

UOT 546. 683. 812. 22

ETİLENQLİKOL MÜHİTİNDƏ Tl_2SnS_3 BİRLƏŞMƏSİNİN ALINMASI VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

N.A.Məmmədova

AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az

Məqalədə kimyəvi və fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA və MQA) ilə etilenqlikol mühitində Tl_2SO_4 - Na_2SnS_3 sistemində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir tədqiq edilmişdir. Tl_2SnS_3 birləşməsinin nanostruktur halında alınması şəraiti və bir sıra fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir. Tl_2SnS_3 birləşməsinin turşulara və üzvi həlledicilərə qarşı münasibəti tədqiq edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, bu birləşmə üzvi həlledicilərdən etilendiamində və karbondisulfiddə həll olur. Suda və spirtə isə praktiki həll olmur. Qüvvətli turşuların (H_2SO_4 , HCl və HNO_3) təsirindən parçalanır.

Açar sözlər: hidrotermal metod, nanostruktur, fiziki-kimyəvi analiz metodları, Tl_2SnS_3 birləşməsi, kvazibinar kəsiyi, rentgenoqram, etilenqlikol

GİRİŞ

Bir sıra işlərdə sintez metodu ilə müxtəlif metalların tiostannatlarının ($A_2^I B^{IV} C_3^{VI}$; $A^I=Cu$; $B^{IV}=Ge, Sn, Pb$; $C^{VI}=S, Se, Te$) və oksitiostannatlarının alınması tədqiq edilmişdir [1-4]. Göstərilmişdir ki, bu birləşmələr almaz kristal qəfəsində kristallaşır. Onların elektrik keçiriciliyi və termo. e.h.q. öyrənilmiş, Holl sabitinin qiyməti, dəşiklərin yüüklülüyü və daşıyıcıların qatılığı hesablanmışdır. Həmçinin yarımkeçirici xassələrə malik olan Cu_2FeSnS_4 , $CuAlSnS_4$, $CuInSnS_4$, $CuCrSnS_4$, $AgInSnS_4$, $AgCrSnS_4$ və s. dördlü birləşmələri sintez edilmişdir.

Elmi ədəbiyyatın analizi göstərir ki, $Tl-Sn-S$ sistemi tədqiq edilmiş, Tl_2S-SnS_2 kvazibinar kəsiyinin faza diaqramı qurulmuşdur [5-6]. Tl_2S-SnS_2 sistemində konqruent əriyən Tl_4SnS_4 (738K), Tl_2SnS_3 (698K) və inkonqruent əriyən $Tl_2Sn_2S_5$ (733K) tərkibli tiostannatlar alınmışdır. [4-6] işlərində bu tiostannatların quruluşları tədqiq edilmişdir.

Tl_2S-SnS kvazibinar kəsiyi iki aralıq birləşmə - 623K-də konqruent əriyən Tl_4SnS_3 və 679K-də peritektik parçalanan $Tl_2Sn_2S_3$ birləşmələri ilə xarakterizə olunur. Tl_2SnS_3-SnS kəsiyində 680K-də inkonqruent əriyən $TlSnS_2$ birləşməsi alınır. $Tl-Sn-S$ sisteminin

$Tl_2S-SnS-S$ qatılıq sahəsinin bərk faza diaqramı qurulmuş və komponentlərin bərk halda qarşılıqlı təsirinin xarakteri müəyyən-ləşdirilmişdir. EHQ-nin ölçülməsi üsulu ilə tallium tiostannatlarının əmələgəlmə termodinamik funksiyaları hesablanmışdır [2-6].

Ədəbiyyatda bir sıra metalların (Na, Cu, Ag) tiostannatlarının məhluldan alınması haqqında məlumat vardır. Mis və gümüşün üçlü tiostannatları hidrotermal metodla sintez edilmişdir. $Na_3SnS_{3,5} - CuCl_2 - H_2O$ və $Na_6SnS_5 - CuCl_2 - H_2O$ sistemləri tədqiq edilmiş, $Cu_3SnS_{3,5}$ və Cu_2SnS_3 tərkibli tərkibli birləşmələr alınmış və onların fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir. Lakin tallium tiostannatların məhluldan alınması haqqında məlumat demək olar ki, çox azdır. Yalnız $TlNO_3 - SnS_2 - H_2O$ sistemindən Tl_2SnS_3 birləşməsinin alınması şəraiti tədqiq edilmiş, quruluşu və bir sıra elektrokimyəvi xassələri öyrənilmişdir. Ampula metodu ilə $Tl - Sn - S$ sistemində alınan digər birləşmələrin sulu məhluldan alınması haqqında məlumat yoxdur.

İşdə məqsəd etilenqlikol mühitində $Tl_2SO_4-Na_2SnS_3$ sistemində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsiri və Tl_2SnS_3 birləşməsinin alınması şəraitini tədqiq etməkdir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

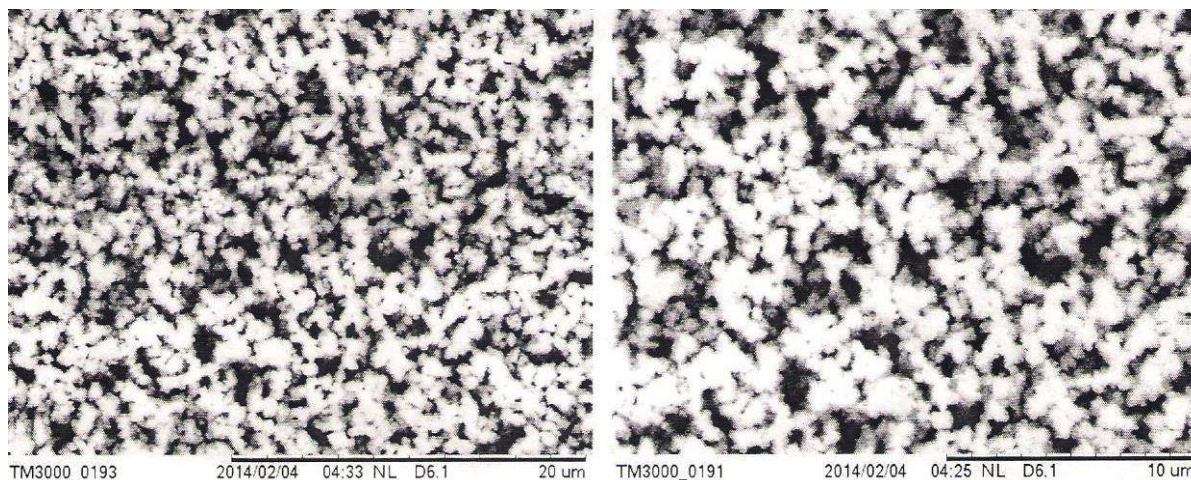
Tl_2SO_4 - Na_2SnS_3 sistemi üçün lazım olan SnS_2 birləşməsi aşağıdakı sxem üzrə çevrilmələr aparılmaqla alınmışdır.



Bunun üçün qalay(II) xlorid məhluluna qatı HCl və H_2O_2 əlavə edilmiş, tam oksidləşmə baş verənə və H_2O_2 -nin artığı tam parçalanana kimi qaynadılmışdır. Alınmış $SnCl_4$ məhluluna ekvivalent miqdarda tioasetamid ($CH_3CS(NH_2)_2$) məhlulu əlavə edilmişdir. Məhlul soyudulmuş, SnS_2 çöküntüsü süzülmüş və distillə suyu ilə bir neçə dəfə yuyulmuşdur. Sonra məhlula Na_2S məhlulu əlavə edilərək $90-100^\circ C$ -də 3 saat qarışdırılmışdır. Na_2SnS_3 -ün həllolması endotermik proses olduğu üçün məhlulu soyutmaqla ayrılmış, buzlu distillə suyu ilə yuyulmuş və 2 saat müddətində vakuumda qurudulmuşdur [7-10].

Sistem üçün lazım olan 2%-li Tl_2SO_4 məhlulu isə metallik talliumu duru sulfat turşusunda həll edilməklə alınmışdır [8, 11].

$Tl_2SO_4 - Na_2SnS_3$ sistemində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsiri müəyyən etmək üçün 2q Na_2SnS_3 20 ml etilenqlikol ilə qarışdırılmışdır. Sonra onun üzərinə 1:1-ə mol nisbətində Tl_2SO_4 əlavə edilmişdir. Tam homogenləşmə getməsi üçün 48 saat $80^\circ C$ temperaturda saxlanmaqla qarışdırılmışdır. Alınmış çöküntü süzülmüş, əvvəlcə distillə suyu ilə, sonra isə spirtlə yuyulmuş və vakuumda $80^\circ C$ -də 1 saat müddətində qurudulmuşdur. Qurudulmuş nümunənin tərkibi əvvəlcə mikroquruluş analizi (MQA) ilə yoxlanılmışdır. Bunun üçün İTACHI TM3000 markalı mikroskopdan istifadə edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, alınan birləşmə nanostruktur halındadır (şəkl. 1).



Şəkil 1. Tl_2SnS_3 birləşməsinin mikroskopik görüntüsü:
a) $150^\circ C$; b) $180^\circ C$

Şəkil 1-də 20 və 10 mkm sahədə olan hissəciklərin 5000-8000 dəfə böyüdülmüş görünüşü verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, formalaşmanı $120-140^\circ C$ -də apardıqda hissəciklərin ölçüsü 2-3 dəfə böyüyür.

Çöküntünün tərkibini kimyəvi analiz

etmək üçün götürülən nümunə duru nitrat turşusunda həll edilmişdir. Qalay və kükürdün miqdarı qravimetrik metodla, tallium miqdarı isə titrimetrik metodla təyin edilmişdir [9].

Kimyəvi analizin nəticələri cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl. Çöküntünün kimyəvi tərkibi

Çöküntünün kütləsi, q	Birləşmədə elementlərin kütləsi, q		
	Tl	Sn	S
0,4352	0,2850	0,08312	0,06708

Kimyəvi analizin nəticələrinə əsasən birləşmənin ($Tl_xSn_yS_z$) sadə formulu çıxarılmışdır:

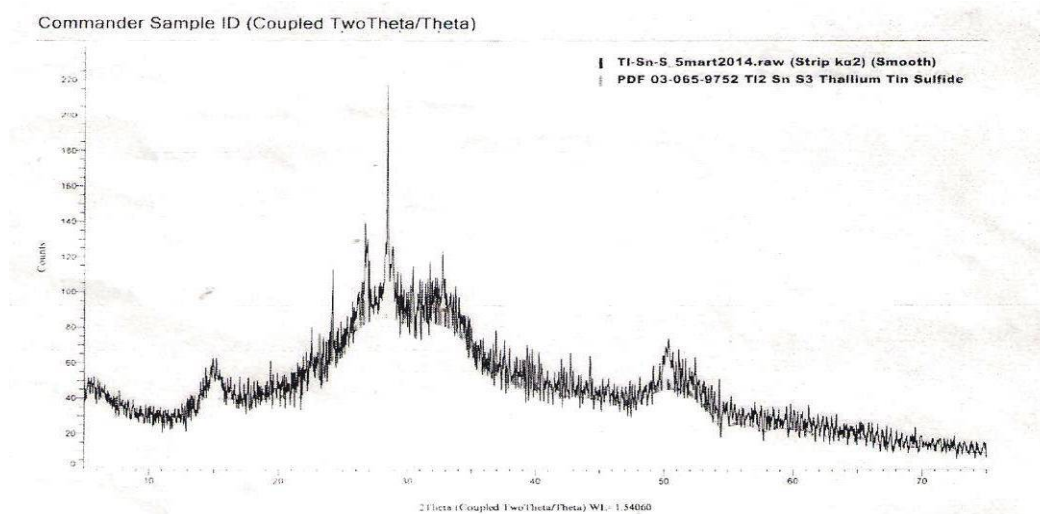
$$x : y : z = \frac{0,2850}{204} : \frac{0,08312}{119} : \frac{0,06708}{32} = 2 : 1 : 3$$

Deməli, birləşmənin sadə formulu Tl_2SnS_3 kimidir.

DTA və RFA üçün çöküntü ampulaya yerləşdirilmiş, vakuumləşdirilmiş ($\sim 10^{-2}$ Pa) və ağzı bağlanmışdır. Homogenləşmə getməsi üçün 600-670K-də 200 saat termiki emal edilmişdir.

DTA və RFA (Cu K_{α} -şüalanma) nəticələri də komponentlərin Tl_2SnS_3

birləşməsinin fərdi şəkildə alındığını təsdiq etmişdir. Bu üsulla alınmış Tl_2SnS_3 birləşməsinin termoqramında bir dərin termiki effekt (696K) müşahidə olunmuşdur ki, bu da Tl_2SnS_3 birləşməsinin ərimə temperaturuna uyğundur. Termoqramda alınan termiki effekt sintez yolu ilə alınmış Tl_2SnS_3 birləşməsinin ərimə temperaturundan 2K fərqlənmişdir.



Şəkil 2. Tl_2SnS_3 birləşməsinin rentgenoqramı

Tl_2SnS_3 birləşməsinin ovuntu rentgenoqramının difraksiya mənzərəsi ədəbiyyatda verilən RFA nəticələri ilə tam uyğun gəlir. Bu kimyəvi analizin və DTA nəticələrini bir daha təsdiqləyir və Tl_2SnS_3 birləşməsinin fərdi şəkildə alındığını sübut edir.

Tl_2SnS_3 birləşməsinin turşulara və üzvi həlledicilərə qarşı münasibəti tədqiq edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, bu birləşmə üzvi həlledicilərdən etilendiamində və karbondisulfiddə həll olur. Suda və spirtə isə praktiki həll olmur. Qüvvətli turşuların (H_2SO_4 , HCl və HNO_3) təsirindən parçalanır.

ƏDƏBİYYAT

1. Батори К.А., Переш Е.Ю., Староста В.И. Получение и фотоэлектрические свойства цепочечных кристаллов Tl_2SnS_3 . // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1986, т.33, №2, с.685-687.
2. Бабанлы М.Б. Исследование в области фазовых равновесии и термодинамики тройных полупроводниковых систем на основе халькогенидов таллия. Дисс.докт. хим.наук. 1987, Москва, ИОНХ.
3. Ajavon A., Eholie R., Micher T. Section SnS_2-Tl_2S du systeme ternaire thallium – etain-soufre. //Rev.Chim.Miner. 1983, v. 20, № 3, p. 421-425.
4. Riffard Y., Muchel T., Ajavon A., Eholie R. Structure cristalline du $Tl_4Sn_5S_{12}$. //Rev.Chim.Miner. 1984, V.21, № 1, p. 55-56.
5. Klep K., Eulenberger C. Synthes und kristallostruktur des Tl_4TiS_4 , Tl_4SnS_4 , Tl_4TiSe_4 . //Naturforschung. 1984, V. 39, № 6, p. 705-712.
6. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишов В.Т. Метод электродвижущих сил в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Изд. БГУ, 1992, 322с.
7. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: «Мир» 1985, т. 3, с. 944-960.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: 1965, с. 500-659.
9. Rzayev B.Z., Qarayev Ə.M., Məmmədova N.A. $TlNO_3-SnS_2-H_2O$ sistemindən Tl_2SnS_3 alınma şəraitinin tədqiqi. //Naxşivan Dövlət Universitetinin xəbərləri. 2006, 19-cu buraxılış, s.316-320.
10. Вандышев В.И. Термохимическая характеристика сольватации нитратов меди (I), никеля (II) и серебра (I) в смесях воды с N,N-диметилформамидом. // Ж.неорганической химии. 2005, т.50, №10, с.1642-1646.
11. Ying Qi and Mountziaris T.J. Synthesis and Characterization of Tin Selenide. Nanocrystals Using Air-Stable Precursors. Electronic resource <https://aiche.confex.com/aiche/2013/Webprogram/Paper/34361.html>.

REFERENCES

1. Batori K.A., Peresh E.Ju., Starosta V.I. Obtaining and photo-electric properties of chained crystals Tl_2SnS_3 . *Izvestija AN SSSR. Neorganicheskie materialy - Russian Chemical Bulletin, Inorganic Materials*. 1986, vol.33, no.2, pp.685-687. (In Russian).
2. Babanli M.B. Studies into phase equilibrium and thermodynamics of triple semiconductor systems on the basis of chalcogenide of thallium. Doctoral dissertation. Moscow, 1987.
3. Ajavon A., Eholie R., Micher T. Section SnS_2-Tl_2S du systeme ternaire thallium – etain-soufre. *Rev.Chim.Miner*. 1983, vol. 20, no. 3, pp. 421-425.
4. Riffard Y., Tournoux M. Ajavon A., Eholie R. Structure cristalline du $Tl_4Sn_5S_{12}$. *Rev.Chim.Miner*. 1984, vol.21, no.1, pp. 55-56.
- 5 Klep K., Eulenberger C. Synthes und kristallostruktur des Tl_4TiS_4 , Tl_4SnS_4 , Tl_4TiSe_4 . *Naturforschung*. 1984, V. 39, № 6, pp. 705-712.
6. Babanly M.B., Jusibov Ju.A., Abishov V.T. *Metod jelektrodvizhushhih sil v termodinamike slozhnyh poluprovodnikovyh veshhestv* [Methods of electromotive force in thermodynamics of semiconductor substances]. Baku, BSU Puble, 1992, 322 p.
7. Brauer G. *Rukovodstvo neorganicheskomu sintezu* [Inorganic synthesis guide]. Moscow, Mir Puble, 1985, vol. 3, pp. 944-960.

8. Sharlo G. *Metody analiticheskoy himii. Kolichestvennyj analiz neorgan.soedinenij* [Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds]. Moscow, 1965, pp. 500-659.
9. Rzayev B.Z., Qarayev A.M., Mammadova N.A. Research into Tl_2SnS_3 obtaining from $TlNO_3$ - SnS_2 - H_2O system. *News Nakhchivan State University*. 2006, no.19, pp.316-320.
10. Vandyshev V.I. Thermochemical study of the solvation of copper(II), nickel(II), and silver(I) nitrates in water-N,N-dimethylformamide mixtures. *Zh.neorganicheskoy himii - Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2005. T. 50. № 10. pp.1642-1646.
11. Ying Qi and Mountziaris T.J. Synthesis and Characterization of Tin Selenide. Nanocrystals Using Air-Stable Precursors. Electronic resource [https://aiche.confex.com/aiche/2013.Webprogram/Paper34361.html](https://aiche.confex.com/aiche/2013/Webprogram/Paper34361.html).

OBTAINING OF Tl_2SnS_3 COMPOUND IN ETHYLENE GLYCOL MEDIUM AND RESEARCH INTO ITS PROPERTIES

N.A.Mammadova

*Acad. M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, NASA
AZ 1143 Baku, H.Javid Ave., 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

The paper examines physical-chemical interaction in the Tl_2SO_4 - Na_2SnS_3 system in ethylene glycol medium by means of chemical and physical-chemical analysis (DTA, X-ray, MGA). Some physical-chemical properties and conditions of obtaining Tl_2SnS_3 compound in nanostructure form have been studied. Relations between Tl_2SnS_3 compound and acids and organic solvents have been analyzed. It revealed that the compound dissolves in ethylenediamine and carbon disulphide; however, it does not practically dissolve in water and alcohol. It is gradually decomposed under the effect of strong acids (H_2SO_4 , HCl and HNO_3).

Keywords: *physical-chemical methods, Tl_2SO_4 - Na_2SnS_3 system, ethylene glycol, nanostructure roentgenogram.*

ПОЛУЧЕНИЕ Tl_2SnS_3 В СРЕДЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Н.А.Мамедова

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

В статье исследовано физико-химическое взаимодействие в системе Tl_2SO_4 - Na_2SnS_3 в среде этиленгликоля методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА). Изучены некоторые физико-химические свойства и условия получения в наноструктурном виде соединения Tl_2SnS_3 . Изучено отношение соединения Tl_2SnS_3 к кислотам и органическим растворителям. Установлено, что из органических соединений оно растворяется в этилендиамине и карбондисульфиде, а в воде и спирте практически не растворяется, под влиянием сильных кислот (H_2SO_4 , HCl и HNO_3) разлагается.

Ключевые слова: *гидротермальный метод, наноструктура, физико-химические методы анализа, Tl_2SO_4 - Na_2SnS_3 , квазибинарный разрез, рентгенограмма, этиленгликоль.*

Redaksiyaya daxil olub 10.02.2016.