

# AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

*Əlyazması hüququnda*

ARSEN(V) SULFİDİN  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  DUZLARI İLƏ SU VƏ ÜZVİ  
MÜHİTDƏ QARŞILIQLI TƏSİR ŞƏRAİTİNİN ARAŞDIRILMASI, ALINAN  
BİRLƏŞMƏLƏRİN FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi

almaq üçün təqdim edilmiş

## DİSSERTASIYA

İddiaçı: \_\_\_\_\_ İmanov Hüseyn Əbülfəz

Elmi rəhbər: \_\_\_\_\_ Kimya elmlər doktoru Rzayev Bayram Zülfüqar

NAXÇIVAN – 2022

## MÜNDƏRİCAT

GİRİŞ.....	4
I FƏSİL. ƏDƏBİYYAT İCMALI .....	12
1.1. As-S sistemi, arsen(V) sulfidin alınmasına dair tədqiqatlar .....	12
1.2. Ag-As-S sistemindən alınan şüşələrin tədqiqi və gümüş tioarsenatın sintezi ilə əlaqədar tədqiqatlar .....	20
1.3. Mis(I) tioarsenat (enargit) nanokristalının və nazik təbəqəsinin alınması. Cu-As-S sistemindən müxtəlif tərkibli tioarsenatların sintezi.....	24
1.4. Pb-As-S sistemində mövcud olan tiobirləşmələrin sintez şəraitinin və fiziki-kimyəvi xassələrinin araşdırılmasına dair tədqiqatlar .....	32
1.5. Tl-As-S sistemində mövcud olan üçlü birləşmələrə dair elmi tədqiqatlar və tallium(I) tioarsenatın müxtəlif mühitlərdə sintezi .....	38
II FƏSİL. FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQAT METODLARI, İSTİFADƏ EDİLƏN KİMYƏVİ REAKTİVLƏR VƏ CİHAZLAR .....	45
2.1. Təcrübələrdə istifadə edilən kimyəvi təmiz reagentlər və cihazlar. ....	45
2.2. İlkin birləşmələrin alınması, nazik təbəqənin hazırlanması üsulu və kimyəvi analiz metodları.....	47
2.3. Alınan birləşmələrin fərdiliyinin, tərkibinin, quruluşunun təyini üçün istifadə edilən üsullar. Cihazlar və onların iş prinsipi .....	53
III FƏSİL. SU VƏ ÜZVİ MÜHİTDƏ ARSEN(V) SULFİDİN ALINMASI. $As_2S_5$ İLƏ Cu, Tl, Ag DUZLARININ SU MÜHİTİNDƏ QARŞILIQLI TƏSİR ŞƏRAİTİNİN TƏDQIQI .....	63
3.1. Arsen(V) sulfidin su mühitində alınması şəraitinin araşdırılması .....	63
3.2. Natriummetaarsenit və tioasetamid əsasında arsen(V) sulfid birləşməsinin alınması şəraitinin tədqiqi .....	66
3.3. Arsen(V) sulfidin polietilenqlikol mühitində sintezi şəraitinin araşdırılması ..	72
3.4. $As_2S_5 - CuCl - H_2O$ sistemində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin araşdırılması	75
3.5. Arsen(V) sulfid ilə tallium(I) nitratın su mühitində qarşılıqlı təsir xarakterinin müəyyənləşdirilməsi .....	82

3.6. Arsen(V) sulfid və gümüş nitrat əsasında gümüş tioarsenatın su mühitində alınması şəraitinin araşdırılması.....	89
3.7. Turşu və qələvi məhlullarında arsen(V) sulfidin Cu, Tl, Ag, Pb duzları ilə əmələ gətirdiyi tiobirləşmələrin həllolma şəraitinin araşdırılması .....	97
<b>IV FƏSİL. ARSEN(V) SULFİDLƏ Cu(II), Pb(II) DUZLARININ SU MÜHİTİNDƏ QARŞILIQLI TƏSİRİNDƏN ALINAN TİOBİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZ ŞƏRAİTİNİN ARAŞDIRILMASI.....</b>	<b>101</b>
4.1. Arsen(V) sulfid və mis(II) xloridin su mühitində qarşılıqlı təsir şəraitinin araşdırılması .....	101
4.2. Su mühitində arsen(V) sulfid və qurğuşun(II) asetat birləşmələrinin qarşılıqlı təsir şəraitinin tədqiqi.....	111
4.3. $Pb(CH_3COO)_2-Na_3AsO_4-H_2S-H_2O$ sistemindən tiobirləşmələrin alınması şəraitinin araşdırılması .....	118
<b>V FƏSİL. ÜZVİ MÜHİTDƏ Cu, Tl, Ag TİOARSENATLARININ ALINMASI ŞƏRAİTİNİN ARAŞDIRILMASI.....</b>	<b>128</b>
5.1. Etilenqlikol mühitində arsen(V) sulfid və mis(I) xlorid duzu arasında baş verən fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin öyrənilməsi .....	128
5.2. $As_2S_5-TiNO_3-C_2H_6O_2$ sistemində solvotermal şəraitdə fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir şəraitinin öyrənilməsi .....	135
5.3. Etilenqlikol mühitində $As_2S_5$ və $AgNO_3$ əsasında $Ag_3AsS_4$ tiobirləşməsinin sintezi şəraitinin araşdırılması.....	141
<b>NƏTİCƏLƏR.....</b>	<b>147</b>
<b>İXTİSARLARIN VƏ ŞƏRTİ İŞARƏLƏRİN SİYAHISI.....</b>	<b>166</b>

## GİRİŞ

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Müasir dövrdə elektrotexnikanın, nanotexnologiyasının və kompyuter texnologiyasının intensiv inkişafı yarımkeçirici materialların sintezi və tətbiqi metodlarının inkişafı ilə bilavasitə əlaqəlidir. Bu istiqamətdə əldə edilən nailiyyətlər sivilizasiyaların inkişafında həlledici rol oynamaqdadır. Sənayedə və texnikada binar və üçlü yarımkeçirici birləşmələrə olan tələbatı ödəyə bilmək üçün yarımkeçirici materialların təkmilləşdirilməsi, nanobirləşmələrinin və nazik təbəqələrinin yeni daha sadə alınma metodlarının işlənməsi istiqamətində böyük zərurət yaranmışdır. Bu mənada, bir çox ölkələrdə çoxkomponentli birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri və quruluşu elm adamlarının böyük marağına səbəb olmuşdur. Bu sahədə onlar geniş elmi və praktiki tədqiqatlar həyata keçirirlər.

Şüşəvari halkogenid yarımkeçirici materiallardan olan arsenin ikili birləşmələrinin ( $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_2Te_3$ ) nazik təbəqələri dalğa yönləndiricilərində bütün optik siqnal prosessorları üçün qeyri-xətti optik materiallar kimi uğurla istifadə edilir. Bununla yanaşı, arsenin kükürdlə olan ikili birləşmələrindən optiki lif istehal edilir və tədqiqatçılar tərəfindən bu birləşmələrin nazik təbəqələri əsasında inteqrasiya olunmuş optik elementlərin istehsalı üçün texniki və texnoloji şərtlər araşdırılır.

Üçlü xalkogenidlər unikal quruluşları, yeni fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri və nanoölçülü cihaz tətbiqetmələrində böyük potensiallara malik olduğu üçün materialşünaslıq və nanotexnologiya tədqiqatçıları tərəfindən geniş tədqiq edilmişdir. Üçüncü bir element əlavə edilərkən, bu üçlü xalkogenidlərin ikili birləşmələrə nisbətən stexiometrik dəyişikliyə və sinergetik təsirə görə daha cəlbedici olacağı güman edilir. Üçlü xalkogenidlərin yeni xüsusiyyətləri onları elektronikada, optoelektronikada, biosensordlarda və katalizdə tətbiq etməyə imkan yaradır.

Optoelektronik xüsusiyyətlərinə görə Cu-As-S sistemindən sintez olunan kimyəvi cəhətdən davamlı yarımkeçirici birləşmələrdən optiki cihazların hissələrinin hazırlanmasında, teletexnikada və mikroelektronikada geniş tətbiq olunur. Mis(I)

tiarsenat birləşməsi son zamanlarda günəş batareyalarında perspektivli tək qovşaqlı günəş enerjisi uducusu olaraq istifadə edilir.

Gümüşün  $\text{AgAsS}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  və  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  tərkibli tiobirləşmələri müasir texnologiyanın mühüm funksional materialları içərisindədir. Ag-As-S sistemindən alınan birləşmələrin və şüşələri qiymətli yarımqeçirici, foto və ferroelektrik materiallar, qatı elektrolitlər, elektrokimyəvi sensorlar, elektrokimyəvi ekranlar və s. hazırlanmasında geniş istifadə olunur.

Tallium xalkogenidləri və onların digər elementlərlə bərk, maye və şüşə halındakı birləşmələri əsasında alınan materialları elektron sənayesində geniş istifadə üçün imkanlar yaradır. Tl-As(V)-S sistemində olan arsenin üçlü xalkogenidləri müasir elektron mühəndisliyinin funksional materialları kimi perspektivlidir. Bu birləşmələrin çoxkomponentli fazalarının fotoelektrik, istilik, ferroelektrik, optoakustik və digər əhəmiyyətli xüsusiyyətləri vardır.

Pb-As-S sistemindən alınan tiobirləşmələrin şüşələri uzaq infraqırmızı optik, kimyəvi sensorlar, qeyri-xətti fotonik və s. sahələrdə bir sıra potensial tətbiqlər üçün perspektivli materiallardır. Son dövrlərdə Pb-As-S sistemindən alınan amorf nazik təbəqələrin elektron xassələri elektronik və opto-elektronik cihazlarında tətbiqinə imkan yaradır.

İşdə əldə olunan nəticələrin tətbiqi imkanlarını nəzərə alıb  $\text{Me}^{+n}\text{-As}_2\text{S}_5$  ( $\text{Me}^{+n} = \text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+, \text{Pb}^{2+}$ ) sistemindən su və üzvi mühitdə üçlü tiobirləşmələrin sintezi metodları işlənmədiyi, alınması şəraiti öyrənilmədiyi və ədəbiyyat materiallarında az rast gəlinədiyi üçün yeni və sadə çökdürmə üsullarının işlənilib hazırlanması, bu sistemdə kimyəvi qarşılıqlı təsirin xüsusiyyətlərini müəyyənləşdirilməsi, optimal şəraitlərin seçilməsi və alınan sabit tərkibli tiobirləşmələrin fiziki-kimyəvi tədqiqi elmi-praktiki əhəmiyyətə malik olub dissertasiya işinin aktuallığını təmin edir.

**Tədqiqatın obyektı və predmeti.** Təqdim edilmiş dissertasiya işində arsen(V) sulfid və  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  duzları əsasında su və üzvi mühitdə sintez edilən üçlü tiobirləşmələr tədqiqat obyektı olmuşdur. Onların alınması istiqamətində geniş araşdırmalar və laboratoriya işləri həyata keçirilmişdir. Tədqiqat üçün ilkin maddə olaraq arsen(V) sulfid sintez edilmişdir. Araşdırmalar zamanı alınmış tiobirləşmələrin

fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş və istifadə sahələri müəyyənləşdirilmişdir. Arsen(V) sulfid və mis, gümüş, tallium, qurğuşun duzlarının qarşılıqlı təsir şəraitinin məhlulda çökdürmə metodu ilə öyrənilməsi işin predmeti olmuşdur.

**Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri.** İşdə məqsəd ampula sintez metoduna alternativ olaraq əvvəlcə arsen(V) sulfidin su və üzvi mühitlərdə alınmasının müxtəlif metodlarını işləmək, daha sonra arsen(V) sulfidin mis, gümüş, tallium və qurğuşun duzları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində su və üzvi mühitlərdə üçlü sulfidlərin sintezi şəraitini araşdırmaq, onların nano- və mikrohissəciklərinin alınmalarının yeni üsullarını işləyib hazırlamaq olmuşdur. Eyni zamanda aparılmış reaksiyalardan istifadə edərək birləşmələrin nazik təbəqələrinin alınması istiqamətində də tədqiqatlar aparılmışdır.

Tədqiqat işində qarşıya qoyulan məqsədə nail olmaq üçün müvafiq olaraq, aşağıdakı məsələlərin həlli nəzərdə tutulmuşdur:

- Natriummetaarsenitlə tioasetamidin qarşılıqlı təsirindən arsen(V) sulfidin yeni alınma metodunun işlənməsi;
- Su və üzvi mühitlərdə arsen(V) sulfidin nano- və mikrohissəciklərinin, nazik təbəqəsinin alınması şəraitinin araşdırılması;
- Su və üzvi mühitlərdə arsen(V) sulfidlə mis(I) xloridin qarşılıqlı təsirindən  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  tərkibli tiobirləşmənin alınma şəraitinin tədqiqi;
- Arsen(V)sulfidlə mis(II) xlorid əsasında su mühitində tiobirləşmələrin sintez şəraitinin öyrənilməsi;
- Su və üzvi mühitlərdə arsen(V)sulfid və gümüş nitratın qarşılıqlı təsirindən gümüş tioarsenatın alınması şəraitinin və xassələrinin araşdırılması;
- Arsen(V)sulfid və tallium(I) nitrat əsasında su və üzvi mühitlərdə  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$  tərkibli tioarsenatın alınması şəraitlərinin tədqiqi;
- Su mühitində Pb–As–S sistemlərindən arsenin üçlü tiosulfidlərinin sintez şəraitinin öyrənilməsi və alınmış nümunələrin xassələrinin araşdırılması.

**Tədqiqat metodları.** Dissertasiya işi ilə bağlı tədqiqatlar fiziki-kimyəvi analiz üçün müasir dövrdə çox böyük əhəmiyyətə malik olan differensial termiki (DTA), termoqravimetrik (TQ), rentgenfaza (RFA), element, kalorimetrik, ultra bənövşəyi

(UB) spektroskopiya və skanedici elektron mikroskopiya (SEM) analiz metodları ilə aparılmışdır. Sintez edilən nümunələrin differensial termiki, termoqravimetrik analizləri NETZSCH STA 449F3 cihazında aparılmışdır. Bununla yanaşı DTA üçün Термоскан-2 cihazı da istifadə edilmişdir. Alınmış tiobirləşmələrin rentgenfaza analizi D2 PHASER “Bruker” ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $2\theta$ , 20-80 degrees) difraktometrində yerinə yetirilmişdir. Nümunələrin morfolojiyası və strukturunu araşdırmaq üçün HITACHI TM3000 skanedici elektron mikroskopundan istifadə edilmişdir. Birləşmələrin sintezi zamanı süzüntüyə keçən və nümunələrin kimyəvi analizi zamanı məhlula keçən arsenin miqdarı təyini КФК-2МП VXL4.2 fotokolorimetr cihazı ilə həyata keçirilmişdir. Alınmış nazik təbəqələrin U-5100 ultrabənövşəyi spektrofotometrindən istifadə etməklə optik udma əyrisi çəkilmişdir. JSM-6610LV SEM – Oxford Instrument element analiz cihazında birləşmələrin həm keyfiyyət həm də kəmiyyət tərkibi müəyyənləşdirilmişdir.

#### **Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar.**

- Arsen(V) sulfidin nanohissəciklərinin və nazik təbəqəsinin alınması;
- $\text{Cu}^+$  və  $\text{Cu}^{2+}$ -As(V) -S sistemlərindən tioarsenatların su və üzvi mühitlərdə alınması şəraitinin araşdırılması və fiziki-kimyəvi tədqiqi;
- Ag-As-S sistemindən gümüş tioarsenatın su və üzvi mühitlərdə sintezi şəraitinin araşdırılması, nano- və mikrohissəciklərinin alınması və fiziki-kimyəvi tədqiqi;
- Tl-As-S sistemindən üçlü tiobirləşmələrin su və üzvi mühitlərdə alınması şəraitinin öyrənilməsi, nano- və mikrohissəciklərinin alınması və fiziki-kimyəvi tədqiqi;
- Pb-As-S sistemindən üçlü birləşmələrin su mühitində sintezi şəraitinin araşdırılması, nano- və mikrohissəciklərinin alınması və fiziki-kimyəvi tədqiqi;
- $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ - $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{H}_2\text{O}$  sistemindən tiobirləşmələrin su mühitində sintezi şəraitinin öyrənilməsi, nano- və mikrohissəciklərinin alınması və fiziki-kimyəvi tədqiqi.

**Tədqiqatın elmi yeniliyi.** Dissertasiya işində aşağıdakı yeni elmi nəticələr əldə edilmişdir:

1. Arsen(V) sulfidin nazik təbəqəsi traferet çap üsulu ilə alınmışdır.
2. Arsen(V) sulfidlə mis(I) və mis(II)-nin suda həll olan duzlarının su və üzvi mühitlərdə qarşılıqlı təsirindən üçlü tiobirləşmələrin alınması metodları işlənmiş, sintez şəraiti öyrənilmiş, nano- və mikrohissəcikləri alınmışdır.
3. Arsen(V)sulfidlə gümüş nitratın su və üzvi mühitlərdə fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyənləşdirilmiş, müvafiq üçlü birləşmələrin asan alınma metodları işlənmiş, mikro və nanohissəcikləri alınmışdır.
4. Su və üzvi mühitlərdə arsen(V)sulfidlə tallium nitratın fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyənləşdirilmiş, müvafiq üçlü birləşmələrin asan alınma metodları işlənmiş, nanohissəcikləri alınmış və birləşmələri xarakterizə edən əsas parametrlər təyin olunmuşdur.
5. Arsen(V) sulfidlə qurğuşun(II) asetatın su mühitində qarşılıqlı təsirindən üçlü birləşmələrin alınma metodları işlənmiş, sintez şəraiti araşdırılmış və fiziki-kimyəvi parametrləri müəyyən edilmişdir.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Dissertasiya işinin nəzəri əhəmiyyəti su və üzvi mühitdə arsen(V) sulfidin və onunla  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  duzları əsasında üçlü tiobirləşmələrin alınması şəraitinin öyrənilməsi, ampula sintez metodu ilə müqayisədə yeni daha sadə sintez üsulunun işlənməsi və alınan tiobirləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələrinə dair qeyd olunmuş nəticələrin üçlü metal xalkogenidlər kimyasına və materialşünaslığına əhəmiyyətli dərəcədə töhfə verməsidir.

Dissertasiya işinin praktiki əhəmiyyəti su və üzvi mühitdə  $\text{Me}^{+n}\text{-As}_2\text{S}_5$  ( $\text{Me}^{+n} = \text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) sistemindən sintez edilən tiobirləşmələrin alınma üsullarının üstünlüyündən, onların istehsal texnologiyasının çox sadə olub aşağı temperaturda (293-363 K) yerinə yetirilməsindən, enerji və əmək sərfi az tələb etdiyindən çox miqdar maddənin alınmasına imkan verməsindən ibarətdir. Üsuldan nazik təbəqələrin və nanostrukturların alınmasında istifadə edilə bilər. Su və üzvi mühitdə arsen(V) sulfidin və onunla  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  duzları əsasında sintez edilən üçlü tiobirləşmələr yarımkeçirici materiallar olub qeyri-xətti optik cihazlarda, optiki lif istehsalında, optik elementlərin istehsalında, optiki cihazların hissələrinin



hazırlanmasında, teletexnikada və mikroelektronikada, günəş batareyalarında, elektronik, optoelektronik, optoakustik cihazlarında, kimyəvi sensorlarda və perspektivli foto və ferroelektrik materiallar kimi qatı elektrolitlər, elektrokimyəvi sensorlar, elektrokimyəvi ekranlar və s. yaratmaq üçün geniş istifadə edilə və praktiki tətbiq oluna bilər.

**Aprobasiyası və tətbiqi.** Dissertasiyanın əsas nəticələri Akademik M.Nağıyevin 110 illik yubileyinə həsr edilmiş “Nağıyev qirayətləri” Beynəlxalq konfransı, (Bakı/Azərbaycan 30-31 oktyabr 2018), “Kimyanın yıldızlı 100. Yılı” mövzusunda keçirilən 31-ci beynəlxalq kimya konfransı (Yıldız Texnik Universiteti, İstanbul/Türkiyə 10-13 sentyabr 2019), “Actual problems of chemical engineering” mövzusunda Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetinin 100 illiyinə həsr olunmuş beynəlxalq konfrans, (Bakı/Azərbaycan 24-25 dekabr 2020), Научные тенденции в эпоху стремительного развития технологий, I научно-практической конференции (Samara/Rusiya, 5 mart 2022), The latest problems of modern science and practice, I International Scientific and Practical Conference, (Boston/ABŞ 11-14 yanvar 2022), Современные технологии: тенденции и перспективы развития, III Международная научно-практическая конференция, (Petrozavodsk/Rusiya 10 yanvar 2022), Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry, (İstanbul/Türkiyə 2021, 8(2) s. 527-534), Journal of the Turkish Chemical Society Section B: Chemical Engineering, (İstanbul/Türkiyə 2020, s.35-40), AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər, (Naxçıvan/Azərbaycan 2020, №2 s.52-55), AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər (Naxçıvan/Azərbaycan 2020, №4 s.51-55), AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər (Naxçıvan/Azərbaycan 2018, №2 s.58-62), Naxçıvan Dövlət Universiteti Elmi Əsərlər, (Naxçıvan/Azərbaycan 2018, №92, s.184-188), AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər (Naxçıvan/Azərbaycan 2021, №4 s.32-39), AMEA Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu “Kimya Problemləri” jurnalı (Bakı/Azərbaycan 2021, №3 s.135-142), Science and world (Volqoqrad/Rusiya 2022, №1 s.17-20), Arsen(V) sulfidlə ağır metal duzlarının qarşılıqlı təsirindən tiobirləşmələrin alınması AMEA Naxçıvan Bölməsi Təbii Ehtiyatlar İnstitutunu elmi seminarında (Naxçıvan/Azərbaycan 28 yanvar 2022) müzakirə edilmiş və nəşr olunmuşdur.

**Müəllifin şəxsi iştirakı.** Dissertasiya işində qarşıya qoyulan məsələlərin həll olunmasında, araşdırmaların eksperimental icrasında, laboratoriya təcrübələrindən əldə edilən nümunələr əsasında analizlərin aparılmasında, işdə qeyd olunan fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə alınan nəticələrin təhlilində, tezis və məqalələrin, dissertasiyanın yazılışında məsul icraçı iddiaçısıdır.

**Çap olunmuş elmi əsərlər.** Dissertasiya işi üzrə 4-ü həmmüəllifsiz 9 məqalə beynəlxalq indeksli jurnallarda və o cümlədən 6 konfrans materialı çap olunmuşdur. Nəşr edilmiş elmi məqalələr və tezislər dissertasiya işinin məzmununu tam əhatə edir.

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.** Dissertasiya işi AMEA Naxçıvan Bölməsi Təbii Ehtiyatlar İnstitutu “Mineral xammalın kimyası və texnologiyası laboratoriyasında” yerinə yetirilmişdir.

**Dissertasiyanın quruluşu və həcmi.** Dissertasiya işi giriş, 5 fəsil, nəticələr və istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarət olmuşdur. Dissertasiyanın ümumi həcmi 75 şəkil, 30 cədvəl və 160 sayda ədəbiyyat materialından ibarət olmaqla 166 səhifədən təşkil olunmuşdur. İşin ümumi həcmi (şəkillər, cədvəllər, qrafiklər və ədəbiyyat siyahısı istisna olmaqla) 205767 işarədən ibarət olmuşdur.

**Dissertasiyanın əsas məzmunu.** Dissertasiya işinin giriş hissəsində mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi qeyd olunmuş, tədqiqatın obyektı, predmeti, məqsədi və vəzifələri, tədqiqat metodları, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, işin elmi yeniliyi, nəzəri və praktiki əhəmiyyəti, aprobeşiyası, tətbiqi, quruluşu və həcmi haqqında ətraflı məlumat verilmişdir.

Dissertasiya işinin birinci fəsildə As-S, Ag-As-S, Tl-As-S, Cu(I)/Cu(II)-As-S, Pb-As-S sisteminə aid aparılmış elmi tədqiqatların nəticələri, bu sistemlərdən sintez edilən binar və üçlü birləşmələrin alınma şəraitləri və bu birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələrinin qeyd olunduğu ədəbiyyat materialları təhlil edilib, sistemləşdirilmişdir. İşin ikinci fəslində laboratoriya təcrübələri üçün istifadə edilən kimyəvi təmiz reagentlər, kimyəvi analiz metodları, fiziki-kimyəvi analiz üçün əhəmiyyəti ilə əlaqədar eksperimentlərin aparıldığı cihazlar, onların iş prinsipi haqqında məlumatlara yer verilmişdir.

Üçüncü fəsildə su və üzvi mühitlərdə arsen(V) sulfid birləşməsinin alınması şəraitini tədqiqinə, o cümlədən su mühitində arsen(V) sulfidin  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Cu^+$  duzları ilə qarşılıqlı təsirindən gümüş, tallium, mis tioarsenatlarının sintezi şəraitinin araşdırılmasına və fiziki-kimyəvi xassələrinə aid nəticələr verilmişdir. Su mühitində qurğuşun(II) asetat, mis(II) xlorid duzlarının arsen(V) sulfid ilə ayrılıqda qarşılıqlı təsir xarakteristikası və sintez edilən tiobirləşmələrin fiziki-kimyəvi analiz nəticələri dördüncü fəsildə qeyd olunmuşdur. Beşinci fəsildə isə etilenqlikol mühitində arsen(V) sulfid və  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Cu^+$  duzları əsasında gümüş, tallium, mis tioarsenatların nano və mikrohissəciklərinin alınması şəraitinin öyrənilməsinə və fiziki-kimyəvi tədqiqinə dair nəticələr öz əksini tapmışdır.

Dissertasiya işinin sonunda aparılan tədqiqatların nəticələri, istifadə edilmiş ədəbiyyatların, ixtisarlardan və şərti işarələrin siyahısı verilmişdir.

## I FƏSİL. ƏDƏBİYYAT İCMALI

### 1.1. As-S sistemi, arsen(V) sulfidin alınmasına dair tədqiqatlar

[83, s.51] müəllifləri tərəfindən hidrofob, amorf arsen xalkogenidlərinin çökmə istiliyi bir neçə üzvi mayedə ölçülmüşdür. Heksan, butanol, butil xlorid və nitropropan üçün  $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$  və  $As_2Se_3$  ilə çökmə istiliyi isladan maye molekulunun dipol momentindən xətti asılılıq göstərilmişdir. Nəticələrdən, elektrostatik sahə gücünün orta qiymətləri  $0.29 \times 10^5$ ,  $0.31 \times 10^5$  və  $0.57 \times 10^5$  e.s.u.  $cm^{-2}$  olaraq hesablanmışdır. Müəlliflər qeyd etmişlər ki, n-alkanollarda  $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$  və  $As_2Se_3$ -un immersional islanma istilikləri,  $C_nH_{2n+1}OH$  – dəki karbon atomlarının sayı “n” artdıqca xətti olaraq artmışdır. Qatı səthin elektrostatik sahəsi tərəfindən maye molekulunun polyarizasiyası, dağılma qüvvəsi və mayenin dipol momenti ilə elektrostatik sahəsi arasındakı qarşılıqlı təsirin səbəbindən yaranan molekullararası qüvvələr hesablanmışdır. Nəticədə göstərilmişdir ki, As xalkogenidlər-n-alkanol sistemlərindəki qarşılıqlı təsirlərdə dispersiya qüvvəsi üstünlük təşkil edir.

[58, s.108] işinin müəllifləri molekulyar quruluşa malik şüşəvari xalkogenid yarımkəçirici (məs.,  $As_2S_5$ ) nazik təbəqələrinin xarici təsirə məruz qaldığı zaman polimerləşməsini qeyd ediblər. Bu proses S-S və As-S rabitələrinin əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunur. Müəlliflər bu hadisəni uzun dalğalı İQ spektroskopiya ilə müəyyən etmişlər. Bu tip materiallarda optik xassələrin  $K_{AF}$  (anti-Frenkel tarazlıq sabiti) tipli defektlərin yaranma vəziyyətinin dəyişməsi ilə müşayiət olunduğu göstərilmişdir. Rabitə mexanizminin hər növ nazik təbəqə quruluşu üçün eyni olduğu, lakin bu mexanizmin molekulyar quruluşlu nazik təbəqələrdəki əhəmiyyətli struktur çevrilmələri ilə nəticələndiyi irəli sürülmüşdür. Şüşə xalkogenid yarımkəçiricilərdə  $K_{AF}$  defektlərinin optik effekte səbəb olduğu və bu nəticələrin optik effekt üçün Popov (1980) modelini təsdiqlədiyi qənaətinə gəlinmişdir.

[51, s.1747] işində arsen sulfid –  $\beta$ - $As_4S_4$ , planetar kürə dəyirmanında mexaniki xırdalama ilə modifikasiya edilmişdir. Nəticədə, sulfidin bərk halının xüsusiyyətləri və həll olma qabiliyyəti öyrənilmişdir. Aşağıdakı dəyişikliklər müşahidə edilmişdir: səth

sahəsinin spesifik artması, morfolojiyadakı dəyişikliklər (submikron hissəciklərinin əmələ gəlməsi), nanohissəciklərin meydana gəlməsi (21-31nm), kristal qəfəs parametrlərindəki dəyişikliklər və Raman sürüşməsindəki dəyişiklikləri. Bu dəyişikliklərin nəticəsi olaraq,  $\beta$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-un xırdalanma dərəcəsi artırılmışdır ki, bu da xərçənglə bağlı tədqiqatlarda tətbiq üçün bir həll forması kimi nəzərdə tutulur.

İki tioarsenat [Co(dien)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[As<sub>3</sub>S<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (1, dien= dietilentriamin) və [Mn(teta)]<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (2, teta= trietilentetramin) solvotermal metodla sintez edilmiş və quruluş xüsusiyyətləri xarakterizə edilmişdir [110, s.366]. 1-ci, halqavari konformasiyasındakı təcrid olunmuş tsiklik [As<sub>3</sub>S<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> anionlardan və iki fərqli izomer [Co(dien)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> kationlardan ibarət olduğu halda, 2-ci isə iki [Mn(teta)]<sup>2+</sup> qrupunu S atomları vasitəsilə birləşdirən tetradentat ligandlardan və yəhərvari As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> anionlarından qurulmuş neytral [Mn(teta)]<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> hissəciklərdən ibarətdir.

Buxarlandırma üsulu ilə amorf arsen(V) sulfidin nazik təbəqələri hazırlanmışdır [119, s.653]. Müəlliflər həm bərk, həm də nazik təbəqə nümunələrinin quruluşunu araşdırmaq üçün rentgen difraksiyası üsullarından istifadə etmişlər. Warrenin dəqiq və ya birbaşa metodundan istifadə edərək amorf materialdakı iki və ya daha çox atom tərəfindən rentgen şüasının səpilməsi analiz edilmişdir. Bərk As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> üçün müəyyənləşdirilən struktura uyğun gələn parametrlər müəyyən edilmişdir. Belə ki, yəni arsen dörd, kükürd isə altı qat koordinasiyadadır: As-As rabitəsi 1.77 Å, S-S rabitəsi 3.32 Å, S-As-S rabitə bucağı təxminən 95°; As-S-As bucağı təxminən 25°; və S-S-S tetraedrinin oturacağı 60°- dir. Onun quruluşu amorf As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ə bənzəyir, lakin [119, s.653] işində As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-in quruluşunun daha sabit olduğu qeyd olunmuşdur.

Yeni hidrogen rabitəli supramolekulyar tioarsenatlar [Fe(phen)<sub>3</sub>][As<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] $\cdot$ dien $\cdot$ 7H<sub>2</sub>O (1) və [Mn<sub>2</sub>(phen)<sub>4</sub>(As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)] $\cdot$ phen $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (2) (dien = dietilenetriamin, fen = 1, 10-fenantrolin) hidrotermal metodla sintez edilmiş və quruluşları xarakterizə olunmuşdur [130, s.5412]. 1-ci quruluşu [As<sub>3</sub>S<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> -H<sub>2</sub>O anionlu təbəqələrdən və O - H  $\cdots$  S və O - H  $\cdots$  N hidrogen rabitəsi ilə əlaqələnmiş [Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> -dien kationlu təbəqələrdən ibarətdir. Təbəqələr növbələşir və hidrogen rabitələri ilə anionlu və kationlu təbəqələrə su molekulları birləşmişdir. Bu zəncirlər bir-birinə paralel 3D şəbəkə quruluşu əmələ gətirir. 2-də [As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>]<sup>4-</sup> anionu iki

$[\text{Mn}(\text{phen})_2]^{2+}$  kationlarını birləşdirmək üçün dörd S atomu vasitəsilə bağlayan tetradentat ligand rolunu oynayır. Bu zaman neytral  $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{As}_2\text{S}_5)]$  kompleksi əmələ gətirir. Bu  $[\text{As}_2\text{S}_5]^{4-}$  ionu yeni bir koordinasiya mərkəzi yaradır.  $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{As}_2\text{S}_5)]$ , fen və  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O} - \text{H} \cdots \text{S}$ ,  $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$  və  $\pi - \pi$  qarşılıqlı təsirləri ilə 3D şəbəkə quruluşu meydana gətirir [130, s.5412].

Arsen(III) sulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) nazik təbəqəsi qeyri-xətti optik cihazlarda, dalğa yönləndiriciləri prosessorlarda uğurla istifadə edilmişdir [64, s.053106-1]. Bu cür cihazlar üçün yüksək məhsuldarlıq əldə etmək üçün az yayılma itkisi olmalıdır. Bu işdə termiki tablama yalnız nazik təbəqələrin fiziki xüsusiyyətlərini sabitləşdirmək üçün deyil, materialdakı işıq zəiflətmə mənbələrini azaltmaq üçün də istifadə edilmişdir [64, s.053106-1]. Burada  $\text{As}_2\text{S}_3$  nazik təbəqələrin mikroquruluşu və optik xüsusiyyətlərindəki istiliklə əlaqəli dəyişikliklər araşdırılmış və bu məlumatlara əsasən, ən yaxşı tablama şərtləri müəyyən edilmişdir. Tablama zamanı nazik təbəqələrin qırılma indeksi termiki sıxlaşma və heteropolyar rabitə sıxlığı səbəbindən tablama ilə yüksəlir. Bununla birlikdə nazik təbəqədəki səth nahamarlılığının və termiki gərginliyin böyüməsi tablama temperaturunu  $\sim 130$  °C olduqda məhdudlaşdırır. As-çökmüş və tablanmış nazik təbəqələrdən dalğa yönləndiriciləri hazırlanmış, xassələri təhlil edilmiş və uyğun tablama nəticəsində yönləndiricilərin yayılma itkisinin  $\sim 0.2$  dB/sm azaldığını müşahidə edilmişdir.

[23, s.17] işində  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  fonunda bir mikro-elektrod qrupu şəklində Mn(II) əlavə olunmuş qızıl elektrod istifadə edərək inversiyalı voltamperometriya üsulu ilə zəif qələvi mühitdə (pH 8-10) sulu məhlullarda arsen(V)-in həssas təyin edilməsi üçün metod təklif edilmişdir. As(V) analitik siqnalın alınması şərtlərini optimallaşdırmaq üçün daxil edilən kationların və anionların təsiri öyrənilmişdir. As(V) müəyyən edilmiş qatılıqlarının həddi 0.0006 ilə 0.1 mq/l arasındadır. Bu metodla müxtəlif sulu məhlullar, məişət suyu və qallium arsenid istehsalının texnoloji məhlulu analiz 0.0002 mg/l ( $t_3 = 180$  s) edilmişdir [23, s.19].

Arsen(V) sulfidin istehsal üsullarına aid olan ixtira yarımkeçiricilər texnikasında, radioelektronikada və s.-də istifadə olunur [17, s.1]. Arsen anhidridin qələvidə məhluluna qarışdırmaqla 1 l natrium disulfid məhlulu hissələrlə əlavə edilir.

Reaksiya eqzotermikdir. Arsen(III) oksidləşməsinə başa çatdırmaq üçün məhlul 20 dəqiqə qaynayana qədər qızdırılır və soyuduqdan sonra pH 1-2-ə enənə kimi durulaşdırılmış (1:1) xlorid turşusu əlavə edilir və süzülür. Çöküntü durulaşdırılmış (1:5) xlorid turşusu və distillə edilmiş soda ilə yuyulur, sabit çəkiyə gələnə kimi havada qurudulur. Arsen(V) sulfidin çıxımı 97.7%-dir.

Müəlliflər qızıl mikroelektrodlardan istifadə edərək inversiyalı voltamperometriya metodu ilə məhlullarda As(III) və As(V) -in miqdarlarının birbaşa təyin olunmasının iki üsulunu vermişlər [24, s.856]. Hər iki üsulda As(III) və As(V) qarışığının analizi üçün əvvəlcə  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  fonunda As(III) inversiyalı voltamperometriya signalı alınmışdır. Birinci metodda As(V) analitik inversiyalı voltamperometriya signalının formalaşması üçün Mn(II)/Mn(0) sistemi ilə kataliz olunan qızıl mikroelektrodlar səthində As(V) -in As(III) -ə reduksiyasından istifadə olunmuşdur. Sonra As(0) əmələ gəlməsi və onun anodlu əriməsi baş verir. İkinci üsulda, As(V) ultrabənövşəyi şüalanma təsiri altında  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  məhlulunda As(III)-ə qədər fotoreduksiya edilmiş və daha sonra As(III) As(0)-a reduksiya olunmuşdur. Qızıl mikroelektrodlar üzərində As(0) yenidən elektrooksidləşdirilmişdir. İşdə metodların xüsusiyyətlərinə və təsir edən ionlara görə, iki üsul arasında müqayisə aparılmışdır [24, s.859]. Analiz nəticələrinin etibarlılığını artırmaq üçün hər iki metoddan da ardıcıl istifadə etmək təklif olunmuşdur. Metodlar sadə və sürətlidir, həll olunmuş oksigen və ya zəhərli reagentlərin çıxarılmasını tələb etmir və sulu məhlulların analizi üçün istifadə edilə bilər. Müəlliflər real obyektlərin qar, çay suyu və sənaye məhlullarının təhlili nəticələrini təqdim etmişlər.

[47, s.369] işinin müəllifləri tərəfindən ərntidən hazırlanmış arsen sulfid şüşəsinin və buxarlaşdırılmış kütlənin çökdürülməsi ilə hazırlanmış 250  $\mu\text{m}$  nazik təbəqəsinin rentgen difraksiya metodu ilə dəqiq müqayisəli ölçmələri aparılmışdır. Yaxşı fəza görüntüsü vermək üçün Ag  $K\alpha$  şüalanmasından istifadə edərək ölçmələr aparılmışdır. Laylı və nazik təbəqə nümunələri arasında kəskin fərqlərə rast gəlinmiş və xüsusilə nazik təbəqə üçün paylama funksiyasında ilk pikin yüksək r tərəfində bir əyri tapılmışdır. Bununla yanaşı, nazik təbəqənin əsas kütləsinin daha çox arsenlə zəngin olduğu qeyd olunmuşdur. Nəticələr bir sıra modellərlə əsaslı şəkildə müqayisə

olunmuşdur. Alınmış nəticələr kovalent rabitə tələblərinin tam təmin edilməsini isbat etmişdir. Nazik təbəqədə stexiometriyanın tələb etdiyi minimumdan daha çox və sonsuz uzun (normal  $2.5\text{\AA}$  ilə müqayisədə) As-As rabitələrinin olduğu qənaətinə gəlinmişdir [47, s.371]. Müəyyən edilmişdir ki, buxarın əsas hissəsinin  $\text{As}_4\text{S}_4$  qruplarından (As-As məsafələrinin olduğu) ibarət olur. Nazik təbəqədə isə daha çox polimerləşməyə məruz qalan molekulyar qrupların qarışığından ibarət olur.

[159, s.063524-1] -də ultrasürətli impulsu lazer çökdürmə ilə hazırlanan amorf arsen(III) sulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) nazik təbəqələri müxtəlif temperaturlarda vakuumda tablanmışdır. Şüşə keçid istiliyinin qiyməti kristallaşma prosesinin təqribən  $170^\circ\text{C}$  tablama temperaturlarında başladığını göstərmişdir. Raman səpələnmə analizi ilə As nazik təbəqələrində özünəməxsus faza çevrilməsi olduğu qənaətinə gəlinmişdir. Tablama zamanı iki növ faza transformasiyası müəyyən edilmişdir: biri fərqli amorf polimorflar arasında, digəri amorfundan fərqli kristal vəziyyətdə. İşdə bu iki çevrilmə növü arasındakı əlaqə izah edilmişdir [159, s.063524-3].

[102, s.64] işinin müəllifləri tərəfindən As-S ikili sistemindəki qarşılıqlı təsir və şüşə əmələ gəlməsi ilə bağlı son araşdırmalar ümumiləşdirilmişdir. Kvant elektron və optik cihazlarında faydalı ola biləcək şüşəyə bənzər və kristal birləşmələrin ərintilərinin quruluşu araşdırılmışdır.  $\text{As}_2\text{S}_2$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{As}_4\text{S}_3$  və  $\text{As}_4\text{S}_5$  kristalları və şüşəyə bənzər  $\text{As}_2\text{S}_3$  və  $\text{As}_2\text{S}_5$  birləşmələri alınmış, As-S şüşələrinin quruluş xüsusiyyətlərinə görə təsnifatı təklif olunmuşdur.

[104, s.253] işində yüksək təzyiq və temperatur ( $40\text{-}70\text{ kbar}$ ,  $300\text{-}1000^\circ\text{C}$ ) tətbiq olunduqdan sonra şüşəvari  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$  və amorf  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ -də  $^{75}\text{As}$  və  $^{121,123}\text{Sb}$ -un dördqütblü nüvə rezonansından istifadə edərək yüksək quruluş dəyişiklikləri müşahidə edilmişdir. RFA nəticələrinə görə ilkin halda atmosfer təzyiqində sabit olan bir neçə kristal modifikasiya və kristal olmayan arsen sulfidlərdən meydana gəlir. [104, s.256] işinin müəllifləri nümunələrin tablanması əvvəl və sonra dördqütblü nüvə rezonansı spektrlərinin quruluş dəyişikliklərinin modelini vermişdir.

[45, s.77] işində amorf yarımkeçiricilərin ( $\text{As}_2\text{S}_5$ ) nəzəri və eksperimental tədqiqatları göstərilmişdir. Fotogenerasiya edilmiş elektronlar sıxlığı və deşiklər bir-biri ilə çox sıx əlaqəlidir. Elektron (deşik) sıxlığı zaman dalğalanmalarının (və dolayısı



ilə refraktiv indeks dəyişikliklərinin) Fourier çevrilməsi, universal  $1\omega$  səs-küyün nizamlı bir vəziyyətdə olduğunu göstərir. [45, s.78] işinin müəllifləri  $As_2S_5$ -ə işıqla təsir etməklə  $1\omega$  səsin eksperimental nəticələrini təhlil edərək elektron-deşik tarazlığını izah etmişlər.

Bu işdə, 1545 nm-də 0.1 dB/m olan az itkiylə  $As_2S_5$  optik lifi dizayn edilmiş və alınmışdır. Bu lifin polyarizasiya müstəvisində qeyri-sabitliyi araşdırılmışdır [63, s.193103-1]. Nəql etmə mənbəyi olaraq -1545 nm-də işləyən bir nanosaniyəli lazerdən istifadə edilmiş, 3 m-lik  $As_2S_5$  optik lifdə polyarizasiya müstəvisinin qeyri-sabitliyi və stimullaşdırılmış Raman səpələnməsi təcrübi təyin edilmişdir. Stimullaşdırılmış Raman səpələnmə prosesi zamanı 1632 nm və 1633 nm-də gücləndirilmiş fasiləsiz dalğa siqnalı polarizasiya modulyasiyasının qeyri-sabitliyini yaratmışdır. Bu, birinci dərəcəli stimullaşdırılmış Raman səpələnməsində gücləndirilmiş siqnalın yaratdığı polyarizasiya modulyasiyasının qeyri-sabitlik təsiri haqqında ilk məlumat olmuşdur. Polyarizasiya modulyasiyasının qeyri-sabitlik ədədi 20 mW nəql etmə gücü ilə 1551 nm siqnalda 24.4 dB, Raman effekti isə 41 mW nəql etmə gücü ilə 1632 nm siqnalda 31.2 dB olaraq ölçülmüşdür [63, s.193103-5].  $As_2S_5$  optik lifindəki polyarizasiya modulyasiyasının qeyri-sabitlik ədədi və Raman effektinə dair bu araşdırma lif gücləndiricilərinin, lif lazerlərinin və optik rabitənin inkişafı üçün əsas ola bilər.

[122, s.1427] işində müəlliflərə görə, ümumiyyətlə qələvi həlledicilərdə həll ola bilən xalkogenid şüşələr, yüksək enerjili elektronlarla (30 keV) bombardman edildikdən sonra amin qruplu həlledicilərə qarşı daha davamlı olur. Bu metoddan nanolitoqrafiyaya uyğun olan strukturlar hazırlamaq üçün istifadə edilmişdir. Litoqrafiya sistemi ilə təchiz edilmiş skanedicilə elektron mikroskopundan istifadə edərək nano-qəfəslər, dəyişən nöqtə aralığı, əyim xətti və elektron olaraq rəqəmsal yazılmışdır. Müəlliflər arsen sulfid nazik təbəqələrində yaranan ən yaxşı strukturlarda eni 27 nm, ayrılması 7 nm, hündürlüyü 80 ilə 250 nm arasında olan xətlər olduğunu qeyd etmişlər [122, s.1428]. Əyim xəttinin səviyyəsi azaldıqca elektron şüa üst-üstə düşməmişdən əvvəl, xətlər bir-birinə qarışana qədər xətlər arasındakı aralıq azalır.

Qeyri-izotermik şəraitdə realqar və auripiqment təbii mineral qarışığının oksidləşmə prosesinin kinetikasi öyrənilmişdir [143, s.59]. Enerji-dispers rentgen

spektroskopiyası, skanedici elektron mikroskopiya, rentgenfaza və termiki analizlər ilə reaksiyanın mexanizmi və kimyəvi transformasiyası müzakirə olunmuşdur. Qeyri-izotermik şəraitdə analiz zamanı alınan nəticələr üzərində riyazi modelləşdirmədən istifadə edərək bu prosesin aktivləşmə enerjisi müəyyən edilmişdir.

[50, s.1178] işində  $As_4S_4$ -un yüksək enerjili üyüdülməsi zamanı faza keçidi araşdırılmışdır.  $\alpha$ - $As_4S_4$ -ün yüksək temperaturlu  $\beta$ - $As_4S_4$ -ə keçməsi və  $As_4S_4$  nanölçülü tozunun (16-48 nm) əmələ gəlməsi tədqiq edilmişdir.  $\beta$ - $As_4S_4$  fərdiliyi rentgenfaza analiz və Raman spektroskopiyası ilə sübut edilmişdir. İncə hissəciklərin spesifik səth sahəsinin ölçülməsi hissəciklərin paylanması ilə xarakterizə olunmuşdur.

Faza tarazlıqlarının termodinamik modelləşdirilməsi üçün As-S sisteminin p-T-x faza diaqramı qurulmuşdur [70, s.95].  $As_2S_5$ -in orta təzyiqlərdə metastabil bir faza olduğu barədə təcrübi nəticələr verilmişdir. As-S sistemində faza tarazlığı üçün analitik ifadələr çıxarılmışdır. İlk dəfə kristal  $As_4S_3$ -in konqruent əriməsi və As-S sistemində iki maye-buxar azeotrop qarışığın mövcud olduğu göstərilmişdir.

[135, s.675] işinin müəllifləri tərəfindən buxarlanma-kondensasiya prosesi istifadə edilərək arsen sulfidin ( $As_xS_y$ ) nanotelləri, nano-damcıları və mikro dənəcikləri bağlı ampulalarda sintez edilmişdir. Çökən nazik təbəqənin mikrostruktur tərkibi təzyiq, temperatur və altlığın səthi işlənməsinə nəzarət etməklə nizamlanmışdır. Mikrostrukturlar SEM və EDS istifadə olunaraq xarakterizə edilmişdir. Təbəqələrin səth kimyası və topoqrafiyası müvafiq olaraq RFS və AQM ilə öyrənilmişdir. Mikrostrukturun dəyişməsinə təzyiq və temperaturun bir funksiyası kimi riyazi olaraq təsvir etmək və P – T diaqramında müxtəlif mikrostrukturların sahələrini detalları ilə göstərmək üçün empirik model təklif edilmişdir [135, s.677]. Amorf  $As_2S_3$  kimi görünən uzun dalğalı infraqırmızı bölgəsində şəffaf olan yarımkeçirici materialın nanotelləri yeni nanofotonik və elektron cihazların inkişafı üçün yeni imkanlar yaradır. Eyni zamanda buxardan çökdürmə prosesində nanometrdən mikron ölçmələrinə qədər mikrostrukturun formalaşdırılmasını modelləşdirmək və idarə etmək üçün yaxşı imkan yaratmışdır.

Arsen sulfid məhlulları amorf arsen(III) sulfidin ( $\alpha$ - $As_2S_3$ ) susuz amin həlledicilərində həlledilməsi ilə hazırlanmışdır [82, s.558]. Etilendiamin  $As_2S_3$  üçün ən

yaxşı həlledici kimi qəbul edilmişdir. Tədqiqatın əhəmiyyəti  $As_2S_3$ -etilendiamin məhlullarındakı aktiv polimerləşdirici qrupların müəyyənləşdirilməsi olmuşdur [82, s.560].  $As_2S_3$ -etilendiamin məhlullarından hazırlanmış liflərin zol-gel və gel-şüşə keçidləri zamanı meydana gələn molekulyar çevrilmələr araşdırılmış və təklif olunan məhlul növləri ilə əlaqələndirilmişdir.

[18, s.28] işində xalkogenid şüşə yarımkeçiricilər sistemi  $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$  nazik təbəqələri əsasında optik elementlərin istehsalı üçün texniki və texnoloji şərtlər araşdırılmışdır. Kadmium sulfid təbəqələrinin fotodetektor kimi tətbiq edildiyi və arsen selenid nazik təbəqələrinin dalğa yönləndirici rolunu oynadığı göstərilmişdir. Müəlliflər, nazik təbəqə dalğa yönləndiriciləri kimi xalkogenid şüşə yarımkeçiricilər istifadə edərək silikon tərkibli sadə monolitik inteqrasiya olunmuş optiki dövrə yaradılması üçün bir model təklif etmişlər [18, s.35].

[13, s.75] işində çökmə üçün ilkin materiallara mis və ya gümüşdən narın tozlar əlavə edərək arsen(III) sulfid nazik təbəqələrin tərkibinin öyrənilməsinin nəticələri təqdim olunmuşdur. Əldə olunan nəticələrə əsasən, təbəqənin tərkibinin təmizlik dərəcəsinin qorunması məsələləri nəzərdən keçirilmişdir.

[36, s.21] işində auripiqment filizinin kimyəvi analizindən alınan nəticələrə əsasən, sulfiddə arsenin miqdarı təxminən 50.64% olduğu qeyd olunmuşdur. Qarışıq xlorid turşusu ilə turşulaşdırıldıqda, arsen sulfid şəklində çökdürülmüşdür. Arsen sulfidin sublimasiya dərəcəsinin  $10^{-3}$  mm civə sütununda asan getdiyi məlum olmuşdur. Əldə olunan arsen(III) sulfidin təmizliyini nəzərə alınaraq temperatur  $450^\circ C$ , vakuum  $10^{-4}$  mm civə sütunu optimal şərait qəbul edilmişdir.

[12, s.876] işinin müəllifləri tərəfindən ilk dəfə  $T = 77 K$ -də  $(As_2S_3)_{100-x}Au_x$ ,  $(As_2S_5)_{100-x}Au_x$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) kompozisiyalı şüşə yarımkeçiricilərin fotolüminessensiya spektrləri tədqiq edilmişdir. Kiçik qızıl əlavələri olan  $(As_2S_5)_{100-x}Au_x$  şüşələrin fotolüminessensiya spektrinin iki zolağa ayrılması qızıl olması ilə əlaqədar olmuşdur. Bu şüşələrin keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı öyrənilmişdir: ayrılərdə aşağı qızıl tərkibli şüşə üçün iki qırılma və 300-360 K temperatur aralığında baş verən keçiricilikdə anomal dəyişiklik olduğu göstərmişdir [12, s.878]. Keçiriciliyin temperaturdan asılılığının təbiətinin keyfiyyətcə izahı təklif olunmuşdur.

[10, s.227] işində As-S sistemində faza tarazlığı və termodinamik xüsusiyyətləri EHQ metodu ilə araşdırılmışdır. Praktiki olaraq sabit tərkibli  $As_2S_5$ ,  $As_2S_3$ ,  $AsS$  və  $As_4S_3$  birləşmələrinin əmələ gəlməsini təsdiqləyən elektromotor qüvvənin temperatur-konsentrasiya asılılıqları qurulmuşdur. EHQ ölçmələrinin məlumatlarına əsasən, ərintilərin parsial molyar funksiyaları, standart Gibbs sərbəst enerjisi və əmələ gəlmə entalpiyası, həmçinin göstərilən birləşmələrin standart entropiyaları hesablanmışdır.

[98, s.37] işinin müəllifləri tərəfindən arsen pentasulfidin nümunəsinin temperatur əyrisinin  $280\text{ }^{\circ}C$ -ə qədər düz şəkildə davam etdiyi, sərbəst kükürdün olmadığını və sulfidin bu temperatura kimi davamlı olduğunu göstərmişlər. Bu temperaturdan yuxarıda arsen(V) sulfid sublimasiya edir və səthi oksidləşir. Temperatur  $580\text{ }^{\circ}C$ -yə çatanda tam buxarlanma baş verir. Taimni və Tandon [146, s.553] natrium sulfidlə çökdürülmüş  $As_2S_5$ -in  $270\text{ }^{\circ}C$ -yə qədər sabit qaldığını və temperaturun  $550\text{ }^{\circ}C$ -yə çatdığı zaman sublimasiya baş verdiyini təsdiq etmişlər.

Hidrogen sulfidlə əmələ gələn  $As_2S_5$  çöküntüsü nümunəsinin termoqravimetrik tədqiq edən Duval [68, s.426] onun TQ əyrisində  $78\text{ }^{\circ}C$ -dən  $245\text{ }^{\circ}C$ -ə qədər uzanan düz xətt verdiyini və sulfidin bu temperaturdan yuxarıda sublimasiya etdiyini aşkar etmişdir. Yosida [155, s.915]  $As_2S_5$  çöküntüsünün  $130\text{ }^{\circ}C$ -dən yuxarı qurudulduqda parçalandığını bildirmişdir. Ehtimal etmək olar ki, onun tədqiq etdiyi nümunədə sərbəst kükürdün olması bu nəticəni vermişdir. [1, s.58; 2, s.276; 6, s.184] işlərində də arsen(V) sulfidin natrium metaarsenit və tioasetamid, natrium metaarsenit və hidrogen sulfid əsasında su və üzvi mühitdə alınması şəraiti araşdırılmış və müəyyən edilmişdir ki, alınmış birləşmə  $364\text{ K}$  temperatura kimi davamlı olub,  $T > 363\text{ K}$  olduqda parçalanır.

## **1.2. Ag-As-S sistemindən alınan şüşələrin tədqiqi və gümüş tioarsenatın sintezi ilə əlaqədar tədqiqatlar**

$Ag_xAs_{60-x}S_{40}$  şüşələrin ( $35 \leq x \leq 47.5$ ) strukturu haqqında məlumat əldə etmək üçün istilik xassələri, sıxlığı və İQ udma zonası RFS ilə tədqiq edilmişdir [100, s.29]. Fotoinduksiya edilmiş çöküntünün səth effektinin müşahidə olunduğu  $35 \leq x \leq 47.5$

aralığındakı kompozisiya meylləri  $35 \leq x \leq 40$  aralığından çox fərqli olmuşdur.  $40 \leq x \leq 47.5$  aralığındakı meylləri şüşələrdə artıq  $Ag^+$  ionlarının mövcudluğu ilə izah edilmişdir. Fotoinduksiya edilmiş təbəqədə iştirak edən artıq  $Ag^+$  ionları təcrid olunmuş  $AsS_3$  piramidaları arasında yerləşir. Onu əhatə edən S atomları ilə sərbəst şəkildə əlaqələnə biləcəyi qeyd olunmuşdur.

Ag-lə aşqarlanmış xalkogenid şüşələr və amorf nazik təbəqələr, onların hazırlanması, xüsusiyyətləri, fotodopinqi, fotoinduksiya edilmiş səthə çökməsi və tətbiqləri nəzərdən keçirilmiş və son zamanlarda əldə edilmiş nəticələr ümumiləşdirilmişdir [75, s.117]. Onların quruluşu, kimyəvi rabitələri və xüsusiyyətləri izah edilmişdir. Ag tərkibli şüşələrin və nazik təbəqələrin qatılıq akkumulyatorlarında, elektrokimyəvi sensorlarda və optoelektronikada (qəfəslər, mikrolinzalar, mikrodalğala ötürücü və istiqamətləndirici cihaz, optiki yaddaşlar, qeyri-xətti effektlər) tətbiq edilməsi vurğulanmışdır.

[158, s.1563] işində tablama prosesi aparmadan amorf üçlü Ag-As-S nazik təbəqələrinin hazırlanması üçün impulsu lazer çökmə metodu tətbiq edilmişdir. Nazik təbəqələr kripton florid lazer eksimer lazerindən istifadə edilərək  $AgAsS_2$  şüşəsindən hazırlanıb. Öyrənilən nazik təbəqələrin tərkibini müəyyənləşdirmək üçün enerji dispersiyalı rentgen analizi və Rutherford geriyayılıma spektroskopiyasından istifadə edilmişdir. Dəyişən bucaq spektroskopik ellipsometriya qırılma indeksinin optik xüsusiyyətlərini və homogenliyini təyin etmək üçün istifadə edilmişdir [158, s.1564]. İki modelin müqayisəsi aparılmışdır.

[103, s.191] işinin müəllifləri tərəfindən  $Ag_x(As_{0.33}S_{0.67})_{100-x}$  amorf xalkogenid nazik təbəqələri üzvi məhlullarından standart spin-örtük metodları ilə hazırlanmışdır. Hazırlanan nazik təbəqələr vakuum sobasında yüksək temperaturda sabitləşdirilmişdir. Hazırlanan nazik təbəqələrin tərkibi və fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri öyrənilmişdir.

Metallar ümumi xalkogenid şüşələrə əlavə olunduqda koordinasiya  $n_{av}$  artır və kifayət qədər böyük metal qatılıqlarında üçün  $n_{av}$  dördə yaxınlaşır [84, s.85]. Beləliklə, bu şüşələr mənfi təsirli elektron-elektron korrelyasiya enerjisi (mənfi U) ilə xarakterizə olunan defektlərdən müsbət U olan defektlərə davamlı çevrilmənin öyrənilməsi üçün çox yaxşı modellər təklif etmişdir. Davamlı çevrilməni öyrənmək üçün Cu-As-Se, Cu-

As-S və Ag-As-S yarımkeçirici şüşələrində müvəqqəti və metastabil optiki-induksiyalı elektron spin rezonansı, fotoluminesans və fotokeçiricilik təcrübələri analiz edilmişdir.

[60, s.1497] işində  $Ag_2X$ - " $As_2X_5$ " ( $X = S$  və ya  $Se$ ) sistemləri və qismən faza diaqramları təsvir edilmişdir. Peritektik çevrilmə  $Ag_7AsS_6$  üçün  $560\text{ }^\circ\text{C}$  və  $Ag_7AsSe_6$  üçün  $360\text{ }^\circ\text{C}$ -də baş vermişdir. Faza çevrilmələri  $Ag_7AsS_6$  üçün  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Ag_7AsSe_6$  üçün  $150\text{ }^\circ\text{C}$ -də müşahidə olunmuşdur. Hər bir birləşmə üçün aşağı temperaturlu forma  $kub P_{213}$ , yüksək temperaturlu forma isə  $Ag_8GeTe_6$  quruluş tipi (F43m) olmuşdur.  $Ag_7AsS_6$  və  $Ag_7AsSe_6$ -da ion və elektron keçiricilik ölçülmüşdür. İon keçiriciliyi  $RbAg_4I_5$ -dən bloklayıcı elektrod kimi istifadə edilərək ölçülmüşdür.  $Ag_7AsS_6$  və  $Ag_7AsSe_6$  üçün otaq temperaturunda ion keçiriciliyi müvafiq olaraq  $1.5 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot cm)^{-1}$  və  $0.08 (\Omega \cdot cm)^{-1}$  olmuşdur [60, s.1500].

[124, s.1034] işində  $Ag_2S - As_2S_3$  şüşə ərintilərinin fiziki xüsusiyyətləri Ag atomlarının qatılığı  $x$ -nin funksiyası kimi tədqiq edilmişdir.  $X \geq 15$  olan şüşələrdə elektrik keçiriciliyi  $Ag^+$  ion keçiriciliyi ilə idarə olunmuşdur. İon keçiriciliyi  $x$  ilə eksponensial şəkildə artır və əksinə, dəşik keçiriciliyi  $x$  ilə az dəyişmişdir. Bununla birlikdə, ion və dəşik keçiriciliyi üçün aktivləşmə enerjiləri,  $15 \leq x \leq 35$  olan kompozisiyalar üçün təxminən  $0.4\text{ eV}$ -dur. Bu müşahidələr  $Ag_2S-As_2S_3$  şüşələrindəki atom və elektron quruluşlar əsasında müzakirə olunmuşdur [124, s.1037].

Gümüş tərkibli xalkogenidlər arasında Ag-As-S üçlü sistemi diqqətəlayiq yer tutur [129, s.79]. Ag-As-S sisteminin şüşələri və kompozitləri qatı elektrolitlər, elektrokimyəvi sensorlar, elektrokimyəvi ekranlar və s. yaratmaq üçün perspektivli materialdır. Bu səbəbdən yeni araşdırılmış Ag-As-S nazik təbəqələrində bu cür xassələrin əldə edilməsi və tədqiq edilməsi maraq doğurmuşdur.

Ag-As-S üçlü sistemində faza tarazlıqları DTA və RFA metodları ilə araşdırılmışdır [56, s.1268].  $Ag_2S-Ag_7AsS_6$  və  $Ag_7AsS_6-Ag_3AsS_3$  kvazibinar kəsikləri öyrənilmişdir. Ag-As-S sistemi  $Ag_7AsS_6$  daxil olmaqla bir neçə stabil birləşmələrdən ibarətdir.  $Ag_7PS_6$ ,  $Ag_7AsS_6$ ,  $Ag_7PSe_6$ ,  $Ag_7AsSe_6$  və  $Ag_7SbS_6$  birləşmələri DSK və yüksək temperaturlu rentgen metodları ilə tədqiq edilmişdir. Bütün birləşmələrin daha yüksək temperaturda fəza qrupu  $P_{213}$ -dən F43m-ə qədər faza çevrilməsinə malik olması, qəfəs sabitləri və transformasiya temperaturları verilmişdir.

[147, s.1106] işində impulsu işıqla həyəcanlandırılan  $\text{Ag}/\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  təbəqələrində fotoaşqarlama prosesi tədqiq edilmişdir. Fotoaşqarlama impulsu həyəcanlandırmadan sonra 0,1  $\mu\text{s}$  ərzində başlayır və reaksiya amplitüdası və yumşalma müddəti amorf  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  və  $\text{AgAsS}_2$ -dəki müvəqqəti fotokeçiriciliyin xüsusiyyətlərinə bənzəyir. Bu müşahidələr fotoaşqarlama hadisəsinin fotonkeçirmə ilə sıx əlaqəli olduğunu göstərmişdir. Fotogenerasiya edilmiş dəşik hərəkətinə  $\text{Ag}^+$  əks axınının təxmin olunduğu bir model təklif olunmuşdur [147, s.1108].

[67, s.84] işinin müəllifləri tərəfindən hidrokimyəvi şəraitdə ilk dəfə  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  və  $\text{M}_3(\text{AsS}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tərkibli d10 metalların tetratioarsenatları (burada M-Zn, Cd və ya Hg və  $\text{X} = (\text{Zn})$  və ya  $2(\text{Cd}, \text{Hg})$ ) sintez edilmişdir. Termiki analiz, İQ spektroskopiya, rentgen kristal təyini və derivatoqrafiya tədqiqatı ilə onların 20-1000 intervalında tərkibi, quruluşu, dehidrasiya reaksiyası və termal həyəcanlanmaya davamlılığı öyrənilmişdir. [3, s.52; 93, s.17; 96, s.232] işlərində müəlliflər arsen(V) sulfid və gümüş nitrat əsasında gümüş tioarsenat birləşməsinin sintezi və alınması şəraitini araşdırmış və fiziki-kimyəvi analiz metodlarına əsasən sintez edilmiş nümunənin fərdiliyini və stexiometrik tərkibini müəyyən etmişlər. Analiz nəticələrinə əsasən sintez edilmiş birləşmənin  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  formuluna uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir.

[136, s.1811] işində Ag-As-S sistemindəki 920 °C ilə 575 °C arasında faza tarazlıqları silisium kapsullardan istifadə edilərək soyutma təcrübələri ilə öyrənilmişdir. Bu temperatur aralığında yalnız maye halda ikili maddələrə rast gəlinmişdir. 920 °C-də üç ekstensiv maye-təbəqələşmə sahəsi mövcuddur; bunlardan ikisi də 575 °C-də üçlü sistemin içində qalır. 920 °C, 625 °C və 575 °C-də izotermik diaqramlar təqdim olunmuş və bu temperaturlar arasında baş verən reaksiyalar müzakirə olunmuşdur.

[79, s.6] -də Ag-As-S sistemi  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{S}$  qatılıq sahəsində 300-380 K temperatur aralığında EHQ ölçmələri aparılmışdır. Elektrolit olaraq  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ -dən istifadə edilmişdir. Üçlü birləşmələr  $\text{AgAsS}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  və  $\text{Ag}_7\text{AsS}_6$  daxil olan altsistemin faza diaqramı qurulmuşdur. EHQ məlumatlarından üç fazalı sahələrdə  $\text{AgAsS}_2 + \text{As}_2\text{S}_5 + \text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 + \text{AgAsS}_2 + \text{S}$ , və  $\text{Ag}_7\text{AsS}_6 + \text{Ag}_3\text{AsS}_3 + \text{S}$  gümüşün parsial molyar termodinamik funksiyaları ( $\Delta\bar{G}$ ,  $\Delta\bar{H}$ ,  $\Delta\bar{S}$ ) hesablanmış, daha

sonra potensial təyinedici reaksiyalar metodu ilə üçlü birləşmələrin standart termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır.

[22, s.228] işində müəlliflər DTA, RFA və SEM analiz üsulları ilə  $\text{AgAsS}_2$  və  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  birləşmələrinin hidrotermal metodla alınması şəraitini araşdırmışdır.  $\text{AgNO}_3:\text{NaAsO}_2:\text{CH}_3\text{CSNH}_2=1:1:1$  and  $\text{AgNO}_3:\text{Na}_3\text{AsO}_3:\text{CH}_3\text{CSNH}_2=3:1:3$  mol nisbətlərində komponentlərin qarışığı  $180\text{ }^\circ\text{C}$ -də sulu məhlulda termiki emal edildikdə  $\text{AgAsS}_2$  və  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  birləşmələri alınmışdır. RFA analizinə görə,  $\text{AgAsS}_2$  və  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  birləşmələrinin aşağı temperaturlu modifikasiyasının alındığı təyin edilmişdir. Qəfəs parametrlərində qismən azalma müşahidə olunmuşdur:  $\text{AgAsS}_2$  (Q. p: 3R)  $a = 1.3781$ ,  $c = 0.8892$  nm və  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  (Q. p: C2/c)  $a = 1.1988$ ,  $b = 0.6021$ ,  $c = 1.6968$  nm. DTA nəticələrinə əsasən  $\text{AgAsS}_2$  və  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  birləşmələri müvafiq olaraq  $416\text{ }^\circ\text{C}$  və  $487\text{ }^\circ\text{C}$ -də əriyir [22, s.230].

[39, s.1059] işində P- $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ -un rombik quruluşlu bircins bərk kristalları və tərkibi bu üçlü birləşmənin atom tərkibinə uyğun olan ərintidən birbaşa kristallaşma ilə sintez edilmişdir. İlk dəfə bu kristalların səthi ilə saf indiumun nazik təbəqələri arasında qarşılıqlı təsirin əmələ gəlməsinə əsaslanan işığa həssas quruluşlar yaradılmışdır. Alınan quruluşların işığa həssaslığı təbii və xətti-polyarizasiya edilmiş işıqda öyrənilmişdir. İlk dəfə In/p- $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  quruluşlarının işığa həssaslıq spektrləri əldə edilmiş və p- $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  kristallarında tezliklərarası keçidlərin təbiətini və enerjisini təyin etmək üçün istifadə edilmişdir [39, s.1061]. Təbii fotoplekroizm fenomeni p- $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  tərkibli monokristallarında əldə edilmiş səth maneə quruluşlarında tədqiq edilmişdir.  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  tək kristallarının təbii və xətti-polyarizasiya radiasiyanın fotoçeviricilərində istifadə edilə biləcəyi qənaətinə gəlinmişdir.

### **1.3. Mis(I) tioarsenat (enargit) nanokristalının və nazik təbəqəsinin alınması. Cu-As-S sistemindən müxtəlif tərkibli tioarsenatların sintezi**

2D üçlü xalkogenidlərin bənzərsiz quruluşları, yeni kimyəvi və fiziki xüsusiyyətləri nano-ölçülü cihazlarda tətbiq üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu birləşmələr materialşünaslıq və nanotexnologiya tədqiqatçıları tərəfindən geniş tədqiq



edilmişdir. [77, s.1]. Üçüncü bir element əlavə edilərkən, bu 2D üçlü xalkogenidlərin ikili birləşmələrə nisbətən stexiometrik dəyişikliyə və sinergetik təsirə görə daha əhəmiyyətli olacağı gözlənilir. 2D üçlü xalkogenidlərin yeni xüsusiyyətləri elektronikada, optoelektronikada, biyosensordlarda və katalizdə tətbiq edilməsinə böyük imkan yaratmışdır. Müəlliflər 2D üçlü xalkogenidlərin hazırlanması, xarakteristikası və tətbiqi haqqında son tədqiqat nəticələrini vermişdir.

[46, s.1669] işində müəlliflər qeyd etmişlər ki, son zamanlarda  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsi günəş batareyalarında perspektivli tək qovşaqlı günəş uducusu olaraq diqqət cəlb edir.

[156, s.1339] işində kesteritlər ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) və herzenbergit ( $\text{SnS}$ ) daxil olmaqla günəş batareyalarında istifadə edilən digər mineral sistemlər və həmçinin qurğuşun hallogen perovskitlər ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) kimi mineralların polyar kristal quruluşuna daxil olan fotoaktiv minerallar tədqiq edilmişdir. Enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), stephanit ( $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ ) və bournonite ( $\text{CuPbSbS}_3$ ) materialları araşdırılmışdır və kvant mexaniki yanaşmadan istifadə edərək kimyəvi rabitələri və fiziki xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir.

Bu [65, s.5865] iş, son on ildə kompozisiya və strukturlarının çox yönlü olması səbəbindən əhəmiyyətli tədqiqat marağı yaradan mis xalkogenid nanokristallarının sintezini, yığılmasını, xüsusiyyətlərini və tətbiqlərini əks etdirmişdir. Bu materialların qeyri-adi funksional xüsusiyyətləri, yük daşıyıcıların qatılığı və elektron keçiricilik xarakteri daxil olmaqla dalğa quruluşu və defekt qatılığı arasındakı əlaqədən qaynaqlanır. Bundan əlavə, [65, s.5946] işində bu nanokristalların diskret və kollektiv xüsusiyyətləri arasındakı əlaqəni təmin edən iyerarxik yığılmasının gedişatı əks etdirilmişdir. Onlar kəşifən enerji çevrilməsində (fotovoltaiq, fotokataliz, termoelektrik), enerji saxlamasında (lityum-ion batareyaları, hidrogen istehsalı), emissiya materiallarında (plazmonika, LED, bioloji etiketləmə), sensorlarda (elektrokimyəvi, biokimyəvi), biyomedikal cihazlarda (maqnit-rezonans görüntüləmə, rentgen kompüter tomoqrafiyası) və tibbi terapiyada (fotokemoterapiya müalicələri, immunoterapiya, radioterapiya və dərman çatdırılması) tətbiq imkanlarına malikdir.

[127, s.336] işində enargitin ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) azot mühitində termiki parçalanması 575-700 °C temperatur aralığında TQ analizlə araşdırılmışdır. Parçalanma ardıcıl iki

mərhələdə tenantitin ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ) aralıq birləşmə kimi əmələ gəlməsi ilə davam etmişdir. Enargitin ayrılması və tenantitin sonrakı parçalanmasının kinetikasi işlənmişdir. Aktivləşmə enerjisi birinci və ikinci mərhələlər üçün müvafiq olaraq 125 və 236 kJ/mol olmuşdur. Parçalanmanın son məhsulu xalkosit və qeyri-stexiometrik sulfidlərin qarışığı ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ ) olmuşdur.

[144, s.168] işində Cu - As - S nazik təbəqələr termiki buxarlanma metodundan istifadə edilərək çökdürülmüşdür.  $\text{Cu}_{0.1}\text{As}_{2.1}\text{S}_{3.1}$  nazik təbəqələrin optik buraxılma spektrləri 77 - 300 K temperatur aralığında ölçülmüşdür.  $\text{Cu}_{0.1}\text{As}_{2.1}\text{S}_{3.1}$  nazik təbəqələrə xas olan absorbsiya səthinə temperaturun təsiri tədqiq edilmişdir. Cu-As-S nazik təbəqələrdəki optik parametrlərin temperatur və kompozisiya asılılığı analiz edilmişdir. Cu-As-S nazik təbəqələrində misin tərkibdə artması ilə enerji psevdolaralığının azalması və Urbach enerjisinin artmasının baş verdiyi ortaya çıxmışdır. Quruluş yaranma proseslərinin Cu-As-S nazik təbəqələrinin optik xüsusiyyətlərinə təsiri müzakirə edilmişdir.

[131, s.290] -də mis və arsen sulfid olan enargitin ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) təbii nümunələrinin yarımkəçirici xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Onların müqavimət göstəricisi təxminən 7  $\Omega$  sm, aşqarlama səviyyəsi təxminən  $10^{17}$   $\text{sm}^{-3}$  və yüklülüyü  $9 \text{ sm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olan p-tipli yarımkəçiricilər olduğu aşkar edilmişdir. Müqavimətin temperaturun funksiyası olaraq dəyişməsi 0.11 eV aktivləşmə enerjisini təyin etməyə imkan vermişdir. Biri dolaylı 1.19 eV və digəri birbaşa 1.44 eV olmaqla iki optik keçid müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nümunələr işığa həssasdır və özlərini p-tipli fotokatodlar kimi aparırlar. Spektrofotometrik analiz nəticələrindən aydın olmuşdur ki, optik keçidin aralıq qiyməti fotovoltaiq tətbiqetmələr üçün tələb olunan ideal qiymətə yaxındır. Lakin aşkar edilən kvant səmərəliliyi aşağı olmuşdur [131, s.297].

[48, s.251] işinin müəllifləri tərəfindən tsiklik voltamperometriya və xronoamperometriyadan istifadə edilərək 0,1 M HCl məhlulunda təbii enargitin ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) səthinin elektrokimyəvi oksidləşməsi və reduksiyası tədqiq edilmişdir. RFS ilə səth analizi və Raman spektroskopiyası, plazma-atom emissiya spektrometriyası ilə sulu faza analizi apararaq bu kompleks sistemin elektrokimyəvi xassələri araşdırılmışdır. Potensial > 0.2 V (doymuş kalomel elektrodu) olduqda oksidləşən

enargit üzərində aparılan RFA ilə əlaqəli sulfat və xlor ilə  $\text{Cu}^{\text{II}}$  qruplarının mövcudluğu aşkar edilmişdir. Potensial  $< 0.6 \text{ V}$  (doymuş kalomel elektrodu) olduqda, daha yüksək potensialda az miqdarda oksidləşmiş arsen aşkar edilmişdir. Enargitlə təmasda olan elektrolitin analizi zamanı hidrogen sulfid və sulfoksid qruplarının əmələ gəlməsi səbəbindən kükürdün miqdarının artdığını göstərmişdir [48, s.255]. Həll olmuş misin miqdarı potensial  $> 0.2 \text{ V}$  (doymuş kalomel elektrodu) olduqda artıq olmuşdur. Arsenin qatılığı isə tədqiq olunan bütün potensial aralığında cüzi miqdarda olduğu göstərilmişdir.

Mis-arsen-sulfid ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) nazik təbəqələri ilk dəfə arsen(V) sulfid atmosferində nanohissəciklərin tablanması ilə hazırlanıb [115, s.1450]. Yaranan nazik təbəqələr  $425 \text{ }^\circ\text{C}$ -də termiki emal olunduqda, kristal quruluşunun tetraqonaldan ortorombikə çevrilir.

Yeni bir fotovoltaiq texnologiyanın inkişafında vacib addım, səmərəli cihaz yaratmaq üçün uyğun elektron və deşik keçiriciliyinə malik təbəqələrin seçilməsidir [157, s.055703-2]. Son zamanlarda, enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) və bournonit ( $\text{CuPbSbS}_3$ ) minerallarını nazik təbəqəli fotovoltaiq cihazda uducu təbəqə kimi istifadə etmək üçün sərfəli olan optoelektrik xüsusiyyətləri ilə kimyəvi cəhətdən dayanıqlı materiallar kimi təklif edilmişdir. [157, s.055703-6] işində polyar olmayan səthlər üçün ionlaşma potensialları hesablanmışdır. Günəş batareyalarının hetero-bağlantılarının formalaşması üçün uyğun material təklif edilmişdir.

Enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) optoelektrik xüsusiyyətləri və günəş batareyasında işləyən nazik təbəqə kimi istifadəsi təsdiqləndiyi üçün perspektivli bir materialdır [116, s.162102-2]. Enargit nazik təbəqələrdə nanohissəciklərin yığınlarının əmələ gəlmə dinamikasını qiymətləndirmək üçün spektroskopiya və fotolüminessensiyadan istifadə edilmişdir. Bu nəticələr enargitin fotoelektrik xassələri istiqamətində daha çox araşdırma aparılmasının vacib olduğunu göstərmişdir.

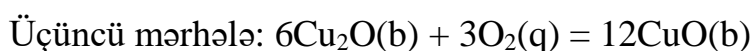
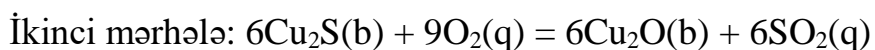
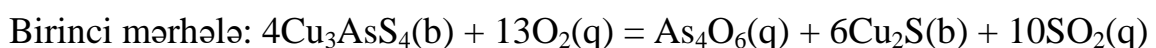
[106, s.2] işində Cu-As-S sistemi DTA və RFA metodları ilə tədqiq edilmişdir.  $\text{Cu}_2\text{S-As}$ ,  $\text{As-Cu}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsS-Cu}_2\text{S}$  və  $\text{Cu}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$  kvazibinar kəsiklərinin hal diaqramı qurulmuşdur. Bunlardan sonuncusu üçlü birləşmələrin çoxunu əhatə edir. Daha əvvəl məlumat verilən  $\text{CuAsS}_2$  birləşməsi müşahidə olunmamışdır. “ $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ ”

(sinnerit) və “Cu<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>” (monoklinik: a = 1035.0 pm; b = 1465.0 pm; c = 3334.0 pm; β = 96) peritektik reaksiya üzrə parçalanır. Maske və Skinner tərəfindən məlumat verilən bu iki birləşmə və Cu<sub>24</sub>As<sub>12</sub>S<sub>31</sub> sfalerit quruluşda kristallaşır. “Cu<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>”-in geniş homogenlik sahəsi mövcuddur. Konqruent əriyən Cu<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> birləşməsinin iki modifikasiyası məlumdur [106, s.7]. Aşağı temperatur modifikasiyası tennantit mineralı kimi tanınır. Yüksək temperatur modifikasiyası otaq temperaturunda soyutmaqla alınır. Bəzi tədqiqatlar stefanitə (Ag<sub>5</sub>SbS<sub>4</sub>) bənzər Cu<sub>5</sub>AsS<sub>4</sub> birləşməsinin mövcud ola biləcəyini göstərmişdir.

Enargite Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> nazik təbəqəli günəş batareyaları üçün perspektivli absorberdir. Lakin optoelektrik xüsusiyyətləri haqqında az məlumat var [117, s.2311]. İşdə fotolüminessensiya spektroskopiyası, vaxta görə terahertz spektroskopiyası, vaxta görə fotolüminessensiya spektroskopiyası və enargit nazik təbəqələrin tsiklik voltamperometriya ölçmələri verilmişdir. Müəlliflər Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>-dən günəş batareyalarını əldə etmək üçün CdS-dən fərqli olaraq başqa bufer qatların əlavə etdirilməsini təklif etmişlər [117, s.2313].

[80, s.592] işində Cu<sub>2</sub>S–Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>–S sistemindəki faza tarazlıqları DTA və RFA ilə öyrənilmişdir. Bu sistemi xarakterizə edən vacib qrafiklər, yəni Cu<sub>2</sub>S–Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> və Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>–S kvazibinar sistemlərin T–x diaqramları, 300 K-də faza diaqramının izotermik kəsiyi və likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Fazların ilkin kristallaşma sahələri, invariant və monovariant tarazlığın növləri və koordinatları tapılmışdır. Sistemdə geniş təbəqələşmə sahəsi aşkar edilmişdir.

[128, s.1120] -də enargitin (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>) dəyişkən miqdarda oksigen olan atmosferdə 648 K - 898 K (375 °C - 625 °C) temperatur aralığında tablanması TQ analiz metodu ilə öyrənilmişdir. Kütlə itkisi və artımı məlumatları və RFA nəticələrinə əsasən, enargitin oksidləşmə reaksiyasının üç ardıcıl mərhələdə baş verən mexanizmi müəyyən edilmişdir:



Üç reaksiyanın hər biri sabit sürətdə baş vermişdir. Bunlar temperatur və oksigenin parsial təzyiqindən əhəmiyyətli dərəcədə təsirlənmişdir. Birinci mərhələnin kinetikasi  $X = k_1t$  modeli istifadə edilərək analiz edilmişdir. Birinci mərhələ reaksiyası oksigen parsial təzyiqinə görə 0.9 səviyyəsində və aktivləşmə enerjisi 648 K - 898 K (375 °C - 625 °C) aralığında 44 kC/mol olmuşdur.

[120, s.154] işində  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  sintezindəki reaksiya yolları DTA metodu ilə 25-870 °C aralığında, 10 K/dəq qızdırma sürəti ilə öyrənilmişdir. Aralıq məhsullar RFA ilə xarakterizə olunmuşdur. Ərintilər elementlər və ikili birləşmələr  $\text{Cu}_{3-x}\text{As}$ ,  $\text{Cu}_{5-\delta}\text{As}_2$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , iki mis (I) sulfid  $\text{Cu}_{1.91}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  və  $\text{CuS}$  olmuşdur. Tədqiq olunan 19 ərinti reaksiya zamanı termiki effektlərinə görə üç qrupa bölünmüşdür. I qrupun qarışıqları az mis və ya mis-arsenid tərkibli olmuşdur. II qrupdakı ərintilər əsasən mis arsenidləri və kükürddür. III qrup ərintilər elementlər də daxil olmaqla bütün digər qarışıqları əhatə etmişdir. Müxtəlif aralıq maddələr əsasən aşağı temperaturda ikili birləşmələr ( $\text{CuS}$  və  $\text{As}_4\text{S}_4$ ) və daha yüksək temperaturda isə  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ ,  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$  və ya  $\text{Cu}_{12+x}\text{As}_{4+y}\text{S}_{13}$  tərkibli üçlü birləşmələridir. Sintez təxminən 600 °C-də aparılmışdır. 694 °C-də  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ -ün ərimə nöqtəsindən yuxarı temperaturda qızdırılması əlavə məhsulların miqdarını artırır [120, s.168]. Üyütmə və formalaşma proseslərində mis arsenidləri kükürd,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuS}$  və metastabil  $\text{Cu}_2\text{As}$  ilə reaksiya girir.  $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{CuS}$  orta üyütmə zamanı reaksiyaya girmir, lakin  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  əmələ gəlməsi bu emaldan sonra differensial termiki analizində meydana gəlir.

[118, s.6914] işində sıx şəkildə yerləşdirilmiş mikron ölçülü dənəli mis-arsen-sulfid ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) nazik təbəqələr  $\text{As}_2\text{S}_5$ -də nanohissəciklərin qızdırılması ilə sintez olunmuşdur. RFA tetraqonal  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  nanohissəciklərinin ortorombik quruluşa çevrilməsini və Raman spektroskopiyası isə ikinci amorf fazanın olduğunu göstərmişdir. Bu nazik təbəqələr fotovoltaiq tətbiqetmə üçün perspektivlidir. O cümlədən, [4, s.52; 5, s.33] işlərində arsen(V) sulfidlə mis(I) xloridin qarşılıqlı təsirindən su və üzvi mühitdə mis(I) tioarsenat birləşməsinin alınmışdır və onun fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə fərdiliyi təsdiq edilmişdir. DTA nəticələrinə əsasən sintez edilmiş mis(I) tioarsenatın ərimə temperaturunun 963.1-965.5 K olduğu müəyyən edilmişdir. [94, s.21] işində isə mis(II) xlorid və arsen(V) sulfid əsasında üçlü

tiobirləşmə sintez şəraiti araşdırılmış və fiziki-kimyəvi analiz nəticələrinə əsasən alınmış birləşmənin tərkibinin mis(I) tioarsenatdan ibarət olduğu təsdiq edilmişdir.

[52, s.574] işində müəlliflər tərəfindən monodispers  $\text{Cu}_3(\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_4$  yüksək yarımkeçirici xassələrə malik nanokristalların alınması üçün sintetik metod müzakirə olunmuşdur. Əlavə olaraq, arsenlə zəngin kompozisiyalar alınmış və kompozisiyada  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsi müşahidə olunmuşdur. Maraqlıdır ki, fotoaxında bu irəliləyiş arsen ilə zəngin kompozisiyaların optik dalğa aralığının artması müşahidə olunmuşdur. Bu nəticələr  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  və arsenlə zəngin olan  $\text{Cu}_3(\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_4$  kompozisiyalarının günəş enerjisi çevrici cihazları üçün daha yüksək fotoaxın sıxlıqları təmin edə biləcəyini göstərmişdir [52, s.576]. Bundan əlavə, nanokristalların sadə üsulla sintezi, ölçüləbilən sprej örtük strategiyası və tənzimlənmə bilən təbiəti, ucuz və yer üzərində bol olan yarımkeçirici materiallar tələb edən çoxsaylı sahələri əhatə edir.

[154, s.635] işində sintetik tennantit- $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ -in quruluşu 90–293 K aralığında müxtəlif temperaturlarda tədqiq edilmişdir. O  $\bar{1}43\text{m}$  fəza qrupunda kristallaşır. Bu temperatur aralığında heç bir struktur dəyişikliyi müşahidə edilməmişdir. Strukturlar atom yerdəyişmələri üçün harmonik olmayan yanaşmada rafinadlaşdırılmış və maksimum entropiya metodu ilə elektron sıxlığı dəqiqləşdirilmişdir. Hər iki yanaşma yüksək temperaturda üçbucaqlı kükürd koordinasiyasında və qonşu sahədə mis atomlarının nəzərə çarpan statik bir vəziyyətinin olduğunu göstərir. Aşağı temperaturlarda mis sahələri daha yaxşı müəyyənləşdirilmişdir. Bu mis sahələrindəki atomların vəziyyətini təsvir etmək üçün bir hissəcik potensialından istifadə olunmuşdur [154, s.640].

[148, s.23] -də (Ni, Cu)-(As, Sb)-S, Cu-Bi-S və Zn-As-S sistemlərində stabil faza sahələri və onların termodinamik xassələri nəzərdən keçirilmişdir. Cu əsaslı sistemlər nisbətən intensiv şəkildə öyrənilir. Bu sistemlərin sulfoduzları arasında tetraedrit ( $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_{4+y}\text{S}_{13}$ , burada  $0 \leq x \leq 1.92$  və  $-0.02 \leq y \leq 0.27$ ) və tennantit ( $\text{Cu}_{12+x}\text{As}_{4+y}\text{S}_{13}$ , burada  $0 < x < 1.72$  və  $0 < y < 0.08$ ) digər sulfoduzlara və bəzi digər sulfid fazalarına nisbətən ən stabil olduğu bildirilmişdir. Bu da onların müxtəlif mineral, filiz yataqlarında onların geniş yayılmasından irəli gəlir. Digər minerallarla tarazlıqda olan təbii tetraedrit və tennantit adətən, Cu, As və Sb əvəzlənməsi ilə ümumi formulla təsvir

olunur:  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Au})_2(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$ . Ümumiyyətlə, üçlü sistemlərin mürəkkəb faza sahələri var ki, bu da onların Gibbs əmələgəlmə enerjilərindəki çox az fərqlərin nəticəsi ola bilər [148, s.33].

Kəsilməz bərk məhlul sahələri tetraqonal minerallar luzonit,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  və famatinit,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  arasında yaranır [76, s.767]. Ortorombik luzonit enargit mineralı ilə dimorfdur; Sb-nin enargitdə həllolma qabiliyyəti məhduddur və famatinitin ortorombik dimorfunun təbiətdə mövcudluğu məlum deyil. Luzonit və famatinitin kimyəvi, morfoloji, fiziki və rentgen məlumatları verilmişdir [76, s.774]. Luzonit-famatinitin kristal quruluşu xalkopiritlə eynidir və əsasən sfalerit tiplidir: Fəza qrupu  $I42m$ ;  $a_0$  5.290 Å,  $c_0$  10.465 (sintetik luzonit);  $a_0$  5.38 Å,  $c_0$  10.76 (sintetik famatinit); element tərkibi  $2[\text{Cu}_3(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_4]$ .

[160, s.158] işinin müəllifləri tərəfindən təbiətdə tapılan bir sıra üçlü birləşmələr sintez edilmişdir: enargit  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ; famatinit  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ; tetraedrit  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ; tennantit  $\text{Cu}_3\text{AsS}_3$ ; volfsbergit  $\text{CuSbS}_2$ ; və proustit  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ . Bu təbii birləşmələrin stoxiometriyasına uyğun gələn bir neçə yeni birləşmələr də sintez edilmişdir:  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ ,  $\text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{CuAsS}_2$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{AgSbSe}_2$ ,  $\text{AgSbTe}_2$  və  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ . Birləşmələrin hamısı yarımkəçiricilərdir. Birləşmələr, atmosfer təzyiqinin 2/3-i qədər azot təzyiqi olan ağzı bağlanmış kvarts ampulalarda elementlərin stexiometrik miqdarda qarışığının əridilməsi ilə hazırlanmışdır. Qızdırma yavaş-yavaş aparılmışdır ki, ərintinin əsas hissəsi As, Se və S-nin buxar təzyiqlərinin aşağı olduğu temperaturlara nəzarət olunsun. Hazırlanmış birləşmənin orta çəkisi 50 q olmuşdur. Adətən, buxarlanmanı təmin etmək üçün stexiometrik miqdardan artıq 0.5 q As, Se və S əlavə edilmişdir [160, s.159].

[114, s.903] işində Cu-As-S sistemindəki üçlü fazalar - luzonit, enargit, tennantit, lautit ( $\text{CuAsS}$ ), sinnerit ( $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ ) və yeni birləşmə A ( $\text{Cu}_{24}\text{As}_{12}\text{S}_{31}$ ) araşdırılmışdır. Mürəkkəb tərkibə malik olan yeganə birləşmə tennantitdir və onun üçün ümumiləşdirilmiş  $\text{Cu}_{12+x}\text{As}_{4+y}\text{S}_{13}$  formulu təklif olunmuşdur ki, burada  $0 \leq x \leq 1.72$  və  $0 \leq y \leq 0.08$  olmuşdur. Ən aşağı temperatur 300 °C-ə qədər tennantitin üçün kompozisiyası öyrənilmiş və  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  tərkibində olmadığı müəyyən edilmişdir.

Müəlliflər bu tərkibin çox güman ki, daha aşağı temperaturlarda əldə edilməsinin mümkün olduğunu qeyd etmişlər.

#### **1.4. Pb-As-S sistemində mövcud olan tiobirləşmələrin sintez şəraitinin və fiziki-kimyəvi xassələrinin araşdırılmasına dair tədqiqatlar**

[99, s.480] işində  $(As_2S_3)_{1-x}(PbS)_x$  şüşələrdəki uzununa və eninə ultrasəs dalğa sürətlərinin temperaturdan asılılığı impuls-exo interferometrinin köməyi ilə 77 ilə 300K arasında müəyyən edilmişdir. Otaq temperaturunda hazırlanmış şüşələrin elastiklik sabitləri təcrübi məlumatlar əsasında hesablanmışdır. Bu şüşələrdə həm uzununa, həm də eninə ultrasəs dalğa sürətlərinin temperatur əmsalı ilə xətti asılılığı göstərilmişdir.

[53, s.304] -də psevdoikili sisteminin  $(As_2S_3)_{1-x}(PbS)_x$  ( $x = 0; 0.1; 0.4$  və  $0.5$ ) ərintilərinin amorf nazik təbəqələrinin elektrik və optik xassələrinin araşdırılması həyata keçirilmişdir. Sintez olunmuş nazik təbəqələr RFA, kimyəvi analiz, elektron spektroskopiyası və SEM üsulları ilə xarakterizə olunmuşdur. Tədqiqat göstərmişdir ki, stexiometrik kompozisiya ( $x=0.5$ ) digər kompozisiyalardan tamamilə fərqli elektron xüsusiyyətlərini göstərir. Optik enerji boşluğu PbS əlavə olunduqda azalmışdır. Dəyişən cərəyan keçiriciliyinin nəticələri aşağı temperaturda keçiriciliyin sıçrayışla baş verdiyini, daha yüksək temperaturda isə əsasən tək qütb sıçrama ilə baş verdiyi göstərilmişdir. Toplu şüşələrdən fərqli olaraq nazik təbəqələrin dəyişən cərəyan keçiriciliyi temperaturdan asılılığında geniş pik müşahidə edilmir. Nazik təbəqələr homogen görünərkən, müvafiq toplu kompozisiyalarda faza ayrılması baş verir [53, s.308].

$(As_2S_3)_{1-x}(PbS)_x$  ( $x = 0.1-0.625$ ) içərisində müxtəlif şüşəli kompozisiyaların birbaşa elektrik keçiriciliyi və fotokeçiriciliyi ölçülmüşdür [54, s.400]. Otaq temperaturundan 200 °C-yə qədər (şüşə keçid temperaturu daxil olmaqla) birbaşa keçiriciliyin temperaturdan asılılığının təcrübi nəticələri verilmişdir. Bütün birləşmələr müəyyən temperatur aralığında daxili keçiricilik göstərmişdir. Təcrübə verilənlərindən termiki aktivlik enerjisi, şüşə keçid temperaturu və  $\sigma_0$  təyin edilmişdir. Bu



yarımkeçirici şüşələrdə  $\sigma_0$  ( $10 - 10^{-2} \Omega^{-1}\text{sm}^{-1}$ ) -ün aşağı qiyməti lokallaşmış halların keçirmə prosesində daha çox iştirakına aid edilir. Fotonkeçiriciliyin ölçülməsində fotoaxının temperaturunun foton enerjisi, işıq intensivliyi və elektrik sahəsi ilə dəyişməsi müşahidə olunmuşdur. Rekombinasiya modeli foto keçiriciliyin nəticələrini izah etmək üçün daxil edilmişdir [54, s.408].

[152, s.12886] -də qeyri-üzvi başlıq əlavə olunmuş PbS nanokristal kvant nöqtələrinin yüksək fotokeçirici nazik təbəqələri haqda məlumat verilmişdir.  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$  başlıqlı PbS kvant nöqtələrinin sabit kolloid dispersiyaları, elektronik olaraq birləşdirilmiş PbS kvant nöqtələrinin ibarət nazik homogen bir təbəqə halında alınması ənənəvi örtükləmə üsulu ilə işlənmişdir. 130 °C-də qurudulduqdan sonra  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$  örtüklü ligandlar infraqırmızı-şəffaf yarımkeçirici yapışqan rolunu oynayan  $\text{As}_2\text{S}_3$ -in nazik təbəqəsinə çevrilmişdir. Bu cür nazik təbəqələri elektrod kimi şüşə qablara yerləşdirməklə əldə edilən fotodetektorlar 1400 nm-ə qədər infraqırmızı dalğa uzunluğunda, uyğun olaraq 200 A/W və  $1.2 \times 10^{13}$  Jones qiymətlərindən daha çox olan yüksək işıq həssaslığı və aşkarediciliyə malikdirlər.

$(\text{PbS})_x \cdot (\text{M}_2\text{S}_3)_{1-x}$  (M = As, Sb, Bi) sistemdəki materiallar geniş tərkibdə ərintili birləşmələri əmələ gətirir. Pb-As-S sistemində  $x = 0.625$  olduqda şüşələr əmələ gəlir. Pb-Sb-S yalnız evtektik tərkibə yaxın sahələrdə şüşələr əmələ gətirir. Pb-Bi-S sistemində yalnız şərti maye soyutma metodundan istifadə edərək kristal birləşmələr alınmışdır [55, s.28]. Bundan əlavə, Pb-As-S şüşələrindəki nizamsızlığın səbəb olduğu defektlər fotokeçiriciliyin uzun müddətli azalmasından istifadə edilərək öyrənilmişdir.

[97, s.363] -də  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS}$  sistemində faza tarazlığı və az arsen tərkibli psevdoikili birləşmələri 773 ilə 1173 K aralığında soyutma təcrübələrindən istifadə edilərək öyrənilmişdir. Təcrübə nəticələrinə əsasən bu sistemlərin faza diaqramları qurulmuşdur. Hər iki təxmini psevdoikili faza diaqramları əvvəllər ədəbiyyatda bildiriləndən arsen sulfidın mayədə daha çox həll olma qabiliyyətini göstərmişdir.  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS}$  sistemindəki likvidus izotermləri qurulmuşdur.

[137, s.250] işində müəlliflər Pb-As-S sistemin PbS ilə zəngin hissəsindəki faza tarazlıqlarını öyrənmək üçün silisium və qızıl borudan istifadə etmişdir. Sintetik Pb-As-S birləşmələrinin Pb ilə zəngin olduğu jordanitin P-T-X asılılıqlarını təyin etməyə

imkan vermişdir. Jordanit  $Pb_9As_4S_{15}$   $549 \pm 3$  °C-dən aşağıda davamlıdır. Bu temperaturda qalena mayeyə və kükürlə zəngin buxar fazasına çevrilir. Sintetik materialın sıxlığının təyininədən məlum olmuşdur ki, jordanitin tərkibi 3 ( $Pb_9As_4S_{15}$ )-dən ibarətdir. Fəza qrupu  $P2_1/m$  onun tərkibinin  $Pb_{28-x}As_{12}S_{46-x}$  və ya  $Pb_{26+x}As_{12}S_{44+x}$  şəklində olduğunu göstərmişdir. Bunların birincisi quruluş baxımından daha çox ehtimal olunmuşdur. Təbii qratonitin termiki emalından məlum olmuşdur ki, ( $Pb_9As_4S_{15}$ ) bu mineral 250 °C-dən aşağıda modifikasiya şəklində olur [137, s.258].

Tsugaruite  $Pb_4As_2S_7$  Yaponiyanın şimalında Aomori əyalətindəki Yunosava mədəninədən tapılan yeni bir Pb-As sulfoduzudur [142, s.794]. RFA tədqiqatlarında mineralın ortorombik ( $Pnn2$  və ya  $Pnm$ ,  $a$  15.179 (1),  $b$  38.195 (1),  $c$  8.0745 (1) Å,  $Z = 16$  [ $Pb_4As_2S_7$ ] ilə  $c' = 1/2c$ ) quruluşda olduğu göstərilmişdir. Rentgen toz analizindəki ən güclü altı difraksiya [ $d$  (Å ilə), (I), (hkl)] bunlardır: 4.47 (30) (340), 3.705 (34) (1.10.0), 3.395 (100) (450), 2.870 (34) (192), 2.819 (53) (550) və 2.739 (48) (560, 2.13.0). Cəmi 13 atom əsasında hesablanan empirik formuluna uyğun  $Pb_{3.99}Tl_{0.01}As_{2.00}S_{7.00}$ -dir. Onun sıxlığı  $6,83$  q/sm<sup>3</sup>-dir. Tsugaruite metal parıltılı, boz rəngli və qeyri-şəffafdır. Qeyri-bərabər qırılma ilə kövrəkdir. Onun bərkliyi Moosun sərtlik şkalasında 2.5-3-ə uyğun gəlir.

[134, s.323] işində qratonitin kristal quruluşu üçölçülü intensivlik məlumatlarından istifadə etməklə yenidən müəyyən edilmişdir. İntensivliklər qeydə alma və fotoqrafiya üsulu ilə əldə edilmişdir.  $a_{hex} = 17.758 \pm 0.014$  Å,  $c_{hex} = 7.807 \pm 0.006$  Å olan  $C_{3v}^5 - R3m$  simmetriyasının vahid hissəsində  $Pb_9As_4S_{15}$ -in üç kimyəvi element iştirak edir. Birləşmənin quruluşunun dəqiqləşdirilməsi üçölçülü ən kiçik kvadratlar üsulu ilə həyata keçirilmişdir. İki Pb atomu yeddi S atomu ilə əhatə olunmuşdur. Pb atomları S atomları ilə triqonal-piramidal koordinasiyaya malikdir.  $AsS_3$  piramidaları təcrid olunmuşdur. 2.234 Å ilə 2.299 Å arasında dəyişən As-S məsafələri As-S kovalent rabitə uzunluğu ilə yaxşı uyğunluq təşkil edir. Pb-S məsafələri 2.776 ilə 3.436 Å arasında olmuşdur.

Zn-Cu-As-S, Zn-Pb-As-S və Zn-Cu-As-Pb-S sistemlərində faza tarazlıqları və bəzi tarazlıq fazalarının termodinamikası mövcud ədəbiyyat məlumatları əsasında hesablanmış və təhlil edilmişdir [149, s.32]. Çox komponentli sistemlərdə bəzi ikili və

üçlü fazaların faza tarazlıqları və davamlılıq sabitləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmiş tarazlıq fazalarının davamlılıq sabitləri, faza tarazlıqları və həll olma hədləri müzakirə edilmişdir. Zn-Cu-As-Pb-S sistemində bəzi stabil fazaların əmələgəlmə Gibbs enerjiləri, sulfidlərin, sulfoduzların və onların birləşmələrinin ərimə temperaturlarına təsiri öyrənilmişdir [149, s.33].

[87, s.5143] -də sıxlıq funksional nəzəriyyəsi vasitəsi ilə mərkəzi simmetrik olmayan  $K_3AsS_4$ ,  $Li_3AsS_3$ ,  $Pb_9As_4S_{15}$  və  $Ag_3AsS_3$ -ün kristal strukturlarının, elektron strukturlarının və optik xassələrinin ilkin əsas tədqiqatları aparılmışdır. As-S qrupunun stereokimyəvi aktivliyinin intensivliyini hesablamaq üçün nəzəri metod vasitəsilə kristal strukturlar arasında korrelyasiya mexanizmi, arsen üzərindəki stereokimyəvi aktivliyi və əmələgəlmə reaksiyası aydınlaşdırılmışdır. Nəticələr sübut edir ki, ikinci əmələgəlmə reaksiyası təkcə As-S qrupunun stereokimyəvi aktivliyinə aid edilmir. Bu kristal strukturun düzülüşündə əmələ gələn təbəqələrin istiqaməti ilə bağlıdır. Nəticələr ikinci dərəcəli qeyri-xətti optik reaksiya nümayiş etdirə bilən və infraqırmızı sahədə istifadə oluna bilən materialların tədqiqini asanlaşdırmışdır [87, s.5145].

[101, s.1361] işində çox nadir tapılan qurğuşun arsen sulfoduzları, baumhauerit ( $Pb_3As_4S_9$ ), dufrenoysit ( $Pb_2As_2S_5$ ), qratonit ( $Pb_9As_4S_{15}$ ), sartorit ( $PbAs_2S_4$ ) və seliqmannit ( $PbCuAsS_3$ ) Raman spektroskopiyaya metodu ilə tədqiq edilmişdir. Tədqiq olunan mineralların Raman spektrləri izolə olunmuş və bir-biri ilə əlaqəli  $AsS_3$  piramidal qruplarının gərilmə və əyilmə formalarından qaynaqlanmışdır. Tədqiq olunan mineralların As-S rabitə pikləri 390 ilə 340  $cm^{-1}$  arasında, S-As-S rabitə pikləri isə 335-220  $cm^{-1}$  arasında baş vermişdir. O cümlədən [9, s.284; 90, s.36; 95, s.85] işlərində müəlliflər  $Pb(CH_3COO)_2-As_2S_5-H_2S-H_2O$  sistemindən  $Pb_3As_4S_9$ ,  $Pb(CH_3COO)_2-Na_3AsO_4-H_2S-H_2O$  sistemindən isə  $Pb_2As_2S_5$ ,  $Pb_9As_4S_{15}$  və  $PbAs_2S_4$  birləşmələrinin sintez şəraitini tədqiq etmişlər. Alınmış tiobirləşmələrin fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə hər birinin fərdiliyini, stexiometrik tərkibini və ərimə temperaturlarını təsdiq edən nəticələr qeyd olunmuşdur.

[113, s.410] -də dufrenoysitenin struktur tədqiqi aparılmışdır. Bir birləşmədə  $Pb_8As_8S_{20}$ -nin iki quruluşu var. Fəza qrupu  $C_2^2 - P2_1$ , qəfəs sabitləri isə  $a = 7.90 \text{ \AA}$ ,  $b = 25.74 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.37 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ 21$ -dir. Onların arasındakı fərqlər kimyəvi tərkibdə və

tərkibindəki atomların kiçik yerdəyişmələrində olur. Səkkiz Pb atomundan dördünün hər biri doqquz S atomu ilə, digər dörd Pb atomunun hər biri yeddi (6+1) S atomu ilə əhatə olunmuşdur [113, s.417]. Sonuncunun S atomlarının yeddincisi kifayət qədər uzaq mövqedədir. Bütün As və S atomlarının triqonal piramida formalı koordinasiya qrupları var. Yeddi  $AsS_3$  piramidası S atomları ilə birləşərək  $As_4S_9$  və  $As_3S_7$  qrupu verir. Qalan  $AsS_3$  piramidası isə izolə olunmuşdur.

Skleroklas -  $PbAs_2S_4$ -ün kristal quruluşu Novacki və İtaka tərəfindən tədqiq edilmişdir [88, s.1291]. Psevdo-birləşmənin qəfəs parametrləri və fəza qrupu  $a' = 19.62 \pm 0.02$ ,  $b' = 7.89 \pm 0.01$ ,  $c' = 4.19 \pm 0.05$  Å;  $C_{2h}^5 = P2_1/n$  olmuşdur. Onlar  $3 \times 1 \times 11$  kimi olan psevdostuktur təyin etmişlər. Müəyyən etdilər ki, orta struktur üçün müşahidə edilən və hesablanmış qəfəs parametrləri arasında ən yaxşı uyğunluq fərdi atomlar üçün anizotrop temperatur şəraiti tətbiq edildikdə əldə olunur [88, s.1292].

[126, s.359] işində sartorit nümunələri RFA və elektron difraksiya üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Bu nümunələrdən seçilmiş hər hansı kristalın quruluşu  $Pbnm$  fəza qrupu ilə uyğun olmuşdur. Quruluşun dövrü antifaza modulyasiyası strukturdakı Pb-S və As-S əlaqələri arasında ölçü nizamsızlığı səbəbindən baş verə biləcək qəfəs gərginliyinin azaldılması mexanizmi baxımından rasionallaşdırılmışdır.

[132, s.620] -də sartorit ( $PbAs_2S_4$ ) skanedici elektron mikroskopu ilə tədqiq edilmişdir. Mineral ( $a = 19.62$ ,  $b = 7.89$ ,  $c = 4.19$  Å,  $\beta = 90^\circ$ , və  $P2_1/n$ ) monoklin alt quruluşa malikdir. Bu monoklin alt birləşməyə uyğun gələn (G) güclü alt quruluş əksolunmalara əlavə olaraq, o, həm də  $G \pm m_q$ -da fəza əksolunmalarını göstərir. Burada m tam ədəddir (q), əsas modulyasiya dalğa vektorudur  $\sim 6/13$  (101)\*. Modulyasiya istiqamətinin (101)\* nöqtəsindən (001)\* istiqamətinə  $3^\circ$ -ə qədər dəyişməsi ilə əsas modulyasiya dalğa vektorunun istiqamətində müəyyən dəyişiklik müşahidə edilmişdir [132, s.625]. Cüt əlaqəli super qəfəs kristalları da müşahidə edilmişdir. Sartoriddə super qəfəsin əmələ gəlməsinin ilk növbədə struktur daxilində arsen sulfid zəncirlərinin uzunluqlarının modulyasiyasından qaynaqlandığı güman edilmişdir.

Sartorit homoloji seriyasının tərkibi  $Me_{8N-16-2X}^{2+} Me_{16+X}^{3+} Me_X^+ S_{8N+8}$  olub kompleks sulfidlərdir. Burada  $Me^{2+}$  Pb,  $Me^{3+}$  As və Sb,  $Me^+$  isə Ag və ya Tl-dur [111,

s.26]. Bu tədqiqatda N homoloji sırası və  $Tl + (As, Sb) \leftrightarrow 2Pb$  və  $Ag + (As, Sb) \leftrightarrow 2Pb$  tarazlığı üçün həmçinin ayrıca əvəzəmə faizlərini hesablamaq üçün düsturlar verilmişdir. Bu, kristal quruluşu qiymətləndirməyə və sartorit homoloqlarının sistematik təsnifatını yaratmağa imkan vermişdir.

1972-ci ilə qədər Pb-As-S sistemi üzrə eksperimental işlər Chang və Bever [61, s.182] tərəfindən nəzərdən keçirilmişdir. Onlar göstərmişdilər ki, baumhaueteritin tərkibi çox mübahisəlidir. Qratonit və jordanit polimorfları çox fərqli tərkibli müxtəlif fazalardır. Təbii şəraitdə bəzi mineralların (sartorit  $PbAs_2S_4$ , baumhaueterit  $Pb_4As_6S_{13}$ , ratit  $Pb_3As_4S_9$ , ratit III  $Pb_3As_5S_{10}$ , ratit Ia  $Pb_7As_9S_{20}$ , dufrenoysit  $Pb_2As_2S_5$ , jordanit  $Pb_{27}As_{14}S_{48}$ , gratonit  $Pb_9As_4S_{15}$ , liveingite  $Pb_{18.5}As_{25}S_{56}$ ,  $Pb_5As_8S_{17}$ ) meydana gəldiyi bildirilmişdir.

Bərk və maye arsen-qurğuşun ərintilərinin termodinamik xassələri mövcud ədəbiyyat mənbələrindən istifadə etməklə təhlil edilmişdir [133, s.2]. Ərintilərin fazaları üçün Gibbs enerjiləri Redlich-Kister polinomları ilə modelləşdirilmiş və eksperimental məlumatlar ən kiçik kvadratlar metodu ilə Lukas proqramından istifadə etməklə həyata keçirilmişdir. Maye ərinti və qurğuşun bərk məhlulu ( $J \text{ mol}^{-1}$ ) üçün aşağıdakı inteqral Gibbs enerji funksiyaları hesablanmışdır:

$${}^{Ex}G_{\text{liq}} = X_{As}X_{Pb}[1835.46 - 6.20869T + (-1857.52 - 3.50418T)(X_{As} - X_{Pb})]$$

$${}^{Ex}G_{\text{fee}} = X_{As}X_{Pb}[14076.6]$$

Evtetik nöqtə ( $f^{ee}x_{As}=0.00150$ ,  ${}^e x_{As}=0.0664$ ,  ${}^{rho}x_{As}=1.0000$  ilə)  ${}^eT=565.64$  K temperaturda hesablanmışdır [133, s.12]. Optimallaşdırılmış model parametrlərindən istifadə etməklə müvafiq olaraq maye qurğuşun və arsendə həllolması zamanı komponentlərin aktivlik əmsalları  $\ln {}^o f_{[As]} = -0.325 + 444.17/T$  (K),  $\ln {}^o f_{[Pb]} = -1.168 - 2.65/T$  (K) olmuşdur.

Qurğuşun tioarsenat şüşələri infraqırmızı optik, kimyəvi həssaslıq, qeyri-xətti fotoelektrik xassələrə malik perspektivli materiallardır [44, s.2]. PbS–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> şüşələrinin elektron xassələri keçmişdə tədqiq edilmişdir, lakin şüşə və kristal xüsusiyyətləri arasında əlaqə qurulmamışdır. İşdə müəlliflər adi ərimə-soyutma və mexaniki üyütmə ilə əldə edilən psevdobinar sistemdə şüşə əmələ gətirən sahəni müqayisə etmişlər [44, s.8]. Makroskopik və elektrik xassələri onların kristal analoqları  $PbAs_2S_4$ ,  $Pb_5As_9S_{18}$

və  $Pb_2As_2S_5$  və şüşəvari/kristallik ərintiləri verən tablanmış şüşələr ilə müqayisədə təhlil edilmişdir. Şüşələrdə ilkin kristallaşma sahələri faza diaqramına uyğun gəlsə də, onların xassələri və ilkin yüksək enerjili rentgen şüalarının difraksiya nəticələri ilə müəyyən olunan qurğusunun vəziyyəti fərqli görünmüşdür.

### **1.5. Tl-As-S sistemində mövcud olan üçlü birləşmələrə dair elmi tədqiqatlar və tallium(I) tioarsenatın müxtəlif mühitlərdə sintezi**

Ellisit  $Tl_3AsS_3$ , fangit  $Tl_3AsS_4$ , lorandit  $TlAsS_2$  və sintetik  $Tl_3AsS_3$  kristalloqrafik analizi göstərmişdir ki, bu strukturlarda  $S^{2-}$  anionları və  $Tl^+$  kationları bir quruluş vahidi içərisində qruplaşmışdır [57, s.681]. As kationunun koordinasiyası kovalent As-S rabitələri ilə təmin edilir.

[107, s.1448] işində  $TlAsS_2$ ,  $Tl_3AsS_3$ ,  $Tl_3AsS_4$ ,  $Tl_3PS_4$  və  $Tl_3TaS_4$  yarımkəçiricilərdə K və  $L_{2,3}$  dalğaları, rentgen emissiyası və bunların rentgen K absorbsiya spektrləri çəkilmişdir. Tədqiq olunan birləşmələrdəki valentlik sahəsinin yuxarı hissəsi əsasən s-p vəziyyətlərindən meydana gəlir. Lakin S-s vəziyyətləri valentlik sahəsinin aşağısında lokallaşır.  $Tl_3AsS_4$  və  $Tl_3PS_4$  izoelektron və izostruktur birləşmələrinin rentgen spektrlərinin müqayisəsi  $Tl_3AsS_4$ -də arsenin p hallarının enerji mövqeyini təyin etməyə imkan vermişdir [107, s.1451]. Tədqiq olunan bütün birləşmələrdə kükürdün və qonşu atomların valent elektron vəziyyətlərinin enerji sahələri analiz edilmiş və kimyəvi rabitənin kovalent-ion mexanizmi təklif olunmuşdur.

[145, 305] -də yarımkəçirici  $Tl_3AsS_4$  kristalı və onun valent sahəsinin elementar enerji sahəsindən ibarət olduğu araşdırılmışdır. Boş qəfəs yaxınlığında olan topologiya və simmetriya ab initio zolaq quruluş hesablamaları ilə təsdiqlənmişdir. Bu elementar enerji sahələrinin vahid sahədəki mövqeyinə uyğun olduğu göstərilmişdir. Ən böyük elektron sıxlığı paylanması  $YAlO_3$  və  $SbSI$  kristallarına bənzər şəkildə bu mövqenin yaxınlığında yerləşməsi barədə əvvəlki məlumatlar təsdiqlənmişdir.

[105, s.1] işində müəlliflər nümunə olaraq rombik kristal  $Tl_3AsS_4$  istifadə edərək, şüalandırma zaman meydana gələn işığın akusto-optik səpilməsinin variantları

araşdırılmışdır. Əsas diqqət akusto-optik dalğa yayılmasının müxtəlif istiqamətləri üçün Bragg bucaqlarının tezlikdən asılılığının qeyri-adiliyinə yönəldilmişdir. Kristallarda akusto-optik effektin bir sıra qeyri-adi qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir. Bu da praktik əhəmiyyət kəsb edə bilər. Xüsusilə,  $Tl_3AsS_4$  kristalının radiasiya modulyatorunda tətbiq oluna biləcəyi göstərilmişdir.

[86, s.128]-də  $Tl_3AsS_4$  üzərindəki buxarların spektrometrik tədqiqatı göstərmişdir ki, bu sulfoduz nisbətən aşağı temperaturda kükürd buxarı əmələ gətirməklə parçalanır. 300 °C-dən yuxarıda buxarın tərkibi  $TlAsS_2$  (g)-dən ibarət olur.  $TlAsS_2$  (g) əmələ gəlmə entalpiyası  $\leq 41$  kkal mol<sup>-1</sup> olduğu müəyyən edilmişdir.

[121, s.3797] işdə eksperimental olaraq  $Tl_3AsS_4$  kristalları üçün piezo-optik və elasto-optik sensorların tam matrisləri təyin olunmuşdur.  $\sim 10^{-11}$  N/m<sup>2</sup> maqnitudasında piezo-optik əmsalların çox yüksək olduğu ortaya çıxmışdır. Bu,  $Tl_3AsS_4$ -ün ən yaxşı piezo-optik materiallara aid edilə biləcəyini göstərmişdir. Eyni mülahizə mütləq qiymətləri 0.28-0.54 aralığında olan elasto-optik əmsallarına da aiddir. Bundan əlavə, ən yavaş eninə və uzununa akustik dalğalarla anizotrop və izotrop qarşılıqlı təsirlərdə akusto-optik qiymətin son dərəcə yüksək qiymətlərə çatdığı aşkar edilmişdir [121, s.3799].

[125, s.409] işində Bridgman-Stockbarger metodundan istifadə edərək ( $\varnothing$  25-30 mm, L = 50-60 mm) homogen  $Tl_3AsS_4$  monokristallarının böyüməsi tədqiq edilmişdir.  $Tl_3AsS_4$  ortorombikdir: (Pnma),  $a = 8.85 \pm 0.03$ ,  $b = 10.86 \pm 0.03$ ,  $c = 9.18 \pm 0.03$  Å;  $z = 4$ ;  $\rho_x = 6.15$  g·sm<sup>-3</sup>;  $\rho_p = 6.15 \pm 0.03$  g·sm<sup>-3</sup>,  $T_m = 424 \pm 3$  °C. Kristallar mükəmməl bölünmə müstəvisinə malikdir (010). Şəffaflıq aralığı 0.6–12 mikrondur.  $Tl_3AsS_4$  və onun ərintilərini şüşəvari vəziyyətdə əldə etmək mümkün olmamışdır. Tl – As – S sistemində şüşəvari sahənin sərhədləri təhlil edilmişdir [125, s.411].

[69, s.500] -də sintetik tioduzun  $Tl_3AsS_4$  kristal quruluşu araşdırılmışdır. Kristal Pnma fəza qrupuna malik olub ortorombikdir. Qəfəs parametrləri  $a = 0.8893$  (3),  $b = 1.0868$  (5) və  $c = 0.9088$  (3) nm-dir. Tl-S rabitə uzunluğu 0.329 nm-dir. Tl koordinasiya mərkəzi üç ölçülü bir çərçivə əmələ gətirmişdir. As atomundan 0.216 nm məsafədə dörd S atomu yerləşir və tetraedrik koordinasiya sahəsi əmələ gətirir.  $AsS_4$  tetraedrik sahəsi təcrid olunmuşdur.

[138, s.74] -də  $Tl_2AsS_3$ ,  $Tl_3AsSe_3$  və  $Tl_3AsS_4$  birləşmələrinin kristalları tədqiq edilmişdir. Bu birləşmələr perspektivli qeyri-xətti optik və akusto-optik kristallar əmələ gətirir. Kristallaşmanı qiymətləndirmək üçün optik üsullardan istifadə edilmiş və alınmış yeni birləşmələrin optik xüsusiyyətləri araşdırılmışdır.

[153, s.156] işində  $Tl_3AsS_3$  və  $TlAsS_2$  (mineral lorandit) kristalları, hidrotermal şəraitdə sulu ammoniyak məhlulunda kükürdün artıq miqdarında  $TlNO_3$  və arsenin təxminən ekvimolyar qarışıqlarından sintez edilmişdir:  $Tl_3AsS_3$  [ $a = 5.695(2)\text{Å}$ ,  $b = 12.205(3)\text{Å}$ ,  $c = 21.634(8)\text{Å}$ ;  $Z = 8$ ;  $D_{2h}^{15}$ -Pbca],  $TlAsS_2$  [ $a = 12.32(6)\text{Å}$ ,  $b = 11.33(5)\text{Å}$ ,  $c = 6.12(2)\text{Å}$ ;  $\beta = 104.4(7)^\circ$ ;  $Z = 8$ ;  $C_{2h}^5$ -P2<sub>1</sub>/a]. Hər iki birləşmədə Tl-S məsafələri 2.9 Å - 3.5 Å aralığındadır. Tl atomları bir tərəflidir 4-6 S atomları ilə əlaqəlidir.  $Tl_3AsS_3$ -də As atomları üç S-atomları ilə koordinasiya olunmuşdur: As-S 2.16 Å -dən 2.34 Å-ə və S-As-S bucaqları  $94^\circ$  -dən  $102^\circ$  -ə qədər olmuşdur.

[89, s.528; 91, s.248; 92, s.136] işlərində Tl-As-S sistemindən su və üzvi mühitlərdə 3 saat ərzində 4:15 mol nisbətində 348-358 K temperatur aralığında tallium(I) tioarsenat birləşməsinin sintez şəraiti tədqiq edilmişdir. Alınmış tallium(I) tioarsenat birləşməsinin fərdiliyi, stexiometrik tərkibi fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə təyin və təsdiq edilmişdir. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin mikromorfologiyası öyrənilmiş və birləşmənin nanohissəciklərdən ibarət olduğu müəyyənləşdirilmişdir. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin su mühitində alınması pH-ın 4-5, üzvi mühitdə isə 7-8 aralığında olduğu müəyyən edilmişdir. Differensial termiki analiz nəticəsinə görə su mühitində alınmış tallium(I) tioarsenat birləşməsinin ərimə temperaturu 692.8 K, üzvi mühitdə sintez edilmiş birləşmənin isə 688 K olmuşdur.

[150, s.486] işində ikili tallium-selen və tallium-tellur sistemlərinin analizinə həsr olunmuş və tallium-kükürd sisteminin faza diaqramının termodinamik analizinin davamı verilmişdir. Tallium xalkogenidləri və onların digər elementlərlə bərk, maye və şüşə ərintiləri əsasında alınmış materiallar sənayedə istifadə üçün geniş xüsusiyyətlərə malikdir.

[151, s.1111] işində Tl-As-S sisteminin bərk faza diaqramı verilmişdir. Tl-As-S sistemində tipik nöqtələrin və birləşmələrin tərkibi təyin olunmuşdur. X-nin kükürd,



selen və ya tellur olduğu Tl-As-X sistemlərində kimyəvi reaksiyanın mexanizmi, yarımkeçirici xassələri, quruluşu və şüşə əmələ gəlməsi nəzərdən keçirilmişdir.

Tərkibi və kristal quruluşu mürəkkəb olan yarımkeçiricilər –  $\text{TlAsS}_2$ ,  $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$  və  $\text{Tl}_3\text{PS}_4$  kvant elektronikasısı cihazlarında perspektivli birləşmələr sinfini təmsil edir [108, s.162]. Bu birləşmələrin elektron quruluşu həm təcrübi olaraq rentgen spektroskopiyası ilə, həm də nəzəri olaraq vəziyyətlərin lokal elektron sıxlıqlarının spektrlərinin hesablanması ilə araşdırılmışdır. Bütün nəzəri K-absorbsiya spektrləri və lokal elektron sıxlığı halları sxemə uyğun olaraq heç bir tənzimləmə parametri olmadan hesablanmışdır. Təqribən 35 atom qrupları üçün əldə edilən mt-potensialları, udma spektrləri və 87 atom səpələnmə qrupları üçün lokal elektron sıxlığı halları hesablamalarda istifadə edilmişdir. Vəziyyətlərin lokal elektron sıxlığı və S və P-nin eksperimental emissiyası K- və  $L_{2,3}$ -spektrlərinin hesablamalarının nəticələri Tl-As-S və  $\text{Tl}_3\text{PS}_4$  yarımkeçiricilərindəki bütün elementlərin elektron tərəfindən tutulmuş vəziyyətlərinin enerji mövqələrini təyin etmək və valentlik zolağında elektron vəziyyətlərinin hibridləşməsi haqqında məlumat əldə etmək imkanı vermişdir.  $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$  və  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$  birləşmələri eyni kristal quruluşa malikdir, bu S-in K-absorbsiya spektrinin və valentlik zonalarının elektron enerji quruluşunun oxşar olmasından irəli gəlir.

[32, s.29] -də Tl-As-S sisteminin TlS-TlAsS<sub>2</sub> və  $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$ -S politermik kəsikləri DTA, RFA və EHQ üsulları ilə öyrənilmişdir. Sistemdə 695 K-də konqruent əriyən  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin mövcudluğu təsdiq edilmiş, ədəbiyyatda göstərilən  $\text{Tl}_9\text{As}_3\text{S}_{13}$  və  $\text{Tl}_3\text{AsS}_6$  tərkibli birləşmələr isə təsdiq edilməmişdir.

Tl-As-S sistemi ilk dəfə olaraq Frerix tərəfindən tədqiq edilmiş,  $\text{As}_2\text{S}_3$  –  $\text{Tl}_2\text{S}_3$  politermik kəsiyində 15 və 50 kütlə%  $\text{Tl}_2\text{S}_3$  qatılıq sahəsində şüşə əmələgəlmə müşahidə edilmişdir [73, s.1154]. Sintez ağzı açıq kvarts ampulalarda  $\text{H}_2\text{S}$  axınında həyata keçirilmişdir.  $\text{As}_2\text{S}_3$  –  $\text{Tl}_2\text{S}_3$  kəsiyi üzrə şüşə əmələgəlmə Qoryunov, Kolomiyeç və Şilo tərəfindən öyrənilmişdir [19, s.982; 20, s.281; 27, s.457]. Şüşələr vakuumda sintez metodu ilə 900 °C temperaturada aparılmış, soyutma yavaş sürətlə (1 dər./san) həyata keçirilmişdir. Şüşə əmələgəlmə 50-70 mol%  $\text{Tl}_2\text{S}_3$  qatılıq sahələrində müşahidə edilmişdir.

Tl-As-S sistemində şüşə əmələgəlmənin sərhədləri və xassələri Fleşen tərəfindən öyrənilmişdir [71, s.450; 72, s.274]. Şüşələr elementar (Tl, As, S) komponentlər əsasında kvarts ampulalarda birbaşa sintez metodu ilə alınmışdır. Soyuma prosesi yavaş həyata keçirilmişdir. Sistemdə kükürlə zəngin sahələrdə təbəqələşmə müşahidə olunmuşdur. Şüşələrin ərimə temperaturu dilatometrik metodla təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, şüşədə Tl-un miqdarı artdıqca ərimə temperaturası azalır.

Tl-As-S sistemində şüşə əmələgəlmənin sərhədləri təkrar olaraq Markov tərəfindən öyrənilmişdir [30, 96]. Şüşələr elementar komponentlər əsasında vakuumda sintez metodu ilə 850 °C temperaturada 1-2 saat müddətində alınmışdır. Bərkimə yavaş soyutma ilə 10-12 saat müddətində başa çatdırılmışdır. Tl-la zəngin ərintilərin bərkidilməsi havada və ya suda aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, belə şəraitdə ərintilərdə təbəqələşmə müşahidə olunur. Yavaş soyutma zamanı 15 atom% Tl qatılıq sahələrinə kimi şüşələr alınır. [30, s.104] işinin nəticələri Fleşenin nəticələri [71, s.450; 72, s.274] ilə müqayisədə bir qədər fərqlənir. Tl-As-S sistemi üzrə alınmış şüşələr havada davamlıdır. Müəyyən edilmişdir ki, şüşələrdə Tl<sub>2</sub>S-in miqdarı 7.2-dən 50 mol%-ə kimi artdıqca ərimə temperaturu müvafiq olaraq 147-dən 96 °C-ə kimi azalır [25, s.1924; 26, s.1930].

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Tl<sub>2</sub>S sistemində faza tarazlığı tədqiq edilmiş və 4 kimyəvi birləşmə (Tl<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>, Tl<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Tl<sub>6</sub>As<sub>4</sub>S<sub>9</sub> və TlAsS<sub>2</sub>) aşkar edilmişdir [59, s.672]. Bu sistemin hal diaqramı [25, s.1924; 26, s.1930] işlərinin müəllifləri tərəfindən qurulmuşdur. Şüşəyə bənzər ərintilərin kristal hala salınması üçün uzun müddətli (400 saat) termiki emal aparılmışdır. Sistemdə müşahidə olunan TlAsS<sub>2</sub> üçlü birləşməsi 280 °C-də konqruent, Tl<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> və TlAs<sub>3</sub>S<sub>5</sub> birləşmələri isə müvafiq olaraq 290 və 220 °C-də inkonqruent əriyir. Müəyyən edilmişdir ki, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-TlAsS<sub>2</sub> sistemi evtektik tipli hal diaqramı əmələ gətirir. Evtektika ~70 mol% As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> qatılıq sahəsindədir və 190 °C temperaturda əriyir. TlAsS<sub>2</sub>-Tl<sub>2</sub>S sistemində təbəqələşmə müşahidə olunur və monotektika temperaturu 300 °C-dir. Tl-AsS<sub>2</sub> və Tl<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> birləşmələri arasında evtektika 35 mol% As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tərkibdə yaranır və ərimə temperaturu 220 °C-dir. As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Tl<sub>2</sub>S sistemində Tl<sub>2</sub>S əsasında bərk məhlullar alınmışdır [25, s.1924; 26, s.1930]. TlAsS<sub>2</sub> birləşməsi təbiətdə lorandit mineralı şəklində rast gəlinir və monoklin sinqoniyada kristallaşır [40, s.220].

Sulu məhlullardan birgə çökdürmə metodu ilə  $Tl_2S-As_2S_3$  arasındakı qarşılıqlı təsir 1907-ci ildə mikroskopik metodla tədqiq edilmişdir [85, s.1012].  $Tl^+$  və  $As^{3+}$  duzları əsasında turşu və qələvi məhlullarında  $H_2S$ -lə birgə çökdürülmə üsulu ilə homogen çöküntülər alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, yalnız 62 mol%  $As_2S_3$  tərkibdə çöküntü ikifazalıdır. Müəllifin fikrincə  $As_2S_3-Tl_2S$  sistemində 62 mol%  $As_2S_3$  qatılıq sahəsinə kimi bərk məhlullar alınır.  $Tl^+$  və  $As^{5+}$  duzlarının suda məhlulları və sulfidləşdirici reagent kimi qələvi metal sulfidləri istifadə etməklə birgə çökdürmə metodu ilə  $Tl_3AsS_4$  birləşməsi alınmışdır [59, s.672]. Müəyyən edilmişdir ki,  $Tl_3AsS_4$  birləşməsi inkonqruent əriyir, onun parçalanma temperaturu  $250\text{ }^\circ\text{C}$ -dir.

[11, s.6] işində 300-390 K temperatur aralığında tallium elektrodu ilə DTA və RFA üsulları, eləcə də EHQ-nin ölçülməsi ilə  $Tl-As-S$  sistemi  $Tl_2S-As_2S_3-S$  qatılıq sahəsində tədqiq edilmişdir. 300 K temperaturda izotermik qrafik qurulmuşdur. Tədqiq olunan 9 birləşmədən yalnız dördü ( $Tl_3AsS_4$ ,  $TlAs_3S_5$ ,  $TlAsS_2$  və  $Tl_3AsS_3$ ) təsdiq edilmişdir. EHQ ölçmələrinin nəticələrindən ərintilərdə talliumun qismən termodinamik funksiyaları ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) hesablanmışdır. Bərk faza diaqramı əsasında potensial əmələgətirici reaksiyalar müəyyən edilmiş və əmələ gəlmənin standart termodinamik funksiyaları, həmçinin qeyd olunan üçlü birləşmələrin standart entropiyası hesablanmışdır [11, s.9].

[74, s.536] -də  $Tl_3AsS_4$ -ün fiziki parametrləri və kristal quruluşu tədqiq edilmiş və  $Tl_3PSe_4$  və  $Tl_3AsS_4$  birləşmələrinin kristal quruluşları RFA metodu ilə tədqiq edilmişdir. Bu izomorf materialların ortorombik (Pcmn) simmetriyası ilə laylı quruluşa malik olduğu müəyyən edilmişdir. Ultrasəs ölçmələr göstərmişdir ki, a və b qəfəs parametrləri hər iki birləşmədə bir qədər aşağıdır.

Monokristal formalaşdırma metodunun elmi əsası bu birləşmənin əmələ gəldiyi müvafiq sistemin hal diaqramını bilməkdir [34, s.12]. Tallium xalkogenidlərini əhatə edən sistemlərdəki qarşılıqlı təsirin təbiəti və müvafiq hal diaqramlarının tədqiqi [32, s.29; 37, s.147; 38, s.108; 125, s.410; 138, s.47; 139, s.53] işlərində verilmişdir. DTA, RFA və mikroquruluş analiz metodları ilə  $Tl_2S - As_2S_5$  sistemində 0-50 mol%  $As_2S_5$  qatılıq sahəsində qarşılıqlı təsirin təbiəti öyrənilmişdir [34, s.12]. Əldə edilən nəticələrə əsasən müəlliflər [125, s.410; 139, s.53] bu sistemdə 698 K-da konqruent əriyən

$Tl_3AsS_4$  birləşməsi olduğunu müəyyən etmiş və sistemin hal diaqramı qurmuşlar. Müəyyən olunmuşdur ki,  $As_2S_5$ -in miqdarı artdıqca 543 K temperaturda ərintilər şüşə vəziyyətinə keçdiyi üçün qarşılıqlı təsir çətinləşir [34, s.13].

[139, s.53] işində  $Tl_3AsS_4$ -ün optik və optoakustik xüsusiyyətləri və ölçülməsi haqqında məlumat verilməmişdir. Bu birləşmə 0.6-dan 12  $\mu m$ -ə qədər şəffafdır, 500-dən çox (0.6328  $\mu m$ -də) optoakustik dəyəərə və kifayət qədər aşağı akustik itkilərə malikdir.

[112, s.1303] işdə  $Tl_3AsS_4$  kristalları üçün akustik dalğa sürətlərinin anizotropiyasının, o cümlədən akustik dalğaların əyilmə və qeyri-ortoqonallığının uzununa və eninə qütbləşmə növlərindən kənar çıxımlarını əhatə edən eksperimental ölçmələr və analiz nəticələri təqdim edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, analiz edilən kristallar kifayət qədər aşağı eninə dalğa sürətləri  $v_{23}$  və  $v_{32}$  ilə xarakterizə olunur, hər ikisi 630 m/s-ə bərabərdir. Göstərilmişdir ki,  $Tl_3AsS_4$  birləşməsində akusto-optik qarşılıqlı təsirlərin səmərəliliyi ən yavaş eninə akustik dalğa ilə anizotrop qarşılıqlı təsiri artırdıqda nəzərəcarpacaq dərəcədə artırıla bilər [112, s.1307].

Məlumdur ki, üçlü xalkogenidlərin, həmçinin  $Tl_3AsS_4$  birləşməsinin kristalları spektrin infraqırmızı sahəsində işləyən akusto-optik filtrlərin elementləri kimi istifadə olunan materiallardır [34, s.12]. Spektrin infraqırmızı sahəsindəki unikal akusto-optik xüsusiyyətlərinə baxmayaraq, talliumun  $Tl_3AsSe_3$ ,  $Tl_3AsS_4$ ,  $Tl_3PSe_4$ ,  $Tl_3VS_4$ ,  $TlGaSe_2$ ,  $TlGaS_2$ ,  $TlInSe_2$ ,  $Tl_3TaS_4$  və  $Tl_3TaSe_4$  üçlü xalkogenidlərinin xassələri kifayət qədər öyrənilməyib.  $Tl_3AsS_4$  birləşməsində yüksək optik ötürmə və yüksək tezliklərdə aşağı akustik itkilər müşahidə olunur. Yaxşı kimyəvi və mexaniki xüsusiyyətlərə malikdir. Bu səbəbindən bu birləşmələrin akusto-optik cihazlarda istifadə edilə biləcəyi müəlliflər tərəfindən qeyd edilmişdir [21, s.40; 30, s.97; 34, s.11; 37, s.146; 38, s.107; 81, s.5145; 112, s.1302; 125, s.410; 139, s.53].

Toplanmış ədəbiyyat materiallarının analizi göstərmişdir ki,  $Me^{+n}-As_2S_5$  ( $Me^{+n} = Cu^+, Cu^{2+}, Ag^+, Tl^+, Pb^{2+}$ ) sistemindən tiobirləşmələrin alınması əsasən birbaşa sintez metodu ilə yerinə yetirilmişdir. Bu birləşmələrin məhlulda alınmasına dair çox az məlumata rast gəlinmişdir. Buna görə də məhlulda çökdürmə metodu ilə arsen(V) sulfid və mis, tallium, gümüş, qurğuşun duzlarının qarşılıqlı təsirindən tiobirləşmələrin alınması şəraiti araşdırılmışdır.

## II FƏSİL. FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQAT METODLARI, İSTİFADƏ EDİLƏN KİMYƏVİ REAKTİVLƏR VƏ CİHAZLAR

### 2.1. Təcrübələrdə istifadə edilən kimyəvi təmiz reagentlər və cihazlar

- Arsen(V) sulfid ( $\text{As}_2\text{S}_5$ )
- Natriumarsenat ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) – American Elements CAS No: 13464-38-5
- Natriummetaarsenit ( $\text{NaAsO}_2$ ) – Lab alley essential chemicals CAS No: 7784-46-5
- Hidrogen peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) – БЕКТОН CAS No: 7722-84-1
- Tioasetamid ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) – БЕКТОН CAS No: 62-55-5
- Mis(I) xlorid ( $\text{CuCl}$ ) – БЕКТОН CAS No: 7758-89-6
- Qurğuşun asetat ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  98%) – Ленреактив, CAS No: 6080-56-4
- Tallium nitrat ( $\text{TlNO}_3$  99.5%) – РЕАРУС Acros Organics CAS No: 10102-45-1
- Gümüş nitrat ( $\text{AgNO}_3$  99.9%) – Витареактив CAS No: 7761-88-8
- Mis(II) sulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  98.5%) – Витареактив CAS No: 7758-99-8
- Mis(II) xlorid ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  98.5%) – Витареактив CAS No: 10125-13-0
- Dəmir(III) xlorid ( $\text{FeCl}_3$  98%) – РЕАРУС Acros Organics CAS No: 7705-08-0
- Ammonyak sulu məhlulu ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  28-30%) – РЕАРУС Acros Organics CAS No: 1336-21-6
- Xlorid turşusu ( $\text{HCl}$  35-38%) - БЕКТОН CAS No: 7647-01-0
- Nitrat turşusu ( $\text{HNO}_3$  56%) – БЕКТОН CAS No: 7697-37-2
- Sulfat turşusu ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  93.6-95.6%) – Сигма Тек CAS No: 7664-93-9
- Ammonium molibdat ( $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  kimyəvi təmiz) – БЕКТОН CAS No: 12054-85-2
- Hidrazin monohidrat ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  55%) – Kimetsan CAS No: 7803-57-8
- Hidrazin monohidroxlid ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$  98+%) – РЕАРУС Acros Organics CAS No: 2644-70-4
- Natrium sulfid ( $\text{Na}_2\text{S}$  97%) – БЕКТОН CAS No: 27610-45-3
- Etilenqlikol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) – Merck KGaA CAS No: 107-21-1
- Polietilenqlikol ( $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ) – Merck KGaA CAS No: 25322-68-3

- Etilendiamin ( $C_2H_8N_2$  99%) – Merck KGaA CAS No: 107-15-3
- Dəmir(II) sulfid ( $FeS$ ) – Merck KGaA CAS No: 1317-37-9
- Fluorid turşusu ( $HF$  70%) – BEKTOH CAS No: 7664-39-3
- Sirkə turşusu ( $CH_3COOH$  99.5%) – BEKTOH CAS No: 64-19-7
- Hidrogen sulfid ( $H_2S$ )
- Su-distillə ( $H_2O$ )
- Etanol ( $CH_3CH_2OH$  99.8%) – Merck KGaA CAS No: 64-17-5
- Maqnezium oksid ( $MgO$  98%) – BEKTOH CAS No: 1309-48-4
- Rodamin 6G ( $C_{28}H_{31}BF_4N_2O_3$  96%) – PEAPYС Alfa Aesar CAS No: 13161-28-9
- Kalium bromid ( $KBr$  99%) – PEAPYС Alfa Aesar CAS No: 7758-02-3
- Kalium bromat ( $KBrO_3$  99%) – PEAPYС Alfa Aesar CAS No: 7758-01-2
- Kalium yodid ( $KI$  99.5%) – Витареактив CAS No: 7681-11-0
- Kalium hidroksid ( $KOH$  86%) – Витареактив CAS No: 1310-58-3
- Natrium tiosulfat ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  99.5%) – BEKTOH CAS No: 10102-17-7
- Natrium hidroksid ( $NaOH$  97%) – PEAPYС Alfa Aesar CAS No: 1310-73-2
- Metilrot ( $C_{15}H_{15}N_3O_2$ ) – BEKTOH CAS No: 493-52-7
- Kalium dixromat ( $K_2Cr_2O_7$  99%) – PEAPYС Alfa Aesar CAS No: 7778-50-9
- Natrium 2,6-dixlorofenolindofenolat ( $C_{12}H_6O_2NCl_2Na$ ) – BEKTOH CAS No: 620-45-1
- Nişasta ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> – BEKTOH CAS No: 9005-25-8
- Ammonium rodanid ( $NH_4SCN$ ) – BEKTOH CAS No: 1762-95-4
- Xloroform ( $CHCl_3$  99.8%) – BEKTOH CAS No: 67-66-3
- Kalium Yodat ( $KIO_3$ ) – BEKTOH CAS No: 7758-05-6
- Rentgen faza analiz – D2 PHASER “Bruker”,  $CuK_{\alpha}$ , 2 $\theta$ , 20-80 degrees
- Termoqravimetrik, differensial termiki analizi və differensial kalorimetrik analiz – NETZSCH STA 449F3
- Differensial termiki analiz – Термоскан-2
- Skanedici elektron mikroskop – HITACHI TM3000
- Element analiz – Oxford Instrument ilə inteqrasiya olunmuş JSM-6610LV SEM
- pH-metr – аквилон pH – 410

- Kalorimetr – КФК-2МП УХЛ4.2
- Mikrodalğalı soba – Berghof Speedwave
- Ultra Bənövşəyi spektrofotometr – U-5100 Hitachi
- Ultra təmiz su – EMD Millipore ZRXSP0D01
- Termiki emal – Üç zonalı boru sobası CVD – OTF-1200X-4-III-9HV
- Kipp aparatı
- Maqnit qızdırıcı və qarışdırıcı cihaz – Glassco 710.AG.01 magnetic heater&stirrer (350 °C/1600 RPM)
- Termostat - Термостат жидкостной универсальный BT20-21
- Tərəzi – Radwag AS 160/C/2
- Plitə

## **2.2. İlkin birləşmələrin alınması, nazik təbəqənin hazırlanması üsulu və kimyəvi analiz metodları**

### **2.2.1. Arsen(V) sulfid birləşməsinin alınması üsulu**

Arsen(V) sulfid birləşməsinin sintezi 50 ml kimyəvi stəkanlarda aparılmışdır. Bütün təcrübələrdə eyni nəticələr əldə etmək üçün, reaksiya qarışığının hazırlanması üçün ciddi şəkildə müəyyən edilmiş reaksiyanın şəraitinə riayət edilmişdir. İlkin olaraq hesablanmış miqdarda natrium arsenat duzu distillə suyunda həll edilərək üzərinə 10 N xlorid turşusu əlavə edilmişdir. Hazırlanmış məhlul müəyyən müddət temperaturu BT20-21 maye termostatu ilə tənzimləməklə aşağı temperaturda (273-283 K) maqnitli qarışdırıcı vasitəsi ilə qarışdırılmışdır. Kipp aparatına dəmir(II) sulfid və xlorid turşusu əlavə etməklə əldə edilən hidrogen sulfid qazı arsen(V) sulfid almaq üçün soyudulmuş məhlula yönləndirilmişdir. Məhlula hidrogen sulfid axını müəyyən müddətdə (2 saat) verilmişdir. Baş verən reaksiyanı ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Dəqiqliyi  $\pm 0.1$  °C olan BT20-21 maye termostatından istifadə etməklə sintez temperaturu sabit saxlanmışdır. Çökmə prosesinin müddəti 273-283 K temperaturda 2 saat olmuşdur. Proses başa çatdıqdan sonra alınmış arsen(V) sulfid çöküntüsü ilkin olaraq distillə edilmiş su ilə, daha sonra etanolla yuyulub 313-323 K temperaturda və vakuumda qurudulmuşdur [35, s.709].

### **2.2.2. Nazik təbəqənin alınması üçün şüşə altlığın səthinin hazırlanması**

Şüşə altlığın (Microscope Slides, Cat. No.7101, 25.4x7622 mm) səthinin hazırlanması bir neçə mərhələdə həyata keçirilmişdir. Əvvəlcə mexaniki təmizləmə MgO pastası ilə aparılmış, bunun nəticəsində şüşənin səthi üzərinə hopmuş olan müxtəlif çirkləndiricilər səthdən çıxarılmışdır. Yüksək keyfiyyətli təmizləmə meyarı şüşə altlığın islanmasıdır. Hərtərəfli yuyulmuş şüşə altlıq flüoroplastik tutucuya yerləşdirilmiş və distillə edilmiş suya batırılmışdır. Növbəti mərhələdə 1:20 nisbətində distillə suyu ilə durulaşdırılmış fluorid turşusunun (HF) sulu məhlulu ilə altlığın səthi kimyəvi aşındırılmışdır. Şüşə altlıqlar 20 saniyə fluorid turşusunun məhlulunda saxlandıqdan sonra isti distillə suyu ilə yaxşıca yuyulmuşdur. Şüşə altlığın hazırlanmasının son mərhələsində xrom qarışığının isti məhlulunda (~343 K) 20 dəqiqə müddətində kimyəvi yağdan təmizləmək olmuşdur. Kimyəvi yağdan təmizləmə sintez prosesi zamanı çökdürülmüş nazik təbəqələrin şüşə altlığa yaxşı yapışmasına nail olmağa kömək edir. Sonda şüşə altlıqlar yaxşıca yuyulmuş və sintez prosesi başlayana qədər otaq temperaturunda distillə suyu olan kimyəvi stəkanda saxlanılmışdır [43, s.45].

### **2.2.3. As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> nazik təbəqəsini almaq üçün reaksiya qarışığının hazırlanması**

Arsen(V) sulfid nazik təbəqəsini almaq üçün ilkin olaraq polietilenqlikol mühitində alınmış arsen(V) sulfid etilendiamin məhlulunda həll edilmişdir. 2.2.2-də verilmiş metoda əsasən səthi təmizlənmiş şüşə altlıq üzərində trafaret çap üsulu ilə arsen(V) sulfidin nazik təbəqəsi alınmış və 300 K temperaturda vakuumda



qurudulmuşdur. Proses başa çatdıqdan sonra əldə edilmiş nazik təbəqə reaktordan çıxarılmış, su ilə yuyulduqdan sonra arsen(V) sulfid təbəqəsi 323-333 K temperaturda vakuumda ( $\sim 10^{-1}$  Pa) qurudulmuşdur.

#### **2.2.4. Süzüntünün və sintez edilən birləşmələrin tərkibində olan arsenin təyini üçün molibdat kompleksinin hazırlanması**

Arsen(V) sulfidin mis, gümüş, tallium, qurğuşun duzlar ilə qarşılıqlı təsir şəraitinin tədqiqi zamanı süzüntüyə keçən və alınmış çöküntülərin tərkibindəki arsenin təyini molibdat mavisini metodu vasitəsilə həyata keçirilmişdir [33, s.53]. Bunun üçün tərkibində 5-100 mkq As olan, ana məhlul hazırlanır. Daha sonra 60 ml distillə suyuna 14 ml qatı  $H_2SO_4$  əlavə edilir. Bu qarışıqda 1 q  $(NH_4)_2MoO_4$  qızdırılaraq həll edilir sonra 100 ml-ə qədər durulaşdırılır. Bununla yanaşı tərkibində 0.15% hidrazin olan məhlul hazırlanır. Müxtəlif miqdarlarda götürülmüş arsenat məhlulunda olan arsenat ionları molibdat üsulu ilə təyin edilərək dərəcəli əyri qurulur və bundan arsenin təyində istifadə edilir. Metod: 4-5 ədəd 25 ml –lik piknometrlərə müxtəlif miqdarlarda arsenat məhlulları tökülür, üzərinə 1 ml molibdat və 0.4 ml hidrazin məhlulu əlavə edilərək azca durulaşdırılır və su hamamında 15 dəqiqə qaynadılır. Su hamamında qaynama prosesi başa çatdıqdan sonra kolba su hamamından çıxarılaraq 293 K temperatura qədər soyudulur. Kolbalar cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır. Optik sıxlıq uducu təbəqənin qalınlığı 1 ilə 5 sm (arsenin miqdarından asılı olaraq) arasında olan bir kyuvetdə ölçülür. 840 nm-də spektrofotometrə və ya qırmızı filtrlı fotoelektrik kolorimetrə arsenin miqdarı standart arsen məhlulundan istifadə edilməklə qurulmuş qrafikdən (dərəcəli əyri) tapılır.

#### **2.2.5. $Ag_3AsS_4$ birləşməsinin sintezi şəraitinin tədqiqində istifadə edilən reagentlər və alınmış nümunələrin tərkibindəki gümüşün təyini üsulu**

$Ag_3AsS_4$  birləşməsinin sintezi şəraitinin araşdırılması üçün müəyyən edilmiş nisbətlər (4:15) əsasında arsen(V) sulfid birləşməsindən və gümüş nitrat məhlulundan

istifadə edilmişdir.  $Ag_3AsS_4$  birləşməsinin alınması zamanı süzüntüyə keçən və çöküntünün tərkibindəki gümüşü təyin etmək üçün fayans metodundan istifadə edilmişdir [28, s.128]. Bunun üçün gümüş nümunəsi olan neytral məhlula 5ml sirkə turşusu ( $CH_3COOH$ ) məhlulu, hər 100 ml məhlul üçün 3 damcı 1-2%-li rodamin 6 G məhlulu əlavə edilir və 0.1 N natrium xlorid məhlulu ilə titrlənir. Titrlemənin sonu çöküntünün rənginin narıncıdan mavi-bənövşəyi rəngə kəskin keçidi ilə müəyyən edilir. Kalium bromid ilə də titrləməni aparmaq mümkündür. Müəyyən edilmişdir ki, 1 ml 0.1 N natrium xlorid və ya kalium bromid məhlulu - 10.79 mq gümüşə uyğundur.

#### **2.2.6. $Tl_3AsS_4$ birləşməsinin alınması şəraitinin öyrənilməsində istifadə edilən reagentlər və sintez edilən nümunələrin tərkibindəki talliumun təyini metodu**

$Tl_3AsS_4$  birləşməsinin alınması şəraitinin tədqiqi üçün 4:15 mol nisbətində götürülmüş  $As_2S_5$  birləşməsindən və  $TlNO_3$  məhlulundan istifadə edilmişdir. Tallium tioarsenat birləşməsinin alınması zamanı süzüntüyə keçən və çöküntünün tərkibindəki talliumu təyin etmək üçün bromatometrik metodundan istifadə edilmişdir [28, s.93]. Bunun üçün tərkibində 0.10-0.12 q tallium olan məhlula 2-4 ml 0.2 N qatılıqlı nitrat turşusu, 1-2 damcı 0.1%-li metil narıncı məhlulu əlavə edildikdən sonra 0,1 N kalium bromat ( $KBrO_3$ ) məhlulu ilə qırmızı rəng itənə qədər titrlənir.



Müəyyən edilmişdir ki, 1 ml 0,1 N kalium bromat məhlulu ( $KBrO_3$ ) 10.22 mq talliuma uyğundur.

#### **2.2.7. $Cu_3AsS_4$ birləşməsinin sintezi şəraitinin tədqiqi zamanı istifadə edilən reagentlər və alınmış nümunələrin tərkibindəki misin təyini metodu**

Mis(I) tioarsenat birləşməsinin sintezi şəraitinin araşdırılmasında müəyyən edilmiş nisbətlər (4:15) əsasında arsen(V) sulfid birləşməsindən və mis(I) xlorid

məhlulundan istifadə edilmişdir. Təcrübi tədqiqatlar zamanı süzüntüyə keçən və çöküntünün tərkibindəki misə təyin etmək üçün yodometrik metodundan istifadə edilmişdir [28, s.60]. Bunun üçün mis(I) tioarsenat nümunəsi 150 ml tutumlu təcrübə stəkanına keçirilir, üzərinə 10 ml qatı nitrat turşusu əlavə edilir və nümunə tam həll olana kimi qızdırılır. Sonra məhlul axıra qədər buxarlandırılır, daha sonra 25 ml su əlavə edilir və şüşə süzgəcdən süzülür, süzüntünün həcmi 250 ml-ə çatdırılır. Mis olan məhluldan müəyyən qədər nümunə götürülərək üzərinə 3 q kalium yodidi əlavə edilir və ayrılmış yod 0.1 N natrium tiosulfat məhlulu ilə titirlənir. Titrlemənin sonunda 1-2 ml 0.5% nişasta məhlulu əlavə edilir və rəng itənə kimi yenidən titirlənir. Hesablamalarla müəyyən edilmişdir ki, 1 ml 0.1 N natrium tiosulfat məhlulu 6.354 mq misə uyğun gəlir. Metod sulfidli birləşmələrin analizi zamanı istifadə edilir.

### **2.2.8. $As_2S_5$ və $Pb(CH_3COO)_2$ birləşmələrinin qarşılıqlı təsir şəraitinin araşdırılmasının zamanı alınan nümunələrdə qurğuşunun təyini üsulu**

$As_2S_5$  və  $Pb(CH_3COO)_2$  birləşmələrinin qarşılıqlı təsiri zamanı süzüntüyə keçən və çöküntünün tərkibindəki qurğuşunu təyin etmək üçün dixromatometrik metodundan istifadə edilmişdir [28, s.77]. Bunun üçün nümunənin məhlulunun mühiti tam neytral mühit olmalıdır. Əgər məhlul turş və ya qələvidirsə, 0.1 N nitrat turşusu məhlulu və ya natrium hidrokسيد məhlulu ilə üç damcı metilrot məhlulu ilə indikatorun aralıq narıncı rənginə qədər titrləyərək neytrallaşdırılır. Sonra 0.1 N kalium dixromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) məhlulu ilə və indikator kimi dixlorofenolindofenolun 2%-li məhlulundan 10-20 damcı əlavə etməklə titrləmə aparılır. Məhlul güclü qarışdırmaqla titrlənir. Bu zaman qurğuşun xromat çökür.



Titrləmənin sonunda maye yaşıl rəng alır. Bulantının çökməsindən sonra əvvəlcə çəhrayı olan məhlul mavi rəng olur. Müəyyən edilmişdir ki, 1 ml 0.1 N  $K_2Cr_2O_7$  məhlulu 20.72 mq qurğuşuna uyğundur.

### **2.2.9. As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> və CuCl<sub>2</sub> birləşmələrinin qarşılıqlı təsir xarakterinin tədqiqi zamanı alınan nümunələrdə mis(II)-in təyini üsulu**

Mis(II) xlorid və arsen(V) sulfid birləşmələrinin qarşılıqlı təsiri zamanı süzüntüyə keçən və çöküntünün tərkibindəki misi təyin etmək üçün yodatometrik metodundan istifadə edilmişdir [28, s.58]. Bunun üçün tərkibində 20-30 mq mis olan 25 ml məhlul kimyəvi təmiz stəkana tökülür. Üzərinə bir neçə damcı sulfat turşusu və 10-15 ml təzə hazırlanmış sulfid turşusu məhlulu əlavə edilir (Cu(II)-ni Cu(I)-ə keçirmək üçün). Məhlul qaynayana qədər qızdırılır və yavaş-yavaş qarışdırmaqla ammonium rodanidin 10%-li məhlulu əlavə edilir (Cu<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> şəklində çökdürmək üçün). Çöküntünün tam əmələ gəlməsi üçün 15 dəqiqə müddətinə qarışdırmaqla proses dayandırılır.

Çöküntü mavi lent filtrindən süzülür, ammonium rodanid qurtarana qədər çöküntü ammonium sulfatın 1%-li məhlulu ilə yuyulur. Sonra çöküntü süzgəc ilə birlikdə titirləmə kolbasına keçirilir, 30 ml qatı HCl, 20 ml su, 5 ml xloroform əlavə edilir və 0.1 N kalium yodat (KIO<sub>3</sub>) məhlulu ilə titrlənir. Titirləmə nöqtəsi yodun rənginin xloroform təbəqəsində yox olduğu an seçilir. Müəyyən edilmişdir ki, 1 ml 0.1 N kalium yodat məhlulu 1.059 mq misə uyğundur.

Yodatometrik metodundan istifadə etməklə misin təyini reaksiyasının tənliyi aşağıdakı kimi olmuşdur:



### **2.2.10. Nümunələrin kimyəvi analizi zamanı SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ionlarının (kükürdün oksidləşməsindən alınan) təyini**

Nümunələrin kimyəvi analizi zamanı SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ionlarının təyini barium nitratla titrlənməsi metodu ilə aparılmışdır [28, s.129]. Bunun üçün tərkibində 30-50 mq SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ionu olan məhluldan 10.0 ml götürülür, 250 ml tutumlu titrləmə kolbasına keçirilir və üzərinə 2 damcı bromofenol mavisinin 0.1%-li etanolda məhlulu əlavə edilir. Məhlulda

solğun yaşıl rəng yaranana qədər damcı-damcı duru nitrat turşusu ilə turşulaşdırılır və ya ammoniyak (NH<sub>4</sub>OH) məhlulu ilə zəif əsaslaşdırılır. İndikator kimi 1 ml 20% sirkə turşusu (CH<sub>3</sub>COOH) məhlulu, 50 ml aseton və 1 ml 0.2% təzə hazırlanmış ditizon məhlulu qarışığı əlavə edilir. Yaşıl rəng qırmızıya çevrilənə qədər 0.02 M barium nitrat (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) məhlulu ilə titrlənir. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ionlarının təyini reaksiyası tənliyini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Müəyyən edilmişdir ki, 1 ml 0.02 M barium nitrat Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> məhlulu 1.921 mq SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ə uyğundur.

### **2.3. Alınan birləşmələrin fərdiliyinin, tərkibinin, quruluşunun təyini üçün istifadə edilən üsullar. Cihazlar və onların iş prinsipi**

#### **2.3.1. Rentgen struktur analizi və cihazın iş prinsipi**

Sintez edilmiş birləşmələrin kimyəvi strukturlarının təhlili daha dəqiq cihazlardan biri CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ) şüalanmaya malik D2 PHASER “Bruker” markalı difraktometr vasitəsilə  $2\theta = 10 - 80^\circ$  aralığında aparılmışdır.

Rentgen şüalarının dalğa uzunluqları angstrom ölçüsündədir və bərk cisimlərə nüfuz etmək üçün kifayət qədər enerjili olub daxili quruluşu ölçmək üçün çox əlverişlidir. RFA vasitəsilə nümunənin çevrilmə kinetikasını araşdırmaq, quruluşunu və hissəcik ölçüsünü təyin etmək mümkündür. Bu üsulda nümunənin kristal qəfəslərində rentgen şüalarının difraksiyasından istifadə edilir. Ümumiyyətlə, nümunə kimi 5-6 mq toz götürülür və stəkanın üzərindəki yarığa əlavə edilir. Hazırlanmış nümunə monoxromatik rentgen şüaları ilə şüalandırılır. Toz nümunə bir ox ətrafında fırlanır və rentgen şüalarının müxtəlif kristal qəfəs müstəvilərində əks olunmasına səbəb olur. Nümunənin tərkibinə daxil olan rentgen şüaları qəfəs müstəvisi ilə  $\theta$  bucağı yaradır və eyni bucağı yaradaraq əks olunur. Əks olunma bucağı ( $\theta$ ) ilə qəfəs

müstəviləri arasındakı məsafələr arasında aşağıdakı tənliyə uyğun gələn riyazi əlaqə vardır:

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (2.3.1)$$

Bu tənlikdən istifadə edərək, hər bir kristal qəfəs üçün xarakterik  $d$  qiyməti (qatlar arasındakı məsafə) tapılır. Kristaldakı hər bir  $d$ -qiyməti  $2\theta$  bucağı ilə əlaqəli maksimuma uyğun gəlir [62, s.2303].

### **2.3.2. Termoqravimetrik analiz metodu və cihazın iş prinsipi**

Alınmış nümunələrin TQ analizlərinin ölçmələri temperaturdan asılı olaraq nümunənin kütləsindəki dəyişikliyi qeyd edən NETZSCH STA 449F3 cihazından istifadə etməklə həyata keçirilmişdir.

TQ analizdə götürülmüş nümunənin temperaturun təsiri ilə parçalanması, sublimasiyası, tərkibindəki uçucu birləşmələrin çıxması, reaksiya nəticəsində əmələ gələn məhsulların desorbsiyası ilə əlaqədar olaraq kütlə itkisi və ya nümunənin oksidləşməsi səbəbindən uçucu olmayan oksidlərin əmələ gəlməsi baş verə bilər. NETZSCH STA 449F3 cihazında TQ analizinin əsasını xüsusi tərəzidə qızdırılan nümunənin davamlı olaraq çəkilməsi təşkil edir. TQ analiz ilə nümunədəki komponentləri təyin etmək müəyyən qədər çətindir. Bununla belə, termoqravimetrik miqdarı analiz üçün ən uyğun termiki analiz üsuludur. Ölçülmüş kütlə dəyişikliklərinin ədədi qiymətləri vasitəsilə reaksiyaların stoxiometrik uyğunluğunu izah etmək və dəqiq hesablamalar aparmaq mümkün olmuşdur. NETZSCH STA 449 F3 cihazı  $-150$  °C ilə  $2400$  °C arasında kütlə dəyişikliklərini, istilik effektlərini ölçməyə və çox çəkiddə nümunə yerləşdirməyə (35 q -a qədər) imkan verir [62, s.2702].

### **2.3.3. Differensial termiki analiz üsulu və cihazın iş prinsipi**

Sintez edilmiş nümunələrin differensial termiki analizləri NETZSCH STA 449F3 cihazında aparılmışdır. DTA tədqiq ediləcək maddəni sabit sürətlə qızdırarkən

ekzotermik və endotermik reaksiyaların baş verdiyi temperaturların qeyd edilməsindən ibarətdir. DTA əsasını qızdırma zamanı götürülmüş nümunə ilə standart təsirsiz maddə ( $Al_2O_3$ ) arasındakı temperatur fərqləri nəticəsində yaranan termoelektrik cərəyanın qiymətləndirilməsi təşkil edir. Analizdə T və  $\Delta T$  arasında çəkilmiş qrafik mühüm rol oynayır. Əhəmiyyətli üsul olan DTA nəticələri mineralların və onların xassələrinin təyini üçün tətbiq olunan fiziki üsuldur və eksperimental şəraitdən asılıdır. Bunlara əsasən sobanın atmosferi, nümunə tigelinin və termocütlərin düzülüşü, növü, nümunənin kütləsi və ölçüsü, təsirsiz materialın növü, qızdırma sürəti, nümunənin miqdarı və s. daxildir. DTA nəticələrinin çox mühüm xüsusiyyəti təsirsiz mühitdə ərimə temperaturunun çox dəqiq ölçülə bilməsidir [62, s.2719].

#### **2.3.4. Skanedici elektron mikroskopun iş prinsipi və birləşmələrin mikromorfologiyasının analizi üsulu**

Hitachi TM 3000 skanedici elektron mikroskopu sintez edilən birləşmələrin mikromorfoloji xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi və təhlili üçün istifadə oluna bilən çoxistiqamətli cihazlardan biridir. Hitachi TM3000 elektron mikroskopu nümunələri aşağı vakuüm rejimində və 20~30000 böyütmə aralığında müşahidə etməyə imkan verir. Bununla yanaşı, Hitachi TM3000 mikroskopu vasitəsi ilə sintez edilmiş nanohissəciklərin ölçmələrini müəyyən etmək mümkündür.

Arsen(V) sulfidin  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  duzları ilə su və üzvi mühitdə qarşılıqlı təsir şəraitinin araşdırılması zamanı alınan nümunələrin SEM analizini aparmaq üçün toz şəklində çökdürülmüş nümunələrdən müəyyən miqdar götürülərək üzərini örtüklə örtmədən şüşə altlıq üzərinə çəkilmişdir. Sonra nümunə 70 mm diametrə və 50 mm qalınlığa qədər nümunələrin yerləşdirilməsinə imkan verən kameraya yerləşdirilib, vakuüm nasosu ilə nümunə kamerasındakı hava çıxarılmışdır. Xüsusi kompyuter proqramı ilə analiz zamanı fokus, parlaqlıq, kontrast, böyütmə və nümunələrdən ölçü götürmə funksiyaları vasitəsilə tənzimləmələr etməklə yerləşdirilən nümunələrin səth morfologiyasından müxtəlif formatlarda yüksək keyfiyyətli SEM şəkilləri kompyuterin daxili yaddaşında saxlanılmışdır [141, s.66].

### **2.3.5. Ultra Bənövşəyi spektrofotometriya cihazının (U-5100 Hitachi) iş prinsipi və analiz metodu**

İşıq ilə maddənin qarşılıqlı təsirinə əsaslanan analiz üsulları az miqdarda analiz materiallarının sərf olunması, seçmə qabiliyyəti, həssaslığı, etibarlılığı və yüksək dəqiqliyinə görə kimyaçılar tərəfindən tez-tez istifadə olunur. Bu üsullardan biri olan UB spektrofotometriya işıq enerjisinin udulmasına əsaslanan bir üsuldür.

UB və görünən işığın udma spektroskopiyası, işıq şüasının nümunədən keçdikdən və ya nümunə səthindən əks olunduqdan sonra zəifləməsinin ölçülməsidir. İşığın intensivliyinin azalması udulmanın artdığını göstərir. Onun qatılığı müəyyən bir dalğa uzunluğunda udulmasını ölçməklə tapılır. UB və görünən işığın udma spektroskopiyası ümumiyyətlə məhlulda və ya qeyri-üzvi ionlarda və komplekslərdə molekulların təyini üçün istifadə olunur. Molekulların təbiətindən asılı olaraq UB və görünən işığın udma spektroskopiyasının dalğa uzunluqları müxtəlif olur. Absorbsiya spektri molekulun quruluşunu göstərən bir çox udma zolağından ibarətdir.

U-5100 spektrofotometr vasitəsilə ilkin olaraq standart məhlulu ölçməklə və kalibrləmə əyrisi çıxartmaqla naməlum nümunələr üzərində kəmiyyət analizləri aparıla bilər. Bundan başqa, kəmiyyət təhlili əmsalların daxil edilməsi vasitəsilə həyata keçirilə bilər. U-5100 spektrofotometrin sistemi absorbsiyanı və ya keçiriciliyi ölçmək üçün altı dalğa uzunluğuna qədər dalğa uzunluğunun ölçülməsini, həmçinin nisbət hesablamalarını dəstəkləyir. U-5100 spektrofotometr cihazı 190-1100 nm aralığında sistemin udma spektrlərini, ötürmə spektrlərini ölçməyə, həmçinin ölçmələrdən sonra kompyuterdən istifadə edərək pik aşkarlama funksiyası, izləmə funksiyası vasitəsilə spektral məlumatları çox ətraflı şəkildə yoxlamağa imkan verir. Sabit dalğa uzunluğunda fotometrik qiymət (udma/keçirmə) 60-99999 saniyə arasında istənilən ölçmə müddətində ölçülə bilər [62, s.2149].

2.2.3-də verilən metoda əsasən hazırlanmış arsen(V) sulfid nazik təbəqələri U-5100 UB spektrofotometrində optik udma əyrisi çəkilmişdir. İlkin olaraq olaraq cihazda standart təbəqəni ölçüb kalibrləmə əyrisi çıxardıqdan sonra arsen(V) sulfid nazik təbəqəsi ölçmə kamerasına yerləşdirilərək onun udma spektri çəkilmişdir. Analiz



nəticələrindən əldə edilən qiymətlər əsasında Tauç düsturuna ( $(\alpha\hbar\nu)^{\frac{1}{n}} = A(\hbar\nu - E_g)$ ) əsasən arsen(V) sulfidin qadağan olunmuş zonasının eni hesablanmışdır.

### **2.3.6. Enerji dispers spektroskopiya analiz metodu**

Enerji dispers spektroskopiya analizi Oxford Instrument ilə inteqrasiya olunmuş JSM-6610LV SEM cihazında yerinə yetirilmişdir. Element analiz tərkibi araşdırılan nümunələrin tərkibindəki elementlərin faiz tərkibinin, yeni birləşmələrin kimyəvi və spektroskopik məlumatlarını birləşdirərək saflığının, identifikasiyasının müəyyən edilməsinə və onların yoxlanılmasına, kimyəvi struktur formullarının öyrənilməsinə imkan yaradan son dərəcə dəqiq analitik üsuldur. Element analizi vasitəsilə birləşmələrin həm keyfiyyət (hansı elementlərin mövcud olduğunu müəyyən etmək) həm də kəmiyyət (hər birinin nə qədər olduğunu müəyyən etmək) tərkibi müəyyən edilə bilər. Oxford Instrument ilə inteqrasiya olunmuş JSM-6610LV SEM cihazı optik mikroskopda istifadə olunan görünən işığın əvəzinə nümunəni işıqlandırmaq üçün elektronlardan istifadə edən mikroskopdur. Elektron şüası nümunəyə dəyəndə müxtəlif siqnallar yaranır. Cihaz aşağı vakuüm rejimində 5-300000 dəfə aralıqda böyütmə funksiyasına, diametri 200 mm-ə qədər olan üzəri örtüklə örtülməmiş nümunələrin müşahidəsi üçün böyük görüntüləmə kamerasına, 3.0 nm qədər mikrostruktur müşahidə keyfiyyətinə, şəkillərdən 3D ölçmə etməyə imkan verir. JSM-6610LV SEM cihazına birləşdirilmiş Oxford Instrument cihazı ilə isə nümunələrin element analizi yerinə yetirilmiş və EDS qrafikləri çəkilmişdir. Oxford Instrument cihazı Be-dan Pu-a qədər elementlərin analizinə imkan verir. Oxford Instrument ilə inteqrasiya olunmuş JSM-6610LV SEM cihazında EDS analizini etmək üçün arsen(V) sulfid ilə mis, tallium, gümüş və qurğuşunun suda həllolan duzlarının qarşılıqlı təsirindən alınmış nümunələr 363 K temperaturda qurudulduqdan sonra 200 mm diametrlilik nümunə qabına qoyulub vakuüm kamerasına yerləşdirilir. Vakuüm nasosu vasitəsilə nümunə kamerasındakı hava çıxarıldıqdan sonra Oxford Instrument cihazı ilə EDS analizi

edilir. Sonda element analiz nəticələri xüsusi proqramı vasitəsilə elektron şəkildə kompüterin yaddaşında saxlanılması üçün emal edilir [78, s.62].

### **2.3.7. Kalorimetrik analiz metodu və cihazın iş prinsipi**

Kalorimetrik metoddan istifadə edərək müəyyən bir maddənin bu və ya digər reaktivlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn rəngli maddənin məhlulunun rənginin intensivliyinə əsasən miqdarı təyin olunur. Kalorimetrik metodda standart məhlul ilə naməlum məhlulun müqayisə üsullarına görə fərqləndirilir. Kalorimetrik analiz üçün seçilmiş filtrin rəngi və ya dalğa uzunluğu son dərəcə vacibdir. Çünki kolorimetr tərəfindən seçilmiş işığın dalğa uzunluğu ölçülən maddə tərəfindən udulmuş dalğa uzunluğu ilə eyni olmalıdır. Birləşmələrin sintezi zamanı və nümunələrin kimyəvi analizi zamanı məhlula keçən arsenin miqdarı təyini KФК-2МП YXJI4.2 fotokolorimetr cihazı ilə həyata keçirilmişdir. Bu cihaz 293-298 K temperatur aralığında işləmək qabiliyyətinə və kalorimetrik hesablamalarda işıq filtrləri tərəfindən buraxılan 315-980 nm dalğa uzunluğu diapazonuna malik olmaqla maye məhlulların və şəffaf bərk cisimlərin keçiriciliyini və optik sıxlığını ölçməyə, həmçinin məhlullarda maddələrin qatılığını ölçməyə imkan verir. 2.2.4-də qeyd olunan molibdat mavisi metodu vasitəsilə tərkibində müxtəlif miqdarlarda arsenat ionu olan məhlullar 10 mm dördbucaqlı kyuvetlərə doldurulub ayrı-ayrılıqda KФК-2МП YXJI4.2 cihazı ilə optik sıxlığı təyin edilir. Cihazdan alınmış qiymətlər əsasında və əvvəlcədən arsenat ionu üçün qurulmuş standart qrafikdən istifadə etməklə arsenin miqdarı təyin edilir [62, s.2107].

### **2.3.8. Berghof Speedwave mikrodalğalı sobanın iş prinsipi**

Hidrotermal şəraitdə çoxlu sayda birləşmələr və ya materiallar sintez edilmişdir. Lakin ənənəvi metodları ilə müqayisədə mikrodalğalı qızdırma metodu ilə reaksiyaların daha sürətli getdiyi və o cümlədən bu üsulun nanomaterialların sintezi zamanı morfologiyaya nəzarət və forma seçiciliyi baxımından yüksək effektivliyi müəlliflər

tərəfindən qeyd olunmuşdur [140, s.176, s.183]. Sintez edilən birləşmələrin müəyyən müddət ərzində formalaşmağı üçün Berghof Speedwave mikrodalğalı sobasından istifadə edilmişdir. Bu cihaz mikrodalğalı sobaya yerləşdirilmiş birləşmələrin temperaturuna (353-573K aralığında) və təzyiqinə (0-150 bar) təhlükəsiz şəkildə sensorlar vasitəsilə nəzarət etməyə imkan verir. Bununla yanaşı 300 mq-a qədər qeyri-üzvi birləşmələrin homogenləşməsi üçün Berghof Speedwave mikrodalğalı sobasına yerləşdirilə bilər. Təcrübələr zamanı alınmış nümunələr yuyulub, təmizləndikdən sonra yenidən üzərlərinə distillə suyu əlavə edilib sınaq şüşəsinə tökülür. Daha sonra nümunələr mikrodalğalı sobanın teflon küveytlərinə yerləşdirilib ağzı bağlanılır. Nümunələr ağzı bağlı teflon küveytlərdə 48-78 saat müddətinə 323-353 K temperatur aralığında mikrodalğalı sobanın isitmə kamerasına formalaşmaları üçün yerləşdirilir [140, s.173].

### **2.3.9. pH ölçmələri. Аквилон pH – 410 cihazının iş prinsipi**

Hidrogen göstəricisi (pH) – məhlulun turşuluğunu və ya qələviliyini xarakterizə edən kəmiyyətdir. Reaksiyaların aparılması zamanı məhlulların pH qiymətlərinə nəzarət Аквилон pH – 410 cihazı vasitəsilə yerinə yetirilmişdir. pH - metr (Аквилон pH – 410) cihazı, məhlullarda, içməli suda, qida məhsulları və xammalda, ətraf mühit obyektlərində və texnoloji proseslərin sistemlərində hidrogen ionlarının aktivliyinin, oksidləşmə-reduksiya potensialının və temperaturunun ölçülməsi üçün nəzərdə tutulmuşdur. Аквилон pH – 410 cihazı 0 – 14 aralığında məhlulun pH -nı,  $0 \pm 999.9$  mV aralığında EHQ-nin ölçülməsini və 283 – 373 K aralığında temperatur ölçmələrini yerinə yetirməyə imkan verir [62, s.2504]. Su və üzvi mühitlərdə 273-363 K temperatur aralığında aparılan reaksiyaların pH ölçmələri yerinə yetirilmişdir.

### **2.3.10. Ultra təmiz su cihazı - EMD Millipore ZRXSP0D01- nin iş prinsipi**

Təcrübələr zamanı istifadə edilən ultra təmiz su EMD Millipore ZRXSP0D01 cihazından alınmışdır. EMD Millipore ZRXSP0D01 cihazı dəyişən axın sürətləri (2

l/dəq – ə qədər) və həcmli paylama daxil olmaqla, rahat və çevik paylama imkanları ilə ultra təmiz suyu əldə etməyi təmin edir. Tədqiqat zamanı ilkin reagentlərin suda həll olan duzlarının məhlullarının hazırlanmasında, təcrübələr nəticəsində alınmış nümunələrin yuyulmasında, təmizlənməsində, kimyəvi analiz proseslərinin aparılmasında, müvafiq elementlərin təyində, standart məhlulların hazırlanmasında ultra təmiz sudan istifadə edilmişdir.

### **2.3.11. Sintez olunmuş birləşmələrin termiki emal üsulu və cihazının iş prinsipi**

Su və etilenqlikol mühitlərində alınan üçlü birləşmələrin tərkibinin stabilləşdirilməsi üçün nümunələr üç zonalı boru sobasında (CVD - OTF-1200X-4-III-9HV) termiki emal edilmişdir. Bunun üçün nümunələr  $10^{-4}$  tora qədər vakuum yaratmaq və maksimum 1473 K temperatura qədər termiki emal etmək imkanına malik CVD-OTF-1200X-4-III-9HV cihazında diametri 70 mm, uzunluğu 50 sm ölçüsündə olan kvarts reaktora yerləşdirilərək sobada 523-573 K temperaturda və vakkumda ( $\sim 10^{-2}$  Pa) 60-90 dəqiqə müddətində emal edilmişdir.

### **2.3.12. Nümunələrin xüsusi çəkilərinin təyini metodu**

Cismin vahid həcmindəki kütləsinə onun sıxlığı deyilir. Sıxlıq skalyar kəmiyyətdir və aşağıdakı düstura əsasən hesablanır:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.3.2)$$

Cismin vahid həcmindəki çəkisinə onun xüsusi çəkisi deyilir. Xüsusi çəki vektorial kəmiyyətdir və aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$d = \frac{P}{V} \quad (2.3.3)$$

Cisimlərin sıxlığını təyin etmək üçün onların kütləsini və həcmi bilmək lazımdır. Sıxlığın təyinində ən əlverişli üsullardan biri piknometr üsuludur [16, s.467]. Piknometr vasitəsilə bərk cisimlərin sıxlığının tapılmasında Arximed qanunundan istifadə olunur. Piknometr boğazında vizir xətti olan kiçik şüşə kolbadan ibarətdir. Su ədədi müəyyən edilmiş 10 ml-lik piknometr yuyulub təmizləndikdən sonra, sabit çəkiyə gətirilir. Sabit çəkiyə gətirilmiş piknometrə müəyyən miqdarda toz şəklində maddə əlavə edilir və tərəzidə çəkilir. Qaynadılmış distillə suyu 293 K temperatura qədər soyudulur, mənsək ayrısına kimi piknometrə doldurulur və tərəzidə çəkilir. Piknometrin su ədədi məlum olduğundan ondan maddənin miqdarı çıxılaraq suyun çəkisinə görə maddənin həcmi tapılır.

$$V'_{H_2O} = \frac{m'_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \quad (2.3.4)$$

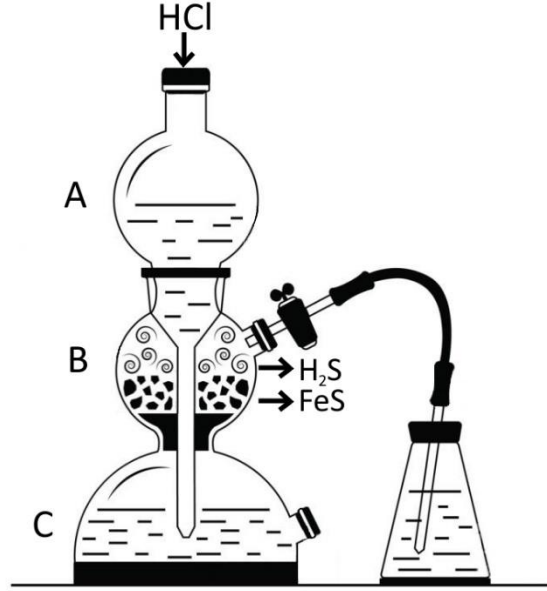
$$V_b = V - V'_{H_2O} = \frac{m_{H_2O} - m'_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \quad (2.3.5)$$

$$\rho_b = \frac{m_b}{V_b} \quad (2.3.6)$$

### 2.3.13. Təcrübələr zamanı istifadə edilən kipp aparatının iş prinsipi

Kipp aparatı kiçik həcmli qazların alınması üçün nəzərdə tutulmuş aparatdır. Aparat adətən şüşədən, bəzən isə polietiləndən hazırlanır və şaquli şəkildə üst-üstə yığılmış üç kameradan ibarətdir (şəkil 2.3.1). Üst kamera (A) aşağı kameraya (C) uzanan boru ilə birlikdə orta kameranın (B) üzərində yerləşir. Orta kamera aşağı kameradan maye və qazın keçməsinə imkan verən kiçik məsaməli konusvari saxlama lövhəsi ilə ayrılır. Tədqiqat işi zamanı arsen(V) sulfidın sintezində hidrogen sulfid qazını əldə etmək üçün orta kameraya dəmir(II) sulfid yerləşdirilir. Daha sonra durulaşdırılmış hidrogen xlorid turşusu üst kameradan tökülür. Turşu boru vasitəsilə aşağı kameraya axır və saxlama lövhəsindən keçərək orta kameradakı dəmir(II) sulfidlə qarşılıqlı təsirdə olur. Kran açılana qədər orta kamerada reaksiya nəticəsində alınmış hidrogen sulfid qazının yaratmış olduğu təzyiq səbəbindən turşu əvvəl aşağı kameraya daha sonra üst kameraya qovulur. Kran yenidən açıldıqda orta kamerada hidrogen

sulfid qazı boru vasitəsilə arsen(V) sulfidın alınması üçün hazırlanmış natrium arsenat məhluluna yönəldilir. Bu zaman orta kamerada qazın təzyiqi azaldığına görə xlorid turşusu saxlama lövhəsindən keçərək orta kamerada dəmir(II) sulfidlə reaksiyaya daxil olur və dövrü şəkildə hidrogen sulfid qazı yaranır [31, s.29].



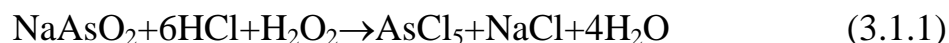
**Şəkil 2.3.1. Kipp aparatı, A-üst, B-orta, C-aşağı kameralar**

### III FƏSİL. SU VƏ ÜZVİ MÜHİTDƏ ARSEN(V) SULFİDİN ALINMASI. $As_2S_5$ İLƏ Cu, Tl, Ag DUZLARININ SU MÜHİTİNDƏ QARŞILIQLI TƏSİR ŞƏRAİTİNİN TƏDQIQI

#### 3.1. Arsen(V) sulfidin su mühitində alınması şəraitinin araşdırılması

As-S sistemində daxil olan binar birləşmələr yarımkeçirici xassələrə malik olub əhəmiyyətli materiallar kimi müasir elektrotexnika sənayesində geniş tətbiq olunurlar. Ədəbiyyat materiallarında arsenin kükürlə  $As_2S_5$  tərkibli birləşmə əmələ gətirdiyi haqqında məlumat verilir [10, s.228; 17, s.1; 45, s.78; 70, s.96; 119, s.655]. Buna baxmayaraq arsen(V) sulfid birləşməsinin alınma şəraiti, fiziki və kimyəvi parametrləri ilə bağlı məlumatlar azlıq təşkil edir.

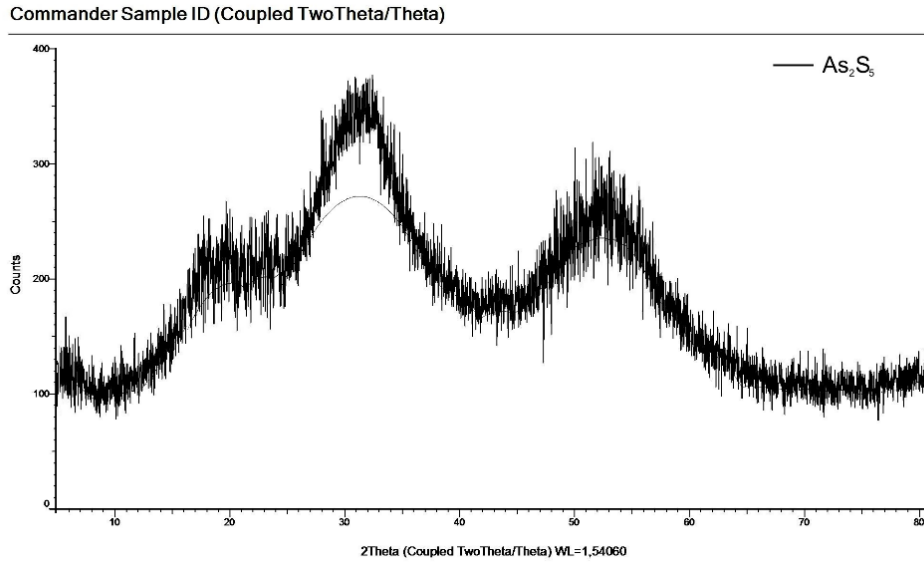
Arsen(V) sulfid birləşməsinin sintezi şəraitinin araşdırılması üçün ilkin olaraq 0.1 M natriummetaarsenit məhlulu hazırlanmış, pH=0-1 aralığında saxlamaq üçün xlorid turşusu (10 N) ilə turşulaşdırılmış və üzərinə 10 ml hidrogen peroksid (30%) məhlulu əlavə edilmişdir. Məhlul qızdırılaraq hidrogen peroksidin artığı qovulmuşdur. Hazırlanmış nümunə kolbaya keçirilmiş, 273-283 K temperatur aralığında qarışdırmaqla içərisindən 2 saat müddətində hidrogen sulfid qazı buraxılmışdır. Proses aşağıdakı reaksiya mexanizmləri üzrə gedir:



Arsen(V) sulfidin çökdürülməsi və yuyulması soyuq şəraitdə (273-283 K) həyata keçirilmişdir. Sintez edilmiş arsen(V) sulfid nümunəsi 343 K temperaturda vakuumda ( $\sim 10^{-1}$  Pa) 2 saat ərzində qurudulmuşdur.

2.3.12-də qeyd olunan piknometrik metodla su mühitində alınmış arsen(V) sulfid birləşməsinin xüsusi çəkisi təyin edilmiş və  $2.6 \text{ q/sm}^3$  olduğu müəyyən edilmişdir.

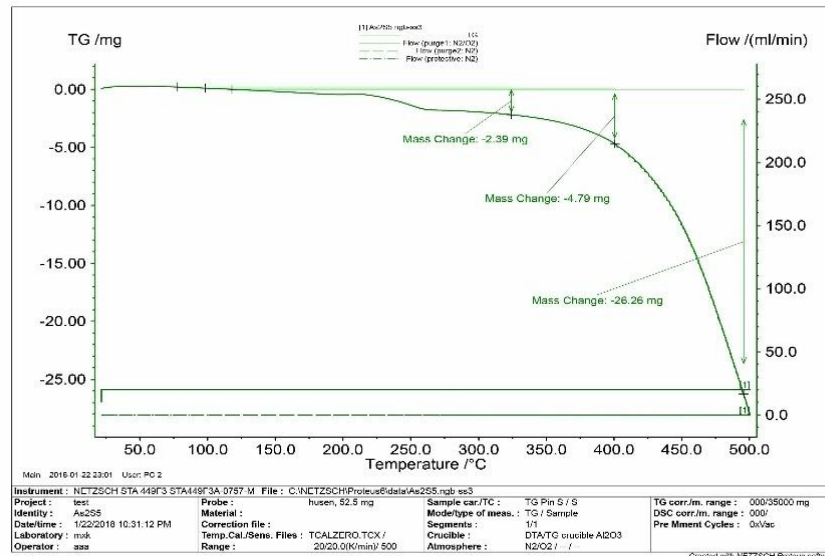
Arsen(V) sulfid nümunəsinin tərkibi RFA (2D PHASER “Bruker”,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $2\theta$ , 20-80 dər.), TQ (derivatoqraf NETZSCH STA 449F3) və SEM analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir. RFA nəticələrinə görə, su mühitində alınmış arsen(V) sulfid birləşməsinin amorf halda olduğu müəyyən edilmişdir (şəkil 3.1.1).



**Şəkil 3.1.1. Arsen(V) sulfid birləşməsinin difraktoqramı**

RFA nəticələrindən məlum olmuşdur ki,  $\text{pH} > 2$  və  $T > 363 \text{ K}$  olduqda  $\text{As}_2\text{S}_5 \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{S}$  reaksiyası üzrə arsenin reduksiyası baş verir.

Arsen(V) sulfid birləşməsinin TQ analiz əyrisi şəkil 3.1.2-də verilmişdir.

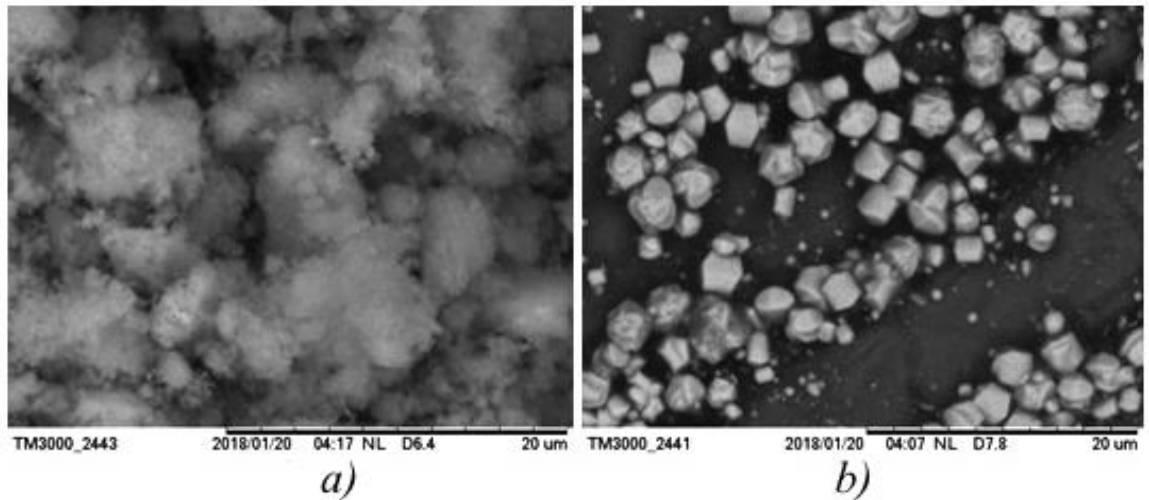


**Şəkil 3.1.2. Arsen(V) sulfid birləşməsinin TQ analiz əyrisi**



TQ analiz əyrisindən aydın görünür ki, arsen(V) sulfid nümunəsi 363-523 K temperatur aralığında  $As_2S_5 \rightarrow As_2S_3 + 2S$  reaksiyası üzrə parçalanır. Temperatur 533 K-dən yuxarı olduqda oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları baş verir. TQ analiz üçün götürülmüş 52.5 mq nümunədə 773 K temperaturda maksimum kütlə itkisi 26.26 mq olmuşdur. Nəzəri olaraq 52.5 mq nümunədə 27.09 mq kükürd olduğu məlumdur. Baş verən reaksiyaları və ümumi kütlə itkisini 26.26 mq olduğunu nəzərə aldıqda, alınan nümunənin tərkibinin arsen(V) sulfidin formuluna uyğun gəlidiyi müəyyən edilmişdir. TQ analiz nəticəsinə əsasən, sintez edilmiş birləşmə yalnız  $T < 363$  K olduqda mövcuddur. Bu səbəbdən yüksək temperatur ( $T > 573$  K) və aşağı təzyidə ( $\sim 10^{-2}$  Pa) arsen(V) sulfidin kristallaşdırılmasını həyata keçirtmək qeyri-mümkündür.

Su mühitində arsen(V) sulfid nümunəsində mikro və nanohissəciklərin əmələ gəlməsi müşahidə edilmiş və alınan mikro və nanohissəciklərin şəkilləri çəkilmişdir (TM-3000 Hitachi elektron mikroskopu) (şəkil 3.1.3).

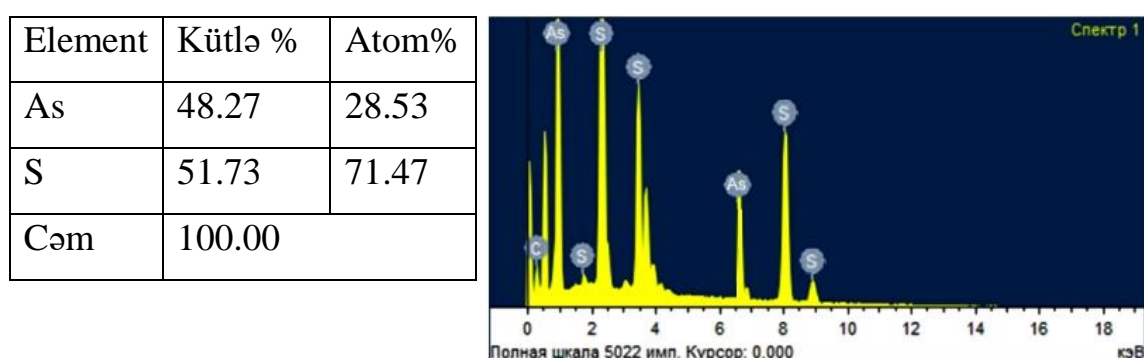


**Şəkil 3.1.3.  $As_2S_5$  birləşməsinin SEM (a-283 K, b-353K) şəkilləri. Böyümə 20  $\mu$ m**

HITACHI TM3000 markalı mikroskop ilə arsen(V) sulfid birləşməsinin mikromorfologiyası öyrənilmişdir. SEM şəkillərindən görüldüyü kimi, 283 K və 353 K temperaturalarda alınmış arsen(V) sulfidin hissəcikləri müvafiq olaraq pambıqvari və qismən kubik formalıdır. SEM şəkillərindən aydın olur ki, alınan arsen(V) sulfid nümunəsinin hissəcikləri 20  $\mu$ m – böyümə intervalında mikro- və nanohissəcik ölçülərində olmuşdur.

Kimyəvi analiz (qravimetrik) metodları [42, s.248] vasitəsilə arsen(V) sulfid birləşməsinin çıxımının mühitin pH-dan və temperaturdan asılılığı öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, arsen(V) sulfidin maksimum çıxımı (97.8%) pH 0-2 və temperatur 273-278 K aralığında olduqda baş verir.

JSM-6610LV SEM – Oxford Instrument cihazında arsen(V) sulfid birləşməsinin stexiometrik tərkibini müəyyənəlmək üçün sintez edilmiş nümunənin tərkibinin element analizi aparılmış, tərkibindəki arsen və kükürdün kütlə və atom nisbətləri təyin edilmişdir (şəkil 3.1.4).



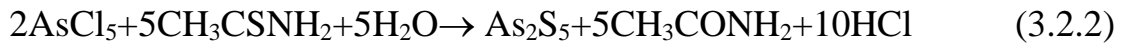
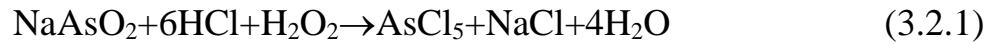
**Şəkil 3.1.4. Arsen(V) sulfid birləşməsinin element analizinin nəticələri**

Arsen(V) sulfidin element analiz nəticələrinə əsasən sintez edilmiş birləşmənin sadə formulunun  $As_2S_{5.02}$  olduğu qənaətinə gəlinmişdir. Birləşmənin sintezi turş mühitdə (pH=0-1) aparıldığından müəyyən qədər sərbəst kükürdün ayrılması baş verir ki, bu da nümunənin tərkibindəki kükürdün müəyyən qədər artıq olmasının səbəbini izah edir. Alınan arsen(V) sulfid amorf halda olduğuna görə sərbəst kükürd onun tərkibində qalır.

### **3.2. Natriummetaarsenit və tioasetamid əsasında arsen(V) sulfid birləşməsinin alınması şəraitinin tədqiqi**

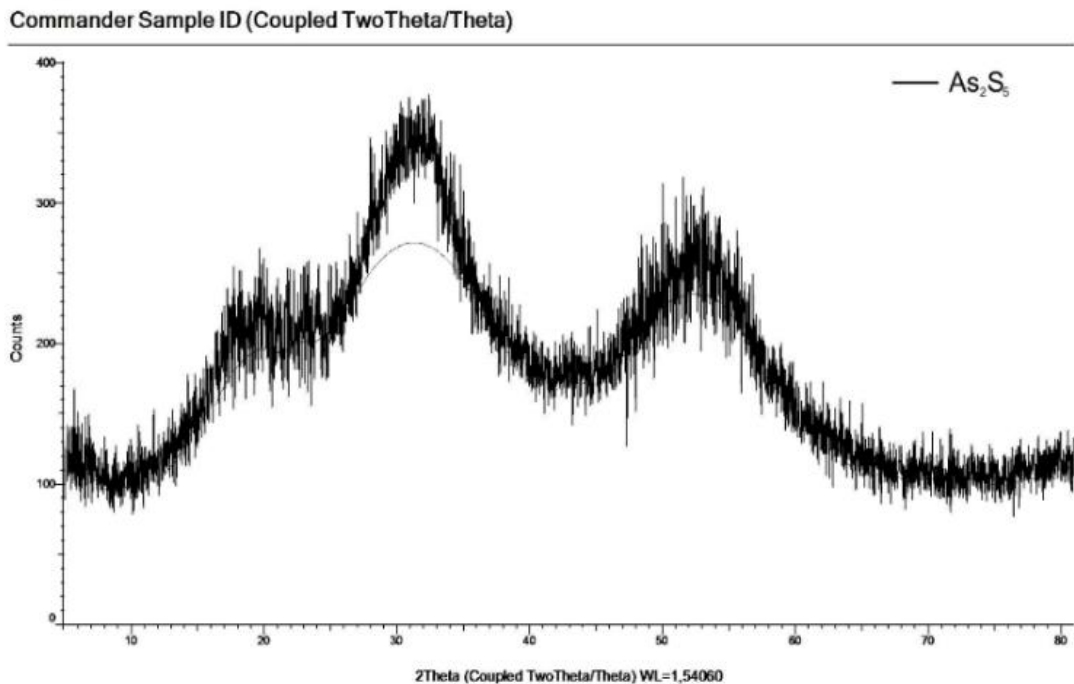
Arsen(V) sulfidin birləşməsinin alınması şəraitini tədqiqi üçün əvvəlcə 0.1 M natrium metaarsenit məhlulu hazırlanmış, 10 N xlorid turşusu (pH=0-1) ilə turşulaşdırılmış və üzərinə 10 ml 30%-li hidrogen peroksid məhlulu əlavə edilmişdir.

Məhlul qızdırılaraq hidrogen peroksidin artığı qovulmuşdur. Hazırlanmış nümunə soyudulduqdan sonra həcmi 250 ml-lə çatdırılmışdır. Hər təcrübə üçün 50 ml nümunə götürülərək üzərinə qarışdırmaqla 0.1 M tioasetamid və ammonium-asetat məhlulu əlavə edilmişdir. Proses 4 saat ərzində kolbanın temperaturunu 273-283 K aralığında saxlamaqla aparılmışdır. Bu zaman aşağıdakı reaksiyalar baş verir:



Arsen(V) sulfidin çökdürülməsi prosesi BT20-21 maye termostatından istifadə etməklə soyuq şəraitdə (273-283 K) həyata keçirilmişdir. Alınmış arsen(V) sulfid çöküntüsü yuyulduqdan sonra 2 saat müddətində 343 K temperaturda vakuumba ( $\sim 10^{-1}$  Pa) qurudulmuşdur.

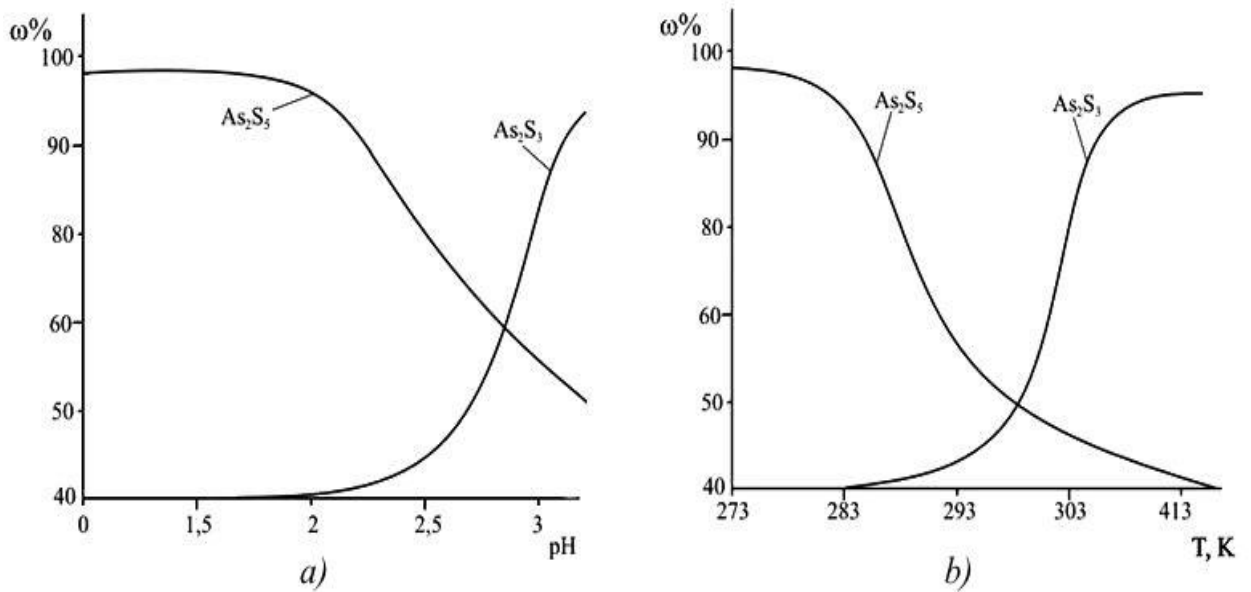
Arsen(V) sulfid nümunəsinin tərkibi RFA (2D PHASER “Bruker”,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $2\theta$ , 20-80 dər.), DTA, TQ (NETZSCH STA 449F3) və SEM analiz metodları vasitəsilə öyrənilmişdir.



**Şəkil 3.2.1. Arsen(V) sulfid birləşməsinin difraktoqramı**

RFA nəticələrinə əsasən, su mühitində alınmış arsen(V) sulfid birləşməsinin amorf halda olduğu müəyyən edilmişdir (şəkil 3.2.1). Nümunənin difraktoqramında alınan intensivlik maksimumlarının qiymətləri arsen(V) sulfid birləşməsinin fərdiliyini təsdiq edir.

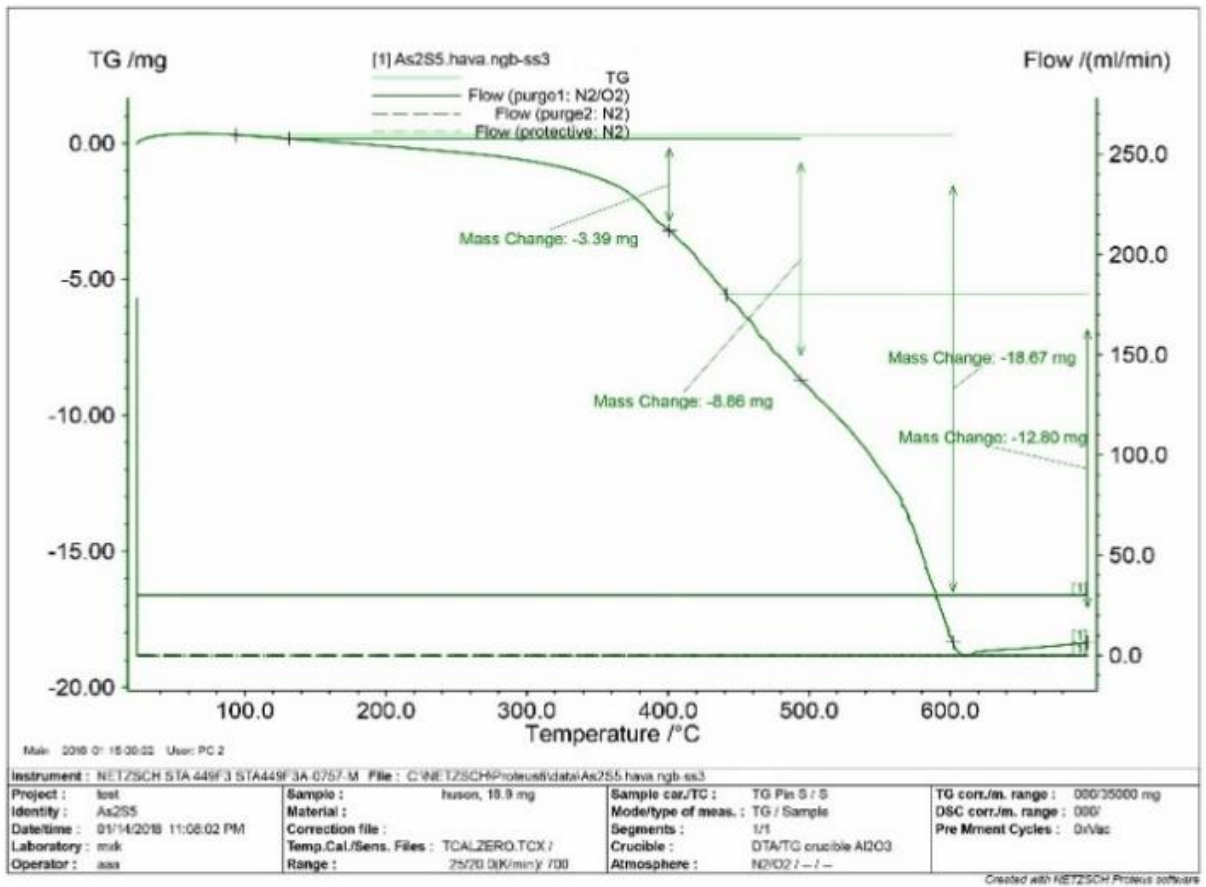
RFA nəticələrinə əsasən  $\text{pH} > 2$  və  $T > 363 \text{ K}$  olduqda arsen(V) sulfid  $\text{As}_2\text{S}_5 \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{S}$  reaksiyası üzrə parçalanır (şəkil 3.2.2 a və b).



**Şəkil 3.2.2. As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> və As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-in çıxımının mühitin pH-dan və temperaturdan asılılığı**

Şəkil 3.2.2, a-dan aydındır ki,  $\text{pH} = 0-2$  aralığında olduqda arsen(V) sulfid birləşməsinin çıxımı maksimum olur.  $\text{pH} > 2$  olduqda arsen(V) sulfid birləşməsinin çıxımının azalması və bu zaman arsen(III) sulfid birləşməsinin çıxımının artması baş verir.  $\text{pH} = 5$  olduqda isə sistemdə ancaq arsen(III) sulfid birləşməsinin mövcud olduğu müəyyən edilmişdir. Sulu məhlulda arsen(V) sulfid birləşməsi isə  $273-283 \text{ K}$  temperatur aralığında əmələ gəlir. Temperatur artdıqda arsen(V) sulfid birləşməsi parçalanır (şəkil 3.2.2, b). Məhlulun temperaturunu  $\sim 400 \text{ K}$ -ə kimi yüksətdikdə sistemdə yalnız arsen(III) sulfid birləşməsi alınır. Molekul daxili gərginliyi çox olduğu üçün arsen(V) sulfid birləşməsi sulu məhlulda davamsızdır.

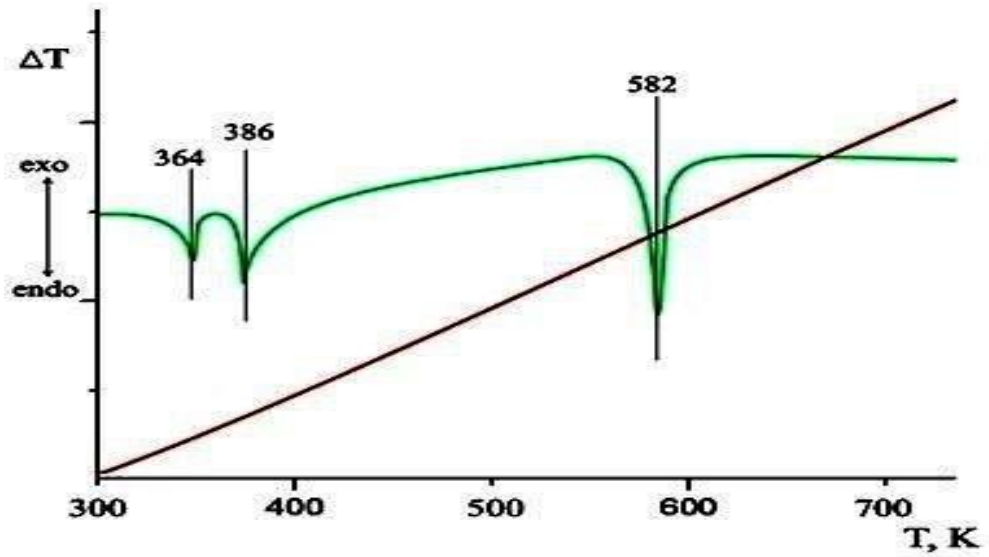
Su mühitində alınmış arsen(V) sulfid nümunəsinin TQ (NETZSCH STA 449F3) analizi aparılmış və termoqramı 3.2.3 sayılı şəkildə göstərilmişdir.



**Şəkil 3.2.3. Arsen(V) sulfid birləşməsinin TQ analiz əyrisi**

TQ analiz əyrisinə əsasən, arsen(V) sulfid birləşməsi 363-523 K temperatur aralığında  $As_2S_5 \rightarrow As_2S_3 + 2S$  reaksiyası üzrə parçalanır. Temperatur 533 K-dən yüksək olduqda oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları hesabına 773 K-də 18.9 mq nümunədə kütlə itkisi (8.86 mq) baş verir. Nəzəri olaraq 18.9 mq nümunədə 9.75 mq kükürd olduğu məlumdur. Sonrakı kütlə itkisi (9.14 mq) 873 K temperaturda oksidləşmə zamanı alınan arsen(V) oksidin qovulması nəticəsində yaranmışdır. Baş verən reaksiyaları və ümumi kütlə itkisinin 18.86 mq olmasını nəzərə aldıqda, alınan çöküntünün tərkibinin arsen(V) sulfidin formuluna uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir.

Arsen(V) sulfid nümunəsini kvarts ampula yerləşdirib,  $\sim 10^{-2}$  Pa təziyə kimi vakuumlaşdırıb Термоскан-2 cihazında differensial termiki analizi aparılmışdır.



**Şəkil 3.2.4. Arsen(V) sulfid birləşməsinin DTA əyrisi**

Arsen(V) sulfid birləşməsinin DTA qrafikində üç endotermik effektin olduğu aydın şəkildə görünür. Bunlardan 364 K temperaturdakı endotermik effekt arsen(V) sulfid birləşməsi peritektik çevrilmə temperaturuna, 386 K və 582 K temperaturlardakı endotermik effektlər isə müvafiq olaraq kükürd və arsen(III) sulfid birləşmələrinin ərimə temperaturlarına uyğun gəlir. Arsen(V) sulfid birləşməsinin 364 K temperatūra kimi davamlı olduğu DTA nəticələrindən məlum olmuşdur (şəkil 3.2.4).

Arsen(V) sulfid birləşməsinin çıxımının mühitin pH-dan və temperaturundan asılılığı öyrənilmişdir. pH=0-2 və temperatur 273-278 K aralığında olanda arsen(V) sulfidin maksimum çıxımının olduğu (98.6%) müəyyən edilmişdir. Nümunənin kimyəvi analizi kalorimetrik və qravimetrik metodları [33, s.53; 42, s.248; 62, s.2107] vasitəsi ilə yerinə yetirilmişdir. 0.2 q arsen(V) sulfid nümunəsi 10 ml qatı nitrat turşusunda qızdırılaraq həll edilmişdir. Həllolma tam başa çatdıqdan sonra nitrat turşusunun artığını qovmaq üçün məhlul buxarlandırılmışdır. Buxarlandırma prosesi başa çatdıqdan sonra qalıq distillə suyunda həll edilmiş və məlum müəyyən həcmə çatdırılmışdır. Alınan məhluldan müxtəlif miqdarlarda götürülmüş və arsenin miqdarı 2.3.7-də qeyd olunan kalorimetrik (molibden mavisi) metod ilə təyin edilmişdir [33, s.53; 62, s.2107]. Ayrıca götürülmüş nümunədə arsenat ionları maqnezial qarışıqla məhluldan ayrılır və süzüntüdə kükürd  $SO_4^{2-}$  ionları şəkilində barium nitrat ilə

titrleməklə təyin edilir [28, s.129]. Arsen(V) sulfidin kimyəvi analizinin nəticələr cədvəl 3.2.1-də verilmişdir.

**Cədvəl 3.2.1**

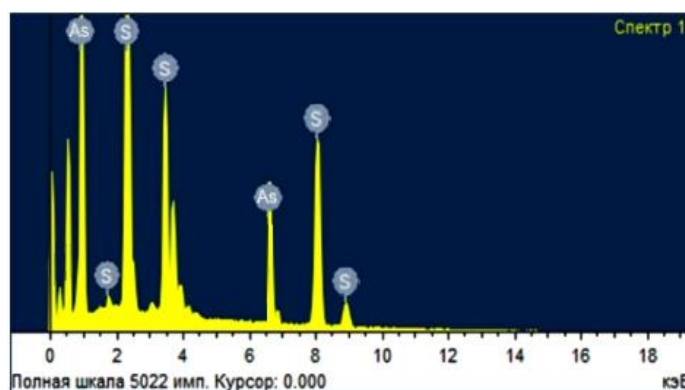
**Arsen(V) sulfidin kimyəvi analizi**

Nümunə, q	Nəzəri, q		Təcrübi, q	
	As	S	As	S
0.310	0.150	0.160	0.1482	0.1552

Birləşmənin tərkibinin kimyəvi analizinin nəticələrinə əsasən alınmış birləşmənin  $As_2S_5$  formuluna uyğun gəldiyi müəyyənləşdirilmişdir.

Arsen(V) sulfidin stexiometrik tərkibini dəqiqləşdirmək üçün alınan birləşmənin tərkibinin element analizi (JSM-6610LV SEM – Oxford Instrument) aparılmışdır. Alınan nəticələrə əsasən, birləşmələrin tərkibindəki arsen və kükürdün kütlə və atom nisbətləri təyin edilmişdir (şəkil 3.2.5).

Element	Kütlə %	Atom%
As	48.30	28.57
S	51.70	71.43
Cəm	100.00	



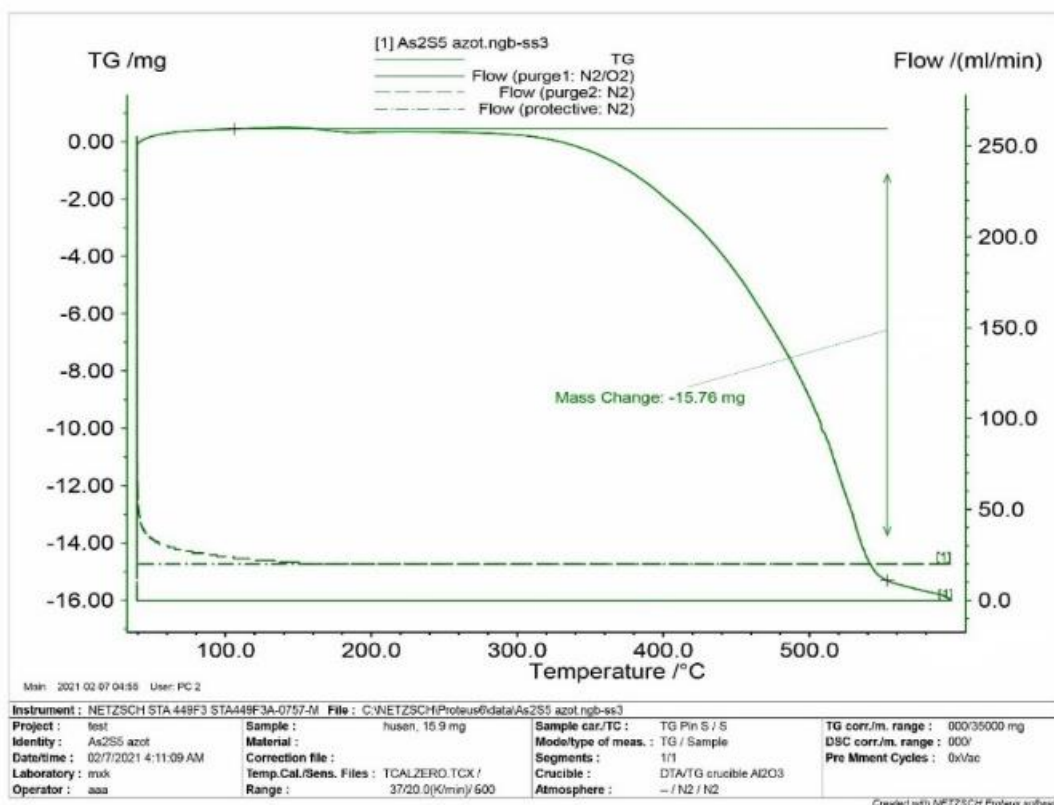
**Şəkil 3.2.5. Birləşmənin element analizinin nəticələri və enerji-dispers diaqramı**

Element analiz nəticələrindən sintez edilən arsen(V) sulfid birləşməsinin  $As_2S_{5.02}$  formuluna uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir. Birləşmənin tərkibindəki kükürdün bir qədər artıq olması, turş mühitdə (pH=0-1) sintez müddətində müəyyən qədər sərbəst kükürdün ayrılmasına görədir. Alınmış arsen(V) sulfid nümunəsi amorf halda olduğuna görə sərbəst kükürd onun tərkibində qalır.

### 3.3. Arsen(V) sulfidin polietilenqlikol mühitində sintezi şəraitinin araşdırılması

Arsen(V) sulfidin polietilenqlikol mühitində sintezi şəraitinin tədqiqi üçün tərkibində 0.150 q arsen olan 0.848 q natrium arsenat duzu, içərisində 2.0 q polietilenqlikol olan 20 ml məhlulda həll edilir. Məhlul təcrübə qabına keçirilir və üzərinə arsenin miqdarına uyğun olaraq 0.2271 q tioasetamid əlavə edildikdən sonra məhlulun pH-ı 2-ə uyğunlaşdırılır. Nümunə 283 K temperaturda 8-10 saat müddətində qarışdırılmaqla saxlanılır. Proses başa çatdıqdan sonra çöküntü şüşə filtirdən süzülüb, əvvəlcə distillə suyu ilə, sonra isə ultra təmiz su ilə yuyulur. Prosesin sonunda nümunə etil spirti ilə yuyularaq 323-333 K temperaturda vakuumda qurudulur.

Halkogenidlərin su və üzvi mühitlərdə sintez edilmələrindən asılı olaraq müxtəlif stexiometrik tərkiblərə uyğun gələn birləşmələr alınır. Məsələn,  $As_2S_{5.48}$ ,  $As_2S_4$ ,  $As_2S_3$ . Ona görə də sintez olunmuş arsen(V) sulfidin tərkibi (As:S nisbəti) NETZSCH STA 449F3 derivatoqrafi ilə müəyyən edilmişdir. TQ analizinin nəticələri Şəkil 3.3.1-də verilmişdir.

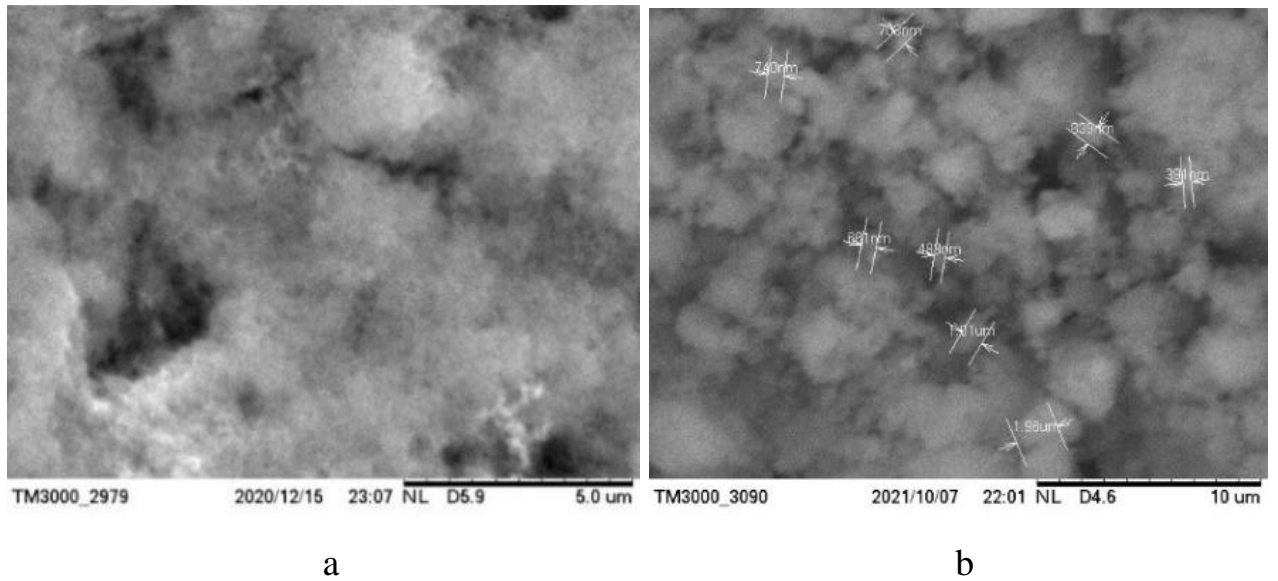


Şəkil 3.3.1. 283 K-də və 10 saat müddətində alınmış  $As_2S_5$ -in TQ analizi



Şəkildən görüldüyü kimi nümunə 873 K temperatürə kimi qızdırılmış və nümunədə 573 K temperatürə kimi kütlə itkisi baş verməmişdir. Bu nümunədə sərbəst kükürdün olmadığını göstərir. 573 – 773 K temperatür intervalında kütlə itkisi arsen(V) sulfidin oksidləşməsi nəticəsində əmələ gələn kükürd qazlarının və arsen oksidlərinin qovulması hesabına baş verir. Qrafikdəki nəticələrə görə, 15.9 mq nümunənin oksidləşməsi zamanı arsen(V) sulfidin tam qovulması (15.76 mq) nümunənin arsen(V) sulfiddən ibarət olduğunu və  $As_2S_5$  formuluna uyğun gəldiyini təsdiq etmişdir.

Arsen(V) sulfidin nanohissəciklərinin əmələ gəlməsinə, böyüməsinə və formalaşmasına temperaturun təsirinin öyrənilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, arsen(V) sulfidin yuxarı temperaturda alınması zamanı onun parçalanma məsələsi ortaya çıxır. Bu səbəbdən onun otaq və ondan aşağı temperaturlarda alınması məsləhət bilinmişdir. Alınan nanohissəciklərin SEM (Hitachi TM-300 elektron mikroskopu) şəkilləri çəkilmişdir (şəkil 3.3.2).



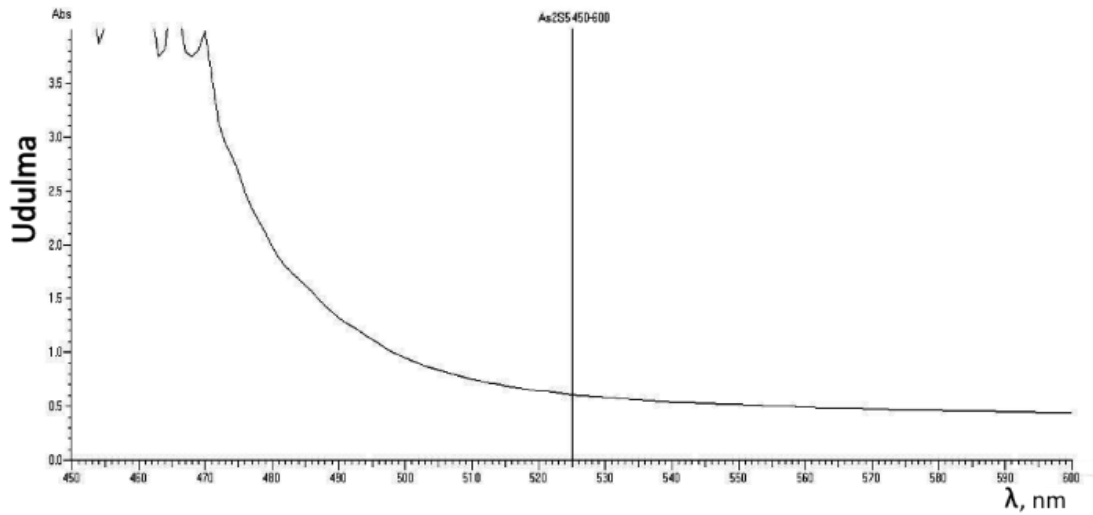
**Şəkil 3.3.2. 283 K temperaturda və 10 saat müddətində alınmış arsen(V) sulfidin nanohissəcikləri (a) böyümə 10 µm, b) böyümə 5.0 µm).**

Hesab edirik ki, işlənmiş metodla arsen(V) sulfidin nanohissəciklərinin alınması və formalaşması temperaturdan, zamandan və maye fazadan asılı olmuşdur. Belə ki, təcrübənin başlanğıcında arsen(V) və kükürdün polietilenqlikol mühitində qarşılıqlı təsiri zamanı məhlulun rəngi saralır (pH-12). 3 saatdan sonra məhlulun pH-ı 2.0-3.0

qiymətinə uyğunlaşdırılır. 10 saatdan sonra təcrübənin aparıldığı stəkanda qızılı-sarı rəngli pambıqvari çöküntü əmələ gəlir. Çöküntü distillə suyu ilə, sonra ultra təmiz su və etil spirti ilə yuyularaq 313-323 K temperaturda vakuumda qurudulur. Məhlul isə sarımtıl rəngli olur.

Təcrübələr polietilenqlikolla yanaşı üçatomlu spirtlə də (qliserin) aparılmışdır. Lakin qliserin mühitində nanohissəciklər alınmamışdır. Bu da onu göstərir ki, polietilenqlikol sulfidlərin nanohissəciklərinin alınmasında ən yaxşı neytral mühit yaradan birləşmədir.

Arsen(V) sulfidi nazik təbəqəsi traferet çap üsulu ilə hazırlanmışdır. Belə ki, polietilenqlikol mühitində alınmış arsen(V) sulfid etilendiamin məhlulunda həll edilmiş və alınan məhlul şüşə altlıq üzərinə çəkilərək 323-333 K temperaturda vakuumda qurudulmuşdur. Hazırlanmış arsen(V) sulfidin nazik təbəqəsinin optiki xassələri öyrənilmişdir. Arsen(V) sulfidin nazik təbəqəsinin udma spektri U-5100 Hitachi ultrabənövşəyi spektrofotometrində çəkilmiş, optiki udma əyrisi göstərilmiş və asılılıqlar qurulmuşdur (şəkil 3.3.3).



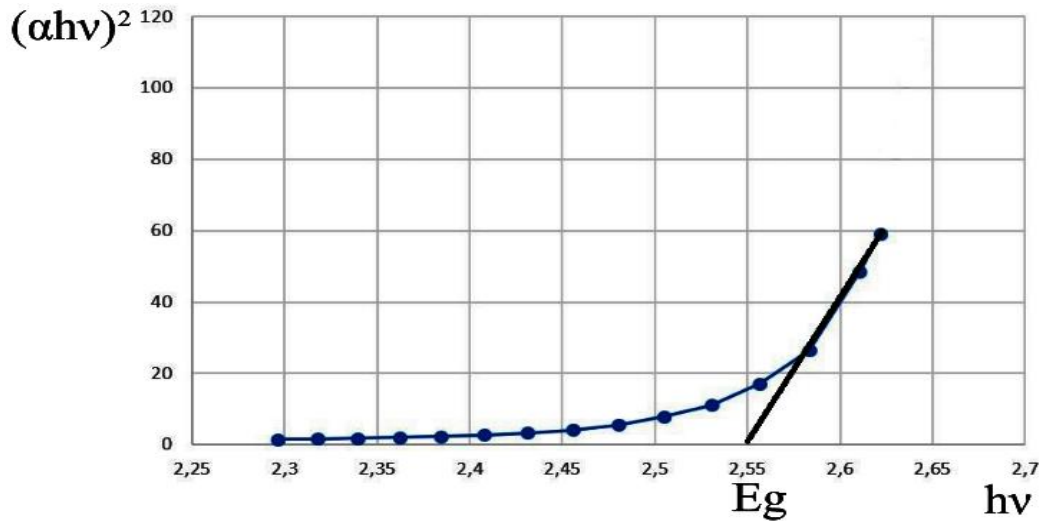
**Şəkil 3.3.3. Arsen(V) sulfid nazik təbəqəsinin udma spektri**

Məlumdur ki, Tauç düsturu vasitəsilə yarımkeçirici birləşmələrin qadağan olunmuş zonasının enini hesablamaq mümkündür.

$$(\alpha \hbar \nu)^{\frac{1}{n}} = A(\hbar \nu - E_g)$$

Burada  $A$  - sabit ədəddir,  $E_g$  - yarımkeçiricinin qadağan olunmuş zonasının eni,  $h\nu$  -fotonun enerjisidir.  $n$ -isə keçidin tipindən asılı olaraq dörd müxtəlif qiymət ala bilər. Belə ki, icazə verilmiş düz keçid üçün  $n=1/2$ , icazə verilmiş çəp keçid üçün  $n=2$ , qadağan olunmuş düz keçid üçün  $n=3/2$ , qadağan olunmuş çəp keçid üçün  $n=3$  qiymətləri alır.

Düzzonalı yarımkeçirici kimi arsen(V) sulfid birləşməsi üçün  $n=1/2$  münasibəti doğrudur. Arsen(V) sulfid birləşməsinin qadağan olunmuş zonasının enini müəyyənləşdirmək üçün U-5100 Hitachi ultrabənövşəyi spektrofotometrindən alınmış qiymətlər əsasında  $(\alpha h\nu)^2$ -nin  $h\nu$  -dən asılılıq əyrisi qurulmuşdur (şəkil 3.3.4).



**Şəkil 3.3.4. Arsen(V) sulfid nanobirləşməsinin udma spektri**

Tənlik üzrə aparılmış hesablamaların qiymətləri əsasında qurulmuş əyridə düz xətt oblastının absis oxu ( $h\nu$ ) ilə kəsişməsinə əsasən nümunənin qadağan olunmuş zonasının eninin  $E_g^0 = 2.55$  eV olduğu müəyyən edilmişdir. Bu isə arsen(V) sulfidin nanobirləşməsinin geniş zonalı yarımkeçirici olduğunu göstərir.

### 3.4. $As_2S_5 - CuCl - H_2O$ sistemində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin araşdırılması

$As_2S_5 - CuCl - H_2O$  sistemində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin araşdırılması üçün ilkin komponent olaraq arsen(V) sulfid birləşməsinin sintezi 2.2.1-də verilmiş

metod əsasında həyata keçirilmişdir. İlk olaraq 0.42 q mis(I) xlorid ammonium hidroksid məhlulunda həll edilmişdir. Əmələ gələn mis – ammonyak kompleksi 0.35 q arsen(V) sulfid çöküntüsü ilə qarışdırılmışdır. Mühitin pH-ı 8.5-9.0 həddində olmuşdur. Qarışıq 3 saat ərzində maqnitli qarışdırıcı vasitəsilə qarışdırılmış və bir saat sakit saxlanılmışdır. Sonra çöküntü süzülmüş, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə etil spirti ilə yuyulmuşdur. Çöküntünün üzərinə yenidən ultratəmiz su əlavə edilərək (323 K) mikrodalğalı sobada 78 saat müddətində saxlanılmışdır. Bu zaman mühitin pH-ı 5-6 həddində olmuşdur. Baş verən reaksiyaların tənliklərini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Proses başa çatdıqdan sonra çöküntü süzülmüş, yuyulmuş və 323 K-də vakuumda ( $\sim 10^{-1}$  Pa) qurudulmuşdur.

Alınmış mis(I) tioarsenat birləşməsinin çöküntüsündən götürülmüş nümunə qatı nitrat turşusu məhlulunda həll edildi və tamamilə buxarlandırıldı. Tam buxarlanma prosesi başa çatdıqdan sonra quru qalıq distillə suyunda həll edilir və süzülür. Filtratın həcmi 100 ml-ə çatdırılır. Durulaşdırılmış məhluldan bir neçə nümunə götürülərək üzərlərinə daha sonra ammonium molibdat və hidrazin məhlulu əlavə edildi. Bu məhlullar su hamamında 10 dəqiqə müddətinə qızdırıldı. Bu halda məhlullarda arsenomolibdat mavisi meydana gəlmişdir. Çöküntüdəki arsen miqdarı, mavi məhlullardan götürülmüş nümunələrdən kalorimetrik (КФК – 2 – УХЛ 4.2) metodla müəyyən edilmişdir [33, s.53; 62, s.2107]. Bundan əlavə, ilkin reaksiya aparıldıqdan sonra süzüntüdəki arsen miqdarı eyni metodla təyin olunmuşdur. Cədvəl 3.4.1– də 7 təcrübənin nəticələrini göstərilmişdir. Kalorimetrik və qravimetrik analiz metodları [33, s.53; 42, s.248; 62, s.2107] ilə təyin olunmuşdur ki, uyğun miqdarda ilkin komponentlərin qarşılıqlı təsiri zamanı məhlula keçən arsenin və alınan çöküntünün miqdarı mis(I) tioarsenatın stexiometrik tərkibi ilə və (3.4.2) reaksiyası ilə tam uyğunluq təşkil edir.

**Reaksiyalar zamanı alınan mis(I) tioarsenat çöküntüsünün və məhlula keçən komponentlərin miqdarı**

As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , q	CuCl, q	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub> çöküntüsü, q		Məhlula keçən arsenin miqdarı, q	
		Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri
0.3500	0.4200	0.5487	0.5570	0.0528	0.0635
0.4467	0.5349	0.7023	0.7114	0.0736	0.0810
0.4168	0.4991	0.6514	0.6638	0.0684	0.0756
0.5432	0.6505	0.8503	0.8651	0.0873	0.0985
0.3259	0.3902	0.5120	0.5190	0.0502	0.0591
0.2836	0.3396	0.4408	0.4517	0.0439	0.0514
0.3148	0.3769	0.4925	0.5013	0.0497	0.0571

Mis(I) tioarsenat birləşməsinin alınma şəraitini tədqiq etmək üçün birləşmənin çıxımının mühitin pH-dan və qatılıqdan asılılığı araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, mis(I) tioarsenat birləşməsinin maksimum çıxımı pH=5-7 aralığında və ilkin komponentlərin As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:CuCl=4:15 mol nisbətindəki qarışığında müşahidə olunur. pH<3 olduqda reaksiya baş vermir və bu zaman yalnız ilkin komponentlərin qarışığı olur. pH>8 olduqda mis(I) tioarsenat və mis(I) arsenat birləşmələrinin qarışığı alınır.

İkinci (3.4.2) tənlik üzrə reaksiya otaq temperaturunda çox yavaş gedir. Temperatur artdıqda reaksiya sürətlənir, çünki arsen(V) sulfid birləşməsinin həllolması və [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl kompleksinin parçalanması temperaturdan asılıdır. T>364 K olduqda As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>→As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+2S parçalanma reaksiyası baş verdiyi üçün sistemdə CuAsS<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> və S qarışığı əmələ gəlir. Buna görə də mis(I) tioarsenat birləşməsinin alınması üçün optimal şərait kimi temperatur 333-343 K və pH=5-7 aralığı seçilmişdir.

Su mühitində arsen(V) sulfid və mis(I) xloridin qarşılıqlı təsirindən alınmış nümunələrin kimyəvi analizi (mis, arsen və kükürd) müvafiq olaraq 2.2.7-də, 2.2.4-də, 2.2.10-da verilmiş yodametrik, molibdat və barium nitratla titirləmə metodları ilə aparılmış və alınmış nəticələr aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir (cədvəl 3.4.2).

**Mis(I) tioarsenat birləşməsinin kimyəvi analiz nəticələri**

Nümunə, q	Elementlərin miqdarı, q					
	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi
0.395	Cu	Cu	As	As	S	S
	0.192	0.190	0.075	0.073	0.128	0.127

Birləşmənin tərkibinin kimyəvi analizinin nəticələri sintez edilmiş birləşmənin  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  formuluna uyğun gəldiyini təsdiq etmişdir.

Mis(I) tioarsenat birləşməsi üçün ədəbiyyatda qeyd edilən əmələgəlmə entalpiyasının, entropiyasının və Gibbs enerjisinin termodinamik qiymətlərindən istifadə etməklə aparılan reaksiyanın yekun tənliyinə əsasən reaksiyanın termodinamik parametrləri müəyyən edilmişdir [10, s.229; 49, s.227; 66, s.819; 109, s.922; 123, s.9].

 **$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin standart inteqral termodinamik funksiyaları**

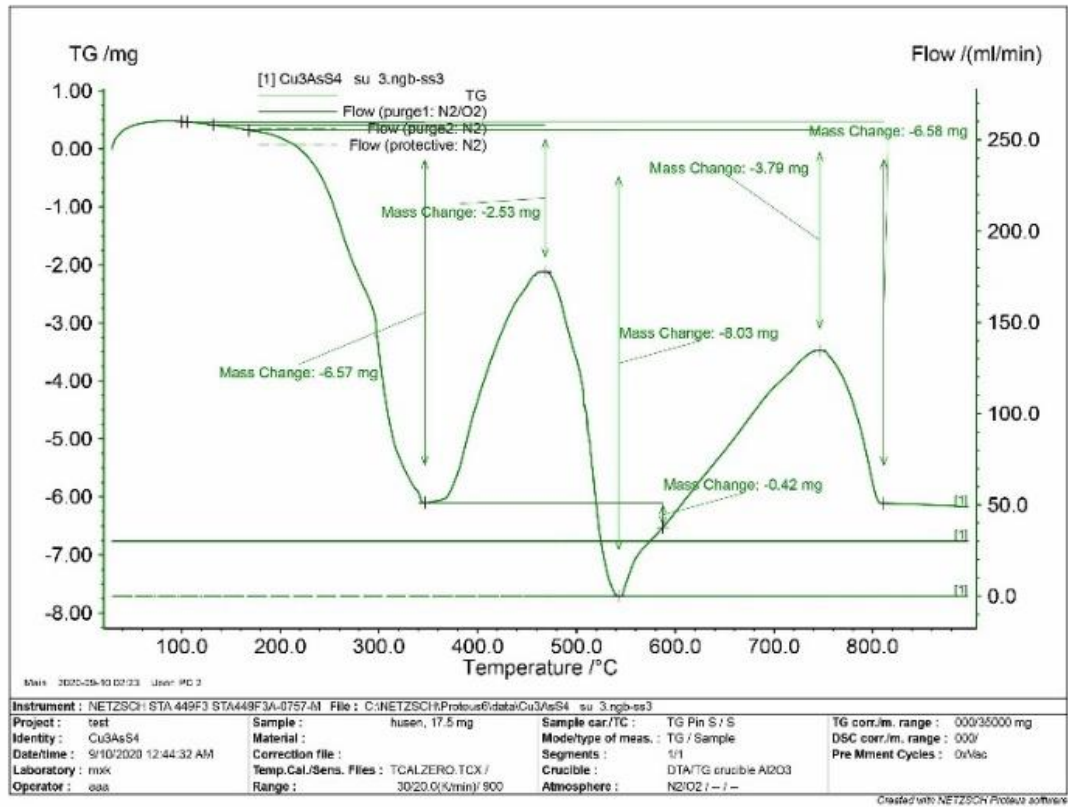
Maddə	$\Delta G_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
	kC/mol		C/(mol·K)
$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	- 179.20 [49]	- 172.20 [49]	278.00 [49]

**Reaksiyanın yekun (3.4.4) tənliyinin standart termodinamik funksiyaları**

$\Delta G_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
kC/mol		C/(mol·K)
- 336.78	- 784.97	- 1504.15

Reaksiyanın yekun tənliyinin standart inteqral termodinamik funksiyaları qiymətləri (cədvəl 3.4.3) və prosesin gedişatı zamanı müşahidə olunan dəyişikliklər (məhlulda pH-ın qiymətinin azalması, çöküntünün rənginin dəyişib, miqdarının artması və prosesin sonunda reaksiya üçün götürülən arsenin 3/8 hissəsinin məhlula arsenat turşusu şəklində keçməsi) reaksiyanın qeyd edilmiş tənlik əsasında getməsinin mümkünlüyünü təsdiq etmişdir.

Su mühitində alınma şəraiti tədqiq edilən mis(I) tioarsenat nümunəsinin stexiometrik tərkibini müəyyən etmək üçün NETZSCH STA 449F3 derivatoqrafında TQ analizi aparılmışdır (şəkil 3.4.1).

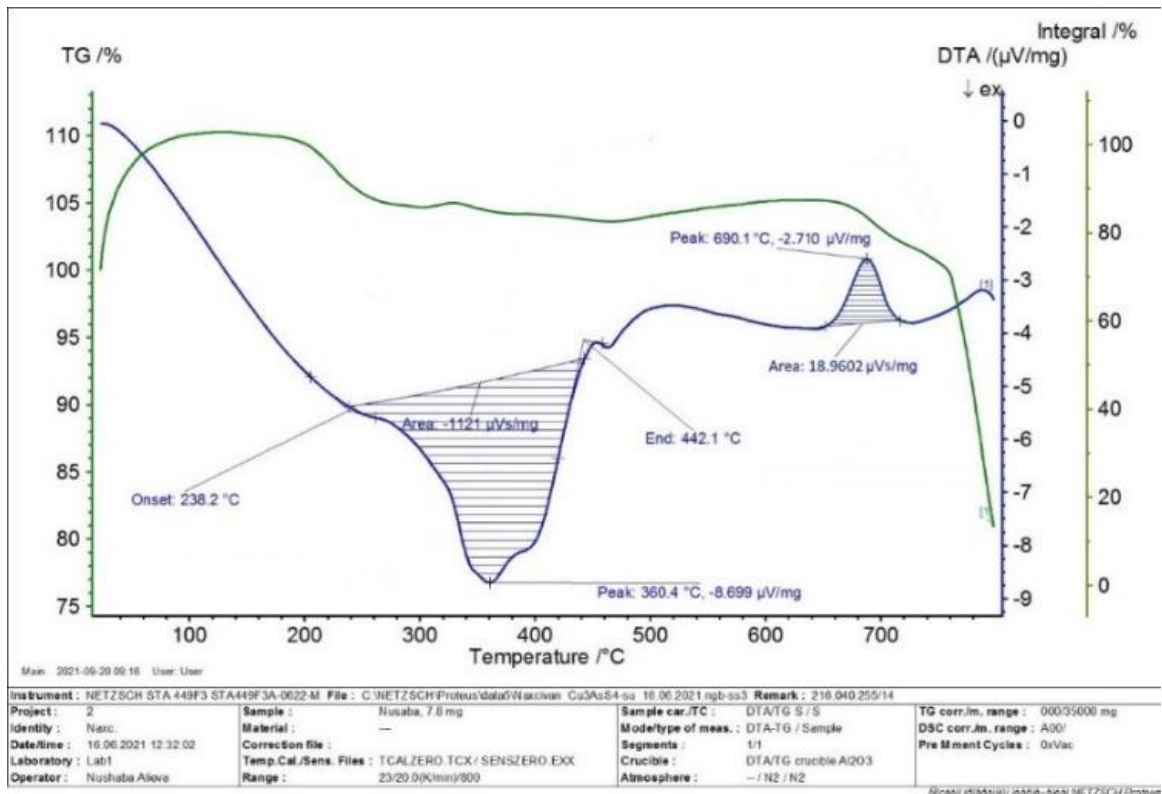


**Şəkil 3.4.1. Mis(I) tioarsenat birləşməsinin termoqramı**

TQ analizinin nəticələrindən məlum olmuşdur ki, mis(I) tioarsenat birləşməsinin tərkibindəki suyun ayrılması 383-413 K-də baş verir. Hava axınında 613 K-də kükürd ayrılmağa başlayır. 17.5 mq nümunədə kütlə itkisi 6.57 mq olmuşdur. Sonrakı qızmada oksidləşmə hesabına arsen(III) oksidin ayrılması baş verdiyi üçün 733 K temperaturda maksimum itki müşahidə olunur. Bu zaman nümunənin kütləsi 2.53 mq artır. Nəzəri

olaraq 17.6 mq mis(I) tioarsenat nümunəsində 5.67 mq kükürd olduğu məlumdur. Oksidləmiş aralıq məhsulun tam parçalanması 813 K-də müşahidə edilir. Bu temperaturda maksimum kütlə itkisi 8.03 mq olur. Nəzəri olaraq bu kütlə 8.99 mq olmuşdur. Alınmış nəticələrə əsasən müəyyən edilmişdir ki, birləşmənin stexiometrik tərkibi mis(I) tioarsenatın formuluna uyğun gəlir.

2.3.3-də qeyd olunan cihazda verilmiş DTA metoduna əsasən mis(I) tioarsenat nümunəsinin DTA analizi aparılmış və nəticələri şəkil 3.4.2-də verilmişdir.

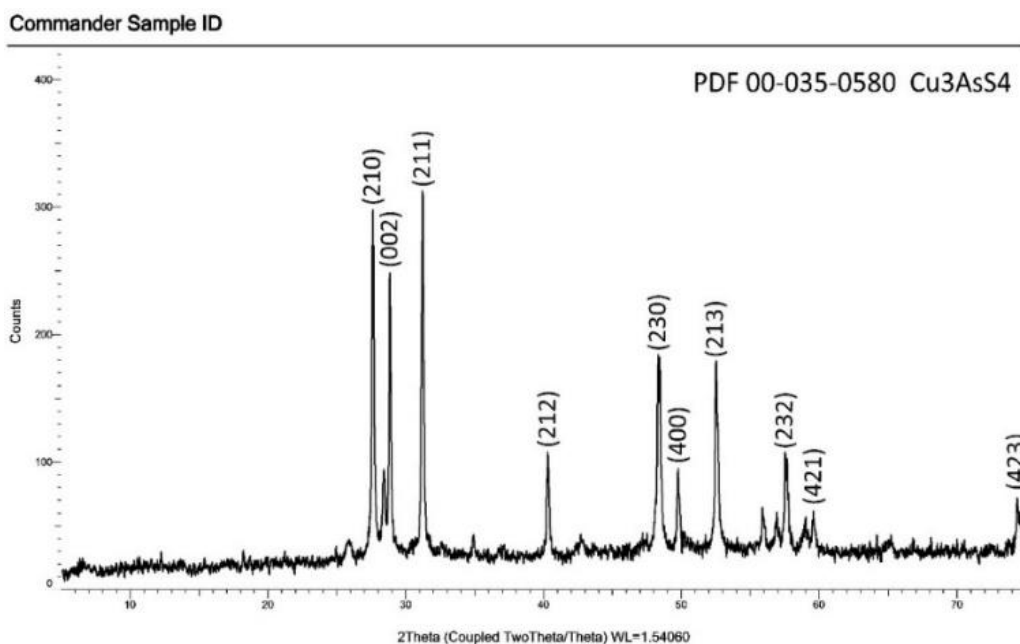


**Şəkil 3.4.2. Mis(I) tioarsenat birləşməsinin DTA əyrisi**

DTA nəticələrindən məlum olmuşdur ki, mis(I) tioarsenat birləşməsi 633 K temperaturda polimorf çevrilməyə məruz qalır və 963.1 K temperaturda əriyir.

Optimal şəraitdə və su mühitində alınan mis(I) tioarsenat birləşməsinin fərdiliyi RFA metodu (2D PHASER “Bruker”, CuK $\alpha$ , 2 $\theta$ , 20-80 dər.) ilə təsdiq edilmişdir. Mis(I) tioarsenat birləşməsi 513 – 543 K temperaturda bir saat müddətində vakuumda ( $\sim 10^{-2}$  Pa) termiki emal edildikdən sonra toz halına salınmış və difraktoqramı çəkilmişdir (şəkil 3.4.3).



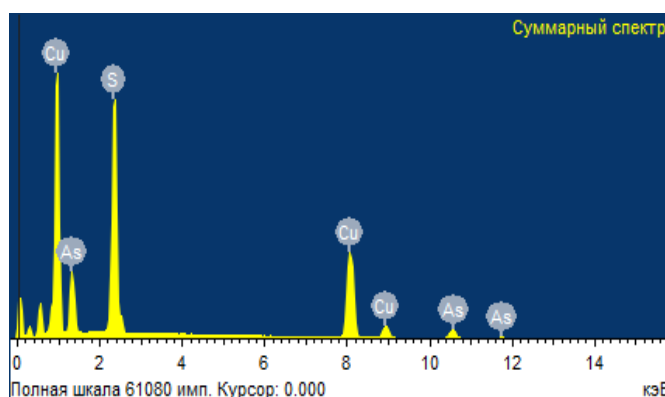


**Şəkil 3.4.3. Mis(I) tioarsenat birləşməsinin difraktoqramı**

Difraktoqramdakı intensivlik maksimumlarının qiymətləri PDF 00-035-0580- in qiyməti ilə uyğunluq təşkil etmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, mis(I) tioarsenat birləşməsi ortorombik sinqoniyada kristallaşır: Fəza qr.:  $Pmn2_1$ ; qəf. par.:  $a=0.6171$  nm,  $b=0.6463$  nm,  $c=0.7442$  nm;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

Mis(I) tioarsenat birləşməsinin stexiometrik tərkibini müəyyənləşdirmək üçün sintez edilmiş nümunənin tərkibinin element analizi aparılmış, enerji-dispers spektri çəkilmişdir (JSM-6610LV SEM – Oxford Instrument) (şəkil 3.4.4).

Element	Kütlə%	Atom%
S	32.85	38.29
Cu	48.53	49.53
As	18.62	12.18
Cəm	100.00	



**Şəkil 3.4.4. Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>-in element analizinin nəticələri və enerji-dispers spektri**

Alınan nəticələrə əsasən, tiobirləşmənin tərkibindəki mis, arsen və kükürdün kütlə və atom nisbətləri təyin edilmişdir. Element analiz nəticələrinə əsasən su

mühitində əldə edilən birləşmənin sadə formulunun mis(I) tioarsenat olduğu müəyyən edilmişdir.

Su mühitində alınmış mis(I) tioarsenat nümunəsinin xüsusi çəkisi piknometrik metodla təyin edilmişdir [16, s.467]. Alınmış mis(I) tioarsenat birləşməsinin xüsusi çəkisi 3.67 q/sm<sup>3</sup> olmuşdur.

### **3.5. Arsen(V) sulfid ilə tallium(I) nitratın su mühitində qarşılıqlı təsir xarakterinin müəyyənəşdirilməsi**

Arsen(V) sulfid ilə tallium(I) nitratın su mühitində qarşılıqlı təsir xarakterinin müəyyənəşdirilməsi məqsədilə ilkin reagent olaraq arsen(V) sulfid 3.1 yarımfəslində qeyd olunan metoda əsasən alınmışdır. Daha sonra 0.35 q arsen(V) sulfid və tərkibində 1.12 q tallium nitrat olan 20 ml məhlulu ilə qarışdırılmışdır. Reaksiya qarışığı 3 saat müddətində maqnitli qarışdırıcıda qarışdırılmış və mühitin pH-ı 4-5 həddində saxlanılmışdır. Proses başa çatdıqdan sonra çöküntü süzülmüş və distillə suyu ilə yuyulmuşdur. Alınan birləşməni homogenləşdirmək üçün çöküntünün üzərinə yenidən ultratəmiz su əlavə edilərək 343-353 K temperaturda və 96 saat müddətində mikrodalğalı sobada saxlanılmışdır. Mühitin pH-nı 6-7 aralığında olmuşdur. Homogenləşmə başa çatdıqdan sonra çöküntü yenidən süzülümüş, ultratəmiz su ilə sonra isə etanolla yuyulmuşdur. Çöküntü 353 K-də vakuumda ( $\sim 10^{-1}$  Pa) qurudulmuşdur. Baş verən reaksiyanın tənliyini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Alınan tallium(I) tioarsenat birləşməsinin analizi bir sıra fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsi ilə həyata keçirilmişdir. Tallium(I) tioarsenat birləşməsindən götürülmüş nümunə 1:1 nisbətində durulaşdırılmış nitrat tuşusu məhlulunda həll edilir və məhlul tam buxarlandırılır. Tam buxarlanma prosesi başa çatdıqdan sonra quru qalıq distillə suyunda həll edilərək həcmi 100 ml-ə çatdırılmışdır. Durulaşdırılmış məhluldan

nümunələr götürülərək orada talliumun miqdarı təyin edilmişdir. Talliumun təyini bromotometrik metodla yerinə yetirilmişdir [28, s.93]. Alınmış nümunənin tərkibindəki kükürdün miqdarı durulaşdırılmış məhluldan müəyyən qədər götürülərək barium nitratla titrləmə üsulu ilə müəyyən edilmişdir [28, s.129]. Arsenin miqdarı isə ayrıca götürülmüş nümunələrdə ammonium molibdat-hidrazin metodu ilə kalorimetrik təyin edilmişdir [33, s.53]. Bundan əlavə, prosesin gedişi zamanı süzüntüyə keçən arsenin miqdarı eyni metodla təyin olunmuşdur. Aşağıdakı cədvəldə 8 təcrübənin nəticələri göstərilir (cədvəl 3.5.1). Kimyəvi analiz metodları [33, s.53; 42, s.248; 62, s.2107] ilə müəyyən olunmuşdur ki, uyğun miqdarda komponentlərin qarşılıqlı təsiri zamanı məhlula keçən arsenin miqdarı və alınan çöküntünün kütləsi tallium tioarsenat birləşməsinin stexiometrik tərkibi və (3.5.1) reaksiya tənliyi ilə uyğunluq təşkil edir.

**Cədvəl 3.5.1**

**Reaksiyalar zamanı alınan tallium(I) tioarsenat çöküntüsünün və məhlula keçən komponentlərin miqdarı**

As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , q	TlNO <sub>3</sub> , q	Tl <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub> çöküntüsü, q		Məhlula keçən arsenin miqdarı, q	
		Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi
0.3500	1.1278	1.1520	1.0251	0.0635	0.0541
0.4011	1.2925	1.3202	1.3093	0.0727	0.0683
0.5002	1.6118	1.6464	1.6325	0.0907	0.0836
0.4922	1.5860	1.6201	1.6095	0.0893	0.0724
0.3944	1.2709	1.2982	1.1703	0.0715	0.0604
0.3539	1.1404	1.1649	1.0315	0.0642	0.0589
0.3098	0.9983	1.0193	0.9968	0.0562	0.0476
0.3321	1.0701	1.0927	0.9931	0.0602	0.0518

Yodametrik, molibdat-hidrazin və barium nitratla titrləmə üsulları ilə nümunənin tərkibindəki tallium, arsen və kükürdün kimyəvi analizlərinin nəticələri aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir (cədvəl 3.5.2).

Cədvəl 3.5.2

**Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin kimyəvi analizi**

Nümunə, q	Elementlərin miqdarı, q					
	Tl		As		S	
	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi
0.816	0.612	0.602	0.075	0.071	0.128	0.122

Birləşmənin tərkibinin kimyəvi analizinin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş birləşmə  $Tl_3AsS_4$  formuluna uyğun gəlir.

Məlum ədəbiyyat məlumatlarından istifadə edərək tallium(I) tioarsenat birləşməsinin su mühitində alınmasının yekun reaksiya tənliyinin termodinamik parametrləri (entalpiya, entropiya və Gibbs enerjisi) hesablanmış və cədvəl 3.5.4-də verilmişdir [10, s.229; 11, s.9; 66, s.819; 109, s.922; 123, s.9].



Cədvəl 3.5.3

 **$Tl_3AsS_4$  birləşməsinin standart integral termodinamik funksiyaları**

Maddə	$\Delta G_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
	kJ/mol		C/(mol·K)
$Tl_3AsS_4$	-227.1[11]	-255.3[11]	260.00[11]

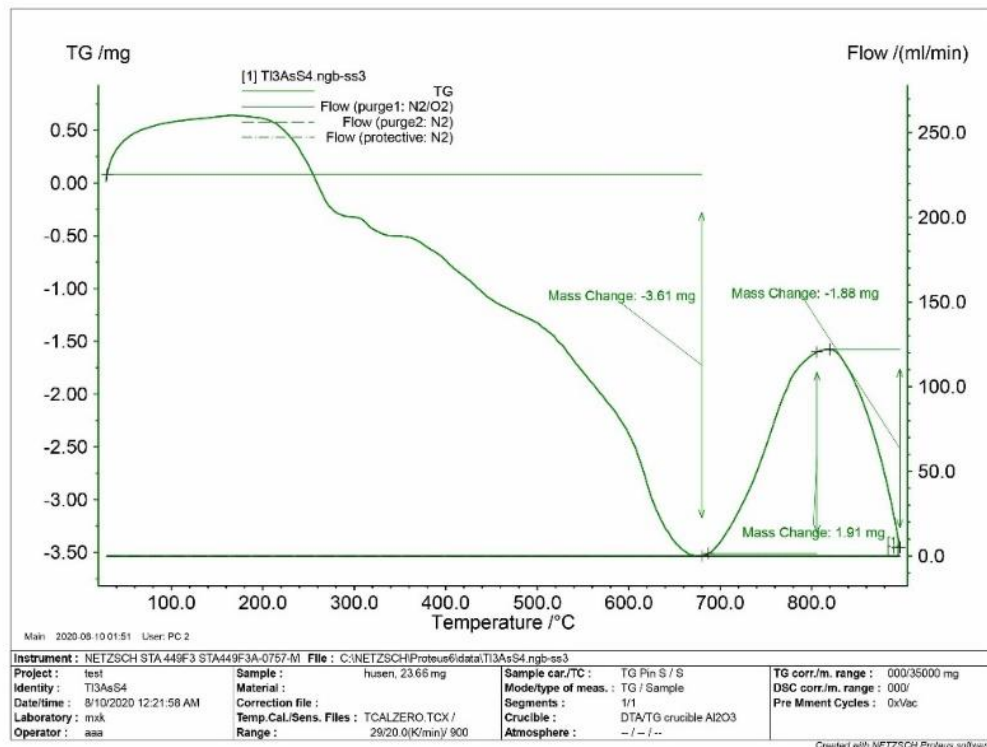
Cədvəl 3.5.4

**Reaksiyanın yekun (3.5.3) tənliyinin standart termodinamik funksiyaları**

$\Delta G_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
kJ/mol		C/(mol·K)
648.11	- 206.25	- 2867.95

Cədvəl 3.5.4-də reaksiyanın yekun tənliyinə görə hesablanmış standart integral termodinamik funksiyaların qiymətləri, təcrübələrin aparılması zamanı məhlulun pH-ın dəyişməsi və çöküntülərin rəngində qeydə alınan dəyişikliklər, eyni zamanda arsenin nəzəri hesablanmış miqdarda məhlula keçməsi 3.5.2 tənliyi üzrə reaksiyanın getməsi mümkünlüyünü təsdiq etmişdir.

2.3.2-də qeyd olunan termoanaliz cihazında tallium(I) tioarsenat nümunəsinin stexiometrik tərkibini dəqiqləşdirmək üçün TQ analizi aparılmışdır (şəkil 3.5.1).

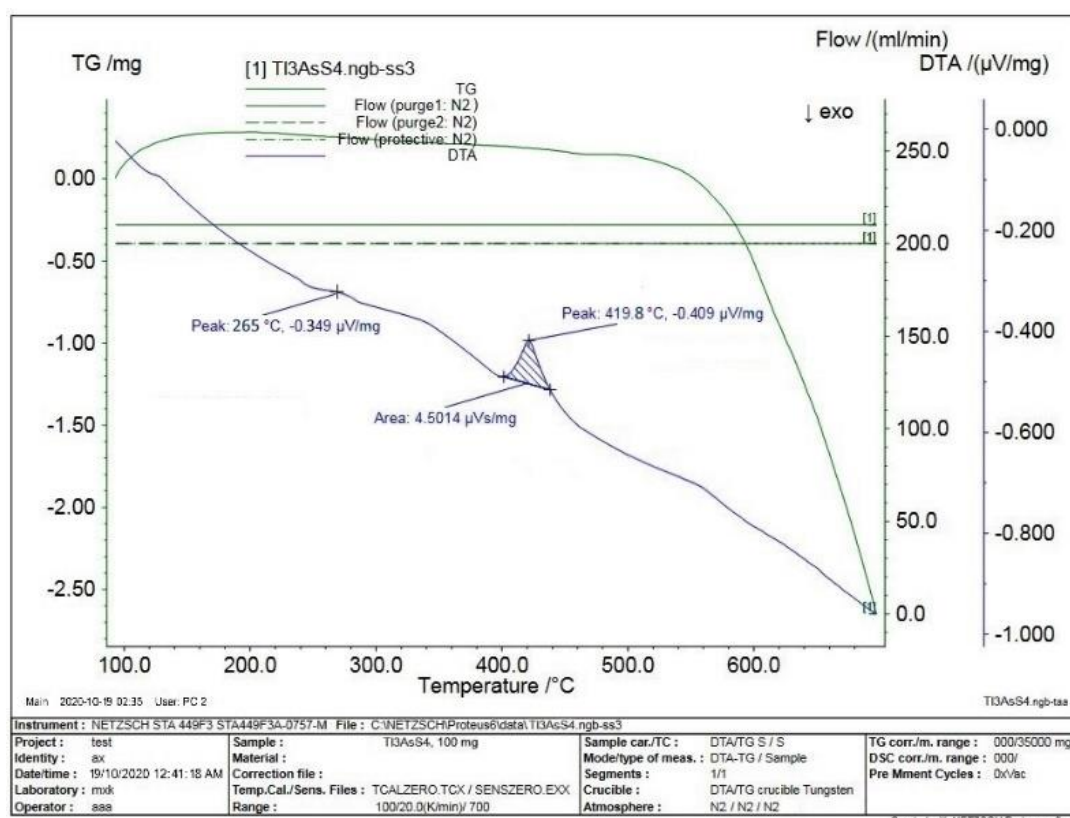


**Şəkil 3.5.1. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin termoqramı**

Sintez edilmiş birləşmədən götürülmüş nümunə hava axınında (azot və oksigen) 1173 K temperaturla kimi qızdırılmışdır. Birləşmənin TQ əyrisindən görüldüyü kimi, tallium(I) tioarsenat birləşməsinin parçalanması 453-573 K temperaturda baş verir (3.5.4). 953 K temperaturda parçalanma məhsullarının oksidləşməsi nəticəsində  $Tl_3AsO_3$  əmələ gəlir (3.5.5). Tam oksidləşmə 1073 K temperaturda  $Tl_3AsO_3$ -in oksidləşərək  $Tl_3AsO_{4-1}$  əmələ gətirməsi ilə başa çatır (3.5.6). Bu zaman 20.65 mg parçalanma məhsuluna 1.88 mg oksigen birləşir. Kütlənin yenidən azalması isə tam oksidləşmə məhsulu olan tallium(I) arsenatın parçalanması ilə müşahidə olunur (3.5.7).



Su mühitində alınmış tallium(I) tioarsenat birləşməsinin DTA nəticələri şəkil 3.5.2 -də verilmişdir.

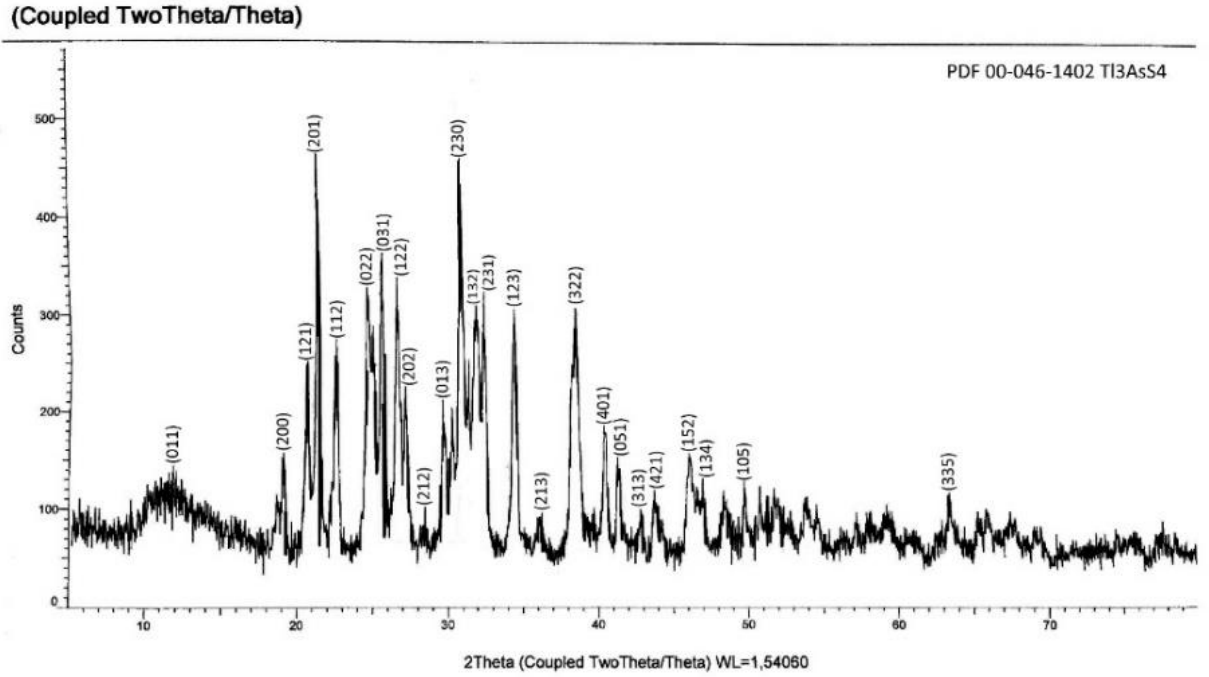


**Şəkil 3.5.2. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin DTA əyrisi**

Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin DTA əyrisi N<sub>2</sub> qazı mühitində çəkilmişdir. Birləşmənin DTA əyrisində 538 K və 692.8 K temperaturlarda termiki effektlər müşahidə edilmişdir. 538 K temperaturda müşahidə olunan zəif termiki effekt tallium(I) tioarsenat birləşməsinin yumşalma və ya polimorf çevrilmə temperaturu hesab etmək olar. 692.8 K temperaturdakı termiki effekt isə onun ərimə temperaturuna uyğundur. Ərimə temperaturunun nisbətən aşağı olmasının səbəbini birləşmənin nanohissəcik halında olması ilə izah etmək olar. Məlumdur ki, eyni maddənin

nanohissəciklərin ərimə temperaturu onun monokristallarının ərimə temperaturundan aşağı olur.

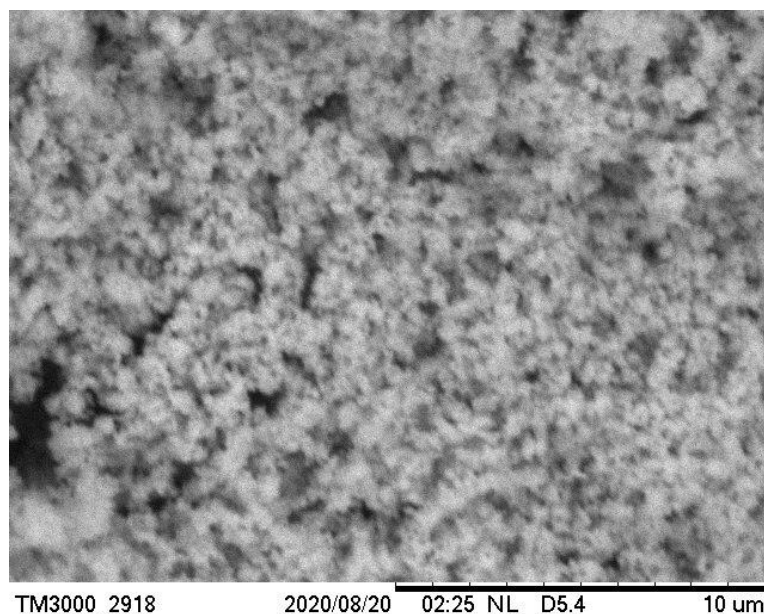
Tallium(I) tioarsenat birləşməsi 493 K temperaturda vakuumda ( $\sim 10^{-2}$  Pa) 2 saat müddətində termiki emal edilmiş və tərkibi RFA (2D PHASER “Bruker”,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $2\theta$ , 20-80 dər.) metodu ilə öyrənilmişdir.



**Şəkil 3.5.3. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin difraktoqramı**

Analizin nəticəsindən məlum olmuşdur ki, çöküntünün tərkibi tallium(I) tioarsenat birləşməsindən ibarətdir və ortorombik quruluşa (Fəza qr.:  $\text{Pnma}$ ; qəf. par.:  $a=0.9268$  nm,  $b=0.9334$  nm,  $c=1.1123$  nm,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) malikdir. Difraktoqramdakı intensivlik maksimumlarının qiyməti PDF 00-046-1402-in qiyməti ilə yaxşı uyğunluq təşkil edir (şəkil 3.5.3).

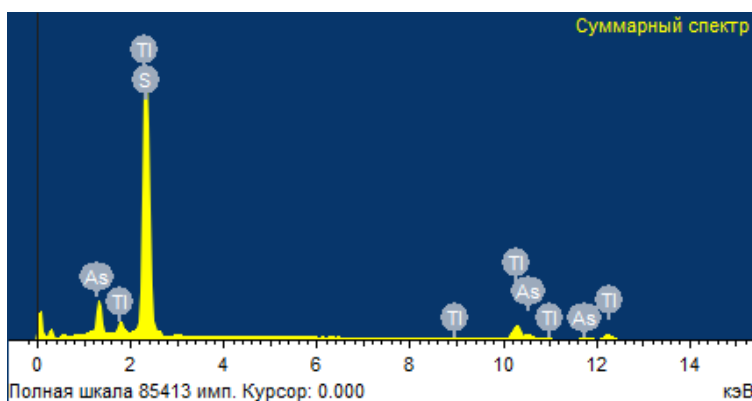
333-343 K-də su mühitində alınmış tallium(I) tioarsenat birləşməsinin morfolojiyası HITACHI TM3000 markalı mikroskopu ilə tədqiq edilmişdir. 10 mikrometr sahədə olan hissəciklərin ölçü və forma effektləri müəyyən edilmişdir. Birləşmənin SEM şəklindən görüldüyü kimi, məhluldan alınmış çöküntü mikro və nanohissəciklərin aqreqatlarından təşkil olunub (şəkil 3.5.4)



**Şəkil 3.5.4. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin SEM şəkli**

2.3.6-da qeyd olunan Oxford Instrument ilə inteqrasiya olunmuş JSM-6610LV SEM cihazı vasitəsilə tallium(I) tioarsenat birləşməsinin stexiometrik tərkibini müəyyənləşdirmək üçün element analizi aparılmış, enerji-dispers spektri və elektron şəkilləri çəkilmişdir (şəkil 3.5.5, 3.5.6).

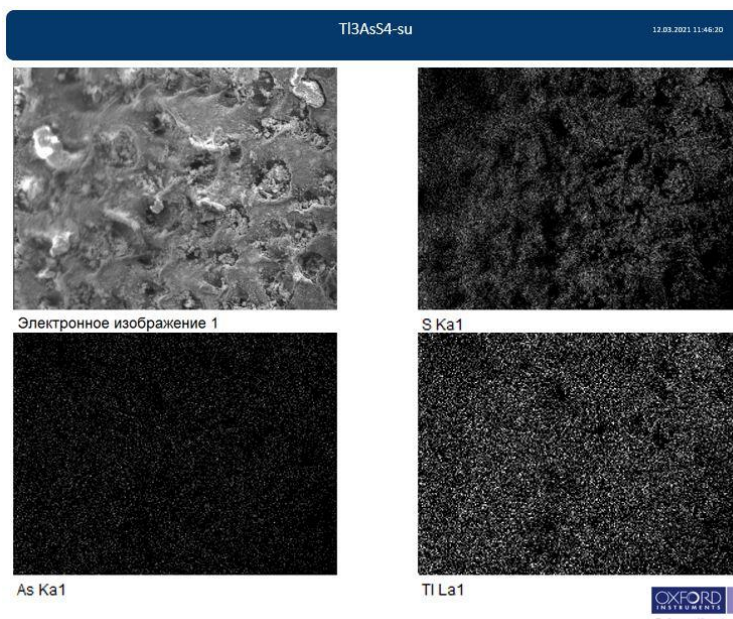
Element	Kütlə%	Atom%
S	15.46	49.48
As	9.29	12.72
Tl	75.25	37.79
Cəm	100.00	



**Şəkil 3.5.5.  $Tl_3AsS_4$  birləşməsinin element tərkibi və enerji-dispers spektri**

Əldə edilmiş nəticələr əsasında birləşmənin tərkibindəki talliumun, arsenin, kükürdün kütlə və atom paylarının müvafiq olaraq 75.25%, 9.29%, 15.46% və 37.79%, 12.72%, 49.48% olduğu müəyyən edilmişdir. Element analiz nəticələrinə əsasən su mühitində alınan birləşmənin sadə formulunun tallium(I) arsenata uyğun gəldiyi təsdiq edilmişdir.





**Şəkil 3.5.6. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin elektron şəkilləri**

Fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə müəyyən edilmişdir ki, tallium(I) tioarsenat birləşməsinin çıxımı mühitin pH-dan asılıdır. Belə ki, pH=2-8 aralığında ilkin komponentlər ( $TlNO_3$  və  $As_2S_5$ ) arasında reaksiya baş verir. pH>8 olduqda isə tio- və oksiduzların qarışığı alınır və çöküntü məhluldan çətin ayrılır. Optimal olaraq pH-ın 4-5 həddi müəyyən edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, pH=7-8 və  $T>373$  K olduqda komponentlərin ( $As_2S_5$  və  $TlNO_3$ ) miqdarından asılı olaraq məhlulda  $(Tl_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$  ( $x=0.1-0.9$ ) tərkibli çöküntülər alınır.  $T<363$  K olduqda isə komponentlərin 4:15 mol nisbətdə götürülmüş miqdarlarından  $Tl_3AsS_4$  birləşməsi alınmışdır.

Arsen(V) sulfidin tallium(I) nitrat ilə qarşılıqlı təsirindən alınmış nümunənin xüsusi çəkisini təyin etmək üçün piknometrik metoddan istifadə olunmuşdur [16, s.467]. Alınmış tallium(I) tioarsenat birləşməsinin xüsusi çəkisi  $5.34$  q/sm<sup>3</sup> olmuşdur.

### **3.6. Arsen(V) sulfid və gümüş nitrat əsasında gümüş tioarsenatın su mühitində alınması şəraitinin araşdırılması**

Gümüş tioarsenat birləşməsini su mühitində alınması şəraitinin araşdırılması üçün ilkin komponent olaraq arsen(V) sulfid və gümüş nitrat birləşmələri

götürülmüşdür. Arsen(V) sulfid 3.2 yarımfəslində göstərilmiş metoda əsasən natriummetaarsenit və tioasetamid əsasında alınmışdır. Təcrübələri aparmaq üçün tərkibində 719 mq gümüş nitrat olan məhlul 350 mq arsen(V) sulfid çöküntüsü üzərinə əlavə edilmişdir. Reaksiya qarışığı 45 – 60 dəqiqə müddətində maqnitli qarışdırıcıda qarışdırılmış, mühitin pH-ı 4-5 həddində saxlanılmışdır. Proses başa çatdıqdan sonra çöküntü süzülüb, distillə suyu və etanol ilə yuyulmuşdur. Homogenləşməsi üçün yuyulmuş çöküntünün üzərinə yenidən ultratəmiz su əlavə etməklə 333-343K temperaturda 48 saat müddətində mikrodalğalı sobaya yerləşdirilmişdir. Homogenləşmə prosesi başa çatdıqdan sonra alınmış çöküntü yenidən süzülüb, əvvəlcə distillə suyu, daha sonra isə etanolla yuyulmuşdur. Təmizlənmiş çöküntü 353 K temperaturda vakuumda qurudulmuşdur.

Ümumiyyətlə, müxtəlif mol nisbətlərində götürülmüş gümüş nitrat və arsen(V) sulfid əsasında çoxlu sayda nümunələr hazırlanmış, fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə alınmış çöküntülərin tərkibləri analiz edilmişdir. Təcrübələrin gedişi nəticəsində məlum olmuşdur ki, ilkin komponentlərin 4:15 nisbətindəki qarışığından yalnız gümüş tioarsenat birləşməsi alınır. Baş verən reaksiya tənliyini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar:



Bir sıra eksperimental tədqiqatların və fiziki-kimyəvi analiz metodlarının iştirakı ilə gümüş tioarsenat birləşməsinin alınması şəraiti öyrənilmişdir. Gümüş tioarsenat birləşməsinin ilkin analizi üçün reaksiya zamanı alınmış çöküntüdən müəyyən miqdar nümunə götürülərək qatı nitrat turşusu məhlulunda həll edilmiş və quruyana kimi buxarlandırılmışdır. Buxarlanma prosesi başa çatdıqdan sonra qalıq distillə suyunda həll edilərək həcmi 100 ml-ə qədər durulaşdırılmışdır. Durulaşdırılmış məhluldan bir neçə nümunə götürülərək üzərlərinə daha sonra ammonium molibdat və hidrazin məhlulu əlavə edilmiş, su hamamında 10 dəqiqə müddətinə qızdırılmışdır. Bu halda məhlullarda arsenomolibdat mavisini əmələ gəlmişdir. Arsenin miqdarı molibdat üsulu ilə kalorimetrik (KФК – 2 – УХЛ 4.2) metodla təyin edilmişdir [33, s.53; 62, s.2107].

Eyni zamanda, proses başa çatdıqdan sonra süzüntüdəki arsenin miqdarı eyni metodla təyin olunmuşdur. Kimyəvi analiz metodları (kalorimetrik və qravimetrik) [33, s.53; 42, s.248; 62, s.2107] ilə təyin olunmuşdur ki, uyğun miqdarda ilkin komponentlərin qarşılıqlı təsiri zamanı alınan çöküntünün və məhlula keçən arsenin miqdarı gümüş tioarsenatın stexiometrik tərkibinə uyğun olmuşdur. Cədvəl 3.6.1-də 7 təcrübənin nəticələri göstərilmişdir.

**Cədvəl 3.6.1**

**Reaksiyalar zamanı alınan gümüş tioarsenat nümunəsinin və məhlula keçən arsenin miqdarı**

As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , q	AgNO <sub>3</sub> , q	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub> nümunəsi, q		Məhlula keçən arsenin miqdarı, q	
		Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri
0.3500	0.7197	0.7306	0.7437	0.0620	0.0635
0.4761	0.9790	0.9231	1.0117	0.0851	0.0863
0.3873	0.7964	0.8142	0.8230	0.0683	0.0702
0.2487	0.5114	0.5163	0.5284	0.0436	0.0451
0.3069	0.6311	0.6394	0.6521	0.0534	0.0556
0.2658	0.5466	0.5429	0.5648	0.0457	0.0482
0.3347	0.6882	0.6987	0.7112	0.0582	0.0607

Su mühitində alınmış gümüş tioarsenat nümunəsinin tərkibindəki gümüş, arsen və kükürdün miqdarlarını müəyyənləşdirmək üçün müvafiq olaraq 2.2.5-də, 2.2.4-də, 2.2.10-da qeyd olunan fayans, molibdat mavisi və barium nitratla titrləmə metodlarından istifadə edilmiş və nəticələr aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir (cədvəl 3.6.2).

**Gümüş tioarsenat birləşməsinin kimyəvi analizi**

Nümunənin miqdarı, q	Elementlərin miqdarı, q					
	Ag		As		S	
	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi
0.526	0.323	0.320	0.075	0.070	0.128	0.121

Sintez edilmiş nümunənin tərkibinin kimyəvi analiz nəticələrinə əsasən birləşmənin  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  formuluna uyğun gəlidiyi təyin edilmişdir.

Gümüş tioarsenat birləşməsinin əmələgəlmə entalpiyasının, entropiasının və Gibbs enerjisinin yuxarı və aşağı sərhədlərini ədəbiyyatda qeyd edilən metodla müəyyən etməklə sintez edilən nümunənin termodinamik qiymətləri və aparılan reaksiyanın yekun tənliyinə əsasən reaksiyanın termodinamik parametrləri müəyyən edilmişdir [7, s.123; 8, s.206; 10, s.229; 66, s.819; 109, s.922; 123, s.9].

**Gümüş tioarsenat birləşməsinin standart inteqral termodinamik funksiyaları**

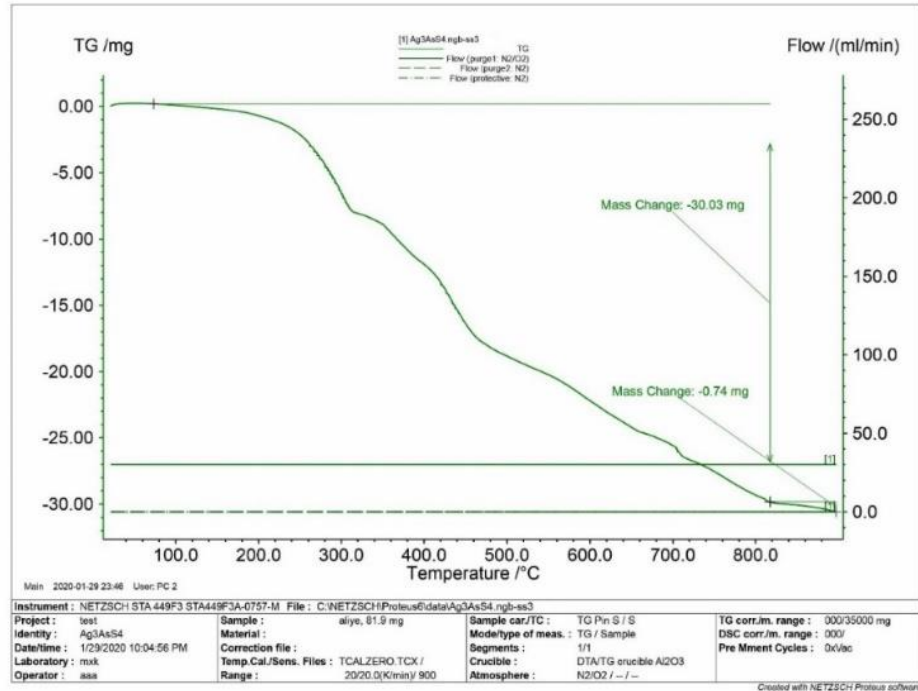
$\Delta G_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
kJ/mol		C/(mol·K)
- 116.35	- 104.34	332.36

**Reaksiyanın yekun (3.6.3) tənliyinin standart termodinamik funksiyaları**

$\Delta G_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
kJ/mol		C/(mol·K)
- 2139.89	- 954.15	3979.59

Hesablanmış standart integral termodinamik funksiyaların qiymətləri, təcrübə nəticəsində alınmış çöküntünün miqdarı və reaksiya zamanı məhlulda pH-ın azalması 3.6.2 reaksiyasının gümüş tioarsenat birləşməsinin alınması istiqamətində getməsinin mümkünlüyünü göstərmişdir.

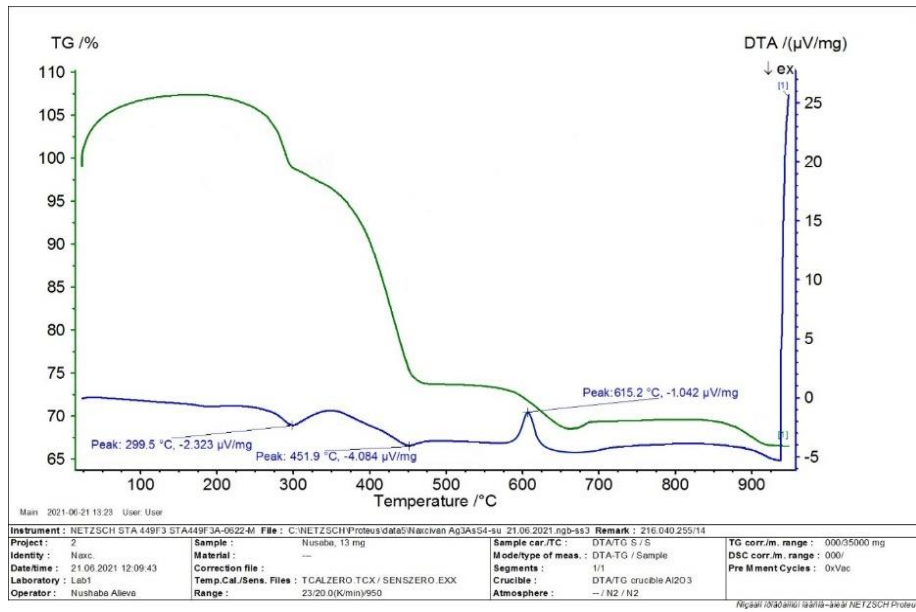
Su mühitində alınmış gümüş tioarsenat birləşməsinin stexiometrik tərkibi TQ (NETZSCH STA 449F3) analizlə müəyyən edilmişdir (şəkil 3.6.1).



**Şəkil 3.6.1. Gümüş tioarsenat birləşməsinin TQ analiz ayrısı**

Termoqramdan görüldüyü kimi, 81.9 mq nümunəni 1173 K temperatúra kimi qızdırılmışdır. Nəzəri olaraq nümunədə 19.89 mq kükürd və 11.65 mq arsen olduğu məlumdur. Analiz zamanı baş verən kütlə itkiləri 553 K temperaturda 5.6 mq, 733 K temperaturda 19.4 mq, 1073 K temperaturda 30.03 mq və 1168 K temperaturda 30.77 mq olmuşdur. Bu itkilər nümunədə olan kükürd və arsenin oksidləşərək sublimasiya etməsi hesabına meydana çıxmışdır. Soyumadan sonra qalan qalığın kütləsi 51.13 mq olmuşdur ki, bu da gümüşün payına düşür. Alınan bu nəticələrə əsasən birləşmənin sadə formulunun  $Ag_3AsS_4$  olduğu təsdiqlənmişdir.

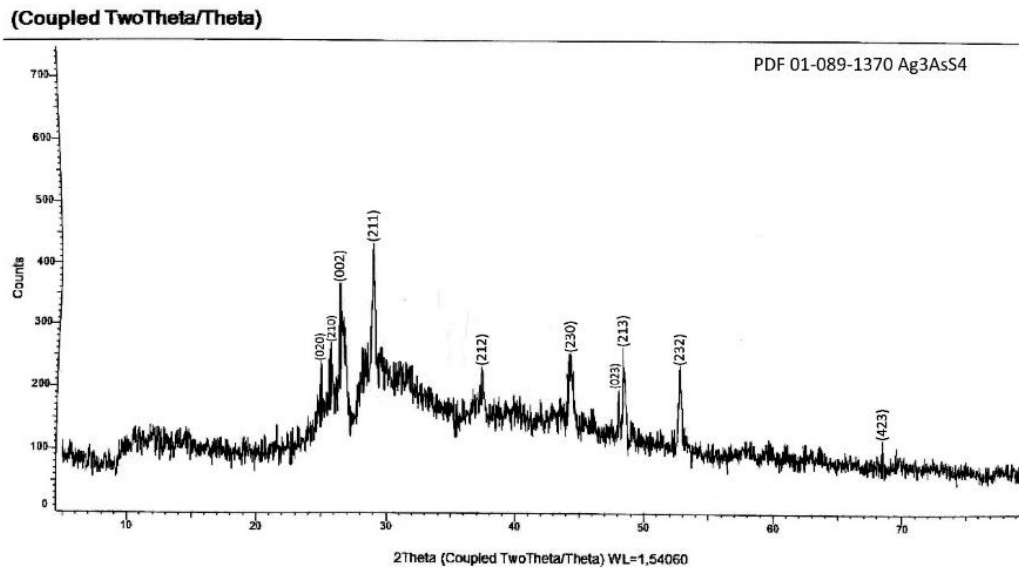
Gümüş tioarsenat nümunəsinin 2.3.3-də verilmiş DTA cihazında analizi aparılmış və nəticələri şəkil 3.6.2-də verilmişdir.



**Şəkil 3.6.2. Gümüş tioarsenat birləşməsinin DTA ayrısı**

DTA üçün sintez edilmiş nümunədən müəyyən miqdar götürülərək 1223 K temperaturlara kimi qızdırılmışdır. DTA (NETZSCH STA 449F3) termoqramında 572.5 K, 724.9 K temperaturlarda ekzotermik və 888.2 K temperaturda isə endotermik effektlər müşahidə edilmişdir. DTA nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, gümüş tioarsenat birləşməsinin ərimə temperaturu 888.2 K -ə uyğun gəlir.

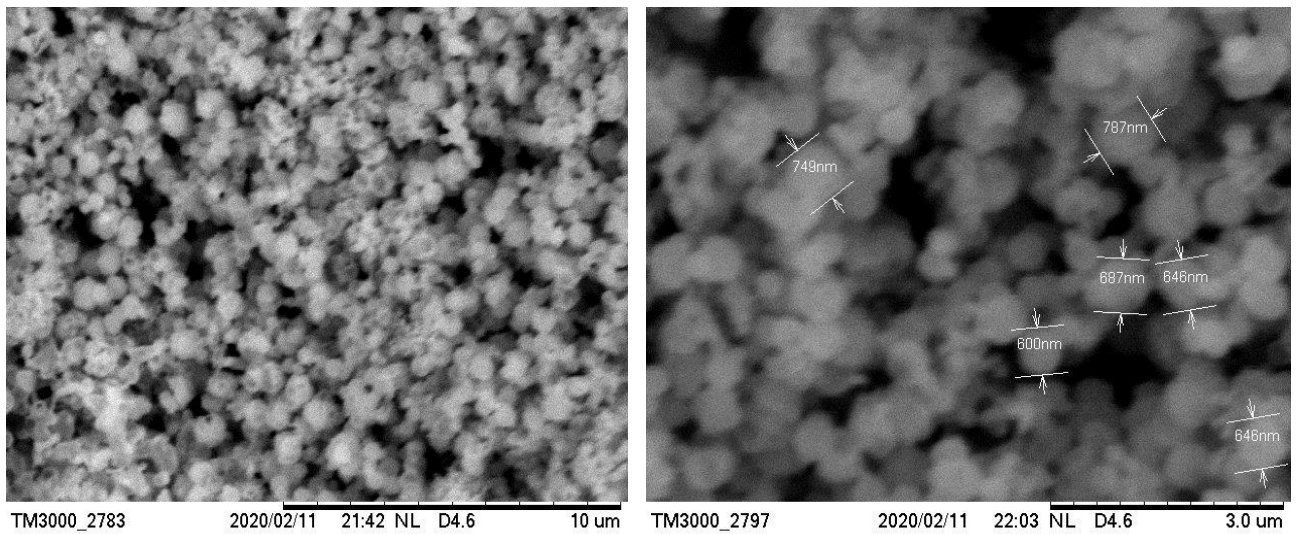
Su mühitində alınmış gümüş tioarsenat nümunəsinin rentgenfaza analizi 2D PHASER “Bruker” toz difraktometrində aparılmışdır (şəkil 3.6.3).



**Şəkil 3.6.3. Gümüş tioarsenat birləşməsinin difraktoqramı**

2.3.1-də qeyd olunmuş RFA metoduna əsasən aparılmış analiz nəticələrindən məlum olmuşdur ki, nümunənin əsas tərkib hissəsi (89.5%) gümüş tioarsenat birləşməsindən ibarətdir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu birləşmələr məhlulda alındığından əsasən amorf halda olurlar. Difraktoqramdakı intensivlik maksimumlarının qiyməti PDF 01-089-1370-in qiyməti ilə yaxşı uyğunluq təşkil edir.

343 K temperaturda və su mühitində alınmış gümüş tioarsenat birləşməsinin mikromorfologiyası HITACHI TM 3000 markalı skanedici elektron mikroskopda öyrənilmişdir (şəkil 3.6.4).

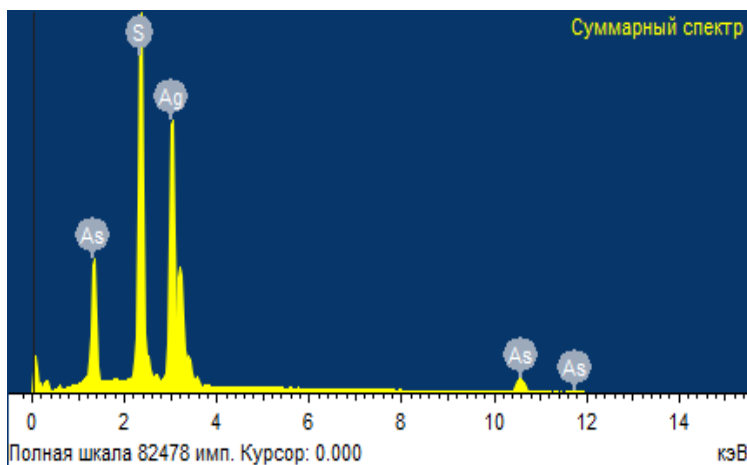


**Şəkil 3.6.4. Gümüş tioarsenat birləşməsinin SEM şəkli**

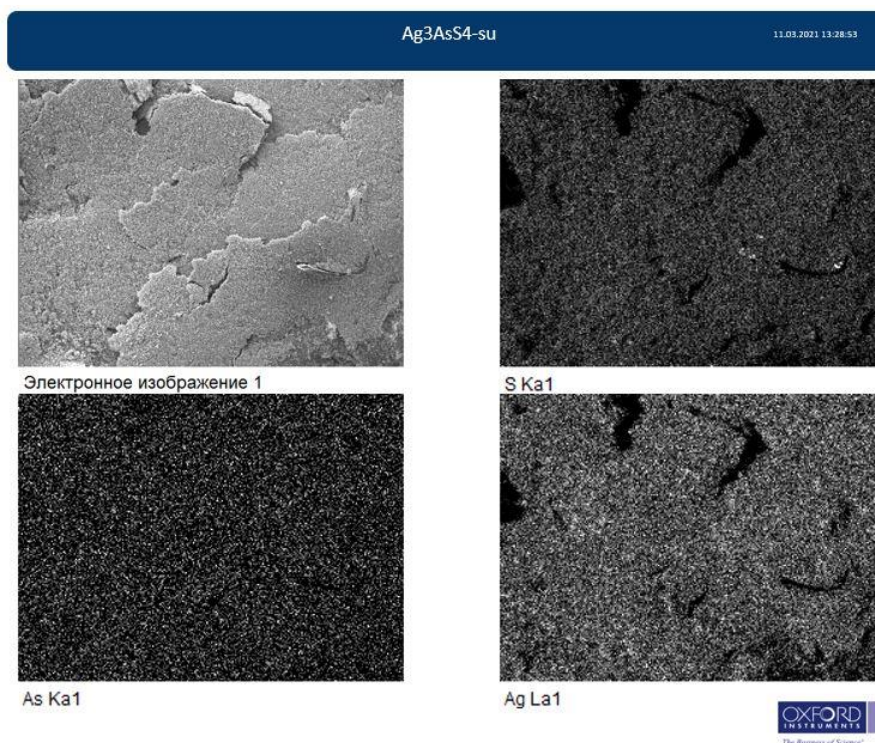
Skanedici elektron mikroskopda aparılan analizindən məlum olmuşdur ki, gümüş tioarsenat birləşməsində hissəciklərin ölçüləri 500-800 nm aralığında dəyişir. Şəkil 3.6.4-dən görüldüyü kimi, kürə formalı hissəciklər arasında güclü adgeziya vardır. 10 µm sahədə olan hissəciklər arasında digər faza hissəcikləri müşahidə olunmur.

Sintez edilmiş gümüş tioarsenat nümunəsinin tərkibində hansı elementlərin və miqdarlarının nə qədər olduğunu müəyyənləşdirmək üçün 2.3.6-da verilmiş metoda əsasən element analizi aparılmış, enerji-dispers spektri və elektron şəkilləri çəkilmişdir (JSM-6610LV SEM – Oxford Instrument) (şəkil 3.6.5, 3.6.6).

Element	Kütlə%	Atom%
S	23.83	48.93
As	15.69	15.16
Ag	60.48	35.91
Cəm	100.00	



**Şəkil 3.6.5.  $Ag_3AsS_4$  birləşməsinin element tərkibi və enerji-dispers spektri**



**Şəkil 3.6.6. Gümüş tioarsenat birləşməsinin elektron şəkilləri**

Element analizinin nəticələrinə əsasən, tiobirləşmənin tərkibindəki gümüş, arsen, kükürdün kütlə və atom paylarının müvafiq olaraq 60.48%, 15.69%, 23.83% və 35.91%, 15.16%, 48.93% olduğu müəyyən edilmişdir. Gümüş, arsen və kükürdün kütlə və atom qiymətlərinə əsasən su mühitində alınan birləşmənin sadə formulunun  $Ag_3AsS_4$  uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir.

Nümunənin xüsusi çəkisinin təyin etmək üçün piknometrik metoddan istifadə olunmuşdur [16, s.467]. Alınmış tiobirləşmənin xüsusi çəkisi  $3.96 \text{ q/sm}^3$  olmuşdur.



### 3.7. Turşu və qələvi məhlullarında arsen(V) sulfidin Cu, Tl, Ag, Pb duzları ilə əmələ gətirdiyi tiobirləşmələrin həllolma şəraitinin araşdırılması

İşin bu hissəsində 1 M qatılıqlı turşu və qələvi məhlullarında gümüş tioarsenat, mis(I) tioarsenat, tallium(I) tioarsenat və qurğuşun(II) tioarsenit birləşmələrinin həllolması öyrənilmişdir. Təcrübələri aparmaq üçün alınmış gümüş, mis(I), tallium(I) tioarsenatlardan və qurğuşun(II) tioarsenitdən müəyyən miqdar götürülərək üzərlərinə həlledici məhlullar (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, KOH, NH<sub>4</sub>OH) əlavə olunmuşdur. Bu zaman nümunələrin həllolması məhlula keçən arseni təyin etməklə müəyyən edilmişdir. Məhlulda arsenin miqdarı molibdat mavisi metodu ilə kalorimetrik təyin olunmuşdur [33, s.53; 62, s.2107]. Məhlula keçən mis yodametrik, tallium bromatometrik, gümüş fayans və qurğuşun dixromatometrik metodlarından istifadə etməklə təyin edilmişdir [28, s.60; 93; 128; 77]. Metodika üzrə təcrübələr aşağıdakı qaydada aparılmışdır. Sintez edilmiş tiobirləşmələrin müəyyən miqdarlarının üzərinə ayrı-ayrılıqda turşu (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) və qələvi (KOH, NH<sub>4</sub>OH) məhlulları əlavə edilərək otaq temperaturunda saxlanmış və nəticələr cədvəl 3.7.1-də verilmişdir.

**Cədvəl 3.7.1**

**Tioarsenat birləşmələrinin həll olmasının həlledicinin qatılığından asılılığı**  
**Nümunənin kütləsi-100.0 mq, həlledicinin həcmi-25 ml, T=298 K, t=1saat**

№	Həlledicilər	Həlledicilərdə həll olan maddənin miqdarı, mq-la			
		1.0 M			
		Gümüş tioarsenat	Tallium(I) tioarsenat	Mis(I) tioarsenat	Qurğuşun(II) tioarsenit
1	Xlorid turşusu	11.03	13.51	14.25	10.04
2	Sulfat turşusu	9.41	10.93	12.14	11.28
3	Nitrat turşusu	35.81	39.13	32.23	31.57
4	Kalium hidroksid	91.53	90.69	92.78	93.59
5	Ammonium hidroksid	70.38	65.23	67.78	71.64

Gümüş tioarsenat, mis(I) tioarsenat, tallium(I) tioarsenat və qurğuşun(II) tioarsenit birləşmələrinin 1 M qatılıqlı müxtəlif turşu və qələvilərdə həllolmasının müddətdən asılılığı aşağıdakı 3.7.2 və 3.7.3 sayılı cədvəllərdə verilmişdir.

**Cədvəl 3.7.2**

**Gümüş tioarsenatın və tallium(I) tioarsenatın 1 M qatılıqlı turşu və qələvi məhlullarında həll olmasının zamandan asılılığı  
nümunənin kütləsi-100.0 mq, həlledicinin həcmi-25 ml, T=298 K**

№	Həlledicilər	Həll olan maddənin miqdarı, mq-la					
		Gümüş tioarsenat			Tallium(I) tioarsenat		
		5 saat	8 saat	24 saat	5 saat	8 saat	24 saat
1	HCl	11.32	11.55	11.98	13.88	13.95	14.02
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.57	9.71	10.03	11.06	11.29	11.93
3	HNO <sub>3</sub>	37.81	41.29	47.81	40.13	45.94	49.37
4	KOH	92.37	95.18	98.46	93.61	96.85	99.64
5	NH <sub>4</sub> OH	72.42	80.12	97.92	70.23	81.57	98.71

**Cədvəl 3.7.3**

**Mis(I) tioarsenatın və qurğuşun(II) tioarsenitin 1 M qatılıqlı turşu və qələvi məhlullarında həll olmasının müddətdən asılılığı  
nümunənin kütləsi-100,0 mq, həlledicinin həcmi-25ml, T=298K**

№	Həlledicilər	Həll olan maddənin miqdarı, mq-la					
		Mis(I) tioarsenat			Qurğuşun(II) tioarsenit		
		5 saat	8 saat	24 saat	5 saat	8 saat	24 saat
1	HCl	14.29	14.75	14.90	10.57	10.71	10.98
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.26	12.38	12.53	11.36	11.47	11.81
3	HNO <sub>3</sub>	36.42	39.81	46.64	33.69	47.13	51.75
4	KOH	94.12	96.98	99.86	94.78	97.37	99.96
5	NH <sub>4</sub> OH	70.54	79.48	98.84	73.83	86.05	98.41

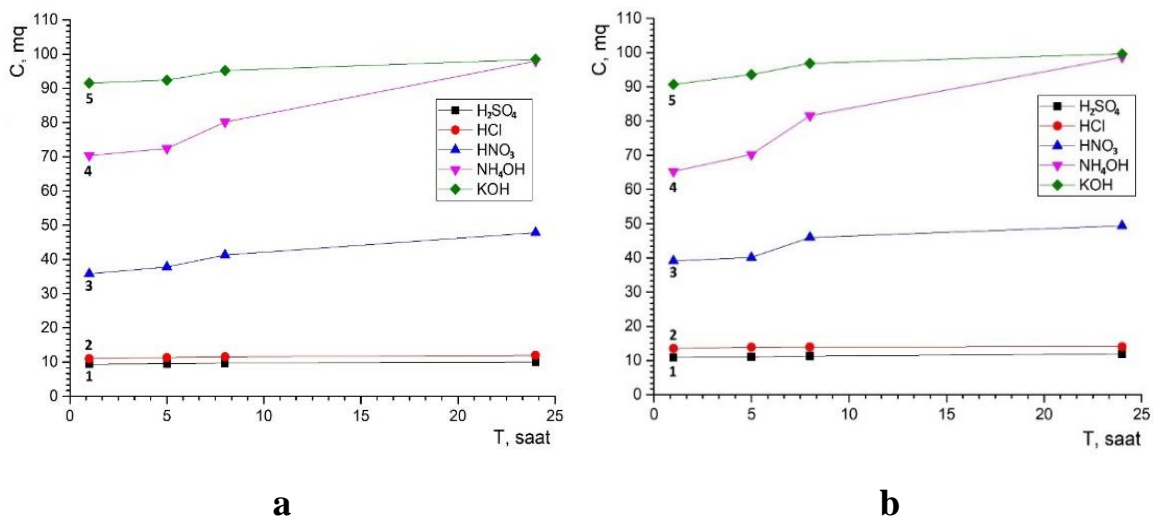
Təcrübələr nəticəsində məlum olmuşdur ki, 1 M xlorid və sulfat turşusunda müddətdən asılı olmayaraq həll olan tiobirləşmələrin miqdarı sabit qalmışdır. Bununla yanaşı 1 M qatılıqlı nitrat turşusu, kalium hidroksid və ammonium hidroksid məhluluda 1, 5, 8 və 24 saat müddətində aparılmış təcrübələrdə nümunələrin həllolması artmışdır.

Eyni zamanda tioarsenatlara qatı kalium hidroksid və ammonium hidroksid məhlulları ilə təsir etdikdə maddələrin parçalandığını qeyd etmək lazımdır. Parçalanma zamanı alınan arsen(V) sulfid, kalium hidroksidlə reaksiyaya girərək  $K_3AsO_2S_2$  və  $K_2S$  əmələ gətirir. Buna əsaslanaraq reaksiyaların aşağıdakı tənliklər üzrə getdiyini yazmaq olar:

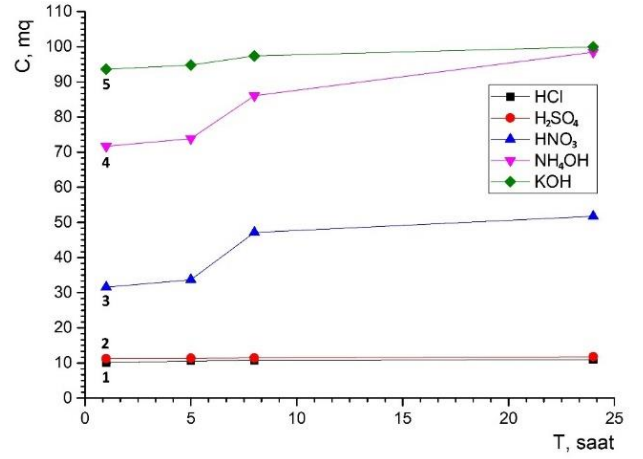
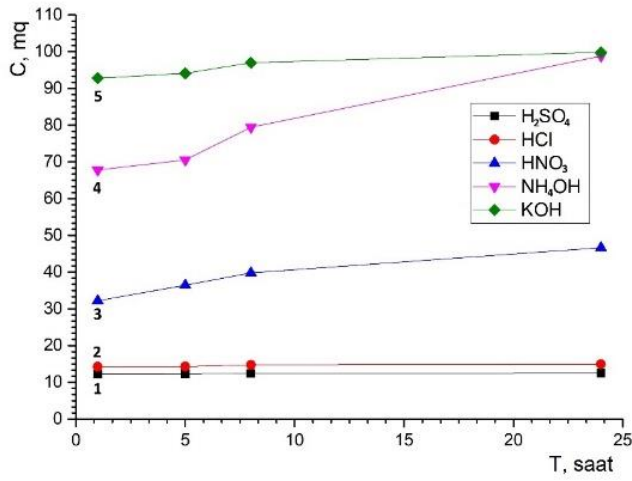


Sintez edilən tiobirləşmələrin üzərinə qatı nitrat turşusu əlavə etdikdə də tiobirləşmələrin parçalandığı müşahidə olunmuşdur.

Alınmış tiobirləşmələrin 1 M qatılıqlı turşu və qələvi məhlullarında həll olmasının vaxtdan asılılığı aşağıdakı qrafiklərdə (şəkil 3.7.1, 3.7.2) verilmişdir.



Şəkil 3.7.1. a- $Ag_3AsS_4$ , b-  $Tl_3AsS_4$  birləşmələrinin 1 M qatılıqlı  $H_2SO_4$ (1),  $HCl$ (2),  $HNO_3$ (3),  $NH_4OH$ (4) və  $KOH$ (5)-da həll olmasının müddətdən asılılığı



a

b

**Şəkil 3.7.2. a-Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>, b-Pb<sub>3</sub>As<sub>4</sub>S<sub>9</sub> birləşmələrinin 1 M qatılıqlı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1), HCl(2), HNO<sub>3</sub>(3), NH<sub>4</sub>OH(4) və KOH(5)-da həll olmasının müddətdən asılılığı**

Birləşmələrin həllolmasının vaxtdan asılılıq qrafiklərindən aydın görünür ki, 1 M nitrat turşusu, kalium hidrokسيد və ammonium hidrokسيد məhlullarında tiobirləşmələrin həllolması zaman keçdikcə artmasına baxmayaraq, xlorid və sulfat turşusu məhlullarında tiobirləşmələrin həll olması sabit olub düz xətt üzrə getmişdir.

## IV FƏSİL. ARSEN(V) SULFİDLƏ Cu(II), Pb(II) DUZLARININ SU MÜHİTİNDƏ QARŞILIQLI TƏSİRİNDƏN ALINAN TİOBİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZ ŞƏRAİTİNİN ARAŞDIRILMASI

### 4.1. Arsen(V) sulfid və mis(II) xloridin su mühitində qarşılıqlı təsir şəraitinin araşdırılması

Su mühitində arsen(V) sulfid və mis(II) xloridin qarşılıqlı təsirindən nəzərdə tutulan mis(II) tioarsenat birləşməsinin alınması şəraitinin tədqiqi üçün ilkin komponent olaraq arsen(V) sulfid birləşməsi 3.1 yarımfəslində göstərilmiş metod əsasında alınmışdır. Mis(II) tioarsenatın aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə alınması nəzərdə tutulmuşdur:



Reaksiya üzrə götürülmüş arsen(V) sulfidin və mis(II) xloridin miqdarı aşağıda verilmiş cədvəldəki kimi olmuşdur (cədvəl 4.1.1):

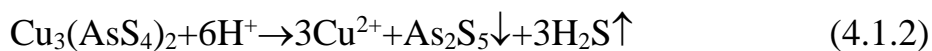
**Cədvəl 4.1.1**

#### İlkin komponentlərin miqdarı

As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , mq	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O mq
106.8	110.45

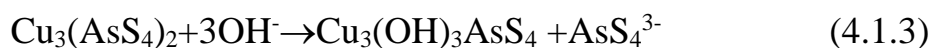
Reaksiya qarışığı 180 dəqiqə müddətində maqnitli qarışdırıcıda qarışdırılmış, mühitin pH-ı 4-5 həddində saxlanılmışdır. Proses başa çatdıqdan sonra çöküntü filtirdən süzülmüş, distillə suyu və etanol ilə yuyulmuşdur. Alınan nümunənin homogenləşməsi üçün üzərinə yenidən ultratəmiz su əlavə etməklə 333-343K temperaturda 48 saat müddətində sobada saxlanılmışdır. Proses başa çatdıqdan sonra alınmış çöküntü yenidən süzülmüş, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə etanolla yuyulmuş və 353 K temperaturda vakuumda qurudulmuşdur.

Hidrogen ionlarının qatılığından asılı olaraq müxtəlif tərkibli çöküntü əmələ gələ bilər. Ona görə də birləşmənin tam çökməsinə mühitin pH-nın təsiri öyrənilmişdir. Reaksiya tənliyindən görüldüyü kimi, prosesin gedişində məhlulda xlorid və arsenat turşuları əmələ gəlir. Buna görə də mis(II) xloridin əlavə edilməsindən sonra mühitin pH-ı 2-3 həddində olur. Mühitin pH-nı artırmaq üçün 0.1 M ammonium hidrokسيد məhlulundan istifadə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, tiobirləşmənin əmələ gəlməsi pH-ın 2-5 aralığında müşahidə olunur.  $\text{pH} < 2$  və  $\text{pH} > 7$  olduqda birləşmənin parçalanması baş verir. Məhlulda  $\text{H}^+$  ionlarının qatılığı normalıq həddində olduqda birləşmələr aşağıdakı reaksiya tənlikləri üzrə parçalanır:



Parçalanma prosesi zamanı alınan reaksiya məhsulları həcmi, qravimetrik metodları ilə təyin edilmişdir [28, s.58; 42, s.248]. Hidrogen sulfidin dəmir(III) xloridlə reduksiyasından əmələ gələn sərbəst kükürd qravimetrik üsulla təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur artdıqda ( $T > 323 \text{ K}$ ) parçalanma prosesi sürətlənir.

$\text{pH} > 7$  olduqda isə məhlulda  $\text{OH}^-$  ionlarının qatılığı artır. Bununla əlaqədar olaraq məhlulda oksitioduzlar əmələ gəlir və məhluldan çətin ayrılır:



Aparılan araşdırmalardan reaksiya tənliyi üzrə nəzərdə tutulan birləşmənin alınmasının optimal şəraiti - pH-ın 2-5, temperaturun 323-353 K və vaxtın 150-180 dəqiqə olduğu müəyyən edilmişdir. Arsen(V) sulfidin suda həllolmasının 0.0014 q/l olduğunu nəzərə alsaq, demək olar ki, süzüntüyə arsen keçməməlidir. Lakin reaksiyanın gedişi zamanı süzüntüyə kifayət qədər arsen keçmişdir. Kimyəvi analiz nəticələrindən məlum olmuşdur ki, belə şəraitdə aparılmış reaksiyada arsenin 3/8 hissəsi süzüntüyə keçir [33, s.53]. Bu da götürülən arsenin, alınan birləşmələrin miqdarlarının və süzüntüyə keçən arsenin miqdarının bir-birinə uyğun gəlməsi prosesin mis(II) tioarsenatın alınması istiqamətində baş verdiyini göstərir.

Nəzərdə tutulan mis(II) tioarsenat birləşməsinin əmələ gəlməsinə hidrogen ionlarının qatılığının təsiri öyrənilmiş və nəticələr cədvəl 4.1.2-də verilmişdir.

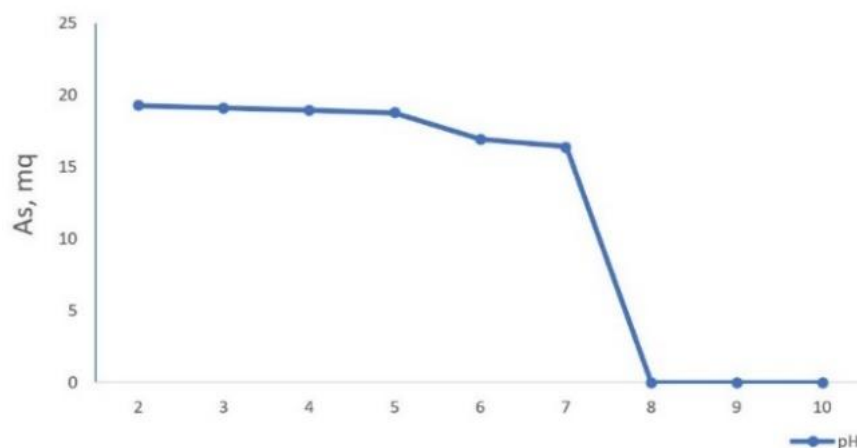
**Cədvəl 4.1.2**

**Nümunənin əmələ gəlməsinin hidrogen ionlarının qatılığında asılılığı**

**Tem-r: 323K, Vaxt- 180 dəq.**

Götürülmüş As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> -in miqdarı, mq	Məhlulun pH-ı	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O -in miqdarı, mq	Alınmış çöküntünün miqdarı		Məhlula keçən arsenin miqdarı, mq	
			nəz.	təc.	nəz.	təc.
106.80	10	110.45	128.76	-	19.37	-
-	9	-	-	-	-	-
-	8	-	-	-	-	-
-	7	-	-	110.74	-	16.41
-	6	-	-	115.36	-	16.93
-	5	-	-	126.47	-	18.74
-	4	-	-	127.89	-	18.97
-	3	-	-	128.06	-	19.12
-	2	-	-	128.55	-	19.25

Cədvəl 4.1.2 və şəkil 4.1.1-dən görüldüyü kimi, məhlulun hidrogen ionlarının qatılığı artırdıqda məhlulda olan misin miqdarı azalır. Misin tam sərf olunması pH=2-4 qiymətində başa çatır. Bu zaman qismən nəzəri miqdara uyğun arsen məhlula keçmiş olur. Məhlula keçən arsenin miqdarının mühitin pH-dan asılılıq qrafiki qurulmuşdur (şəkil 4.1.1). Qrafikdən görüldüyü kimi, pH=2-5 aralığında məhlula keçən arsenin miqdarı nisbətən dəyişməz qalır. Buna görə də belə qənaətə gəlmək olar ki, pH-ın 2-5 aralığında aparılmış təcrübələr 4.1.1 reaksiyası üzrə nəzərdə tutulan mis(II) tioarsenat birləşməsinin alınması istiqamətində getmişdir.



**Şəkil 4.1.1. Məhlulə keçən arsenin miqdarının mühitin pH-dan asılılıq qrafiki**

Mis(II) tioarsenat birləşməsinin termodinamik parametrləri haqqında ədəbiyyatda məlumat yoxdur. [7, s.123; 8, s.206] işlərində istifadə edilmiş üsullarla alınma şəraiti araşdırılan mis(II) tioarsenat birləşməsinin əmələgəlmə entalpiyasının, entropiasının və Gibbs enerjisinin qiymətlərini müəyyən etməklə aparılan reaksiyanın yekun tənliyinə (4.1.5) əsasən reaksiyanın termodinamik parametrləri müəyyən edilmişdir (cədvəl 4.1.3, 4.1.4) [10, s.229; 66, s.819; 109, s.922; 123, s.9].



**Cədvəl 4.1.3**

**$\text{Cu}_3(\text{AsS}_4)_2$  birləşməsinin standart inteqral termodinamik funksiyaları**

Maddə	$\Delta G_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
	kC/mol		C/(mol·K)
$\text{Cu}_3(\text{AsS}_4)_2$	- 260.90	- 254.95	449.44

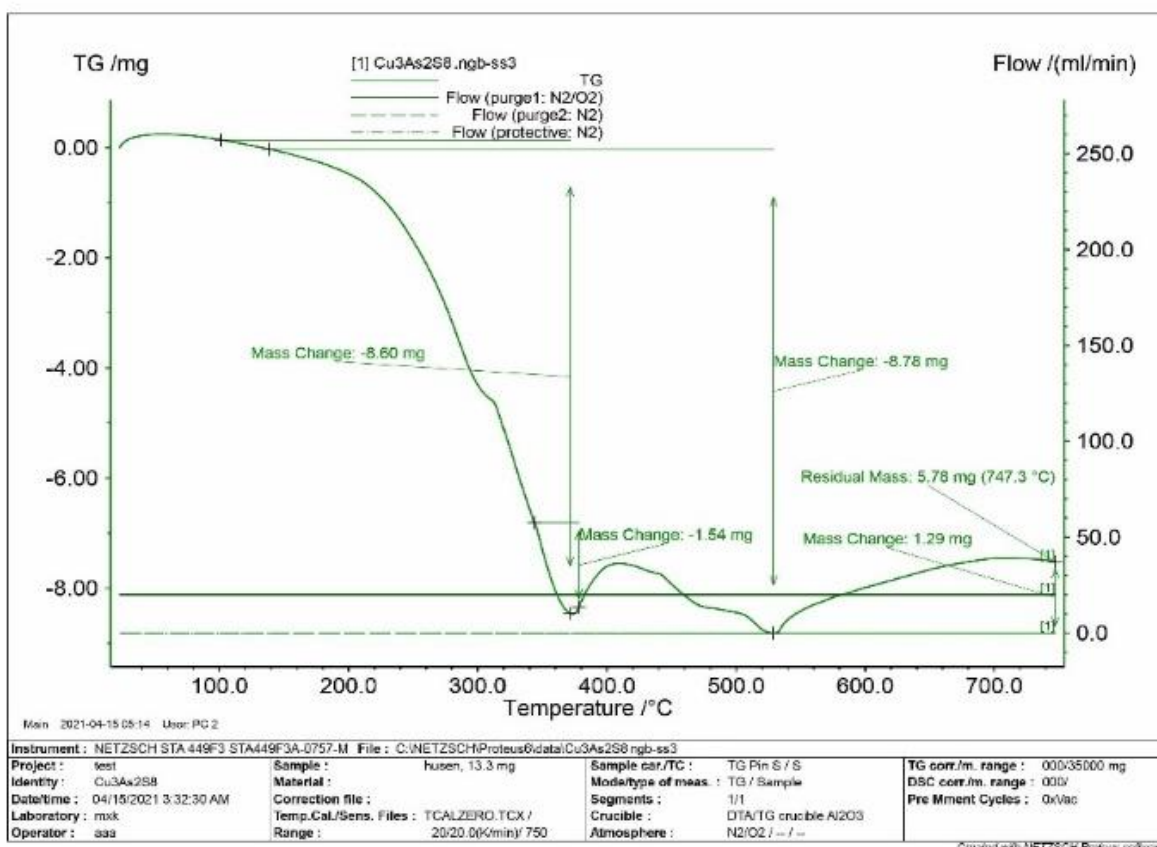
**Cədvəl 4.1.4**

**Reaksiyanın yekun (4.1.5) tənliyinin standart termodinamik funksiyaları**

$\Delta G_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
kC/mol		C/(mol·K)
303.54	56.2	-830



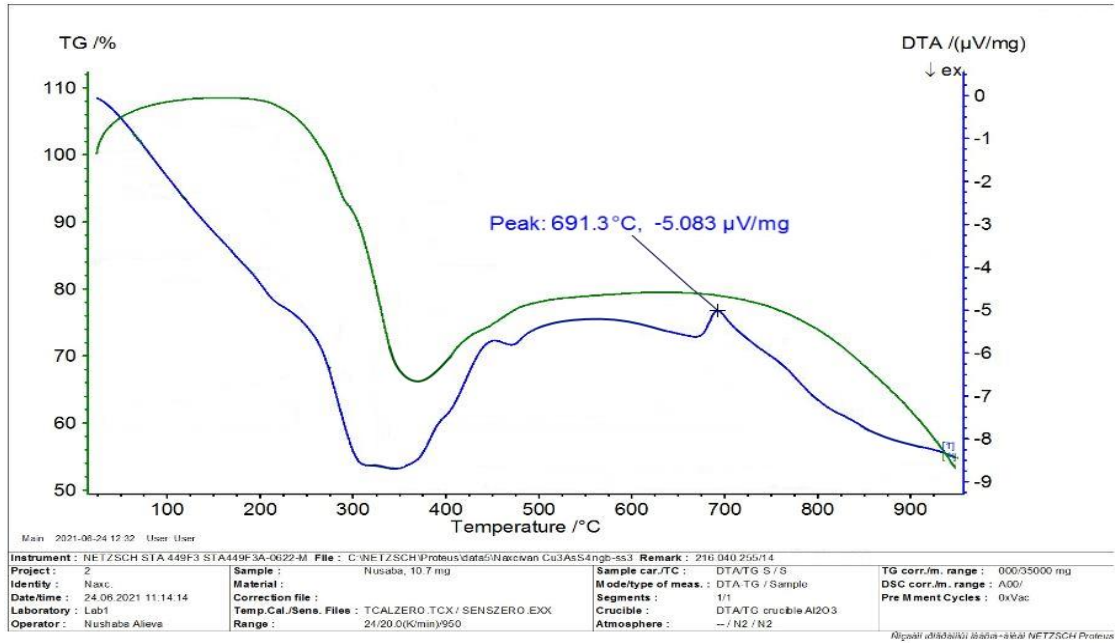
Su mühitində sintez edilmiş tiobirləşmənin stexiometrik tərkibini dəqiqləşdirmək üçün derivatoqrafda TQ analizi aparılmışdır (şəkil 4.1.2).



**Şəkil 4.1.2. Alınmış tiobirləşmənin TQ analiz əyrisi**

Termoqramdan görüldüyü kimi, 13.3 mq nümunə 1023 K temperatürə kimi qızdırılmışdır. Nəzəri olaraq nümunədə 5.69 mq kükürd və 3.33 mq arsen olduğu məlumdur. Analiz zamanı baş verən kütlə itkiləri 573 K temperatürdə 5.0 mq, 798 K temperatürdə 3.78 mq və həmin temperatürdə ümumi itgi 8.78 mq olmuşdur. Bu kükürd və arsenin payına düşür. 1023 K temperatürdə 5.78 mq qalıq isə mis(II) oksidin miqdarına uyğun gəlir. Bu itkilər nümunədə olan kükürd və arsenin oksidləşərək sublimasiya etməsi hesabına meydana çıxmışdır. TQ analiz nəticələrinə əsasən birləşmənin sadə formulunun  $Cu_3(AsS_4)_2$  uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir.

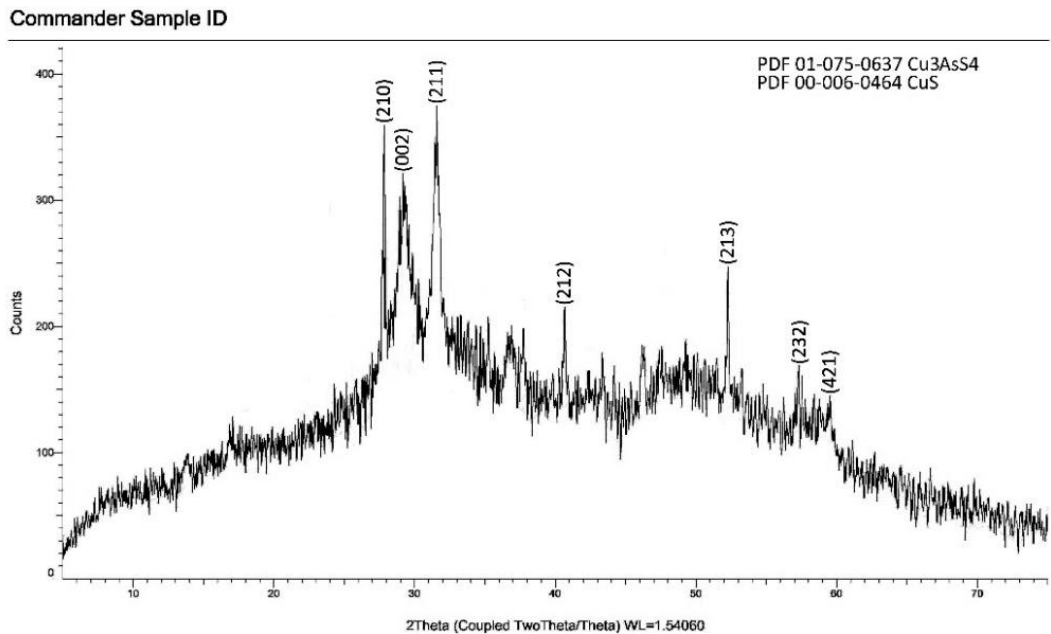
Nümunənin differensial termiki analizi NETZSCH STA 449F3 markalı termoanaliz cihazında aparılmış və analizin qrafiki şəkil 4.1.3-də göstərilmişdir.



**Şəkil 4.1.3. Sintez edilmiş nümunənin DTA əyrisi**

4.1.3 şəklindəki DTA əyrisindən aydın olaraq görünür ki, su mühitində alınmış nümunə 573-623 K temperatur aralığında polimorf çevrilməyə məruz qalır və 964.3 K temperaturda əriyir. TQ analizinin əksinə olaraq sintez edilən tiobirləşmənin ərimə temperaturu mis(I) tioarsenat birləşməsinin ərimə temperaturuna uyğun gəlmişdir.

Su mühitində alınmış nümunənin tərkibi 2.3.1-də verilmiş RFA üsulu ilə araşdırılmış və nəticəsi şəkil 4.1.4-də verilmişdir.



**Şəkil 4.1.4. Mis(I) tioarsenat birləşməsinin difraktoqramı**

Alınmış nümunə 2 saat müddətində 528 K temperaturda vakuumda ( $\sim 10^{-2}$  Pa) termiki emal edilmiş və onun tərkibi RFA (2D PHASER “Bruker”,  $\text{CuK}_{\alpha}$ ,  $2\theta$ , 20-80 dər.) metodu ilə yoxlanılmışdır. Məlum olmuşdur ki, nümunənin tərkibi mis(I) tioarsenat birləşməsindən ibarətdir. Difraktoqramdakı intensivlik maksimumlarının qiymətləri ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  – PDF 01-075-0637,  $\text{CuS}$  – PDF 00-006-0464) standartlarla yaxşı uyğunluq təşkil etmişdir. Beləliklə, RFA nəticələrinə əsasən su mühitində arsen(V) sulfidin mis(II) xloridlə qarşılıqlı təsirindən mis(I) tioarsenat əmələ gəlmişdir.

4.1.1 reaksiyası üzrə alınması nəzərdə tutulan  $\text{Cu}_3(\text{AsS}_4)_2$  birləşməsinin sintezində ikivalentli mis duzlarından istifadə edilməsinə baxmayaraq, ikivalentli mis-tioarsenatlar alınmamışdır. Bunu izah etmək üçün bəzi nəzəri və təcrübi məlumatları nəzərdən keçirək [29, s.276; 66, s.1237].

Standart elektrod potensialının (E) qiyməti metalın reduksiya qabiliyyətini və ionlarının oksidləşmə qabiliyyətini kəmiyyətcə xarakterizə edir. Potensialın qiyməti nə qədər kiçik olarsa, bu metalın reduksiyaedici qabiliyyəti bir o qədər yüksək olar. Nernst tənliyinə uyğun olaraq sistemlərin oksidləşmə-reduksiya qabiliyyəti maddənin oksidləşmiş və reduksiya edilmiş formalarının aktivliyindən (qatılığından),  $\text{H}^+$  və  $\text{OH}^-$  ionlarının iştirak etdiyi kimyəvi reaksiyalarda isə məhlulun pH-dan da asılıdır.  $\text{H}^+$  ionları (+) potensiala malik metalları oksidləşdirə bilmir. Mühitdə  $\text{NO}_3^-$  və  $\text{SO}_4^{2-}$  ionları olduqda bu metallar oksidləşir və müvafiq azot və kükürd oksidləri ayrılır. Bu, həmin ionlarda olan azot və kükürdün oksidləşmə-reduksiya potensiallarının qiymətlərinin daha böyük olması ilə izah edilir.

Oksidləşmə-reduksiya potensiallarının qiymətləri reduksiya reaksiyalarının öz-özünə baş verməsinin mümkün istiqamətini müəyyən etmək üçün istifadə edilə bilər. Standart reduksiya potensiallarının qiymətini bilmək oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının müəyyən bir istiqamətdə öz-özünə baş verməsini öyrənməyə imkan verir.

Məlumdur ki, oksidləşmə-reduksiya prosesində elektronlar reduksiyaediciyə oksidləşdiriciyə keçir və reduksiyaedicinin verdiyi elektronların sayı oksidləşdiricinin aldığı elektronların sayına bərabər olur. Əgər  $E_{\text{ok.}} > E_{\text{red.}}$  olarsa, öz-özünə proses düzünə

reaksiya istiqamətində baş verir.  $E_{ok.} < E_{red.}$  olduqda isə öz-özünə proses əksinə reaksiya istiqamətində gedəcək.

Elektrod potensialı sistemdə Gibbs sərbəst enerjisinin ( $\Delta G$ ) dəyişməsinin ölçüsüdür və bu da oksidləşmə-reduksiya prosesinin istiqamətini göstərir. Sabit təzyiq və temperaturda standart Gibbs enerjisinin dəyişməsinə aşağıdakı bərabərliklə təyin etmək olar:

$$\Delta G^{\circ} = -\Delta E^{\circ} nF \quad (4.1.6)$$

burada,  $F$  – Faraday ədədi ( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $n$  - bir iona düşən elektronların (yükün) sayı;  $\Delta E^{\circ}$  sistemin standart potensialları arasındakı fərkdir,  $V$ .

$\Delta G^{\circ}$ -nin (-) işarəsi öz-özünə gedən prosesə uyğun olduğundan,  $\Delta E^{\circ}$  fərqi nə qədər böyükdürsə, Gibbs enerjisinin qiyməti bir o qədər kiçik (mənfi) olur. Belə halda elektrod prosesinin baş vermə ehtimalı bir o qədər yüksəkdir. Oksidləşmə-reduksiya proseslərinin spontan baş vermə istiqamətini müəyyən etmək üçün sistemin EQ-ni bu prosesdə iştirak edən oksidləşmə-reduksiya elektrodlarının potensial fərqi kimi hesablamaq lazımdır. Sistemin EQ (və ya  $E$ ) müsbət olarsa, kimyəvi reaksiya öz-özünə olaraq düzünə istiqamətdə gedir:

$$EQ = \Delta E_{ok./red.}^{\circ} - E_{ok./red.}^{\circ} > 0 \quad (4.1.7)$$

Bir metalın elektrod potensialının qiyməti ilə metalların suya, turşuların, qələvilərin və duzların məhlullarına münasibətini müəyyən etmək olar.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, mis-tioarsenatların alınması zamanı  $\text{Cu}^{2+}$  ionlarının  $\text{Cu}^{+}$  ionlarına reduksiyasını aşağıdakı kimi izah edə bilərik.

Məhlulda mis ionlarının oksidləşmə-reduksiya potensiallarının qiymətləri  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}}^{\circ} = 0.337V$ ,  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^{\circ} = 0.153V$ ,  $E_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{\circ}}^{\circ} = 0.520V$  olduğundan,  $\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^{\circ} = 0.337 - 0.153 = 0.184V$  olar. Deməli,  $\text{Cu}^{2+} + e^{-} \leftrightarrow \text{Cu}^{+}$

oksidləşə-reduksiya prosesi düzünə istiqamətdə baş verə bilər. Çünki, bu prosesdə  $E^o_{Cu^{2+}} > E^o_{Cu^+}$  olur.

$Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+$  reduksiya prosesi baş verməsinə təsir edən əsas amillərdən biri mühitin pH-dır. Məlumdur ki, mühitin pH-ı ilə oksidləşmə-reduksiya potensialı arasında aşağıdakı əlaqə vardır:

$$E = E^o - 0.059pH \quad (4.1.8)$$

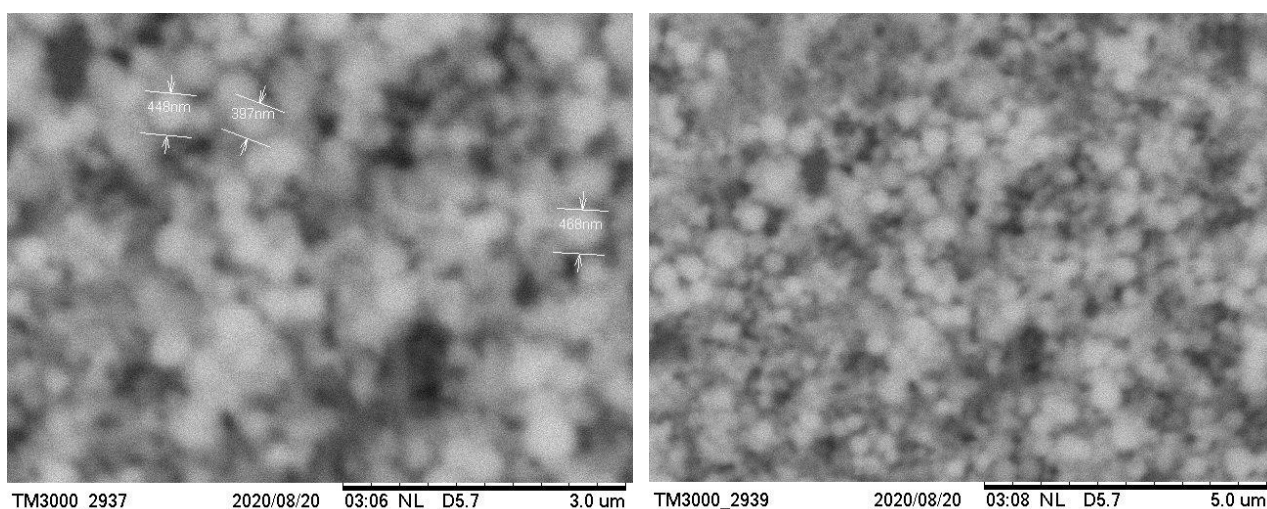
Bu bərabərlikdən məlum olmuşdur ki,  $Cu^+$  ionları məhlulda pH=0-2.6 aralığında mövcud olur. Məhlulda  $Cu^{2+}$  ionları isə pH=0-5.7 aralığında mövcud olur.

$\Delta G = -\Delta E^o nF$  bərabərliyinə əsasən, mühitin pH-ı artdıqda  $\Delta G$ -nin də qiyməti artır.  $Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+$  reduksiya prosesi öz-özünə baş vermə ehtimalı azalmış olur. Məsələn,  $Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+$  reduksiya prosesi üçün pH=0 olduqda  $\Delta G = -0.153 \cdot 96500 = -14764.5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = -14.7645 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$ , pH=2.6 olduqda isə  $\Delta G = 0$  olur. Deməli,  $Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+$  reduksiya prosesində pH<2.6 olduqda  $\Delta G < 0$  olur və proses öz-özünə baş verə bilər.

Mis-tioarsenatın alınmasında Cu(II) duzlarından istifadə etdikdə birvalentli mis(I) tioarsenat ( $Cu_3AsS_4$ ) alınır. Bunun səbəbi yuxarıda qeyd edildiyi kimi, reagentlər qarışığı olan məhlulda mühitin pH-nın aşağı olmasıdır. Digər tərəfdən məhlulda oksidləşmə-reduksiya potensialı böyük olan digər ionların ( $AsO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ) iştirak etməsidir. Bu ionların elektron sıxlığının təsirindən misin 3d-orbitalı 10 elektrona kimi tamamlanmış olur. Ona görə də misin birvalentli tioarsenatları termodinamik cəhətdən daha davamlı olur.

Alınmış mis(I) tioarsenat birləşməsinin mikromorfologiyası və hissəciklərin ölçüsü HITACHI TM3000 SEM cihazı vasitəsilə tədqiq edilmişdir (şəkil 4.1.5). Su mühitində çökdürülmüş mis(I) tioarsenat birləşməsinin hissəcikləri arasında adgeziyanın olduğu müşahidə edilmiş, mikro- və nanohissəciklərdən təşkil olduğu müəyyən edilmişdir. SEM şəkillərindən görüldüyü kimi, 3 və 5  $\mu\text{m}$  sahədə hissəciklərin ölçüsü 400-600 nm aralığında olan kürə formalı hissəciklərin

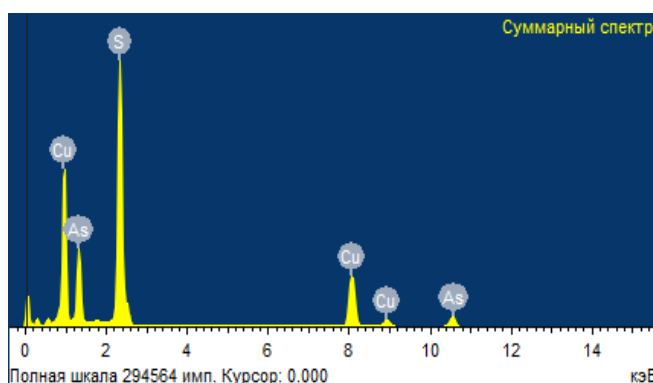
aqreqlərindən təşkil olunmuşdur. Bu da bir başa su mühitində alınmış mis(I) tioarsenat birləşməsinin nanohissəciklərdən təşkil olduğunu təsdiq edir.



**Şəkil 4.1.5. Mis(I) tioarsenat birləşməsinin SEM şəkilləri**

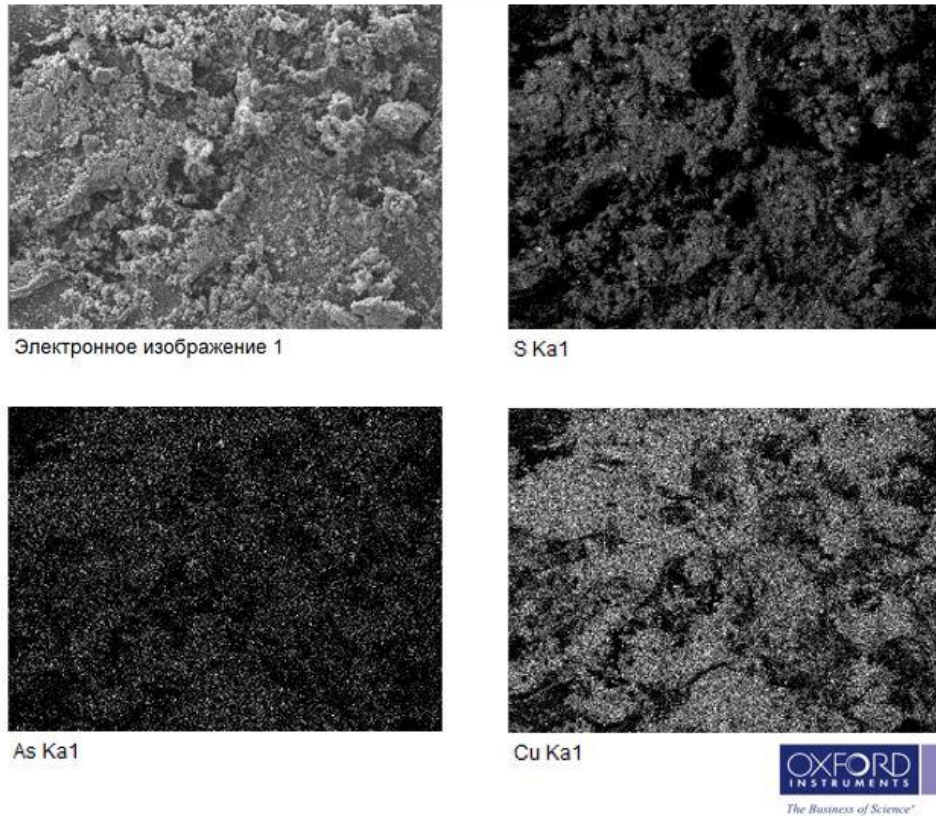
Su mühitində arsen(V) sulfid və mis(II) xloridin qarşılıqlı təsirindən alınmış tiobirləşmənin stexiometrik tərkibini dəqiqləşdirmək üçün element analizini aparılmış və elektron şəkilləri çəkilmişdir (JSM-6610LV SEM – Oxford Instrument) (şəkil 4.1.6, 4.1.7).

Element	Kütlə%	Atom%
S	33.68	51.08
As	13.94	10.23
Cu	52.38	38.69
Cəm	100.00	



**Şəkil 4.1.6. Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> birləşməsinin element tərkibi və enerji-dispers spektri**

Nümunənin tərkibindəki mis, arsen və kükürdün kütlə və atom nisbətləri analiz nəticələri əsasında müəyyən edilmişdir. Element analiz nəticələrinə əsasən su mühitində alınan birləşmənin sadə formulunun mis(I) tioarsenata yaxşı uyğun gəldiyi təsdiq edilmişdir.

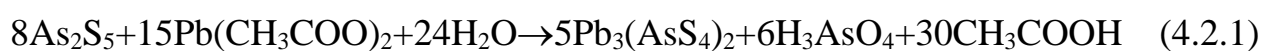


**Şəkil 4.1.7. Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> birləşməsinin elektron şəkilləri**

Alınmış tiobirləşmənin xüsusi çəkisi 2.3.12-də verilmiş piknometrik metod vasitəsilə ölçülüb, 3.59 q/sm<sup>3</sup> olduğu müəyyən edilmişdir [16, s.467].

#### **4.2. Su mühitində arsen(V) sulfid və qurğuşun(II) asetat birləşmələrinin qarşılıqlı təsir şəraitinin tədqiqi**

Su mühitində arsen(V) sulfid və qurğuşun(II) asetat əsasında nəzərdə tutulan qurğuşun(II) tioarsenat birləşməsinin alınması şəraitinin araşdırılması üçün 3.2 yarımfəslindəki metod əsasında təzə çökdürülmüş arsen(V) sulfid ilə titrli (mq/ml) qurğuşun(II) asetat məhlulunun qarşılıqlı təsirindən istifadə edilmişdir. Qurğuşun(II) tioarsenat birləşməsinin sintezi prosesi aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə nəzərə alınmışdır:



Reaksiya üzrə götürülmüş arsen(V) sulfidin və qurğuşun (II) asetatın miqdarı müvafiq olaraq 310 və 710.62 mq olmuşdur. Proses pH-ın 5-6 həddində, 323-333 K temperaturda və 60-90 dəqiqə müddətində aparılmışdır. Tam çökmə baş verdikdən sonra məhlul otaq temperaturuna kimi soyudulmuş, çöküntü şüşə filtdən süzülmüş, distillə və ultra təmiz su ilə yuyulmuş və 2 saat müddətində 323 K temperaturda vakuumda qurudulmuşdur.

Hidrogen ionlarının qatılığından asılı olaraq müxtəlif tərkibli çöküntü əmələ gəlməsi mümkündür. Ona görə də birləşmənin tam çökməsinə mühitin pH-nı təsiri öyrənilmişdir. Reaksiya tənliyindən göründüyü kimi, mühitdə asetat və arsenat turşuları əmələ gəlir. Arsen(V) sulfidə qurğuşun(II) asetat əlavə etdikdə prosesin sonunda mühitin pH-ı 3-4 həddində olur. Mühitin pH-nı artırmaq üçün 0.1 M ammonium hidroksid məhlulundan istifadə edilmişdir. Təcrübələrlə müəyyən edilmişdir ki, birləşmənin əmələ gəlməsi pH-ın 2-6 aralığında müşahidə olunur. Məhlulda OH<sup>-</sup> ionlarının qatılığı artdıqda (pH>8) çöküntünün məhluldan ayrılması çətinləşir, H<sup>+</sup> ionlarının qatılığı artdıqda isə (pH<1) nümunənin parçalanması müşahidə edilmişdir.

Aparılan araşdırmalardan reaksiya üzrə alınması nəzərdə tutulan tiobirləşmənin sintezi üçün optimal şərait - pH-ın 2-6, temperaturun 323-353 K və vaxtın 60-90 dəqiqə olduğu müəyyən edilmişdir. Reaksiya tənliyinə əsasən götürülən arsenin 3/8 hissəsi süzüntüyə keçmişdir. Arsen(V) sulfidin suda həllolmasının 0.0014 q/l olduğunu nəzərə alsaq, demək olar ki, süzüntüyə arsen keçməməlidir. Lakin molibdat mavisi metodu ilə süzüntüdən götürülmüş nümunələrin kimyəvi analizin nəticələrindən məlum olmuşdur ki, belə şəraitdə aparılmış reaksiyanın gedişi zamanı süzüntüyə kifayət qədər arsen keçmişdir [33, s.53]. Bu da götürülən arsenin, alınan birləşmələrin miqdarlarının və süzüntüyə keçən arsenin miqdarının bir birinə uyğun gəlməsi prosesin qurğuşun (II) tioarsenatın alınması istiqamətində baş verdiyini göstərir.

Arsen(V) sulfid və qurğuşun(II) asetat əsasında alınan tiobirləşmənin əmələ gəlməsinə hidrogen ionlarının qatılığının təsiri öyrənilmiş və nəticələr cədvəl 4.2.1-də verilmişdir.

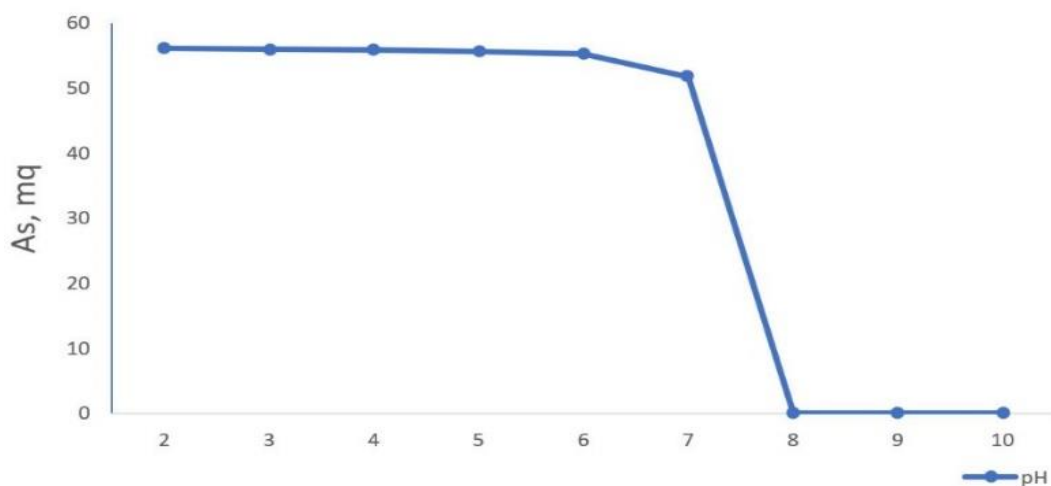


## Nümunənin əmələ gəlməsinin hidrogen ionlarının qatılığından asılılığı

Tem-r: 323K, Vaxt- 60-90 dəq.

Götürülmüş As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> -in miqdarı, mq	Məhlulun pH-ı	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O-ün miqdarı, mq	Alınmış çöküntünün miqdarı		Məhlula keçən arsenin miqdarı, mq	
			nəz.	təc.	nəz.	təc.
310.00	10	710.62	641.87	-	56.25	-
-	9	-	-	-	-	-
-	8	-	-	-	-	-
-	7	-	-	601.23	-	51.74
-	6	-	-	639.36	-	55.26
-	5	-	-	639.84	-	55.67
-	4	-	-	640.25	-	55.92
-	3	-	-	640.78	-	56.01
-	2	-	-	641.15	-	56.09

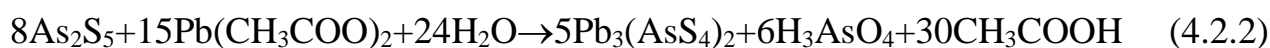
Alınmış nəticələr əsasında müvafiq reaksiyalar üzrə məhlula keçən arsenin miqdarının mühitin pH-dan asılılıq qrafiki qurulmuşdur (şəkil 4.2.1).



Şəkil 4.2.1. Məhlula keçən arsenin miqdarının mühitin pH-dan asılılıq qrafiki

Cədvəl 4.2.1 və şəkil 4.2.1-dən göründüyü kimi, məhlulun hidrogen ionlarının qatılığı artırdıqda məhlulda olan qurğuşunun miqdarı azalır. Qurğuşunun tam sərf olunması pH= 4-6 qiymətində başa çatır. Bu zaman qismən nəzəri miqdara uyğun arsen məhlula keçmiş olur. Qrafikdən göründüyü kimi, pH=2-6 aralığında məhlula keçən arsenin miqdarı nisbətən dəyişməz qalır. Bu onu göstərir ki, həmin şəraitdə nümunənin çıxımı 97.6-97.9% təşkil edir.

Qurğuşun(II) tioarsenat birləşməsinin nəzərdə tutulan reaksiya üzrə əmələgəlmə entalpiyasının, entropiasının və Gibbs enerjisinin yuxarı və aşağı sərhədlərini müvafiq ədəbiyyatlarda göstərilmiş metod əsasında müəyyən etməklə sintez edilən nümunənin termodinamik qiymətləri və aparılan reaksiyanın yekun tənliyinə əsasən reaksiyanın termodinamik parametrləri müəyyən edilmişdir (cədvəl 4.2.2, 4.2.3) [7, s.123; 8, s.206; 10, s.229; 14, s.144; 66, s.819; 109, s.922; 123, s.9].



**Cədvəl 4.2.2**

**Qurğuşun(II) tioarsenat birləşməsinin standart inteqral termodinamik funksiyaları**

Maddə	$\Delta G_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
	kJ/mol		C/(mol·K)
$\text{Pb}_3(\text{AsS}_4)_2$	- 588.86	- 518.37	496.26

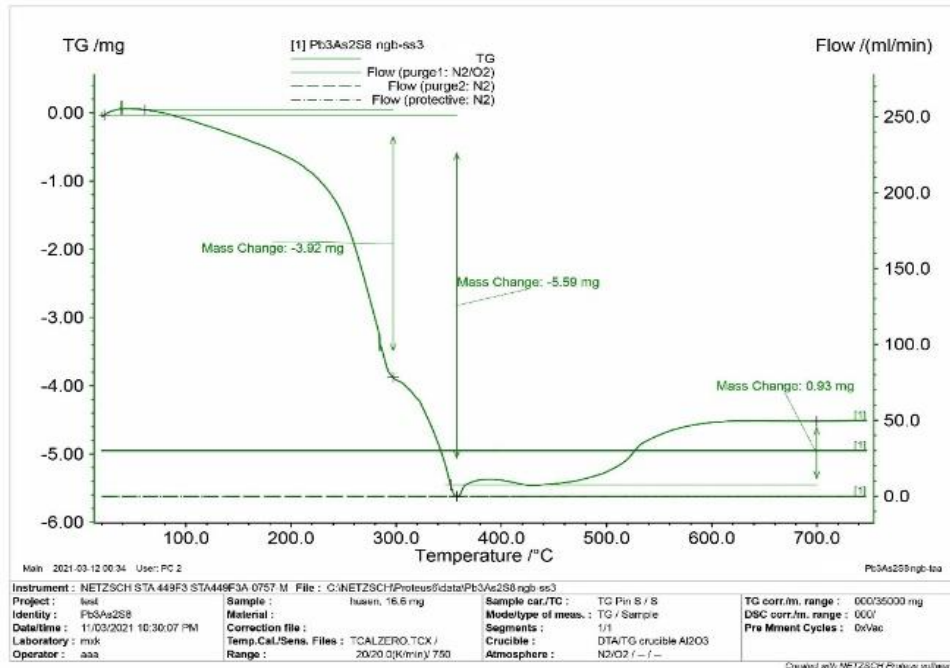
**Cədvəl 4.2.3**

**Reaksiyanın yekun (4.2.3) tənliyinin standart termodinamik funksiyaları**

$\Delta G_{298}^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
kJ/mol		C/(mol·K)
405.75	- 263.85	- 2247.1

Reaksiyanın yekun tənliyinin 4.2.3 cədvəlində qeyd olunmuş standart integral termodinamik qiymətlərinə əsasən prosesin öz-özünə getməsi qənaətinə gəlinmişdir.

Su mühitində alınmış birləşmənin stexiometrik tərkibini dəqiqləşdirmək üçün derivatoqrafda TQ analizi aparılmışdır (şəkil 4.2.2).

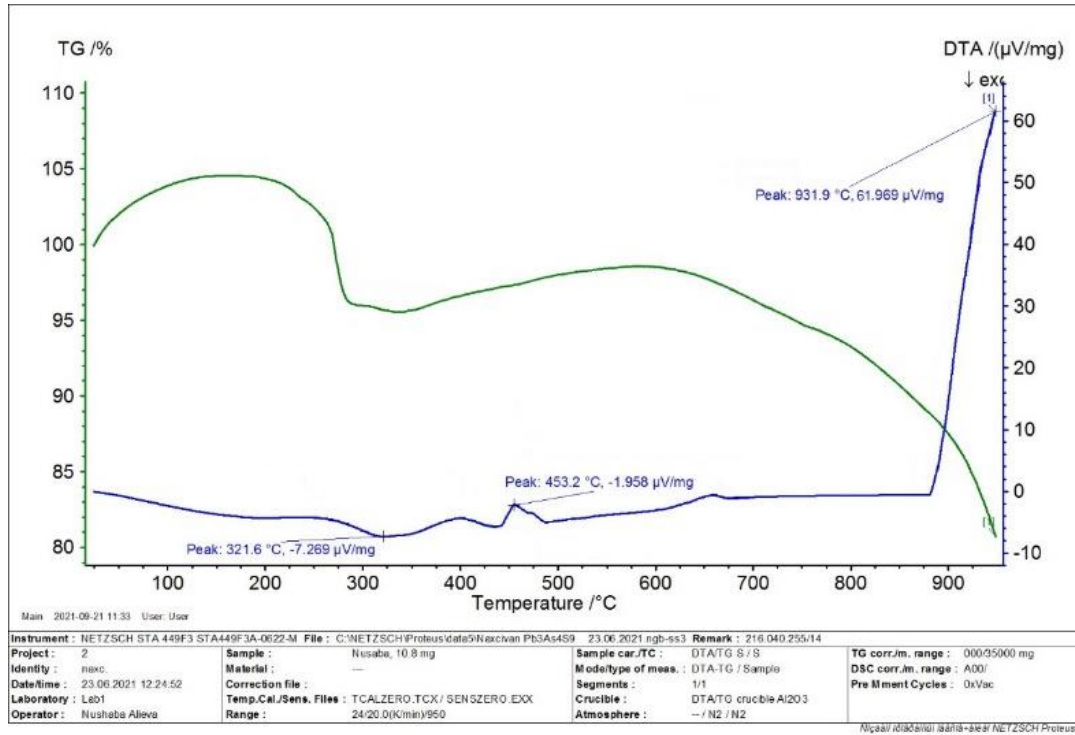


**Şəkil 4.2.2. Sintez edilən tiobirləşmənin TQ analiz əyrisi**

TQ analiz qrafikindən aydın olaraq görünür ki, 16.6 mq götürülmüş nümunə hava (azot-oksigen) axımında 1023 K temperatúra kimi qızdırılmışdır. Nümunədə nəzəri olaraq 4.13 mq kükürd və 2.42 mq arsen olduğu hesablanmışdır. 633 K temperaturda kütlə itkisi 5.59 mq olmuşdur ki, bu da kükürd və arsenin payına düşən miqdara uyğun gəlir. Nümunənin qalan hissəsinin oksidləşməsi hesabına kütlə artmışdır. Müvafiq kütlə artımına (0.93 mq) əsasən birləşmənin tərkibinin qurğuşun(II) oksidə uyğun olduğu müəyyən edilmişdir.

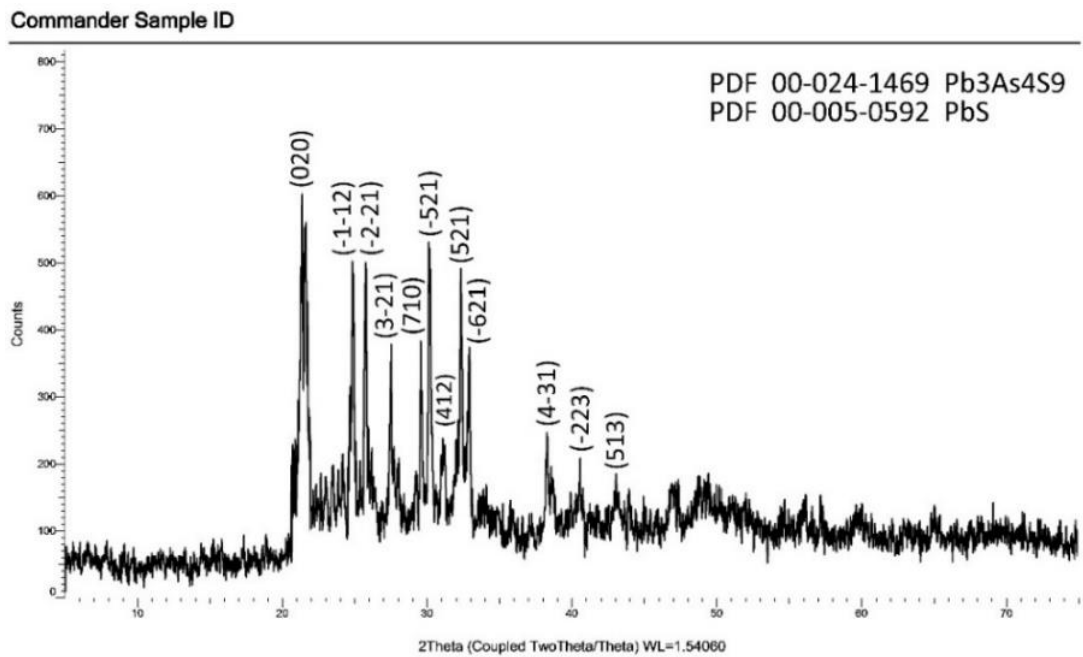
Alınmış tiobirləşməsinin differensial termiki analizi NETZSCH STA 449F3 markalı termoanaliz cihazında aparılmış və analizin qrafiki şəkil 4.2.3-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi alınan nəticələrdən məlum olmuşdur ki, su mühitində qurğuşun(II) asetat və arsen(V) sulfid əsasında sintez edilən nümunə 594.6 K temperaturda polimorf çevrilməyə məruz qalır və 726.2 K temperaturda əriyir. TQ

analizin əksinə olaraq DTA nəticələrinə əsasən sintez edilən birləşmənin qurğuşun(II) tioarsenit olduğu müəyyənləşdirilmişdir.



Şəkil 4.2.3.  $Pb_3As_4S_9$  birləşməsinin DTA əyrisi

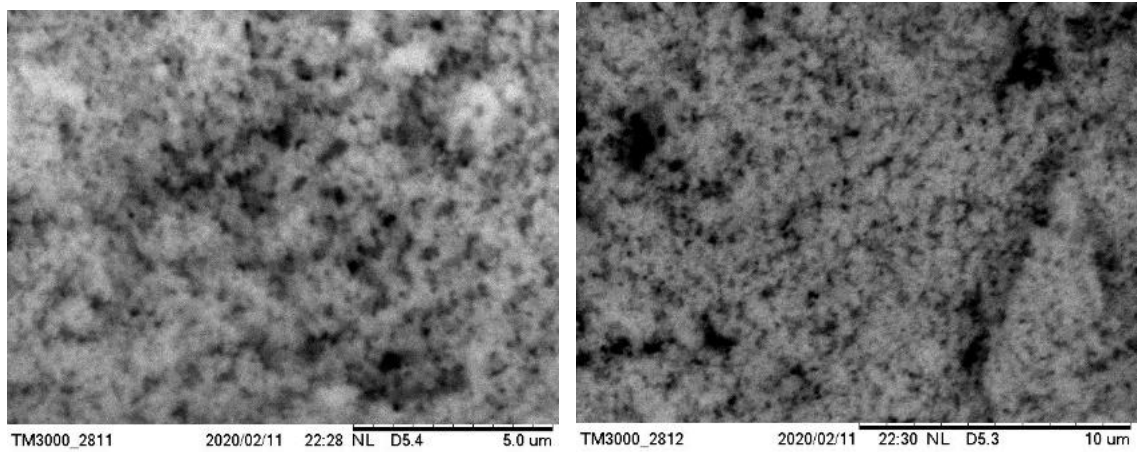
Su mühitində alınmış nümunənin RFA nəticələri şəkil 4.2.4-də verilmişdir.



Şəkil 4.2.4. Su mühitində alınmış nümunənin difraktoqramı

Arsen(V) sulfidlə qurğuşun(II) asetatın qarşılıqlı təsiri əsasında alınmış nümunə 2 saat müddətində 528 K temperaturda vakuumda ( $\sim 10^{-2}$  Pa) termiki emal edilmiş və tərkibi RFA (2D PHASER “Bruker”,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $2\theta$ , 20-80 dər.) metodu ilə yoxlanılmışdır. Məlum olmuşdur ki, nümunənin tərkibi qurğuşun(II) tioarsenit və az miqdarda qurğuşun sulfid birləşməsindən ibarətdir. Difraktoqramdakı intensivlik maksimumlarının nəticələri PDF 00-024-1469 və PDF 00-005-0592 qiymətlərinə uyğun gəlmişdir (şəkil 4.2.4).

Su mühitində alınmış qurğuşun(II) tioarsenit birləşməsinin mikromorfologiyası HITACHI TM3000 markalı elektron mikroskopla tədqiq edilmişdir (şəkil 4.2.5).

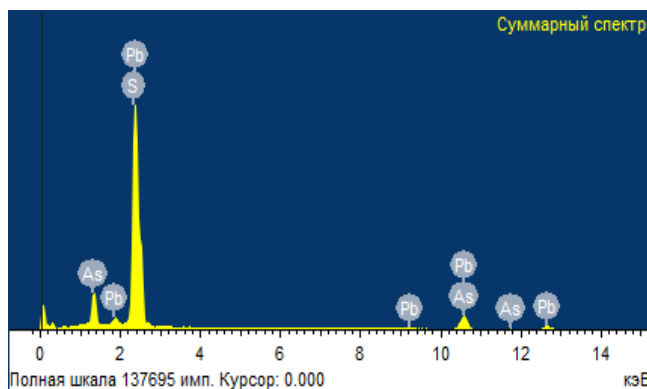


**Şəkil 4.2.5.  $\text{Pb}_3\text{As}_4\text{S}_9$  birləşməsinin SEM şəkilləri**

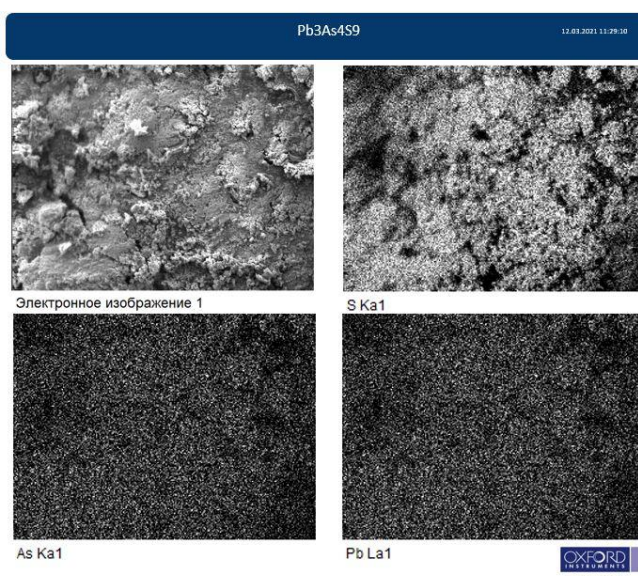
SEM şəkillərindən su mühitində alınmış qurğuşun(II) tioarsenit birləşməsinin hissəcikləri arasında adgeziyanın olması və nanohissəciklərdən təşkil olduğu təsdiqlənmişdir.

Arsen(V) sulfidin və qurğuşun(II) asetatın su mühitində qarşılıqlı təsirindən alınmış nümunənin həm kəmiyyət həm də keyfiyyət cəhətdən tərkibini araşdırmaq üçün element analizi aparılmış, enerji-dispers spektri və elektron şəkilləri çəkilmişdir (JSM-6610LV SEM – Oxford Instrument) (şəkil 4.2.6, 4.2.7). Analiz nəticələrinə əsasən, birləşmələrin tərkibindəki qurğuşun, arsen və kükürdün kütlə və atom payları təyin edilmişdir. Kütlə və atom nisbətlərinin qiymətlərinə görə su mühitində alınan birləşmənin sadə formulunun qurğuşun(II) tioarsenitə yaxşı uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir.

Element	Kütlə%	Atom%
S	23.16	54.85
As	24.21	25.42
Pb	52.63	19.73
Cəm	100.00	



**Şəkil 4.2.6.  $Pb_3As_4S_9$  birləşməsinin element tərkibi və enerji-dispers spektri**



**Şəkil 4.2.7.  $Pb_3As_4S_9$  birləşməsinin elektron şəkilləri**

2.3.12-də verilmiş piknometrik metoddan istifadə etməklə arsen(V) sulfidin və qurğuşun(II) asetatın su mühitində qarşılıqlı təsirdən alınmış nümunənin xüsusi çəkisinin  $4.58 \text{ q/sm}^3$  olduğu müəyyən edilmişdir [16, s.467].

### **4.3. $Pb(CH_3COO)_2-Na_3AsO_4-H_2S-H_2O$ sistemindən tiobirləşmələrin alınması şəraitinin araşdırılması**

$Pb(CH_3COO)_2-Na_3AsO_4-H_2S-H_2O$  sistemində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin araşdırılması üçün ilkin komponentlər kimi qurğuşun(II) asetat və natrium arsenat maddələrinin məhlullarından istifadə edilmişdir. İlkin maddələrin 0.1 M məhlulları

müxtəlif mol nisbətlərində qarışılıqlı təsirdən qurğuşun arsenatın ağ çöküntüsü əmələ gəlmişdir. Həmin qarışıqdan hidrogen sulfid qazı buraxılmaqla qurğuşun tioarsenat birləşməsinin alınması nəzərdə tutulmuşdur. Nümunələrin alınması şəraitini tədqiq etmək üçün təcrübələr pH-ın 1-10 aralığında yerinə yetirilmişdir. Həcmi 100 ml olan kimyəvi stəkanda tiobirləşmələrin çöküntüləri alınmışdır. Çökdürmə prosesi soyuq şəraitdə 276 – 283 K temperaturda və 60 dəqiqə ərzində başa çatdırılmışdır. Sintez edilmiş nümunələrin vakuumda ( $\sim 10^{-2}$  Pa) 373-523 K temperatur aralığında termiki emalı aparılmışdır.

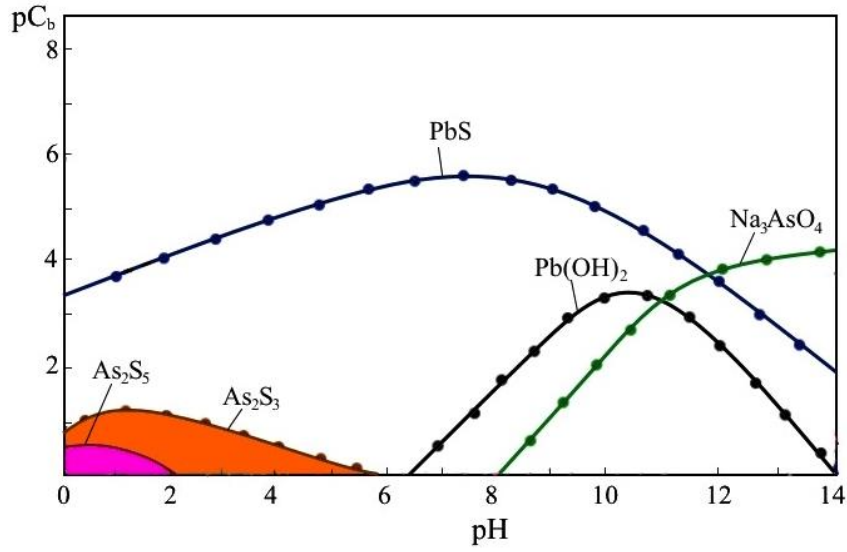
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--Na}_3\text{AsO}_4\text{--H}_2\text{S--H}_2\text{O}$  sistemindən əmələ gələn hər bir tiobirləşmələrin kütləsi və tərkibi kimyəvi analiz metodları ilə müəyyən edilmişdir [28, s.77, s.129; 33, s.53; 42, s.248]. Bundan əvvəl məhlulda əmələ gələ biləcək  $\text{PbS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  və  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  birləşmələrinin davamlılıq sərhədləri təyin edilmiş və  $pC_b\text{--pH}$  ( $pC_b$  – metalların ilkin qatılıqları fərqi) diaqramı qurulmuşdur (şəkil 4.3.1). Sistemdə tarazlıq şəraitini hesablamaq üçün aşağıdakı bərabərlikdən istifadə edilmişdir:

$$\Delta p\alpha = \Delta pHH - pC_b - \Delta p \frac{\delta}{1-\delta} \quad (4.3.1)$$

Burada  $\Delta p\alpha$  - kompleks əmələ gətirməyən  $\text{Me}^{Z+}$  ionlarının qatılıqları fərqi;  $\Delta pHH$  - metal sulfidlərinin həllolma hasilləri fərqi;  $pC_b$  - metalların ilkin qatılıqları fərqi;  $\Delta p \frac{\delta}{1-\delta}$  - isə metal duzlarının sulfidə çevrilmə dərəcələrinin fərqidir. Hesablamalarda müvafiq birləşmələrinin ( $\text{PbS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) ədəbiyyatda verilən həllolma hasillərinin qiymətlərindən istifadə edilmişdir [29, s.69]. Proseslərin gedişində mühitin pH-nın tənzimlənməsində isə 0.5 M nitrat turşusu və natrium hidroksid məhlullarından istifadə edilmişdir.

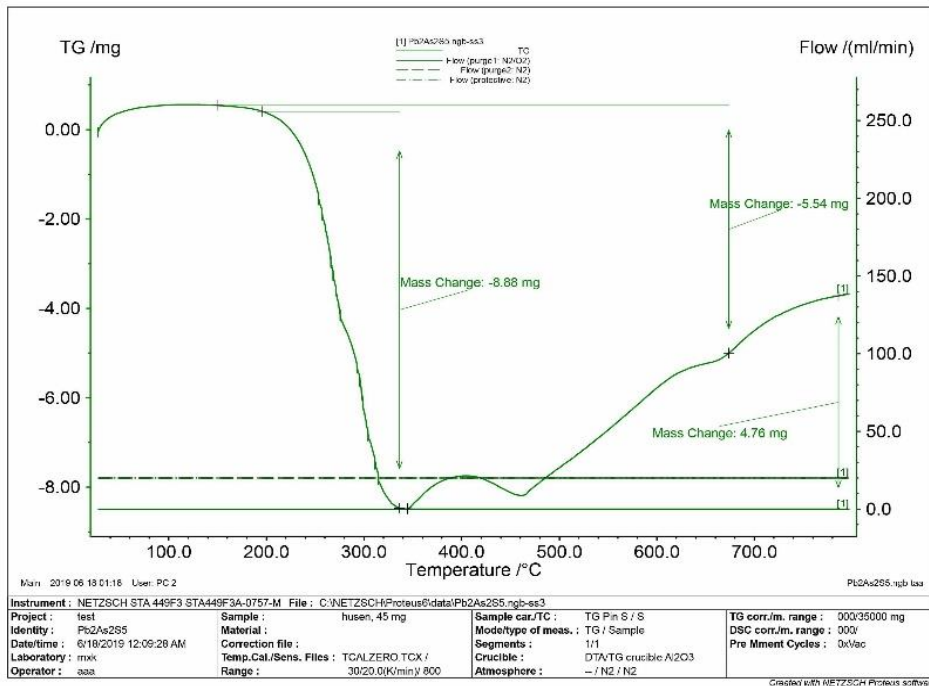
Şəkil 4.3.1-dən görüldüyü kimi, qurğuşun(II) sulfid, arsen(III) sulfid və arsen(V) sulfid birləşmələrinin  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--Na}_3\text{AsO}_4\text{--H}_2\text{S--H}_2\text{O}$  sistemində birgə

çökmə sahələri pH=0-6 aralığında müşahidə olunur. Əldə edilən nəticələrdən təcrübələrin aparılmasında geniş istifadə edilmişdir.



**Şəkil 4.3.1. PbS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> və As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> birləşmələrinin birgə çökmə sahələri**

Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O sistemindən əmələ gələn Pb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> tiobirləşməsinin TQ analizinin (NETZSCH STA 449F3) nəticəsi şəkil 4.3.2-də verilmişdir.

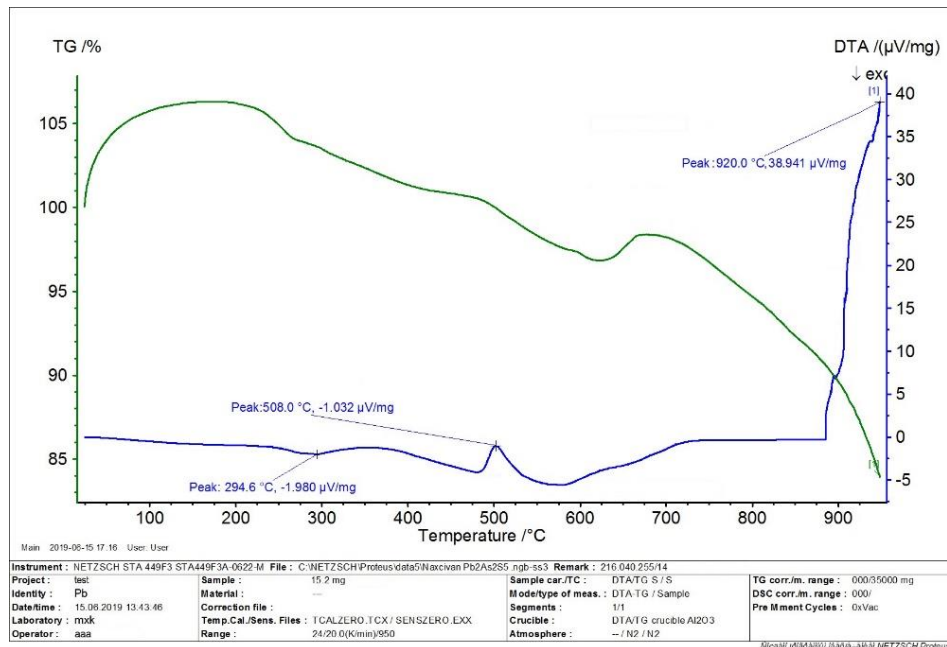


**Şəkil 4.3.2. Pb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> birləşməsinin TQ analiz əyrisi**



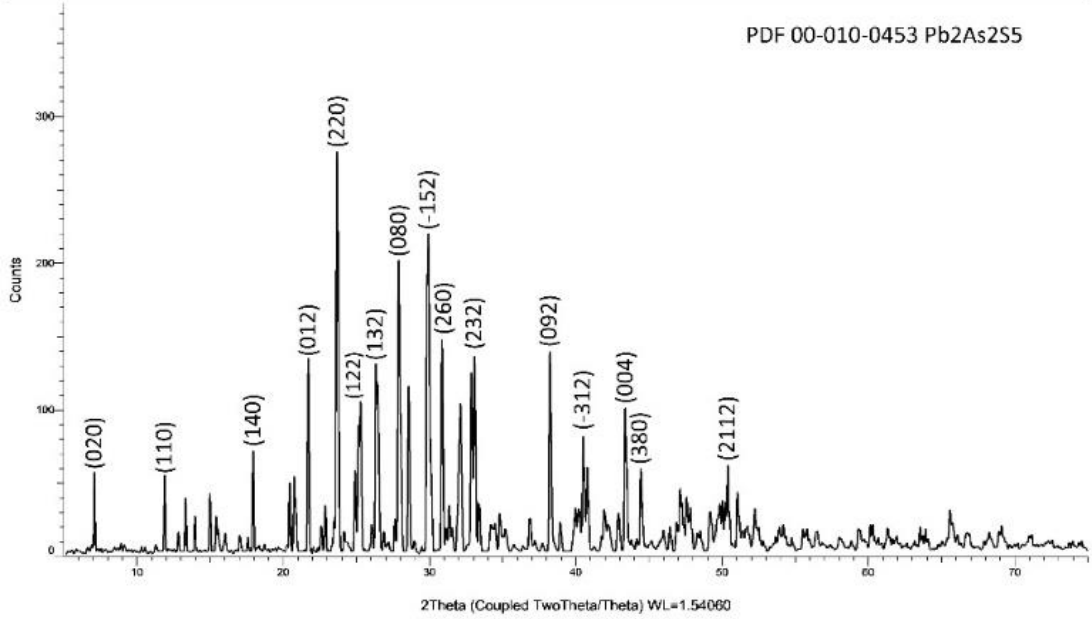
TQ analiz əyrisindən alınan nəticələrdən məlum olmuşdur ki, su mühitində  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--Na}_3\text{AsO}_4\text{--H}_2\text{S}$  sistemində sintez edilən nümunə hava axımında 1073 K temperatura kimi qızdırılmışdır. 45.0 mq götürülmüş nümunənin tərkibində nəzəri olaraq 9.28 mq kükürdün olduğu hesablanmışdır. 613 K temperaturda kütlə itkisi 8.88 mq olmuşdur ki, bu da nümunənin tərkibində olan kükürdün miqdarına uyğun gəlir. Nümunənin tərkibindəki qurğuşun və arsenin oksidləşməsi hesabına kütlə artmışdır. Müvafiq olaraq kütlə artımı nümunəyə 4.76 mq oksigenin birləşməsi hesabına olmuşdur. Belə ki, nəzəri olaraq bu miqdar 5.02 mq olmalı idi. Analiz nəticələri nümunənin tərkibinin  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$  formuluna uyğun olduğunu göstərir.

Su mühitində alınmış nümunənin azot axımında DTA-i aparılmış və analiz nəticəsi şəkil 4.3.3-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi alınan nəticələrdən məlum olmuşdur ki,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--Na}_3\text{AsO}_4\text{--H}_2\text{S--H}_2\text{O}$  sistemindən alınmış nümunə 567.6 K temperaturda polimorf çevrilməyə məruz qalır və 781 K temperaturda əriyir. Nümunənin ərimə temperaturuna əsasən sintez edilən birləşmənin  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$  olduğu müəyyən edilmişdir.



**Şəkil 4.3.3.  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$  birləşmələrinin DTA ayrısı**

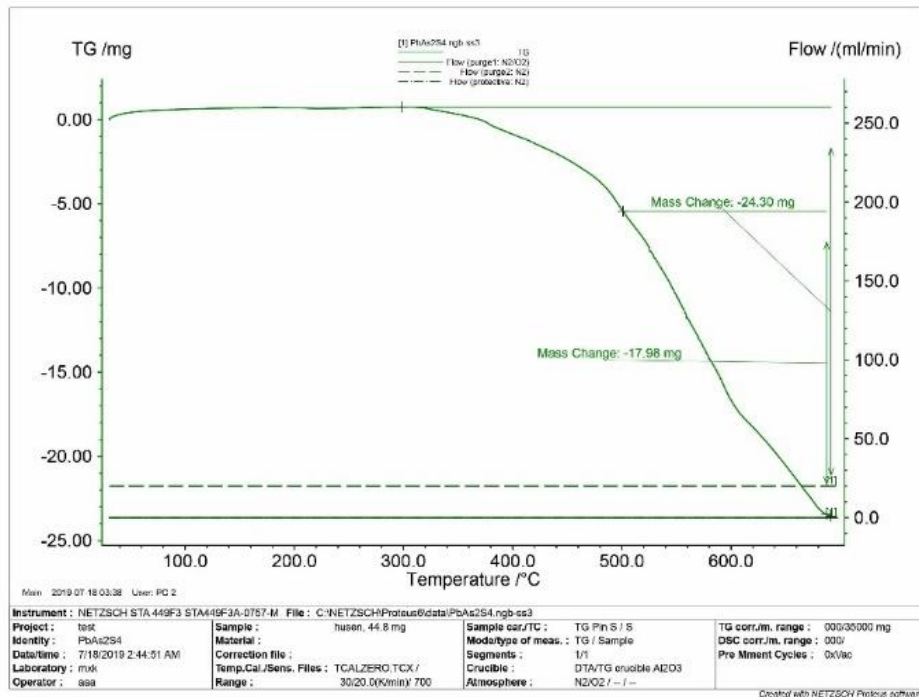
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--Na}_3\text{AsO}_4\text{--H}_2\text{S--H}_2\text{O}$  sistemindən sintez edilmiş tiobirləşmənin rentgenfaza analizi 2D PHASER “Bruker” cihazında aparılmışdır (şəkil 4.3.4).



**Şəkil 4.3.4. Pb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> birləşməsinin difraktoqramı**

RFA nəticələrinə əsasən alınmış nümunənin Pb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> birləşməsi olduğu təsdiq edilmişdir. Difraktoqramdakı intensivlik maksimumlarının nəticələri PDF 00-010-0453 qiymətlərinə uyğun gəlmişdir.

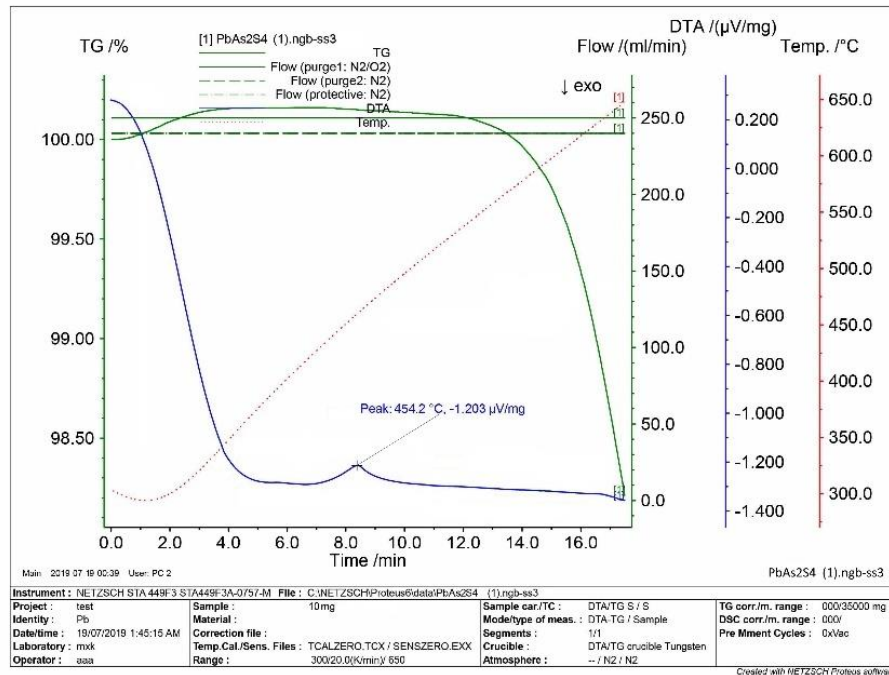
PbAs<sub>2</sub>S<sub>4</sub> tiobirləşməsinin TQ analizi NETZSCH STA 449F3 markalı derivatoqrafda aparılmışdır (şəkil 4.3.5).



**Şəkil 4.3.5. PbAs<sub>2</sub>S<sub>4</sub> birləşməsinin TQ analiz əyrisi**

TQ analiz əyrisindən alınan nəticələrdən məlum olmuşdur ki, su mühitində  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--Na}_3\text{AsO}_4\text{--H}_2\text{S--H}_2\text{O}$  sistemindən müəyyən mol nisbətlərində götürülərək sintez edilən nümunə hava (azot-oksigen) axımında 973 K temperatura kimi qızdırılmışdır. 44.8 mq götürülmüş nümunənin tərkibində nəzəri olaraq 13.85 mq arsenin və 11.82 mq kükürdün olduğu hesablanmışdır. 973 K temperaturda kütlə itkisi 24.3 mq olmuşdur ki, bu da nümunənin tərkibində olan kükürd və arsenin payına düşən miqdara uyğun gəlir. Müvafiq kütlə itkisinə əsasən birləşmənin tərkibini  $\text{PbAs}_2\text{S}_4$  birləşməsinə uyğun gəldiyi müəyyənləşdirilmişdir.

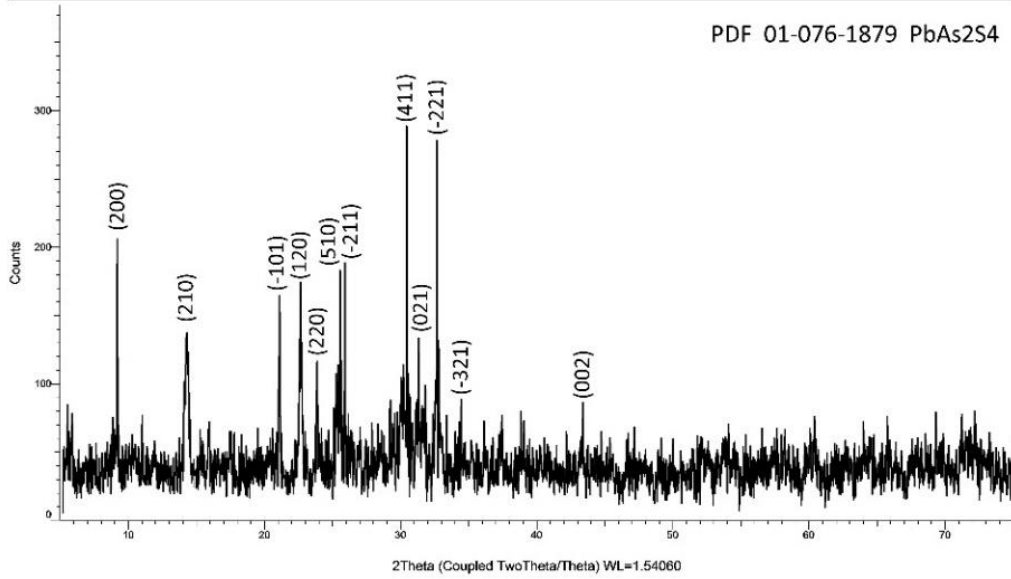
Su mühitində sintez edilmiş  $\text{PbAs}_2\text{S}_4$  tiobirləşməsinin differensial termiki analizi aparılmış və DTA əyrisi şəkil 4.3.6-da göstərilmişdir.



**Şəkil 4.3.6.  $\text{PbAs}_2\text{S}_4$  birləşməsinin DTA əyrisi**

Nümunə azot axımında 923 K temperatura kimi qızdırılmışdır və DTA nəticəsindən məlum olmuşdur ki, alınmış tiobirləşmə 727.2 K temperaturda əriyir. Su mühitində  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--Na}_3\text{AsO}_4\text{--H}_2\text{S--H}_2\text{O}$  sistemindən alınan nümunənin ərimə temperaturuna əsasən birləşmənin  $\text{PbAs}_2\text{S}_4$  olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

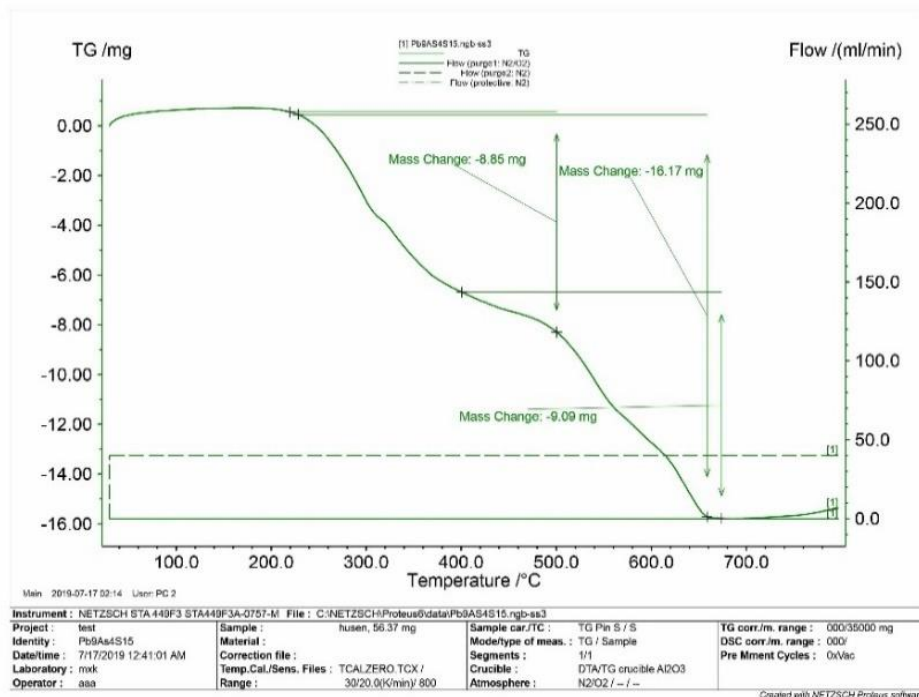
Sintez edilən tiobirləşmənin fərdiliyini təsdiq etmək üçün rengenfaza analizi (2D PHASER “Bruker”  $\text{CuK}_\alpha$ , 2 $\theta$ , 10-80 dər.) edilmişdir (şəkil 4.3.7).



**Şəkil 4.3.7. PbAs<sub>2</sub>S<sub>4</sub> birləşməsinin difraktoqramı**

Alınmış nümunənin Pb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> birləşməsi olduğu RFA nəticələrinə əsasən təsdiq edilmişdir. Difraktoqramdakı intensivlik maksimumlarının nəticələri PDF 01-076-1879 qiymətlərinə uyğun gəlmişdir.

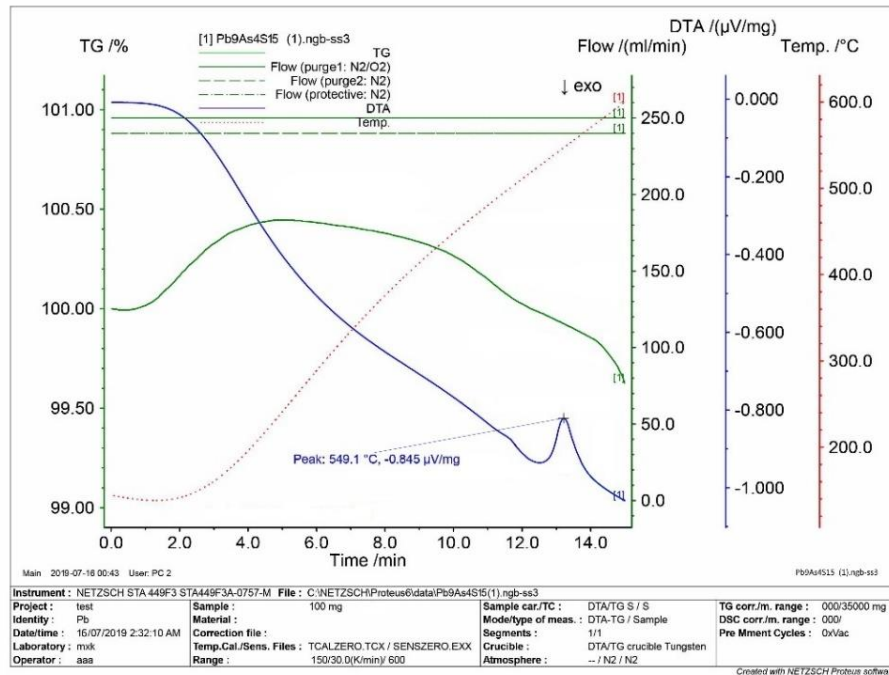
Su mühitində alınmış Pb<sub>9</sub>As<sub>4</sub>S<sub>15</sub> birləşməsinin TQ analizinin (NETZSCH STA 449F3) nəticələri şəkil 4.3.8-də verilmişdir.



**Şəkil 4.3.8. Pb<sub>9</sub>As<sub>4</sub>S<sub>15</sub> birləşməsinin TQ analiz ayrısı**

TQ analiz əyrisindən alınan nəticələrdən məlum olmuşdur ki, su mühitində ilkin komponentlərin müəyyən mol nisbətlərində götürülərək sintez edilən nümunə hava (azot-oksigen) axınında 1073 K temperatūra kimi qızdırılmışdır. 56.37 mq götürülmüş nümunənin tərkibində nəzəri olaraq 6.39 mq arsenin və 10.23 mq kükürdün olduğu hesablanmışdır. 953 K temperaturda kütlə itkisi 16.17 mq olmuşdur ki, bu da nümunənin tərkibində olan kükürd və arsenin payına düşən miqdara uyğun gəlir. Müvafiq kütlə itkisinə əsasən birləşmənin tərkibini  $Pb_9As_4S_{15}$  birləşməsinə uyğun gəldiyi müəyyənləşdirilmişdir.

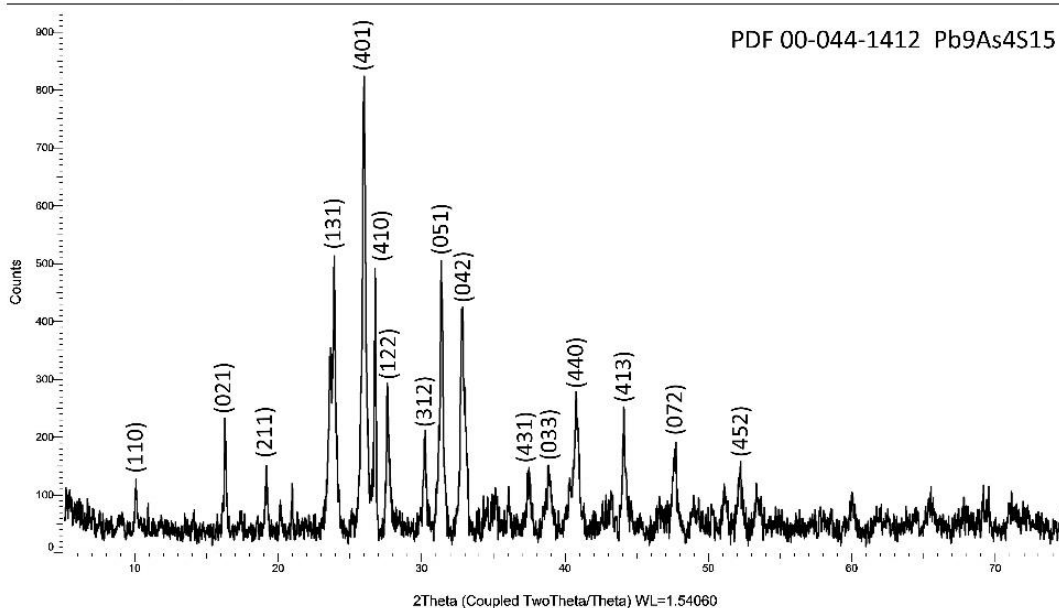
$Pb(CH_3COO)_2-Na_3AsO_4-H_2S-H_2O$  sistemindən alınan nümunənin differensial termiki analizi (NETZSCH STA 449F3) aparılmışdır (şəkil 4.3.9).



**Şəkil 4.3.9.  $Pb_9As_4S_{15}$  birləşmələrinin DTA əyriləri**

Nümunə azot axınında 873 K temperatūra kimi qızdırılmış və DTA nəticəsindən məlum olmuşdur ki, alınmış tiobirləşmə 822.1 K temperaturda əriyir. Su mühitində  $Pb(CH_3COO)_2-Na_3AsO_4-H_2S-H_2O$  sistemindən alınan nümunənin ərimə temperaturuna əsasən birləşmənin  $Pb_9As_4S_{15}$  olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

Sintez edilmiş tiobirləşmənin rentgenfaza analizi (2D PHASER “Bruker”  $CuK_{\alpha}$ ,  $2\theta$ , 10-80 dər.) cihazında aparılmış və şəkil 4.3.10-da göstərilmişdir.



**Şəkil 4.3.10. Pb<sub>9</sub>As<sub>4</sub>S<sub>15</sub> birləşmələsinin rentgen difraktoqramı**

Su mühitində Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>–Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>S sistemindən alınan nümunənin RFA nəticəsinə əsasən Pb<sub>9</sub>As<sub>4</sub>S<sub>15</sub> olduğu təsdiq edilmişdir. Difraktoqramdakı intensivlik maksimumlarının nəticələri PDF 00-044-1412 qiymətlərinə uyğun gəlmişdir.

Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>–Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>S–H<sub>2</sub>O sistemindən alınmış Pb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, PbAs<sub>2</sub>S<sub>4</sub> və Pb<sub>9</sub>As<sub>4</sub>S<sub>15</sub> nümunələrinin müvafiq olaraq 2.2.4-də, 2.2.8-də və 2.2.10-da verilən molibdat mavisi, dixromatometrik, barium nitratla titrləmə metodları ilə kimyəvi analizi edilmiş və birləşmələrdəki qurğuşun, arsen və kükürdün nəzəri və təcrübi miqdarları cədvəl 4.3.1-də verilmişdir.

**Cədvəl 4.3.1**

**Pb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, PbAs<sub>2</sub>S<sub>4</sub> və Pb<sub>9</sub>As<sub>4</sub>S<sub>15</sub> birləşmələrinin kimyəvi analizi**

Birləşmə	Nümunənin miqdarı, q	Elementlərin miqdarı, q					
		Pb		As		S	
		Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi
Pb <sub>2</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	0.362	0.207	0.201	0.075	0.072	0.080	0.075
PbAs <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	0.970	0.414	0.410	0.300	0.294	0.256	0.251
Pb <sub>9</sub> As <sub>4</sub> S <sub>15</sub>	0.660	0.465	0.462	0.074	0.071	0.043	0.039

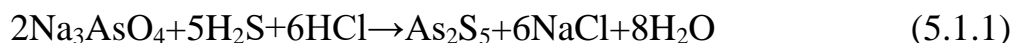
Alınmış tiobirləşmələrin kimyəvi analiz nəticələrinə əsasən birləşmələrin tərkiblərinin  $Pb_2As_2S_5$ ,  $PbAs_2S_4$  və  $Pb_9As_4S_{15}$  formullarına uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir.

$Pb_2As_2S_5$ ,  $PbAs_2S_4$  və  $Pb_9As_4S_{15}$  birləşmələrinin Piknometrik üsulla müəyyən edilmiş xüsusi çəkiləri müvafiq olaraq 4.97, 4.21 və 5.06 q/sm<sup>3</sup> olmuşdur [16, s.467].

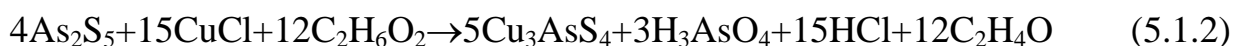
## V FƏSİL. ÜZVİ MÜHİTDƏ Cu, Tl, Ag TİOARSENATLARININ ALINMASI ŞƏRAİTİNİN ARAŞDIRILMASI

### 5.1. Etilenqlikol mühitində arsen(V) sulfid və mis(I) xlorid duzu arasında baş verən fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin öyrənilməsi

Etilenqlikol mühitində arsen(V) sulfid və mis(I) xlorid birləşmələri arasında fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakterinin öyrənmək üçün ilkin olaraq  $As_2S_5$  birləşməsi sintez edilmişdir. Bunun üçün müəyyən miqdar natriumarsenat etilenqlikolda həll edilmiş, mühit 10 N xlorid turşusu ( $pH=0-1$ ) ilə turşulaşdırılmış, 273-283 K temperatur aralığında 2 saat müddətində hidrogen sulfid qazı buraxılmaqla arsen(V) sulfid alınmışdır. Reaksiyanın aşağı temperaturda aparılması üçün reaksiya qarışığı BT20-21 maye termostatına yerləşdirilmişdir. Bu zaman aşağıdakı reaksiya baş verir:



Arsen(V) sulfidin miqdarına uyğun gələn mis(I) xlorid 10 ml etilenqlikolda həll edilir. Arsen(V) sulfidin etilenqlikoldakı məhluluna mis(I) xloridin amonyakda məhlulu əlavə edilərək pH-ın 8-9 qiymətində, 3 saat müddətində maqnitli qarışdırıcı vasitəsilə qarışdırılmış, sonra əmələ gələn tünd qəhvəyi rəngli çöküntü süzülmüş, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə etanolla yuyulmuşdur. Çöküntünün üzərinə yenidən etilenqlikol məhlulu əlavə edilərək 363 K temperaturda mikrodalğalı sobada 78 saat müddətində saxlanılmışdır. Bu zaman mühitin pH-ı 6-8 aralığında olmuşdur. Baş verən reaksiyanı ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Proses başa çatdıqdan sonra çöküntü süzülmüş, yuyulmuş və 353 K temperaturda vakuumda ( $\sim 10^{-1}$  Pa) qurudulmuşdur.



Mis(I) tioarsenat birləşməsinin alınması bir sıra eksperimental tədqiqatların nəticələrinə əsasən həyata keçirilmişdir. Mis(I) tioarsenat birləşməsinin çöküntüsündən götürülmüş nümunə qatı nitrat turşusu məhlulunda həll edilmiş və tamamilə buxarlandırılmışdır. Proses başa çatdıqdan sonra qalan quru qalıq distillə suyunda həll edilib süzülmüşdür. Daha sonra filtratın həcmi 100 ml-ə qədər durulaşdırılmışdır. Durulaşdırılmış məhluldan bir neçə nümunə götürülərək üzərlərinə daha sonra ammonium molibdat və hidrazin məhlulu əlavə edilmişdir. Bu məhlullar su hamamında 10 dəqiqə müddətinə qızdırılmışdır. Bu halda məhlullarda arsenomolibdat mavisi meydana gəlmişdir. Çöküntüdəki arsen miqdarı, mavi məhlullardan götürülmüş nümunələrdən kalorimetrik (КФК – 2 – УХЛ 4.2) metodla müəyyən edilmişdir. Reaksiyanın 5.1.2 tənliyi üzrə getməsinə tam əmin olmaq üçün reaksiya məhsullarının kütləsi və məhlula keçən arsenin miqdarı təyin edilmişdir [33, s.53; 42, s.248; 62, s.2107]. Bu məqsədlə aparılmış 8 təcrübənin nəticələri cədvəl 5.1.1–də göstərilmişdir.

**Cədvəl 5.1.1**

**Reaksiyalar zamanı alınan mis(I) tioarsenat çöküntüsünün və məhlula keçən komponentlərin miqdarı**

As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , q	CuCl, q	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub> çöküntüsü, q		Məhlula keçən arsenin miqdarı, q	
		Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi
0.3300	0.3952	0.5256	0.5104	0.0598	0.0521
0.4231	0.5066	0.6738	0.6611	0.0767	0.0696
0.4783	0.5728	0.7618	0.7501	0.0867	0.0741
0.5173	0.8280	0.8239	0.8122	0.0938	0.0874
0.3857	0.4619	0.6143	0.6029	0.0699	0.0603
0.3926	0.4701	0.6253	0.6148	0.0712	0.0682
0.3024	0.3621	0.4816	0.4681	0.0548	0.0486

Kimyəvi analiz metodları (kalorimetrik, qravimetrik) [33, s.53; 42, s.248; 62, s.2107] ilə təyin olunmuşdur ki, uyğun miqdarda ilkin komponentlərin qarşılıqlı təsiri

zamanı məhlula keçən arsenin və pH = 6-8 intervalında alınan çöküntü miqdarı mis(I) tioarsenat birləşməsinin stexiometrik tərkibinə və (5.1.2) reaksiya tənliyi ilə tam uyğunluq təşkil edir.

Alınmış birləşmənin tərkibini dəqiqləşdirmək üçün nümunələrdəki mis, arsen, kükürdün müvafiq olaraq yodametrik, molibdat mavisini və barium nitratla titrləmə metodları [28, s.60, s.129; 33, s.53] ilə kimyəvi analizlər aparılmışdır (cədvəl 5.1.2).

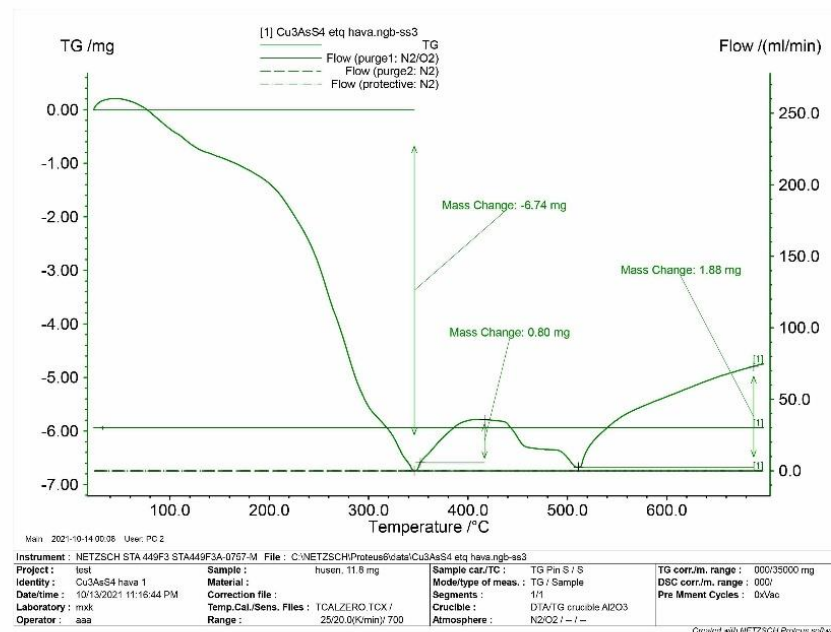
**Cədvəl 5.1.2**

**Mis(I) tioarsenat birləşməsinin kimyəvi analizi**

Nümunənin miqdarı, q	Elementlərin miqdarı, q					
	Cu		As		S	
	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi
0.197	0.096	0.091	0.037	0.029	0.064	0.059

Nümunənin kimyəvi analizinin nəticələrinə əsasən birləşmənin tərkibinin mis(I) tioarsenata uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir.

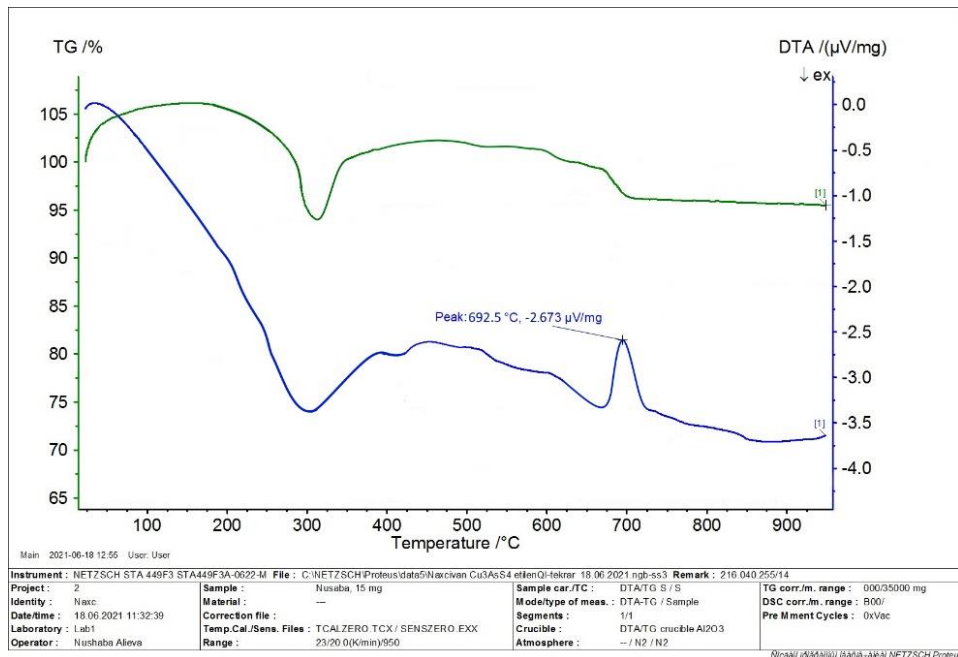
As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-CuCl-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> sistemindən alınmış mis(I) tioarsenat birləşmənin TQ analizi aparılmışdır (şəkil 5.1.1).



**Şəkil 5.1.1. Mis(I) tioarsenat birləşməsinin TQ analiz ayrısı**

Məlum olmuşdur ki, mis(I) tioarsenat nümunəsinin tərkibindəki suyun ayrılması 383-563 K-də baş verir. Analiz üçün götürülmüş 11.8 mq nümunədə nəzəri olaraq 3.82 mq kükürd olduğu məlumdur. 623 K temperaturda və hava axınında kükürdün oksidləşməsi hesabına kütlə itkisi 6.67 mq olmuşdur. Eyni zamanda bu temperaturda arsen də oksidləşərək sublimasiya edir. Sublimasiya prosesi 793 K temperatura kimi davam etmişdir. Nümunədə arsenin nəzəri miqdarı olaraq 2.24 mq-dır. 793 K temperaturda ümumi olaraq baş verən kütlə itkisi 6.86 mq olmuşdur. Nümunənin qalan hissəsi mis(II) oksiddən ibarət olmuşdur ki, bu da kimyəvi analizlə təsdiq edilmişdir [28, s.58]. Temperaturun sonrakı artımında da kütlə itkisi müşahidə olunur ki, bu da misin oksidləşməsi ilə əlaqədardır. Alınmış nəticələrə əsasən müəyyən edilmişdir ki, birləşmənin stexiometrik tərkibi mis(I) tioarsenat birləşməsinin formuluna uyğun gəlir.

Etilenqlikol mühitində arsen(V) sulfid və mis(I) xloridin qarşılıqlı təsirindən alınmış mis(I) tioarsenat nümunəsinin azot mühitində differensial termiki analizi (NETZSCH STA 449F3) aparılmışdır və nəticələr şəkil 5.1.2-də verilmişdir.

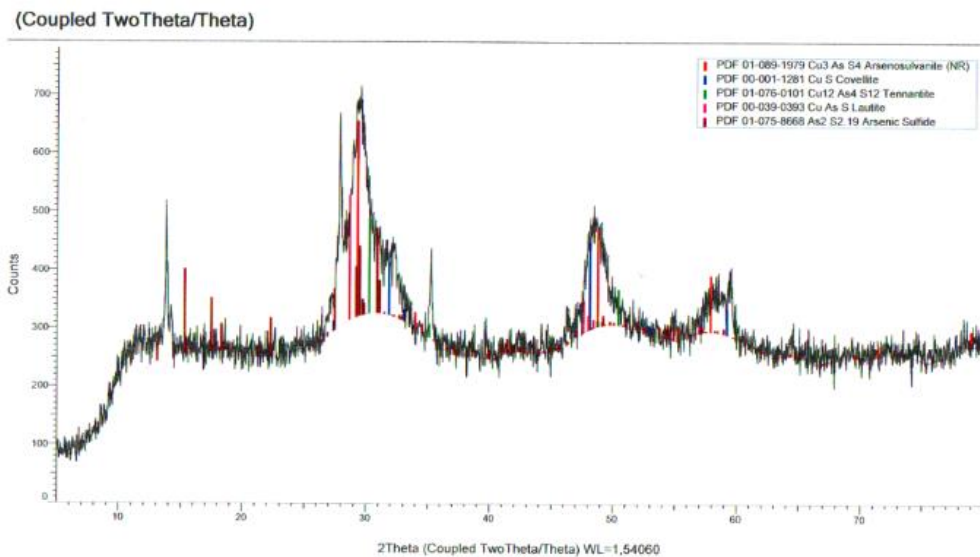


**Şəkil 5.1.2. Mis(I) tioarsenat birləşməsinin DTA əyrisi**

Mis(I) tioarsenat nümunəsinə 1223 K temperatura kimi differensial termiki analizi aparılmışdır. Analizin nəticələrindən məlum olmuşdur ki, mis(I) tioarsenat birləşməsi 578 K-də polimorf çevrilməyə uğrayır. Temperaturun sonrakı artımı mis(I)

tioarsenat birləşməsinin əmələgəlməsinə uyğundur. Alınmış nümunənin ərimə temperaturu 965.5 K olmuşdur.

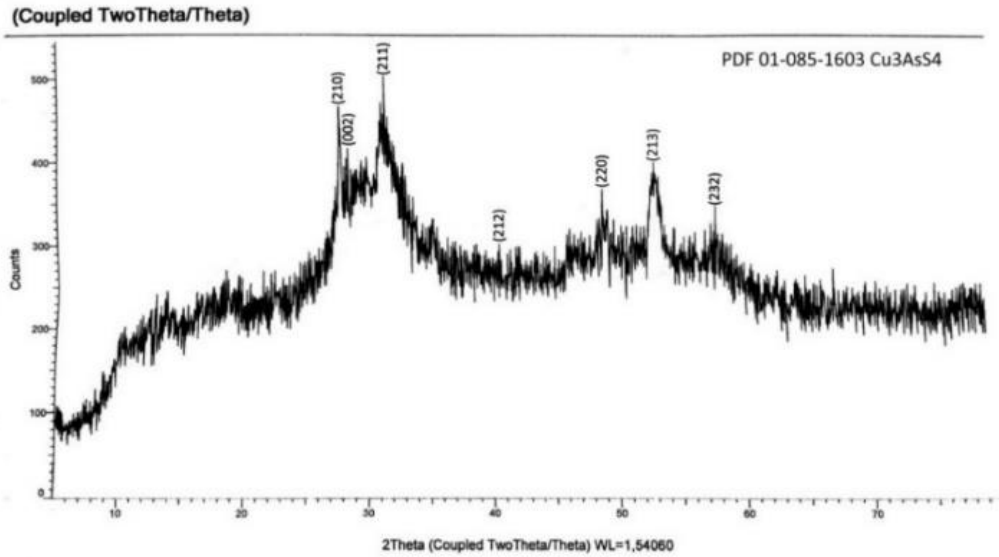
Etilenqlikol mühitində mis(I) tioarsenat birləşməsinin alınma şəraitini tədqiq etmək üçün birləşmənin çıxımının mühitin pH-dan və qatılıqdan asılılığı araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, mis(I) tioarsenat birləşməsinin maksimum çıxımı pH=6-8 aralığında və ilkin komponentlərin  $As_2S_5:CuCl=4:15$  nisbətindəki qarışığında müşahidə olunur. pH=2-4 aralığında ikili və üçlü birləşmələrin qarışığı alınır (şəkil 5.1.3). pH>8 olduqda mis(I) tioarsenat və mis arsenat birləşmələrinin qarışığı alınır.



**Şəkil 5.1.3. pH=2-4 aralığında alınmış çöküntünün difraktoqramı**

Müəyyən edilmişdir ki, eilenqlikol mühitində (5.1.2) reaksiyası otaq temperaturunda çox yavaş gedir. Temperatur artdıqda reaksiya sürətlənir, çünki arsen(V) sulfid birləşməsinin həllolması temperaturdan asılıdır.  $T>353$  K olduqda  $As_2S_5 \rightarrow As_2S_3 + 2S$  parçalanma reaksiyası baş verdiyi üçün sistemdə üçvalentli arsenitlər və kükürd qarışığı əmələ gəlir. Buna görə də mis(I) tioarsenat birləşməsinin alınması üçün optimal şərait 353 K temperatur və pH=6-8 aralığı seçilmişdir.

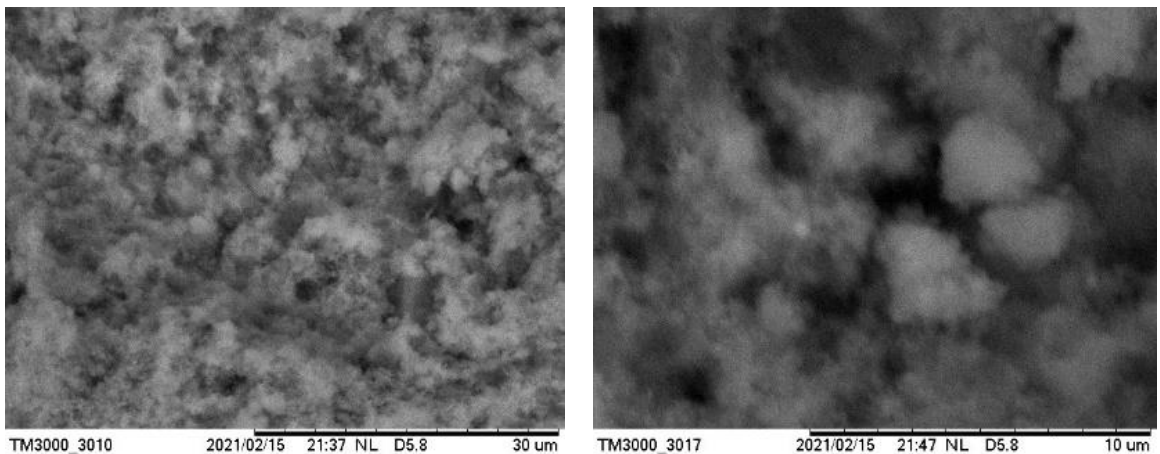
Təmizlənmiş çöküntü 523 K temperaturda 2 saat müddətində vakuumba ( $\sim 10^{-2}$  Pa) termiki emal edildikdən sonra toz halına salınmış və difraktoqramı (2D PHASER “Bruker”,  $CuK_{\alpha}$ ,  $2\theta$ , 20-80 dər.) çəkilmişdir (şəkil 5.1.4).



**Şəkil 5.1.4. Mis(I) tioarsenat birləşməsinin difraktoqramı**

Analiz nəticələrindən məlum olmuşdur ki, çöküntünün tərkibi əsas etibarilə mis(I) tioarsenat birləşməsindən ibarətdir. Difraktoqramdakı intensivlik maksimumlarının qiymətləri PDF 01-085-1603 qiymətləri ilə yaxşı uyğunluq təşkil etmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, mis(I)tioarsenat birləşməsi ortorombik sinqoniyada kristallaşır: Fəza qr.:  $Pmn2_1$ ; qəf. par.:  $a=0.6171$  nm,  $b= 0.6463$  nm,  $c= 0.7442$ nm;  $\alpha=\beta=\gamma=90^0$ .

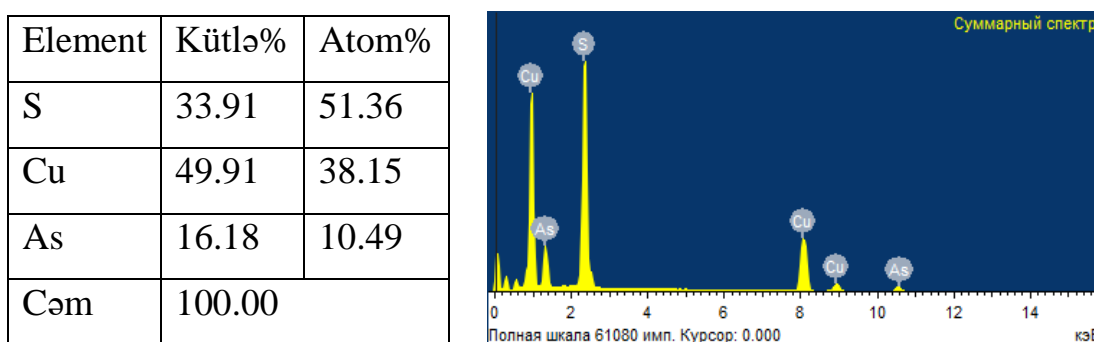
Etilenqlikol mühitində 353 K temperaturda alınmış mis(I) tioarsenat birləşməsinin mikromorfologiyası HITACHI TM3000 markalı mikroskopla tədqiq edilmişdir (şəkil 5.1.5).



**Şəkil 5.1.5. Mis(I) tioarsenat birləşməsinin SEM şəkli**

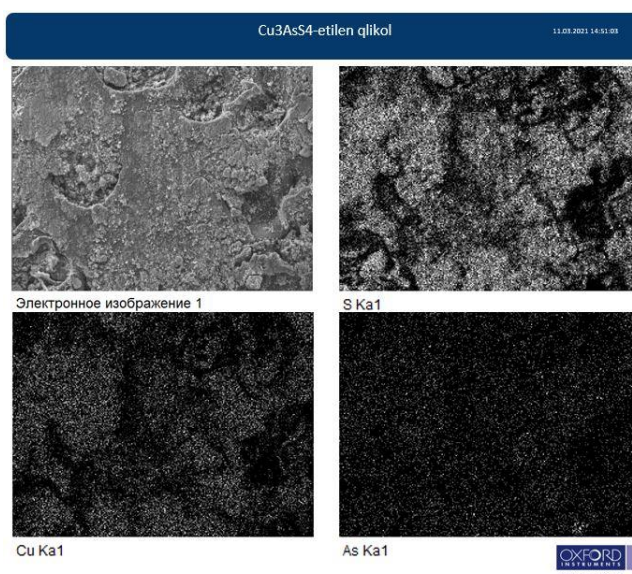
30 və 10 mikrometr sahədə olan hissəciklərin ölçü və forma effektləri müəyyən edilmişdir. Birləşmənin SEM şəklindən görüldüyü kimi, etilenqlikolda alınmış çöküntülər nanohissəciklərin aqreqatlarından təşkil olunub. Hissəciklərin ölçüsü çox kiçik olub, pambıqvari forma əmələ gətirir.

Mis(I) tioarsenat birləşməsinin stexiometrik tərkibini təyin etmək üçün sintez edilən tiobirləşmənin tərkibinin element analizi aparılmış, enerji-dispers spektri və elektron şəkilləri çəkilmişdir (JSM-6610LV SEM – Oxford Instrument) (şəkil 5.1.6, 5.1.7).



**Şəkil 5.1.6.  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  birləşməsinin element tərkibi və enerji-dispers spektri**

Tiobirləşmənin tərkibindəki misin, arsenin, kükürdün kütlə və atom payları təyin edilmişdir. Element analiz nəticələrinə əsasən etilenqlikolda alınmış birləşmənin sadə formulunun mis(I) tioarsenat olduğu müəyyən edilmişdir.



**Şəkil 5.1.7. Mis(I) tioarsenat birləşməsinin birləşməsinin elektron şəkilləri**

## 5.2. $As_2S_5-TiNO_3-C_2H_6O_2$ sistemində solvotermal şəraitdə fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir şəraitinin öyrənilməsi

$As_2S_5-TiNO_3-C_2H_6O_2$  sistemində solvotermal şəraitdə fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir şəraitinin öyrənilməsi üçün ilkin reagent olaraq arsen(V) sulfid 5.1 yarımfəslində qeyd olunduğu kimi sintez edilmişdir. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin alınması şəraitini araşdırmaq üçün 0.33q arsen(V) sulfid və 1.06 q tallium(I) nitrat ( $As_2S_5/TiNO_3=4:15$  mol nisbətində) 50 ml etilenqlikolla əlavə edilərək qarışdırılmışdır. 0,1 M qatılıqlı ammonium hidrosiddən istifadə etməklə mühitin pH-ı 7-8 həddində saxlanılmış və reaksiya qarışığı 358 K temperaturda 3 saat müddətində maqnitli qarışdırıcı ilə qarışdırılmış, proses başa çatdıqdan sonra çöküntü süzülmüş, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə etil spirti ilə yuyulmuşdur. Çöküntünün üzərinə yenidən kimyəvi təmiz etilenqlikol əlavə edilərək hidrotermal şəraitdə (353 K) mikrodalğalı sobada 78 saat müddətində saxlanılmışdır. Baş verən reaksiyanın tənliyini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Proses başa çatdıqdan sonra çöküntü yenidən süzülmüş, yuyulmuş və 373 K temperaturda vakuumda ( $\sim 10^{-1}$  Pa) qurudulmuşdur.

Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin alınması şəraitinin tədqiqi bir sıra eksperimental təcrübələrin nəticələrinə əsasən həyata keçirilmişdir. Müəyyən miqdar tallium(I) tioarsenat birləşməsindən götürülmüş nümunə nitrat turşusu məhlulunda həll edilmiş və məhlul tam buxarlandırılmışdır. Buxarlanma prosesini bitirdikdən sonra alınan quru qalıq distillə suyunda həll edilərək həcmi 100 ml-ə çatdırılmışdır. Məhlulda arsen miqdarı kalorimetrik metodla (КФК – 2 – УХЛ 4.2) təyin edilmişdir [33, s.53; 62, s.2107]. Bunun üçün məhluldan müxtəlif miqdarlarda götürülmüş bir neçə nümunədən 2.2.4-də verilmiş metoda əsasən arsenomolibdat mavisi kompleksləri hazırlanmışdır. Bu zaman hazırlanmış arsenomolibdat mavisi komplekslərinin optiki sıxlıqları kalorimetr cihazı vasitəsilə ölçülmüş və dərəcəli əyridə arsenin miqdarı

müəyyən edilmişdir. Bundan əlavə süzüntüdəki arsen miqdarı eyni metodla təyin olunmuşdur. Kimyəvi analiz metodları (kalorimetrik, qravimetrik) [33, s.53; 42, s.248; 62, s.2107] ilə təyin olunmuşdur ki, uyğun miqdarda ilkin komponentlərin qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gələn çöküntünün kütləsi, məhlula keçən arsenin miqdarı, pH=7-8 aralığında alınan nümunənin tərkibi tallium(I) tioarsenat formuluna uyğun gəlir. 5.2.1 sayılı cədvəldə 8 təcrübənin nəticələri göstərilmişdir.

### Cədvəl 5.2.1

#### Təcrübələrdə alınan $Tl_3AsS_4$ çöküntüsünün və məhlula keçən arsenin miqdarı

$As_2S_5$ , q	$TlNO_3$ , q	$Tl_3AsS_4$ çöküntüsü, q		Məhlula keçən arsenin miqdarı, q	
		Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri
0.3300	1.0634	1.0318	1.0862	0.0507	0.0598
0.4397	1.4169	1.3864	1.4473	0.0689	0.0797
0.4928	1.5880	1.5230	1.6221	0.0786	0.0894
0.3862	1.2445	1.1369	1.2712	0.0592	0.0700
0.3643	1.1739	1.1038	1.1991	0.0541	0.0661
0.5705	1.8384	1.7257	1.8778	0.0907	0.1035
0.3027	0.9754	0.8869	0.9963	0.0413	0.0549
0.4631	1.4923	1.5096	1.5243	0.0762	0.0840

Müəyyən edilmişdir ki, pH=7-8 və  $T > 373$  K olduqda ilkin komponentlərin ( $As_2S_5$  və  $TlNO_3$ ) digər mol nisbətlərindəki qarışıqlardan məhlulda  $(Tl_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$  ( $x=0.1-0.9$ ) tərkibli çöküntülər alınır. Lakin  $T < 363$  K olduqda isə (5.2.1) reaksiyasına əsasən komponentlərin uyğun (4:15 mol) nisbətdə götürülmüş miqdarlarından tallium(I) tioarsenat birləşməsi əmələ gəlir.

Bromatometrik, molibdat və barium nitratla titrləmə metodları [28, s.93, s.129; 33, s.53] ilə birləşmənin tərkibindəki tallium, arsen və kükürdün miqdarları müəyyən edilmiş və əldə olunmuş nəticələr cədvəl 5.2.2-də verilmişdir.

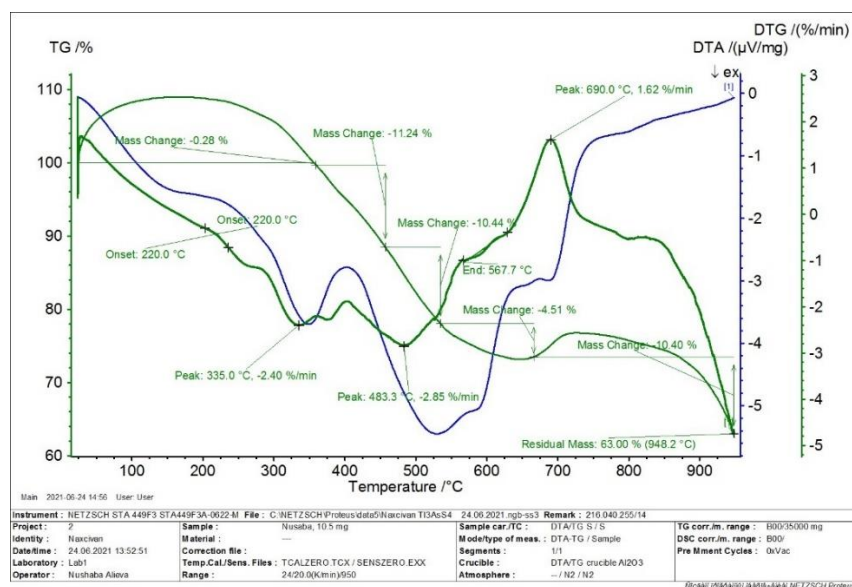


## Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin kimyəvi analizi

Nümunənin miqdarı, q	Elementlərin miqdarı, q					
	Tl		As		S	
	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi
0.816	0.612	0.602	0.075	0.071	0.128	0.123

Nümunənin kimyəvi analizinin nəticələrinə əsasən birləşmənin tərkibinin tallium(I) tioarsenata uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir.

358 K temperaturda etilenqlikol mühitində alınmış tallium(I) tioarsenat birləşməsinin termoqravimetrik, differensial termiki və differensial termoqravimetrik analizi (NETZSCH STA 449F3) aparılmışdır (şəkil 5.2.1).

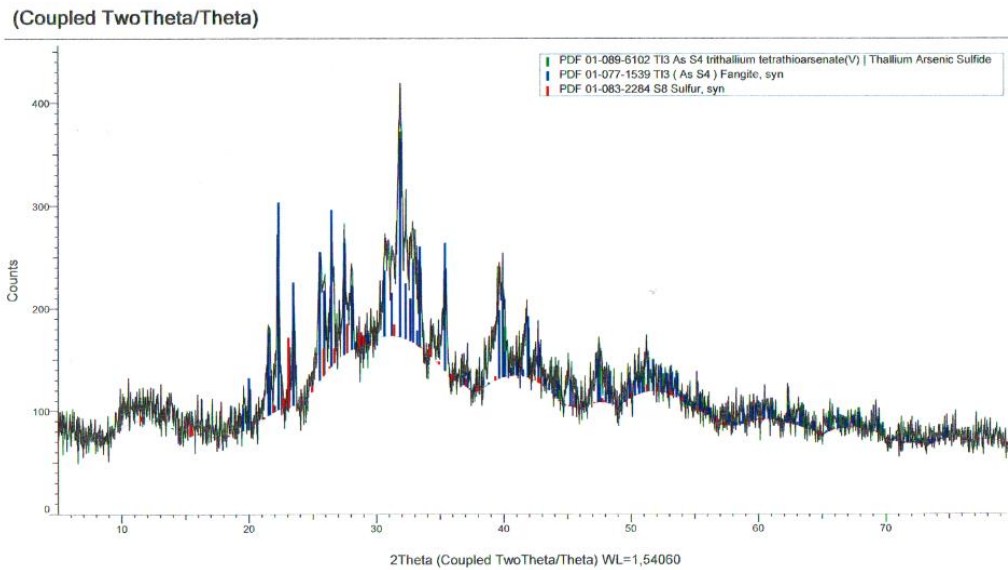


Şəkil 5.2.1. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin DTA, TQ analiz ayrılırları

Termoqramdan görüldüyü kimi 573 K temperatúra kimi tallium(I) tioarsenat birləşməsinin tərkibində adsorbsiya olunmuş maddələr (qazlar, etilenqlikol) ayrılır. Bu temperatúra kimi ümumi kütlə itkisi 0.28% təşkil edir. DTA əyrisindən aydın görünür ki, tallium(I) tioarsenat birləşməsinin əriməsi nisbətən aşağı temperatürdə (~ 683 K temperatür) baş verir. Çöküntünün tərkibində kükürd olduğu üçün bunu DTA əyrisindəki dərin endotermik effektlərdən aydın müşahidə etmək olur. 733-773 K

temperaturda birləşmənin tərkibindən kükürd ayrılır. Bu zaman kütlə itkisi 11.24 % təşkil edir. 733-938 K temperatur aralığında tallium(I) tioarsenat birləşməsinin parçalanması nəticəsində arsen sublimasiya edir. Bu zaman kütlə itkisi 26.19 % olur ki, bu da birləşmənin tərkibindəki arsen və kükürdün ümumi kütləsinə uyğun gəlir. 948-983 K temperaturda tallium azid əmələ gəlir və bundan sonra temperaturun artması zamanı nümunə parçalanır. Kimyəvi və RFA nəticələrindən məlum olmuşdur ki, qalan qalıqın əsas tərkib hissəsinin sərbəst tallium metalından ibarətdir.

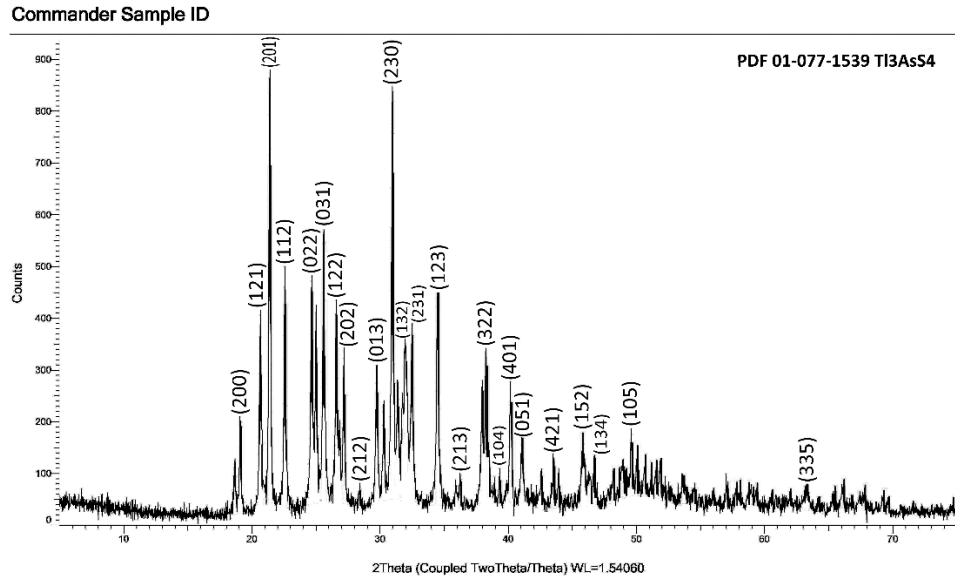
358 K temperaturda etilenqlikol mühitində alınmış çöküntünün RFA (2D PHASER “Bruker”,  $\text{CuK}_{\alpha}$ ,  $2\theta$ , 20-80 dər.) nəticələrindən məlum olmuşdur ki, əsas tərkib tritallium tetratioarsenat ( $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$ ) birləşməsindən ibarətdir. Tərkibdə cüzi miqdarda (0.02%) sərbəst kükürd ( $\text{S}_8$ ) qarışığı vardır. Bunu difraktoqramdakı intensivlik maksimumları aydın ifadə edir (şəkil 5.2.2).



**Şəkil 5.2.2. 358 K temperaturda etilenqlikol mühitində alınmış tallium(I) tioarsenatın difraktoqramı**

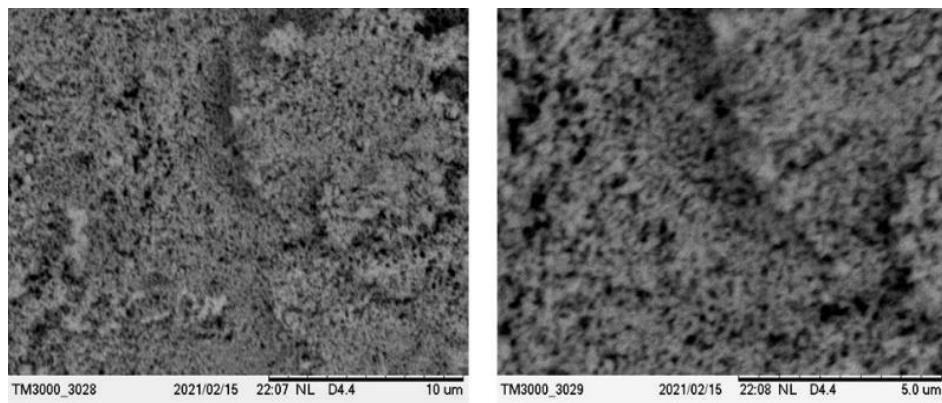
Tallium(I) tioarsenat nümunəsi 523-543 K temperaturda ( $\sim 10^{-2}$  Pa vakuumda) 2 saat müddətində termiki emal (tablama) edilmiş və tərkibi RFA (2D PHASER “Bruker”,  $\text{CuK}_{\alpha}$ ,  $2\theta$ , 20-80 dər.) ilə yoxlanılmışdır. Məlum olmuşdur ki, nümunənin tərkibi tallium(I) tioarsenat birləşməsindən ibarətdir və ortorombik quruluşa (Fəza qr.:  $\text{Pnma}$ ; qəf. par.:  $a = 0.9268$  nm,  $b = 0.9339$  nm,  $c = 1.1128$  nm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) malikdir.

Nümunənin analizinin nəticələri PDF 01-077-1539 qiyməti ilə uyğunluq təşkil edib, onun fərdiliyini təsdiqləmişdir. (şəkil 5.2.3).



**Şəkil 5.2.3. 543 K temperaturda termiki emal edilmiş  $Tl_3AsS_4$  birləşməsinin difraktoqramı**

2.3.4-də qeyd edilən SEM analiz üsulu ilə etilenqlikol mühitində alınmış tallium(I) tioarsenat birləşməsinin mikromorfologiyası HITACHI TM3000 markalı elektron mikroskopla tədqiq edilmişdir (şəkil 5.2.4).



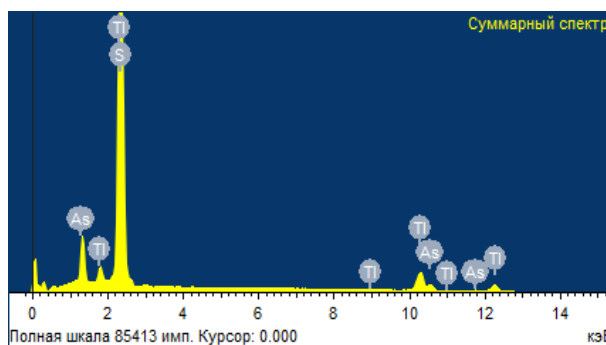
**Şəkil 5.2.4. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin SEM şəkilləri**

5 və 10 mikrometr böyümə sahəsində olan hissəciklərin nanoölçülü olduqları müəyyən edilmişdir. Birləşmənin SEM şəklindən görüldüyü kimi, etilenqlikol

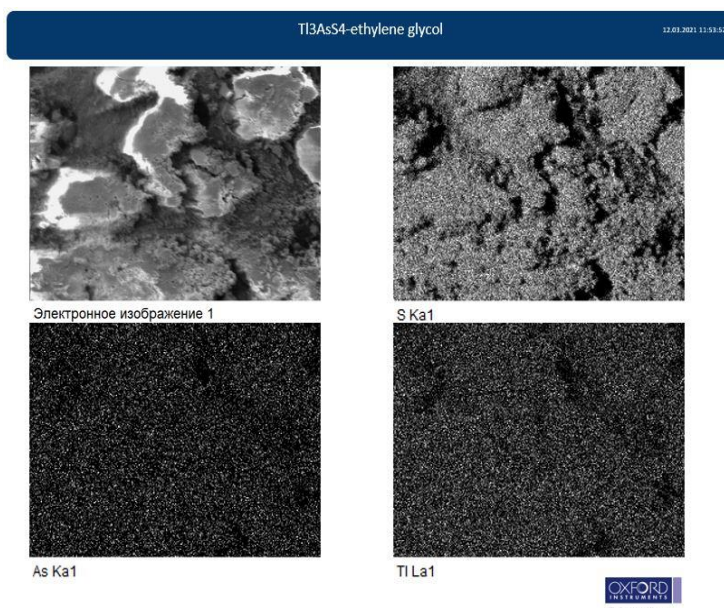
mühitində alınmış çöküntü nanohissəciklərin aqreqatlarından təşkil olunub. Tallium(I) tioarsenatın nanohissəcikləri formasız olduğundan ölçüslərini SEM cihazı ilə təyin etmək mümkün olmamışdır.

Tallium(I) tioarsenat nümunəsinin tərkibindəki elementlərin faiz tərkibini və birləşmənin spektroskopik məlumatlarını tədqiq etmək üçün Oxford Instrument ilə integrasiya olunmuş JSM-6610LV SEM cihazından istifadə edilmiş və birləşmənin enerji-dispers spektri, elektron şəkilləri çəkilmişdir (şəkil 5.2.5, 5.2.6). Alınan nəticələrə əsasən, birləşmələrin tərkibindəki tallium, arsen, kükürdün kütlə və atom nisbətlərinin müvafiq olaraq 76.07%, 9.05%, 14.89% və 38.88%, 12.62%, 48.50% olduğu təyin edilmişdir. Element analiz nəticələrinə əsasən etilenqlikol mühitində alınan birləşmənin sadə formulunun  $Tl_3AsS_4$ -ə uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir.

Element	Kütlə%	Atom%
S	14.89	48.50
As	9.05	12.62
Tl	76.07	38.88
Cəm	100.00	



Şəkil 5.2.5.  $Tl_3AsS_4$  birləşməsinin element tərkibi və enerji-dispers spektri



Şəkil 5.2.6. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin elektron şəkilləri

### 5.3. Etilenqlikol mühitində $As_2S_5$ və $AgNO_3$ əsasında $Ag_3AsS_4$ tiobirləşməsinin sintezi şəraitinin araşdırılması

Gümüş nitrat və arsen(V) sulfid birləşmələrinin qarşılıqlı təsiri əsasında üzvi mühitdə hidrotermal metodla gümüş tioarsenat birləşməsinin alınması şəraiti öyrənilmişdir.

Təcrübələr aşağıdakı qaydada aparılmışdır: tərkibində 0.42 q gümüş olan 10 ml gümüş nitrat məhlulu 0.33 q arsen(V) sulfid çöküntüsü üzərinə əlavə edilmişdir. Bu zaman məhlulda hidrogen ionlarının qatılığı pH=5-7 həddində olmuşdur. Reaksiya qarışığı 343 K temperaturda və 120-180 dəqiqə müddətində maqnitli qarışdırıcı ilə qarışdırılmış, prosesin sonunda çöküntü süzülmüş, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə etanolla yuyulmuşdur. Çöküntünün üzərinə yenidən müəyyən miqdar kimyəvi təmiz etilenqlikol əlavə edilərək hidrotermal şəraitdə, 333-343 K temperaturda mikrodalğalı sobada 48 saat müddətində qızdırılmışdır. Proses başa çatdıqdan sonra alınmış çöküntü filtirdən süzülmüş, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə etanolla yuyulmuşdur. Təmizlənmiş çöküntü 353 K temperaturda vakuumda qurudulmuşdur.

Etilenqlikol mühitində gümüş nitrat və arsen(V) sulfid əsasında bir çox təcrübələr yerinə yetirilmiş və prosesin gedişi nəticəsində əmələ gələn nümunənin kütləsi və süzüntüyə keçən arsenin miqdarı təyin edilmişdir (cədvəl 5.3.1).

**Cədvəl 5.3.1**

#### **Reaksiyalar zamanı alınan $Ag_3AsS_4$ çöküntüsünün və məhlula keçən komponentlərin miqdarı**

$As_2S_5$ , q	$AgNO_3$ , q	$Ag_3AsS_4$ çöküntüsü, q		Məhlula keçən arsenin miqdarı, q	
		Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri
0.3300	0.6786	0.6894	0.7012	0.0483	0.0598
0.4582	0.9422	0.9519	0.9736	0.0708	0.0831
0.2947	0.6060	0.6085	0.6262	0.0451	0.0534
0.3861	0.7939	0.8123	0.8204	0.0596	0.0700

### Cədvəl 5.3.1-in ardı

0.3608	0.7419	0.7536	0.7667	0.0527	0.0654
0.2364	0.4861	0.4918	0.5023	0.0319	0.0428
0.4165	0.8565	0.8724	0.8850	0.0643	0.0755

Məlum analiz metodları [33, s.53; 42, s.248] ilə müəyyən olunmuşdur ki, uyğun miqdarda (4:15) komponentlərin qarşılıqlı təsiri zamanı məhlula keçən arsenin miqdarı və əmələ gələn çöküntünün kütləsi gümüş tioarsenat birləşməsinin alındığını təsdiq etmiş olur.

Etilen qlitol mühitində alınmış nümunənin tərkibinin ilkin kimyəvi analizinin nəticələri cədvəl 5.3.2-də verilmişdir. Gümüş tioarsenat nümunəsindən müəyyən qədər götürərək üzərinə az miqdar qatı nitrat turşusu məhlulu əlavə edib nümunə həllolana və məhlul tam buxarlanana kimi qızdırılmışdır. Prosesi başa çatdırdıqdan sonra quru qalıq distillə suyunda həll edilib şüşə filtridən süzölmüşdür. Filtratın həcmi 100 ml-ə çatdırılmışdır. Məhluldan götürölmüş nümunələrdə gümüşün miqdarı təyin edilmişdir. Gümüşün miqdarının təyini Fayans metodu ilə yerinə yetirilmişdir [28, s.128]. Gümüş ayrıldıqdan sonra həmin süzöntülərdə arsenin miqdarı ammonium molibdat - hidrazin metodu ilə kalorimetrik (KФК – 2 – УХЛ 4.2) təyin edilmişdir [33, s.53; 62, s.2107]. Nümunədəki kükürdün miqdarı isə barium nitratla titrləmə metodu ilə müəyyən edilmişdir [28, s.129]

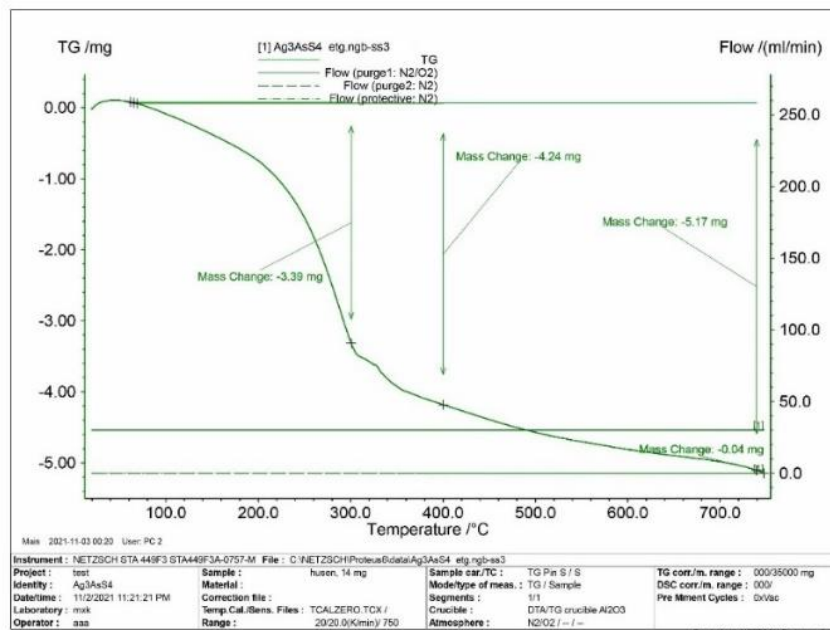
### Cədvəl 5.3.2

#### Gümüş tioarsenat birləşməsinin kimyəvi analizi

Nümunənin miqdarı, q	Elementlərin miqdarı, q					
	Ag		As		S	
	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi
0.527	0.324	0.319	0.075	0.071	0.128	0.123

Nümunənin kimyəvi analizinin nəticələrinə əsasən birləşmənin tərkibinin gümüş tioarsenata uyğun gəldiyi təsdiq edilmişdir.

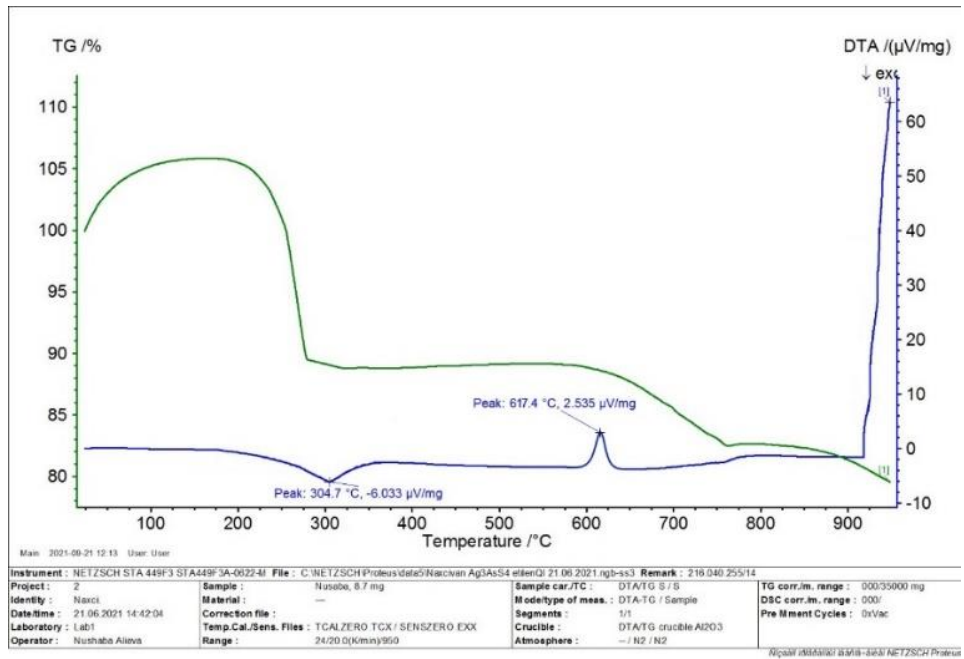
Birləşmənin stexiometrik tərkibi TQ (NETZSCH STA 449F3) analizlə müəyyən edilmişdir (şəkil 5.3.1).



**Şəkil 5.3.1. Gümüş tioarsenat birləşməsinin termoqramı**

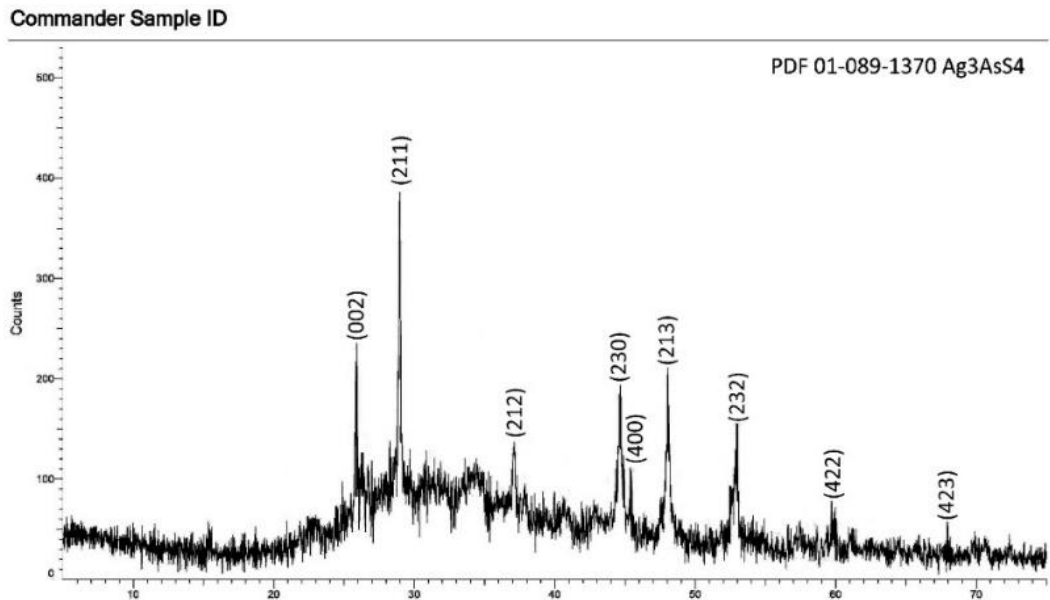
Termoqramdan görüldüyü kimi, 14 mq nümunə 1023 K temperatürə kimi qızdırılmışdır. Nəzəri olaraq nümunədə 3.4 mq kükürd və 1.99 mq arsen olduğu məlumdur. Analiz zamanı baş verən kütlə itkiləri 573 K temperatürdə 3.39 mq, 673 K temperatürdə 4.24 mq, ümumi itki isə 1023 K temperatürdə 5.17 mq. Bu itkilər nümunədə olan kükürd və arsenin oksidləşərək sublimasiya etməsi hesabına meydana çıxmışdır. Soyumadan sonra qalan qalıqın kütləsi 8.83 mq olmuşdur ki, bu da gümüşün payına düşür. Alınan bu nəticələrə əsasən birləşmənin sadə formulunun gümüş tioarsenat olduğu təsdiqlənmişdir.

Etilenqlikol mühitində sintez edilmiş gümüş arsenat birləşməsinin differensial termiki analizi aparılmış və əldə edilən nəticələr şəkil 5.3.2-də göstərilmişdir. DTA (NETZSCH STA 449F3) termoqramından aydın görünür ki, alınmış nümunə 1223 K temperatürə kimi azot axınında qızdırılmışdır. DTA əyrisində 577.7 K temperatürdə ekzotermik və 890.4 K temperatürdə isə endotermik effektlər müşahidə edilmişdir. Analizin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, gümüş tioarsenat birləşməsinin ərimə temperaturu 890.4 K -ə uyğun gəlir.



**Şəkil 5.3.2. Gümüş tioarsenat birləşməsinin DTA əyrisi**

Gümüş tioarsenat birləşməsinin fərdiliyi RFA vasitəsilə müəyyən edilmiş və analizin nəticəsi şəkil 5.3.3-də göstərilmişdir.



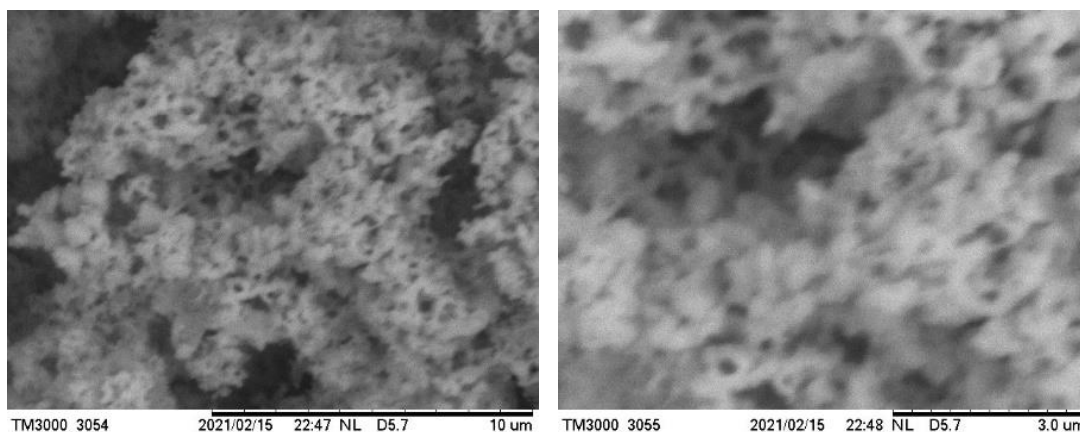
**Şəkil 5.3.3. Etilenqlikol mühitində alınmış Ag<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> birləşməsin difraktoqramı**

Analizlərin nəticəsində məlum olmuşdur ki, etilenqlikol mühitində ilkin komponentlərin 4:15 nisbətindəki qarışığından alınmış birləşmənin əsas tərkib hissəsi gümüş tioarsenat birləşməsindən ibarət olmuşdur. Bu birləşmələr əsasən amorf halda



olurlar. Gümüş tioarsenat birləşməsinin rentgenfaza analizinin nəticələri PDF 01-089-1370 qiyməti ilə uyğunluq təşkil edib və fərdiliyini təsdiqləmişdir.

343 K temperaturda alınmış gümüş tioarsenat birləşməsinin mikromorfologiyası HITACHI TM3000 markalı skanedici elektron mikroskopda öyrənilmişdir (şəkil 5.3.4).

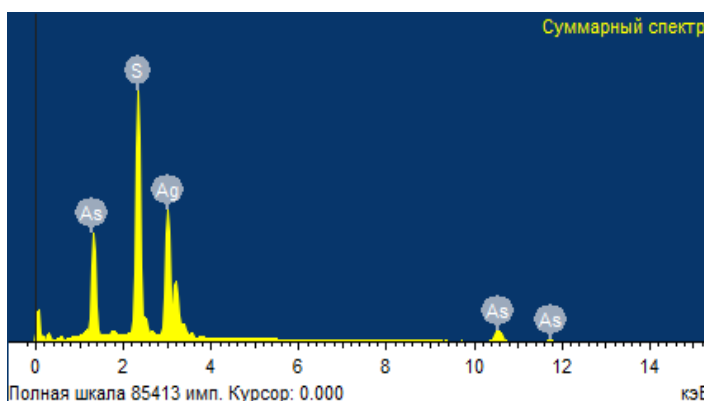


**Şəkil 5.3.4. Gümüş tioarsenat birləşməsinin SEM şəkli**

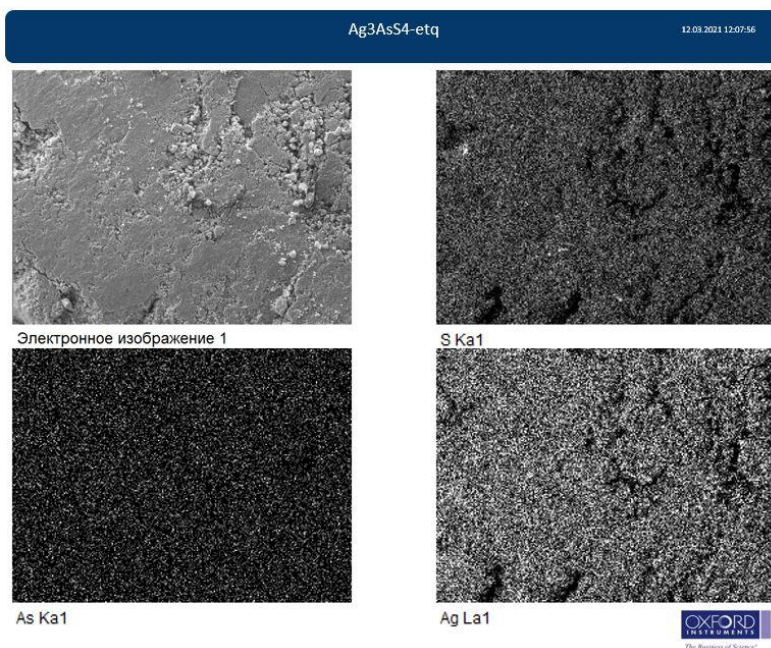
SEM analizindən məlum olmuşdur ki, etilenqlikol mühitində alınmış gümüş tioarsenat birləşməsində hissəciklər bir-birinə birləşmiş sıx torvari quruluşa malik olub, 10 və 3 μm sahədə olan hissəciklər arasında digər faza hissəcikləri müşahidə olunmamışdır.

Etilenqlikol mühitində alınmış gümüş tioarsenat birləşməsinin element analizinin nəticələri verilmiş, enerji-dispers spektri və elektron şəkilləri çəkilmişdir (JSM-6610LV SEM – Oxford Instrument) (şəkil 5.3.5, 5.3.6).

Element	Kütlə%	Atom%
S	24.03	52.46
As	13.82	11.83
Ag	62.15	35.71
Cəm	100.00	



**Şəkil 5.3.5.  $Ag_3AsS_4$  birləşməsinin element tərkibi və enerji-dispers spektri**



**Şəkil 5.3.6. Gümüş tioarsenat birləşməsinin elektron şəkilləri**

Element analiz nəticələrinə görə birləşmənin tərkibindəki elementlərin kütlə və atom nisbətləri müəyyən edilmişdir. Gümüş, arsen və kükürdün kütlə və atom nisbətlərinin qiymətlərinə görə etilenqlikol mühitində alınan birləşmənin sadə formulunun gümüş tioarsenata yaxşı uyğun gəldiyi qənaətinə gəlinmişdir.

## NƏTİCƏLƏR

1. Su və üzvi mühitdə natrium metarsenit ilə hidrogen sulfidin, natrium metarsenit ilə tioasetamidin, natrium arsenat ilə tioasetamidin qarşılıqlı təsir şəraiti araşdırılmış və arsen(V) sulfid birləşməsi müvafiq olaraq 2, 4 və 10 saat müddətində alınmışdır. Sintez edilən nümunələrin fərdiliyi RFA, DTA, TQ, SEM, kimyəvi və element analiz metodları ilə təsdiq edilmişdir. Analiz nəticələrinə görə müəyyən edilmişdir ki, 273-283 K temperatur aralığında alınan arsen(V) sulfid birləşməsi amorf haldadır. Birləşmənin DTA nəticəsinə görə arsen(V) sulfid 364 K temperatura kimi davamlıdır. 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. SEM analiz nəticələrinə əsasən 283 K və 353 K temperaturlarda alınmış arsen(V) sulfidin hissəcikləri müvafiq olaraq pambıqvari və qismən kubik formalı olmuşdur. Bununla yanaşı, Arsen(V) sulfidin nano-hissəciklərinin və nazik təbəqəsi alınmış, udma spektri U-5100 Hitachi spektrofotometrində çəkilmiş, qadağan olunmuş zonasının enini Tauç düsturundan istifadə etməklə hesablanmış və qadağan olunmuş zonasının eninin  $E_g^0 = 2.55$  eV olduğu müəyyən edilmişdir ki, bu da arsen(V) sulfidin geniş zonalı yarımkəçirici olduğunu təsdiq etmişdir.

2. Su və üzvi mühitində mis(I) xlorid və arsen(V) sulfid arasında baş verən fiziki-kimyəvi təsirin xarakteri öyrənilmiş və mis(I) tioarsenat birləşməsi 3 saat müddətində sintez edilmişdir. Fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsi ilə birləşmənin fərdiliyi və stexiometrik tərkibi təsdiq edilmişdir. Mis(I) xlorid və arsen(V) sulfid əsasında mis(I) tioarsenat birləşməsinin alınmasının reaksiya tənliyi tərtib edilmiş, termodinamik parametrləri hesablanmışdır. Su mühitində sintez edilmiş mis(I) tioarsenat birləşməsi 633 K temperaturda polimorf çevrilməyə məruz qalaraq 963.1 K temperaturda əriməsi və üzvi mühitdə alınmış birləşmənin isə 578 K temperaturda polimorf çevrilməyə məruz qalaraq 965.5 K temperaturda əriməsi DTA nəticəsində müəyyən edilmişdir. 323-363 K temperaturda su və üzvi mühitdə alınmış birləşmənin mikromorfologiyası

tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, birləşmə mikro- və nanohissəciklərdən təşkil olunub. Su mühitində alınan birləşmənin maksimum çıxımı pH-ın 5-7 aralığında, üzvi mühitdə sintez edilən birləşmənin maksimum çıxımı isə pH-ın 6-8 aralığında olmuşdur. Alınmış mis(I) tioarsenat birləşməsinin tərkibindəki mis, arsen və kükürdün kütlə və atom nisbətləri müəyyən edilmişdir.

3. Su mühitində mis(II) xlorid və arsen(V) sulfidin qarşılıqlı təsir şəraiti tədqiq edilmiş və 180 dəqiqə müddətində tiobirləşmə sintez edilmişdir. Fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə alınmış tiobirləşmənin fərdiliyi, stexiometrik tərkibi araşdırılmışdır. TQ analizinin əksinə digər analiz metodlarından əldə edilmiş nəticələrə əsasən müəyyən edilmişdir ki, alınmış tiobirləşmənin tərkibi mis(I) tioarsenatdan ibarətdir.

4.  $TlNO_3-As_2S_5-H_2O/C_2H_6O_2$  sistemlərində baş verən fiziki-kimyəvi təsirin xarakteri araşdırılmış və tallium(I) tioarsenat birləşməsi 3 saat ərzində sintez edilmişdir. 4:15 mol nisbətində 348-358 K temperatur aralığında tallium(I) nitrat və arsen(V) sulfid əsasında alınmış tallium(I) tioarsenatın fərdiliyi, stexiometrik tərkibi RFA, DTA, TQ, SEM, kimyəvi və element analiz metodları ilə təsdiq edilmişdir. Birləşmənin tərkibindəki tallium, arsen və kükürdün kütlə və atom payları müəyyən edilmişdir. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin mikromorfologiyası öyrənilmiş və birləşmənin nanohissəciklərdən ibarət olduğu müəyyənləşdirilmişdir. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin alınmasının reaksiya tənliyi əsasında, termodinamik qiymətlər hesablanmışdır. Tallium(I) tioarsenat birləşməsinin su mühitində alınması pH-ın 4-5, üzvi mühitdə isə 7-8 aralığında olduğu müəyyən edilmişdir. DTA nəticəsinə görə su mühitində alınmış tallium(I) tioarsenat birləşməsinin ərimə temperaturu 692.8 K, üzvi mühitdə sintez edilmiş birləşmənin isə 688 K olmuşdur.

5. Su və üzvi mühitlərdə Ag-As-S sistemindəki fiziki-kimyəvi təsir şəraiti tədqiq edilmiş və müəyyən edilmiş optimal şəraitdə arsenin üçlü tiobirləşməsi olan gümüş tioarsenat sintez edilmişdir. TQ və RFA nəticəsində alınmış birləşmənin fərdiliyi təsdiqlənmişdir. Su və üzvi mühitdə alınmış gümüş tioarsenatın differensial termiki analizinə əsasən müvafiq olaraq birləşmənin 888.2 K və 890.4 K temperaturlarda əridiyi müəyyənləşdirilmişdir. Skanedici elektron mikroskopda

aparılan analizindən məlum olmuşdur ki, su mühitində alınmış gümüş tioarsenat birləşməsində hissəciklərin ölçüləri 500-800 nm aralığında olan kürəciklərdən təşkil olunmuş, üzvi mühitdə alınmış gümüş tioarsenatın tərkibi isə bir-birinə birləşmiş sıx torvari quruluşa malik nanohissəciklərdən ibarət olmuşdur. Gümüş tioarsenat birləşməsinin alınmasının reaksiya tənliyi tərtib edilmiş, termodinamik parametrləri hesablanmış və piknometrik metodla sıxlığı təyin edilmişdir. Kimyəvi analiz nəticələrinə görə alınmış nümunənin çəkisi və süzüntüyə keçən arsenin miqdarına görə birləşmənin formulu dəqiqləşdirilmişdir. Birləşmənin element analizindən alınmış nəticələrə görə gümüş tioarsenat birləşməsinin element tərkibi təyin edilmişdir.

6. Qurğuşun(II) asetat və arsen(V) sulfidin su mühitində qarşılıqlı təsir şəraiti öyrənilmiş və  $Pb_3As_4S_9$  birləşməsi sintez edilmişdir. Tiobirləşmənin sintezi üçün optimal şərait - pH-ın 2-6, temperaturun 323-353 K və vaxtın 60-90 dəqiqə olduğu müəyyən edilmişdir.  $Pb_3As_4S_9$  birləşməsinin fərdiliyi fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə təyin edilmişdir. Sintez edilmiş tiobirləşmənin DTA nəticələrinə əsasən  $Pb_3As_4S_9$  birləşməsinin ərimə temperaturunun 726.2 K olduğu müəyyən edilmişdir. Alınmış birləşmənin mikromorfologiyası araşdırılmış və birləşmənin hissəcikləri arasında adgeziyanın olması və nanohissəciklərdən təşkil olduğu təsdiqlənmişdir. Element analizinə əsasən su mühitində alınan birləşmənin kütlə və atom nisbətləri qiymətləri təyin edilmiş və birləşmənin sadə formulunun  $Pb_3As_4S_9$  -ə yaxşı uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir.

7.  $Pb(CH_3COO)_2-Na_3AsO_4-H_2S-H_2O$  sistemində qurğuşun(II) asetat və natrium arsenat maddələrinin müəyyən mol nisbətlərində, 276 – 283 K temperaturda və 60 dəqiqə müddətində qarşılıqlı təsiri araşdırılmış və  $Pb_2As_2S_5$ ,  $PbAs_2S_4$ ,  $Pb_9As_4S_{15}$  birləşmələri sintez edilmişdir. Hər bir alınmış tiobirləşmənin stexiometrik tərkibi fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə təyin edilib, fərdiliyi təsdiq edilmişdir. DTA nəticələrinə görə  $Pb_2As_2S_5$ ,  $PbAs_2S_4$ ,  $Pb_9As_4S_{15}$  birləşmələrinin ərimə temperaturları müvafiq olaraq 781 K, 727.2 K və 822.1 K olduğu müəyyən edilmişdir.

## İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. İmanov, H.Ə. Su mühitində arsen(V) sulfidin alınması şəraitinin araşdırılması // - Naxçıvan: AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər, - 2018, № 2, - s.58-62.
2. İmanov, H.Ə., Hüseynov, Q.M. Hidrokimyəvi metodla arsen(V) sulfidin alınması şəraitinin tədqiqi // Nağıyev Qiraətləri Elmi Konfrans, - Bakı: AMEA Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu, - 30-31 oktyabr, - 2018, - s. 276.
3. İmanov, H.Ə.  $Ag_3AsS_4$  birləşməsinin alınması və xassələrinin tədqiqi // - Naxçıvan: AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər, - 2020, № 2, - s. 52-55.
4. İmanov, H.Ə. Hidrotermal metodla  $Cu_3AsS_4$  birləşməsinin alınması şəraitinin tədqiqi // - Naxçıvan: AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər, - 2020, № 4, - s. 51-55.
5. İmanov, H.Ə., Hüseynov, Q.M. Etilenqlikol mühitində  $Cu_3AsS_4$  birləşməsinin alınması və xassələrinin tədqiqi // - Naxçıvan: AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər, - 2021, № 4, - s. 32-39.
6. Hüseynov, Q.M., İmanov, H.Ə., Əliyeva, S.H. Natrium-metarsenit və tioasetamid əsasında arsen(V) sulfidin alınması şəraitinin tədqiqi // - Naxçıvan: NDU Elmi Əsərlər, - 2018, № 92, - s. 184-188.
7. Hüseynov, Q.M. Tl-S-Halogen sistemlərində faza tarazlıqları və aralıq fazaların fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi: / kimya üzrə fəlsəfə doktoru dis. / - Bakı, 2009. – s. 161.
8. Rzayev, B.Z. Molibden. Monoqrafiya. / Ə.M. Qarayev, N.Y.Babayeva – Naxçıvan: Əcəmi, - 2018, - s. 248.
9. İmanov, H.Ə., Hüseynov, Q.M. Hidrokimyəvi üsullərlə  $Pb(CH_3COO)_2-Na_3AsO_4-H_2S-H_2O$  sistemindən üçlü sulfürün əldə edilməsinin şəraitinin araşdırılması // 31. Ulusal Kimya Kongresi, - İstanbul: Türkiyə Kimya Dərnəyi, - 10-13 sentyabr, - 2019, - s. 284.
10. Бабанлы, М.Б. Термодинамические свойства сульфидов мышьяка, полученные с использованием метода ЭДС / Г.В.Мурадова, Т.М.Ильяслы, and Д.М.Бабанлы // Неорганические материалы, - Баку: - 2011. 47, № 3, - с. 227-230.
11. Бабанлы, М.Б. Твердофазные равновесия в системе  $Tl_2S-As_2S_3-S$  и термодинамические свойства тройных соединений / Г.М.Ильяслы, Г.В.Мурадова

- and Д.М.Бабанлы // Новости Бакинского гос. ун-та, Серия наук о природе, - Баку: - 2011, № (4), - с. 5-12.
12. Бабаев, А.А. Фотолюминесценция и электропроводность стекол  $As_2S_3(Au)$  и  $As_2S_5(Au)$  / И.К.Камилов, С.Б.Султанов, А.М.Асхабов, and Е.И.Теруков // Неорганические материалы, - Москва: - 2005. 41, № 7, - с. 876-880.
13. Блинов, Л.Н., Семенча, А.В., and Крылов, Н.И. Получение чистых аморфных пленок стехиометрического состава  $As_2S_3$  // Физика и химия стекла, - Санкт-Петербург: - 2018. 44, № 1, - с. 75-77.
14. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / У.Д. Верятин, В.П.Маширев, Н.Г.Рябцов [и др.]. -Москва: Атомиздат, - 1965. – с. 460.
15. Виноградова, Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах / Г.З.Виноградова. - Москва, Наука: - 1984, - с.173.
16. Воскресенский, П.И. Техника лабораторных работ / - Мосва; Издательство “Химия”, - 1964, - 552 с.
17. Гигаури, Р.Д., Гигаури, Р., Гвахария, В.Г. and Инджия, М.А., Способ получения пентасульфида мышьяка, Патент № C01G 28/00, СССР / Р.Д. Гигаури, -1991, -SU 1699927 A1.
18. Гоглидзе, Т.И., Дементьев, И.В., Ишимов, В.М., & Сенокосов, Э.А. Условия получения, характеристики и применение пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников системы  $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$  для записи оптической информации // Вестник Приднестровского университета. Серия: Физико-математические и технические науки. Экономика и управление, - Тирасполь: - 2011. 39, № 3, - с. 28-38.
19. Горюнова, Н.А., Коломиец, Б.Т., Шило, В.П. Стеклообразные полупроводники // Журн. техн. Физики : - 1958, т. 28, №5, - с. 981-985.
20. Горюнова, Н.А., Коломиец, Б.Т., Шило, В.П. Стеклообразные полупроводники. // Стеклообразные в сложных халькогенидах на основе сульфида и селенида мышьяка. -ФТТ: - 1960, т.2, №2, - с. 280-283.

21. Головей, М.И., Роман, И.Ю., Некрасова, И.М., Ворошилов, Ю.В. Синтез и выращивание монокристаллов  $Tl_3AsS_4$ . // -Киев: Химия и физика халькогенидов, Наукова думка, - 1977: - с. 40-41.
22. Гусейнов, Г.М., and Сулейманова, Т.И. Получение соединений  $AgAsS_2$  и  $Ag_3AsS_3$  гидротермальным методом // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, - 2017. Часть 2, №3, - с. 228-231.
23. Захарова, Э.А., Носкова, Г.Н., Елесова, Е.Е., and Антонова, С.Г. Определение мышьяка(V) в водах методом инверсионной вольтамперометрии на фоне сульфита натрия в присутствии ионов марганца(II) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2013. 79, №5, - с. 17-23.
24. Захарова, Э. А. Способы определения неорганических форм мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии в слабощелочной среде / С.Г.Антонова, Г.Н.Носкова, Л.Н.Скворцова, and А.В.Тё // Журнал аналитической химии. - 2016. 71, №8, - с. 856-866.
25. Кириленко, В.В., Дембоевский, С.А., Поляков, Ю.А. Оптические свойства стекол в системах  $As_2S_3 - Tl_2S$  и  $As_2Se_3 - Tl_2Se$  // Изв. АН ССР: Неорган. Материалы, - 1975, т. 11, №11, - с. 1923-1928.
26. Кириленко, В.В., Никитина, В.К., Дембоевский, С.А. Стеклообразование и особенности химического взаимодействия в халькогенидных системах  $As_2X_3 - Tl_2X$  // Изв. АН ССР: Неорган. Материалы, - 1975, т. 11, №11, - с. 1929-1935.
27. Коломиец, Б.Т., Горюнова, Н.А., Шило, В.П. Стеклообразное состояние в халькогенидах // -Москва: Стеклообразное состояние, - 1960, - с. 456-460.
28. Коростелев, П.П. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии // П.П.Коростелев. -Москва: Издательство Москва металлургия, - 1985 ; - с. 320.
29. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии // Ю.Ю.Лурье. -Москва: Издательство Химия, - 1989, - с. 448.
30. Маркова, Т.П. Электропроводность стеклообразной системы мышьяк – сера – таллий // -Ленинград: Вестн. ЛГУ. Физика и химия, - 1962, вып. 4, № 22, - с. 96-104.



31. Методические указания к лабораторным работам по методике преподавания химии / М.Ю. Чепрасова [и др.]. - Барнаул: Алтайского государственного университета, - 2019. - 29 с.
32. Мурадова, Г.В. Фазовые равновесия в системах  $TlS-TlAsS_2$  и  $Tl_3AsS_3-S$  / Т.М.Ильяслы, Ю.А.Юсибов and М.Б.Бабанлы // -Баку: Azerbaijan Chemical Journal, - 2012, № 3, - с. 28-32.
33. Немодрук, А.А. Аналитическая химия мышьяка // А.А.Немодрук. -Москва: Издательство Наука, - 1976, - с. 244.
34. Погодін, А.І. Особливості вирощування монокристалів талій (I) ортоіоарсену для використання в акустооптичних пристроях / О.П.Кохан, В.І.Сабов, Т.О.Малаховська [и др.] // Наук. Вісник, Ужгород ун-ту, Сер. Хімія, - Ужгород: - 2015, 33, № 1, - с. 11–14.
35. Реми, Г. Курс неорганической химии / - Москва; Издательство иностранной литературы, - 1963, - 920 с.
36. Рзаев, Б.З., and Рзаева, А.Б. Разработка метода получения стеклообразного сульфида мышьяка из природного аурипигмента // -Волгоград: Science and World, - 2013, т. 90, № 2, - с. 21-24.
37. Роман, ИЮ, Головей, МИ, Некрасова, И.М. Диаграмма состояния системы  $Tl_2S-As_2S_5$  и некоторые свойства  $Tl_3AsS_4$  // -Киев: Химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов, Наукова думка, - 1979, - с. 146-152.
38. Роман, ИЮ. Синтез и выращивание моно-кристаллов соединений типа  $Tl_3B^V S^{VI}_4$  – новых материалов для оптоэлектроники // -Харьков: Монокристаллы, их получение и свойства, - 1982, - с. 107-110.
39. Рудь, В.Ю., Рудь, Ю.В., and Теруков, Е.И. Создание и фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур  $In/p-Ag_3AsS_3$  // - Санкт-Петербург: Физика и техника полупроводников, - 2010, том 44, вып. 8, - с. 1059-1063.
40. Соловьев, П.П. Справочник по минералогии / - Ленинград-Москва: Издание: Научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, - 1948, - с. 516.

41. Стефанович, В.А., Герасименко, В.С., Ворошилов, Ю.В. Оптические фононы в кристаллах  $\text{Pb}_3\text{AsS}_4$  // - 1979, т. 21, № 3, - с. 843-846.
42. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г.Шарло. -Москва: Химия, - 1965, - с. 976.
43. Юрк, В.М. Гидрохимическое осаждение высокофункциональных пленок селенида свинца селеномочевинной с использованием различных антиоксидантов: / кандидата химических наук диссертация / - Екатеринбург, 2019. - 184 с.
44. Alrifai, B. Lead thioarsenate system  $\text{PbS-As}_2\text{S}_3$ : glass formation, macroscopic and electric properties / M.Kassem, M.Bokova, M.Fourmentin [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. - 2021; - p. 1-11.
45. Antonyuk, B.P. Electron-hole ordering and  $1/f$  noise in amorphous semiconductors / S.F.Musichenko, M.Bertolotti, R.Li.Voti [et al.] // Physics Letters A, - 1995, 201, № 1, - p. 77-80.
46. Andler, J., Assessing the Potential Environmental Impact of  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  PV Systems / N.Mathur, F.Zhao and C.Handwerker // 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). - 2019 June 16, - p. 1669-1674.
47. Apling, A.J., Leadbetter, A.J., and Wright, A.C. A comparison of the structures of vapour-deposited and bulk arsenic sulphide glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, - 1977, 23, № 3, - p. 369-384.
48. Asbjörnsson, J. Electrochemical and surface analytical studies of enargite in acid solution / G.H.Kelsall, R.A.D.Patrick, D.J.Vaughan, P.L.Wincott and G.A.Hope // Journal of the Electrochemical Society, - 2004, 151, № 7, - p. E250-E256.
49. Babanly, M.B. Thermodynamic study of the Cu-As-S system by EMF measurements with  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$  as a solid electrolyte. / Z.T.Gasanova, L.F.Mashadieva, V.P.Zlomanov and Y.A.Yusibov // Inorganic Materials, - 2012, 48, № 3, - p. 225-228.
50. Balaz, P., Choi, W.S., and Dutkova, E. Mechanochemical modification of properties and reactivity of nanosized arsenic sulphide  $\text{As}_4\text{S}_4$ . // Journal of Physics and Chemistry of Solids, - 2007, 68, № 5-6, - p. 1178-1183.

51. Balaz, P., Properties of arsenic sulphide ( $\beta$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) modified by mechanical activation. / M. Balaz, O. Shpotyuk, P. Demchenko [et al.] // Journal of Materials Science, - 2017, 52, №3, - p. 1747-1758.
52. Balow, R.B. Synthesis and Characterization of Cu<sub>3</sub>(Sb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>)S<sub>4</sub> Semiconducting nanocrystal alloys with tunable properties for optoelectronic device applications / C.K. Miskin, M.M. Abu-Omar and R. Agrawal // Chemistry of Materials, - 2017, 29, № 2, - p. 573-578.
53. Bhatia, K.L., Singh, M. and Kishore, N. Electrical and optical properties of thermally evaporated thin films of (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(PbS)<sub>x</sub> // Thin Solid Films, - 1997, 293, № 1-2, - p. 303-309.
54. Bhat, P.K., Bhatia, K.L. and Katyal, S.C. Electrical conductivity and photoconductivity of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, - 1978, 27, № 3, - p. 399-409.
55. Bhatia, K.L., Katyal, S.C. and Sharma, A.K. On the glass formation tendency in (PbS)<sub>x</sub>(M<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> (M= As, Sb) // Journal of non-crystalline solids, - 1983, 58, № 1, - p. 27-34.
56. Blachnik, R. and Ulrike, W. Phasenbeziehungen im System Ag-As-S und thermochemisches Verhalten von Ag<sub>7</sub>MX<sub>6</sub>-Verbindungen (M= P, As, Sb; X= S, Se)/Phase Relations in the System Ag-As-S and Thermal Behaviour of Ag<sub>7</sub>MX<sub>6</sub> Compounds // Zeitschrift für Naturforschung B, - 1980, 35, № 10, - p. 1268-1271.
57. Borisov, S.V., Magarill, S.A., and Pervukhina, N.V. Crystallographic analysis and features of cation coordination in a series of structures of sulfides with Tl<sup>+</sup> // Journal of Structural Chemistry, - 2015, 56, № 4, - p. 680-688.
58. Bykovskii, Iu A., Photoinduced structural transformations in complex chalcogenide glasses / V.S. Gerasimenko, A.V. Mironos, S.V. Sinitsyn [et al.] // Zhurnal Nauchnoi i Prikladnoi Fotografii i Kinematografii, - 1983, 28, - p. 108-115.
59. Canneri, G., Fernandes, L. Studii del tallio minerali. Analisi termica degli sistemi Tl<sub>2</sub>S-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>S-PbS // Atti accad. naz. Lincei, - 1925, vol. 1, - p. 671-675.

60. Carcaly, C. Les composés  $Ag_7AsS_6$  et  $Ag_7AsSe_6$  étude des propriétés thermiques, cristallographiques et électriques / R.Ollitrault-Fichet, D.Houphouët, R.Eholié, and J.Flahaut // *Materials Research Bulletin*, - 1979, 14, № 12, - p. 1497-1503.
61. Chang, L.L.Y. & Bever, J.E. Lead Sulfosalt Minerals: Crystal Structures, Stability, Relations, and Paragenesis // *Mineral Science Engineering*, - 1973, Vol. 5, № 3, - p. 181 – 191.
62. Chatwal, G.R. Instrumental Methods of Chemical Analysis:(for Hons. and Post-graduate Students of Indian and Foreign Universities) / G.R. Chatwal, S.K. Anand - Mumbai; Himalaya publishing house, - 2016. - 2780 p.
63. Cheng, T., Experimental investigation of the polarization modulation instability and stimulated Raman scattering in a chalcogenide optical fiber / Q.Wang, X.Yan, F.Wang [et al.] // *Journal of Applied Physics*, - 2020, 128, № 19, - p. 193103-1-7.
64. Choi, D.Y. Thermal annealing of arsenic tri-sulphide thin film and its influence on device performance / S.Madden, D.Bulla, R.Wang // *Journal of Applied Physics*, - 2010, 107, № 5, - p. 053106-1-6.
65. Coughlan, C. Compound copper chalcogenide nanocrystals / M.Ibanez, O.Dobrozhan, A.Singh [et al.] // *Chemical reviews*, - 2017, 117, № 9, -p. 5865-6109.
66. Dean, J.A. Lange's Handbook of Chemistry / J.A.Dean. - New York: McGraw-Hill, - 1999 15th ed, - 1561 p.
67. Didbaridze, I., Rusia, M. and Rukhaia, K. Synthesis and Study of Tetrathioarsenates of d 10-Metals // *Earth*, - 2015, 4, № 5-1, - p. 84-87.
68. Duval, C. Inorganic Thermogravimetric Analysis (2nd edn) / C.Duval. - Amsterdam: Elsevier, -1963. - p. 722.
69. Engel, P. and Nowacki, W. Refinement of the Crystal Structure of Synthetic  $Tl_3AsS_4$  // *Croatica Chemica Acta*, - 1984, 57, № 4, - p. 499-505.
70. Emelina, A.L. Phase diagram of the As-S system / A.S.Alikhanian, A.V.Steblevskii, and E.N.Kolosov // *Inorganic materials*, - 2007, 43, № 2, - p. 95-104.
71. Flashchen, S.S., Pearson, A.D., Northover, W.R. Low-melting inorganic glasses with high melt fluidities below 400 °C // *J. Amer Ceram. Soc*, - 1959, vol. 42, № 9, - p. 450.

72. Flashchen, S.S., Pearson, A.D., Northover, W.R. Formation and properties of low-melting glasses in the ternary systems As – Tl – S, As – Tl – Se and As – Se – S // J.Amer Ceram. Soc, - 1960, vol. 43, - p. 274-275.
73. Frerichs, R. New optical glasses with good transparency in the infrared // JOSA, - 1953, 43, № 12, - p.1153-1157.
- 74.Fritz, I.J. Structure and soft mode behavior of two chalcogenide crystals / T.J.Isaacs, M.Gottlieb and B.Morosin // Solid State Communications, - 1978, 27, № 5, - p.535-539.
75. Frumar, M. and Tomas, W. Ag doped chalcogenide glasses and their applications // Current opinion in solid state and materials science, - 2003, 7, № 2, - p. 117-126.
- 76.Gaines, R.V. Luzonite, famatinite and some related minerals // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, - 1957, 42, № 11-12, - p.766-779.
- 77.Gao, T. 2D ternary chalcogenides / Zhang, Q., Li, L., Zhou, X. [et al.] // Advanced Optical Materials, - 2018, 6 № 14, - p. 1-16.
78. Garratt-Reed, A.J. Energy-dispersive X-ray analysis in the electron microscope / A.J. Garratt-Reed, D.C. Bell - Oxford; BIOS scientific publishers ltd, - 2003. - 151.
79. Gasanova, Z.T. Thermodynamic study of the  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{S}$  system by EMF measurements with  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  as a solid electrolyte / L.F.Mashadieva, V.P.Zlomanov, and M.B.Babanly // Inorganic Materials, - 2014, 50, № 1, - p. 6-9.
80. Gasanova, Z.T. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_3\text{AsS}_4-\text{S}$  system / L.F.Mashadieva, Y.A.Yusibov and M.B.Babanly // Russian Journal of Inorganic Chemistry, - 2017, 62, № 5, - p. 591-597.
81. Gottlieb, M. Acousto-optic properties of some chalcogenide crystals / T.J.Isaacs, J.D.Feichtner, G.W.Roland // Journal of Applied Physics, - 1974, 45, № 12, - p. 5145-5151.
82. Guiton, T.A. and Pantano, C.G. Solution/gelation of arsenic trisulfide in amine solvents // Chemistry of Materials, - 1989, 1, № 5, - p. 558-563.
83. Hattori, M., and Ogasawara, T. Heats of immersion of amorphous  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$  and  $\text{As}_2\text{Se}_3$  in organic liquids // Thermochemica Acta, - 1983, 63, № 1, - p. 51-58.

84. Hautala, J., Yamasaki, S. and Taylor, P.C. Dependence of effective electron-electron correlation energies of defects on average coordination number in chalcogenide glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*, - 1989, 114, - p. 85-87.
85. Hawley, L.F. Contributions to the chemistry of thallium // *J. Amer Chem. Soc.* - 1907, vol. 29, - p. 1011-1018.
86. Hirayama, C., Straw, R.D., and Kun, Z. Mass spectra of vapors over  $Tl_3AsS_4$  // *Thermochimica acta*, - 1987, 111, - p. 127-133.
87. Hu, C. Lone pair effects on ternary infrared nonlinear optical materials electronic supplementary information (ESI) available: Crystal structures of the  $K_3AsS_4$  (a),  $Li_3AsS_3$  (b),  $Pb_9As_4S_{15}$  (c) and  $Ag_3AsS_3$  (d) and SHG density of  $K_3AsS_4$  (a) and (b) and  $Pb_9As_4S_{15}$  (c) and (d) / B.H. Lei, S.Pan and Z.Yang // *See. Physical Chemistry Chemical Physics-Cambridge-Royal Society of Chemistry*, - 2019, 21, № 9, - p.5142-5147.
88. Iitaka Y. and Nowacki W. A refinement of the pseudo crystal structure of scleroclase  $PbAs_2S_4$  // *Acta Crystallographica*, - 1961, 14, № 12, - p.1291-1292.
89. İmanov, H.A., Huseynov, G.M. Investigation of the acquisition conditions of  $Tl_3AsS_4$  compound in the aquatic environment // *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, - 2021, 8, № 2, - p. 527-534.
90. İmanov, H.A., Huseynov, G.M. Investigation of acquisition of triple sulfurs from  $Pb(CH_3COO)_2-Na_3AsO_4-H_2S-H_2O$  system by hydrochemical method // *Journal of the Turkish Chemical Society Section B: Chemical Engineering*, - 2020, 3, № 2, - p. 35-40.
91. İmanov, H.Ə., Hüseynov, Q.M. Investigation of obtaining condition of  $Tl_3AsS_4$  compound in the aquatic environment // *Actual problems of chemical engineering, Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetinin 100 illiyinə həsr olunmuş beynəlxalq konfrans*, - Bakı: Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, - 24-25 dekabr, - 2020, - s. 247-250.
92. İmanov, H.A. and Huseynov, G.M., Study of the conditions for the acquisition of  $Tl_3AsS_4$  in ethylene glycol // - Bakı, *Kimya Problemləri*, - 2021, 3, № 19, - p. 135-142.

93. Imanov, H.A. Investigation of conditions for obtaining  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  from system  $\text{As}_2\text{S}_5\text{-AgNO}_3\text{-C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  // - Volgograd: Science and world, - 2022, 101, № 1, - p 17-20.
94. Imanov, H.A. Investigation of the conditions for the acquisition of triple thio-compounds from the interaction of  $\text{As}_2\text{S}_5$  and  $\text{CuCl}_2$  // Научные тенденции в эпоху стремительного развития технологий, I научно-практической конференции, - Самара: - 5 марта, - 2022, - с.20-22.
95. Imanov, H.A. Investigation of the conditions for obtaining a triple thio-compound from the  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-As}_2\text{S}_5\text{-H}_2\text{O}$  system // The latest problems of modern science and practice, I International Scientific and Practical Conference, - Boston: - 11-14 January, - 2022, - p. 84-87.
96. Imanov, H.A. Investigation of the conditions for the acquisition of  $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$  in ethylene glycol medium // Современные технологии: тенденции и перспективы развития, III Международная научно-практическая конференция, - Петрозаводск: МЦНП Новая наука, - 10 января, - 2022, - с. 232-236.
97. Johto, H. and Taskinen, P. Phase diagram of system  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-PbS}$  at 773–1173 K // Canadian Metallurgical Quarterly, - 2014, 53, № 3, - p.362-366.
98. Johri, K.N., Kaushik, N.K. and Singh, K. Thermogravimetric analysis of some metal thiocarbonates and sulphides obtained with potassium thiocarbonate (PTC) reagent // Journal of thermal analysis, - 1970, 2, № 1, - p. 37-52.
99. Katyal, S.C. Elastic properties of  $\text{PbS-As}_2\text{S}_3$  glasses / K.L.Bhatia, V.C.Padaki, P.K.Bhat and E.S.R.Gopal // Journal of Physics C: Solid State Physics, - 1978, 11, № 12, - p. L479-L482.
100. Kawaguchi, T. A Structural Study of Ag-Rich Ag–As–S Glasses // Japanese journal of applied physics, - 1998, 37, Part 1, № 1, - p 29-33.
101. Kharbish, S. Micro-Raman spectroscopic investigations of extremely scarce Pb–As sulfosalt minerals: baumhauerite, dufrénoysite, gratonite, sartorite, and seligmannite // Journal of Raman Spectroscopy, - 2016, 47, № 11, - p. 1360-1366.
102. Khiminets, V.V. Chalcogenide glasses-Promising materials for quantum electronics. I-The interaction and structure of As-S glasses // Kvantovaya Elektronika Moscow, - 1982, 23, - p. 64-80.

103. Kohoutek, T. Amorphous films of Ag–As–S system prepared by spin-coating technique, preparation techniques and films physico-chemical properties / T.Wagner, J.Orava, M.Frumar [et al.] // Vacuum, - 2004, 76, № 2-3, - p. 191-194.
104. Kravchenko, E.A., Timofeeva, N.V., and Vinogradova, G.Z. Crystal modifications of arsenic and antimony sulphides appearing at high pressure and temperature // Journal of Molecular Structure, - 1980, 58, - p. 253-262.
105. Kupreychik, M.I., Balakshy, V.I., and Mantsevich, S.N. Extraordinary variants of anisotropic acousto-optic interaction in optically biaxial crystals // In 2020 Wave Electronics and its Application in Information and Telecommunication Systems (WECONF), - St. Petersburg: IEEE, - 02 July, - 2020, - p. 1-7.
106. Kurz, G. and Blachnik, R. New aspects of the system Cu-As-S // Journal of the Less Common Metals, - 1989, 155, № 1, - p.1-8.
107. Lavrentyev, A.A. Electron energy structure of the semiconductors  $TlAsS_2$ ,  $Tl_3AsS_3$ ,  $Tl_3AsS_4$ ,  $Tl_3PS_4$  and  $Tl_3TaS_4$  / A.N.Gusatinskii, I.Ya.Nikiforov, A.P.Popov [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter, - 1993, 5, № 9, - p. 1447-1454.
108. Lavrentyev, A.A. X-ray spectra and electron densities of states of the complicated semiconductors  $TlAsS_2$ ,  $Tl_3AsS_3$ ,  $Tl_3AsS_4$  and  $Tl_3PS_4$  / B.V.Gabrelian, I.Y.Nikiforov, J.J.Rehr [et al.] // Physica Scripta, - 2005, T 115, - p. 162-164.
109. Lide, D.R. CRC Handbook / D.R.Lide. - Boca Raton, Florida, CRC Press: 84th ed. - 2003, - 2475 p.
110. Liu, X. and Zhou, J. Solvothermal syntheses and crystal structures of two thioarsenate metal complexes  $[Co(dien)_2]_3[As_3S_6]_2$  and  $[Mn(teta)]_2As_2S_5$  // Zeitschrift für Naturforschung B, - 2011, 66, № 4, - p. 366-370.
111. Makovicky, E., Topa, D. Crystal chemical formula for sartorite homologues // Mineralogical Magazine, - 2015, 79, № 1, -p. 25-31.
112. Martynyuk-Lototska, I. Acoustic anisotropy of acousto-optic  $Tl_3AsS_4$  crystals / M.Kushnirevych, B.Zapeka, O.Krupych [et al.] // Applied optics, - 2015, 54, № 6, - p.1302-1308.



113. Marumo, F. and Nowacki, W. The crystal structure of dufrenoyite,  $\text{Pb}_{16}\text{As}_{16}\text{S}_{40}$  // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, - 1967, 124, № 1-6, - p. 409-419.
114. Maske, S. and Skinner, B.J. Studies of the sulfosalts of copper; I, Phases and phase relations in the system Cu-As-S // *Economic Geology*, - 1971, 66, № 6, - p. 901-918.
115. McClary, S.A., Andler, J., Handwerker, C.A. and Agrawal, R. Fabrication of copper arsenic sulfide thin films from nanoparticles for application in solar cells // 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), - Washington: IEEE, - 25-30 June, - 2017, - p. 1449-1451.
116. McClary, S.A. Nanosecond carrier lifetimes in solution-processed enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) thin films / M.M.Taheri, D.D.Blach, A.A.Pradhan [et al.] // *Applied Physics Letters*, - 2020, 117, № 16, - p. 162102-1-162102-5.
117. McClary, S.A., Li, S., Yin, X., Dippo, P., Kuciauskas, D., Yan, Y., Baxter, J.B. and Agrawal, R. Optoelectronic Characterization of Emerging Solar Absorber  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  // 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), - Chicago: IEEE, - 16-21 June, - 2019, - p. 2310-2314.
118. McClary, S.A. Solution-processed copper arsenic sulfide thin films for photovoltaic applications / J.Andler, C.A.Handwerker and R.Agrawal // *Journal of Materials Chemistry C*, - 2017, 5, № 28, - p. 6913-6916.
119. Meek, T.T. and Isaacs, T.J. Structure of amorphous bulk  $\text{As}_2\text{S}_5$  // *Journal of Electronic Materials*, - 1981, 10, № 4, - p. 653-664.
120. Müller, A. and Blachnik, R. Reactivity in the system copper–arsenic–sulfur: I. The formation of  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , enargite // *Thermochimica Acta*, - 2002, 387, № 2, - p.153-171.
121. Mytsyk, B. Piezo-, elasto-and acousto-optic properties of  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$  crystals / T.Kryvyy, N.Demyanyshyn, O.Mys [et al.] // *Applied optics*, - 2018, 57, № 14, - p. 3796-3801.
122. Neilson, J.R. Fabrication of nano-gratings in arsenic sulphide films / A.Kovalskiy, M.Vlček, H.Jain, and F.Miller // *Journal of non-crystalline solids*, - 2007, 353, № 13-15, - p. 1427-1430.

123. Nordstrom, D.K. Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry in Arsenic in Ground Water / D.K.Nordstrom and D.G.Archer; - Boston: Kluwer Academic Publishers, - 2003, - p. 1–25.
124. Ohto, M., Itoh, M., and Tanaka, K. Optical and electrical properties of Ag-As-S glasses // Journal of applied physics, - 1995, 77, № 3, - p. 1034-1039.
125. Olexeyuk, I.D. Preparation and some properties of thallium orthothioarsenate single crystals / P.I.Babidorich, I.S.Rez and Y.V.Voroshilov // Kristall und Technik, - 1978, 13, № 4, - p. 409-412.
126. Ozawa, T. and Takéuchi, Y. X-ray and electron diffraction study of sartorite–A periodic antiphase boundary structure and polymorphism // Mineralogical Journal, - 1993, 16, № 7, - p. 358-370.
127. Padilla, R., Fan, Y. and Wilkomirsky, I. Decomposition of enargite in nitrogen atmosphere // Canadian Metallurgical Quarterly, - 2001, 40, № 3, - p. 335-342.
128. Padilla, R., Aracena, A. and Ruiz, M.C. Reaction mechanism and kinetics of enargite oxidation at roasting temperatures // Metallurgical and Materials Transactions B, - 2012, 43, № 5, - p. 1119-1126.
129. Pal, Y.O., and Studenyak, I.P. Optical properties of sandwich structure (Ag[3]AsS[3])[0.6](As[2]S[3])[0.4] thin films - gold nanoparticles prepared by pulse laser deposition // Фізика, електроніка, електротехніка: матеріали та програма науково-технічної конференції, - Суми: 17-21 квітня, - 2017, - p. 79.
130. Pan, Y. Hydrothermal Syntheses and Characterizations of Thioarsenates [Fe(phen)<sub>3</sub>][As<sub>3</sub>S<sub>6</sub>]·dien·7H<sub>2</sub>O and [Mn<sub>2</sub>(phen)<sub>4</sub>(As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)]·phen·2H<sub>2</sub>O: a new coordination mode of the As<sub>2</sub>S<sub>5</sub><sup>4-</sup> anion / Q.Jin, J.Chen, Y.Zhang and D.Jia // Inorganic chemistry, - 2009, 48, № 12, - p. 5412-5417.
131. Pauporte, T. and Lincot, D. Electrical, optical and photoelectrochemical properties of natural enargite, Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> // Advanced Materials for Optics and Electronics, - 1995, 5, № 6, - p.289-298.
132. Pring, A., Williams, T. and Withers, R. Structural modulation in sartorite: An electron microscope study // American Mineralogist, - 1993, 78, № 5-6, - p.619-626.

133. Rannikko, H., Sundström, S. and Taskinen, P. An optimised equilibrium phase diagram and solution thermodynamics of arsenic-lead alloys // *Thermochimica acta*, - 1993, 216, - p.1-14.
134. Ribar, B. and Nowacki, W. Neubestimmung der Kristallstruktur von Gratonit,  $Pb_9As_4S_{15}$  // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, - 1969, 128, № 1-6, - p. 321-338.
135. Riley, B.J. Pressure–temperature dependence of nanowire formation in the arsenic–sulfur system / B.R.Johnson, S.K.Sundaram, M.H.Engelhard [et al.] // *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, - 2006, 47, № 6, - p. 675-680.
136. Roland, G.W. The system Ag-As-S: Phase relations between 920 and 575 °C // *Metallurgical Transactions*, - 1970, 1, № 7, - p. 1811-1814.
137. Roland, G.W. The system Pb-As-S // *Mineralium Deposita*, - 1968, 3, № 3, - p. 249-260.
138. Roland, G.W. Study of Phase Equilibria in the Systems Tl-As-S and Tl-As-Se / J.D.Feichtner and J.P.McHugh; - Pittsburgh, Westinghouse Research Labs Pittsburgh Pa, - 1973, - p. 108.
139. Roland, G.W., Gottlieb, M., Feichtner, J.D. Optoacoustic properties of thallium arsenic sulphide,  $Tl_3AsS_4$  // *Applied Physics Letters*, 1972, 21, № 2, - p. 52-54.
140. Ruren, Xu. Modern inorganic synthetic chemistry / Xu Ruren, Xu Yan - Amsterdam; Elsevier, - 2010. - 610 p.
141. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / I.G.Joseph [et al.]. - New York: Springer Nature, - 2017. - 550 p.
142. Shimizu, M. Tsugaruite,  $Pb_4As_2S_7$ , a new mineral species from the Yunosawa mine, Aomori Prefecture, Japan / R.Miyawaki, A.Kato, S.Matsubara // *Mineralogical Magazine*, - 1998, 62, № 6, - p.793-799.
143. Strbac, N., Kinetics and mechanism of arsenic sulfides oxidation / I.Mihajlovic, D.Minic, D.Zivkovic and Z.Zivkovic // *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, - 2009, 45, № 1, - p. 59-67.

144. Studenyak, I.P., Deposition and optical absorption studies of Cu–As–S thin films / Z.R.Molnar, I.I.Makauz, M.M.Pop [et al.] // *Semiconductor physics quantum electronics & optoelectronics*, - 2018, 21, № 2, - p. 167-172.
145. Sznajder, M., Bercha, D.M., and Rushchanskii, K.Z. Elementary energy bands in band structure calculations of some wide-bandgap crystals // *Physica status solidi(a)*, - 2004, 201, № 2, - p. 304-307.
146. Taimni, I.K. and Tandon, S.N. Thermolysis of sulphides precipitated by sodium sulphide: sulphides of selenium, tellurium, gold, platinum, ruthenium, lead, bismuth, cadmium, silver, palladium and indium // *Analytica Chimica Acta*, - 1960, № 22, - p. 553-557.
147. Tanaka, K, and Sanjoh, H. Photodoping dynamics in the Ag/As-S system // *Journal of applied physics*, - 1993, 74, № 2, - p. 1106-1110.
148. Tesfaye, F. Thermodynamics and Phase Equilibria in the (Ni, Cu, Zn)-(As, Sb, Bi)-S Systems at Elevated Temperature (300-900 C) / F.Tesfaye and P.Taskinen; - Helsinki: Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Metallurgy, - 2010, - p. 51.
149. Tesfaye, F. Phase equilibria and thermodynamics of the system Zn-As-Cu-Pb-S at temperatures below 1173 K / F.Tesfaye and P.Taskinen; - Helsinki: School of Chemical Technology, - 2011, - p. 51.
150. Vasilyev, V.P., Minaev, V.S. and Batyunya, L.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glassformation of thallium chalcogenides // *Chalcogenide Letters*, - 2013, 10, № 11, - p. 485-507.
151. Vorobev, Y.I. Tl-As-S system / N.G.Velikova, V.V.Kirilenko, and R.N.Shchelokov // *Inorg. Mater.*, - 1987, 23, № 7, - p. 1110-1116.
152. Yakunin, S., High infrared photoconductivity in films of arsenic-sulfide encapsulated lead-sulfide nanocrystals / D.N.Dirin, L.Protesescu, M.Sytnyk [et al.] // *ACS nano*, - 2014, 8, № 12, - p. 12883-12894.
153. Yang, Z.M. and Pertlik, F. The thallium sulfarsenites  $Tl_3AsS_3$  and  $TlAsS_2$  [thallium(I) thioarsenates(III)]: structural characterization and syntheses // *Journal of alloys and compounds*, - 1994, 216, № 1, - p. 155-158.

154. Yaroslavzev, A.A. Tennantite: multi-temperature crystal structure, phase transition and electronic structure of synthetic  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  / A.V.Mironov, A.N.Kuznetsov, A.P.Dudka [et al.] // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, - 2019, 75, № 4, - p. 634-642.
155. Yosida, Y. On the Determination of Arsenic // *Journal of The Chemical Society of Japan*, - 1939, 60, № 10, - p. 915–917.
156. Wallace, S.K. Candidate photoferroic absorber materials for thin-film solar cells from naturally occurring minerals: enargite, stephanite, and bournonite / K.L.Svane, W.P.Huhn, T.Zhu [et al.] // *Sustainable Energy & Fuels*, - 2017, 1, № 6, -p. 1339-1350.
157. Wallace, S.K. Finding a junction partner for candidate solar cell absorbers enargite and bournonite from electronic band and lattice matching / K.T.Butler, Y.Hinuma, and A.Walsh. // *Journal of Applied Physics*, - 2019, 125, № 5, - p. 055703-1-055703-8.
158. Wagner, T.  $\text{AgAsS}_2$  amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition / M.Krbal, P.Nemec, M.Frumar // *Applied Physics A*, - 2004, 79, № 4, - p. 1563-1565.
159. Wang, R.P. Annealing induced phase transformations in amorphous  $\text{As}_2\text{S}_3$  films / S.J.Madden, C.J.Zha, A.V.Rode [et al.] // *Journal of applied physics*, - 2006, 100, № 6, - p. 063524-1-4.
160. Wernick, J. New semiconducting ternary compounds // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, - 1957, 3, № 1-2, - p. 157-159.

## İXTİSARLARIN VƏ ŞƏRTİ İŞARƏLƏRİN SİYAHISI

- AQM – atom qüvvə mikroskopu  
DTA – differensial termiki analiz  
DSK – differensial skanedici kalorimetriya  
EDS – enerji dispers spektroskopiya  
EHQ – elektrik hərəkət qüvvəsi  
İQ – infraqırmızı  
RFA – rentgenfaza analiz  
RFS – rentgen fotoelektron spektroskopiya  
SEM – skanedici elektron mikroskopu  
TQ – termoqravimetrik  
UB – ultrabənövşəyi  
 $\Delta G_{298}^0$  – standart Gibbs enerjisi  
 $\Delta H_{298}^0$  – standart əmələgəlmə entalpiyası  
 $\Delta S_{298}^0$  – standart əmələgəlmə entropiyası