1000-900	0.20	500-400	0.45
900-800	0.25	400-300	0.50
800-700	0.30	300-200	0.60
700-600	0.35	200-100	0.70
600-500	0.40	100-15	1.40

Cədvəl 2-dəki nəticələrdən görünür ki, 6 dəqiqə ərzində 2.52 q çöküntü 1000 ml məhluldan ayrılaraq 15 ml həcm tutur. Bu yaxşı nəticədir.

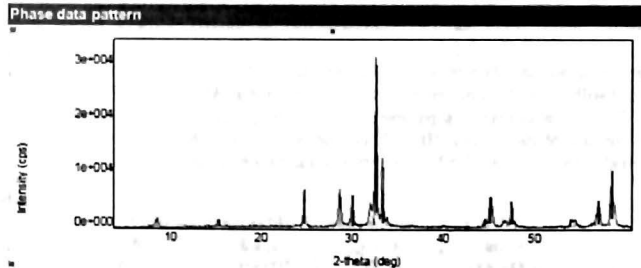
Su mühitində alınan bismut(III) selenid hava iştirakı ilə derivatoqrafda (NETZSCH STA 449F3) termiki analiz olunmuşdur. Nəticələr şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkil 1. Bismut(III) selenidin termogravimetric analizi.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, 143 mq Bi_2Se_3 nümunəsində 300°C-ə qədər temperaturda tərkibdə heç bir dəyişiklik baş vermir. 300-550°C temperatura qədər kütlə itkisi 16.86 mq təşkil edir. Bu tərkibdə olan selenin oksidləşməsi ilə bağlıdır. 700-800°C-də kütlə itkisi (27.59-16.86) 10.73 mq-dır. Bu isə bismut(III) selenidin oksidləşməsindən sonra əmələ gələn bismut(III) oksidin sublimasiyası ilə əlaqədardır. Hesablamaqlarla müəyyən edilmişdir ki, bismutun selenə olan kütlə nisbəti Bi:Se 90.65:49.98 kimidir. Bütün bunlar bismut selenidin formulunun Bi_2Se_3 müvafiq gəldiyini göstərir.

Eyni zamanda birləşmənin rentgenfaza analizi də birləşmənin Bi_2Se_3 olduğunu təsdiqləmişdir (şək. 2).



Şəkil 2. Bismut(III) selenidin difraktoqramı.

Şəkindən görüldüyü kimi piklərin yerinin və intensivliyinin standarta uyğun gəlməsi maddənin fərdiliyi (JCPDS 11-0689) və kristal quruluşu malik olduğunu göstərir.

Birləşmənin kimyəvi analizi bu qayda üzrə aparılmışdır. Çöküntü nitrat turşusu ilə parçalanır, duzlar qarışığı ayrılana qədər buxarlandırılır. Sonra distillə suyu və bir neçə damcı xlorid turşusu məhlulu əlavə edərək ölçü kolbasına keçirilir. Bismut ammonyakla hidrokسيد formada çökürülür. Ayrılan çöküntü süzülür, distillə suyu ilə yuyulur və 350°C-də müfəl sobasında parçalanır. Bi_2O_3 formasında çəkilir. Süzünütdə selen hidrok-silamin metodu ilə təyin edilir. Alınan nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 3

Bismut(III) selenid nümunəsinin kimyəvi analizi

Bi_2Se_3 nümunəsi, q	Komponentlər, q			
	bismut		selen	
	nəzəri	prakt.	nəzəri	prakt.
0.6552	0.4180	0.4011	0.2371	0.2209

Qeyd: dörd təcrübənin nəticəsinin orta qiyməti.

Cədvəldəki nəticələrdən görünür ki, təcrübədə tapılan qiymətlər nəzəri hesablamalara uyğun gəlir. Bu da alınan bismut(III) selenidin tərkibinin Bi_2Se_3 formuluna müvafiq olduğunu göstərir.

Beləliklə, bismut(III) selenid ilk dəfə olaraq təcrübimizdən məhlulda (su mühitində və otaq temperaturunda) alınmışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Справочник анна. Химия и химическая технология. <http://www.chem.info/index/>.
2. Kadel K., Kumari L., Li W.Z., Huang J.Y., Provencio P.P. Synthesis and thermoelectric properties of Bi_2Se_3 nanostructures // *Nanoscale Res Lett.*, 2011, № 6 (1), p. 57.
3. Slack G.A. CRC Handbook of Thermoelectric. FL: CRC Press, Boca Raton, 1995.
4. Watanabe K., Sato N., Miyaoko S. // *J. Appl. Phys.*, 1983, p. 1256.
5. Waters J., Crouch D., Raftery J., O'Brien P. // *Chem Mater.*, 2004, p. 3289.
6. Mishra S.K., Satpathy S., Jepsen O.J. // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997, p. 461.
7. Bayaz A.A., Giani A., Foucaran A., Pascal-Delannoy F., Boyer A. // *Thin Solid Films*, 2003, p. 441.
8. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. // *Nature*, 2001, p. 597.
9. Tritt T.M. // *Science*, 1999, p. 804.
10. Каржин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. Москва: Химия, 1974, 407 с.

Алия Рзаева, Севда Мамедова, Назим Садигов

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СЕЛЕНИДА ВИСМУТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

При взаимодействии висмут пентагидрат нитрата с селеном в водной среде получен осадок состава Bi_2Se_3 . Изучены условия получения осадка, определены скорость осаждения и скорость фильтрации, проведены рентгеноструктурный и термографический анализы, установлена зависимость полноты осаждения от pH среды, написаны уравнения реакции, проведен элементный анализ осадка и уточнена формула осадка Bi_2Se_3 .

Ключевые слова: осаждение, водная среда, рентгеноструктурный анализ, химический анализ, бисмут(III) селенид, скорость осаждения.

Aliya Rzayeva, Sevda Mammadova, Nazim Sadıqov

**STUDY OF OBTAINING CONDITIONS OF BISMUTH SELENIDE
IN WATER MEDIUM**

A precipitate of Bi_2Se_3 -composition has been obtained at the interaction of bismuth nitrate pentahydrate with selenium in water medium. The obtaining conditions for precipitate have been studied, deposition and filtration rates are determined; X-ray diffraction and thermographic analyses have been carried out, the dependence of precipitation completeness on pH of the medium has been determined, the reaction equations are set up, elemental analysis of the precipitate is carried out, and the formula of Bi_2Se_3 precipitate is refined.

Keywords: *sedimentation, water environment, bismuth nitrate pentahydrate, x-ray analysis, chemical analysis.*

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