

НАУКОВИЙ ВІСНИК

Ужгородського університету

ISSN 2414-0260

серія

ХІМІЯ

випуск №1 (41)

2019

**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 (41) 2019

Ужгород – 2019

УДК 54
Н 34



**Науковий вісник Ужгородського університету.
Серія «Хімія». 2019, Випуск № 1 (41)**

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); Марійчук Р.Т., PhD (Словаччина); Мілюкін М.В., д.х.н. (Україна); Онисько М.Ю., к.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., член-кореспондент 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 № 261 від 06.03.2015 р.; Постанова Президії ВАК України № 1-05/4 від 14.10.2009 р.). Всі статті підлягають незалежному рецензуванню.

Рекомендовано до друку Вченою радою Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» (Протокол № 6 від 30.05.2019 року) та редакційно-видавничою радою університету (Протокол № 5 від 27.05.2019 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

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», 2019

**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 (41) 2019

Uzhhorod – 2019

Scientific Bulletin of the Uzhhorod University.
Series «Chemistry». 2019, Issue № 1 (41)

Naukovij visnik Užgorods'kogo univrsitetu.
Seriâ Himiâ. 2019, Issue № 1 (41)

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:

Barchij 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; **Mariychuk R.**, PhD, Slovak Republic; **Milyukin M.**, Dr. Sci., Ukraine; **Onysko M.**, PhD, Ukraine; **Onysko P.**, Dr. Sci., Ukraine; **Pekhnyo V.**, Dr. Sci., Corresponding Member 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 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.

Recommended for printing of Academic Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 6 from 30.05.2019) and Editorial and Publishing Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 6 from 27.05.2019).

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

Website edition: 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

ЗМІСТ (CONTENTS)

2019, Випуск № 1 (41)	Issue № 1 (41)	Стор.
Стецьків А.О., Павлюк В.В. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Sm-Li-Co-Si ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400°C <i>Stetskiv A., Pavlyuk V. INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF COMPONENT IN THE Sm-Li-Co-Si SYSTEM</i>		5-10
Барчій І.Є., Федорчук А.О., Павлюк В.В., Товт В.О., П'ясецькі М., Стерчо І.П. КРИСТАЛІЧНА БУДОВА ТА ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У ПРОМІЖНИХ СПОЛУКАХ СИСТЕМИ Tl ₂ Se-In ₂ Se ₃ -P ₂ Se ₄ " <i>Barchiy I.E., Fedorchuk A.A., Pavlyuk V.V., Tovt V.A., Piasecki M., Stercho I.P. CRYSTAL STRUCTURE AND CHEMICAL BOND IN INTERMEDIATE COMPOUNDS OF Tl₂Se-In₂Se₃-P₂Se₄" SYSTEM</i>		11-19
Марчук О.В. СТРУКТУРНИЙ ТИП La ₂ PbSi ₂ S ₈ <i>Marchuk O.V. La₂PbSi₂S₈ STRUCTURE TYPE</i>		20-24
Переш Є.Ю., Сідей В.І., Зубака О.В., Перець М.І. СПОЛУКИ A ₃ B ₂ C ₉ (A – K, Rb, Cs; B – As, Sb, Bi; C – Cl, Br, I): ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ТА ПРОГНОЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ <i>Peresh E.Yu., Sidey V.I., Zubaka O.V., Perets M.I. THE A₃B₂C₉ (A – K, Rb, Cs; B – As, Sb, Bi; C – Cl, Br, I) COMPOUNDS: REGULARITIES AND PREDICTION OF SOME PROPERTIES</i>		25-31
Малаховська Т.О., Глух О.С., Погодін А.І., Філеп М.Й., Сабов М.Ю., Стасюк Ю.М., Барчій І.Є. ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ Tl ₄ PbTe ₃ -Tl ₉ BiTe ₆ -TlBiTe ₂ <i>Malakhovska T.O., Glukh O.S., Pogodin A.I., Filep M.J., Sabov M.Yu., Stasyuk, Yu M., Barchiy I.E. PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE Tl₄PbTe₃-Tl₉BiTe₆-TlBiTe₂</i>		32-37
Сабов В.І., Поторій М.В., Кітик І.В., Філеп М.Й., Погодін А.І., Сабов М.Ю. ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ AgSbP ₂ Se ₆ – AgSbSe ₂ (Sb ₄ (P ₂ Se ₆) ₃) <i>Sabov V.I., Potorij M.V., Kityk I.V., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu. INTERACTION IN THE AgSbP₂Se₆ – AgSbSe₂ (Sb₄(P₂Se₆)₃) SYSTEM</i>		38-42
Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Погодін А.І., Сабов М.Ю. ВСТАНОВЛЕННЯ КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗІВ У ПОТРІЙНІЙ ВЗАЄМНІЙ СИСТЕМІ Tl ₂ Se+SnTe↔Tl ₂ Te+SnSe <i>Filep M.J., Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Sabov M.Yu. DETERMINATION OF THE QUASI BINARY SECTIONS IN THE TERNARY RECIPROCAL SYSTEM Tl₂Se+SnTe↔Tl₂Te+SnSe</i>		43-48
Скрипинець Ю.В., Єгорова А.В., Войтюк О.Д., Антонович В.П. ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДОЛУТЕГРАВІРУ НАТРІЮ В ТАБЛЕТКАХ <i>Scrypnets Yu.V., Yegorova A.V., Voitiuk O.D., Antonovich V.P. LUMINESCENT DETERMINATION OF DOLUTEGRAVIR SODIUM IN TABLETS</i>		49-55
Сухарева О.Ю., Симканич О.І., Сухарев С.М. ВИЗНАЧЕННЯ СУМАРНОГО ВМІСТУ АЛЬДЕГІДІВ У СНІГОВОМУ ПОКРИВІ ЯК ІНДИКАТОРА СТАНУ ПОВІТРЯ МІСТ <i>Sukhareva O.Yu., Symkanich O.I., Sukharev S.M. DETERMINATION OF THE TOTAL ALDEHYDES CONTENT IN THE SNOW COVER AS AN INDICATOR OF URBAN AIR STATUS</i>		56-60
Волянська О.В., Мироняк М.О., Манзюк М.В., Лабяк О.В., Ніколенко М.В. МЕМБРАННИЙ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЕТОНІУ <i>Volnyanska O.V., Mironyak M.O., Manzyuk M.V., Labyak O.V., Nikolenko M.V. MEMBRANE POTENTIOMETRIC SENSOR FOR ETONIUM DETERMINATION</i>		61-67
Калініченко А.О., Арсенєва Л.Ю. МАС-ЧУТЛИВИЙ СЕНСОРНИЙ МАСИВ ТА МЕТОД РЕГРЕСІЇ НА ЛАТЕНТНІ СТРУКТУРИ ДЛЯ ЕКСПРЕС-ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОЇ КІЛЬКОСТІ МІКРООРГАНІЗМІВ КОВБАС <i>Kalinichenko A.A., Arseniyeva L.U. MASS-SENSITIVE SENSOR ARRAY AND PARTIAL LEAST SQUARES REGRESSION FOR RAPID DETERMINATION OF TOTAL MICROORGANISM NUMBER IN SAUSAGES</i>		68-75
Теличка В.С., Фізер О.І., Фізер М.М., Русин І.Ф., Лендел В.Г. ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЛОКАЛІЗАЦІЇ ЗАРЯДУ У ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ КАТІОНАХ НА ПРИКЛАДІ ЦЕТИЛПІРИДИНІУ <i>Telychka V.S., Fizer O.I., Fizer M.M., Rusyn I.F., Lendel V.G. THEORETICAL INVESTIGATION OF CHARGE DELOCALIZATION IN QUATERNARY AMMONIUM CATIONS IN THE CASE OF CETYLPYRIDINIUM</i>		76-80

Григорка Г.В., Фізер М.М., Фізер О.І., Сливка М.В., Фаринюк Ю.І., Лендел В.Г. СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЕ ТА ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ 5-(2-ГІДОКСИФЕНІЛ)-4-МЕТАЛІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТІОНУ	81-85
<i>Hryhorka H.V., Fizer M.M., Fizer O.I., Slivka M.V., Faryniuk Yu.I., Lendel V.G. TAUTOMERIC FORMS OF 5-(2-HYDROXYPHENYL)-4-METHYL-1,2,4-TRIAZOLE-3-THIONE: SPECTRAL AND THEORETICAL STUDIES</i>	
Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ АРИЛТЕЛУРТРИХЛОРИДІВ З 2-S-АЛКЕНІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ ХІНАЗОЛОНУ	86-89
<i>Kut M., Onysko M., Lendel V. INVESTIGATION OF INTERACTION OF 2-S-ALKENYL DERIVATIVE QUINASOLONE ARYLTELLURIUM TRICHLORIDES</i>	
Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ЦИКЛІЗАЦІЯ 6-МЕТАЛІЛТІО-5-ФЕНІЛ-1,5-ДИГІДРО-4Н-ПІРАЗОЛО[3,4-d]ПІРИМІДІН-4-ОНУ <i>n</i> -МЕТОКСИФЕНІЛТЕЛУР-ТРИХЛОРИДОМ	90-93
<i>Kut M., Onysko M., Lendel V. ELECTROPHILE CYCLIZATION OF 6-METHALLYTHIO-5-PHENYL-1,5-DIGIDRO-4H-PYRAZOLO[3,4-d]PYRIMIDIN-4-ON BY p-METOXYPHENYLTELLURIUM TRICHLORIDE</i>	
Мільович С.С., Гомонай В.І., Фізер М.М., Сідей В.І. ІОНООБМІННА СОРБЦІЯ ІОНІВ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ НА КЛИНОПТИЛОЛІТІ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТА ҐРУНТІВ. ТЕОРЕТИЧНІ РОЗРАХУНКИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ	94-99
<i>Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Fizer M.M., Sidey V.I. ION-EXCHANGE SORPTION OF SOME METAL IONS ON CLINOPOTHYLOLITE FROM WATER SOLUTIONS AND SOILS. THEORETICAL CALCULATIONS AND EXPERIMENTAL STUDIES</i>	
Вашкеба Н.Б., Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гомонай В.І. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПІРОФОСФАТУ КАЛЬЦІЮ Ca ₂ P ₂ O ₇ : ПОРІВНЯННЯ РІЗНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ОДЕРЖАННЯ НОВИХ ДАНИХ	100-105
<i>Vashkeba N.B., Kozma A.A., Golub N.P., Golub E.O., Gomonaj V.I. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CALCIUM PYROPHOSPHATE Ca₂P₂O₇: COMPARISON OF DIFFERENT RESULTS AND OBTAINING OF NEW DATA</i>	
Чундак С.Ю., Роман Л.Ю., Горбей В.І. МОНІТОРИНГ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ ВОДИ РІЧКИ ЛЮТА	106-111
<i>Roman L.Yu., Chundak S.Yu., Gorbey V.I. ENVIRONMENTAL MONITORING OF THE LUTA RIVER WATER STATE</i>	
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	112-115
ЗМІСТ	116-117

УДК 546.683+546.812+546.221+546.23

Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с.; Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; Погодін А.І., к.х.н., с.н.с.;
Сабов М.Ю., к.х.н., доц.

ВСТАНОВЛЕННЯ КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗІВ У ПОТРІЙНІЙ ВЗАЄМНІЙ СИСТЕМІ $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000, e-mail: mfilep23@gmail.com

Бінарний телурид $SnTe$ відноситься до класичних легуючих домішок для термоелектричних матеріалів [1], а селенід $SnSe$ – характеризується одним із найвищих показників термоелектричної добротності [2]. Тернарні сполуки типу Tl_4SnX_3 ($X - Se, Te$) володіють низькою фононною теплопровідністю та високими значеннями термоелектричної добротності ZT [3, 4]. Це обумовлює можливість їх використання у якості термоелектричних елементів. Для розширення області використання перспективних матеріалів проводяться чисельні дослідження фізико-хімічної взаємодії систем за участю фаз SnX та Tl_4SnX_3 ($X - Se, Te$) [5-7].

Метою даної роботи є встановлення квазібінарних перерізів потрійної взаємної системи $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$.

Тернарні фази Tl_4SnSe_3 та Tl_4SnTe_3 , формуються на перерізах $Tl_2Se-SnSe$ [4] та $Tl_2Te-SnTe$ [8, 9], які у свою чергу, одночасно реалізуються у четвертій системі $Tl-Sn-Se-Te$ [10]. Взаємодія сполук Tl_4SnSe_3 та Tl_4SnTe_3 здійснюється у межах потрійної взаємної системи $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$, що обмежується перерізами Tl_2Se-Tl_2Te , $SnSe-SnTe$, $Tl_2Se-SnSe$ та $Tl_2Te-SnTe$ (рис. 1).

Фізико-хімічні параметри сполук, що існують у системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ представлені у табл. 1.

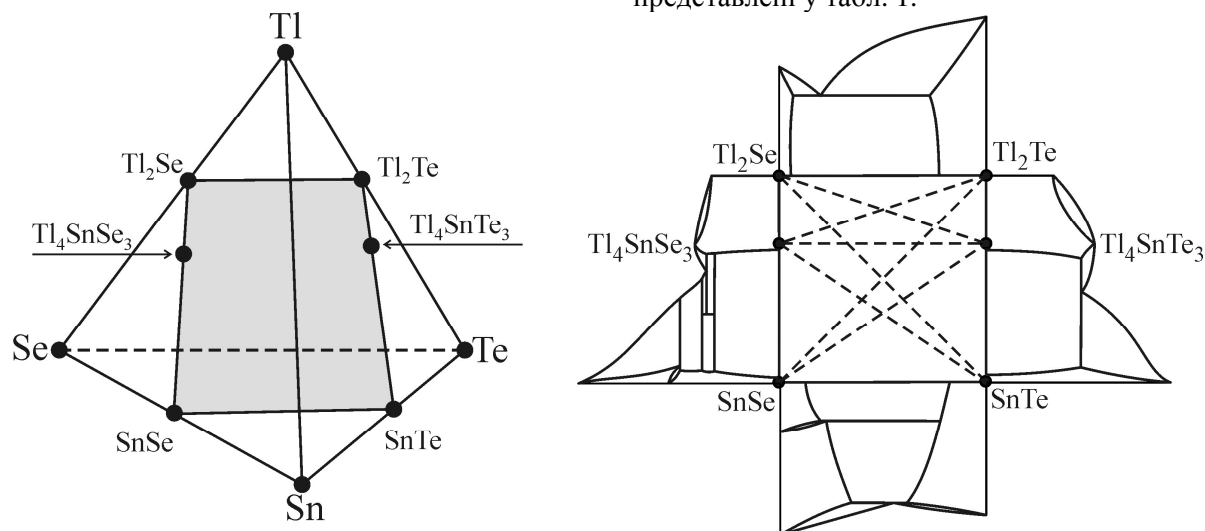


Рис. 1. Реалізація системи $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ в межах четверної системи $Tl-Sn-Se-Te$

Системи Tl_2Se-Tl_2Te [11] та $SnSe-SnTe$ [12] відносяться до евтектичного типу без утворення проміжних сполук. Переріз $Tl_2Se-SnSe$ характеризується наявністю двох тернарних сполук: Tl_4SnSe_3 та $Tl_2Sn_2Se_3$. Сполука $Tl_2Sn_2Se_3$ існує у вузькому температурному інтервалі (640-683 К). Фази

Tl_2Se та Tl_4SnSe_3 характеризуються необмеженою взаємною розчинністю у рідкій та твердій фазах [4]. Кристалічна структура $Tl_2Sn_2Se_3$ не відома. Переріз $Tl_2Te-SnTe$ характеризується наявністю однієї тернарної сполуки Tl_4SnTe_3 , з широкою областю гомогенності [8, 9]. У роботі [13] вказується

на евтектичний тип взаємодії на перерізі $Tl_2Se-SnTe$ та утворення фази $Tl_2SnSeTe$ за перитектичною реакцією $L+SnTe \leftrightarrow Tl_2SnSeTe$

при 723 К, кристалічна структура якої невідома.

Таблиця 1. Фізико-хімічні параметри сполук системи $Tl_2Se + SnTe \leftrightarrow Tl_2Te + SnSe$

Сполуки	$T_{пл}$, К	Література	ПГ	Параметри решітки					Література
				a , Å	b , Å	c , Å	β , °	Z	
Tl_2Se	663	14	P4/ncc	8.52	–	12.68	–	10	15
Tl_2Te	716	14	C2/c	15.662	8.987	31.196	100.761	44	16
нТМ-SnSe	807*	17	Pbnm	4.445	11.501	4.153	–	4	17
вТМ-SnSe	1147	17	Cmcm	4.310	11.705	4.318	–	4	17
SnTe	1082	17	Fm3m	6.326	–	–	–	4	17
Tl_4SnSe_3	706	4	P4/ncc	8.522	–	12.722	–	4	18
Tl_4SnTe_3	817	8, 9	I4/mcm	8.819	–	13.013	–	4	19

Примітка: * – температура фазового переходу.

Експериментальна частина

Бінарні селеніди та телуриди Tl_2Se , Tl_2Te , SnSe, SnTe одержували сплавленням простих речовин (чистота не менше 99.99 мас.%). Синтез тернарних фаз Tl_4SnSe_3 та Tl_4SnTe_3 проводили сплавленням попередньо одержаних бінарних селенідів та телуридів у молярному співвідношенні $Tl_2X : SnX = 2:1$, а сплаву складу $Tl_2SnSeTe$ у молярному співвідношенні $Tl_2X : SnX' = 1:1$

Всі синтези проводили у вакуумованих до 10^{-3} Па кварцових ампулах прямим одно-температурним методом. Максимальна температура синтезу бінарних, тернарних та тетрарних сполук була на 50 К вищою їх температур плавлення, а для сплавів всередині системи $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ – 950 К. Витримка зразків при цих температурах становила 24 год. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 473 К протягом 72 год для бінарних фаз та 168 год у випадку тернарних халькогенідів та сплавів. Всі сплави загартовувались на повітрі.

Ідентифікацію вихідних бінарних і тернарної фаз та дослідження сплавів на їх основі проводили методами диференційного термічного (ДТА, швидкість нагріву $8 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$ хромель-алюмелева термопара, з точність реєстрації температури $\pm 5 \text{ K}$), рентгенівського фазового (РФА, ДРОН-4.07, CuK_{α} -випромінювання, Ni-фільтр, крок $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, експозиція 0.5 с) та мікроструктурного (МСА, металографічний мікроскоп Ломо Метам Р-1) аналізів.

Результати та їх обговорення

Результати дослідження вихідних бінарних та тернарних сполук методами ДТА та РФА добре узгоджується з літературними даними. Отримані дані вказують на те, що синтезовані фази є індивідуальними сполуками.

За результатами досліджень методами ДТА, РФА та МСА існування тетрарної фази $Tl_2SnSeTe$ не підтверджено. Оскільки визначення квазіподвійних перерізів проводиться нижче температурного інтервалу існування фази $Tl_2Sn_2Se_3$, то вона не враховувалась при подальших дослідженнях. Таким чином, концентраційний чотирикутник системи $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ характеризується наявністю 4 бінарних фаз (у вершинах) та двох тернарних фаз (на сторонах).

Це обумовлює те, що система $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ може ділитися трьома квазіподвійними перерізами на чотири квазіпотрійні системи. Всередині однієї з них реалізується один частково квазіподвійний переріз на основі ендотермічної перитектичної фази $Tl_2Sn_2Se_3$. Усі можливі перерізи перетинаються у 9 точках (рис. 2).

Для визначення квазіподвійних перерізів використовується експериментальний спосіб, який полягає у дослідженні фазового складу сплаву, що знаходиться на перетині можливих квазібінарних перерізів. Тому, при виборі експериментальних точок, варто враховувати можливість ідентифікації методом РФА (подібність дифрактограм, відносні інтенсивності).

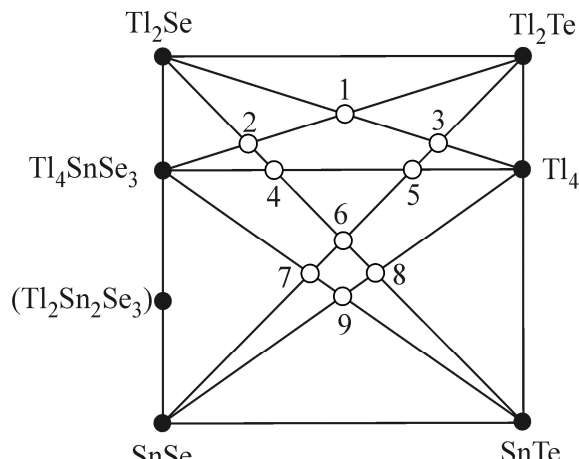


Рис. 2. Можливі квазіподвійні перерізи у системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$.

Також було здійснено прогнозування розташування можливих стабільних перерізів, а відтак і вторинних систем (рис. 3). Можливими є 6 способів розташування перерізів. У випадках 1 та 2 стабільною є одна із діагоналей, з двох сторін якої розташовуються по стабільному перерізу. У випадках 3–6 у системі відсутня стабільна діагональ. Стабільний переріз $Tl_4SnSe_3-Tl_4SnTe_3$ поділяє досліджувану систему на дві вторинні, в межах яких уже реалізується по одному діагональному перерізу.

Узагальнюючи сказане, для визначення квазібінарних перерізів у системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$, необхідно здійснити синтез та експериментальне дослідження точок 1, 4, 5 та 9.

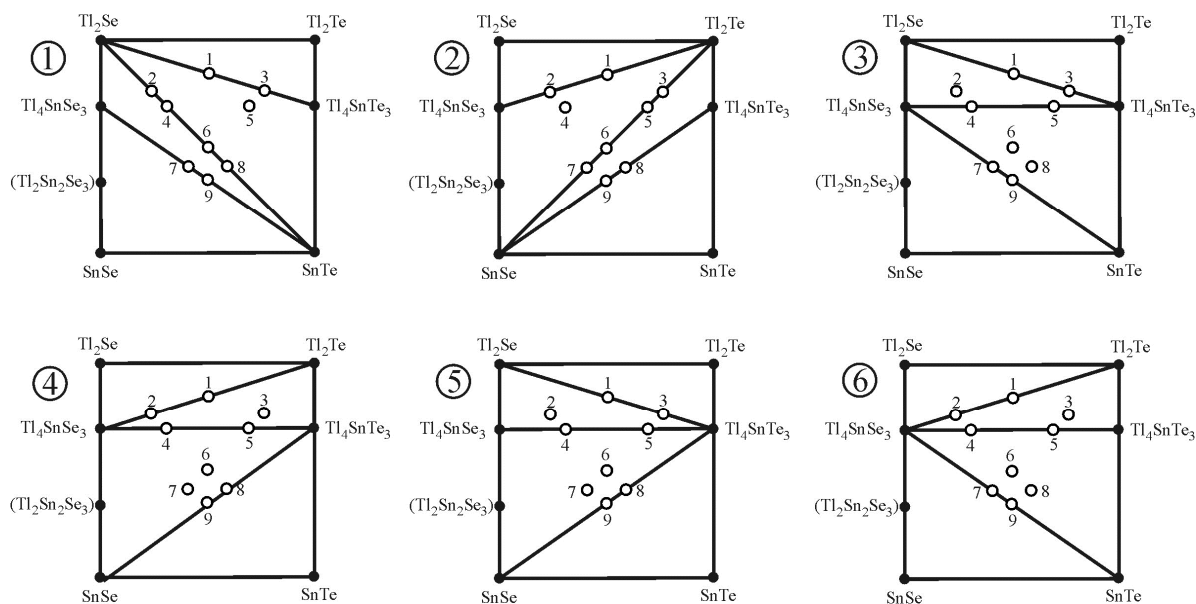


Рис. 3. Варіанти реалізації квазіподвійних перерізів у системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$.

На дифрактограмі зразка, який відповідає складу точки 9, знайдено дві системи рефлексів які відповідають ромбічній (SnSe) та тетрагональній (Tl_4SnTe_3) фазі (рис. 4). Це вказує на квазібінарність перерізу $SnSe -Tl_4SnTe_3$, та унеможливує реалізацію варіантів 1, 3 та 6 (рис. 3).

Дифрактограми зразків 4 та 5 характеризуються наявністю системи рефлексів, що відповідають фазам Tl_4SnSe_3 (зразок 4) та Tl_4SnTe_3 (зразок 5). Наявність інших систем рефлексів не зафіксовано (рис.4). Це скорочує кількість варіантів до двох, а саме: 5 та 6 (рис. 3).

На дифрактограмі зразка, який відповідає складу точки 1, знайдено одну тетрагональну систему рефлексів, що відповідає фазі Tl_4SnTe_3 (рис. 4). Отже єдиним можливим варіантом реалізації стабільних перерізів є спосіб 5 (рис. 3).

В результаті проведеного дослідження встановлено існування трьох квазіподвійних перерізів у потрійній взаємній системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$. Всі вони формуються на основі Tl_4SnTe_3 .

Квазіподвійний переріз $Tl_4SnSe_3-Tl_4SnTe_3$ поділяє загальну систему на дві вторинні: $Tl_2Se+Tl_4SnTe_3 \leftrightarrow Tl_2Te+Tl_4SnSe_3$ та $Tl_4SnSe_3+SnTe \leftrightarrow Tl_4SnTe_3+SnSe$ всередині

яких реалізується стабільні перерізи $Tl_2Se-Tl_4SnTe_3$ та $SnSe-Tl_4SnTe_3$ відповідно.

Існування тетравної фази $Tl_2SnSeTe$ не підтверджено.

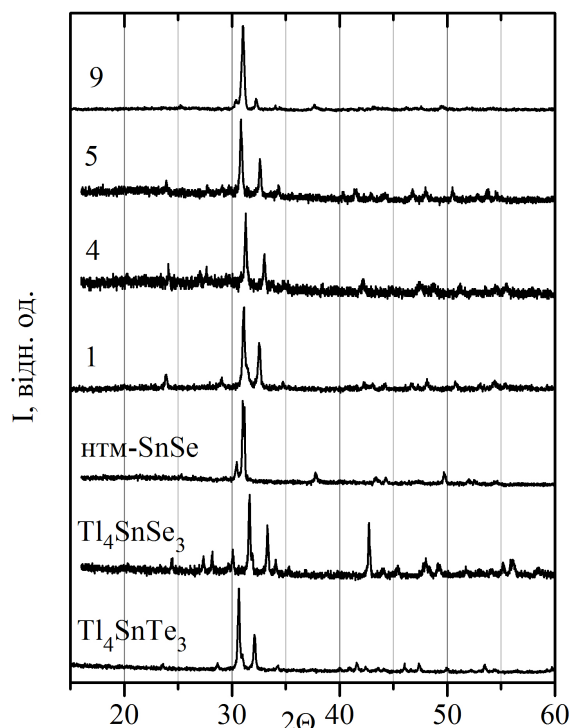


Рис. 4. Експериментальні дифрактограми індивідуальних фаз Tl_4SnTe_3 , Tl_4SnSe_3 , нтм-SnSe та точок 1, 4, 5 та 9.

Висновки

Методами ДТА, РФА та МСА проведено визначення квазібінарних перерізів у потрійній взаємній системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$. Встановлено, що у потрійній взаємній системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$, реалізуються три квазіподвійні перерізи: $Tl_2Se-Tl_4SnTe_3$, $SnSe-Tl_4SnTe_3$ та $Tl_4SnSe_3-Tl_4SnTe_3$.

Список використаних джерел

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические свойства. К.: Наукова думка, 1979. С. 768.
2. Zhao L.D., Shih-Han Lo, Yongsheng Zhang, Hui Sun, Gangjian Tan, Stirad Uher, Wolverton C., Vinayak P. Dravid, Kanatzidis M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*. 508, 373–377.

3. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of $Tl-X-Te$ ($X=Pb, Sn, Ge$) systems. *J. Appl. Phys.* 2006, 886, 063705 1–4.
4. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги в системі $Tl_2Se-SnSe$, одержання та властивості монокристалів сполуки Tl_4SnSe_3 . *Укр. хім. журн.* 2009, 75(2), 89–91.
5. Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Plucinski K.J., Solomon A.M. Interactions in the ternary reciprocal system $Tl_2S+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnS$. *Chem. Met. Alloys*. 2013, 6, 125–129.
6. Babanly M.B., Zlomanov V.P., Guseinov F.N., Dashdyeva G.B. Phase equilibria in the $Tl_2Te-SnTe-Bi_2Te_3$ system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011, 56(12), 1981–1987.
7. Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E. Physico-chemical interaction in the $Tl_2Se-SnSe-PbSe$ quasiternary system. *Chem. Met. Alloys*. 2012, 5, 118–122.
8. Gawel W., Zaleska E., Maskiewicz E. Phase diagram for the $Tl_2Te-SnTe$ system. *J. Therm. Anal.* 1990, 36, 2323–2327.
9. Малаховська-Росоха Т.О. Характер фізико-хімічної взаємодії у системі $Tl_2Te-SnTe$. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія"*. 2011, 2(26), 16–18.
10. Філеп М.Й., Сабов М.Ю. Особливості фізико-хімічної взаємодії у системах за участю сполук $Tl_4Sn(Pb)Y_3$, ($Y=S, Se, Te$) *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія"*. 2010, 24, 126–129.
11. Філеп М.Й., Сабов М.Ю., Соломон А.М., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Фізико-хімічна взаємодія у системі на основі халькогенідів талію (I). *Укр. хім. журн.* 2014, 80(3), 28–30.
12. Volykhov A.A., Shtanov V.I., Yashina L.V. Phase relations between germanium, tin, and lead chalcogenides in pseudobinary systems containing orthorhombic phases. *Inorg. Mater.* 2008, 44(4), 345–356.
13. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb. М.: Наука, 1991. С. 368.
14. Vasilyev V.P., Minaev V.S., Batyunya L.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glassformation of thallium chalcogenides. *Chalc. Lett.* 2013, 10(11), 485–507.
15. Стасова М.М., Вайнштейн Б.К. Электронографическое определение структуры Tl_2Se . *Кристаллография*. 1950, 3(2), 141–147.
16. Cerny R., Joubert J.-M., Filinchuk Y., Feutelais Y. Tl_2Te and its relationship with Tl_5Te_3 . *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2002, C58, i63–i65.

17. Bletska D.I. Phase equilibrium in binary systems $A^{IV}B^{VI}$ Part. III Systems Sn-Chalcogenides. *J. Ovonic Research*. 2005, 1(5), 61–69.

18. Bradtmoeller S., Kremerr K., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_4SnSe_3 mit

einer Anmerkung zu $TlSe$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994, 620(6), 1073–1080.

19. Bradtmoeller S., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_4SnTe_3 und Tl_4PbTe_3 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619(7), 1155–1160.

Стаття надійшла до редакції: 09.04.2019.

DETERMINATION OF THE QUASI BINARY SECTIONS IN THE TERNARY RECIPROCAL SYSTEM $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$

Filep M.J., Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Sabov M.Yu.

*Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Pidhirna str. 46;
e-mail: mfilep23@gmail.com*

The compounds of Tl_4SnX_3 ($X - Se, Te$) formula show low thermal conductivity and relatively high thermoelectric figure of merit ZT . Therefore compounds Tl_4SnX_3 can be used as perspective materials for thermoelectric devices. To increase the scope of use an investigation of the physico-chemical interaction in the systems based on the compounds Tl_4SnX_3 is promising.

The Tl_4SnX_3 compounds are formed in the in quaternary $Tl-Sn-Se-Te$ system and could be presented as ternary reciprocal system $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$. The binary phases Tl_2Se , Tl_2Te , $SnSe$ and $SnTe$, which are located in the corners of concentration quadrangle, melts congruently. The compound $SnSe$ have a polymorphic transformation at 807 K. The Tl_2Se-Tl_2Te and $SnSe-SnTe$ quasi binary sections refer to the eutectic type system. The quasi binary section $Tl_2Se-SnSe$ and $Tl_2Te-SnTe$ are characterized by the formation of several congruently melting ternary compounds: Tl_4SnSe_3 (706 K) and Tl_4SnTe_3 (817 K); and incongruently melting compound $Tl_2Sn_2Se_3$ (683 K). The $Tl_2Sn_2Se_3$ compound exists only in narrow temperature range (640–683 K), because of solid-state decomposing and its crystal structure is unknown. The ternary Tl_4SnSe_3 and Tl_4SnTe_3 have a wide homogeneity area. The existences of quaternary compound $Tl_2SnSeTe$ are not confirmed.

Since the determinations of quasi binary sections are carried out below the temperature interval of the existence of the $Tl_2Sn_2Se_3$ phase, it was not taken into account in further investigations. Thus, the concentration quadrangle of the $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ system is characterized by the presence of 4 binary phases (at vertices) and two ternary phases (on the sides). This occurs that the $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ system will be divided by three quasi binary sections on four quasi ternary systems. Inside one of them the partially quasi binary section, based on the incongruently melting phase $Tl_2Sn_2Se_3$, will be realized. All possible sections intersect at 9 points.

For determination of the quasi binary sections the experimental method was, which consists in investigation of the phase compositions of the alloy, which are at the intersection of possible quasi binary sections. The binary compounds were synthesized using high purity (99.99% mas.) elemental components. The ternary compounds and investigated alloys were obtained using the pre-synthesized binary compounds by one temperature method. All synthesized alloys were investigated by DTA, XRD and MSA analysis.

Used the XRD method existence of three quasi binary sections $Tl_4SnSe_3-Tl_4SnTe_3$ $Tl_2Se-Tl_4SnTe_3$ and $SnSe-Tl_4SnTe_3$ were determined.

Keywords: chalcogenides; X-ray diffraction; quasi binary sections; reciprocal system.

References

1. Anatyshuk L.I. Termoelementy i termoelektricheskie svoystva. K.: *Naukova dumka*, 1979. S. 768 (in Russ.).
2. Zhao L.D., Shih-Han Lo, Yongsheng Zhang, Hui Sun, Gangjian Tan, Ctirad Uher, Wolverton C., Vinayak P. Dravid, Kanatzidis M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*. 508, 373–377.
3. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of Tl-X-Te (X=Pb, Sn, Ge) systems. *J. Appl. Phys.* 2006, 886, 063705 1–4.
4. Malahovska T.O., Sabov M.yu., Barchij I.E., Peresh E.Yu. Phase equilibria in the Tl₂Se-SnSe system, growth and properties of Tl₄SnSe₃ single crystals. *Ukr. khim. zhurn.* 2009, 75(2), 89–91 (in Ukr.).
5. Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Plucinski K.J., Solomon A.M. Interactions in the ternary reciprocal system Tl₂S+SnTe \leftrightarrow Tl₂Te+SnS. *Chem. Met. Alloys*. 2013, 6, 125–129.
6. Babanly M.B., Zlomanov V.P., Guseinov F.N., Dashdyeva G.B. Phase equilibria in the Tl₂Te–SnTe–Bi₂Te₃ system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011, 56(12), 1981–1987.
7. Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E. Physico-chemical interaction in the Tl₂Se–SnSe–PbSe quasiternary system. *Chem. Met. Alloys*. 2012, 5, 118–122.
8. Gawel W., Zaleska E., Maskiewicz E. Phase diagram for the Tl₂Te–SnTe system. *J. Therm. Anal.* 1990, 36, 2323–2327.
9. Malakhovska-Rosokha T.A. Physico-chemical interaction in the Tl₂Te–SnTe system. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2011, 2(26), 16–18 (in Ukr.).
10. Filep M. J., Sabov M.Yu. Peculiarities of the physico-chemical interaction in systems based on the compounds Tl₄Sn(Pb)Y₃, (Y=S,Se,Te). *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2010, 24, 126–129 (in Ukr.).
11. Filep M.J., Sabov M.Yu., Solomon A.M., Barchiy I.E., Peresh E.Yu. Physical-chemical interaction in the system based on chalcogenides of thallium (I). *Ukr. khim. zhurn.* 2014, 80(3), 28–30 (in Ukr.).
12. Volykhov A.A., Shtanov V.I., Yashina L.V. Phase relations between germanium, tin, and lead chalcogenides in pseudobinary systems containing orthorhombic phases. *Inorg. Mater.* 2008, 44(4), 345–356.
13. Shelimova L.E., Tomashik V.N., Grytsiv V.I. Diagrammy sostoyaniya v poluprovodnikovom materialovedenii: sistemy na osnove khalkogenidov Si, Ge, Sn, Pb. Moskva: *Nauka*, 1991. S. 368 (in Russ.).
14. Vasilyev V.P., Minaev V.S., Batyunya L.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glassformation of thallium chalcogenides. *Chalc. Lett.* 2013, 10(11), 485–507.
15. Ctasova M.M., Vaynshteyn B.K. Elektronо-graficheskoye opredeleniye struktury Tl₂Se. *Kristallografiya*. 1950, 3(2), 141–147 (in Russ.).
16. Cerny R., Joubert J.-M., Filinchuk Y., Feutelais Y. Tl₂Te and its relationship with Tl₅Te₃ *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2002, C58, i63–i65.
17. Bletskan D.I. Phase equilibrium in binary systems A^{IV}B^{VI} Part. III Systems Sn-Chalcogenides. *J. Ovonic Research*. 2005, 1(5), 61–69.
18. Bradtmoeller S., Kremerr K., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von Tl₄SnSe₃ mit einer Anmerkung zu TlSe. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994, 620(6), 1073–1080.
19. Bradtmoeller S., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von Tl₄SnTe₃ und Tl₄PbTe₃. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619(7), 1155–1160.