

HÜSEYN İMANOV

AMEA Naxçıvan Bölməsi

E-mail: huseyn.imanov1991@gmail.com

SU MÜHİTİNDƏ ARSEN(V) SULFİDİN ALINMASI ŞƏRƏİTİNİN ARAŞDIRILMASI

Məqalədə su mühitində arsen(V) sulfidinin alınması şəraiti və termiki davamlılıq sərhədinin tədqiqat nəticələri haqqında məlumat verilmişdir. Rentgenfaza (RFA), termoqravimetrik (TQ) və skanediç elektron mikroskopik (SEM) analiz nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, turş mühitdə ($pH = 0-2$) natrium metarsenit məhluluna hidrogen sulfidlə təsir etdikdə arsen(V) sulfid alınır. TQ nəticələrinə əsasən, arsen(V) sulfid 363 K temperaturda kimi davamlıdır. RFA nəticələrindən məlum olmuşdur ki, sulu məhluldan alınan arsen(V) sulfid amorf halda olur. Fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə birləşmənin element analizi aparılmış və stexiometrik tərkibi müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: arsen(V) sulfid, rentgenfaza analizi, termoqram, mikromorfologiya, çıxım, stexiometrik tərkib.

As–S sistemində dörd birləşmə məlumdur: As_2S_3 , As_4S_4 , As_2S_5 və As_4S_3 . Bunlardan As_2S_3 və As_4S_4 təbiətdə auriqment və realqur mineralları şəklində mövcud olur. As_2S_3 qüvvətli turş mühitdə və soyuq şəraitdə ($0-10^\circ C$) arsenat turşusunun qələvi metallarla əmələ gətirdiyi duzların məhlullarından H_2S qazı buraxıldıqda alınır. Bu birləşmənin kristallaşması yüksək təzyiqli (kükürd buxarında) və temperaturda baş verir. As_4S_3 birləşməsinə isə təbiətdə dimorfit mineralı şəklində rast gəlinir [1, 3-6].

As–S sistemində alınan şüşələr oksigenə və nəm havaya qarşı davamlıdır. As–S sistemində şüşə əmələgəlmə temperaturu (T_g) viskozimetriya və daltometriya metodları ilə müəyyən edilmişdir. Hər iki metodla müəyyən edilmişdir ki, T_g temperaturu kükürdlə zəngin ərintilərdə daha yüksəkdir. As_2S_3 tərkibli ərintilərdə bu temperatur aşağı düşür [3]. Müəyyən edilmişdir ki, termiki emal metodu ilə As_2S_3 birləşməsinə kristallaşdırmaq mümkün deyil. 5-16 at.% As qatılıq sahələrindəki ərintiləri uzun müddət $60^\circ C$ temperaturda termiki emal etdikdə qismən kristallaşma baş verir və rombik kükürd ayrılır. As_2S_3 birləşməsinin $280^\circ C$ temperaturda 30 gün müddətində termiki emal etdikdə tam kristallaşma baş verir. Lakin bütün qatılıq sahələrindəki şüşələri yüksək təzyiqli ($30-70$ kbar) və temperaturda kristallaşdırmaq mümkündür. Belə halda məlum birləşmələrin yeni modifikasiyaları alınır. Kükürdlə zəngin ərintilər işıq şüalarının təsirindən kristallaşır və onlar tətbiq üçün daha perspektivli hesab edilir [1, 5].

Müəyyən edilmişdir ki, şüşə əmələgəlmənin ikinci sahəsindəki (51-66 at.% As) ərintilərin kristallaşması kristallaşdırma üsulundan aslıdır. As-nin miqdarı artdıqda onların kristallaşmaya davamlılığı artır. 56 at.% As tərkibli ərinti otaq temperaturunda kristallaşır. 51-56 at.% As qatılıq sahələrindəki ərintilər otaq temperaturunda bir neçə saat müddətində kristallaşır [4, 5].

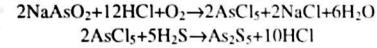
As_2S_3 və As_4S_4 birləşmələrinin polimorf çevrilmə temperaturları müvafiq olaraq 175 və $265^\circ C$ -dir. Qrupun təklif etdiyi As–S sisteminin hal diaqramında As_2S_3 və As_4S_4

birləşmələri inkonqruent əriyir. As_4S_4 arsenlə $190^\circ C$ temperaturda və 56 at.% As tərkibində evtektika əmələ gətirir. Bu birləşmənin DTA ayrısında $130^\circ C$ temperaturda müşahidə olunan termiki effekti solidusun metastabil əriməsi kimi qeyd edir [6].

Arsenin sulfidləri yarımkəçirici xassələrə malikdirlər və perspektivli materiallar kimi radio-elektron sənayesində geniş tətbiq olunurlar. Ədəbiyyat materiallarında arsenin kükürdlə As_2S_5 tərkibli birləşmə əmələ gətirdiyi haqqında məlumat verilir [1-6]. Lakin bu birləşmənin alınma şəraiti və fiziki-kimyəvi xassələri haqqında məlumatlar çox azdır.

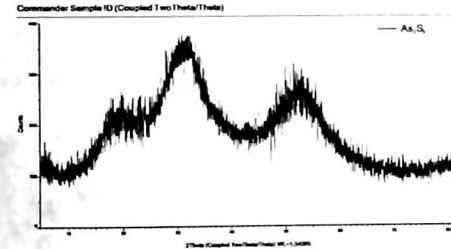
İşdə məqsəd su mühitində natrium metarsenit ($NaAsO_2$) və hidrogen-sulfid (H_2S) əsasında As_2S_5 birləşməsinin alınma şəraitini və termiki davamlılıq sərhədini təyin etməkdir.

Təcrübə hissə və nəticələrin müzakirəsi. As_2S_5 birləşməsinə almaq üçün əvvəlcə $0,1$ M $NaAsO_2$ məhlulu hazırlanmış və 10 N xlorid turşusu ($pH = 0-1$) ilə turşulaşdırılmışdır. Hazırlanmış nümunə kolbaya keçirilmiş və qarışdırmaqla içərisindən $273-283$ K temperatur aralığında 2 saat müddətində H_2S qazı buraxılmışdır. Sistemin soyudulması buzlu su ilə həyata keçirilmişdir. Bu zaman aşağıdakı reaksiyalar baş verir:



As_2S_5 -in çökdürülməsi və yuyulması buzlu su içərisində həyata keçirilmişdir [1]. Alınmış As_2S_5 çöktürüsü 343 K temperaturda vakuuma ($\sim 10^{-1}$ Pa) 2 saat müddətində qurudulmuşdur.

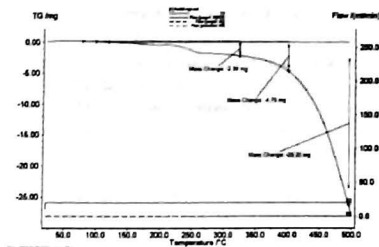
As_2S_5 çöktürüsünün tərkibi rentgenfaza (RFA, 2D PHASER "Bruker", CuK_{α} , 2θ , $20-80$ dər.), termoqravimetrik (TQ, derivatoqraf NETZSCH STA 449F3) və skanediç elektron mikroskopik (SEM) analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir. RFA nəticələrinə əsasən, müəyyən edilmişdir ki, su mühitində alınan As_2S_5 birləşməsi amorf haldadır (şəkil 1).



Şəkil 1. As_2S_5 birləşməsinin difraktoqramı.

RFA nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, $pH > 2$ və $T > 283$ K olduqda $As_2S_5 \rightarrow As_2S_3 + 2S$ reaksiyası üzrə arsenin reduksiyası baş verir.

Termodinamik (TQ) analizinin nəticələrindən məlum olmuşdur ki, (N_2 və O_2 mühitində) As_2S_5 birləşməsi $363-533$ K temperatur aralığında As_2S_3 və S-ə parçalanır (şəkil 2). $533-773$ K temperatur aralığında isə ayrılan arsen(III) sulfidinin və kükürdün oksidləşməsi baş verir. Ayrılan SO_2 qazı arsenin bir qismini reduksiya edir. RFA nəticələrindən məlum olmuşdur ki, $673-773$ K temperatur aralığında sərbəst arsen, arsen(III) oksid və AsS qarışığı alınır.

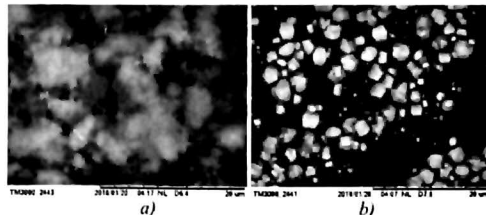


Şəkil 2. As_2S_5 birləşməsinin termogramı.

TQ əyrisindən görüldüyü kimi, 363-523 K temperatur aralığında arsen(V) sulfid $As_2S_5 \rightarrow As_2S_3 + 2S$ reaksiyası üzrə parçalanır. Bu zaman quruluş vahidlərinin sayı artdığı üçün şüşə əmələgəlmə müşahidə olunur. $T > 533$ K olduqda oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları baş verir. 773 K-də 52,5 mq nümunədə maksimum kütlə itkisi (26,26 mq) baş verir. Baş verən reaksiyaları və ümumi kütlə itkisini nəzərə aldıqda müəyyən edilmişdir ki, alınan çöküntünün tərkibi As_2S_5 formuluna uyğun gəlir. TQ əyrisindən məlum olur ki, bu birləşmə yalnız $T < 363$ K temperaturda mövcuddur. Buna görə də As_2S_5 birləşməsinə yüksək temperaturda (573 K) və aşağı təzyiqdə ($\sim 10^{-2}$ Pa) kristallaşdırmaq mümkün olmur.

As_2S_5 birləşməsinin mikromorfologiyası HITACHI TM3000 markalı mikroskopda tədqiq edilmişdir. SEM şəkillərindən görüldüyü kimi, 353 K-də qurudulmuş As_2S_5 pambıqvarı formadadır (şəkil). Birləşməni vakuumlaşdırılmış ($\sim 10^{-2}$ Pa) kvarts ampulda 673 K temperaturda 2 saat müddətində termiki emal etdikdə As_2S_3 alınır və sərbəst kükdür isə ampulun soyuq zonasına toplaşır. Əmələ gələn As_2S_3 mikrokristallardan ibarət olur (şəkil 3).

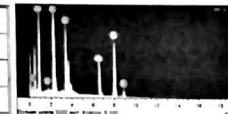
Kimyəvi analiz (qravimetrik və həcmi) metodları [2] vasitəsilə As_2S_5 birləşməsinin çıxımına mühitin pH-nın və temperaturun təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, As_2S_5 -in maksimum çıxımı (97,8%) pH = 0-2 və $T = 273-278$ K temperatur aralığında olur.



Şəkil 3. As_2S_5 birləşməsinin SEM (b – 353 K, c – 673 K) şəkilləri.

As_2S_5 birləşməsinin stexiometrik tərkibini dəqiqləşdirmək üçün alınan birləşmənin tərkibinin element analizi (Launch Trion XL dilution refrigerator – OXFORD cihazında) aparılmışdır. Alınan nəticələrə əsasən, birləşmələrin tərkibindəki arsen və kükürdün kütlə və atom nisbətləri təyin edilmişdir (şəkil 4).

Element	Kütlə%	Atom%
As	48,30	28,57
S	51,70	71,43
Cam	100	



Şəkil 4. Birləşmənin element analizinin nəticələri.

Analiz nəticələrinə əsasən arsen(V) sulfidın sadə formulunun $As_2S_{5,02}$ olduğu müəyyən edilmişdir. Kükürdün müəyyən qədər artıq olmasının səbəbini turş mühitdə (pH = 0-1) müəyyən qədər sərbəst kükürdün ayrılması ilə izah etmək olar. Birləşmə amorf halda olduğu üçün sərbəst kükürd onun tərkibində qalır.

Nəticə: su mühitində natrium metarsenit və hidrogen sulfid əsasında As_2S_5 birləşməsi alınmış və onun fərdiliyi RFA metodu ilə təsdiq edilmişdir. RFA və SEM analiz metodları müəyyən edilmişdir ki, 273-363 K temperatur aralığında alınan As_2S_5 birləşməsi amorf haldadır. TQ analiz metodunun nəticələrindən məlum olmuşdur ki, bu birləşmə $T > 363$ K temperaturda parçalanır. Fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə birləşmənin tərkibində arsen və kükürdün kütlə və atom payları təyin edilmiş və birləşmənin stexiometrik tərkibi dəqiqləşdirilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Москва: Наука, 1984, 173 с.
2. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Москва: Химия, 1966, 1112 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общей редакцией ак. РАН Лякишева Н.П. Т. I. Москва: Машиностроение, 1996, 498 с.
4. Дембовский С.А., Поликов Ю.А., Вайполин А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1968, т. 4, № 5, с. 767-768.
5. Blachnik R., Hoppe A., Wickel U. // Anorg. All. Chem., 1980, Bd. 463, № 4, pp. 78-79.
6. Ceolin R., Legendre R., Khodadad P. // Comt. Rend. Acad. Sci., Paris, ser. C, v. 284, № 13, pp. 495-498.

Гусейн Иманов

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА МЫШЬЯКА(V) В ВОДНЫХ СРЕДАХ

В статье представлена информация об условиях получения сульфида мышьяка(V) и результатах исследования границы термической устойчивости в водных средах. По данным рентгенофазовой, термогравиметрической (ТГ) и сканированной электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что при взаимодействии сероводорода с раствором метарсенита натрия в кислотных средах (pH = 0-2) получается сульфид мышьяка(V). Согласно результатам ТQ, сульфид мышьяка(V) устойчив до температуры 363 К. Результаты рентгенографии показывают, что сульфид мышьяка(V), полученный из водного раствора, является аморфным. Проведен элементный анализ, стехиометрический состав соединения определен методами физического и химического анализа.

Ключевые слова: сульфид мышьяка(V), рентгеновский анализ, термограмма, микроморфология, выход, стехиометрическая структура.

**STUDY OF CONDITIONS FOR THE PRODUCTION OF ARSENIC(V)
SULFIDE IN WATER MEDIA**

The paper presents information on obtaining conditions for arsenic(V) sulphide and results of the study of its thermal stability boundary in water media. According to the data of X-ray phase, thermogravimetric (TG), and scanned electron microscopy (SEM), it has been found ascertained that the interaction of hydrogen sulfide with sodium metarsenite solution in acid media ($\text{pH} = 0\text{-}2$) gives arsenic(V) sulfide. According to the TG results, arsenic(V) sulfide is stable to the temperature of 363 K. X-ray results show that the arsenic(V) sulfide obtained from water solution is amorphous. Elemental analysis is carried out, the stoichiometric composition of the compound is determined by the methods of physical and chemical analysis.

Keywords: *arsenic(V) sulfide, X-ray analysis, thermogram, micromorphology, yield, stoichiometric structure.*

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