

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**AKADEMİK M.F.NAĞİYEV adına**  
**KATALİZ VƏ QEYRİ-ÜZVİ KİMYA İNSTİTUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**NİGAR YASİN QIZI BABAYEVA**

**Parağaçay molibdenit filizi əsasında molibdenit  
konsentratının, ammonium molibdatın,  
molibden(VI)oksidin, mis, gümüş, talliumun  
tiomolibdatlarının alınması və onların fiziki-kimyəvi tədqiqi**

İxtisas – 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim olunmuş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**Bakı-2018**

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası  
Naxçıvan Bölməsinin Təbii Ehtiyatlar İnstitutunda və Naxçıvan Dövlət  
Universitetinin kimya kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbər:** **Bayram Zülfüqar oğlu Rzayev**  
kimya üzrə elmlər doktoru

**Rəsmi opponentlər:** **Fuad Mikayıl oğlu Sadıqov**  
kimya üzrə elmlər doktoru, professor

**Özbək Misirxan oğlu Əliyev**  
kimya üzrə elmlər doktoru, professor

**Aparıcı təşkilat:** Azərbaycan Texniki Universiteti  
Kimya kafedrası

Dissertasiya işinin müdafiəsi « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018-ci il  
tarixdə saat \_\_\_\_ Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad.  
M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi kimya İnstitutunun  
nəzdindəki D01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ1143, Bakı şəhəri H.Cavid pr., 113  
E-mail: kataliz80@mail.ru

Dissertasiya ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad.  
M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi kimya İnstitutunun  
kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat göndərilmişdir « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018-ci il

**D01.021 Dissertasiya Şurasının**  
**elmi katibi, k.ü.f.d., b.e.i.**

**S.Ə.Əliyeva**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı:** Mikroelement olmaq etibarilə canlı aləmdə özünəməxsus rola malik olan molibden, onun məxsusi xəlitələri və aşqar rolu oynadığı xəlitələr bir sıra vacib sənaye və texnika sahələrində, hərbdə, nüvə texnikasında, aviasiyada, metallurgiya və maşınqayırma sahələrində, yüksək temperatur texnikasında geniş tətbiq olunurlar. Belə ki, molibdendən təmiz halda titan, sirkonium kimi metalların yodid üsulu ilə istehsalında və nüvə çevrilmələrində işlədilən reaktorların materialı kimi, polad istehsalında və kobalt, xrom, titan, nikel xəlitələri alınmasında aşqarlayıcı element kimi, yüksək temperaturlu (1800-1900K) elektrik sobalarının qızdırıcı elementi kimi, elektrod materialı kimi geniş istifadə olunur.

Molibdenin birləşmələri - sulfid, oksid, halogenid, molibdatları kimyəvi proseslərdə katalizator, boyaq maddələrində pigment, qlazurlarda komponent, termoelektrogeneratorlarda termoelektrik material, maşın-mexanizm mühərriklərində bərk sürtkü yağı, günəş batareyalarının çevirici elementi (məsələn  $\text{MoS}_2$ ) kimi tətbiq olunurlar. Bundan başqa molibdenin ən geniş yayılmış və başlıca mineralı olan molibden disulfid metalın, onun bütün birləşmələrinin alınmasında ilkin xammal rolunu oynayır. Molibdenin üçlü birləşmələrindən ammonium tetramolibdat terapevtik məqsədlə heyvanlarda mis toksikozunun müalicəsi, tiomolibdat isə Vilson xəstəliyinin – insan orqanizmində mis metabolizminin irsi pozğunluğunun tədqiqi üçün perspektivli maddələr hesab olunurlar.

Son dövrlər tiomolibdatların tətbiq sahələri xeyli genişlənməmişdir. Gələcəyin ekoloji təmiz enerji daşıyıcısı olmaq etibarilə hidrogen alınması üçün suyun fotokatalitik üsulla parçalanmasında mis, gümüş, sink və maqnezium tetratiomolibdatlardan effektiv katalizator kimi istifadəyə başlanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, tetratiomolibdat katalizatorları UB və görünən işıq sərhədlərində yüksək effektivliyə malikdirlər. Sink tetratiomolibdat hüceyrə daxilindəki mis(II)ionunu seçici olaraq çıxarır, həm də xelat kompleksi əmələ gətirmir. Tetratiomolibdatlardan yeni nəsil hüceyrədaxili preparatların hazırlanmasında və narkotiklərin detoksikasiyasında istifadə edilməyə başlanmışdır.

Molibden, onun xəlitələri və birləşmələrinin geniş tətbiq sahələrinə malik olması, həmçinin metalın oksidləşmə-reduksiya, turşu-əsas xassələrinin geniş intervalda dəyişməsi səbəbindən molibden kimyasının çox zəngin olması, aparılan tədqiqatlarda yerli xammal olan molibdenit filizindən istifadə edilməsi mövzusunun aktuallığını şərtləndirir.

**İşin məqsədi** Parağaçay molibdenit filizindən molibdenit konsentratının, ammonium molibdatın, molibden(VI)oksid və sulfidin, mis, gümüş və talliumun tiomolibdatlarının optimal reaksiya şəraiti, reagentlər və metodika seçməklə alınması, onların fiziki-kimyəvi tədqiqidir.

Məqsədə nail olmaq üçün qarşıya aşağıdakı məsələlər qoyularaq həll edilmişdir:

- molibdenit filizinin kimyəvi və mineraloji analizinin aparılması;
- flotoreagentlərin (toplayıcı, köpükəmələgətirici, ləngidici) seçilməsi, molibdenitin kollektiv və seçici flotasiya metodikalarının işlənib hazırlanması;
- molibdenit konsentratından molibdenin ammoniyak məhlulu ilə məhlula keçirilmə şəraitinin araşdırılması;
- filizin emalından alınmış molibden(VI)oksidin sublimasiya şəraitinin müəyyənləşdirilməsi, onun nazik təbəqəsinin alınması;
- solvotermal metodla  $\text{MoS}_3$  və  $\text{Cu}_2\text{MoS}_4$  nanobirləşmələrinin alınma şəraitlərinin tədqiq olunması;
- sulu mühitdə  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Tl}^{+1}$  ionları ilə  $\text{MoS}_3$  və  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  birləşmələrinin qarşılıqlı təsirindən  $\text{Cu}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{CuMoS}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{Ag}_4\text{MoS}_5$ ,  $\text{Ag}_6\text{MoS}_6$ ,  $\text{Tl}_2\text{MoS}_4$  üçlü birləşmələrinin adi şəraitdə alınma mümkünlüyünün termodinamik parametrlərin təyini yolu ilə müəyyənləşdirilməsi;
- alınmış tiomolibdatların fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiq olunması, tətbiqi perspektivlərin qiymətləndirilməsi.

**İşin elmi yeniliyi:** Parağaçay molibdenit filizi kimyəvi və mineraloji analiz edilmiş, flotoreagentlər seçilərək filizin kollektiv və seçici flotasiya üsulları işlənmişdir. Molibdenit konsentratının ardıcıl olaraq közərdilməsi və məhlula keçirilməsi nəticəsində alınan mirmolibdat məhlulunun təmizlənməsinin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir. Prosesin gedişində mis(II)sulfid konsentratının əlavə məhsul kimi alınması işin elmi yeniliklərindəndir.

Ammonium molibdat duzu ilə kükürdün etilendiamində məhlulunun etilenqliköl mühitində qarşılıqlı təsirindən molibden(VI)sulfidin nano- və mikrohissəcikləri alınmış, tədqiq olunmuşdur. Sublimasiya metodu ilə təmiz molibden(VI)oksidin alınma şəraiti araşdırılmış, onun nazik təbəqələrinin alınmasının optimal rejimi müəyyənləşdirilmişdir. Molibden(VI)sulfidlə  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Tl}^{+1}$  duzlarının sulu mühidə qarşılıqlı təsirindən müxtəlif tiomolibdatlar alınmış, kimyəvi, fiziki-kimyəvi analiz, termodinamik parametrlərin təyini nəticələri əsasında yeni üçlü birləşmələrin fərdiliyi və müvafiq reaksiyaların adı şəraitdə baş vermə mümkünlüyü təsdiq edilmişdir.

**İşin praktiki əhəmiyyəti:** Molibdenit filizinin emalında tətbiq olunan flotasiya metodlarından, konsentratın közərdilməsi, məhlula keçirilməsi, misin ayrılıb çıxarılması metodikalarından birbaşa praktikada istifadə oluna bilər. Molibden(VI)oksidin işlənmiş sublimasiya metodu, onun nazik təbəqəsinin, nanohissəciklərinin, üçlü tiomolibdatların birbaşa sulu məhluldan sintezi metodikaları sadə olmaqla yüksək çıxım verdiyindən praktikada həyata keçirilə bilər.  $\text{MoS}_3$  nanobirləşməsinin alınması üçün tətbiq olunan solvotermal metoddan praktiki məqsədlər üçün istifadə etmək mümkündür. Adı şəraitdə alınmış tetratiomolibdatlar hidrogen alınması üçün suyun fotokatalitik parçalanmasında katalizator kimi tətbiq olunma perspektivlərinə malikdirlər.

Tiomolibdatların məhluldan alınması zamanı əlavə məhsul kimi az miqdarda əmələ gələn və hazırda orijinal rəngləyici kimi tətbiq olunan «molibden göyündən» uğurla istifadə oluna bilər.

Tədqiqatlar zamanı  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Tl}^{+1}$  tiomolibdatlarının sulu mühidən alınma şəraitinin optimallaşdırılmasına, bir sıra fiziki-kimyəvi xassələrinə, turşu və qələvi məhlullarının təsirinə, termodinamiki funksiyalarının təyin olunan qiymətlərinə dair informasiyalar analoji sahələrdə çalışan tədqiqatçılar üçün faydalı ola bilər.

**Nəşrlər:** Dissertasiya mövzusu üzrə tədqiqat nəticələri 14 məqalə, 6 konfrans materialında öz əksini tapmışdır. Bunlardan beşi xarici mətbuat orqanıdır.

**İşin aprobasiyası:** Dissertasiyanın əsas nəticələri akademik M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransda (Bakı, AMEA Kimya Problemləri İnstitutu, 2013); professor

A.Ə.Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II Respublika konfransında (Bakı, 28-29 noyabr, 2014); 1<sup>st</sup> İnternational Scientific Conference of young scientists and specialists “The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (earth, technical and chemical)” Beynəlxalq konfransında (15-16 October, 2014, Baku, Azerbaijan); “Актуальные проблемы в современной науке и пути их решения” XXX Beynəlxalq elmi-praktiki konfransda (Москва, 2016, сельскохозяйственные, химические, экономические науки); Integration processes of the world science in the 21<sup>st</sup> century. Book of abstracts. (Ganja/Azerbaijan, 10-14 October 2016) Beynəlxalq forumunda; 1<sup>st</sup> İnternational Scientific Conference of young researchers (Baku, Azerbaijan. Baku, Engineering University, 05-06 May, 2017) Beynəlxalq elmi konfransda məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur.

**İşin həcmi və strukturu:** Dissertasiya işi 152 səhifə mətndən, giriş, 6 fəsil, 43 şəkil, 56 cədvəl, nəticələr və 142 ədəbiyyat göstəricisindən ibarətdir.

Giriş hissənin sonunda işin yerinə yetirilməsi zamanı tətbiq olunan üsullar, metod və metodikalar, qurğu və cihazlar haqqında yığcam məlumat verilmişdir. Ətraflı məlumat, dissertasiyada yeri gəldikcə öz əksini tapmışdır.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiya işi giriş və 6 fəsildən ibarətdir. Girişdə mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, alınmış nəticələrin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti göstərilmişdir.

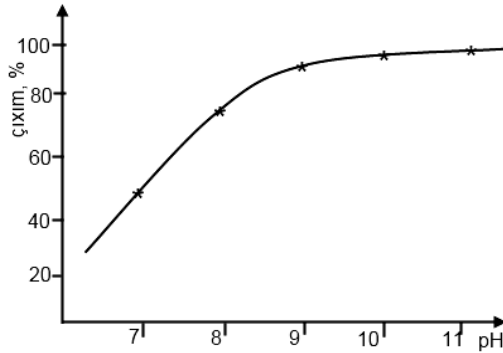
**İşin birinci fəslində** mövcuya aid ədəbiyyat materialları toplanaraq araşdırılmış, ümumiləşmələr aparılmışdır. Mövcud ədəbiyyat mənbələrində hazırkı işlərə qədər Parağaçay molibdenit filizinin kimyəvi və mineraloji tərkibinə, molibdenin mis, gümüş, tallium kimi metallarla üçlü xalkogenidlərinin su mühitində alınmasına dair tədqiqat nəticələri yox dərəcəsindədir. Göstərilmişdir ki, dünyanın müxtəlif bölgələrində mövcud olan molibdenit filizləri bir-birindən kimyəvi, mineraloji tərkibinə, əsas komponentin miqdarına görə fərqlənə bilər. Molibdenit asan flotasiya olunan minerallar sırasına daxildir və dünya üzrə filiz xammalı emalının 80%-dən çoxu flotasiya metodunun payına düşür. Mis-molibdenit filizinin

zənginləşdirilməsində yüksək kondisiyalı və çıxımlı konsentratın əldə edilməsi tətbiq edilən ləngidici (depressor), toplayıcı, köpükəmələgətiricinin təbiətindən asılıdır. Bu fəsilə flotasiya yolu ilə alınan molibdenit konsentratının közərdilməsi, məhlula keçirilməsi, molibdenin tiobirləşmələrinin, oksidi və sulfidinin ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_3$ ) alınma üsullarına dair həmçinin tədqiqat nəticələri öz əksini tapmışdır.

**İşin ikinci fəslə** Naxçıvan Muxtar Respublikasında molibdenit filizi yataqları və təzahürlərinin araşdırılmasına, molibden, onun birləşmə və xəliələrinin əsas tətbiq sahələrinə, molibdenit mineralından, başqa metalların, mis və reniumun alınma mümkünlüyünə, tiomolibdatların alınmasında işlənən başlanğıc maddələr və onların xassələrinə həsr olunmuşdur. Bu fəsilə molibdenin sulfid və oksidlərindən başqa izopoli-, heteropoli, peroksobirləşmələrinə, onun əmələ gətirdiyi klaster birləşmələrə də diqqət yetirilmiş, molibden kimyasının çox zəngin və mürəkkəb olması məsələləri araşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, kimyəvi analizdə fosfat, arsenat, qismən isə silikatların təyini üçün işlədilən ammonium molibdatdan geniş istifadə olunması müxtəlif turşu qalıqlarının qarşılıqlı təsirindən heteropolibirləşmələrin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Turşulaşdırılmış molibdat məhlullarına reduksiyaediciylə ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{Zn}$  və s.) təsir etdikdə «molibden göyü» adlandırılan intensiv göy rəngli kolloid şəkildə məhlul əmələ gəlir. Bu reaksiyadan molibdatların analitik təyini üçün istifadə edilir. Reaksiya məhsulu olan «molibden göyü» isə tipik rəngləyici olub bitki və heyvan toxumaları tərəfindən asan adsorbsiya olduğundan ipəyin, başqa üzvi mənşəli materialların rənglənməsində tətbiq olunur. Hazırkı işin tədqiqat obyektlərindən olan  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+1}$  tiomolibdatlarının məhluldan alınma reaksiyalarının «molibden göyü» ilə müşayiət olunduğu qeydə alınmışdır.

**Üçüncü fəsilə** Parağaçay molibdenit filizinin kimyəvi və mineraloji analizi, filizin kollektiv və seçici flotasiya üsulları ilə zənginləşdirilməsi, alınan konsentratın közərdilərək məhlula keçirilməsi, mis-molibdat məhlulundan misin ayrılıb çıxarılması, molibdat məhlulunun təmizlənməsi proseslərinin tədqiqi nəticələri verilmişdir. Göstərilmişdir ki, filizdə 0,7%Mo; 0,3%Cu; 0,2%Pb və s. vardır. Mineraloji tərkib isə pirit, xalkopirit, molibdenit, kvars, xalkozin, hematit və s. minerallardan ibarətdir. Molibdenit mineralı yüksək hidrofob xassəyə malik olduğundan maye karbohidrogenlərlə

nisbətən asan flotasiya olunur. Hazırlanmış texnoloji nümunələrdən istifadə edərək filizin kollektiv (əsas) flotasiya şəraiti öyrənilmişdir. Təcrübələr, narınlığı 0,15-0,25mm ölçülərində olan nümunələrlə bir litrlik laboratoriya flotomaşınında aparılmış, hər təcrübə üçün 200q filiz nümunəsi götürülmüşdür. Birinci mərhələdə flotasiya prosesində mühitin pH-nın molibdenin çıxımına təsiri yoxlanılmış, pH-ı dəyişmək üçün  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -dan istifadə edilmişdir (şək.1).



Şək. 1. Mühitin pH-nın molibdenin çıxımına təsiri

Şəkildən görünür ki, pH-ın 9,5-11 qiymətlərində çıxım yüksək olur. Bu, onunla izah olunur ki, köpükəmələgətirici pH-ın yuxarı qiymətlərində yaxşı köpüklənir və alınan köpük davamlı olur. Köpükəmələgətirici kimi şam yağından (sonradan əlif yağından), toplayıcı kimi ağ neft (kerosin), heptan və neytral yağlardan, ləngidici kimi maye şüşə və natrium sulfiddən istifadə edilmişdir. Ləngidicidən (depressor) filizdə olan boş süxur (kvarts) və dəmir birləşmələrinin flotasiyasının qarşısını almaq üçün istifadə edilmişdir. Flotoreagentlərin miqdarının molibdenin çıxımına təsiri öyrənilmişdir. Tədqiqatlar nəticəsində molibdenit filizinin kollektiv flotasiya prosesinin optimal şəraiti çıxarılmışdır: nümunə 200q; su 600q; kerosin 100-150q/t; əlif yağı 100-125q/t;  $\text{Na}_2\text{S}$  5,5 kq/t; maye şüşə 0,4kq/t;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  üçün pH 9,5-10,5; müddət 5-7 dəqiqə.

Göstərilən flotasiya rejimində kollektiv flotasiya konsentrasi komponentlərə görə analiz edilmişdir (cədvəl 1).



Cədvəl 1

## Konsentratın komponentlərə görə analiz nəticələri

Konsentrat, Q	Komponentlər, %					Həllolmayan hissə, %	Közərmə zamanı itki, %
	Mo	Cu	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		
2,000	3,8	1,4	38,6	13,6	9,02	18,8	15,4

Tərkibində 3,8% Mo və 1,4% Cu olan konsentratın molibdenə görə selektiv flotasiya prosesi aparılmışdır. Flotoreagent olaraq toplayıcı kimi kerosin, heptan karbohidrogenlərindən və neytral yağlardan, köpükəmələgətirici kimi əlif yağı və dioktilfitaltdan istifadə edilmiş, onların selektivliyi yoxlanılmışdır. Alınan nəticələr kerosin və əlif yağından istifadəyə əsas vermişdir. Seçilmiş optimal şəraitdə II təmizləmə (seçici flotasiya) prosesi aparılmış, alınan nümunələrdə molibdenin miqdarı 19,6-20,7%, çıxım 68%, misin miqdarı 6,65%, çıxım isə 70% olmuşdur. Təcrübələr göstərmişdir ki, konsentratda molibdenin miqdarı artdıqca köpüyün davamlılığı zəiflədiyindən seçici flotasiya da çətinləşir. Bu səbəbə görə sonrakı təmizləmə əməliyyatları daha məhsuldar flotoreagentlər, flotomaşınlar və s. tələb edir. Seçici flotasiya prosesi nəticəsində alınan konsentratda olan molibdenin miqdarı (19,6-20,7%) və onun çıxımı (68%) molibdenit filizində sənaye məqsədləri üçün istifadəyə imkan verə bilər.

Seçici flotasiya yolu ilə alınan və tərkibində 20-21% Mo olan 5q miqdarında konsentrat nümunələri 773-823K temperaturalarda 1 saat müddətində mufel sobasında közərdilmiş, soyudulmuş, hər birinin üzərinə həcmi 10, 20, 30, 50ml olan ammonyak məhlulu əlavə edilmişdir (cədvəl 2). Məlum olmuşdur ki, sabit qatılıqlı ammonyak məhlulunun miqdarının 50ml-ə qədər artması ilə məhlula keçən molibdenin də miqdarı 95,92%-ə qədər artır.

Cədvəl 2

## Konsentratdan molibdenin məhlula keçməsində ammonyakın miqdarının rolu

Nümunənin miqdarı q	Həllədicinin miqdarı, ml	Həllolmayan maddənin miqdarı, %	Həllolan maddənin miqdarı, %	Məhlula keçən molibdenin miqdarı, mq	Məhlula keçən molibdenin miqdarı, %
4,2934	10 ml 1:1 NH <sub>4</sub> OH+40ml su	85,23	14,77	132	67,35

4,2934	20 ml 1:1 NH <sub>4</sub> OH+30ml su	84,42	15,58	140	71,43
4,2934	30 ml 1:1 NH <sub>4</sub> OH+20ml su	82,79	17,21	164	83,67
4,2934	50 ml 1:1 NH <sub>4</sub> OH	82,70	17,30	188	95,92

Cədvəl 2-dən görünür ki, həlledicinin miqdarının artması ilə həllolmayan maddə miqdarı azalmış, həllolan maddə miqdarı isə artmışdır. Konsentratın közərdilməsi, molibdenit yanığının məhlula keçirilərək molibdat alınması ən vacib əməliyyatlardandır. Buna görə həlledici seçilməsi üçün turşu və qələvi məhlullarından da təcrübi məqsədlə istifadə edilmiş, ammoniyak məhlulunun ən münasib həlledici olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

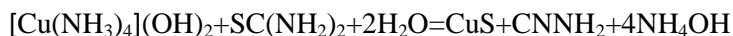
III fəslin son bölməsi molibdenit konsentratından alınmış mis-molibdat məhlulundan təmiz molibdat məhlulunun alınması və misin ayrılma şəraitinin işlənməsinə həsr olunmuşdur. Təcrübi nəticələr göstərmişdir ki, molibdenit yanığından məhlula keçən hissəni əsasən molibden və mis təşkil edir. Alınmış mis-molibdat məhlulundan misin ayrılması üçün suda yaxşı həll olan, neytral xassəli tiokarbamidən  $S = C \left( \frac{NH}{NH_2} \right)^2$  istifadə olunmuşdur. Bunun üçün müəyyən

miqdar mis-molibdat məhlulu üzərinə tiokarbamid məhlulu əlavə edilir. Məhlulun rəngi əvvəlcə ağarır, sonra tündləşməyə başlayır, sonda qara rəngli çöküntü əmələ gəlir. Çöküntünün analizi onun mis(II)sulfid olduğunu göstərmişdir. Prosesin optimal şəraitini müəyyənləşdirmək məqsədilə onun gedişinə bir sıra amillərin, xüsusən temperaturun təsiri öyrənilmişdir. Təcrübi işlər göstərmişdir ki, misin tiokarbamidlə mis(II)sulfid formasında çökməsi temperaturdan asılıdır. Çünki, otaq temperaturunda ayrılan bozuntul çöküntü məhluldan çətin ayrılır və misin çıxımı 78%-dən çox olmur. Lakin 353-363K temperaturlarda qara rəngli mis(II)sulfid əmələ gəlir və məhluldan sürətlə ayrılır. Məlum olmuşdur ki, çökmə prosesi otaq temperaturunda 12-18 saata, 353-363K temperaturlarda isə 2-3 dəqiqəyə başa çatır. Məhluldan  $Cu^{+2}$  ionlarının sürətlə ayrılması yalnız pH-ın yuxarı qiymətlərində (8,5-10,5) baş verir. Tam çökmənin  $Cu(II)$  ionlarının qatılığından asılılığı həmçinin tədqiq olunmuşdur. Beləliklə, seçilmiş

optimal şəraitdə mis-molibdat məhlulundan mis çökdürülərək ayrılmış, alınan mis(II)sulfid yandırılaraq mis(II)oksid formasında təyin edilmişdir. Alınmış mis(II)oksid sulfat turşusunda həll edilərək yodometrik metodla misin miqdarı, məhlulda molibdenin qatılığı isə rodanid metodu ilə müəyyən edilmişdir. Konsentratın közərdilməsindən alınan molibdenit yanığı ilə ammonium hidrokşidin qarşılıqlı təsirindən aşağıdakı reaksiya üzrə ammonium duzları əmələ gəlir:



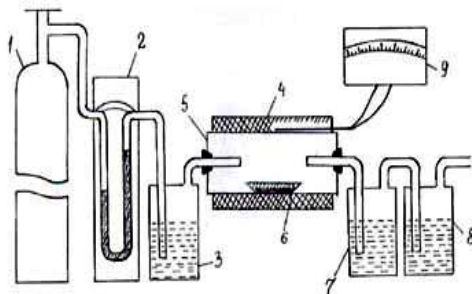
Alınmış məhlula (pH=10) tiokarbamidlə təsir etdikdə baş verən reaksiya tənliyini belə yazmaq olar:



Prosesin gedişində molibdat məhlulunun təmizlənməsi ilə yanaşı, əlavə məhsul kimi misin CuS şəklində konsentratı alınır ki, onu dərin təmizləmək yolu ilə hazır məhsula çevirmək, yaxud misin müxtəlif birləşmələrinin istehsalına yönəltmək olar. Göstərilən prosesin optimal şəraiti - temperatur 353-363K; mühitin pH-ı 9,5-10,5; müddət 3-5 dəqiqədir. Bu şəraitdə molibdat məhlulunun təmizlik dərəcəsi 97,6-98,8% təşkil edir.

**IV fəsil** molibden(VI)oksidin sublimatı və nazik təbəqəsinin, molibden(VI)sulfidin nanobirləşməsinin alınması şəraitinin və xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Sublimasiya yolu ilə təmiz molibden(VI)oksidin alınması əsasən maddənin tərkibindəki qarışıqlardan asılıdır. Belə ki, oksidin tərkibində molibdatların olması onun buxarlanma temperaturunu artırır, təmiz buxarın isə sıxlığını azaldır. Adətən molibden(VI)oksidin sublimasiya prosesi 1373-1473K temperaturlarda aparılır. Lakin temperaturun yüksəkliyi onun təmizliyini aşağı salır. Buna görə adi şəraitdə müxtəlif üsullarla alınmış MoO<sub>3</sub> birləşməsinin sublimasiyasının temperatur asılılığı öyrənilmiş və çıxım təyin edilmişdir. Qovulmanın müddətdən asılılığı göstərmişdir ki, Mo 6-oksidin əsas hissəsi prosesin əvvəlində 30-40 dəq. ərzində sublimasiya edir. Sonra da proses zəifləməyə başlayır və 60-120 dəqiqə ərzində 2-3% artım müşahidə olunur. Prosesin belə ləng getməsinin qarşısını almaq üçün molibden(VI)oksidin hava iştirakı ilə

sublimasiyası öyrənilmişdir. Təcrübələr laboratoriyada yığılmış və şək.2-də göstərilən qurğuda aparılmışdır.



Şək. 2. Molibden(VI)oksidin hava iştirakı ilə sublimasiyası üçün qurğu.

1. Sıxılmış hava balonu; 2. Reometr; 3. Qatı  $H_2SO_4$  doldurulmuş tutucu qab; 4. Silindirik soba; 5. Kvars reaktor; 6. Nümunə yığılmış kvars qayıqcıq; 7. Ammonyakın duru məhlulu; 8. Distillə suyu doldurulmuş tutucu qab; 9. Qalvanometr.

Qurğu üzrə balondan çıxan havanın sürəti reometrlə nizamlanaraq, qızdırıcı soba müəyyən edilmiş temperaturu aldıqdan sonra ona birləşdirilən kvars reaktordan buraxılır. Reaktordan çıxan havanın tərkibində  $MoO_3$  buxarları olarsa,  $NH_3$  məhlulundan keçən zaman orada tutulacaqdır. Aparılan təcrübələr zamanı çox cüzi məhlula keçmə halları müşahidə olunmuşdur. Prosesin optimal rejimini müəyyənləşdirmək üçün molibden(VI)oksidin qovulma dərəcəsinin temperaturdan və müddətdən asılılığı öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, 1123-1253K temperatur intervalında  $MoO_3$ -ün çıxımında ciddi fərq yoxdur. Təcrübələrdə havanın verilmə sürəti 0,1-0,2 ml/san olmuş,  $MoO_3$  buxarlarını buxarlanma zonasından çıxararaq reaktorun soyuq (873-973K) zonasına yığmaq funksiyasını daşımışdır. Optimal şəraitdə aparılan qovulmadan sonra qalıq analiz edilmiş, onun tərkibində cüzi miqdar Mo, Cu, Fe olduğu aşkar edilmişdir.

Təcrübə nəticələri göstərmişdir ki, molibden(VI)oksidin sublimasiyası adi şəraitdən fərqli olaraq hava iştirakı ilə daha sürətlə sona çatır. Seçilən optimal şərait belədir: temperatur 1123-1253K;

müddət 5-8 dəq., havanın verilmə sürəti 0,1-0,2 ml/san. Məhsulun təmizlik dərəcəsi 99,85% olmuşdur.

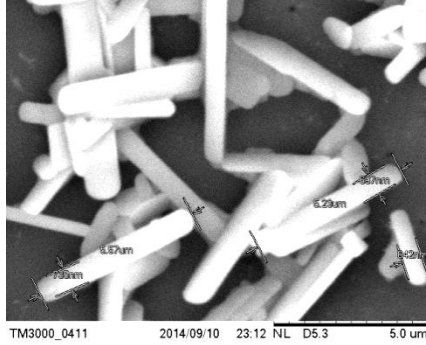
Birbaşa sintez metodu ilə müqayisədə hidrotermal və solvotermal metodlarla məhluldan çökdürmə yolu ilə alınan nazik təbəqələrdə maddələrin nanoölçülü hissəcikləri daha asan formalaşır və nanohissəciklərin bir sıra fiziki-kimyəvi xassələri kompakt materialların xassələrindən fərqlənir. Buna görə Cu, Ag, Tl tiomolibdatlarının alınması üçün tətbiq olunan  $\text{MoO}_3$  və  $\text{MoS}_3$  nanoquruluşlarının alınması və xassələrinin tədqiqi müəyyən tətbiqi əhəmiyyət daşıyır.

Molibden(VI)oksidin şüşə altlıq üzərində nazik təbəqəsi müxtəlif qatılıqlı ammonium tiomolibdat məhlullarından alınmışdır. Ammonium tiomolibdat su, spirt, ammonium hidroksid məhlullarının qarışığında həll edilərək şüşə altlıq üzərinə çəkilməmiş və otaq temperaturunda qurudulmuşdur. Sonra nümunə 673-873K temperaturlarda 10-120 dəqiqə müddətində mufel sobasında közərdilmişdir.  $\text{MoO}_3$  təbəqəsinin qalınlığı  $d_q = 14,24 \mu\text{m}$  olmuşdur. Şüşə altlıq fotoplastinkadan hazırlanmış, qalınlığı  $1,27 \cdot 10^{-3} \text{m}$ , sahəsi isə  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{m}^2$  təşkil etmişdir. Tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, ammonium tiomolibdat 623-673K temperaturlarda oksidləşməyə başlayır və şüşə altlıq üzərində molibden(VI)oksidin hissəcikləri əmələ gəlir. 723-823K temperatur həddində termiki emaldan sonra rentgenfaza analizi onun çox hissəsinin  $\alpha\text{-MoO}_3$  formasında olduğunu göstərmişdir.

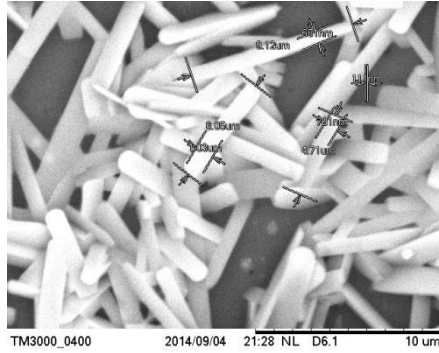
Müəyyən edilmişdir ki, molibden(VI)oksidin mikro- və nanohissəcikləri 723-823K temperaturlarda kristallaşaraq nanoçubuqlar əmələ gətirir (şək.3,4).

Nanohissəciklər əsasən 723K temperaturdan yuxarıda formalaşmağa başlayır və 773-823K temperaturlarda artıq uzunluqları 4-7 $\mu\text{m}$ , enləri 400-750nm arasında dəyişən nanoçubuqlar alınır.

Aparılmış təcrübələrlə müəyyən edilmişdir ki, ammonium tiomolibdatın oksidləşməsi zamanı alınan təmiz  $\text{MoO}_3$ -ün mikro- və nanoçubuqları 773-823K temperaturlarda, hava şəraitində, 30-50 dəqiqə müddətində formalaşır. Alınan  $\text{MoO}_3$  nanohissəcikləri  $\alpha$ -fazaya uyğun gəlir. Nazik təbəqə şüşə altlıq üzərinə çox möhkəm yapışır. Güclü adgeziyaya malikdir.



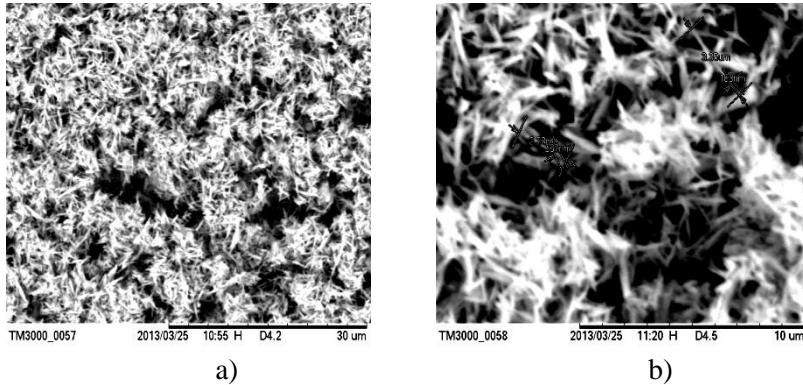
Şək. 3. 773K temperaturda alınmış MoO<sub>3</sub> nazik təbəqəsinin mikromorfologiyası



Şək. 4. 823K temperaturda alınmış MoO<sub>3</sub> nazik təbəqəsinin mikromorfologiyası

Solvotermal metodla MoO<sub>3</sub> nanobirləşməsinin alınması üçün ammonium paramolibdat duzu nümunəsi etilenqlikolda həll edilərək üzərinə sulfidləşdirici reagent kimi kükürdün etilendiamində məhlulu əlavə edilir. Təcrübə qabı teflon küvetdə elektrik qızdırıcısına qoyulur, 12-14 saat ərzində 413K temperaturda saxlanılır. Alınan çöküntü süzülür, zəif formiat turşusu məhlulu, ultra təmiz su və etil spirti ilə yuyulduqdan sonra 333-343K temperaturda vakuumda qurudulur. Çıxımın 72-74% olduğu müəyyən edilmişdir. Alınmış molibden(VI)sulfidin mikroskopik tədqiqatı aparılmış, nanoçubuqların eninin 100-250nm, uzunluğunun 5-10µm olduğu müəyyən edilmişdir. Udma spektrinə əsasən birləşmənin qadağan olunmuş zolağının eni

( $E_g^o = 3,18\text{eV}$ ) hesablanmışdır. Alınan qiymət nanobirləşmənin geniş zonalı yarımkeçirici olduğunu göstərir. Molibden(VI)sulfidin solvotermal metodla nanoçubuqlarının əmələ gəlməsi, böyüməsi və formalaşmasına temperaturun təsiri (413, 433, 453K) öyrənilmiş və fotoşəkilləri çəkilmişdir (TM-300 Hitachi elektron mikroskopu, şəkl.5).



Şəkl. 5. 413 K temperaturda və 10 saat ərzində alınmış  $\text{MoS}_3$  nanoçubuqları – a) böyümə 30  $\mu\text{m}$ , b) böyümə 10  $\mu\text{m}$

Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun 453K-ə qədər artırılması ilə qismən amorflaşma yaranır. İşlənmiş solvotermal metodla  $\text{MoS}_3$  nanohissəciklərinin əmələ gəlməsi və yetişməsi temperatur, müddət və maye fazadan asılıdır. Belə ki, qliserinlə aparılan təcrübələrdə nanohissəciklər alınmamışdır.

Solvotermal mühitdə yetişdirilən  $\text{MoS}_3$  nanobirləşməsinin tərkibi kimyəvi və fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə təsdiqlənmişdir.

**Bəşinci fəsilə** molibden(VI)sulfidlə  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Tl}^{+1}$  və  $\text{Ag}^{+1}$  ionlarının qarşılıqlı təsirindən müvafiq tiomolibdatların məhluldan ayrılma şəraitinin aydınlaşdırılması nəticələri öz əksini tapanmışdır. Tiobirləşmələrin əmələ gəlməsinin məhlulun pH-dan, temperaturdan, reaksiyaların aparılma müddətindən, başlanğıc maddələrin qatılıqları nisbətindən və s. amillərdən asılılığı öyrənilmiş, onların bir sıra fiziki-kimyəvi xassələri, davamlılığı, turşu və qələvilərin onlara təsiri tədqiq olunmuşdur. Fəslin sonunda alınan tiomolibdatların və onların alınma reaksiyalarının termodinamik parametrlərinin təyini nəticələri göstərilmişdir. Ayrıca olaraq mis (I) tiomolibdatın solvotermal sintez

şəraiti tədqiq olunmuş, üzvi həlledici kimi qliserin və etilenqlikoldan istifadə edilərək  $\text{Cu}_2\text{MoS}_4$  birləşməsinin nano- və mikrohissəcikləri yetişdirilmişdir. Birləşmənin tərkib analizi, rentgenoqramında meydana çıxan piklərin intensivliyi və vəziyyəti (PDF 00-012-8379) onun standartla yaxşı uyğunluq təşkil etdiyini göstərmişdir. Udma spektrinə əsaslanaraq birləşmə üçün qadağan olunmuş zonanın eni ( $E_g^0 = 1,82\text{eV}$ ) hesablanmışdır.

Tiomolibdatların sulu məhluldan sintezi zamanı müəyyən edilmişdir ki, onların əmələ gəlməsinə temperaturun (303-333K) əhəmiyyətli təsiri yoxdur. Lakin bütün hallarda temperatur, reaksiyaların sürətinə və çöküntülərin yaxşı formalaşaraq məhluldan asan ayrılmasına müsbət təsir edir. Alınan tiomolibdat nümunələrinin NETZSCH STA 449F349F3 derivatoqramında termoqramimetrik analizi, 2D PHASER «Bruker» cihazında rentgenfaza analizi yerinə yetirilmiş, onların kristallaşma dərəcəsi, piknometrik sıxlığı təyin edilmiş, element analizi aparılmışdır. Məlum olmuşdur ki, məhluldan alınan tiomolibdatların tərkibindəki kimyəvi elementlərin təcrübə ilə alınan miqdarı nəzəri hesablanan miqdardan cüzi dərəcədə fərqlənir. Tomolibdatların piknometrik sıxlığı  $3,896\text{-}5,795\text{q/sm}^3$  intervalında, kristallaşma dərəcəsi isə 43,7-65,2% arasında dəyişir.

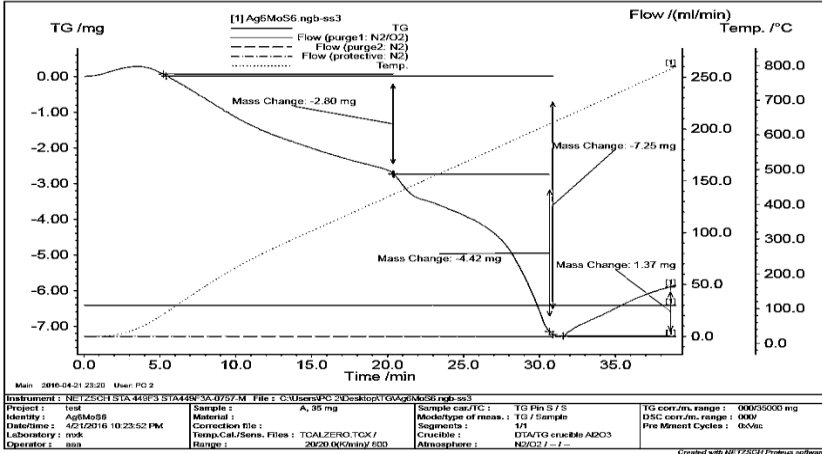
Mis, gümüş, tallium tiomolibdatlarının sulu məhluldan alınma reaksiyalarının ən çox ehtimal olunan reaksiya tənlilikləri aşağıdakılardır:

1.  $4\text{MoS}_3 + 3\text{CuCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{CuMoS}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2\text{MoO}_4$
2.  $4\text{MoS}_3 + 6\text{CuCl} + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}_2\text{MoS}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2\text{MoO}_4$
3.  $4\text{MoS}_3 + 6\text{TlNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{Tl}_2\text{MoS}_4 + 6\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{MoO}_4$
4.  $4\text{MoS}_3 + 6\text{AgNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ag}_2\text{MoS}_4 + 6\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{MoO}_4$
5.  $5\text{MoS}_3 + 12\text{AgNO}_3 + 8\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ag}_4\text{MoS}_5 + 12\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{MoO}_4$
6.  $2\text{MoS}_3 + 6\text{AgNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_6\text{MoS}_6 + 6\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{MoO}_4$

Göründüyü kimi  $\text{MoS}_3$  birləşməsinin sulu məhlulda  $\text{Ag}^{+1}$  ionu ilə qarşılıqlı təsirdən qatılıqlar nisbətindən asılı olaraq gümüşün tetratio-, pentatio- və heksatiomolibdatları əmələ gəlir.  $\text{MoS}_3$  ilə  $\text{AgNO}_3$  birləşmələrinin sulu məhlulda qarşılıqlı təsir reaksiyalarından görünür ki, gümüş nitratın 6 mol miqdarına 2 mol molibden(VI)sulfid düşdükdə  $\text{Ag}_6\text{MoS}_6$  birləşməsi əmələ gəlir. Yəni gümüş



heksatiomolibdat gümüş nitratin artıq götürülmüş miqdarının son həddindən əmələ gəlmişdir. Bundan sonra gümüş nitratin artıq miqdarından yeni birləşmə əmələ gəlməsi müşahidə olunmur. Nümunənin derivatoqramı çəkilmiş (şək.6), termoqramimetrik analiz aparılmışdır.



Şək. 6. Gümüş heksatiomolibdatın derivatoqramı

Şəkildən görünür ki, 373-923K-də havada nümunənin kütləsi 7,25mq azalmışdır. 35mq nümunədə kükürd 7,20mq təşkil edir. Təcrübi kütlə itkisi də bu qiymətə uyğun gəldiyindən birləşmənin kimyəvi formulu təsdiqlənmiş olur. Nümunənin difraktoqramı çəkilmiş, rentgenfaza analizi aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, su mühitində alınan gümüş heksamolibdatın ilk dəfə 35,6%-i kristallaşmış formada olmuşdur. Homogenləşdirici dəmləmədən (723K-də, 336 saat ərzində) sonra difraktoqramda yaygınlıq aradan qalxmış, difraksiya xətləri aydınlaşmış, kristallaşmış formanın miqdarı artmışdır. Ərimə temperaturlarının yüksəkliyinə (>1200K) görə məhluldan alınan tiomolibdatları əridib kristallaşdırmaq mümkün olmamışdır. Reaksiyaların hamısında MoS<sub>3</sub> birləşməsinin tərkibindəki Mo atomlarının müəyyən hissəsi tiomolibdatın tərkibinə, qalan hissəsi isə məhlula, süzüntünün tərkibinə keçir. Bütün reaksiyalarda molibdenat turşusu (H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) alınır. Göstərilən reaksiyalar üzrə təcrübi işlərin yerinə yetirilməsi zamanı nisbətən yuxarı temperaturlarda (333-343K) və pH-m 4-6 qiymətlərində molibdenat turşusunun alınması, yəni

məhlulə  $\text{MoO}_4^{2-}$  ionunun keçməsi ilə tünd göy rəngli «molibden göyü»nün alınması müşahidə olunmuşdur. «Molibden göyü» müxtəlif maddələr qarışığından ibarətdir. Onların tərkibindəki molibdenin valentliyi 5 ilə 6 arasındadır və kolloid məhlul şəklində mövcud olur, təxmini formulu  $\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  kimidir. «Molibden göyü» əsasən kolloid şəkildə mövcud olduğundan səthi aktiv maddələr, xüsusən bitki və heyvan toxumaları tərəfindən asanlıqla adsorbsiya olunur və tipik rəngləyici olub üzvi mənşəli materialların (ipək, yun və s.) rənglənməsində tətbiq olunur. Beləliklə, tiomolibdatların alınmasında əmələ gələn molibdenat turşusunun reduksiyası, yaxud parçalanması tətbiqi əhəmiyyət kəsb edən «molibden göyünün» alınması ilə nəticələnir.

Mis, gümüş, talliumun tiomolibdatlarının göstərilən reaksiyalar üzrə adi şəraitdə alınma mümkünlüyünü müəyyənləşdirmək üçün həm üçlü birləşmələrin, həm də onların alındığı reaksiyaların termodinamiki funksiyalarının qiymətləri hesablanmışdır. Hesablamalarda reaksiya tənlilikləri üzrə müvafiq birləşmələrin ədəbiyyat mənbələrindəki parametrlərinin qiymətlərindən istifadə edilmişdir. Alınan qiymətlər Cu, Ag, Tl tiomolibdatlarının alınması üçün müvafiq reaksiyaların adi şəraitdə getməsinə təsdiq edir. Belə ki, Gibbs-Helmholts tənliliklərindən çıxan nəticələrə uyğun olaraq üçlü tiomolibdatların hamısı üçün əmələgəlmə entalpiyası ( $\Delta H^0$ ) və Gibbs əmələgəlmə enerjisi ( $\Delta G^0$ ) mənfi qiymətlər, əmələgəlmə entropiyası ( $\Delta S^0$ ) isə müsbət qiymətlər alır (cədvəl 3).

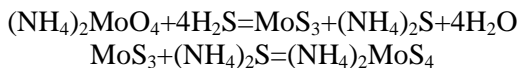
Cədvəl 3

$\text{Cu}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{CuMoS}_4$ ,  $\text{Ag}_4\text{MoS}_5$ ,  $\text{Ag}_6\text{MoS}_6$   
tiobirləşmələrinin və onların alındığı reaksiyaların termodinamiki funksiyalarının qiymətləri

№	Üçlü birləşmə və uyğun reaksiya	$\Delta G^0_{298}$ KC/mol	$\Delta H^0_{298}$ KC/mol	$\Delta S^0_{298}$ C/(mol.k)
1.	$\text{Cu}_2\text{MoS}_4$	-487,13	-445,35	271,58
2.	$\text{Ag}_2\text{MoS}_4$	-441,63	-398,45	452,15
3.	$\text{Tl}_2\text{MoS}_4$	-494,63	-462,95	271,35
4.	$\text{CuMoS}_4$	-454,53	-420,15	185,36
5.	$\text{Ag}_4\text{MoS}_5$	-469,99	-431,05	596,15
6.	$\text{Ag}_6\text{MoS}_6$	-493,03	-463,65	740,15

7.	Cu <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> al.reaks.	-209,19	29,05	799,46
8.	Ag <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> al. reaks.	-282,7	-156,6	423,3
9.	Tl <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> al. reaks.	-92,52	-36,65	187,47
10.	CuMoS <sub>4</sub> al.reaks.	-129,23	-124,15	17,06
11.	Ag <sub>4</sub> MoS <sub>5</sub> al. reaks.	-235,14	-162,3	247,8
12.	Ag <sub>6</sub> MoS <sub>6</sub> al. reaks.	-246,52	-91,2	521,2

**Altıncı fəsil**də ammonium tiomolibdatdan gümüş, tallium, mis tiomolibdatların su mühitində alınma reaksiyalarının şəraitləri araşdırılmışdır. Ammonium tiomolibdatın ammonium molibdatdan alınması və onun çıxımına ammonium molibdatın qatılığının, prosesin aparılma müddətinin təsiri öyrənilmiş, optimal reaksiya şəraiti seçilərək 92,83%-li məhsul çıxımı, 97,23%-li məhsul təmizliyi əldə edilmişdir.



Alınmış ammonium tiomolibdat məhluluna Cu(II), Ag(I), Tl(I) duzlarının təsirindən müvafiq tiomolibdatlar alınmışdır. Çöküntülər müxtəlif çalarlı kərpici qırmızı rəngə malikdirlər. Reaksiya tənlikləri:

1.  $(NH_4)_2MoS_4 + 2AgNO_3 = Ag_2MoS_4 + 2NH_4NO_3$
2.  $(NH_4)_2MoS_4 + AgNO_3 + TlNO_3 = TlAgMoS_4 + 2NH_4NO_3$
3.  $(NH_4)_2MoS_4 + CuSO_4 = CuMoS_4 + (NH_4)_2SO_4$
4.  $(NH_4)_2MoS_4 + 2TlNO_3 = Tl_2MoS_4 + 2(NH_4)NO_3$

Tiomolibdatların alınmasına temperaturun, mühitin pH-nın, çökdürücünün miqdarının təsiri öyrənilmiş, optimal reaksiya şəraitləri seçilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ammonium tiomolibdat məhluluna ekvivalent miqdarda AgNO<sub>3</sub> məhlulu əlavə edildikdə Ag<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> tərkibli, ekvivalent miqdardan artıq əlavə etdikdə isə müxtəlif tərkibli gümüş tiomolibdatları əmələ gəlir. Gümüş(I)tiomolibdatın müxtəlif qatılıqlı turşu və qələvi məhlullarında həll olması daha geniş araşdırılmışdır. Həllədiçi kimi müxtəlif qatılıqlı HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, KOH və NH<sub>3</sub> məhlullarından istifadə edilmişdir. Gümüş(I)tiomolibdatın həll olmasının həllədicinin qatılığından və

müddətdən asılılığı öyrənilmiş, müvafiq cədvəllər tərtib olunmuş, qrafiklər qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, bütün hallarda müddətdən asılı olaraq həll olan maddənin miqdarı artır. Gümüş(I)tiomolibdata qatı KOH və NH<sub>3</sub> məhlulları ilə təsir etdikdə maddə parçalanır, alınan MoS<sub>3</sub> isə molibdat və tiomolibdatların qarışığını əmələ gətirir. Sintez olunan tiomolibdatların həlledicilərdə həll olmasının müddətdən asılılığı bəzi qırılmalar nəzərə alınmaqla xətti xarakter daşıyır.

Məhluldan sintez olunan tiomolibdat nümunələri kimyəvi analiz olunmuş, onların qeyd edilən kimyəvi tərkibi təsdiqlənmişdir. Alınan tiomolibdatların piknometrik metodla sıxlığı təyin olunmuşdur. Gümüş(I)tiomolibdat və tallium(I)tiomolibdatın həllolma qabiliyyəti təyin olunmuş, həllolma hasili hesablanmışdır:

$$h/h(\text{Ag}_2\text{MoS}_4)=1,845 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$h/h(\text{Tl}_2\text{MoS}_4)=1,805 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

## NƏTİCƏLƏR

1. Müəyyən edilmişdir ki, Parağaçay molibdenit filizinin mineraloji tərkibi - əsasən pirit, xalkopirit, molibdenit, kvars, xalkozin, kovellin, hematit, kalsit, barit, azurit minerallarından, kimyəvi tərkibi - 0,7% Mo; 2,0% CaO; 1,1% MgO; 1,5% BaSO<sub>4</sub>; 55,0% SiO<sub>2</sub>; 10,2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 29,3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,3% Cu; 0,2% Pb-dan ibarətdir.

2. Parağaçay molibdenit filizinin kollektiv flotasiya prosesi aparılmış və optimal şərait müəyyən edilmişdir. Alınan konsentratda molibdenin qatılığı 3,8%, misin qatılığı isə 0,84% olmuşdur.

3. Kollektiv mis-molibdenit konsentratının selektiv flotasiyası üçün tərkibində 3,8-4,0% molibden olan konsentratdan istifadə edilmişdir. Seçilmiş optimal şəraitdə iki dəfə təmizləmə prosesi aparılmış və alınan konsentratda molibdenin miqdarı 19,6-20,7%, çıxım 68%, misin miqdarı 6,65%, çıxım isə 70,0% olmuşdur.

4. Mis-molibdenit konsentratı 723-773K-də közərdilmiş və alınan molibdenit yanığına müxtəlif qatılıqlı ammoniyak məhlulu ilə təsir edilmişdir. Mis-molibdat məhlulundan misin sulfid şəklində ayrılıb çıxarılması və molibdat məhlulunun təmizlənməsi şəraiti işlənmişdir. Tərkibində 6,57% Cu və 19,55% Mo olan məhluldan mis

əsasi mühitdə tiokarbamidlə çökdürülərək ayrılmışdır. Bu şəraitdə alınan molibdat məhlulunun təmizlik dərəcəsi 97,6-98,8% olmuşdur.

5. Ammonium paramolibdat duzu ilə kükürdün etilendiamində məhlulunun etilenqlikol mühitində qarşılıqlı təsirindən molibden(VI)sulfidin nano- və mikrohissəcikləri alınmışdır. Alınmış  $\text{MoS}_3$ -ün nanoçubuqlarının mikroskopik tədqiqatı aparılmış, nanoçubuqların eninin 350-550nm və uzunluğunun 5-10 $\mu\text{m}$  olduğu müəyyən edilmişdir.  $\text{MoS}_3$ -ün udma spektrinə əsasən birləşmənin qadağan olunmuş zolağının eni hesablanmışdır - 3.18 eV.

6. Sublimasiya yolu ilə alınan molibden(VI)oksidin nazik təbəqəsinin rentgenfaza analizi onun  $\alpha\text{-MoO}_3$  formasında olduğunu göstərmişdir. Ammonium tiomolibdatın 723-773K temperaturda termiki emalından sonra Mo(VI)oksidin uzunluqları 4-7 $\mu\text{m}$ , enləri 400-750nm arasında dəyişən, yüksək adgeziyaya malik nano- və mikrokristalları alınmışdır.  $\text{MoO}_3$  nazik təbəqəsinin qalınlığı 14 $\mu\text{m}$  həddindədir.

7. Ammonium paramolibdat, mis(I)xlorid və kükürdün etilendiamində məhlulunun etilenqlikol mühitində qarşılıqlı təsirindən mis(I)tiomolibdatın nano- və mikrohissəcikləri alınmış, onların termoqravimetrik, rentgenfaza, mikroskopik analizi aparılmış, udma spektri əsasında qadağan olunmuş zolağının eni ( $E_g^\circ = 1,82\text{eV}$ ) təyin edilmişdir.

8. Molibden(VI)sulfidlə  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Tl}^{+1}$  ionlarının qarşılıqlı təsirindən müvafiq tiomolibdatların ( $\text{Cu}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{CuMoS}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{Ag}_4\text{MoS}_5$ ,  $\text{Ag}_6\text{MoS}_6$ ) məhluldan alınma şəraiti araşdırılmış, onların əmələ gəlməsinin məhlulun pH-dan, temperaturdan, reaksiyaların aparılma müddətindən, başlanğıc maddələrin qatılıqları nisbətindən asılılığı öyrənilmiş, bir sıra fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq olunmuşdur. Əsasən amorf halda alınan tiomolibdatların kristallaşma dərəcəsi, piknometrik sıxlığı təyin edilmiş, element analizi aparılmışdır. Tədqiqat nəticələri əsasında Cu, Ag, Tl tiomolibdatları alınmasının reaksiya tənlikləri tərtib olunmuş, ümumiləşmələr aparılmışdır.

Mis, gümüş, tallium tiomolibdatlarının tərtib olunan reaksiyalar üzrə adi şəraitdə alınma mümkünliyünü qiymətləndirmək üçün üçlü birləşmələrin və onların alınma reaksiyalarının termodinamik funksiyalarının qiymətləri hesablanmışdır. Alınan qiymətlər

tiomolibdatların alınması üçün müvafiq reaksiyaların adi şəraitdə getməsinə təsdiq etmişdir. Belə ki, tiomolibdatların hamısında əmələgəlmə entalpiyası ( $\Delta H^0$ ) və Gibbs əmələgəlmə enerjisi ( $\Delta G^0$ ) üçün mənfi qiymətlər, əmələgəlmə entropiyası ( $\Delta S^0$ ) üçün isə müsbət qiymətlər alınmışdır.

9.  $\text{MoS}_3$  birləşməsi ilə  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Tl}^{+1}$  ionlarının məhlulda qarşılıqlı təsirindən müvafiq tiomolibdatların alınma reaksiyalarında və pH-ın 4-6 qiymətlərində molibdenat turşusunun alınması, yəni məhlula  $\text{MoO}_4^{2-}$  ionunun keçməsi ilə tünd göy rəngli, dəyişkən tərkibli ( $\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) və kolloid şəklində olan «molibden göyü» alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, elmi və təcrübi maraq kəsb edən «molibden göyü»nün əmələ gəlməsi molibdat ionunun reduksiyası, yaxud molibdenat turşusunun məhlulda termiki parçalanması hesabındadır.

10.  $\text{Ag}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{TlAgMoS}_4$ ,  $\text{CuMoS}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{MoS}_4$  birləşmələri fərqli üsulla, ammonium tiomolibdat məhluluna  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Tl(I)}$  duzlarının təsirindən alınmışdır. Əmələ gələn çöküntülər müxtəlif çalarlı kərpic qırmızı rəngə malikdirlər. Başlanğıc maddə olan ammonium tiomolibdat, ammonium molibdat məhlulundan ammonium hidroksid iştirakı ilə hidrogen sulfid buraxmaqla alınmış, seçilən optimal şəraitdə çıxım 92,83%, məhsulun təmizlik dərəcəsi 97,23% olmuşdur. Alınan tiomolibdatların, xüsusən gümüş(I)tiomolibdatın müxtəlif qatılıqlı turşu və qələvi məhlullarında həll olması araşdırılmış, müəyyən edilmişdir ki, həllolma həlledicinin qatılığından və müddətindən asılı olaraq yüksəlir və əsasən, xətti xarakter daşıyır.

### **Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı məqalə və konfrans materiallarında öz əksini tapmışdır.**

1. Rzayev B.Z., Babayeva N.Y. Ammonium molibdatdan mis tiomolibdatın alınması metodunun işlənməsi // Kimya problemləri. №3, 2012, s.409-411
2. Rzayev B.Z., Rzayeva A.B., Babayeva N.Y. Molibden(VI)sulfid nanohissəciklərinin alınması metodu / Akademik M.F.Naqiyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları. Bakı: 2013, cild 2,s.274-276

3. Rzayev B.Z., Rzayeva A.B., Babayeva N.Y. Hidrotermal metodla  $\text{MoS}_3$  nanobirləşməsinin alınması // AMEA Naxçıvan Bölməsinin Xəbərləri, Naxçıvan: "Tusi", 2013, №2, s.18-22
4. Rzayeva A.B., Babayeva N.Y. Müxtəlif qatılıqlı turşu və qələvi məhlullarında gümüş(I)tiomolibdatın həll olmasının tədqiqi // AMEA Naxçıvan Bölməsinin Xəbərləri, Naxçıvan: "Tusi", 2013, №4, s. 42-47
5. Rzayev B.Z., Rzayeva A.B., Babayeva N.Y. Tallium tiomolibdat birləşməsinin alınma üsulunun işlənməsi / Professor A.Ə.Verdizadənin anadan olmasının 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Üzvi reagentlər analitik kimyada" Respublika konfransının materialları. Bakı: 2014, s.232
6. Rzayeva A.B., Babayeva N.Y. Preperation of thallium thiomolybdate from  $\text{MoS}_3\text{-TiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system / 1<sup>st</sup> International Scientific Conference of young scientists and specialists" The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences"(Earth,technical and chemical), 15-16 October, Baku, Azerbaijan, p.434-436
7. Qarayev Ə.M., Babayeva N.Y. Molibden(VI)oksidin nazik təbəqəsinin alınması şəraitinin tədqiqi // AMEA Naxçıvan Bölməsinin Xəbərləri, Naxçıvan: "Tusi", 2014, № 4, s.24-29
8. Rzayev B.Z., Rzayeva A.B., Babayeva N.Y.  $\text{CuSO}_4\text{-MoS}_3\text{-H}_2\text{O}$  sistemindən  $\text{CuMoS}_4$  tərkibli tiobirləşmənin alınması // AMEA Naxçıvan Bölməsinin Xəbərləri, Naxçıvan: "Tusi", 2014, №2, s.18-22
9. Рзаев Б.З., Рзаева А.Б., Бабаева Н.Я. Синтез наносоединения трисульфида молибдена сольвотермальным методом // "Science and world " International Scientific Journal, IF-0,325, №3(7), 2014, Vol.I s.63-66
10. Rzayev B.Z., Babayeva N.Y. Ammonium tiomolibdatdan mis tiomolibdatın alınması şəraitinin öyrənilməsi // AMEA Naxçıvan Bölməsinin Xəbərləri, Naxçıvan: "Tusi", 2015, №2, s.13-16
11. Babayeva N.Y. Molibden(VI)sulfidlə tallium nitratdan tallium tiomolibdatın alınması // AMEA Naxçıvan Bölməsinin Xəbərləri, Naxçıvan: "Tusi", 2016, №2, s.43-48
12. Гараев А.М., Бабаева Н.Я. Очистка молибдатового раствора, полученного из молибденитового огарка / Евразийский союз учёных. XXX Международная научно-практическая конференция. Москва: №9(30) Часть 4, 2016, с.26-28

13. Qarayev Ə.M., Rzayeva A.B., Babayeva N.Y. Obtaining of silver pentatiomolibdat in water medium / International youth forum integration processes of the world science in the 21<sup>st</sup> century book of abstracts 10-14, Oktober, 2016, Ganja/Azerbaijan, p. 33-34
14. Babayeva N.Y. Ag<sub>4</sub>MoS<sub>5</sub> tərkibli gümüş tiomolibdatın alınması // AMEA Naxçıvan Bölməsinin Xəbərləri, Naxçıvan: "Tusi", 2016, №4, s.51-56.
15. Гараев А.М., Рзаева А.Б., Бабаева Н.Я. Изучение условий получения тонкой пленки триоксида молибдена // Вестник Томского Государственного Университета, Химия, ИФ-417, №3 (5), 2016, с.49-55
16. Babayeva N.Y., Qarayev Ə.M. Gümüş heksatiomolibdatın (Ag<sub>6</sub>MoS<sub>6</sub>) su mühitində alınması şəraitinin araşdırılması // NDU-nun elmi əsərləri. №7(80), "Qeyrət", 2016, s.135-139
17. Рзаев Б.З., Рзаева А.Б., Бабаева Н.Я. Получение тиомolibдата меди и трисульфида молибдена в водной среде // Вестник Воронежского Государственного Университета. Серия: химия, биология, фармация, ИФ-0,168, №1, 2017, с.33-36
18. Рзаева А.Б., Бабаева Н.Я. Получение тетра тиомolibдата серебра в растворе / I International scientific conference of young researchers. 05-06 may 2017. Baku, Azerb.Engineering University, p.144
19. Рзаев Б.З., Гараев А.М., Алиев И.И., Рзаева А.Б., Бабаева Н.Я. Получение тетра тиомolibдата серебра в водной среде // Международный Журнал Прикладных и Фундаментальных Исследований. №7, 2017, с.244-248. ИФ.РИНЦ-0,800
20. Qarayev Ə.M., Babayeva N.Y. Parağacay molibdenit filizinin zənginləşdirilməsi şəraitinin tədqiqi // Naxçıvan Dövlət Universitetinin Elmi Əsərləri. Təbiət və tibb elmləri seriyası. Naxçıvan: Qeyrət, 2017, №3(84), s.163-167



*Низяр Ясин кызы Бабаева*

**Получение и физико-химическое исследование  
молибденитового концентрата, молибдата аммония,  
триоксида молибдена, тиомолибдатов меди, серебра, таллия  
на основе Парагачайской молибденитовой руды**

**РЕЗЮМЕ**

Проведён анализ Парагачайской молибденитовой руды, в результате её обогащения получен концентрат, содержащий 20,7% Mo и 6,65% Cu. Выбраны растворители и методики для перевода в раствор молибденитового концентрата с последующим осаждением меди тиокарбамидом. Из водных растворов получены следующие тиомолибдаты:  $\text{Cu}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{CuMoS}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{Ag}_4\text{MoS}_5$ ,  $\text{Ag}_6\text{MoS}_6$ ,  $\text{TlAgMoS}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{MoS}_4$ . Вычисленные значения термодинамических функций тиосоединений и реакций их образования указывают на протекание этих процессов при обычных условиях. Показано, что образование тиомолибдатов в результате взаимодействия трисульфида молибдена с ионами  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Tl}^{+1}$ , во всех случаях сопровождается выделением «молибденовой сини» ( $\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), которая выделяется из раствора в коллоидном состоянии, обладает высокой адсорбируемостью. В экспериментах использованы химические и физико-химические методы анализа, подтверждены индивидуальность синтезированных соединений.

На основе результатов анализа Парагачайского молибденита применительно к руде разработаны флотационные методы обогащения, выбраны флотореагенты и растворители для перевода в раствор полученных концентратов с последующим очищением раствора. Сольвотермальным способом выращены нано- и микрочастицы соединений  $\text{MoS}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{MoS}_4$ , исследованы их свойства. Двумя различными способами получены тиомолибдаты, исследованы их физико-химические свойства с определением некоторых физических параметров.

Применяемые флотационные методы обогащения руд, также методики перевода в раствор концентратов, выделения меди в сульфидной форме непосредственно применимы для практических целей. Тетратиомолибдаты, полученные при обычных условиях из водных растворов, являются перспективными катализаторами для получения водорода фотокаталитическим разложением воды. «Молибденовая синь», образованная попутно при получении тиомолибдатов из растворов находит широкое применение как оригинальный неорганический краситель.

**Obtaining of the molybdenum concentration, ammonium molybdate, molybdenum(VI)oxide, copper, silver, and thallium of thiomolibdates based on the Paragachay molybdenum ore and their physical-chemical research**

**ABSTRACT**

Paragachay molybdenum ore was chemically and mineralogically analyzed and at the result of enriching of the ore by collective and selective flotation methods. There have been obtained the concentration of composition 20.7% Mo; 6.65% Cu. The solvent was selected to dissolve the molybdenum concentration and the method of purifying of the copper -molybdate solution was developed, copolymerized copper was dissolved in CuS with thiocarbamide in the basal medium. One of the starting materials was MoS<sub>3</sub> or ammonium thiomolibdate, the second component was aqueous solutions using the Cu, Ag, Tl salts, at the pH 4-6 grades, under normal conditions and have been obtained the thio combinations of the Cu<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, CuMoS<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, Ag<sub>4</sub>MoS<sub>5</sub>, Ag<sub>6</sub>MoS<sub>6</sub>, TlAgMoS<sub>4</sub> and Tl<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>.

There were compiled the equilibrium reactions of Cu, Ag, Tl thiomolibdates and has been confirmed happening of reactions in the ordinary conditions, on the bases of applied grades of the thermodynamic functions. There has been established that the formation of tidal red thiomolibrate sediments in the reactions of thiomolibdates from the interaction of Cu<sup>+1</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Ag<sup>+1</sup>, Tl<sup>+1</sup> with the MoS<sub>3</sub> and combination is accompanied by the acquisition of molybdenum blue. "Molybdenum blue" (MoO<sub>3</sub>.Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O) is colloidal and has high adsorption ability.

Based on the results of analysis of the Paragachay molybdenum ore, there have been developed the flotation methods, the flotoreagents and solvents were chosen for the concentration to become solution and there was developed the method of cleaning of the obtained copper molybdate solution. There have been determined the optimum reaction conditions by the solvothermal method of MoS<sub>3</sub> monocomposition and Cu<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> microcrystals.

The flotation methods can be used directly in the practice of the concentration becoming the solution and the copolymeric sulphide removal methods. In typical conditions, the tetrathiomolibdates obtained in the aqueous medium have the present invention as catalysts for photocatalytic degradation of water to obtain hydrogen. The "molybdenum blue" obtained in the process of obtaining the thiomolibdates, can be used as an original inorganic color.

Tiraj 100. Format 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>

---

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının mətbəəsi  
Bakı ş., H.Cavid pr-ti 115

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. АКАДЕМИКА М.Ф.НАГИЕВА**

---

*На правах рукописи*

**НИГЯР ЯСИН КЫЗЫ БАБАЕВА**

**Получение и физико-химическое исследование  
молибденитового концентрата, молибдата аммония,  
триоксида молибдена, тиомолибдатов меди, серебра,  
таллия на основе Парагачайской молибденитовой руды**

Специальность: 2303.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
доктора философии по химии

**Баку-2018**