

**НАУКОВИЙ ВІСНИК**

**Ужгородського університету**

ISSN 2414-0260

*серія*

**ХІМІЯ**

*випуск №1 (45)*

**2021**

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

**НАУКОВИЙ ВІСНИК  
УЖГОРОДСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
СЕРІЯ «ХІМІЯ»**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**

---

---

**ISSN 2414-0260**

**Засновник і видавець: Державний вищий навчальний  
заклад «Ужгородський національний університет»**

*Виходить 2 рази на рік*

**Заснований у жовтні 1996 року**

**Випуск № 1 (45) 2021**

**Ужгород – 2021**

УДК 54  
Н 34



**Науковий вісник Ужгородського університету.  
Серія «Хімія». 2021, Випуск № 1 (45)**

Збірник наукових праць друкує статті, які містять теоретичні та практичні результати в галузі хімічних наук, охорони навколишнього природного середовища, а також методики викладання хімії та екології у вищій школі. Публікуються також огляди сучасного стану важливіших наукових проблем у галузі хімії, огляди наукових конференцій, які відбулися в ДВНЗ «УжНУ», а також матеріали присвячені ювілеям.

**РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:**

**Головний редактор:** Барчій І.Є., д.х.н. (Україна)  
**Заступник головного редактора:** Сухарев С.М., д.х.н. (Україна)  
**Члени редколегії:** Антонович В.П., д.х.н. (Україна); Базель Я.Р., д.х.н. (Словаччина); Ворохта М., PhD (Чехія); Драбович Й., д.н. (Польща); Іщенко О.В., д.х.н. (Україна); Лендел В.Г., д.х.н. (Україна); Марійчук Р.Т., PhD (Словаччина); Мілюкін М.В., д.х.н. (Україна); Онисько М.Ю., д.х.н. (Україна); Онисько П.П., д.х.н. (Україна); П'ясецькі М., PhD (Польща); Переш Є.Ю., д.х.н. (Україна); Пехньо В.І., д.х.н., академік НАН України (Україна); Сідей В.І., к.х.н. (Україна); Сливка М.В., к.х.н. (Україна); Студеняк Я.І., к.х.н. (Україна); Федорчук А.О., д.х.н. (Україна)  
**Технічний помічник редактора:** Стерчо І.П., к.х.н. (Україна)

**Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21056-10856Р від 07.11.2014 року (раніше КВ №7972 від 09.10.2003 року).**

Збірник наукових праць «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія» внесений у Список наукових видань, у яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт (Наказ МОН України № 1643 від 28.12.2019 р. (категорія Б, спеціальність 102 Хімія); Наказ МОН України № 261 від 06.03.2015 р.; Постанова Президії ВАК України № 1-05/4 від 14.10.2009 р.). Всі статті підлягають незалежному рецензуванню.

**Видання індексується наукометричними базами даних: Camical Abstracts Service (CAS), WordCat, Crossref, BASE, Google Scholar.**

*Рекомендовано до друку Вченою радою Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» (Протокол № 6 від 27.05.2021 року) та редакційно-видавничою радою університету (Протокол № 3 від 25.05.2021 року).*

**Адреса засновника та видавця:** ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. тел. (03122)33341, факс: (03122)34202; e-mail: official@uzhnu.edu.ua  
**Веб-сайт видання:** [www.visnyk-khim.uzhnu.edu.ua](http://www.visnyk-khim.uzhnu.edu.ua)

**Адреса редакції:**  
88000, м. Ужгород, вул. О. Фединця, 53/1  
тел./факс (+3803122)35091; e-mail: visnyk-khim@uzhnu.edu.ua

© ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 2021

**MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCES  
OF UKRAINE  
STATE UNIVERSITY  
«UZHHOROD NATIONAL UNIVERSITY»**

**SCIENTIFIC BULLETIN OF THE  
UZHHOROD UNIVERSITY.**

**Series «Chemistry»  
(Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.)**

***NAUKOVIJ VÌSNIK UŽGORODS'KOGO  
UNÌVERSITETU. Serìâ «Hìmiâ»***

**COLLECTION OF THE SCIENTIFIC WORKS**

---

---

**ISSN 2414-0260**

**Founder and publisher: State University  
«Uzhhorod National University»**

***Periodicity of 2 times per year***

**Founded in October, 1996**

**Issue № 1 (45) 2021**

**Uzhhorod – 2021**

***Scientific Bulletin of the Uzhhorod University.***  
***Series «Chemistry». 2021, Issue № 1 (45)***

***Naukovij visnik Užgorods'kogo univrsitetu.***  
***Seriâ Himiâ. 2021, Issue № 1 (45)***

The collection of scientific works publishes articles that contain theoretical and practical results in the field of chemical sciences and environmental protection. Topics: inorganic chemistry, material science, analytical chemistry, organic chemistry; physical and colloidal chemistry, ecology, environmental safety.

**EDITORIAL BOARD BY:**

**Editor-in-Chief:**

**Barchiy I.**, Dr. Sci., Ukraine

**Deputies of Editor-in-Chief:**

**Sukharev S.**, Dr. Sci., Ukraine

**Members:**

**Antonovich V.**, Dr. Sci., Ukraine; **Bazel Ya.**, Dr. Sci., Slovak Republic; **Drabowicz J.**, Dr. hab., Poland; **Fedorchuk A.**, Dr. Sci., Ukraine; **Ischenko O.**, Dr. Sci., Ukraine; **Lendel V.**, Dr. Sci., Ukraine; **Mariychuk R.**, PhD, Slovak Republic; **Milyukin M.**, Dr. Sci., Ukraine; **Onysko M.**, Dr. Sci., Ukraine; **Onysko P.**, Dr. Sci., Ukraine; **Pekhnyo V.**, Dr. Sci., Academic of Ukrainian National Academy of Sciences, Ukraine; **Peresh E.**, Dr. Sci., Ukraine; **Piasecki M.**, PhD, Poland; **Sidey V.**, PhD, Ukraine; **Slivka M.**, PhD, Ukraine; **Studeniyak Ya.**, PhD, Ukraine; **Vorokhta M.**, PhD, Czech Republic

**Technical Assistant Editors**

**Stercho I.**, PhD, Ukraine

**Certificate of state registration number KV 21056-10856R from 07.11.2014 (before KV 7972 from 09.10.2003).**

Papers published in **Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»** are considered as publications suitable for Doctoral and PhD thesis (Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from 28.12.2019, № 1643 (Category B); Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from 06.03.2015, № 261; Decree of the Presidium of HAC of Ukraine from 14.10.2009, № 1.05/4). All manuscripts are subject to independent reviewed.

**Indexing: Camical Abstracts Service (CAS), WordCat, Crossref, BASE, Google Scholar.**

*Recommended for printing of Academic Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 6 from 27.05.2021) and Editorial and Publishing Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 6 from 25.05.2021).*

**Address of founder and publisher:** State University «Uzhhorod National University», Pidhirna str. 46, Uzhhorod, 88000, Ukraine. Tel.: (03122)33341, fax: (03122)34202; e-mail: [official@uzhnu.edu.ua](mailto:official@uzhnu.edu.ua)  
**Website edition:** [www.visnyk-khim.uzhnu.edu.ua](http://www.visnyk-khim.uzhnu.edu.ua)

**Address of release editing's:**

Fedencja str. 53/1, Uzhhorod, 88000, Ukraine  
tel./fax (+3803122)35091; e-mail: [visnyk-khim@uzhnu.edu.ua](mailto:visnyk-khim@uzhnu.edu.ua)

## ЗМІСТ (CONTENTS)

<b>2021, Випуск № 1 (45)</b>	<b>Issue № 1 (45)</b>	<b>Стор.</b>
Барчій І.Є., Федорчук А.О., Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Стерчо І.П., Чундак С.Ю., Буштин А.В. ФАЗОУТВОРЕННЯ НА ОСНОВІ СПОЛУКИ $TlInP_2Se_6$ <i>Barchiy I.E., Fedorchuk A.O., Pogodin A.I., Filep M.Y., Malakhovska T.A., Stercho I.P., Chundak S.Yu., Bushitin A.V. PHASE FORMATION BASED ON <math>TlInP_2Se_6</math> COMPOUND</i>		5-15
Переш Є.Ю., Малаховська Т.О., Барчій І.Є., Сідей В.І., Зубака О.В., Козьма А.А. ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ТА ПРОГНОЗ ПОКАЗНИКІВ ТЕМПЕРАТУРИ ПЛАВЛЕННЯ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ ДОБРОТНОСТІ СПОЛУК ТИПУ $Tl_4B^{IV}C_3$ І $Tl_9B^VC_6$ ( $B^{IV}$ – Si, Ge, Sn, Pb; $B^V$ – P, As, Sb, Bi; C – S, Se, Te) <i>Peresh E.Yu., Malakhovska T.O., Barchiy I.E., Sidey V.I., Zubaka O.V., Kozma A.A. REGULARITIES OF CHANGES AND PREDICTION OF MELTING POINTS AND THERMOELECTRIC FIGURE OF MERIT FOR THE COMPOUNDS <math>Tl_4B^{IV}C_3</math> AND <math>Tl_9B^VC_6</math> (<math>B^{IV}</math> – Si, Ge, Sn, Pb; <math>B^V</math> – P, As, Sb, Bi; C – S, Se, Te)</i>		16-20
Стецьків А.О., Павлюк В.В. ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Ce–Li–Sn В ОБЛАСТІ 30-100 ат. % Sn ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400°C <i>Stetskiv A., Pavlyuk V. ISOTHERMAL SECTION OF STATE DIAGRAM Ce–Li–Sn SYSTEM IN THE 30-100 AT. % Sn CONCENTRATION RANGE AT 400°C</i>		21-28
Погодін А.І., Філеп М.Й., Кохан О.П., Малаховська Т.О., Шендер І.О., Студеняк І.П. ОСОБЛИВОСТІ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ В СИСТЕМАХ $Ag_6PS_5I$ – $Ag_7GeS_5I$ ТА $Ag_7SiS_5I$ – $Ag_7GeS_5I$ <i>Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Malakhovska T.A., Shender I.A., Studenyak I.P. PECULIARITIES OF SINGLE CRYSTAL GROWTH OF SOLID SOLUTION IN SYSTEMS <math>Ag_6PS_5I</math>–<math>Ag_7GeS_5I</math> AND <math>Ag_7SiS_5I</math>–<math>Ag_7GeS_5I</math></i>		29-34
Сабов В.І., Поторій М.В., П'ясецькі М., Філеп М.Й., Погодін А.І., Сабов М.Ю. ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ $Ag_{(2-x)}Sb_xP_{2x}Se_{(1+5x)}$ ( $0 < x < 1$ ) <i>Sabov V.I., Potorij M.V., Piasecki M., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu. INTERACTION IN THE <math>Ag_{(2-x)}Sb_xP_{2x}Se_{(1+5x)}</math> (<math>0 &lt; x &lt; 1</math>) SYSTEM</i>		35-41
Погодін А.І., Філеп М.Й., Шендер І.О., Кохан О.П., Студеняк І.П. ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМАХ $Ag_6PS_5I$ – $Ag_7GeS_5I$ ТА $Ag_7GeS_5I$ – $Ag_7SiS_5I$ <i>Pogodin A.I., Filep M.J., Shender I.O., Kokhan O.P., Studenyak I.P. INTERACTION IN THE <math>Ag_6PS_5I</math>–<math>Ag_7GeS_5I</math> AND <math>Ag_7GeS_5I</math>–<math>Ag_7SiS_5I</math> SYSTEMS</i>		42-46
Рудик Б.П., Нечипорук Б.Д., Коломис О.Ф., Стрельчук В.В., Джаган В.М., Юхимчук В.О. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНОГО ОКСИДУ ЦИНКУ ОТРИМАНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ <i>Rudyk B.P., Nechiporuk B.D., Kolomys O.F., Strelchuk V.V., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O. OPTICAL PROPERTIES OF NANOSIZED ZINC OXIDE OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL METHOD</i>		47-52
Фізер М.М., Сідей В.І. ПІДБІР ОПТИМАЛЬНОГО БАЗИСНОГО НАБОРУ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ ГЕКСАБРОМОТЕЛУРАТ АНІОНУ <i>Fizer M.M., Sidey V.I. TESTING OF THE OPTIMUM BASIS SET FOR MODELING THE HEXABROMOTELLURATE ANION</i>		53-57
Скрипинець Ю.В., Єгорова А.В., Леоненко І.І., Войтюк О.Д. ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФАВІПІРАВІРУ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ ЄВРОПІУ (III) <i>Scrypnets Yu.V., Yegorova A.V., Leonenko I.I., Voitiuk O.D. LUMINESCENT DETERMINATION OF FAVIPIRAVIR USING THE EUROPIUM (III) COMPLEX</i>		58-64
Фізер М.М., Фізер О.І., Сливка М.В., Кривов'яз А.О., Сідей В.І. ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТУ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ В ГЕКСАБРОМОТЕЛУРАТІ 3-МЕТИЛТІО-4-ФЕНІЛ-5-ФЕНІЛАМІНО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ІО <i>Fizer M.M., Fizer O.I., Slivka M.V., Kryvoviaz A.O., Sidey V.I. THEORETICAL INVESTIGATION OF CHARGE TRASFER EFFECT IN 3-METHYLTHIO-4-PHENYL-5-PHENYLAMINO-1,2,4-TRIAZOL-1-IUM HEXABROMOTELLURATE</i>		65-70
Григорка Г.В., Фізер О.І., Фізер М.М., Сливка М.В. СИНТЕЗ 1-АЦИЛ-4-МЕТАЛІЛ-ТІОСЕМІКАРБАЗИДІВ ІЗ ДОВГИМИ АЛКІЛЬНИМИ ЗАМІСНИКАМИ <i>Hryhorka H.V., Fizer O.I., Fizer M.M., Slivka M.V. SYNTHESIS OF 1-ACYL-4-METALLYL-THIOSEMICARBASIDES WITH LONG ALKYL SUBSTITUENTS</i>		71-76

Фізер О.І., Кривов'яз І.А., Фізер М.М., Сливка М.В. РОЗРАХУНОК ГІДРОФІЛЬНО-ЛІПОФІЛЬНОГО БАЛАНСУ ДЛЯ СИСТЕМИ 2,3-ЗАМІЩЕНОГО-5,6-ДИГІДРО-3Н-[1,3]ТІАЗОЛО[3,2- <i>b</i> ][1,2,4]ТРИАЗОЛ-7-ІУ	77-82
<i>Fizer O.I., Kryvoviaz I.A., Fizer M.M., Slivka M.V. CALCULATION OF HYDROPHILIC-LIPOPILIC BALANCE FOR THE SYSTEM OF 2,3-SUBSTITUTED-5,6-DIHYDRO-3H-[1,3]THIAZOLO[3,2-b][1,2,4]TRIAZOL-7-IUM</i>	
Сабо Т.Ш., Запотоцький М.А., Кут Д.Ж., Кут М.М., Філак І.О., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. СИНТЕЗ ТА БРОМУВАННЯ 2-МЕТАЛІТІО-3-ГІДРОКСИМІНОМЕТІЛХІНОЛІНУ	83-89
<i>Sabo T., Zapototskyi M., Kut D., Kut M., Filak I., Onysko M., Lendel V. SYNTHESIS AND BROMINATION OF 2-METALLYLTHIO-3-HYDROXYIMINOMETHYLQUINOLINE</i>	
Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Балог І.М., Лендел В.Г. ХАЛЬКОГЕНУВАННЯ N-АЛКЕНІЛЬНИХ ПОХІДНИХ 2-ТІОХО-2,3-ДИГІДРОХІНАЗОЛІН-4(1H)-ОНУ	90-94
<i>Kut D., Kut M., Onysko M., Balog I., Lendel V. CHALCOGENATION OF N-ALKENYL DERIVATIVES OF 2-THIOXO-2,3-DIHYDRO QUINAZOLINE-4(1H)-ONE</i>	
Повідайчик М.В., Кут М.М., Михайличенко С.С., Онисько М.Ю., Шермолович Ю.Г., Лендел В.Г. АРИЛТЕЛУРОХЛОРИВАННЯ N-АЛІЛТІОАМІДУ ТРИФТОРОЦТОВОЇ КИСЛОТИ	95-98
<i>Povidaichyk M., Kut M., Mykhaylychenko S., Onysko M., Shermolovich Yu., Lendel V. ARYLTELLUROCHLORINATION OF N-ALLYLTHIOAMIDE OF TRIFLUOROACETIC ACID</i>	
Роман Л.Ю., Глух О.С. ОСНОВНІ РЕКРЕАЦІЙНІ ЗОНИ ЗАКАРПАТТЯ: ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ	99-104
<i>Roman L.Yu., Glukh O.S. MAIN RECREATIONAL ZONES OF TRANSCARPATIA: ENVIRONMENTAL PROBLEMS</i>	
Сухарева О.Ю., Бабіля Т.С., Марійчук Р.Т., Сухарев С.М. ОЦІНКА ВМІСТУ ФЛУОРИДІВ У ВОДІ РІЧОК УЖ І ЛАТОРИЦЯ	105-110
<i>Sukhareva O.Yu., Babilia T.S., Mariychuk R.T., Sukharev S.M. ASSESSMENT OF FLUORIDE CONTENT IN THE RIVER WATER UZH AND LATORITSIA</i>	
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	111-114
ЗМІСТ	115-116

УДК: 546.55/.59+546.185+546.28+546.289+546.221+546.15+544.015.3

Погодін А.І., к.х.н, с.н.с.; Філеп М.Й., к.х.н, с.н.с.; Шендер І.О., асп.;

Кохан О.П., к.х.н., доц.; Студеняк І.П., д. ф.-м.н., проф.

**ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМАХ  $Ag_6PS_5I$ – $Ag_7GeS_5I$  ТА  $Ag_7GeS_5I$ – $Ag_7SiS_5I$** ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000  
e-mail: artempogodin88@gmail.com**Вступ**

Аргіродити – широкий клас тетраедрично щільно упакованих тернарних та тетрарних сполук, що отримали свою назву від мінералу  $Ag_8GeS_6$ . На сьогоднішній день відома значна кількість представників структури аргіродиту [1, 2]. До складу аргіродитів завжди входить два види катіонів: однозарядні (тип А) та багатозарядні (тип В). Катіони типу В, з валентністю від 3 до 5, тетраедрично координуються аніонами і утворюють жорсткий аніонний каркас, а однозарядні (рідше двозарядні) катіони типу А знаходяться у пустотах між ними і мають різну заповнюваність кристалографічних позицій [1, 2]. Найбільш поширеними та вивченими є аргіродити на основі чотирьох- і п'ятивалентних р-елементів із загальною формулою  $Me^{1+}_8E^{4+}_6S_6$ ,  $Me^{1+}_7E^{4+}_5Hal$ ,  $Me^{1+}_7E^{5+}_6S_6$  та  $Me^{1+}_6E^{5+}_5Hal$ , ( $Me^{1+}$ – $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Li^+$ ;  $Hal$  –  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) [1, 3-5]. Як одно- так і багатозарядні катіони схильні до ізоморфного заміщення, що в поєднанні з близькістю параметрів кристалічної решітки обумовлює утворення значної кількості твердих розчинів між вказаними сполуками. Дані тверді розчини утворюються як шляхом ізовалентного, так і гетеровалентного заміщення [6-9], що використовується для оптимізації функціональних параметрів досліджуваних матеріалів.

Сполуки з структурою аргіродиту володіють цікавими фізичними властивостями і можуть використовуватися у якості оптичних, суперіонних та термоелектричних матеріалів [5-11]. Але в силу особливостей їх кристалічної структури, що забезпечує значну іонну провідність (розупорядкована підрешітка катіонів типу А), найбільша

кількість робіт присвячена аргіродитам як перспективним твердотільним іонним провідникам.  $Ag^+$ -вмісні матеріали володіють високими значеннями електропровідності. Так, для  $Ag_6PS_5I$  величина загальної електропровідності становить  $1.2 \times 10^{-4}$  См/см (300 К) [5]. Загальна електропровідність полікристалічних зразків  $Ag_7SiS_5I$  та  $Ag_7GeS_5I$  є дещо вищою і становить  $0.96 \times 10^{-2}$  та  $2.77 \times 10^{-2}$  См/см, відповідно [3]. У випадку монокристалічних зразків для  $Ag_7GeS_5I$  величина загальної електропровідності становить  $4.7 \times 10^{-2}$  См/см, а величина іонної складової електропровідності рівна –  $7.98 \times 10^{-3}$  См/см [12].

Сполука  $Ag_6PS_5I$  має інконгруентний характер плавлення та утворюється за перитектичною реакцією:  $L + Ag_2S \leftrightarrow Ag_6PS_5I$  (987 К) [13]. Сполуки  $Ag_7SiS_5I$  та  $Ag_7GeS_5I$  плавляться конгруентно при 1176 та 1180 К [3] відповідно. Фази  $Ag_6PS_5I$ ,  $Ag_7SiS_5I$  та  $Ag_7GeS_5I$  кристалізуються у гранецентрованої кубічній комірниці ( $F-43m$ ,  $Z=4$ ) з параметрами комірки:  $a=10.4745$  Å [13],  $10.6543$  Å [3] та  $10.7116$  Å [3] відповідно. Близькі значення параметрів комірки вказують на можливість утворення твердих розчинів. Тому, вирішено здійснити дослідження фізико-хімічної взаємодії при ізовалентному  $Si^{4+} \leftrightarrow Ge^{4+}$  та гетеровалентному заміщенні  $P^{5+} \leftrightarrow Ge^{4+}$  в межах систем  $Ag_7SiS_5I$ – $Ag_7GeS_5I$  та  $Ag_6PS_5I$ – $Ag_7GeS_5I$ .

**Експериментальна частина**

Синтез вихідних тернарних аргіродитів  $Ag_6PS_5I$ ,  $Ag_7SiS_5I$  та  $Ag_7GeS_5I$  проводили у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах з простих речовин: срібла (99.995 %), фосфору (99.999 %), германію (99.999 %), силіцію



(99.999 %), сірки (99.999 %), та попередньо синтезованого бінарного аргентум(I) йодиду. AgI додатково очищували методом спрямованої кристалізації.

Режим синтезу  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  включав у себе двоетапний нагрів: до 723 К з швидкістю 100 К/год (витримка 48 год) та подальше підвищення температури з швидкістю 50 К/год до 1100 К ( $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ ) та 1230 К ( $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ). Витримку при максимальній температурі проводили протягом 24 годин.

Сплави систем  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  синтезували прямим однотемпературним методом з попередньо синтезованих тетрарних аргіродитів. Нагрівання до максимальної температури синтезу 1273 К проводили зі швидкістю 100 К/год (витримка 72 год). Температура відпалу складала 733 К (витримка 120 год). Охолодження одержаних сплавів до кімнатної температури здійснювали в режимі виключеної печі.

Отримані зразки досліджували методами диференційного термічного (ДТА, комбінована платина-платинородієва термопара, швидкість нагріву 12 К/хв, еталон  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), рентгенівського фазового (РФА, ДРОН-4-07,  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, Ні-фільтр,  $\Delta 2\theta=0.02^\circ$ , експозиція 0.5 с) та мікроструктурного (МСА, ЛОМО Метам Р1) аналізів.

### Результати та їх обговорення

Оскільки  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  володіє інконгруентним характером плавлення, то переріз за участю цієї сполуки буде квазібінарним лише у температурному інтервалі існування даної фази.

Переріз  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  є політермічним перерізом, що перетинає поля первинної кристалізації фаз з конгруентним характером плавлення  $\text{Ag}_2\text{S}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  (рис. 1). Гілки первинних виділень кристалів  $\text{Ag}_2\text{S}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  перетинаються у перевальній точці з координатами: 6 мол. %  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , 1009 К. Підсолідусна частина системи  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  є однофазною і характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів (НПТР)  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ .

Діаграма стану системи  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  відноситься до I типу діаграм за класифікацією Розебома (рис. 2) та

характеризується необмеженою розчинністю компонентів у рідкій та твердій фазах.

Однофазність одержаних зразків підтверджується також даними мікроструктурного аналізу (рис. 3).

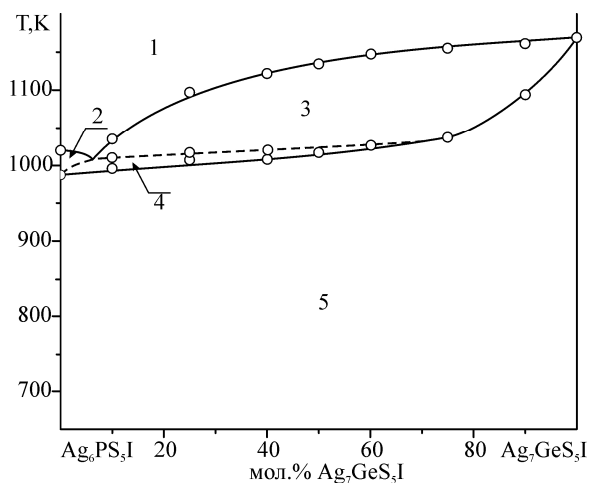


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ : 1-L; 2-L+ $\text{Ag}_2\text{S}$ ; 3-L+ $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ; 4-L+ $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ ; 5- $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ .

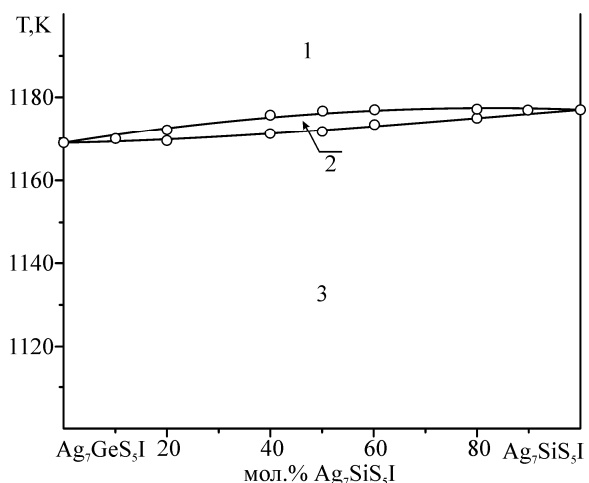


Рис. 2. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ : 1 - L; 2 - L+ $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ ; 3 -  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ .

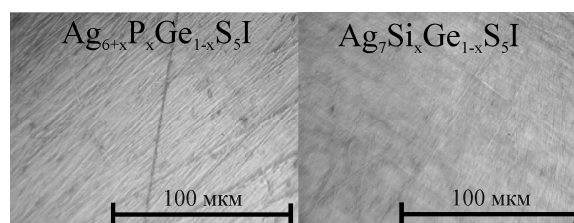


Рис. 3. Мікроструктура сплавів твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  при  $x=0.5$ .

Дифрактограми зразків систем  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  характеризуються наявністю лише однієї системи рефлексів, що відноситься до кубічної сингонії.

Дифракційні піки зазнають зміщення за рахунок зміни складу твердого розчину та змінюються між параметрами двох вихідних фаз відповідно. З використанням програми EXPO2014 [14] розраховано параметри кристалічної ґратки одержаних сплавів. Одержана концентраційна залежність (рис. 4) є лінійною, без екстремумів, що підтверджує утворення твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$ .

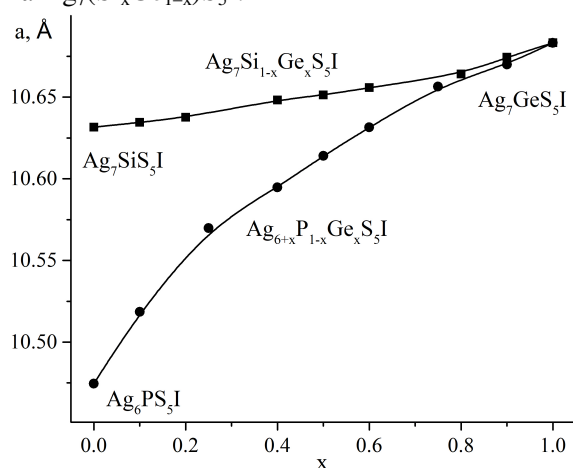


Рис. 4. Зміна параметрів ґратки у системах  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

У системі  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  спостерігається позитивне відхилення від закону Вегарда. Це найпевніше спричинене як утворенням дефектів при гетеровалентному заміщенні  $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ , так і значною різницею у розмірах атомів ( $r(\text{P}^{5+})=0.17 \text{ \AA}$  та  $r(\text{Ge}^{4+})=0.39 \text{ \AA}$  [15], що заміщуються.

### Висновки

Методами ДТА, РФА та МСА проведено дослідження фізико-хімічної взаємодії у системах на основі сполук зі структурою аргіродиту  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . Встановлено, що переріз  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  є частково квазібінарним внаслідок інконгруентного характеру плавлення  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , а переріз  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  є квазібінарним у всьому температурному інтервалі. Встановлено, що обидві системи характеризуються необмеженою розчинністю компонентів у твердому стані.

### Список використаних джерел

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K., The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-

packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14(2), 241–248. Doi: 10.1016/0025–5408(79)90125-9.

2. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors. *Z. Kristallogr.* 2005, 220, 281–294. Doi: 10.1524/zkri.220.2.281.59142.

3. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors  $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$  (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I) – synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics.* 1987, 23(1-2), 21–26. Doi: 10.1016/0167–2738(87)90077-4.

4. Deiseroth H.-J., Maier J., Weichert K., Nickel V., Kong S.T., Reiner C.  $\text{Li}_7\text{PS}_6$  and  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X: Cl, Br, I): possible three-dimensional diffusion pathways for lithium ions and temperature dependence of the ionic conductivity by impedance measurements. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2011, 637, 1287–1294. Doi: 10.1002/zaac.201100158.

5. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$  and the  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$  (X=Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.

6. Kraft M.A., Ohno S., Zinkevich T., Koerver R., Culver S.P., Fuchs T., Senyshyn A., Indris S., Morgan B.J., Zeier W.G. Inducing high ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites  $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$  for all–solid–state batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 16330–16339. Doi: 10.1021/jacs.8b10282.

7. Pogodin A.I., Filep M.J., Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Sidey V.I., Kokhan O.P., Studenyak I.P. The copper argyrodites  $\text{Cu}_{7-n}\text{PS}_{6-n}\text{Br}_n$ : Crystal growth, structures and ionic conductivity. *Solid State Ionics.* 2009, 341, 115023. Doi: 10.1016/j.ssi.2019.115023.

8. Studenyak I.P., Izai V.Yu., Studenyak V.I., Pogodin A.I., Filep M.Y., Kokhan O.P., Grančič B., Kúš P. Interrelations between structural and optical properties of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$  mixed crystals. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2018, 19(4), 237–243. Doi: 10.3116/16091833/19/4/237/2018.

9. Minafra N., Culver S.P., Krauskopf T., Senyshyn A., Zeier W.G. Effect of Si substitution on the structural and transport properties of superionic Li–argyrodites. *J. Mater. Chem. A.* 2018, 6, 645–651. Doi: 10.1039/C7TA08581H.

10. Studenyak I.P., Bendak A.V., Rybak S.O., Izai V.Yu., Kúš P., Mikula M. Optical studies of as-deposited and annealed  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  thin films. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2016, 19(2), 192–196. Doi: 10.15407/spqe19.02.192.

11. Fan Y., Wang G., Wang R., Zhang B., Shen X., Jiang P., Zhang X., Gu H.-S., Lu X., Zhou X.-Y. Enhanced thermoelectric properties of p-type argyrodites  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  through Cu vacancy. *J. Alloys and Compd.* 2020, 822, 153665. Doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153665.

12. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Kokhan O.P., Kavaliuké V., Šalkus T., Kežionis A., Orliukas A.F. Crystal growth, structural and electrical properties of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$  superionic solid solutions. *Solid State Ionics*. 2019, 329, 119–123. Doi: 10.1016/j.ssi.2018.11.020.
13. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Symkanych O.I., Timko M., Kopčanský P. Crystal structure and electrical properties of  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  single crystal. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2021, 24(1), 26–33. Doi: 10.15407/spqeo24.01.026.
14. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo, C. Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013, 46, 1231–1235. Doi: 10.1107/S0021889813013113.
15. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*. 1976, 32, 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.

Стаття надійшла до редакції: 14.05.2021.

## INTERACTION IN THE $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ AND $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ SYSTEMS

**Pogodin A.I., Filep M.J., Shender I.O., Kokhan O.P., Studenyak I.P.**

*Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,  
artempogodin88@gmail.com*

Argyrodites are a wide class of tetrahedrally close-packed ternary and quaternary compounds that have a large number of representatives. Argyrodite family compounds always include two types of cations: univalent (type A) and multivalent (type B). B type multivalent cations (3–5) are tetrahedrally coordinated by anions and form a rigid anionic framework, and the univalent A type cations are located in the cavities between them and have different occupancy of crystallographic positions (disordered sublattice). The most common are argyrodites based on four and five valence p-elements. Type A and B cations are subject to isomorphic substitution, which in combination with the proximity of the crystal lattice parameters causes a significant number of solid solutions between the compounds with the structure of argyrodite. These solid solutions are formed by both isovalent and heterovalent substitution, which is used to optimize the functional parameters of the studied materials. Argyrodite structure compounds can be used as optical, superionic, and thermoelectric materials. This work aims to study the physico-chemical interaction at isovalent  $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$  and heterovalent substitution of  $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$  within the  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  and  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  systems. Several alloys in the  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  and  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  –  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  systems were synthesized by a direct single-temperature method using the pre-synthesized quaternary argyrodites. The obtained samples were investigated by the methods of differential thermal (DTA), X-ray diffraction (XRD), and microstructural (MSA) analyses. Based on the obtained results, it was found that the  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  section is partly quasi-binary due to the incongruent melting of  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ . The liquidus of the system is formed by lines of primary crystallization of  $\text{Ag}_2\text{S}$  and  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  crystals, which intersect at the point with coordinates: 6 mol. %  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , 1009 K. The subsolidus part of the  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  system is characterized by the formation of a continuous series of solid solutions. The phase diagram of the  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  system is characterized by unlimited solubility of components in liquid and solid phases. In the  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  system a positive deviation from Vegard's law is observed.

**Keywords:** argyrodites; phase diagram; X-ray diffraction phase analysis; solid solutions.

## References

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K., The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14(2), 241–248. Doi: 10.1016/0025–5408(79)90125-9.
2. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors. *Z. Kristallogr.* 2005, 220, 281–294. Doi: 10.1524/zkri.220.2.281.59142.
3. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors  $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$  (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I) – synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics.* 1987, 23(1-2), 21–26. Doi: 10.1016/0167–2738(87)90077–4.
4. Deiseroth H.-J., Maier J., Weichert K., Nickel V., Kong S.T., Reiner C.  $\text{Li}_7\text{PS}_6$  and  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X: Cl, Br, I): possible three-dimensional diffusion pathways for lithium ions and temperature dependence of the ionic conductivity by impedance measurements. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2011, 637, 1287–1294. Doi: 10.1002/zaac.201100158.
5. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$  and the  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$  (X=Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
6. Kraft M.A., Ohno S., Zinkevich T., Koerver R., Culver S.P., Fuchs T., Senyshyn A., Indris S., Morgan B.J., Zeier W.G. Inducing high ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites  $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$  for all-solid-state batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 16330–16339. Doi: 10.1021/jacs.8b10282.
7. Pogodin A.I., Filep M.J., Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Sidey V.I., Kokhan O.P., Studenyak I.P. The copper argyrodites  $\text{Cu}_{7-n}\text{PS}_{6-n}\text{Br}_n$ : Crystal growth, structures and ionic conductivity. *Solid State Ionics.* 2009, 341, 115023. Doi: 10.1016/j.ssi.2019.115023.
8. Studenyak I.P., Izai V.Yu., Studenyak V.I., Pogodin A.I., Filep M.Y., Kokhan O.P., Grančič B., Kúš P. Interrelations between structural and optical properties of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$  mixed crystals. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2018, 19(4), 237–243. Doi: 10.3116/16091833/19/4/237/2018.
9. Minafra N., Culver S.P., Krauskopf T., Senyshyn A., Zeier W.G. Effect of Si substitution on the structural and transport properties of superionic Li–argyrodites. *J. Mater. Chem. A.* 2018, 6, 645–651. Doi: 10.1039/C7TA08581H.
10. Studenyak I.P., Bendak A.V., Rybak S.O., Izai V.Yu., Kúš P., Mikula M. Optical studies of as-deposited and annealed  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  thin films. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2016, 19(2), 192–196. Doi: 10.15407/spqeo19.02.192.
11. Fan Y., Wang G., Wang R., Zhang B., Shen X., Jiang P., Zhang X., Gu H.-S., Lu X., Zhou X.-Y. Enhanced thermoelectric properties of p-type argyrodites  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  through Cu vacancy. *J. Alloys and Compd.* 2020, 822, 153665. Doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153665.
12. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Kokhan O.P., Kavaliukè V., Šalkus T., Kežionis A., Orliukas A.F. Crystal growth, structural and electrical properties of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$  superionic solid solutions. *Solid State Ionics.* 2019, 329, 119–123. Doi: 10.1016/j.ssi.2018.11.020.
13. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Symkanych O.I., Timko M., Kopčanský P. Crystal structure and electrical properties of  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  single crystal. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2021, 24(1), 26–33. Doi: 10.15407/spqeo24.01.026.
14. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo, C. Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013, 46, 1231–1235. Doi: 10.1107/S0021889813013113.
15. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A.* 1976, 32, 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.