

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 85
березень
2019

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Неорганічна хімія

- БОРОВИК П.В., ЛІТВІНЧУК М.Б., БЕНТЯ А.В., ОРИСИК С.І., ЗБОРОВСЬКИЙ Ю.Л., СЛИВКА Н.Ю., ОРИСИК В.В., ПЕХНЬО В.І., ВОВК М.В. Комплекси Zn(II) і Ag(I) із N-алілтїоамідами піримідиніл(циклогексеніл)карбонових кислот та продуктами їх протоні- і йодоциклізації 3
- САБОВ В.І., ПОТОРІЙ М.В., КІТИК І.В., ФІЛЕП М.Й., САБОВ М.Ю. Взаємодія у квазіподвійних системах на основі $TlSbP_2Se_6$ та сполук системи $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ 20
- ГОЛЧЕНКО О.А., ШТЕМЕНКО О.В. Гідроліз комплексних сполук ренію(III) 27

Фізична хімія

- РУДЕНКО О.С. Композиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію для видалення аніонів Cr(VI) і F(I) із водних розчинів 35
- ДІАМАНТ В.А., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., ПЕРШИНА К.Д., ОГЕНКО В.М., ЧЕН Д., ХУ Х., ЧЕН М., ВАНГ К., ЧАНГ М. Особливості будови та електропровідності неводних електролітів на основі *bis*(салицило)боратів та *bis*(оксалато)боратів лужних металів 49

Содержание

Неорганическая химия

- БОРОВИК П.В., ЛИТВИНЧУК М.Б., БЕНТЯ А.В., ОРЫСЫК С.И., ЗБОРОВСКИЙ Ю.Л., СЛИВКА Н.Ю., ОРЫСЫК В.В., ПЕХНЬО В.И., ВОВК М.В. Комплексы Zn(II) и Ag(I) с N-аллилтиоамидами пириимидинил(циклогексенил)карбоновых кислот и продуктами их протоні- и иодциклізації 3
- САБОВ В.И., ПОТОРИЙ М.В., КИТЫК И.В., ФИЛЕП М.Й., САБОВ М.Ю. Взаимодействие в квазибинарных системах на основе $TlSbP_2Se_6$ и соединений системы $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ 20
- ГОЛИЧЕНКО А.А., ШТЕМЕНКО А.В. Гидролиз комплексных соединений ренія(III) 27

Физическая химия

- РУДЕНКО А.С. Композиционные материалы на основе гидратированного диоксида цирконія для извлечения анионов Cr(VI) и F(I) из водных растворов 35
- ДІАМАНТ В.А., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., ПЕРШИНА К.Д., ОГЕНКО В.М., ЧЕН Д., ХУ Х., ЧЕН М.,

ВАНГ К., ЧАНГ М. Особенности строения и электропроводности неводных электролитов на основе *бис*(салицило)боратов и *бис*(оксалато)боратов щелочных металлов 49

Contents

Inorganic Chemistry

BOROVYK P.V., LITVINCHUK M.B., BENTYA A.V., ORYSYK S.I., ZBOROVSKIY Yu.L., SLYVKA N.Yu., ORYSYK V.V., PEKHNYO V.I., VOVK M.V. Zn(II) and Ag(I) complexes of N-allythioamides of pyrimidinyl (cyclohexenyl) carboxylic acids and products their proton- and iodocyclization 3

SABOV V.I., POTORIJ M.B., KITYK I.V., FILEP M.J., SABOV M.Yu. Interaction in quasi-binary systems based on $TlSbP_2Se_6$ and compounds of the $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ system 20

GOLICHENKO O.A., SHTEMENKO A.V. Hydrolysis of Rhenium(III) cluster compounds 27

Physical Chemistry

RUDENKO O. Composite materials based on hydrogen dioxide with circonia for the disposal of aniones Cr(VI) and F(I) from water solutions 35

DIAMANT V.A., TRACHEVSKII V.V., PERSHINA K.D., OGENKO V.M., CHEN DONGCHU, HU HUAWEN, CHEN MIN, WANG XIAOWEN, CHANG MENGLEI. Specialties of the structure and conductivity of the non-aqueous electrolytes based on alkali metal *bis* (salicyl) borates and *bis* (oxalato) borates 49

В.І.Сабов^{1,2*}, М.В.Поторій¹, І.В.Кітик³, М.Й.Філеп², М.Ю.Сабов¹**ВЗАЄМОДІЯ У КВАЗИПОДВІЙНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ ТА СПОЛУК СИСТЕМИ $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$** ¹ Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000, Україна² Ужгородський національний університет, НДІ фізики і хімії твердого тіла, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна³ Ченстоховський технологічний університет, вул. Армії Крайової, 17,

Ченстохова, PL-42201, Польща

* e-mail: vitasabov@gmail.com

Досліджено характер взаємодії у квазіподвійних системах за участю $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ і стабільних сполук перерізу $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ четверної системи $\text{Tl}-\text{Sb}-\text{P}-\text{Se}$. Встановлено, що перерізи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ не є квазіподвійними, ними виявились перетинаючі їх перерізи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. Методами ДТА, РФА та МСА вивчено фазові рівноваги у квазіподвійних системах $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlSbSe}_2-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$. Визначено, що обидві відносяться до евтектичного типу з обмеженою розчинністю. Межа розчинності при температурі відпалу (573 К) зі сторони тетрарної сполуки у системі $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ становить до 10 % мол., у системі $\text{TlSbSe}_2-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ близько 18 % мол., а з боку Sb_2Se_3 та TlSbSe_2 не перевищує декількох мольних відсотків.

К л ю ч о в і с л о в а: фазова діаграма, квазіподвійна система, фазові рівноваги, евтектична взаємодія, граничні тверді розчини.

ВСТУП. Халькогеніди важких металів проявляють себе як термоелектричні матеріали. Зокрема, в системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ реалізується кілька потрійних сполук, структурно споріднених до перспективних термоелектричних матеріалів, а саме TlSbSe_2 , що належить до сполук типу $\text{TlB}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Sb, Bi, C}^{\text{VI}} - \text{Se, Te}$) та Tl_9SbSe_6 — структурний тип Cr_5B_3 , в якому кристалізуються відомі термоелектричні матеріали складу $\text{Tl}_9\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}$ і $\text{Tl}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Sn, Pb}$; $\text{B}^{\text{V}} - \text{Sb, Bi}$; $\text{C}^{\text{VI}} - \text{Se, Te}$) [1–4]. Сполука $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ відноситься до родини гексаселеногіподифосфатів, представники яких володіють комплексом напівпровідникових властивостей в ближньому ІЧ-діапазоні [5–7]. Поєднання цих властивостей в одному матеріалі викликає певний науковий та практичний інтерес, тому метою нашого дослідження було вивчення під цим кутом характеру взаємодії між $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ і термічно стабільними фазами системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$. Попередні дослідження

щодо характеру взаємодії у системі $\text{Tl}-\text{Sb}-\text{P}-\text{Se}$ вказували, що, незважаючи на те, що переріз $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ характеризується наявністю чотирьох термічно стабільних сполук (вихідні та тернарні TlSbSe_2 і TlSbSe_2), квазіподвійними є тільки дві — $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{TlSbSe}_2-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ [8].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідними компонентами при синтезі сплавів були відповідні бінарні, тернарні сполуки та тетрарна фаза $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, які синтезували з елементарних компонентів високої чистоти (талій 000, стибій СУ-000, селен ос.ч. 17–3, фосфор ос.ч. 9–3). Як для одержання вихідних сполук, так і сплавів використовували прямий однотемпературний метод синтезу. Вихідні речовини компонували з точністю до $2 \cdot 10^{-3}$ г на електронних вагах AD 200. Наважки вихідних компонентів завантажували в кварцові ампули, вакуумували до 0.13 Па і запаявали. Режим синтезу підбирали на основі $T-$

x-діаграми стану компонентів, які приймали участь у хімічній взаємодії. Шихту нагрівали до 950 К і витримували при цій температурі протягом 72 годин для завершення хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. Охолоджували до температури відпалу зі швидкістю 20–30 К/год. Для сплавів систем відпал проводили при температурі 573 К упродовж 240 годин, потім ампули загартовували у льодяній воді.

Диференціально-термічний аналіз (ДТА) виконували за стандартною методикою. Термограми записували за допомогою ПК з використанням АЦП ADS 1115 (модуль Arduino). Датчиком температури була комбінована хромель-алюмелева термопара, еталонном — прокалений алюміній оксид. Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) здійснювали на порошковому дифрактометрі ДРОН-4.07, випромінювання $CuK\alpha$, з реєстрацією на комп'ютері, мікροструктурний аналіз (МСА) — на металографічному мікроскопі Ломо Метап Р-1.

Система $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ та сполука $TlSbP_2Se_6$ належать четвертній системі $Tl-Sb-P-Se$. У системі $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ утворюються чотири сполуки [9–11]. Дві з них плавляться конгруентно: $TlSbSe_2$ (730 К) та Tl_9SbSe_6 (725 К), а Tl_3SbSe_3 і $TlSb_3Se_5$ перитектично розкладаються при 625 і 725 К відповідно. Через інконгруентний характер плавлення Tl_3SbSe_3 та $TlSb_3Se_5$ характер фізико-хімічної взаємодії у системах $TlSbP_2Se_6-Tl_3SbSe_3$ ($TlSb_3Se_5$) не досліджувався. Слід зауважити, що концентраційній площині системи $Tl-Sb-P-Se$, до якої належить система $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ та сполука $TlSbP_2Se_6$, також належать фази $Tl_4P_2Se_6$ та $Sb_4(P_2Se_6)_3$, що, згідно з літературними даними, є термічно стабільними [12, 13] (рис. 1).

За даними роботи [8] системи на основі $TlSbP_2Se_6$ і сполук системи $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ перетинаються з перерізами на основі інших стабільних фаз концентраційної площини ($Tl_4P_2Se_6$ та $Sb_4(P_2Se_6)_3$), а фазовий аналіз зразків у точках їх перетину вказував на те, що системи $TlSbP_2Se_6-Tl_2Se$ (Tl_9SbSe_6) є неквазіподвійними. Щоб переконатися в тому, що названі системи не є навіть частково квазіподвійними (зокрема у підслідусній частині) на-

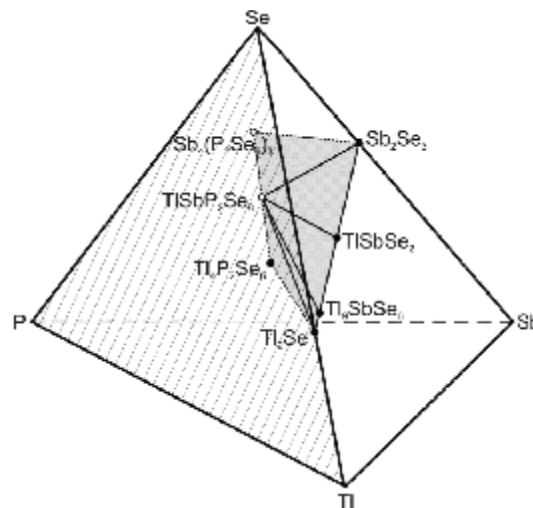


Рис. 1. Концентраційна площина $Tl_2Se-Sb_2Se_3-Sb_4(P_2Se_6)_3-Tl_4P_2Se_6$ системи $Tl-Sb-P-Se$.

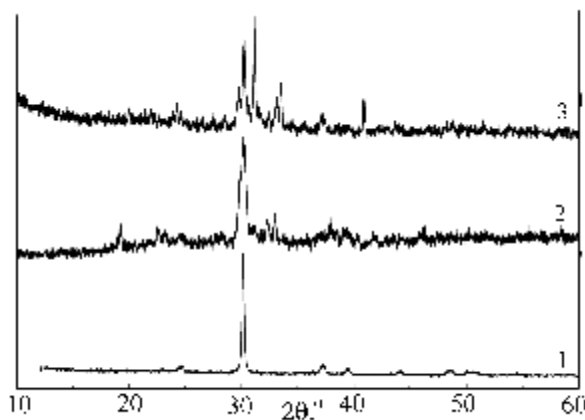


Рис. 2. Дифрактограми моноклінної модифікації $TlSbSe_2$ (1) та зразків систем $TlSbP_2Se_6-Tl_2Se$ (2), $TlSbP_2Se_6-Tl_9SbSe_6$ (3).

ми були синтезовані зразки на перерізах $TlSbP_2Se_6-Tl_2Se$ (Tl_9SbSe_6 , $TlSbSe_2$, Sb_2Se_3) у молярному співвідношенні 1:1, що відрізняється від співвідношень, наведених у роботі [8]. Одержані зразки досліджували методами ДТА (для встановлення температури відпалу при дослідженні фазових рівноваг у відповідних системах) та РФА (для встановлення квазіподвійності за фазовим складом).

Згідно з РФА, дифрактограми зразків систем $Sb_2Se_3-TlSbP_2Se_6$ та $TlSbSe_2-TlSbP_2Se_6$ характеризуються двома системами рефлексів, що відповідають вихідним сполукам. Сто-

совно зразків систем $Tl_9SbSe_6-TlSbP_2Se_6$ та $Tl_2Se-TlSbP_2Se_6$, встановлено, що на дифрактограмах наявні рефлекси $TlSbSe_2$, отже, вони не є квазіподвійними (рис. 2).

Узагальнюючи сказане, можна зауважити, що розглядувана концентраційна площина, утворена неперетинаючими перерізами на основі стабільних фаз (Tl_2Se , Sb_2Se_3 , $Tl_4P_2Se_6$, $Sb_4(P_2Se_6)_3$), поділяється квазіподвійним перерізом $TlSbP_2Se_6-TlSbSe_2$ на потрібні взаємні системи $Sb_2Se_3 + TlSbP_2Se_6 \leftrightarrow TlSbSe_2 + Sb_4(P_2Se_6)_3$ (I) та $TlSbP_2Se_6 + Tl_2Se \leftrightarrow Tl_4P_2Se_6 + TlSbSe_2$ (II). У системі I наявна одна квазіподвійна система $TlSbP_2Se_6-Sb_2Se_3$, а у II — дві: $Tl_4P_2Se_6-TlSbSe_2$ та $Tl_4P_2Se_6-Tl_9SbSe_6$ (рис. 3). Тим самим підтверджено дані [8] про те, що системи $Tl_9SbSe_6-TlSbP_2Se_6$ та $Tl_2Se-TlSbP_2Se_6$ не є квазіподвійними. Більше того, однозначно доведено, що дані системи не є навіть частково квазіподвійними.

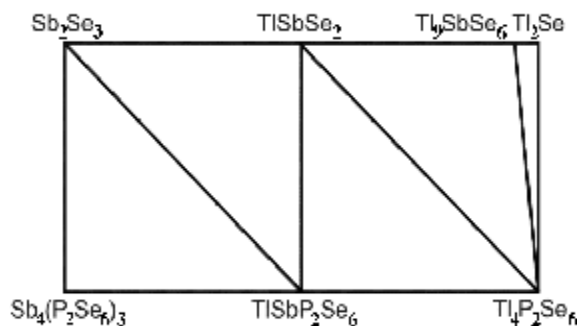


Рис. 3. Квазіподвійні системи концентраційної площини $Tl_4P_2Se_6-Sb_4(P_2Se_6)_3-Sb_2Se_3-Tl_2Se$.

Отже, за участю сполуки $TlSbP_2Se_6$ та сполук системи $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ існують лише дві квазіподвійні системи: $Sb_2Se_3-TlSbP_2Se_6$ та $TlSbSe_2-TlSbP_2Se_6$.

Для вивчення фізико-хімічної взаємодії у системі $Sb_2Se_3-TlSbP_2Se_6$ було синтезовано 9 сплавів через 10 % мол. Для уточнення координат точки нонваріантної рівноваги та меж розчинності зі сторони $TlSbP_2Se_6$ додатково було синтезовано ще 3 сплави. Отримані зразки досліджували методами ДТА, РФА та МСА. Дані РФА доводять, що зразки всередині системи є двофазними, крім складу 5 % мол. Sb_2Se_3-95 % мол. $TlSbP_2Se_6$ (рис. 4).

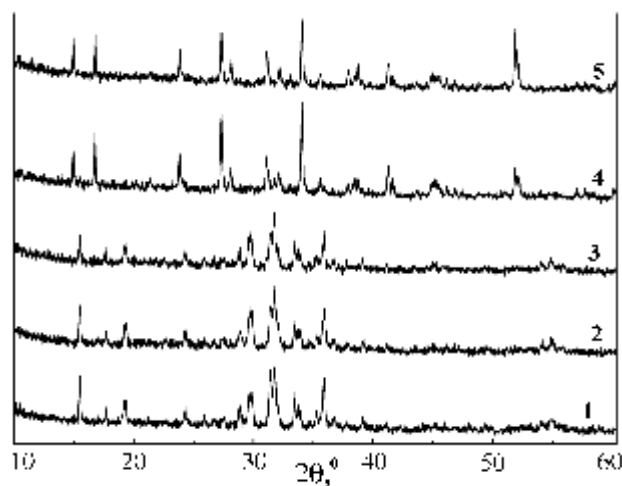


Рис. 4. Дифрактограми вихідних сполук і сплавів системи $Sb_2Se_3-TlSbP_2Se_6$: 1 — $TlSbP_2Se_6$; 2 — 95; 3 — 90; 4 — 10 % мол. $TlSbP_2Se_6$; 5 — Sb_2Se_3 .

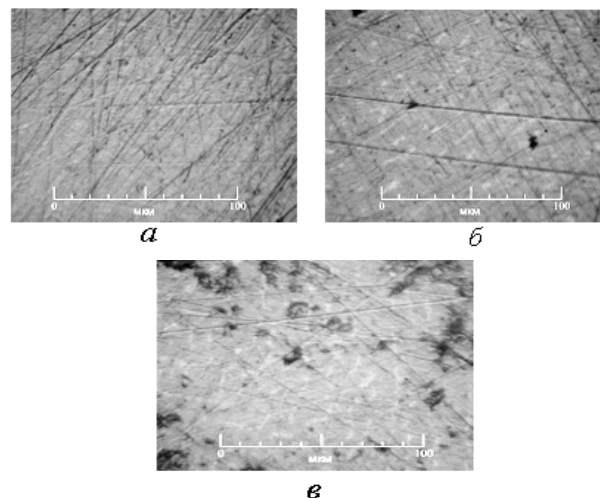


Рис. 5. Мікроструктура зразків системи $TlSbP_2Se_6-Sb_2Se_3$.

Результати РФА добре узгоджуються з даними мікроструктурного аналізу. На рис. 5 представлено мікроструктуру зразків складів 5 % мол. Sb_2Se_3-95 % мол. $TlSbP_2Se_6$ (а), 10 % мол. Sb_2Se_3-90 % мол. $TlSbP_2Se_6$ (б) та 20 % мол. Sb_2Se_3-80 % мол. $TlSbP_2Se_6$ (в), на яких чітко видно однофазність та двофазність відповідних зразків.

На основі проведених досліджень побудовано діаграму стану системи $Sb_2Se_3-TlSbP_2Se_6$ (рис. 6). Діаграма відноситься до евтектичного

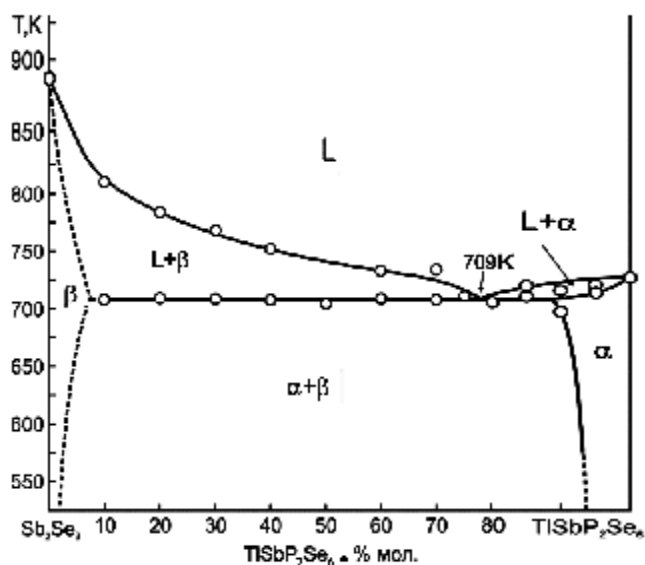


Рис. 6. Фазова діаграма системи Sb_2Se_3 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$: α — фаза на основі Sb_2Se_3 , β — на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, L — розплав.

типу. Гілки первинних кристалізацій вихідних компонентів перетинаються в евтектичній точці із координатами 77 % мол. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, 709 К. Область гомогенності зі сторони $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ складає до 10 % мол. при температурі відпалу.

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі TlSbSe_2 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ синтезовано 9 зразків через 10 % мол. Одержані зразки досліджували методами ДТА та РФА. У системі TlSbSe_2 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, в концентраційному інтервалі 10–80 % мол. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, наявні дві системи рефлексів, що відповідають вихідним сполукам (рис. 7), а зразок із вмістом 90 % мол. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ виявився однофазним.

За узагальненими даними ДТА та РФА побудовано відповідну діаграму стану (рис. 8). Фазова діаграма системи TlSbSe_2 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ — евтектичного типу з областями граничних твердих розчинів на основі вихідних сполук. Ліквідус системи складається з двох частин: кривої первинної кристалізації α -твердих розчинів на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ у концентраційному інтервалі 0–45 % мол. TlSbSe_2 та γ -твердих розчинів на основі низькотемпературної модифікації TlSbSe_2 (55–100 % мол. TlSbSe_2). Гілки первинних кристалізацій перетинаються в

нонваріантній евтектичній точці з координатами 45 % мол. TlSbSe_2 , 680 К ($L \leftrightarrow \alpha + \gamma$). Взаємодія компонентів у системі ускладнюється наявністю поліморфного перетворення TlSbSe_2 , що зумовлює появу ще однієї нонваріантної точки з координатами ≈ 85 % мол. TlSbSe_2 , 651 \pm 5 К (евтектоїдний процес $\gamma \leftrightarrow$

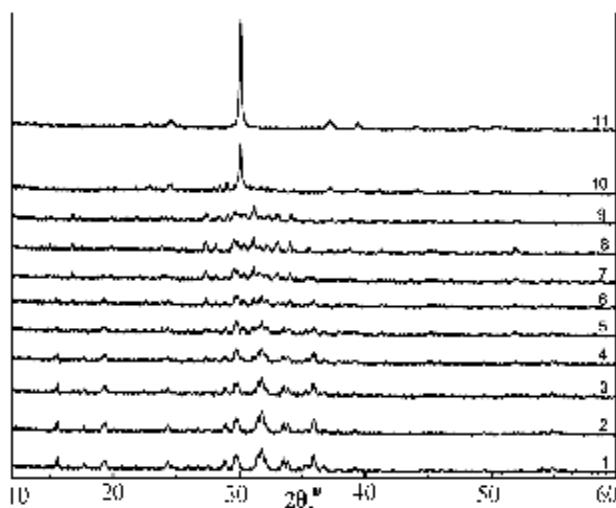


Рис. 7. Дифрактограми вихідних сполук та сплавів системи TlSbSe_2 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$: 1 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$; 11 — TlSbSe_2 ; 2–10 — зразки із вмістом від 90 до 10 % мол. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ через 10 % мол.

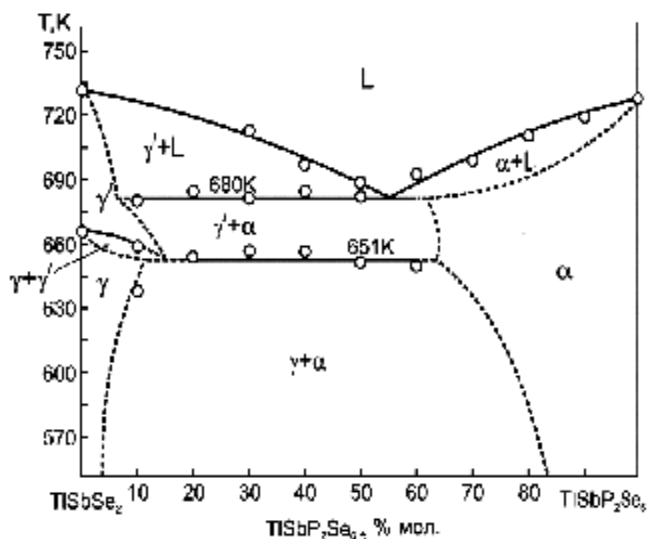


Рис. 8. Фазова діаграма стану системи TlSbSe_2 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$: α — фаза на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, γ , γ' — на основі низькотемпературної та високотемпературної модифікації TlSbSe_2 відповідно, L — розплав.

$\alpha + \gamma$). Збільшення концентрації $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ у сплавах зменшує температуру поліморфного перетворення TlSbSe_2 до 651 ± 5 К.

При ізотермі поліморфного перетворення межі граничних твердих розчинів зі сторони $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ (α -фаза) становлять до 40 % мол. і звужуються приблизно до 18 % мол. при температурі відпалу (583 ± 5 К), а зі сторони TlSbSe_2 (α -фаза) — близько 12 % мол. та кілька молярних відсотків відповідно.

ВИСНОВКИ. Підтверджено, що в системі Tl-Sb-P-Se на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та термічно стабільних сполук системи $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ квазіподвійними є лише дві: $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ і $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$. Досліджено характер фізико-хімічної взаємодії в них. Для обох характерним є евтектична взаємодія. Координати нонваріантних точок наступні: 77 % мол. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, 709 К (система $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$) та 45 % мол. TlSbSe_2 , 680 К (система $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$). Значимі граничні тверді розчини формуються на основі тетрарної сполуки. Протяжність їх при температурі відпалу (573 К) становить до 10 % мол. у системі $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ та близько 18 % мол. — у системі $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$. Зі сторони Sb_2Se_3 та TlSbSe_2 межі розчинності не перевищують декількох мольних відсотків. Встановлена квазіподвійність перерізів $\text{Tl}_2\text{Se-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ системи Tl-Sb-P-Se .

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ И СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$

В.И.Сабов^{1,2*}, М.В.Поторий¹, И.В.Китык³, М.И.Филеп², М.Ю.Сабов¹

¹ Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, Ужгород, 88000, Украина

² Ужгородский национальный университет, НИИ физики и химии твердого тела, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Украина

³ Ченстоховский технологический университет, ул. Армии Крайовой, 17, Ченстохова, PL-42201, Польша

* e-mail: vitasabov@gmail.com

Исследован характер взаимодействия в квазибинарных системах с участием $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ и ста-

бильных соединений разреза $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ четверной системы Tl-Sb-P-Se . Выявлено, что разрезы $\text{Tl}_2\text{Se-TlSbP}_2\text{Se}_6$ и $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ не являются квазибинарными, ими оказались пересекающие их разрезы $\text{Tl}_2\text{Se-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. Методами ДТА, РФА и МСА исследованы фазовые равновесия в квазибинарных системах $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$. Установлено, что обе относятся к системам эвтектического типа с ограниченной растворимостью. Предел растворимости при температуре отжига (573 К) со стороны четверного соединения в системе $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ составляет до 10 % мол., в системе $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ — около 18 % мол., а со стороны Sb_2Se_3 и TlSbSe_2 не превышает нескольких мольных процентов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: фазовая диаграмма, квазибинарная система, эвтектическое взаимодействие, граничные твердые растворы.

INTERACTION IN QUASIBINARY SYSTEMS BASED ON $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ AND COMPOUNDS OF THE $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ SYSTEM

V.I.Sabov^{1,2*}, M.B.Potorij¹, I.V.Kityk³, M.J.Filep², M.Yu.Sabov¹

¹ Uzhhorod National University, 46 Pidhirna Str., Uzhhorod, 88000, Ukraine

² Research Institute of Solid State Chemistry and Physics, Uzhhorod National University, 54 Voloshin Str., Uzhhorod, 88000, Ukraine

³ Czestochowa University Technology, 17 Armii Krajowej Str., Czestochowa, PL-42201, Poland
* e-mail: vitasabov@gmail.com

Complex chalcogenides display semiconductor properties. In particular, heavy metal compounds that are formed in the $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ system are good thermoelectric materials. At the same time $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ compound belongs to the family of hexaseleeno-hypodiphosphates, which representatives have a number of interesting properties (optoelectric, nonlinear, etc.) in the near infrared range. The combination of these properties in one material causes some scientific and practical interest, therefore our research was aimed to study the nature of the interaction between $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ and the thermally stable phases of the $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ system in order to find new promising candidate for applications in electronic devices.

The alloys were prepared from corresponding binary, ternary compounds and quaternary $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$

by a direct one-temperature method in evacuated quartz ampoules at temperatures above the melting point of the initial and final products. The initial compounds were synthesized by the reaction of their high purity component elements in stoichiometric proportion.

According to the results of the research, it was found that cross-sections based on $TlSbP_2Se_6$ and the thermally stable compounds of the $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ section are quasibinary: $Sb_2Se_3-TlSbP_2Se_6$ and $TlSbSe_2-TlSbP_2Se_6$. $Tl_9SbSe_6-TlSbP_2Se_6$ and $Tl_2Se-TlSbP_2Se_6$ systems are not quasibinary, instead quasibinary sections $Tl_2Se-Tl_4P_2Se_6$ and $Tl_9SbSe_6-Tl_4P_2Se_6$ which crossing their.

The phase equilibrium in $Sb_2Se_3-TlSbP_2Se_6$ and $TlSbSe_2-TlSbP_2Se_6$ systems were studied by common differential thermal analysis (DTA), X-ray powder diffraction (XRD) and microstructure analysis. The eutectic interactions are observed in both systems. The invariant points coordinates are: 77 % mol. $TlSbP_2Se_6$, 709 K (system $Sb_2Se_3-TlSbP_2Se_6$) and 45 % mol. $TlSbSe_2$, 680 K (system $TlSbSe_2-TlSbP_2Se_6$). Significant boundary solid solutions are formed on the basis of the quaternary compound. Their region extends up to 10 % mol. in the system $Sb_2Se_3-TlSbP_2Se_6$ and to about 18 % mol. in the system $TlSbSe_2-TlSbP_2Se_6$ at annealing temperature (573 K). Near the Sb_2Se_3 and $TlSbSe_2$, the solubility limits do not exceed several % mol.

K e y w o r d s: phase diagram, quasibinary system, eutectic interaction, boundary solid solution.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лазарев В.Г., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах $A^IVB^VC^VI$. -М.: Наука, 1982.
2. Bastow T.J., Whitfield H.J. NQR study of ternary chalcogenides A_3BX_3 , ABX_2 and ABX where $A = Cu, Ag$ or Tl , $B = As$ or Sb , $X = S$ or Se // *J. Solid. State. Chem.* -1981. -**40**, № 2. -P. 203–209.
3. Гущу Д.В., Канцер В.Г., Попович Н.С. Тройные узкозонные полупроводники $A^{III}B-VC^{VI}_2$ и их твердые растворы. -Кишинев: Штиинца, 1986.
4. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // *Успехи химии.* -2008. -**77**, № 1. -С. 3–21.
5. Kanatzidis Mercouri G. Discovery-Synthesis, Design, and Prediction of Chalcogenide Phases // *Inorg. Chem.* -2017. -**56**, № 6. -P. 3158–3173.
6. Chung I., Malliakas C.D., Jang J.I. et al. Helical Polymer $1/\infty[P_2Se_6]^{2-}$: Strong Second Harmonic Generation Response and Phase-Change Properties of its K and Rb Salts // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. -**129**: 14996.

7. Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. $[P_6Se_{12}]^{4-}$: A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers // *Inorg. Chem.* -2006. -**45**. -P. 2785–2787.
8. Сабов В.І., Потопій М.В., Кімук І.В. та ін. Квазібінарні перерізи в системі $Tl-Sb-P-Se$ // *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* -2018. -№ 1(39). -С. 30–33.
9. Gaumann A., Bohac P. Das thermische Zustandsdiagramm Sb_2Se_3/Tl_2Se // *J. Less-Common Metals.* -1973. -**31**, № 2. -P. 314–316.
10. Готько Н.П., Кириленко В.В., Чурбаков В.Ф., Щелоков Р.Н. Система $Tl-Sb-Se$ // *Неорган. материалы.* -1986. -**22**, № 9. -С. 1438–1447.
11. Mucha I. Reinvestigation of phase equilibria in the thallium (I) selenide-antimony (III) selenide system // *Thermochim. Acta.* -2013. -**563**. -P. 6–11.
12. Brockner W., Ohse L., Patzmann U. et al. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $Tl_4P_2Se_6$ // *Zeitschrift fuer Naturforschung* -1985. -**40a**. -P. 1248–1252.
13. Ruck M. Darstellung und Kristallstruktur der Hexaselenodiphosphate (IV) von Antimon und Bismut // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -1995. -**621**. -P. 1344–1350.

REFERENCES

1. Lazarev V.G., Berul S.I., Salov A.V. *Ternary semiconducting compounds in the systems $A^IVB^VC^VI$* . (Moscow: Nauka, 1982). [in Russian].
2. Bastow T.J., Whitfield H.J. NQR study of ternary chalcogenides A_3BX_3 , ABX_2 and ABX where $A = Cu, Ag$ or Tl , $B = As$ or Sb , $X = S$ or Se . *J. Solid. State. Chem.* 1981. **40** (2): 203.
3. Gicu D.V., Kancer V.G., Popovych N.S. *Ternary narrow-gap semiconductors $A^{III}B^VC^{VI}_2$ and solid solutions*. (Kishinev: Shtiinca, 1986). [in Russian].
4. Shevelkov A.V. Chemical aspects of the creation of thermoelectric materials. *Russ.Chem. Rev.* 2008. **77**(1): 3.
5. Kanatzidis Mercouri G. Discovery-Synthesis, Design, and Prediction of Chalcogenide Phases. *Inorg. Chem.* 2017. **56** (6): 3158.
6. Chung I., Malliakas C.D., Jang J.I., Canlas C.G., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. Helical Polymer $1/\infty[P_2Se_6]^{2-}$: Strong Second Harmonic Generation Response and Phase-Change Properties of its K and Rb Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. **129**: 14996.

7. Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. $[P_6Se_{12}]^{4-}$: A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers. *Inorg. Chem.* 2006. **45**: 2785.
8. Sabov V.I., Potorij M.V., Kityk I.V., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu. Quasibinary Sections in the Tl—Sb—P—Se System. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series "Chemistry"*. 2018. **1**(39): 30.
9. Gaumann A., Bohac P. Das thermische Zustandsdiagramm Sb_2Se_3/Tl_2Se . *J. Less-Common Metals*. 1973. **31**(2): 314.
10. Gotyko N.P., Kirilenko V.V., Churbakov V.F., Schelokov R.N. Tl—Sb—Se system. *Inorg. materials*. 1986. **22**(9): 1438.
11. Mucha I. Reinvestigation of phase equilibria in the thallium(I) selenide-antimony(III) selenide system. *Thermochim. Acta*. 2013. **563**. 6.
12. Brockner W., Ohse L., Patzmann U., Eisenmann B., Schafer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohydridphosphates $Tl_4P_2Se_6$. *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 1985. **40a**: 1248.
13. Ruck M. Darstellung und Kristallstruktur der Hexaselenodiphosphate (IV) von Antimon und Bismut. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995. **621**: 1344.

Надійшла 22.04.2019