

DOI: <https://doi.org/10.36719/2707-1146/30/25-33>

Aliyə Rzayeva

Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi
Təbii Ehtiyatlar İnstitutu
kimya üzrə fəlsəfə doktoru
aliye.rzaeva@mail.ru

Sevda Əliyeva

Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi
Təbii Ehtiyatlar İnstitutu
dissertant
sevda.aliyeva2022@mail.ru

Sb₂S₅ – CuCl – H₂O SİSTEMİNDƏN MİS(I) TİOSTİBİYATIN ALINMASI ŞƏRAİTİNİN ARAŞDIRILMASI

Xülasə

İşdə sürmə(V) sulfidlə mis(I) xloridin qarşılıqlı təsirindən mis(I) tiostibiyanın məhlulda alınması şəraiti verilmişdir. Sürmə(V) sulfid natrium tiostibiyanın birləşməsindən alınmışdır. Natrium tiostibiyan isə Darıdağ sürmə filizindən alınmış sürmə(III) sulfiddən sintez edilmişdir. Mis(I) tiostibiyanın alınmasının reaksiya tənliyi tərtib edilmiş və termodinamik parametrləri hesablanmış, sıxlığı təyin olunmuşdur ($d_{\text{Ti3SbS4}} = 3.94 \text{ q/sm}^3$). Nümunənin termogravimetrik, rentgen faza, tərkib və kimyəvi analizləri aparılmış, müxtəlif qatılıqlı mineral həlledicilərə qarşı münasibəti öyrənilmişdir. Təcrübələrdə müəyyən edilmişdir ki, prosesin gedişi zamanı reaksiya üçün götürülmüş 8 hissə sürmənin 5 hissəsi birləşmənin tərkibinə daxil olur, 3 hissəsi isə məhlula keçir.

Açar sözlər: *sürmə(V) sulfid, mis, xlorid, tiostibiyan, rentgen faza, sıxlıq*

Aliyə Rzayeva

Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Institute of Natural Resources
Ph.D in Chemistry
aliye.rzaeva@mail.ru

Sevda Aliyeva

Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Institute of Natural Resources
dissertatist
sevda.aliyeva2022@mail.ru

Investigation of the condition for obtaining copper (I) thioantimonate from the Sb₂S₅ – CuCl – H₂O system

Abstract

Here, the conditions for obtaining copper (I) thioantimonate in solution from the interaction of antimony (V) sulfide and copper (I) chloride were given. Antimony (V) sulfide was derived from sodium thioantimonate compound. Sodium thioantimonate was synthesized from antimony (III) sulfide obtained from Daridagh antimony ore. The reaction equation for obtaining copper (I) thioantimonate was compiled and thermodynamic parameters were calculated, the density was determined ($d_{\text{Ti3SbS4}} = 3.94 \text{ g/cm}^3$). Thermogravimetric, X-ray phase, compositional and chemical analyzes of the sample were carried out, and its relation to mineral solvents of different concentrations was studied. In the experiments, it was determined that during the course of the process, 5 parts of the 8 parts of antimony taken for the reaction interact with the compound, and 3 parts go into the solution.

Keywords: *antimony (V) sulfide, copper, chloride, thioantimonate, X-ray phase, density*

Giriş

Bərpa olunan enerji mənbələrinin axtarışı və tətbiqi dövrümüzün aktual vəzifəsidir. Alternativ enerjinin istiqamətlərindən biri kimi termoelektrik materiallar əsasında cihazların istifadəsini qeyd etmək olar. Belə cihazların işləməsi istilik və elektrik enerjilərinin qarşılıqlı çevrilməsinə əsaslanır. Termoelektrik materialların səmərəliliyi termoelektrik keyfiyyət amili adlanan ölçüsüz kəmiyyətlə qiymətləndirilir və aşağıdakı kimi müəyyən edilir: Beləliklə, effektiv termoelektrik material maddənin təbiəti, elektron və kristal strukturları ilə müəyyən edilən aşağı istilik keçiriciliyi ilə birlikdə Seebeck əmsalı və elektrik keçiriciliyinin yüksək qiymətlərinə malik olmalıdır.

Hazırda yüksək səmərəli termoelektrik xassələrə malik perspektivli birləşmələrin axtarışı davam etdirilir. Ən böyük diqqət zəhərli qurğuşun və az yayılmış tellur elementləri olan ənənəvi sənayedə istifadə olunan termoelektrik materialları əvəz etməyə imkan verəcək, qeyri-zəhərli, təbii və ucuz elementlərdən ibarət birləşmələrin axtarışına yönəldilmişdir. Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq, sadə və mürəkkəb mis xalkogenidləri, habelə onların əsasında bərk məhlullar geniş şəkildə öyrənilir.

Mis xalkogenidlərinin geniş kimyəvi və struktur müxtəlifliyinə baxmayaraq, bu birləşmələrin yüksək effektiv termoelektrik xassələri ümumi struktur xüsusiyyətləri ilə bağlıdır. Struktur xüsusiyyətlərini özündə birləşdirən və ən yüksək termoelektrik səmərəliliyi nümayiş etdirən mis xalkogenidlərinə tetraedrit və onun əsasında bərk məhlullar daxildir. Hazırda tetraedritin və onun əsasında bərk məhlulların tərkibini, kristal və elektron quruluşun xüsusiyyətlərini, fiziki xassələrini və onların əlaqələrini aydınlaşdırmaq aktual problemlərdən biridir.

Son dövrlər meydana çıxan Cu–Sb–S əsaslı birləşmələr, ekoloji cəhətdən təmiz xüsusiyyətlərinə görə fotovoltaiq (PV) tətbiqləri üçün cəlbədicə namizəd kimi müəyyən edilmişdir. Burada, faza-selektiv xassələrə malik yeni Cu–Sb–S əsaslı nanokristallar (NC) sintez edilmişdir. Materialın hazırlanmasında bir sıra həlledicilərin Etalin əsaslı dərin effektiv həlledicinin (DES) temperaturdan asılılığı tədqiq edilərək, sürüşmələrin və vibrasiyaların xüsusiyyətləri aydınlaşdırılmışdır. Hidrogen əlaqəsindəki dəyişiklikləri müəyyən etmək üçün struktur və termal analitik üsullardan istifadə edilmişdir. Bütün dörd Cu–Sb–S fazasının elektron strukturları – Cu_3SbS_4 , CuSbS_2 , Cu_3SbS_3 və $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ – müxtəlif analiz metodları ilə tədqiq edilmişdir. Cu_3SbS_4 , CuSbS_2 , Cu_3SbS_3 və $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ birləşmələri üçün müvafiq olaraq 0.29, 0.18, 0.12 və 0.16 eV-lik eksperimental və nəzəri olaraq qadağan olunmuş zolağın eninin qiymətləri müəyyən edilmişdir. Bu, günəş enerjisi ilə işləyən H_2 istehsalı üçün effektiv həlledici iştirakı ilə Cu–Sb–S NC-lərin tətbiqi üzrə ilk uğurlu cəhddir. Bu nəticələr göstərir ki, daha yaşıl sintez strategiyalarının tətbiqi ilə düzgün funksional materialların layihələndirilməsi suyun bölünməsi prosesini yaxşılaşdırmaqla bəzən daha yaşıl üsullara daimi texnoloji ehtiyacı ödəməyə kömək edə bilər (Mahesh, Suryawanshi, Seung Wook, Xiaoming, Eunae, Hyeok, 2018: 19798-19809). Mis-sürmə-sulfid sistemi dörd əsas fazadan, yəni CuSbS_2 (Xalkostibit), $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (tetraedrit), Cu_3SbS_3 (Skinnerite) və Cu_3SbS_4 (Femitinit) ibarətdir. Bütün dörd faza 105 sm^{-1} -dən çox böyük udma əmsalı dəyərləri ilə 0.5 və 2 eV arasında enerji diapazonuna malik p tipli yarımkeçiricilərdir. Müəlliflər tərəfindən ilk dəfə olaraq bütün dörd fazanın nanokristallarının faza-saf sintezi üçün asan üsulları işlənib hazırlanmışdır. $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ və Cu_3SbS_3 -də birbaşa qadağan olunmuş zolağın eni (müvafiq olaraq 1.6 eV və 1.4 eV), digər iki faza üçün isə qadağan olunmuş zolağın eninin (CuSbS_2 və Cu_3SbS_4 üçün müvafiq olaraq 1.1 eV və 1.2 eV) olduğunu göstərilir. Sintez üsulları müxtəlif fazalar üçün fərqli morfologiyaya malik nanokristallar verir. CuSbS_2 nanoplitələr şəklində, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ içi boş strukturlar kimi təsvir olunur, eyni zamanda Cu_3SbS_4 -ün vahid sferik, Cu_3SbS_3 -ün düz sferoid nanokristalları alınmışdır (Karthik, Sims, William, Butler, Arunava, Gupta, 2014: 2891-2899). İşdə görünən və qısa dalğalı şüalarla şüalanma zamanı güclü udma nümayiş etdirən tetraedrit - mis sürmə sulfid (CAS) nanokristallarının ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) yeni sintez şəraiti. təqdim edilir. Liqand tənzimləməsi vasitəsilə $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - in NC-lərin ölçüsü 6-dan 18 nm-ə qədər artırılması mümkündür. Tetraedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) və famatinitin (Cu_3SbS_4) NC-lərin optik və fotoelektrik xassələri ətraflı tədqiqi təqdim edilmişdir. Bu NC-lərin 105 sm^{-1} -ə çatan çox yüksək udma əmsallarına, tetraedrit və famatinit NC-ləri üçün müvafiq olaraq 1.7 və 1 eV qadağan zonasına

malik olduğu aşkar edilmişdir (Embden van, Kay, Duffy Noel, Yasuhiro, 2013: 11562-11571). Superkondensatorun (SC) enerji sıxlığını artırmaq üçün əsas yol məsələli və iyerarxik nanostrukturları olan bağlayıcısız elektrod hazırlamaq vasitəsilə yüksək tutumlu elektrod materiallarından istifadə etməkdir. Burada, SC hazırlanması üçün bağlayıcısız müsbət elektrod kimi Ni köpükdə (mikrodalğalı şüalanma prosesindən istifadə etməklə) birbaşa sinez edilmiş mis sürmə sulfid (Cu_3SbS_4) nanotellərindən istifadə edilmişdir. Cu_3SbS_4 -ün Ni köpüyü üzərində böyümə mexanizmi, mikrodalğalı şüalanma vaxtının nümunənin morfolojiyasına və elektrokimyəvi xassələrinə təsiri ətraflı tədqiq edilmişdir (Kumar, Karthikeyan, Parthiban, Sahoo, Shital, 2019: 307-316). Perovskit (kalsium titanat) günəş batareyalarında (PSC) üzvi dəşik daşıyan materialın zəifliyini aradan qaldırmaq üçün püskürtmə və buxarlandırma üsulu ilə PSC-lər üçün dəşik daşıyan material (HTM) kimi qeyri-üzvi mis sürmə sulfid (Cu_3SbS_4) nanokristallarını hazırlanmışdır. Sübut edildi ki, Cu_3SbS_4 nanokristal təbəqəsi perovskit təbəqəsi daxilində yükdaşıyıcı rekombinasiyasına maneə törətməklə dəşik daşıyıcısını gücləndirə bilər. Təcrübələr zamanı sabit davamlılığa malik Cu_3SbS_4 əsaslı cihazlarda 8.7% çevrilmə səmərəliliyi (PCE) əldə edilmişdir. Bu iş səmərəli və sabit perovskit günəş batareyaları üçün dəşik daşıyıcı material kimi mis sürmə sulfid birləşmələrindən istifadə etməklə yeni bir istiqamət təklif edilir (Qiang, Yunxiang, Chun, Kaiwen, Yuan, Haipeng, Dongmei, 2018: 7989-7993). Əvvəllər qeyri-üzvi nazik təbəqəli xalkogenid əsaslı günəş batareyaları, zəhərli (Cd) və ya nadir elementlərə (In, Te) əsaslanan absorber təbəqələr kimi CdTe, CuInGaSe_2 (CIGS) kimi materiallardan istifadə edilir. Hazırda daha davamlı günəş batareyalarına olan maraq, təhlükəli olmayan və miqdarca çox olan xalkogenid uducuların yeni inkişaf mərhələsinə səbəb oldu. Bunlardan Cu_3SbS_4 (famatinit) aşağı qadağan olunmuş zolağa malik (0.9–1.05 eV), superuducu (udma əmsalı $\sim 104\text{--}105 \text{ sm}^{-1}$) və ucuz qiymətli potensiala malik olan perspektivli p-tipli yarımkeçiricidir. Bu işdə Cu_3SbS_4 nanokristallarının sintezi və nanokristal materiallarının altlıq üzərində nazik təbəqələrin əmələ gəlməsi üsulu işlənmişdir. Cu_3SbS_4 lentlərinin termal emalından əvvəl və sonra optik, struktur və kimyəvi xassələrinin səciyyələndirilməsi aparılmışdır (Gustavo, Albuquerque, Ki-Joong Kim, Jonathon, Lopez, Chih-Hun, Gregory, Herman, 2018: 8682-8692). Məqalədə mis sürmə sulfid - Cu_3SbS_3 nazik təbəqələri, prekursorlar kimi tərkibində (CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$), SbCl_3 və $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ olan məhlullardan kimyəvi çökdürmə üsulundan istifadə etməklə şüşə altlıqlar üzərində alınması şəraiti verilmişdir. Cu_3SbS_3 nazik təbəqələrinin struktur və optik xassələri X-ray difraksiyası, Raman spektroskopiyası, UV-Vis spektrofotometriyası və Skan edən Elektron Mikroskopiya (SEM) istifadə edərək xarakterizə edilmişdir. Cu_3SbS_3 nazik təbəqələri monoklinik quruluşa malikdir. Bundan əlavə, bu üçlü birləşmənin qadağan olunmuş zolağının eni 1,62 eV-a malikdir. Günəş və ksenon lampa şüalanması altında metilen mavisini (MB) parçalamaq üçün yaxşı fotokatalitik fəaliyyət göstərir (Zhang, Jianhua, Kejian, Jinhua, 2017: 41540-41545).

Cu_3SbS_4 nümunəsi iki mərhələdə sintez edilmişdir: Prosesdə əvvəlcə Cu və Sb metallarının RF maqnetronu vasitəsi ilə alılıq üzərinə püskürtülür, sonra isə kükürləmə yolu ilə sulfidləşdirilir. Metal reagentlərin nisbətlərinin, sulfidləşdirmə temperaturunun və vaxtın səthin morfolojiyasına, tərkibinə, struktur və optik xüsusiyyətlərinə təsiri sistemli şəkildə araşdırılmışdır. X-şüalarının difraksiyası və Raman analizi Cu_3SbS_4 fazasının nazik təbəqələrinin əmələ gəlməsini aşkar etdi. Burada kristallıq və faza təmizliyi kükürləşmə temperaturu ilə yaxşılaşır. Optimal şəraitdə alınmış nazik təbəqələrin diapazonu müvafiq olaraq UV-VIS-NIR spektroskopiyası və spektroskopik ellipsometriya ölçmələrindən istifadə etməklə 0.89 eV və 0.83 eV olduğu müəyyən edildi. Bu, Cu_3SbS_4 -ün nazik təbəqəli günəş hüceyrələri üçün uducu təbəqə kimi potensial istifadəsinə imkan verir (Bouaniza, Hosni, Maghraoui-Meherzi, 2018: 195-200).

Son dövrlər meydana çıxan Cu–Sb–S əsaslı birləşmələr, ekoloji cəhətdən təmiz xüsusiyyətləri və tipik fazadan asılı xüsusiyyətlərinə görə fotovoltaiq (PV) tətbiqləri üçün cəlbedici namizəd kimi müəyyən edilmişdir. Burada, faza-selektiv xassələrə malik yeni Cu–Sb–S əsaslı nanokristallar (NC) sintez edilmişdir. Materialın hazırlanmasında bir sıra həlledicilərin Etalin əsaslı dərin evtektik həlledicininin (DES) temperaturdan asılılığı tədqiq edilərək, sürüşmələrin və vibrasiyaların

xüsusiyyətləri aydınlaşdırılmışdır (Mahesh, Suryawanshi, Seung Wook, Xiaoming Wang, Eunae, Jo., Hyeok, Kim, 2018: 19798-19809).

İşdə görünən və qısa dalğalı şüalarla şüalanma zamanı güclü udma nümayiş etdirən tetraedrit - mis sürmə sulfid (CAS) nanokristallarının ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) yeni sintez şəraiti təqdim edilir. Liqand tənzimləməsi vasitəsilə $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - in NC-lərin ölçüsü 6-dan 18 nm-ə qədər artırılması mümkündür. Tetraedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) və famatinitin (Cu_3SbS_4) NC-lərin optik və fotoelektrik xassələri ətraflı tədqiq edilmişdir (Joel van Embden, Kay Latham, Noel Duffy, Yasuhiro Tachibana Near, 2013: 11562-11571).

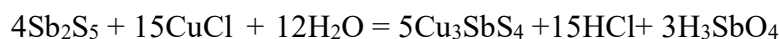
Tərəfimizdən səthi aktiv maddənin köməyi ilə solvotermal metoddan istifadə edərək, asan bir yolla mis sürmə sulfid nanokristallarının sintez şəraiti haqqında məlumat verilir (Bella, Rivero, Blayac, Basti, Record, 2017: 188-194).

Bu işdə müxtəlif tərkibli və kristal quruluşlu Cu–Sb–S nanokristalları (NC) yalnız 1-dodekantiolun (DDT) miqdarının tənzimlənməsi ilə həyata keçirilir. DDT miqdarı müvafiq olaraq 3.6, 5.5, 20.5 və 25.6 mmol olduqda, təmiz tetraqonal Cu_3SbS_4 , kub $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, ortorombik CuSbS_2 və ortorombik Cu_3SbS_3 NC-lər alınır (Qingshuang Liang, Keke Huang Xiaoru Ren, Wei Zhang, Renguo Xie, Shouhua Feng Synthesis, 2016: 3703-3710).

Ədəbiyyat materiallarının analizi zamanı mis tiostibiati- Cu_3SbS_4 birləşməsinin su mühitində alınmasına dair məlumatlara rast gəlinməmişdir. Lakin mis tərkibli tiobirləşmənin nanohissəciklərinin sintezinə aid bir sıra işlərə rast gəlini. İşdə sürmə(V) sulfiddən mis(I) tiostibiati alınmasına aid araşdırmaların nəticələri verilmişdir.

Təcrübi hissə

Təcrübələrin qoyuluşunda istifadə edilən mis(I) xlorid, laboratoriyada CuSO_4 , NaCl və Na_2SO_3 –ün iştirakı ilə alınmışdır. Mis(I) xlorid suda həll olmadığından onun 0.1 M qatılıqlı məhlulu ammonium hidrosiddə hazırlanmışdır. Müəyyən qatılıqlı natrium tiostibiati turş mühitdə parçalanmasından narıncı qırmızı rəngli sürmə(V) sulfid alınmışdır (Mahesh, Suryawanshi, Seung Wook, Xiaoming, Eunae, Hyeok, 2018: 19798-19809). Sürmə(V) sulfid əvvəl distillə suyu ilə sonra isə ultra təmiz su ilə yuyularaq təcrübə üçün hazırlanmışdır. Müəyyən miqdar sürmə(V) sulfid nümunəsi üzərinə ekvivalent miqdarda mis(I) xlorid məhlulu əlavə edilir. Bu zaman qaramtıl qəhvəyi rəngli çöküntünün əmələ gəlməsi və mühitin pH-nın dəyişməsi tarazlığın pozulduğunu göstərir. Alınan çöküntü süzülür, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə ultra təmiz su ilə yuyulur və 378 K temperaturda qurudularaq sabit kütləyə gətirilir. Süzüntüdə sürmənin olması reaksiyanın getməsinin işarəsidir. Çünki, sürmə(V) sulfid suda həll olmur. Alınan nümunənin tərkib analizinin nəticələri göstərdi ki, birləşmənin tərkibində sürmə, mis və kükürd ionlarının hər üçü iştirak edir. Eyni zamanda süzüntüdə də yuxarıda qeyd edildiyi kimi, sürmə ionlarının müəyyən edilməsi, prosesin aşağıda qeyd olunan reaksiya tənliyi üzrə getdiyini göstərməklə yanaşı, həm də prosesin sona çatmasına nəzarət etməyə imkan verir. (sürmə ionlarının reaksiya tənliyinə uyğun miqdarda süzüntüyə keçməsi ilə).



Bununla yanaşı reaksiyanın termodinamiki parametrlərinin qiymətləri hesablanmış və nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

298 K-də reaksiyanın termodinamik parametrlərinin qiymətləri

$-\Delta H_{298}$	$-\Delta G_{298}$	ΔS_{298}
314.11 kC/mol	221.09 kC/mol	93.02 C/mol.

Reaksiyanın gedişində müşahidə olunan dəyişikliklərin (məhlulda pH-ın azalması, çöküntünün rənginin dəyişməsi, termodinamik parametrlərin qiymətləri, sonda götürülən sürmənin 3/8

hissəsinin məhlulda olması və alınan çöküntünün kütləsi) reaksiyanın verilən tənlik üzrə getməsinin mümkünlüyünü təsdiq edir.

Prosesin optimal şəraitini müəyyən etmək üçün reaksiyanın gedishinə təsir edən bir sıra faktorlar yoxlanılmışdır. Belə ki, birləşmənin əmələ gəlməsinə hidrogen ionlarının qatılığının təsiri öyrənilmiş və alınan nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir. Təcürbələrdə sürmə(V) sulfid 150 mq götürülmüşdür.

Cədvəl 2.
Tallium tiostibiatiın əmələ gəlməsinə hidrogen ionlarının qatılığının təsiri
[CuCl] = $1 \cdot 10^{-1}$ M. Tem-r. 298 K, vaxt 20 dəq.

S №	Sb ₂ S ₅ , mq	CuCl, ml	pH	Nəzəri kütlə, mq	Bir-in kütlə, mq	Süzüntüdə Sb –un miq. mq	
						nəzəri	təcrübi
1	150	14,0	9-10	158.72	185.52	33.97	13.12
2	150	14.0	7-8	“-----“	170.24	“-----“	21.42
3	150	14.0	5-6	“-----“	150.45	“-----“	31.25
4	150	14.0	3-4	“-----“	155.48	“-----“	32.84
5	150	14.0	1-2	“-----“	398.95	“-----“	32.95

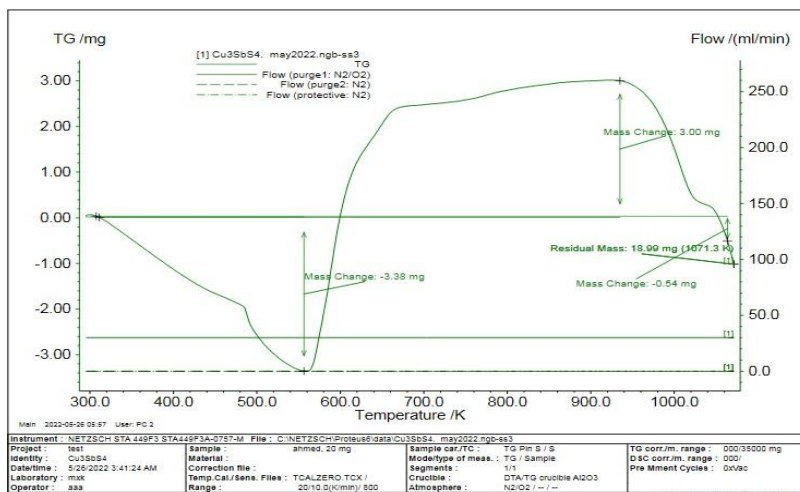
Cədvəldən göründüyü kimi birləşmənin kütləsi pH-ın 2-5 həddində baş nəzəri kütləyə uyğun gəlir.

Belə ki, reaksiya tənliyinə uyğun olaraq sürmə (V) sulfidin müəyyən miqdarı üzərinə mis (I) xlorid ekvivalent miqdarda məhlulu əlavə edilərək 298 – 303 K temperaturda beş dəqiqə maqnit qarışdırıcısı ilə qarışdırılır.

Prosesin əvvəlində məhlulun pH-ı 4.5 – 5.0 həddində olduğu halda, sürmə (V) sulfid üzərinə mis (I) xloridin amonyakda məhlulu əlavə edildikdən sonra məhlulun pH-ı 10.0-10.5 səviyyəsinə kimi dəyişir (Gustavo, Albuquerque, Ki-Joong Kim, Jonathon, Lopez, Chih-Hun, Gregory, Herman, 2018: 8682-8692). Qarışıq 7-10 dəqiqə qarışdırılır. Bu halda birləşmənin əmələ gəlməsi tam baş verir, lakin çöküntü məhluldan bir az çətin ayrılır.

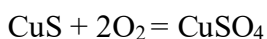
Sonra məhlulun pH-ı çaxır turşusu ilə 3-4 səviyyəsinə nizamlanır ki, bu da məhlulda mis hidroksidin əmələ gəlməsinin və məhlula keçən sürmə duzunun hidroliz etməsinin qarşısını almış olur. Çöküntü məhluldan ayrıldıqdan sonra süzülür, yuyulur və süzüntüdə sürmə təyin edilir. Süzüntüdə Sb - in miqdarı (nəzəri 33.97 mq) hidrogen ionlarının qatılığından asılı olaraq (pH = 2 – 5 həddində) çox az dəyişir. Optimal olaraq mühitin pH-ı 2 – 5 intervalında götürmək məqsədəuyğun hesab edilir. Reaksiya tənliyindən və təcrübələrin nəticələrindən göründüyü kimi reaksiya üçün götürülən sürmənin beş hissəsi birləşmənin tərkibinə, üç hissəsi isə məhlula keçir.

Eyni zamanda mis(I) tiostibiatiın əmələ gəlməsinə temperaturun və vaxtın təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, birləşmənin əmələ gəlməsində temperaturun təsiri yoxdur, lakin reaksiyanın sürətinə (293 K-də 7 – 10 dəq, 303 – 313 K-də, 5 – 6 dəq) və nümunənin yaxşı formalaşaraq məhluldan tam ayrılmasına müsbət təsir edir. Mis (I) xlorid miqdarının mis (I) tiostibiatiın əmələ gəlməsinə təsiri yoxlanılmışdır. Müəyyən edilmişdir mis (I) xloridin miqdarından asılı olaraq sistemdə bir birləşmə əmələ gəlir. Seçilmiş optimal şəraitdə alınan müəyyən miqdar mis (I) tiostibiatiın (Cu₃SbS₄) nümunələrinin fiziki kimyəvi analizləri yerinə yetirilmişdir. Nümunənin NETZSCH STA 449F349F3 derivatoqrafında termoqramı çəkilmişdir (Karthik, Sims, William, Butler, Arunava, Gupta, 2014: 2891-2899) (şəkil 1).



Şəkil 1. Mis(I) tiostibiataın derivatoqramı

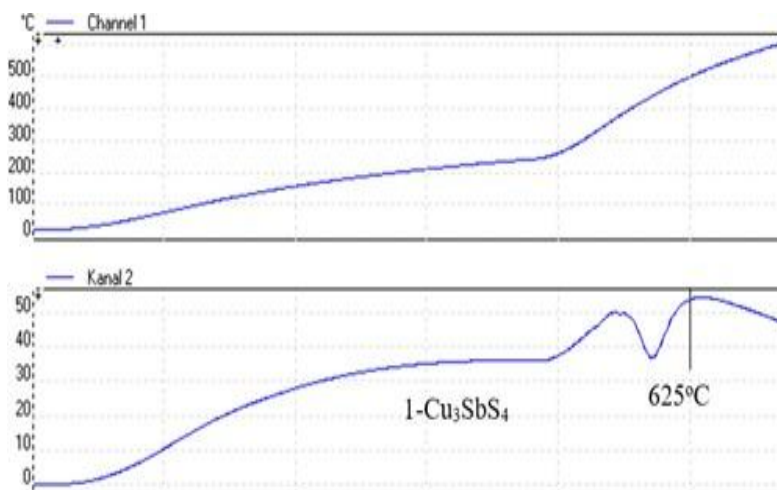
Şəkildən görüldüyü kimi birləşmə hava oksigeni (havanın verilmə sürəti 30 ml /dəq) mühitində 1100 K temperatúra qədər qızdırılmışdır. Nəzəri olaraq hesablamalara görə 20 mq nümunədə (Cu_3SbS_4) kükürd 5.79 mq təşkil edir. Təcrübi olaraq 573 K temperaturda nümunənin kütləsi 3.38 mq azaldığından bu itkinin kükürd olduğunu demək olar. Sonrakı temperaturlarda nümunənin kütləsi artmışdır. Belə ki, 573-940 K temperatur həddində sürmə və misin oksidləşməsi hesabına olmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, 3.38 mq kütlə itkisi (kükürdün nəzəri kütləsi 5.79 mq –dır) sürmənin payına düşən kükürdün hesabına olmuşdur. Misə uyğun gələn kükürd isə oksidləşmə zamanı mis(II) sulfata çevrilmişdir.



940-1100 K tempertuda isə mis(II) sulfatın parçalanmasından mis(II) oksid alınmışdır.



Nəzəri olaraq nümunədə olan sürmənin və misin əmələ gətirdiyi oksidlərinin cəmi 19.14 mq edir. Təcrübi olaraq əmələ gələn qalığın kütləsi 18.99 mq olmuşdur ki, bunlarda təqribən bir-birinə bərabərdirlər. Eyni zamanda qalıq həm də kimyəvi analiz edilmiş və alınan nəticələr qalığın kütləsi ilə uyğunluq təşkil etmişdir. Termoqramimetrik və kimyəvi analizin nəticələri alınan nümunənin mis(I) tiostibiata uyğun gəldiyini təsdiq etmişdir. Nümunənin diffrensial termiki analizi NTR-73 cihazı vasitəsi ilə həyata keçirilmiş və termoqramı çəkilmişdir. Nəticələr şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. Mis(I)tiostibiataın termoqramı

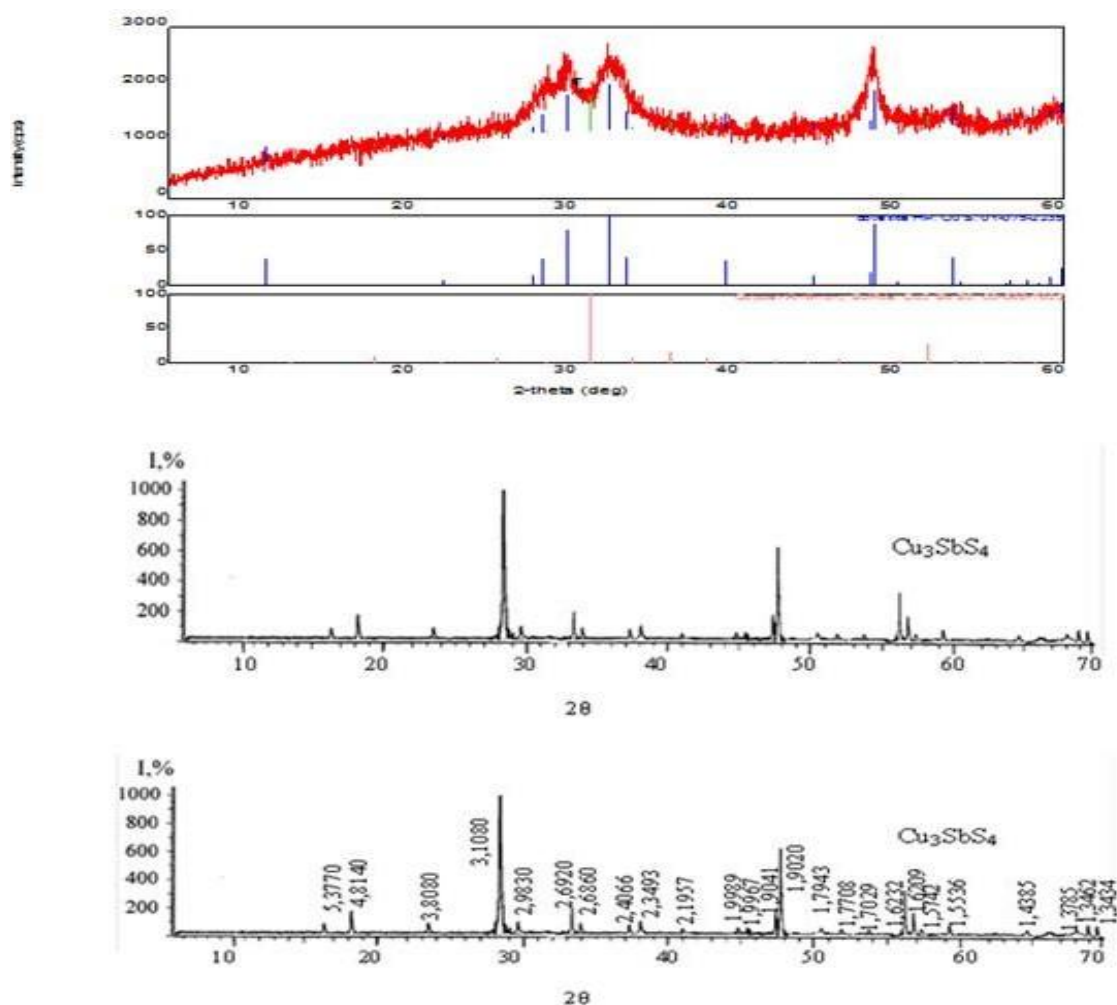
Şəkildən göründüyü kimi nümunə heç bir çevrilməyə məruz qalmadan 898 K ərimə temperaturuna malik olmuşdur.

Mis(I) tiostibiat nümunələri aşağıda verilən metodika üzrə kimyəvi analiz edilmişdir. Məlum miqdarda nümunə nitrat turşusunda qızdırılmaqla həll edilir. Məhlul durulaşdırılır və məlum həcmə keçirilir. Ayrı-ayrı nümunələrdə sürmə qravimetrik, mis yodometrik (həcmi) metodla, kükürd isə sulfat ionu şəkilində barium xloridlə təyin edilir. Nəticələr cədvəl 3- də verilmişdir.

Cədvəl 3.
Mis tiostibiatın kimyəvi analizi

Nümunə, Cu_3SbS_4 , q	Elementlərin miqdarı, q					
	Cu		Sb		S	
	nəz.	təc.	nəz.	təc.	nəz.	təc.
0.4417	0.192	0.1907	0.1217	0.1183	0.1280	0.1244

Sb_2S_5 - CuCl - H_2O sistemindən alınan mis(I) tiostibiatın rentgenfaza analizi 2D PHASER “Bruker”(Almaniya) cihazında yerinə yetirilmiş və difraktoqramı çəkilmişdir (şəkil 2). Eyni zamanda rentgenfaza analizlə müəyyən edilmişdir ki, su mühitində alınan birləşmənin (Cu_3SbS_4) kristallaşma dərəcəsi 58.62 % təşkil edir.



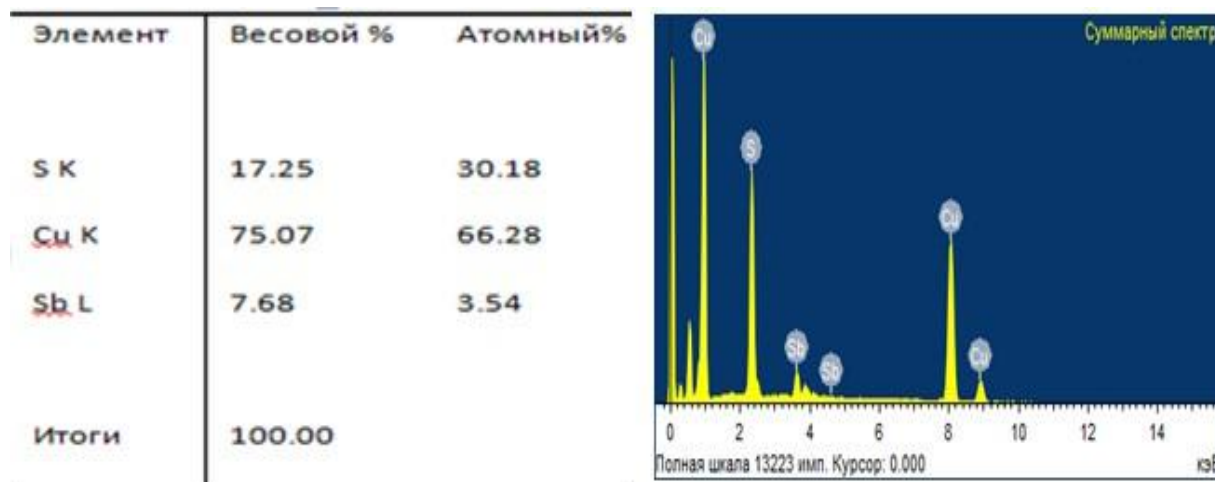
Şəkil 3. Cu_3SbS_4 -ın difraktoqramı

Eyni zamanda nümunə əridikdən sonra da rentgenfaza analizi yerinə yetirilmiş və eyni nəticəyə gəlinmişdir, nümunədə kükürd artıq miqdardadır $\text{Cu}_3\text{SbS}_3(\text{S}_4)$.

Analiz nəticələri nümunənin tərkibinin $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \text{S}$ formuluna uyğun gəldiyini göstərmişdir.

Mis(I) tiostibiat birləşməsinin stexiometrik tərkibini dəqiqləşdirmək üçün alınan birləşmənin tərkibinin element analizi Launch Trion XL dilution refrigerator – OXFORD cihazında aparılmışdır. Analizin nəticələri şəkil 3-də verilmişdir.

Analizin nəticələri nümunənin tərkibinin atom və kütləsinin faizlə qiymətləri nümunənin Cu_3SbS_4 formuluna uyğun olduğunu göstərmişdir.



Ağır metalların tiostibiatları çöküntü şəkilində alındığından (o cümlədən Cu_3SbS_4) nümunənin çökmə sürətlərinin təyini lazımı amillərdən biridir. Təcrübələr 298 və 343 K temperaturalarda, diametri 5 sm olan 500 ml-lik silindirdə aparılmışdır. Təzə çökdürülmüş 2.0 q mis tiostibiat nümunəsi silindirə yerləşdirilərək üzərinə 500 ml su əlavə edilir və qarışdırılır. Çöküntü məhluldan ayrılaraq hər 100 ml-ə çatdıqda saniyəölçənlə vaxt qeyd edilir. l- in qiyməti hər 100 ml üçün 6 sm olur. Sonda alınan qiymətlərə görə çökmə sürəti $W_{\text{çök}} = l / m / \text{san}$ düsturu ilə hesablanır. Nəticələr cədvəl 4-ə verilmişdi.

Cədvəl 4.
Nümunənin çökmə sürətlərinin təyini

S №	Nümunə, Cu_3SbS_4 , q	298 K		343 K	
		ml	vaxt	ml	vaxt
1	2	500-400	0.50	500-400	0.35
2	«__»	400-300	1.30	400-300	1.20
3	«__»	300-200	3.80	300-200	2.60
4	«__»	200-100	5.40	200-100	4.80
5	«__»	100- 20	14.10	100- 20	12.30

Cədvəldəki rəqəmlərə əsasən 298 K temperturda l-in qiyməti 28 sm, vaxt isə 846 san. olmuşdu. Buradan çökmə sürətiin qiyməti $W_{\text{çök}} = 28 / 846 = 0.033 \text{ sm} / \text{san}$ və ya $0.0033 \text{ m} / \text{san}$., 343 K temperatur üçün isə $0.000379 \text{ m} / \text{san}$ olmuşdur. Bu isə çöküntünün məhluldan asanlıqla ayrılmasını göstərir. Mis tiomolibdatın sıxlığı piknometrik metodla təyin ($3.145 \text{ q} / \text{sm}^3$) edilmişdir.

Nəticə

Müəyyən miqdar sürmə(V) sulfidlə mis(I) xloridin 0.1 M qatılıqlı məhlulunun qarşılıqlı təsir şəraiti öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 293- 343 K temperaturda, hidrogen ionlarının qatılığı pH-ı 3-4 həddində olduqda proses 10-12 dəqiqəyə başa çatır. Alınan birləşmənin tərkibinin stexometriyaya uyğunluğu termoqravimetrik və kimyəvi analizlərinin nəticələri ilə təsdiqlənmişdir.

Nümunənin tərkibi kütlə etibarı ilə Cu_3SbS_4 formuluna uyğundur. Birləşmənin fərdiliyi DTA və RFA vasitəsi ilə müəyyənəndirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, heç bir faza dəyişikliyi olmadan nümunənin ərimə temperaturu 898 K-dir. RFA -ya görə nümunənin tərkibi $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \text{S}$ formuluna uyğundur. Nümunənin sıxlığı təyin olunmuş ($d_{\text{Cu}_3\text{SbS}_4} = 3.794 \text{ q/sm}^3$) və təcrübələrlə müəyyən edilmişdir ki, prosesin gedişi zamanı reaksiya üçün götürülmüş 8 hissə sürmənin 5 hissəsi birləşmənin tərkibinə daxil olur, 3 hissəsi isə məhlula keçir.

Ədəbiyyat

1. Mahesh, P., Suryawanshi, Seung Wook, S., Xiaoming, W., Eunae, J., Hyeok, J. (2018). Kim Eutectic solvent-mediated selective synthesis of Cu–Sb–S-based nanocrystals: combined experimental and theoretical studies toward highly efficient water splitting. *J.Mater. Chem. A*, 6, 19798-19809.
2. Embden van, J., Kay, L., Duffy Noel, W., Yasuhiro, T. (2013). Near-Infrared Absorbing $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and Cu_3SbS_4 Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 135, 31, 11562-11571.
3. <https://doi.org/10.1021/ja402702>.
4. Kumar, M., Karthikeyan, K., Parthiban, P., Sahoo, S., Shital, S. (2019). Nanostructured ternary metal chalcogenide-based binder-free electrodes for high energy density asymmetric supercapacitors. *Nano Energy*. Volume 57, p.307-316.
5. Qiang, Z., Yunxiang, Di., Chun, H., Kaiwen, S., Yuan, Z., Haipeng, X., Dongmei, N. (2018). Farnite Cu_3SbS_4 nanocrystals as hole transporting material for efficient perovskite solar cells. *J.Mater. Chem. C*, 2018, 6, 7989-7993.
6. Zhang, Y., Jianhua, T., Kejian, J., Jinhua, H. (2017). Gas-solid reaction for in situ deposition of Cu_3SbS_4 on a mesoporous TiO_2 film† *RSC Adv.*, 7, 41540-41545.
7. Bouaniza, N., Hosni, N., Maghraoui-Meherzi, H. (2018). Structural and optical properties of Cu_3SbS_3 thin film deposited by chemical bath deposition along with the degradation of methylene blue. *Surface and Coatings Technology*. Volume 333, 15 January, p.195-200.
8. Mahesh, P., Suryawanshi, Seung Wook, S., Xiaoming Wang, X., Eunae, Jo., Hyeok, J., Kim. (2018). Eutectic solvent-mediated selective synthesis of Cu–Sb–S-based nanocrystals: combined experimental and theoretical studies toward highly efficient water splitting. *J.Mater. Chem. A*, 6, 19798-19809
9. Joel van Embden, Kay Latham, Noel Duffy, Yasuhiro Tachibana Near. (2013). Infrared Absorbing $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and Cu_3SbS_4 Nanocrystals: Synthesis, Characterization, Photoelectrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*. 135, 31, 11562-11571.
10. Bella, M., Rivero, C., Blayac, S., Basti, H., Record, M. (2017). Oleylamine-assisted solvothermal synthesis of copper antimony sulfide nanocrystals: Morphology and phase control. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, 90, p.188-194.
11. Qingshuang Liang, Keke Huang Xiaoru Ren, Wei Zhang, Renguo Xie, Shouhua Feng Synthesis. (2016). Cu–Sb–S nanocrystals: insight into the mechanism of composition and crystal phase selectio. *CrystEngComm*, 18, 3703-3710.
12. Gustavo, H., Albuquerque, Ki-Joong Kim, Jonathon, I., Lopez, Chih-Hun, Ch., Gregory, Herman, S. (2018). Multimodal characterization of solution-processed Cu_3SbS_4 absorbers for thin film solar cells. *J.Mater. Chem. A*, 6, 8682-8692.
13. Karthik, R., Sims, H., William, H., Butler, Arunava, Gupta, A. (2014). Selective Nanocrystal Synthesis and Calculated Electronic Structure of All Four Phases of Copper–Antimony–Sulfide. *Chem. Mater.* 26, 9, 2891-2899.
14. <https://doi.org/10.1021/cm5005642>.