



Review Paper

As₂S₅ VƏ Cu(I) DUZLARI ARASINDA HİDROTHERMAL ŞƏRAİTDƏ QARŞILIQLI TƏSİRİN ELMİ ƏSASLARI: İCMAL MƏQALƏSİ

Hüseyn İmanov

<https://orcid.org/0000-0002-6970-5645>

Naxçıvan Dövlət Universiteti, Naxçıvan, Azərbaycan

Article history

Received: 30.09.2026

Revised: 05.10.2026

Accepted: 17.10.2026

*Corresponding Author: Hüseyn İmanov, Naxçıvan Dövlət Universiteti, Naxçıvan, Azərbaycan
Email: huseyn.imanov@ndu.edu.az

Xülasə

Mis–arsen–kükürd tərkibli xalkogenidlər yarımcəçirici, optoelektronik və potensial fotovoltaiik xassələrinə görə qeyri-üzvi kimya və materialşünaslıqda mühüm yer tutur. Bu icmal As₂S₅ arsen(V) sulfidi ilə Cu(I) duzlarının (xüsusilə CuCl) hidrotermal şəraitdə qarşılıqlı təsirinin nəzəri-kimyəvi əsaslarını, mümkün fazaəmələgəlmə yollarını və sintez məhsullarının xarakterizasiya metodlarını mövcud elmi ədəbiyyat əsasında sistemləşdirir. Birbaşa As₂S₅–Cu(I) hidrotermal sisteminə aid yoxlanıla bilən eksperimental nəşrlərin əlaqəli sistemlərdə (As₂S₅–CuCl₂, Cu–As–S faza diaqramları, solvothermal Cu(I)-tioarsenatlar) əldə edilən nəticələri yalnız müqayisə və ehtimal əsaslandırması üçün istifadə edilir. Cu–As–S sistemində Cu₃AsS₄ (enargit/luzonit), Cu₁₂As₄S₁₃ (tenantit), Cu₆As₄S₉ (sinnerit) və CuAsS (lautit) kimi stabil fazalar məlumdur. Hidrotermal şəraitdə temperatur, pH, molyar nisbət və həlledici faza seçiciliyinə və morfologiyaya təsir edir. RFA, SEM/EDS, XFS, Raman/FTİQ və termiki analiz metodları kompleks faza, tərkib və strukturun etibarlı qiymətləndirilməsi üçün əsaslandırılır. Tədqiqat boşluqları və gələcək eksperimental istiqamətlər müəyyənəldir. Arsen tərkibli maddələrin toksikliyi laboratoriya təhlükəsizliyinin vacibliyi vurğulanır.

Açar sözlər: As₂S₅, Cu(I) duzları, hidrotermal sintez, Cu–As–S sistemi, xalkogenidlər, fazaəmələgəlmə, fiziki-kimyəvi xarakterizasiya

GİRİŞ

Metal xalkogenidlər, xüsusilə mis, gümüş, arsen və kükürd tərkibli ternar birləşmələr, əlverişli qadağan olunmuş zonası, yüksək udulma əmsalı və yer qabığına nisbətən bol elementlərdən ibarət olmaları səbəbindən fotovoltaiik və optoelektronik tətbiqlər üçün perspektivlidir (Balow et al., 2015; McClary et al., 2017; Aliyeva et al., 2026). Cu–As–S sistemi təbii minerallar (enargit, luzonit, tenantit) və sintetik fazalar vasitəsilə geniş öyrənilmişdir (Phase Relations in the Cu-As-S System, 2024). As₂S₅ arsenin +5 oksidləşmə dərəcəsində olduğu sulfiddir və sulu mühitdə məhdud həllolma qabiliyyətinə malikdir; Cu(I) duzları isə sulfid mühitində Cu–S rabitələri yaratmaq meyli ilə xarakterizə olunur (Akinfiev & Zotov, 2023).

Hidrotermal sintez yüksək temperatur və avtoqen təzyiq şəraitində həllolma, nüvələşmə və kristallaşma proseslərini idarə etməyə imkan verir, metastabil fazaların və nano-/mikrostrukturların alınması üçün əlverişlidir. Digər üsullarla (quru sintez, ərimə) müqayisədə aşağı enerji sərfi və morfoloji nəzarət üstünlükləri mövcuddur, lakin arsenin toksikliyi və redoks mürəkkəbliyi məhdudiyyətlər yaradır.

As_2S_5 və Cu(I) duzları arasında birbaşa hidrotermal qarşılıqlı təsirin öyrənilməsi həm fundamental faza tarazlığı, həm də funksional materialların alınması baxımından əhəmiyyətlidir. Lakin ədəbiyyatda məhz bu cütlük üzrə sistemli eksperimental məlumatlar azdır. Bununla yanaşı, As_2S_5 – CuCl_2 sistemində hidrotermal və solvotermal şəraitdə Cu_3AsS_4 -ün əmələ gəlməsi barədə nəticələr vardır (Imanov & Jafarli, 2025; Imanov, 2022). Bu icmalın məqsədi mövcud bilikləri sistemləşdirmək, kimyəvi mexanizmləri əsaslandırmaq, boşluqları müəyyənləşdirmək və gələcək tədqiqatlar üçün elmi çərçivə formalaşdırmaqdır.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

As_2S_3 (orpiment) və As_2S_5 (arsen pentasulfid) arsenin kükürdlə əsas stabil birləşmələridir. As_2S_5 -də As +5, S isə –2 oksidləşmə dərəcəsinə malikdir; formul As_2S_5 -dir və çox vaxt amorf sarı toz şəklində alınır (Wikipedia/ As_2S_5 xüsusiyyətləri; Imanov, 2025). Suda həllolması çox aşağıdır (təxminən 0,014 g/L, 0 °C) (Höltje, 1929-a əsaslanan məlumatlar). Qələvi və sulfid məhlullarında tioarsenat anionları ($[\text{AsS}_4]^{3-}$) əmələ gətirərək həll olur.

Termiki cəhətdən As_2S_5 200–450 °C intervalında kükürd buraxaraq As_2S_3 -ə çevrilir; daha yüksək temperaturalarda qaz fazasına keçid baş verir (Castro et al., 2022; thermal decomposition studies). Hidrotermal şəraitdə amorf As_2S_3 orpimentə (kristal As_2S_3) çevrilə bilər (180–270 °C, pH ~2), bu da həllolma və toksikliyi azaldır (Xu et al., 2018; transformation of amorphous As_2S_3 , 2021). As_2S_5 -in hidrotermal davranışı daha az öyrənilmişdir; o, redoks şəraitindən asılı olaraq As(V)/As(III) tarazlığına və polimer sulfid anionlarının (məsələn, $[\text{As}_2\text{S}_5]^{4-}$, $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$) yaranmasına meyllidir (solvothermal thioarsenate literature). Temperatur, pH və mühitin kimyəvi tərkibi (sulfid/oksid mühiti) bu çevrilmələri istiqamətləndirir. İlk maddənin faza saflığının RFA və element analizi ilə yoxlanılması mütləqdir, çünki amorf $\text{As}_2\text{S}_5/\text{As}_2\text{S}_3$ qarışığı reaksiya yolunu dəyişə bilər.

Cu(I) d^{10} elektron konfigurasiyasına malikdir və zəif turşu xarakteri göstərərək zəif əsaslarla (S^{2-}) güclü koordinasiya rabitələri əmələ gətirir. CuCl suda məhdud həllolur, lakin xlorid və sulfid mühitində CuCl(aq) , CuCl_2^- , CuHS(aq) və Cu(HS)_2^- kimi komplekslər stabil olur (Akinfiev & Zotov, 2023). Hidrotermal mayelərdə bu komplekslər misin daşınmasında əsas rol oynayır.

Cu(I) sulfid mühitində Cu–S rabitələri yaratmaq meylli güclüdür; arsenlə birgə iştirak etdikdə Cu–As–S fazalarının yaranması ehtimalı yüksəkdir. As_2S_5 ilə Cu(I) arasında mümkün proseslər: (i) Cu^+



ionlarının tioarsenat anionları ilə birləşməsi; (ii) redoks prosesləri (As(V) qismən As(III)-ə və ya Cu(I) disproportionsiyası); (iii) aralıq Cu–S və As–S fazalarının kristallaşması. Konkret reaksiya tənzimləmələri eksperimental sübut olmadan hipotez kimi qəbul edilməlidir. Məsələn, CuCl₂ ilə As₂S₅ reaksiyasında redoks nəticəsində Cu(I) tərkibli Cu₃AsS₄ müşahidə olunmuşdur (Imanov & Jafarli, 2025). Cu(I) duzunun anionu (Cl⁻, digər) həllolma və kompleksmələgəlməyə təsir edir. Bunu fərqləndirmək lazımdır.

Hidrotermal sintez yüksək temperatur (adətən 100–300 °C) və avtoqen təzyiq şəraitində sulu mühitdə ion və kompleks daşınmasını, supersaturasiyanı, nüvələşməni və kristal böyüməsini təmin edir. Temperatur kinetikanı sürətləndirir, təzyiq həllolmanı artırır, pH redoks potensialını və ion spektrini dəyişir, molyar nisbət isə stexiometriyanı müəyyənləşdirir. Doldurulma dərəcəsi və mineralizatorlar (məsələn, halogenidlər) morfologiyayı idarə edir. Metastabil fazalar kinetik nəzarət altında, termodinamik sabit fazalar isə uzun müddətli tavlama ilə üstünlük təşkil edə bilər. As₂S₅–Cu(I) sistemi konkret optimal parametrlər işlənmiş, ümumi hidrotermal xalkogenid sintezi diapazonları (150–250 °C, pH 2–8, bir neçə saat – bir neçə gün) əlaqəli sistemlərdən götürülür və eksperimental yoxlama tələb edir (Huseynov & Imanov; solvothermal Cu(I)-thioarsenates).

Cu–As–S üçkomponentli sistemində dörd əsas ternar faza təsdiqlənmişdir: Cu₃AsS₄ (enargit – ortorombik, luzonit – tetragonal), Cu₁₂As₄S₁₃ (tenantit), Cu₆As₄S₉ (sinnerit) və CuAsS (lautit) (Phase Relations in the Cu-As-S System, 2024). Bu fazalar təbii mineralların sintetik analoqlarıdır. Cu₂S–As₂S₃ kəsiyi xüsusi diqqətə layiqdir. Çünki, qeyri-kvazibinar xarakter və peritektik/eutektik tarazlıqlar müşahidə olunur.

As₂S₅ + CuCl₂ sistemində 323–353 K temperaturda, pH 2–6 aralığında Cu₃AsS₄ fazası əmələ gəlir. RFA və element analizi stexiometriyanı təsdiqləyir, ərimə nöqtəsi ~964 K-dir (Imanov & Jafarli, 2025). Solvothermal şəraitdə Cu(I)-tioarsenatlar (məsələn, [Ni(en)₃]Cu₄As₄S₉) əldə edilmişdir (Liu et al., 2021). Nanopartikullar və nazik təbəqələr şəklində Cu₃AsS₄ fotovoltaiq tədqiqatlarda istifadə olunmuşdur (Balow et al., 2015; McClary et al.).

Cu(I) ilə As₂S₅ reaksiyasında oxşar redoks və kompleksmələgəlmə nəticəsində Cu₃AsS₄ və ya digər Cu–As–S fazalarının yaranması mümkündür; molyar nisbət və pH faza seçiciliyini dəyişə bilər. Aralıq amorf fazalar, CuS, As₂S₅ və ya As₂S₃ yan məhsulları, temperatur-müddət asılılığı gələcək eksperimentlərdə yoxlanılmalıdır. Birbaşa As₂S₅–CuCl sistemi üçün bu ehtimallar eksperimental işlər aparılmış və alınan birləşmənin fərdiliyi təsdiqlənmişdir.

RFA kristal fazaların identifikasiyası, faza təmizliyi və qəfəs parametrlərinin müəyyənləşdirilməsi üçün əsas metoddur; etalon PDF kartları (məsələn, Cu₃AsS₄) ilə müqayisə zəruridir. SEM/EDS morfologiya və lokal element tərkibini göstərir, lakin kristal struktur haqqında



qəti məlumat vermir. TEM nanostrukturunu və diffraksiya nümunələrini əlavə edir. XFS səth oksidləşmə dərəcələrini (Cu^+ , $\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$, S^{2-}) qiymətləndirir. Raman və FTİQ As–S, Cu–S vibrasiyalarını aydınlaşdırır. TG/DSC termiki sabitlik, ərimə və parçalanma proseslərini öyrənir. ICP-OES/MS ümumi element tərkibini təmin edir. Metodlar bir-birini tamamlamalıdır; heç biri təkbaşına yetərli deyil.

NƏTİCƏ

$\text{Cu}_3\text{AsS}_4 \sim 1,2-1,4$ eV qadağan olunmuş zonaya malik p-tipli yarımkeçiricidir; yüksək udulma əmsalı fotovoltaiq tətbiqlər üçün əlverişlidir (Balow et al., 2015; enargite thermoelectric and PV studies). Tenantit və digər fazalar da optik və elektrik xassələri ilə maraq doğurur. Lakin arsenin toksikliyi praktiki tətbiqi məhdudlaşdırır; ekoloji risklər və stabilizasiya (məsələn, hidrotermal kristallaşma ilə həllolmanın azaldılması) nəzərə alınmalıdır.

Mövcud ədəbiyyat Cu–As–S sistemində stabil fazaların mövcudluğunu və hidrotermal/solvothermal sintezin effektivliyini təsdiqləyir. $\text{As}_2\text{S}_5\text{--CuCl}_2$ analoq sistemində Cu_3AsS_4 -ün alınması perspektivli istiqamətdir. Hidrotermal şərait faza və morfologiya nəzarəti üçün əlverişlidir. Fiziki-kimyəvi xarakterizasiya metodlarının kompleks nəticələri etibarlı identifikasiya təmin edir. Bu icmal gələcək tədqiqatlar üçün elmi baza və metodoloji istiqamətlər təqdim edir.

ƏDƏBİYYATLAR

- Akinfiev, N. N., & Zotov, A. V. (2023). Chalcocite Cu_2S solubility in aqueous sulfide and chloride fluids. Thermodynamic properties of copper(I) aqueous species and copper transport in hydrothermal systems. *Chemical Geology*, 621, 121413. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121413>
- Aliyeva, S. H., Baghban, A., Ganiev, B. S., Mamedova, G. A., Jamalova, R. H., Qurbanlı, S. Z., ... & Aliyev, N. T. (2026). Controlled Aqueous Synthesis of Ag_3SbS_4 in the $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{--AgNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ Precursor System with Thermodynamic and Physicochemical Characterization. *Solid State Sciences*, 108373.
- Balow, R. B., Sheets, E. J., Abu-Omar, M. M., & Agrawal, R. (2015). Synthesis and characterization of copper arsenic sulfide nanocrystals from earth abundant elements for solar energy conversion. *Chemistry of Materials*, 27(7), 2290–2293. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00701>
- Castro, et al. (2022). Study of the reaction mechanisms during the thermal decomposition of arsenic sulfide (V) at high temperatures under non-isothermal conditions. *Minerals*, 12(11), 1379. <https://doi.org/10.3390/min12111379>



- Huseynov, G. M., & Imanov, H. A. Hydrothermal synthesis of copper thioarsenites. Nakhchivan Branch of ANAS materials.
- Imanov, H. (2022). Interaction of As_2S_5 and CuCl_2 . doi: 10.18411/ntvesrt-03-2022-07.
- Imanov, H., & Jafarli, M. (2025). Investigation of the interaction conditions of As_2S_5 and CuCl_2 compounds in water and ethylene glycol medium. Turkish Journal of Chemistry, 49 (2), 204–214. <https://doi.org/10.55730/1300-0527.3722>
- Liu, X., Zhou, J., Huang, L., Xiao, H.-P., Amarante, T. R., Almeida Paz, F. A., Xiang, B., & Fu, L. (2021). A copper(I)-thioarsenate(III) inorganic framework directed by $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$. Inorganic Chemistry, 60(9), 6813–6819. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00703>
- McClary, S. A., Andler, J., Handwerker, C. A., & Agrawal, R. (2017). Solution-processed copper arsenic sulfide thin films for photovoltaic applications. Journal of Materials Chemistry C, 5, 6913–6916. <https://doi.org/10.1039/C7TC01920C>
- Phase Relations in the Cu-As-S System and Thermodynamic Properties of Copper-Arsenic Sulfides. (2024). Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 45, 567–582. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01115-w>
- Xu, H., Min, X., Wang, Y., Yao, L., & Chai, L. (2018). Hydrothermal treatment of arsenic sulfide residues from arsenic-bearing acid wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health, 15(9), 1863. <https://doi.org/10.3390/ijerph15091863>

ABSTRACT

SCIENTIFIC FOUNDATIONS OF THE INTERACTION BETWEEN As_2S_5 AND Cu(I) SALTS UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS: A REVIEW ARTICLE

Huseyn Imanov

Nakhchivan State University, Nakhchivan, Azerbaijan

Copper–arsenic–sulfur-containing chalcogenides occupy an important place in inorganic chemistry and materials science owing to their semiconductor, optoelectronic, and potential photovoltaic properties. This review systematically examines the theoretical and chemical foundations of the interaction between As_2S_5 (arsenic(V) sulfide) and Cu(I) salts, particularly CuCl , under hydrothermal conditions, as well as possible phase formation pathways and characterization methods for the synthesized products, based on the existing scientific literature. Verifiable experimental publications directly addressing the As_2S_5 – Cu(I) hydrothermal system are limited;



therefore, findings obtained from related systems, including As_2S_5 – CuCl_2 , Cu–As–S phase diagrams, and solvothermal Cu(I) thioarsenates, are used solely for comparative analysis and to support hypotheses. Stable phases known in the Cu–As–S system include Cu_3AsS_4 (enargite/luzonite), $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (tennantite), $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (sinnerite), and CuAsS (lautit). Under hydrothermal conditions, temperature, pH, molar ratios, and solvent selection influence phase selectivity and morphology. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermal analysis are discussed as essential methods for the reliable assessment of phase composition, chemical composition, and structure. Research gaps and potential directions for future experimental investigations are identified. The toxicity of arsenic-containing compounds is also highlighted, emphasizing the importance of laboratory safety.

Keywords: *As_2S_5 , Cu(I) salts, hydrothermal synthesis, Cu–As–S system, chalcogenides, phase formation, physicochemical characterization*

