

Волинський національний університет  
імені Лесі Українки

# **ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ ТА СТАЛОГО РОЗВИТКУ**

Випуск 2



Видавничий дім  
«Гельветика»  
2021

## РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

**Гулай Любомир Дмитрович** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки (головний редактор);

**Бедункова Ольга Олександрівна** – доктор біологічних наук (03.00.16 – Екологія), доцент, професор кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства Національного університету водного господарства та природокористування;

**Клименко Олександр Миколайович** – доктор сільськогосподарських наук (03.00.16 – Екологія), професор, професор кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства Національного університету водного господарства та природокористування;

**Когут Юрій Миколайович** – кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Марушко Лариса Петрівна** – кандидат хімічних наук, доцент, декан факультету хімії, екології та фармації Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Марчук Олег Васильович** – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Олексеюк Іван Дмитрович** – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Піскач Людмила Василівна** – кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Романюк Ярослав Євгенійович** – PhD, керівник наукової групи Швейцарської федеральної лабораторії матеріалознавства і технологій (EMPA) (Швейцарія);

**Салієва Леся Миколаївна** – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри органічної хімії та фармації Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Сливка Наталія Юріївна** – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри органічної хімії та фармації Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Смітюх Олександр Вікторович** – кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Сонько Сергій Петрович** – доктор географічних наук (08.00.06 – Економіка природокористування та охорони навколишнього середовища), професор, завідувач кафедри екології та безпеки життєдіяльності Уманського національного університету садівництва.

Журнал ухвалено до друку Вченою радою  
Волинського національного університету імені Лесі Українки  
**28 квітня 2021 р., протокол № 5**

Науковий журнал «Проблеми хімії та сталого розвитку»  
зареєстровано Міністерством юстиції України  
(Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації  
серія KB № 24806–14746P від 27.04.2021 року)

Офіційний сайт видання: [www.journals.vnu.volyn.ua/index.php/chemistry](http://www.journals.vnu.volyn.ua/index.php/chemistry)

Статті у виданні перевірені на наявність плагіату за допомогою програмного забезпечення  
StrikePlagiarism.com від польської компанії Plagiat.pl.

ISSN 2786-4669 (Print)  
ISSN 2786-4677 (Online)

© Волинський національний університет імені Лесі Українки, 2021

УДК 504. 45: 591. 541

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-1>

**Ольга БЄДУНКОВА**

доктор біологічних наук, доцент, професор кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028

**ORCID:** 0000-0003-4356-4124

**Віктор ТРОЦЮК**

кандидат сільськогосподарських наук, доцент кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028

**Юлія ЦІПАН**

аспірант кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028

Бібліографічний опис статті: Бедункова, О., Троцюк, В., Ціпан, Ю. (2021) Акумуляція важких металів у донних відкладах. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 3–8, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-1>

## АКУМУЛЯЦІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ДОННИХ ВІДКЛАДАХ

Донні відклади виступають в якості “депо” сумарної кількості важких металів водних екосистем також і малих річок, які на відміну від непротічних водойм характеризуються динамічністю та активною взаємодією системи “вода – донні відкладення”.

У статті наведено результати визначення вмісту важких металів у донних відкладах типової для Поліської зони України малої річки. Найпомітніше зростання концентрацій важких металів спостерігається у тих ділянках, де донні відклади, багаті на органічні речовини, а сама водойма зазнає зовнішнього антропогенного впливу. Доведено необхідність проведення оцінки стану водних екосистем за якісними характеристиками донних відкладів. На момент дослідження, донні відклади характеризувались найбільшим вмістом цинку, а у воді переважали концентрації марганцю. У відповідності з теорією молекулярної дифузії, найбільшою здатністю до обміну володіють з’єднання з найменшою молекулярною масою. Побудова кореляційних залежностей вмісту важких металів у донних відкладах і воді дослідної річки, дозволила встановити величини апроксимації: які у створі № 1 становили величину 0,55; у створі №2 величину 0,74; у створі № 3 величину 0,40. Це дозволяє стверджувати, що найбільшим депонуванням важких металів характеризуються донні відклади, які багаті на вміст органічних речовин та зазнають активного алохтонного впливу. За числовим вираженням, елементи у порядку зменшення концентрацій у донних відкладах, розташувались в ряд:  $Zn > Mn > Cu > As > Pb > Cd > Co$ ; у воді річки:  $Mn > Zn > Cu > As > Pb > Cd > Co$ . Отже, на характер накопичення впливають і особливості комплексоутворення в процесах обміну з’єднання важких металів між донними відкладами і водою та ряд алохтонних чинників. Зважаючи на здатність водних екосистем до вторинного забруднення (самозабруднення) різноманітними речовинами, в тому числі з’єднаннями металів, за рахунок донних відкладів, виникає необхідність оцінки стану водних екосистем по якісним характеристикам донних відкладів.

**Ключові слова:** донні відклади, важкі метали, акумуляція.

**Olha BIEDUNKOVA**

Doctor of Biology, Associate Professor, Professor at the Department of Ecology, Environmental Technology and Forestry, National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028

**ORCID:** 0000-0003-4356-4124

**Viktor TROTSIUK**

Candidate of Agricultural Sciences, Senior Lecturer at the Department of Ecology, Environmental Technology and Forestry, National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028

**Yuliia TSIPAN**

Postgraduate at the Department of Ecology, Environmental Technology and Forestry, National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028

To cite this article: Biedunkova, O., Trotsiuk, V. & Tsipan, Y. (2021). Akumulatsiia vazhkykh metaliv u donnykh vidkladakh [Accumulation of heavy metals in bottom sediments]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 3–8, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-1>

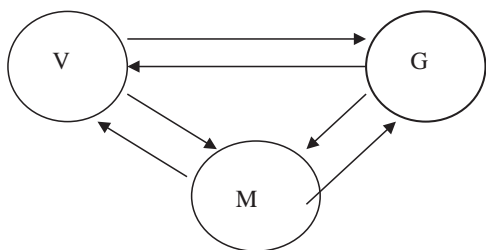
## ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN BOTTOM SEDIMENTS

Bottom sediments serve as an accumulation of the total amount of heavy metals in the aquatic ecosystems of small rivers, which, unlike the non-point bodies of water, are characterized by the dynamism and active interaction of the “water-bottom sediments” system.

The results of the determination of heavy metals in sediments of a small river typical of the Poles zone of Ukraine are given in the article. In the studies, increases in heavy metal concentrations were more pronounced at sites where sediments were rich in organic matter and the water itself was exposed to external anthropogenic effects. The need to assess the state of aquatic ecosystems according to the qualitative characteristics of sediments has been proven. At the time of the study, sediments were the most zinc-containing sediments, while manganese concentrations dominated the water. According to the theory of molecular diffusion, the compounds with the smallest molecular mass have the greatest potential for exchange. The correlation of heavy metals in sediments and in the water of the study river gave approximations of 0.55 at point 1; 0.74 at point 2; 0.40 at point 3. This suggests that the most significant depositions of heavy metals are sediments that are rich in organic matter and subject to active allochthonous effects. By numerical expression, the elements in decreasing order of concentration in sediment were in series: Zn > Mn > Cu > As > Pb > Cd > Co; in river water: Mn > Zn > Cu > As > Pb > Cd > Co. Therefore, Accumulation patterns are also influenced by complexities in the exchange of heavy metal compounds between sediment and water and a number of allochthonous factors. Given the potential of aquatic ecosystems for secondary (self-polluting) pollution by various substances, including metal compounds, from sediments. It concluded that the state of aquatic ecosystems should be assessed according to the qualitative characteristics of sediments.

**Key words:** sediment, heavy metals, accumulation.

Якість води у водних об'єктах є продуктом функціонування їх екосистем. В основі функціонування водних екосистем та формування якості води лежить кругообіг органічних і неорганічних речовин, який включає абіотичні та біотичні ланки [1]. Основні ланки водних екосистем, які безпосередньо взаємодіють між собою та обумовлюють екологічні характеристики один одного, можна виділити в три великі групи: вода (V), донні відклади (M), гідробіоти (G) (рис. 1).



**Рис. 1. Взаємозв'язок ланок водних екосистем**

На перший погляд проста та зрозуміла схема, містить у своїй суті нескінчений ряд автохтонних (внутрішньоводоймних) та алохтонних (зовнішніх) чинників. Так, вплив автохтонних і алохтонних процесів на якість води,

на сучасному етапі розвитку науки, вивчено та систематизовано достатньо вичерпно. Те саме, можна стверджувати щодо реакції гідробіотів на вплив зазначених чинників. Проте, дані про обсяги донних відкладень водойм, в тому числі і малих річок, та їх якісні характеристики є обмеженими. Відсутність ґрунтовних досліджень в цьому напрямку, унеможливорює розробку і створення методики комплексного обстеження та оцінки водних екосистем.

Відомо, що концентрації забруднюючих речовин у донних відкладеннях є більш важливими показниками стану водойм, ніж характеристики водного середовища, оскільки вони відображують багаторічні процеси накопичення та трансформації речовин у водоймах [2].

Так, первинні процеси забруднення водних екосистем, обумовлені безпосереднім антропогенним впливом, ведуть до осадження достатньої кількості забруднюючих речовин на дно [3]. Донні відкладення згодом підлягають деструкції в процесі гниття, бродіння та окислення. В результаті утворюються вторинні забруднення, що мають також і токсичні властивості [4].

В останні роки до найбільш небезпечних забруднювачів оточуючого середовища відносять

іони важких металів, стійкість яких у процесах розкладу призводить до постійного накопичення їх у водних екосистемах [1]. За даними [5, 6] вміст Cu у воді річки Дністер відповідає значенням 2,0 – 2,3 мкг/дм<sup>3</sup>, а у донних відкладах на глибині до 5 см 12,2 мг на 1 кг сухої маси; вміст Zn у воді Київського водосховища знаходиться в межах 7,5 – 72,8 мкг/дм<sup>3</sup>, коли у донних відкладеннях цієї ж водойми вміст Zn коливається в межах 43,6 – 105,8 мг на 1 кг сухої маси.

Зберігаючись протягом тривалого часу, важкі метали мігрують по ланках трофічного ланцюга і згодом акумулюються у його верхівках – риби, водних ссавцях та ін. [2, 7]. Високі концентрації важких металів у воді та донних відкладах (особливо розчинних та легкорухомих форм) порушують природний кругообіг їх у водоймі та впливають на нормальне функціонування всієї водної екосистеми [7, 8].

Метою даної роботи було дослідити процеси депонування важких металів у донних відкладах малої річки, надходження яких до води обумовлене, передусім, антропогенними чинниками.

В роботі використовувались дані відбору донних відкладень малої річки III класу якості води (по створах спостережень).

Проби мулу відбирались за стандартною гідробіологічною методикою [9] дночерпачем Петерсена (площа захвату 1/40 м<sup>2</sup>) у трикратній повторюваності в кожній точці. Паралельно відбирались усереднені проби води (з поверхневого та глибинних шарів) [10].

Визначення вмісту важких металів проводилось методом атомної абсорбції за допомогою приладу СЕМІ-600 (Україна) в лабораторії кафедри екології НУВГП (м. Рівне). Кожна проба піддавалась обробці у 3–5-кратній повторюваності.

Для оцінки процесу депонування іонів важких металів у донних відкладеннях визнача-

лись концентрації найбільш токсичних елементів (Mn, Zn, Cu, Pb, Co, Cd, As).

Кореляційний, однофакторний та пропорційний аналіз виконувався на ЄОМ в рамках програмного пакету “Excel”. В рамках цієї ж програми були побудовані діаграми та графіки, для спрощення візуального сприйняття обробітку експериментальних даних, отриманих з дослідного матеріалу.

Мала річка Замчисько є притокою першого порядку р. Горинь. Природні умови та антропогенні фактори формування якості поверхневих вод обумовлюють її певні гідрохімічні характеристики, які є типовими для більшості малих річок Поліської зони України: поверхневі води відносяться до III класу якості, найбільший вплив на її зміну в гіршу сторону має блок специфічних речовин. Максимальні рівні води (в період повноводдя у середній частині річки – 6,05 м) та об’єм твердого стоку (1,02 тис. м<sup>3</sup>/рік) визначають середні величини осадо накопичення. За класифікацією, що наведено в роботі [1], донні відклади річки Замчисько можуть бути віднесені до вторинних неорганічних ґрунтів. Вони представлені, за створами спостережень наступним чином: створ № 1 – піщаним сірим та сірим мулом, створ № 2 – мулистим піском та створ № 3 - піском. Дані створи, були обрані не лише за даною ознакою, але і по розміщенню за течією дослідної річки. Так, створ № 1 належить до ділянки річки 4,5 км нижче витоку, в межах населеного пункту (селище), створ № 2 – в межах населеного пункту (районний центр), 0,5 км нижче скиду очисних споруд та створ № 3 – 0,3 км вище гирла.

Проведене нами визначення вмісту важких металів у донних відкладах дослідної річки наведено в таблиці 1.

З представлених результатів проведеного аналізу, легко помітити, що найбільший вміст всіх елементів був виявлений у створі

Таблиця 1

Вміст ВМ у донних відкладах р. Замчисько (мг/кг)

№ створу	Cu			Mn			Zn			Cd		
	n	M	±m	n	M	±m	n	M	±m	n	M	±m
1	4	6,22	0,21	3	37,8	1,27	3	34,5	1,41	3	0,10	0,04
2	5	14,0	0,3	4	63,0	2,04	5	70,8	2,35	3	0,25	0,21
3	5	10,1	0,35	3	54,0	2,23	4	59,2	2,07	4	0,13	0,06
середнє		10,1	0,29		51,6	1,85		54,7	1,94		0,15	0,10



Продовження таблиці 1

№ створу	Pb			As			Co		
	n	M	±m	n	M	±m	n	M	±m
1	4	0,17	0,03	3	0,25	0,07	3	0,03	0,004
2	3	0,41	0,15	5	0,68	0,11	3	0,07	0,006
3	4	0,22	0,06	4	0,42	0,05	3	0,05	0,004
середнє		0,26	0,08		0,46	0,08		0,05	0,005

гідрохімічного контролю №2 (Cu 14,0±0,3; Mn 63,0±2,04; Zn 70,8±2,35; Cd 0,25±0,21; Pb 0,41±0,15; As 0,42±0,05 мг/кг), найменший у створі №1 (Cu 6,22±0,21; Mn 37,8±1,27; Zn 34,5±1,41; Cd 0,10±0,004; Pb 0,17±0,03; As 0,25±0,07 мг/кг) та проміжне місце належало створу №3 (Cu 10,1±0,35; Mn 54,0±2,23; Zn 59,2±2,07; Cd 0,13±0,006; Pb 0,22±0,006; As 0,42±0,05 мг/кг).

Нижче наводиться графік, що відображує результати визначення важких металів у донних відкладах та у воді річки.

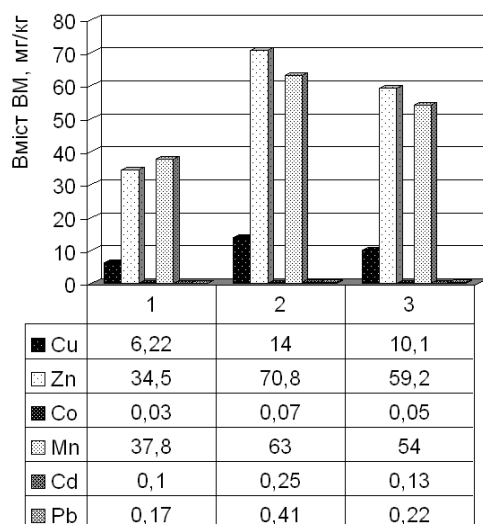


Рис. 2. Вміст важких металів (ВМ) у донних відкладах малої річки за створами спостережень

З наведеного графіку, легко помітити, що всередньому по річці, за числовим вираженням, елементи у порядку зменшення концентрацій у донних відкладах, розташувались в наступний ряд: Zn > Mn > Cu > As > Pb > Cd > Co.

Необхідно зауважити, що незначні відкладення Co були зафіксовані у всіх створах і в середньому по річці його вміст у мулі склав 0,05±0,005 мг/кг.

Відомо, що міграційні властивості іонів важких металів обумовлюють їх здатність до обміну між донними відкладами та водою, що з ними контактує. Результати досліджень вмісту важких металів у пробах води дослідної річки, наведено у таблиці 2 (за екологічний норматив прийнято еталонні характеристики поверхневих вод за вмістом специфічних домішок токсичної дії [1]).

З таблиці 2 можна помітити, що найбільшу концентрацію у воді мав марганець – від 0,145 до 0,413 мг/л, далі йдуть цинк – від 0,03 до 0,116 мг/л та мідь – від 0,008 до 0,017 мг/л, найменший вміст у воді річки характерний для хрому: серед всіх створів було встановлено його концентрацію менше 0,02 мг/л у створі № 3 за найгіршими значеннями ознаки. Вміст решти елементів ВМ за наявними даними відсутній.

Порівняння цих даних з екологічним нормативом для поверхневих вод, дозволяє помітити, що вміст Cu у воді річки перевищував норму у всіх створах, в середньому в 10 разів. Вміст

Таблиця 2

Вміст важких металів у воді малої річки, мг/л

Елемент	Значення створи			Екологічний норматив*
	1	2	3	
	Cu	0,009	0,011	
Zn	0,03	0,074	0,032	0,01
Co	не визн.	не визн.	-	0,001
Mn	0,239	0,145	-	0,05
Cd	не визн.	не визн.	не визн.	0,001
Pb	не визн.	не визн.	не визн.	0,01
As	не визн.	не визн.	не визн.	0,005

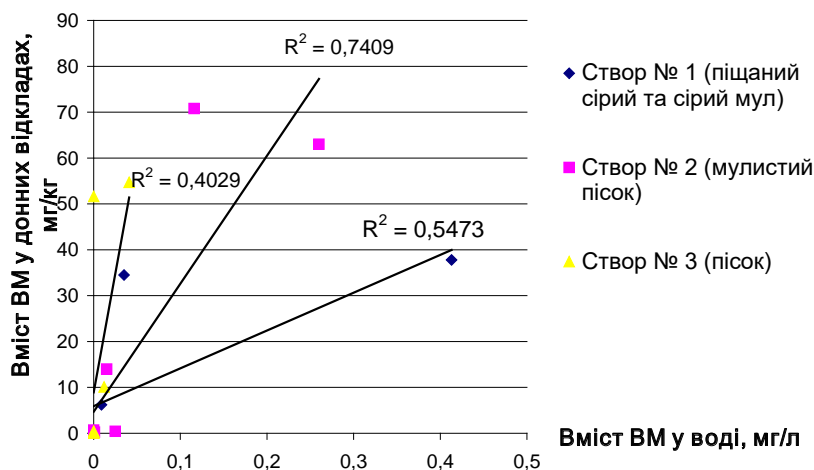


Рис. 3. Встановлення величин апроксимації вмісту важких металів (ВМ) між донними відкладами та водою

Zn, в середньому в 4,9 разів; Mn в 5,6 разів. Таке становище, безпосередньо відображується на погіршенні якості води і характеризує її за вмістом речовин біоцидної дії як 3-4 категорія стану водних біоценозів [1].

Аналіз та порівняння наведених вище таблиць дозволяє помітити, що у воді річки, вміст важких металів значно менший, ніж у донних відкладах. Так, побудова кореляційних залежностей вмісту важких металів у донних відкладах і воді дослідної річки (рисунок 3), дозволила встановити величини апроксимації: які у створі № 1 становили величину 0,55; у створі № 2 величину 0,74; у створі № 3 величину 0,40. Це дозволяє стверджувати, що найбільшим депонуванням важких металів характеризуються донні відклади, які багаті на вміст органічних речовин та зазнають активного алохтонного впливу, а саме, створ № 2, що представлений мулистим піском та розташований нижче очисних споруд.

При цьому, на момент дослідження, донні відклади характеризувались найбільшим вмістом цинку, а у воді переважали концентрації марганцю. У відповідності з теорією молекулярної дифузії, найбільшою здатністю до обміну володіють з'єднання з найменшою молекулярною масою. Результати наших досліджень доводить і робота [11], де було виявлено, що в умовах тривалого дефіциту розчиненого кисню марганець активно мігрує з донних відкладень у воду і накопичується в ній, пере-

важно, у вигляді іонів  $Mn^{2+}$ . Крім того, підтверджується і залежність величин вмісту важких металів у донних відкладах від їх органо-мінеральних характеристик, про що свідчать ряд праць та публікацій [6, 11].

**Висновки та пропозиції.** В екосистемі типової для Поліської зони України малої річки вміст важких металів у донних відкладеннях значно перевищує їх вміст у воді. Це обумовлено як абсорбційними властивостями органічних речовин донних відкладень, так і впливом алохтонних чинників.

Так, донні відклади типу піщаний сірий та сірий мул, на ділянці річки 4,5 км нижче витоку, в межах селища (створ № 1) характеризувались найменшими значеннями вмісту важких металів: Cu  $6,22 \pm 0,21$ ; Mn  $37,8 \pm 1,27$ ; Zn  $34,5 \pm 1,41$ ; Cd  $0,10 \pm 0,004$ ; Pb  $0,17 \pm 0,03$ ; As  $0,25 \pm 0,07$  мг/кг. Найбільші значення вмісту важких металів у донних відкладах були характерні для середньої ділянки річки в межах районного центру 0,5 км нижче скиду стічних вод (створ 2): Cu  $14,0 \pm 0,3$ ; Mn  $63,0 \pm 2,04$ ; Zn  $70,8 \pm 2,35$ ; Cd  $0,25 \pm 0,21$ ; Pb  $0,41 \pm 0,15$ ; As  $0,42 \pm 0,05$  мг/кг. Середніми значеннями характеризувались донні відклади близько гирла річки (створ № 3): Cu  $10,1 \pm 0,35$ ; Mn  $54,0 \pm 2,23$ ; Zn  $59,2 \pm 2,07$ ; Cd  $0,13 \pm 0,006$ ; Pb  $0,22 \pm 0,006$ ; As  $0,42 \pm 0,05$  мг/кг. І хоча в даному створі донні відклади представлені піском, такі концентрації елементів пояснюються тим, що в середній частині річка зазнає впливу стічних вод.

**ЛІТЕРАТУРА:**

1. Романенко В.Д. Основи гідроекології: Підручник. Київ : Обереги, 2001. 728 с.
2. Відновна гідроекологія порушених річкових та озерних систем (гідрохімія, гідробіологія, гідрологія, управління). Том I. Гриб Й.В., Клименко М.О., Сондак В.В. Рівне : Волинські береги. 1999. 348 с.
3. Брукс Р.Р. Загрязнение микроэлементами и химия окружающей среды. Москва : Химия, 1982, с. 371–413.
4. Хвесик М.А., Рижова К.І. Рибне господарство України (еколого-економічний аспект). Київ : РВПС України НАН України, 2004. 53 с.
5. Экологическое состояние реки Днестр / Л.В. Шевцова, К.А. Алиев, О.А. Кузько и др. Київ: Редакция «Гидробиологический журнал», 1998. 148 с.
6. Линник П.Н. Донные отложения водоемов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов *Гидробиологический журнал*. 1999. 35, № 1. с. 32–42.
7. Перевозников М.А., Богданова Е.А. Тяжелые металлы в пресноводных экосистемах. Санкт-Петербург. 1999. 228 с.
8. Клименко М.О., Бедункова О.О. Міграція важких металів у ланцюгах живлення водних екосистем. Зб. наук. праць «Вісник національного університету водного господарства та природокористування». Вип. 2(34). Ч. 1. Рівне, 2006. С. 13–20.
9. Методы гидробиологического анализа пресных вод. Ленинград, 1976, с. 14–23.
10. Якість води. Відбирання проб. Частина 2. Настанови щодо методів відбирання проб (ISO 5667-2:1991, IDT). 11 с.
11. Линник Н.М. Влияние фульвокислот на миграцию металлов в системе «донные отложения – вода». *Гидробиологический журнал*. Том 43, № 6, 2007. С. 93–110.

**REFERENCES:**

1. Romanenko, V.D. (2001) *Osnovy hidroekologii: Pidruchnyk*. [Basics of hydroecology: Pidruchnik]. Kyiv: Oberehy [in Ukrainian].
2. *Vidnovna hidroekologhiia porushenykh richkovykh ta ozernykh system (hidrokhimiia, hidrobiologhiia, hidrologhiia, upravlinnia)* [Restorative hydroecology of disturbed river and lake systems (hydrochemistry, hydrobiology, hydrology, management)]. Tom I. Hryb Y.V., Klymenko M.O., Sondak V.V. (Eds.) 1999. Rivne: Volynski oberehy [in Ukrainian].
3. Bruks, R.R. (1982) *Zahriaznenye mykroelementamy u khymyia okruzhaiushchei sredy* [Micronutrient pollution and environmental chemistry]. Moscow: Khymyia [in Ukrainian].
4. Khvesyk M.A., Ryzhova K.I. (2004) *Rybne hospodarstvo Ukrainy (ekologo-ekonomichnyi aspekt)*. [Fisheries of Ukraine (ecological and economic aspect)]. Kyiv: RVPS Ukrainy NAN Ukrainy [in Ukrainian].
5. Shevcova, L.V., Aliev, K.A., Kuz'ko, O.A. et. al. (Eds.). (1998) *Jekologicheskoe sostojanie reki Dnestr* [Ecological state of the Dniester river] Kyiv: "Gidrobiologichny zhurnal" [in Russian].
6. Linnik, P.N. (1999) *Donnye otlozhenija vodoemov kak potencial'nyj istochnik vtorychnogo zagrjaznenija vodnoj sredy soedinenijami tjazhelyh metallov*. *Hydrobyologichesky zhurnal – Hydrobiological journal*. 35, 1 [in Russian].
7. Perevoznikov, M.A., Bogdanova, E.A. (1999). *Tjzhelye metally v presnovodnyh ekosistemah*. [Heavy metals in freshwater ecosystems. Sankt-Peterburg] St. Petersburg [in Russian].
8. Klymenko, M.O., Biedunkova, O.O. (2006). *Mihratsiia vazhkykh metaliv u lantsiuhakh zhyvlennia vodnykh ekosystem* [Migration of heavy metals in the food chains of aquatic ecosystems]. *Zb. nauk. prats "Visnyk natsionalnoho universytetu vodnoho hospodarstva ta pryrodokorystuvannia"* – Collection of scientific works "Bulletin of the National University of Water Management and Nature Management". 2(34). Ch. 1. Rivne [in Ukrainian].
9. *Metody gidrobiologicheskogo analiza presnyh vod*. [Methods of hydrobiological analysis of fresh waters] (1976) Leningrad, 14-23 [in Russian].
10. *Yakist vody. Vidbyrannia prob. Chastyna 2. Nastanovy shchodo metodiv vidbyrannia prob* [Water quality. Sampling. Part 2. Guidelines for sampling methods] (ISO 5667-2:1991, IDT) [in Russian].
11. Linnik, N.M. (2007). *Vlijanie ful'vokislot na migraciju metallov v sisteme "donnye otlozhenija – voda"*. Influence of fulvic acids on the migration of metals in the system "bottom sediments – water". *Hydrobyologicheskyi zhurnal – Hydrobiological journal*. 43, 6 [in Ukrainian].



УДК 504.45: 591.541

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-2>

**Олександр КЛИМЕНКО**

доктор сільськогосподарських наук, професор, професор кафедри менеджменту, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028

**ORCID:** 0000-0002-2047-8824

**Олена КУРИЛЮК**

аспірант кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028

**ORCID:** 0000-0001-5153-3497

**Микола КЛИМЕНКО**

здобувач вищої освіти першого бакалаврського рівня, спеціальності 183 Технології захисту навколишнього середовища, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028

**Бібліографічний опис статті:** Клименко, О., Курилюк, О., Клименко, М. (2021). Зміни якості поверхневих вод річки Стир на фоні сучасного рівня антропогенного навантаження. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 9–14, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-2>

## **ЗМІНИ ЯКОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД РІЧКИ СТИР НА ФОНІ СУЧАСНОГО РІВНЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ**

Наведено результати досліджень екологічного стану водної екосистеми річки Стир, на території Рівненської області, що зазнає антропогенного навантаження. Формування хімічного складу поверхневих вод відбувається в умовах надлишкового зволоження під впливом розповсюджених карбонатних порід. Вода використовується для промислового (охолодження реакторів РАЕС) і побутового водопостачання, рибництва та рекреації. Оцінку якості поверхневих вод проводили за даними гідрохімічного контролю, що входить у програму моніторингу водних ресурсів в Рівненській області по відповідних створах спостережень впродовж 2015–2019 рр. У 2015 р. найвищу кратність перевищення ГДК було зафіксовано для таких речовин як: мідь, фосфати, цинк та нітрити. Найгіршою виявилась якість поверхневих вод у створі в межах с. Іванчиці Заріченського району та створі нижче с. Полонне Володимирецького р-ну – води «помірно забруднені». Середні значення КЗ для р. Стир в межах Рівненської області у 2015 р. мали значення 2,36 і відповідали рівню «слабко забруднені». У 2016 р. найвищу кратність перевищення нормативів було зафіксовано для: міді, цинку, фосфатів, нітритів та показника БСК<sub>5</sub>. Найгіршою виявилась якість поверхневих вод у створі в межах с. Іванчиці Заріченського р-ну та створі нижче с. Бабка Володимирецького р-ну – води «брудні». У решті створів, поверхневі води річки мали рівень «помірно забруднені». Середні значення КЗ для р. Стир в межах Рівненської області у 2016 р. мали значення 3,92 і відповідали рівню «помірно забруднені». У 2018 р. середні значення КЗ по створу становили 2,26, що відносило якість поверхневих вод до рівня «помірно забруднені». Кратність перевищення нормативів було зафіксовано лише для міді та цинку. Найвищу кратність перевищення нормативів у 2019 році було зафіксовано для міді, фосфатів, нітритів та цинку. З'ясовано, що на екологічний стан поверхневих вод річки Стир в межах Рівненської області суттєво впливають речовини токсичного (мідь, цинк) та трофо-сапробіологічного (фосфати, нітрити) блоків. Перехід від рівня «помірно забруднені» до рівня «слабко забруднені» води свідчить про самовідновлюючий потенціал гідроекосистеми у сучасних умовах антропогенного навантаження.

**Ключові слова:** поверхневі води, рівень забруднення, антропогенне навантаження.

**Oleksandr KLYMENKO**

Doctor of Agricultural Sciences, Professor, Professor at the Department of Management, National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028

ORCID: 0000-0002-2047-8824

**Olena KURYLYUK**

Postgraduate at the Department of Ecology, Environmental Technology and Forestry, National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028

ORCID: 0000-0001-5153-3497

**Mykola KLYMENKO**

Student, specialty 183 "Environmental Technology", National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028

**To cite this article:** Klymenko, O., Kurylyuk, O. & Klymenko, M. (2021) Zminy yakosti poverkhnevyykh vod richky styr na foni suchasnoho rivnia antropohennoho navantazhennia [Changes in the quality of surface water of the styr river on the background of the current level of anthropogenic load]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 9–14, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-2>

## CHANGES IN THE QUALITY OF SURFACE WATER OF THE STYR RIVER ON THE BACKGROUND OF THE CURRENT LEVEL OF ANTHROPOGENIC LOAD

The results of researches of the ecological condition of the aquatic ecosystem of the river Styr, in the territory of Rivne region, which is subjected to anthropogenic load, are given. The formation of the chemical composition of surface waters occurs under conditions of excessive moisture under the influence of common carbonate rocks. Water is used for industrial (cooling of RNPP reactors) and domestic water supply, fish farming and recreation. Assessment of surface water quality was performed according to the data of hydrochemical control, which is included in the program of monitoring of water resources in Rivne region on the relevant areas of observations during 2015-2019. In 2015, the highest multiplicity of exceeding the MPC was recorded for such substances as copper, phosphates, zinc and nitrites. The worst was the quality of surface water in the area within the village. Ivanchytsia of Zarichne district and create below the village of Captive of Volodymyrets district – waters are "moderately polluted". The average values of the short circuit for the Styr River within the Rivne region in 2015 were 2.36 and corresponded to the level of "slightly polluted". In 2016, the highest frequency of exceeding the standards was recorded for: copper, zinc, phosphates, nitrites and BSC5. The worst was the quality of surface water in the area within the village. Ivanchytsia of Zarichne district and create below the village of Grandmother of Volodymyrets district – the water is "dirty". In other areas, the surface waters of the river were "moderately polluted". The average values of the short circuit for the Styr River within the Rivne region in 2016 were 3.92 and corresponded to the level of "moderately polluted". In 2018, the average values of short-range on the target was 2.26, which referred to the quality of surface water to the level of "moderately polluted". The frequency of exceeding the standards was recorded only for copper and zinc. The highest multiplicity of exceeding the standards in 2019 was recorded for copper, phosphates, nitrites and zinc. It was found that the ecological state of surface waters of the Styr River within the Rivne region is significantly affected by substances of toxic (copper, zinc) and tropho-saprobological (phosphates, nitrites) blocks. The transition from the level of "moderately polluted" to the level of "slightly polluted" water indicates the self-healing potential of the hydroecosystem in modern conditions of anthropogenic pressure.

**Key words:** surface water, pollution level, anthropogenic load.

**Вступ.** Як відомо, гідрохімічні показники поверхневих вод є базовими характеристиками для формування уявлень про екологічну ситуацію не тільки у водній масі, але й на площі всього водозбору. Для об'єктивної оцінки якості поверхневих вод, плануванні навантажень на водойми та ліквідації проблем їх можливої деградації, необхідно мати уявлення про спрямованість змін у їх гідрохімічному складі в часі та просторі.

**Аналіз останніх досліджень.** Антропогенний вплив на екосистеми, зокрема водні, супроводжується зміною природних хімічних властивостей води, внаслідок збільшення вмісту шкідливих речовин або домішок як неорганічної (важкі метали, мінеральні солі, кислоти, луги та інші шкідливі речовини), так і органічної природи (нафта та нафтопродукти, органічні розчинники, СПАР, пестициди, феноли та ін.) [1]. В сучасних екологічних дослідженнях поверх-

невих вод, незмінними лишаються методи, що базуються на зіставленні результатів хімічного складу води з відповідними нормативними показниками [2, 3]. При цьому, найбільш вдалим і показовим є підхід з використанням оптимальних та допустимих екологічних нормативів якості поверхневих вод для окремих регіонів [4].

**Постановка завдання.** Метою наших досліджень було проведення аналізу просторово-часових змін сучасного екологічного стану поверхневих вод р. Стир на території Рівненської області на фоні сучасного рівня антропогенного навантаження.

Річка Стир відноситься до суббасейну р. Прип'ять, протікає по території Львівської, Волинської та Рівненської областей. Загальна довжина річки 494 км, в межах Рівненської обл. 208 км, що складає 42% всього водотоку. Швидкість течії 0,2 – 0,5 м/с. Залісненість басейну 22%, заболоченість 14% [5, 6].

Формування хімічного складу поверхневих вод відбувається в умовах надлишкового зволоження під впливом розповсюджених карбонатних порід. Вода використовується для промислового (охолодження реакторів РАЕС) і побутового водопостачання, рибництва та рекреації.

**Методика досліджень.** Оцінку якості поверхневих вод проводили згідно методики [7], за даними гідрохімічного контролю, що входить у програму моніторингу водних ресурсів в Рівненській області по відповідних створах спостережень впродовж 2015–2019 рр.

Оскільки при екологічних оцінках якості поверхневих вод прийнято користуватись ГДК рибогосподарського призначення [8], саме їх

значення приймалися за еталонні в розрахунках коефіцієнтів забруднення (КЗ), згідно формули:

$$KЗ = \begin{cases} \frac{C_{ijn}}{ГДК_i}, \text{ якщо } ГДК_i \text{ порушено } (C_{ijn} > ГДК_i) \\ 1, \text{ якщо } ГДК_i \text{ задовольняє } (C_{ijn} \leq ГДК_i) \end{cases}$$

де:  $i$  – порядковий номер і загальна кількість контрольованих показників;  $j$  – порядковий номер і загальна кількість пунктів (створів) спостережень;  $n$  – порядковий номер і загальна кількість вимірювань  $i$ -го показника в  $j$ -му пункті (створі) за період часу, що аналізують;  $n$  – загальне число вимірювань  $i$ -го показника в усіх пунктах (створах) спостережень.

Отримані числові значення дозволяють оцінити стан води за рівнями забрудненості згідно відповідної градації.

**Результати досліджень.** На рисунку 1 зображено кратність перевищення фактичного вмісту нормованих показників над ГДК<sub>р/г</sub> у контрольних створах річки Стир.

Так, у 2015 р. (рис. 1) найвищу кратність перевищення ГДК було зафіксовано для таких речовин як: мідь (4-14 разів), фосфати (2,4-13,6 разів), цинк (2,4-3,3 разів) та нітрити (1,1-2,75 разів).

Серед 7 контрольних створів, найгіршою виявилась якість поверхневих вод у створі в межах с. Іванчиці Зарічненського р-ну (з мосту, 1 км нижче впадіння р. Стубла, витік ріки в Білорусь, 4 км до кордону) та створі нижче с. Полонне Володимирецького р-ну (0,5 км нижче скиду промислово-зливної каналізації Рівненської АЕС) – води «помірно забруднені». В решті проаналізованих створах, що увійшли до програми державного моніторингу поверхневі води

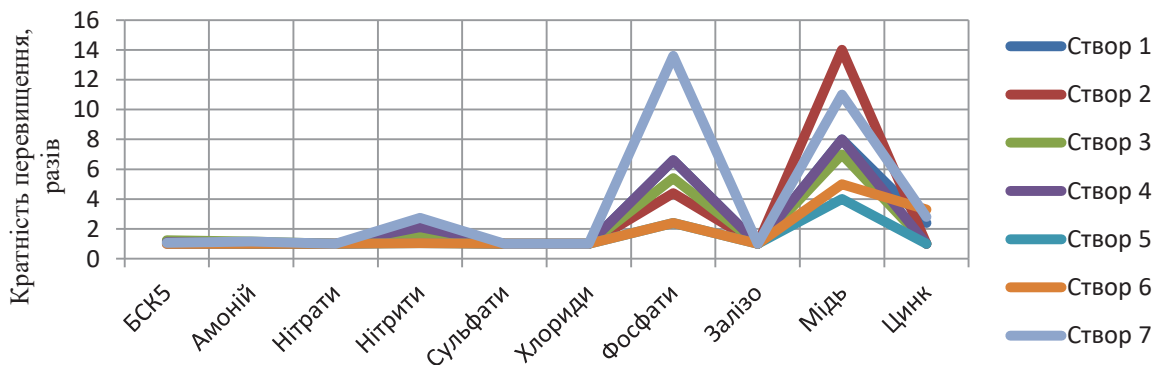


Рис. 1. Кратність перевищення фактичного вмісту нормованих показників над ГДК<sub>р/г</sub> у контрольних створах річки Стир у 2015 р.

річки мали характеристику «слабко забруднені». Середні значення КЗ для р. Стир в межах Рівненської області у 2015 р. мали значення 2,36 і відповідали рівню «слабко забруднені».

У 2016 р. (рис.2), найвищу кратність перевищення ГДК було зафіксовано для: міді (18-41 разів), цинку (1,7-4,6 разів), фосфатів (1,2-4,6 разів), нітритів (1,13-3,1) разів та показника БСК<sub>5</sub> (1,32-2,65 разів).

Серед 6 контрольних створів, що увійшли до програми моніторингу 2016 року, найгіршою виявилась якість поверхневих вод у створі в межах с. Іванчиці Заріченського р-ну (з мосту, 1 км нижче впадіння р. Стубла, витік ріки в Білорусь, 4 км до кордону) та створі нижче с. Бабка Володимирецького р-ну (0.5 км нижче скиду з о/с Кузнецовського МКП) – води «брудні». У решті створів, поверхневі води річки мали рівень «помірно забруднені». Середні

значення КЗ для р. Стир в межах Рівненської області у 2016 р. мали значення 3,92 і відповідали рівню «помірно забруднені».

У 2017 р. (рис.3), найвищу кратність перевищення ГДК було зафіксовано для: міді (9-54 разів), фосфатів (3-12,6 разів), нітритів (1,63-2,13 разів), цинку (1,8-1,9 разів), БСК<sub>5</sub> (1,09-1,88 разів) та амонію (1,06-1,82 разів).

Крім вище згаданих створів, у 2017 р., рівень «брудні» мали поверхневі води створу в межах смт. Зарічне (0,5 км нижче скиду з о/с ВКП «Зарічне»). У решті створів поверхневі води мали рівень «помірно забруднені». Середні значення КЗ для р. Стир в межах Рівненської області у 2017 р. мали значення 4,62 і відповідали рівню «помірно забруднені».

У 2018 р. (рис. 4) програмою державного моніторингу був передбачений контроль лише у створі в межах с. Іванчиці (1 км нижче

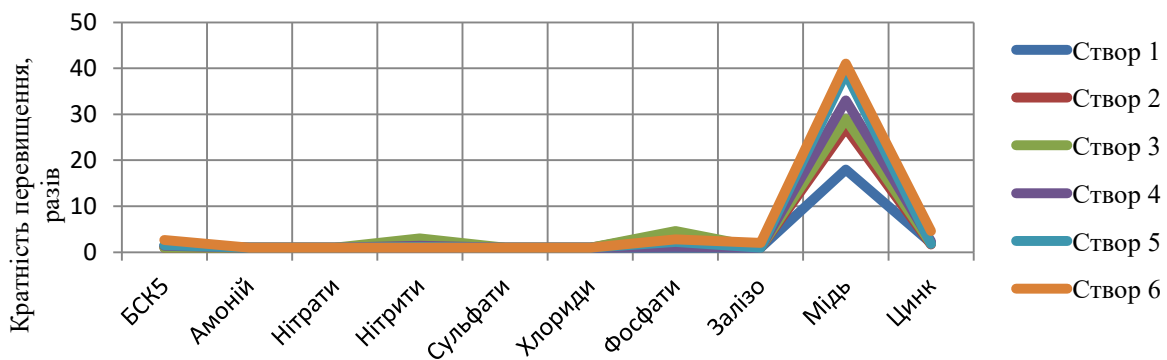


Рис. 2 Кратність перевищення фактичного вмісту нормованих показників над ГДК<sub>р/г</sub> у контрольних створах річки Стир у 2016 р.

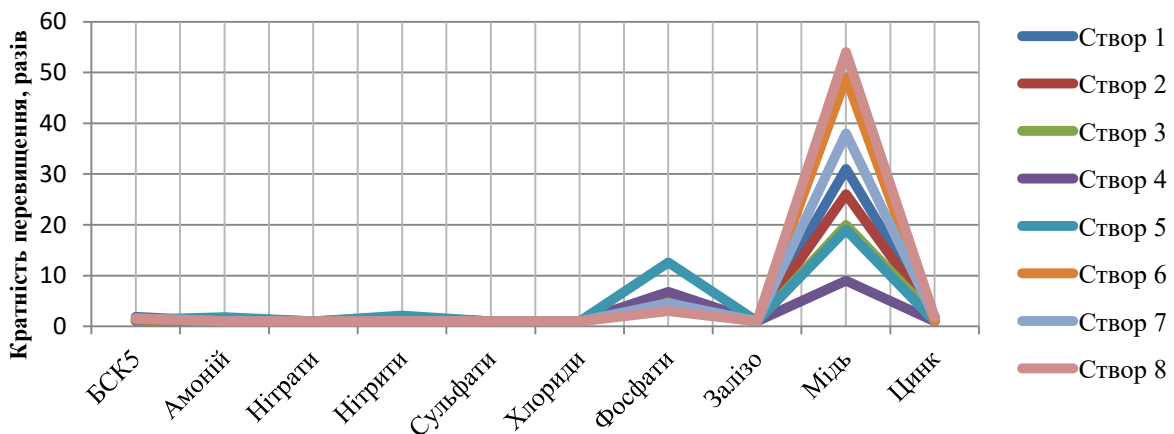


Рис. 3 Кратність перевищення фактичного вмісту нормованих показників над ГДК<sub>р/г</sub> у контрольних створах річки Стир у 2017 р.

впадіння р. Стубла, витік ріки в Республіку Білорусь, 4 км до кордону).

Так, у 2018 р., середні значення КЗ по створу становили 2,26, що відносило якість поверхневих вод до рівня «помірно забруднені». Кратність перевищення ГДК було зафіксовано лише для міді (13 разів) та цинку (1,6 разів).

У 2019 р. (рис. 5) найвищу кратність перевищення ГДК було зафіксовано для міді (14-19 разів), фосфатів (5,4-5,8 разів), нітритів (1,63-2,13 разів) та цинку (1,3-3,4 разів).

Серед 3 контрольних створів, що увійшли до програми моніторингу 2019 р., найгіршою виявилась якість поверхневих вод у створі в межах с. Полонне, на межі з Волинською областю (1 км вище скиду промислово-зливової каналізації ВП «Рівненської АЕС») та створі в межах м. Кузнецовська, 1 км нижче скиду

промислово-зливової каналізації ВП «Рівненської АЕС». Середні значення КЗ для р. Стир в межах Рівненської області у 2019 р. мали значення 2,92 і відповідали рівню «помірно забруднені».

**Висновки.** Таким чином, найбільш суттєвий вплив на формування якості поверхневих вод р. Стир в межах Рівненської області чинять речовини токсичного (мідь, цинк) та трофосапробіологічного (фосфати, нітрити) блоків. Особливо гостро вплив забруднювачів проявляється на ділянках водотоку, які зазнають впливу стічних вод. Встановлене коливання екологічного стану поверхневих вод від рівня «помірно забруднені» до рівня «слабко забруднені» свідчить про самооновлюючий потенціал екосистеми, що обумовлює її толерантність до водогосподарської діяльності.

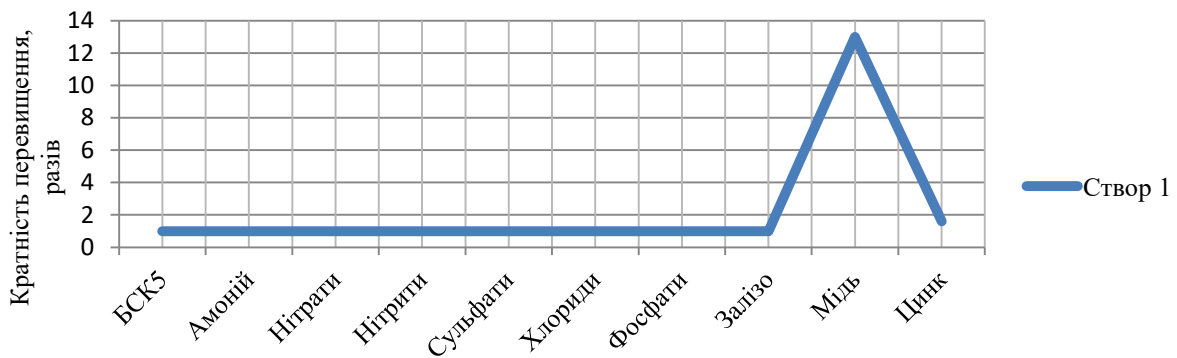


Рис. 4 Кратність перевищення фактичного вмісту нормованих показників над ГДК<sub>р/г</sub> у контрольних створах річки Стир у 2018 р.

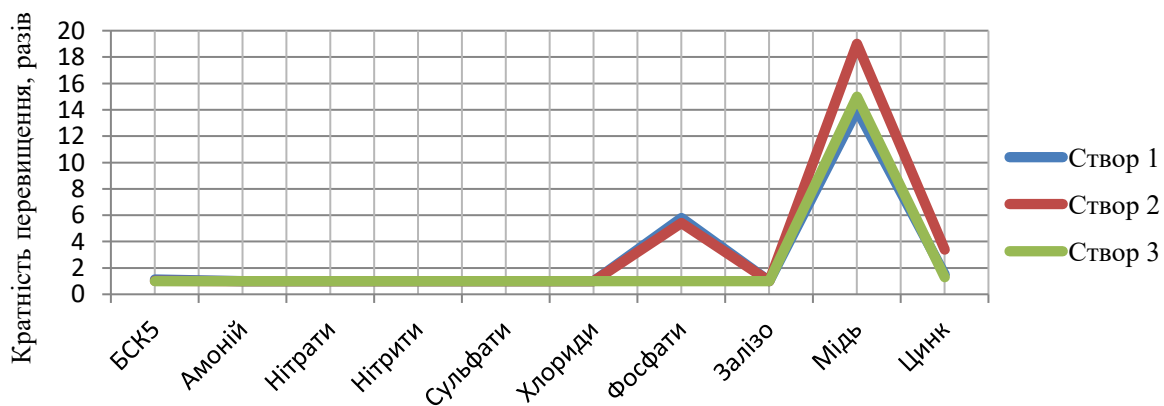


Рис. 5 Кратність перевищення фактичного вмісту нормованих показників над ГДК<sub>р/г</sub> у контрольних створах річки Стир у 2019 р.



**ЛІТЕРАТУРА:**

1. Відновна гідроекологія порушених річкових та озерних систем (гідрохімія, гідробіологія, гідрологія, управління). Том I. Гриб Й.В., Клименко М.О., Сондак В.В. Рівне : Волинські береги. 1999. 348 с.
2. Екологічна оцінка якості поверхневих вод суші та естуаріїв України. Методика. КНД 211.1.4.010 – 94. Київ, 1994. 37 с.
3. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями. / [В.Д. Романенко, В.М. Жукинський, О.П. Оксіюк та ін.]. Київ : СИМВОЛ. 1998. 28 с.
4. Коротун І.М., Коротун Л.К. Географія Рівненської області. Рівне. 1996. 273 с.
5. Рівненська область. Екологічний паспорт регіону за даними 2012 року. URL: PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com
6. Клименко М.О., Мельник В.Й. Екологічні нормативи якості води річок Рівненської області: методологія, результати. *Вісник Рівненського державного технічного університету: Зб. наук. пр.* Рівне, 2000. Випуск 4(6). С. 30–36.
7. КНД 211.1.1.106–2003 «Організація та здійснення спостережень за забрудненням поверхневих вод (в системі Мінекоресурсів)». Видання офіційне. Київ, 2003. 70 с.
8. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Москва : ВНИИРО. 1999. 304 с.

**REFERENCES:**

1. Tom I. Hryb Y.V., Klymenko M.O., Sondak V.V. (Eds.) (1999) *Vidnovna hidroekolohiya porushenykh richkovykh ta ozernykh system (hidrokhimiya, hidrobiolohiya, hidrolohiya, upravlinnya)*. [Restorative hydroecology of disturbed river and lake systems (hydrochemistry, hydrobiology, hydrology, management)]. Rivne: Volyns'ki oberehy [in Ukrainian].
2. Ekolohichna otsinka yakosti poverkhnevyykh vod sushi ta estuariyiv Ukrainy. Metodyka. KND 211.1.4.010 – 94. [Ecological assessment of the quality of surface waters of land and estuaries of Ukraine. Method. KND 211.1.4.010 – 94]. (1994). Kyiv. [in Ukrainian].
3. Romanenko V.D., Zhukynskiy V.M., Oksiiuk O.P. et. al. (Eds.) (1996) *Metodyka ekolohichnoi otsinky yakosti poverkhnevyykh vod za vidpovidnymy katehoriitamy*. [Methods of ecological assessment of surface water quality by relevant categories]. Kyiv: SYMVOL [in Ukrainian].
4. Korotun, I.M., Korotun, L.K. (1996). *Heohrafiya Rivnens'koyi oblasti*. [Geography of Rivne region]. Rivne [in Ukrainian].
5. Rivnens'ka oblast'. Ekolohichnyy pasport rehionu za danymy 2012 roku [Rivne region. Ecological passport of the region according to 2012]. Retrieved from www.pdffactory.com [in Ukrainian].
6. Klymenko, M.O., Mel'nyk, V.Y. (2000). Ekolohichni normatyvy yakosti vody richok Rivnens'koyi oblasti: metodolohiya, rezul'taty [Ecological standards of water quality of rivers of Rivne region: methodology, results]. *Visnyk Rivnens'koho derzhavnoho tekhnichnoho universytetu – Bulletin of Rivne State Technical University*. Rivne, 4(6), 30–36 [in Ukrainian].
7. KND 211.1.1.106–2003 “Orhanizatsiya ta zdiysnennya sposterezhen' za zabrudnennym poverkhnevyykh vod (v systemi Minekoresursiv)”. *Vydannya ofitsiyne*. [KND 211.1.1.106–2003 “Organization and implementation of observations of surface water pollution (in the system of the Ministry of Energy)”. The publication is official] (2003). Kyiv [in Ukrainian].
8. *Perechen' rybokhozyaystvennykh normatyvov: predel'no dopustymykh kontsentratsyy (PDK) y oryentyrovachno bezopasnykh urovney vozdeystviya (OBUV) vrednykh veshchestv dlya vody vodnykh ob'ektov, ymeyushchykh rybokhozyaystvennoe znachenye* [List of fishery standards: maximum permissible concentrations (MPC) and approximate safe levels of exposure (FOOTWEAR) of harmful substances for water of water bodies of fishery importance] (1999). Moscow: VNYYRO [in Russian].

УДК 544.228

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-3>**Олег МАРЧУК**

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0002-5618-7156**Олександр СМІТЮХ**

кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0003-1632-5849

**Бібліографічний опис статті:** Марчук, О., Смітюх, О. (2021). Нецентросиметрична структура селенідів  $M_3Si_{1.75}Se_7$  ( $M = 0.5Y+0.5La(Pr)$ ) *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 15–18, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-3>

**НЕЦЕНТРОСИМЕТРИЧНА СТРУКТУРА СЕЛЕНІДІВ** **$M_3Si_{1.75}Se_7$  ( $M = 0.5Y+0.5La(Pr)$ )**

У статті вивчається проблематика кристалічної структури тетраарних халькогенідів  $M_3Si_{1.75}Se_7$  ( $M = 0.5Y+0.5La(Pr)$ ). Сполуки отримані методом твердофазних реакцій взаємодією елементарних компонентів за температури 1323 К. Зйомка дифрактограм порошкоподібних зразків проводилася за кімнатної температури на ДРОН-4-13. Кристалічна структура розрахована за допомогою пакету програм WINCSD (Версія 2016р.) і описується символом Пірсона hP23. Проблематика цих структур полягає не лише в локалізації суміші атомів рідкісноземельних елементів (РЗЕ), а й у появі атомів Силіцію у двох зарядових станах +2 і +4, що не вивчалось раніше в наукових роботах. Такий підхід дозволяє більш глибоко вивчити кристалічну структуру отриманих фаз на предмет взаємозв'язку між зарядом атома і його координаційним оточенням. Згідно з багатьма дослідженнями, локалізація атомів, що несуть протилежний заряд відносно центрального координаційного атома визначається положенням атома в ПС і його зарядом. У більшості досліджень спостерігається варіант опису структури, коли до складу входять йони, що мають певний сталий умовний заряд + або -. У цій роботі запропонований розв'язок структури, в якій Силіцій із зарядом 2+ локалізований в ПСТ 2a, а Силіцій з зарядом +4 – в ПСТ 2b. Окрім того, це призводить і до різного координаційного оточення цих атомів (КЧ = 6 і 4 відповідно). Структуру проаналізовано не предмет утворення катіон-катіонних пар між атомами Силіцію, як найбільш електронегативного атому. Проведена порівняльна оцінка з відомими дослідженнями, що відображають подібну проблематику і встановлено, що такі пари в цій структурі неможливі через значні міжатомні віддалі Si-Si, що призводить до руйнування такої геометричної конфігурації. Атоми Силіцію, що перебувають в тетраедричному оточенні атомами Селену мають порівняно короткі міжатомні віддалі Si-Se, що свідчить про їх переважно ковалентну природу. В октаедричному оточенні атоми Силіцію мають значно більші значення, що вказує на збільшення йонності зв'язку.

**Ключові слова:** кристалічна структура, координаційне оточення, правильна система точок, центральний атом.

**Oleg MARCHUK**

PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

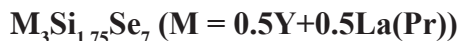
**ORCID:** 0000-0002-5618-7156**Oleksandr SMITIUKH**

PhD in Chemistry, Senior Assistant at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0003-1632-5849

**To cite this article:** Marchuk, O. & Smitiukh, O. (2021). Netsentrosymetrychna struktura selenidiv  $M_3Si_{1.75}Se_7$  ( $M = 0.5Y+0.5La(Pr)$ ) [Noncentrosymmetric crystal structure of selenides  $M_3Si_{1.75}Se_7$  ( $m = 0.5Y+0.5La(Pr)$ )]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 15–18, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-3>

## NONCENTROSYMMETRIC CRYSTAL STRUCTURE OF SELENIDES



The article studies the problems of the crystal structure of tetra- chalcogenides  $M_3Si_{1.75}Se_7$  ( $M = 0.5Y + 0.5La(Pr)$ ). The compounds were obtained by the method of solid-phase reactions by the interaction of elementary components at a temperature of 1323 K. The diffraction patterns of powder samples were taken at room temperature on DRON-4-13. The problem of these structures is not only the localization of a mixture of atoms of rare earth elements (REE), but also the appearance of silicon atoms in two charge states +2 and +4, which has not been previously studied in scientific papers. This approach allows a deeper study of the crystal structure of the obtained phases for the relationship between the charge of the atom and its coordination environment. According to many studies, the localization of atoms carrying the opposite charge relative to the central coordination atom is determined by the position of the atom in the periodic system and its charge. In most studies, there is a variant of the description of the structure, when the composition includes ions with a certain constant conditional charge + or -. In this paper, we propose a solution of the structure in which Silicon with charge 2+ is localized in a site 2a, and Silicon with charge +4 is localized in a site 2b. In addition, this leads to a different coordination environment of these atoms (C.N. = 6 and 4, respectively)

The structure was analyzed by the formation of cation-cation pairs between silicon atoms, as the most electronegative atom. A comparative evaluation with known studies that reflect similar issues and found that such pairs in this structure are impossible due to the significant interatomic distances of Si-Si, which leads to the destruction of such a geometric configuration. Silicon atoms in a tetrahedral environment with selenium atoms have relatively short interatomic Si-Se distances, which indicates their predominantly covalent nature. In an octahedral environment, silicon atoms are much larger, indicating an increase in the ionicity of the bond.

**Key words:** crystalline structure, coordinate setting, site of atom, central atom.

Отримання нових матеріалів для сучасної техніки – це не просто вимога часу, а й технологічно обґрунтоване рішення, що базується на аналізі проблематики існуючих матеріалів. Вдосконалення технологій водночас підвищує вимоги щодо властивостей використовуваних матеріалів.

Науковий пошук сьогодення спрямований на прогнозований підхід щодо відбору речовин. Інакше кажучи, задача полягає в утриманні речовин з наперед заданими властивостями. Неабиякий інтерес є до напівпровідникових властивостей халькогенідів рідкісноземельних металів. Це обумовлюється тим, що ці елементи утворюють досить цікаве різноманіття структур, що кристалізуються в нецентросиметричних групах. А це в свою чергу відкриває ще один напрямок використання їх як оптичних елементів [1], [2].

Звісно, що базис для досліджень уже сформований багаторічними напрацюваннями кафедри хімії та технологій і ця робота є лише продовженням реалізації планових експериментів у вивченні поведінки хімічних елементів у квазіпотрійних системах  $D^{IV}X_2 - R_2X_3 - R'X_3$  ( $D^{IV} - Si, Ge, Sn; R, R' - P3M; X - S, Se$ ) [3], [4] і ін.).

Наважки зразків для дослідження були підготовлені з високочистих компонентів у кварцевих ампулах. Синтез сплавів проводили у вакуумованих контейнерах в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно наступного режиму:

нагрів до температури 1150°C із швидкістю 12°C/год; витримка за температури 1150°C протягом 4 годин; охолодження за температури 500 °C із швидкістю 12°C/год; гомогенізуючий відпал за температури 500°C протягом 500 годин; гартування у холодну воду.

Рентгенівські порошкограми отримували на дифрактометрі DRON-4-13 (CuK $\alpha$  – випромінювання,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок зйомки  $0.05^\circ$ , експозиція у кожній точці 20 с) і рахували їх за допомогою пакету програм WINCSD [5]. Дифрактограми порошків представлено на рис. 1-2.

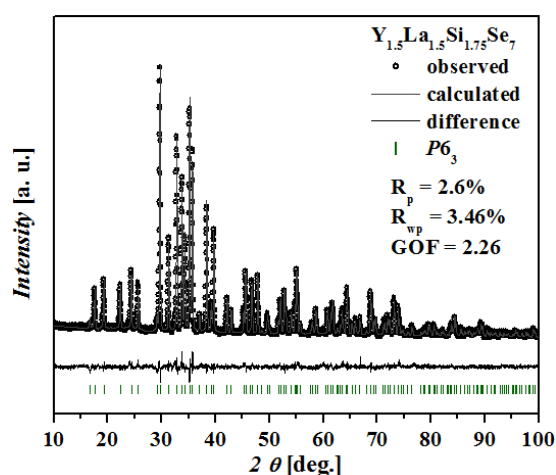


Рис. 1. Дифрактограма структури  $M_3Si_{1.75}Se_7$  ( $M = (0.5Y + 0.5La)$ )

Кристалічна структура з символом Пірсона  $hP23$  вказує на те, що в ній реалізується

примітивна комірка з параметрами гексагональної сингонії та кількістю атомів, що припадають на одну комірку, рівною 23. У цій групі є три типи позицій – 2a, 2b і 6c.

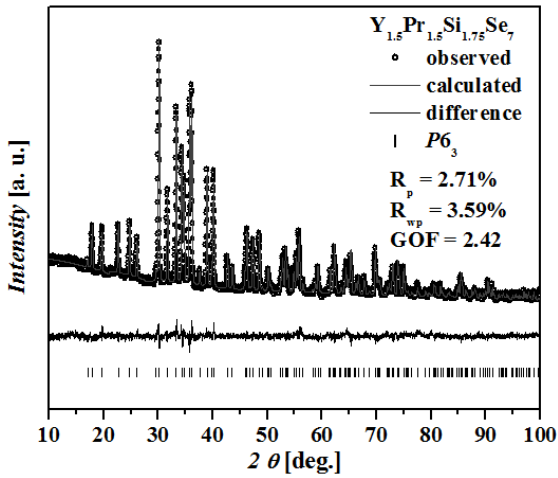


Рис. 2. Дифрактограма структури  $M_3Si_{1.75}Se_7(M - (0.5Y+0.5Pr))$

У вузлах комірки локалізовані атоми Si з октаедричним оточенням атомами Se. Позиція, що знаходиться на 1/3 від вихідного положення в напрямку x заповнена атомами Si на 0.75 частки, що відповідає просторовому заповненню цієї групи, і оточена 4 атомами Se, що утворюють тетраедр навколо центрального

атома Si. Найважчі атоми займають позицію 6c. На рис. 3 проілюстровано проекцію елементарної комірки на площину bc.

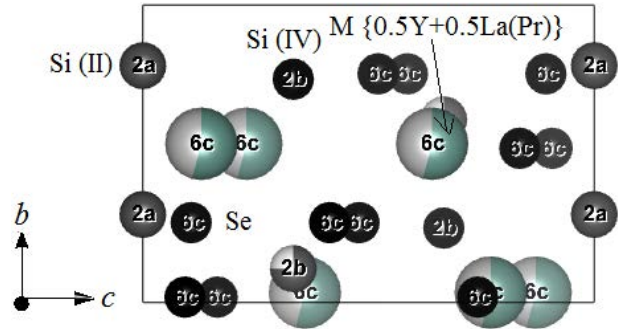


Рис. 3. Проекція елементарної комірки на площину bc

Оскільки природа атомів є споріднена, то вони можуть утворювати статистичну суміш, що й реалізовано в цій структурі. Говорячи про величини довжин зв'язку у такій системі, зазначимо їх як адитивні величини. Провівши розподіл атомних позицій, з'ясуємо що кінцева формула, якщо брати до уваги Si з зарядом +4 не відповідає принципу електронейтральності. Проводячи аналіз міжатомних відстаней, які можуть дати відповідь на питання щодо проценту йонності чи ковалентності зв'язку, а також який умовний заряд зосереджений на атомі, стає зрозуміло, що в центрі октаедрів

Таблиця 1

Атомні координати та ізотропні параметри структури  $M_3Si_{1.75}Se_7(M - 0.5Y+0.5La)$

Атоми	x/a	y/b	z/c	U(eq)	N	Зайнятість
M	0.1296(1)	0.3591(1)	0.0357(4)	1.47(5)	6	0.5Y + 0.5La
Se1	0.2573(2)	0.1645(2)	0.0193(5)	2.01(8)	6	1.0
Se2	0.5215(2)	0.1080(2)	0.2714(4)	1.40(7)	6	1.0
Se3	1/3	2/3	0.2525(6)	1.19(8)	2	1.0
Si1	1/3	2/3	0.6182(15)	1.8(3)	2	0.75
Si2	0	0	-0.204(3)	0.5(2)	2	1.0
$U(eq) = 4/3[U_{11} a^2 a^2 + \dots 2U_{23} b^* c^* b c \cos(\alpha)]$						

Таблиця 2

Атомні координати та ізотропні параметри структури  $M_3Si_{1.75}Se_7(M - 0.5Y+0.5Pr)$

Атоми	x/a	y/b	z/c	U(eq)	N	Зайнятість
M	0.1297(1)	0.3591(1)	0.0336(4)	0.58(2)	6	0.5Y + 0.5La
Se1	0.2583(2)	0.1649(2)	0.0183(5)	1.17(4)	6	1.0
Se2	0.5210(2)	0.1072(2)	0.2686(4)	0.56(4)	6	1.0
Se3	1/3	2/3	0.2505(6)	0.72(7)	2	1.0
Si1	1/3	2/3	0.614(2)	0.3(4)	2	0.75
Si2	0	0	-0.204(3)	0.7(2)	2	1.0
$U(eq) = 4/3[U_{11} a^2 a^2 + \dots 2U_{23} b^* c^* b c \cos(\alpha)]$						



перебувають атоми Силіцію з зарядом +2, а в позиції 2b – Si (+4). Окрім того, перевіряємо гіпотезу існування катіон-катіонних пар. Якщо брати до уваги, що найбільш електронегативним серед катіонів є Силіцій, отже він має тенденцію до утворення катіон-катіонних пар. Згідно відомих наукових досліджень для Силіцію такий варіант може бути реалізованим за умови, якщо  $\delta(\text{Si-Si}) \geq 0.280$  нм. Порахована відстань досліджуваних нами структур є  $\delta(\text{Si-Si}) \geq 0.300$  нм, а отже такі пари не утворюються.

Таким чином, отримуємо картину кристалічної структури селенідів  $\text{M}_3\text{Si}_{1.75}\text{Se}_7$  ( $\text{M} = 0.5\text{Y} + 0.5\text{La}(\text{Pr})$ ), в якій структурні параметри сполук, аналіз міжатомних віддалей і найближчого координаційного оточення атомів вказують на те, що в їх складі Силіцій перебуває в двох валентних станах: +2 (в октаедрах) і +4 (в тетраедрах). У тетраедрах атом Si утворює порівняно короткі, переважно ковалентні, зв'язки Si – Se, а в октаедрах зв'язки є більш довгі та істотно іонні.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Daszkiewicz M., Pashynska Yu., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of  $\text{R}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$  ( $r = \text{rare earth}$ ). (Collected Abstracts of the 55<sup>st</sup> Polish Crystallographic Meeting. Wroclaw (Poland). 27-29 June. 2013. A. 47.
2. Pashynska Yu.O., Daszkiewicz M., Marchuk O.V., Gulay L.D. Crystal structure of  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$ . Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали: матеріали VII Міжнар. наук. конф. Луцьк : *Вежа – Друк*. 2014. С. 39–41.
3. Смітюх О.В., Харкевич Л.М., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки  $\text{Y}^{3+}_{1.5}\text{La}^{3+}_{1.5}\text{Si}^{4+}_{0.75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$ . XII Всеукр. конф. мол. вч. та студ. з акт. питань хімії. Збірка праць. м. Харків: *Ексклюзив*. 2016. С. 58.
4. Смітюх О.В., Савчук Р.М., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки  $\text{Y}^{3+}_{1.5}\text{Pr}^{3+}_{1.5}\text{Si}^{4+}_{0.75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$ . Збірник тез доповідей XVIII Наук. молод. конф. «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (17–20 травня 2016 року, м. Одеса). м. Київ: *ТОВ НВП “Інтерсервіс”*. 2016. С. 132.
5. L.G. Aksel'rud, Yu.N. Grin', P.Yu. Zavalii and others CSD – Universal program package for single crystal and powder structure data treatment. *Collected Abstracts 12th European Crystallogr. Meet.* Moscow: USSR. 20-28 August. 1989. Vol. 3. P. 155.

#### REFERENCES:

1. Daszkiewicz M., Pashynska Yu., Marchuk O., Gulay L. (2013). Crystal structure of  $\text{R}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$  ( $r = \text{rare earth}$ ). (Collected Abstracts of the 55<sup>st</sup> Polish Crystallographic Meeting. Wroclaw (Poland). 27-29 June. A. 47 [in English].
2. Pashynska, Yu.O., Daszkiewicz, M., Marchuk, O.V., Gulay, L.D. (2014). Crystal structure of  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$ . *Relaksatsiini, neliniini y akustooptychni protsesy ta materialy: materialy VII Mizhnar. nauk. conf. [Relaxation, nonlinear and acousto-optical processes and materials: materials VII International. Science. Conf]*. Lutsk : *Veza – Druk*. S. 39-41 [in Ukrainian].
3. Smitiukh, O.V., Kharkevych, L.M., Marchuk, O.V., Olekseiuk, I.D., Fedorchuk, A.O. (2015) *Krystalichna struktura spoluky  $\text{Y}^{3+}_{1.5}\text{La}^{3+}_{1.5}\text{Si}^{4+}_{0.75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$ . KhII Vseukr. conf. mol. vch. ta stud. z akt. pytan khimii. Zbirka prats [Crystal structure of compound  $\text{Y}_3 + 1.5\text{La}_3 + 1.5\text{Si}_4 + 0.75\text{Si}_2 + \text{Se}_2\cdot 7$ . XII All-Ukrainian conf. mol. incl. and stud. with act. chemistry issues. Collection of works]*. Kharkiv: *Ekskliuzyv*, 58. [in Ukrainian].
4. Smitiukh, O.V., Savchuk, R.M., Marchuk, O.V., Olekseiuk, I.D., Fedorchuk, A.O. (2016). *Krystalichna struktura spoluky  $\text{Y}^{3+}_{1.5}\text{Pr}^{3+}_{1.5}\text{Si}^{4+}_{0.75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$ . Zbirnyk tez dopovidei XVIII Nauk. molod. conf. «Problemy ta dosiahnennia suchasnoi khimii» (17–20 travnia 2016 roku, m. Odesa). [Crystal structure of compound  $\text{Y}_3 + 1.5\text{Pr}_3 + 1.5\text{Si}_4 + 0.75\text{Si}_2 + \text{Se}_2\cdot 7$ . Collection of abstracts of reports XVIII Sciences. young. conf. "Problems and achievements of modern chemistry" (May 17-20, 2016, Odessa)]*. Kyiv: *TOV NVP “Interservis”*. 132. [In Ukrainian].
5. Aksel'rud L.G., Grin Yu.N., Yu P. (1989). Zavalii and others CSD – Universal program package for single crystal and powder structure data treatment. *Collected Abstracts 12th European Crystallogr. Meet.* Moscow: USSR. 20-28 August. 3, 155 [in English].



УДК

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-4>

**Іван ОЛЕКСЕЮК**

доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0001-7206-4351

**Юрій КОГУТ**

кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0002-7076-5549

**Людмила ПІСКАЧ**

кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0003-3117-4006

**Бібліографічний опис статті:** Олексєук, І., Когут, Ю., Піскач, Л. (2021). Области склоутворення та термічні параметри стекол у системах  $Ag_2Se-Zn(Cd,Hg)Se-GeSe_2$ . *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 19–25, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-4>

**ОБЛАСТІ СКЛОУТВОРЕННЯ ТА ТЕРМІЧНІ ПАРАМЕТРИ СТЕКОЛ  
У СИСТЕМАХ  $Ag_2Se-Zn(Cd,Hg)Se-GeSe_2$**

Методом рентгенофазового аналізу встановлено області склоутворення у квазіпотрійних системах  $Ag_2Se-(Zn, Cd, Hg)Se-GeSe_2$ . Максимальний вміст модифікатора  $ZnSe$ , який вдалося ввести при збереженні склоподібного стану, становить 10 мол.%, а відповідних показник для  $CdSe$  складає 12 мол.%. Найбільша область існування скла є у ртутній-вмісній системі, де вона перетинає весь концентраційний трикутник. Мінімальний вміст склоутворювача  $GeSe_2$  складає 43 мол.%. Термічні властивості стекол охарактеризовано температурами склування, кристалізації та плавлення закриталізованого сплаву. Для стекол ртутній-вмісної системи показана залежність термічних параметрів від полів первинної та вторинної кристалізації відповідних рівноважних складів.

**Ключові слова:** халькогенідні стекла, квазіпотрійні системи, характеристичні температури.

**Ivan OLEKSEYUK**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0001-7206-4351

**Yuri KOGUT**

PhD in Chemistry, Head of Laboratory at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0002-7076-5549

**Lyudmyla PISKACH**

PhD in Chemistry, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0003-3117-4006

**To cite this article:** Olekseyuk, I., Kogut, Y. & Piskach, L. (2021). Oblasti skloutvorennia ta termichni parametry stekol u systemakh  $Ag_2Se-Zn(Cd,Hg)Se-GeSe_2$  [Glass-formation regions and thermal parameters of the glasses in the  $Ag_2Se-Zn(Cd,Hg)Se-GeSe_2$  systems]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 19–25, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-4>

## GLASS-FORMATION REGIONS AND THERMAL PARAMETERS OF THE GLASSES IN THE $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Zn}(\text{Cd},\text{Hg})\text{Se}-\text{GeSe}_2$ SYSTEMS

*The glass-formation regions in the quasi-ternary systems  $\text{Ag}_2\text{Se}-(\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{GeSe}_2$  were determined using the XRD data. The maximum content of the modifier  $\text{ZnSe}$  that could be introduced while preserving the glassy state is 10 mol.%, the respective value for  $\text{CdSe}$  is 12 mol.%. The largest region of the existence of glasses is observed in the mercury-containing system where it crosses the entire concentration triangle. The minimum content of the glass-forming component  $\text{GeSe}_2$  is 43 mol.%. Thermal properties of the glasses were characterized by the glass transition temperature, the crystallization temperature and the melting point of the crystallized alloy. The relationship of the thermal parameters and the fields of the primary and secondary crystallization of the respective equilibrium compositions was illustrated for the glasses of the mercury-containing system.*

**Key words:** chalcogenide glasses, quasi-ternary systems, characteristic temperatures.

### 1. Вступ

Складні халькогенідні напівпровідникові стекла (ХНС) широко використовуються в багатьох галузях оптики та електроніки [1] завдяки високій прозорості в ІЧ області спектра. Одним із шляхів розширення корисних інтервалів та просування у нові області є легування матеріалів. Наприклад, ХНС із низькими енергіями фононів при легуванні рідкісноземельними іонами можуть бути ефективними матеріалами матриць для оптоволоконних підсилювачів та ІЧ лазерів [2].

Германій селенід є ефективним склоутворювачем, що привернув увагу як матриця функціональних мембран для іоно-селективної потенціометрії, особливо для іонів важких металів [3]. Стекла мають вищу хімічну стійкість у корозійних середовищах і кращу селективність у присутності перешкоджаючих іонів, ніж відповідні кристалічні електроди.

Пропоноване дослідження областей склоутворення є першим етапом вивчення властивостей багатокомпонентних стекел на основі  $\text{GeSe}_2$ , модифікованих одночасно селенідами аргентуму і елементів II-б групи Періодичної системи.

Дослідження фазових рівноваг у системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{GeSe}_2$  [4] не виявило потрібних чи тетрарних цинк-вмісних сполук. У системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ , крім відомих тернарних сполук  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  та  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$  [5], було знайдено тетрарні  $\text{Ag}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$  і  $\text{Ag}_4\text{CdGe}_4\text{Se}_4$  [4]. Тернарну сполуку  $\text{Hg}_2\text{GeSe}_4$  було знайдено у дослідженні [6]. Систему  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$  детально досліджували у роботі [7]. Було відкрито сполуку приблизного складу  $\text{Ag}_{1,4}\text{Hg}_{1,3}\text{GeSe}_6$ , а також чотири області твердих розчинів на перерізі  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{Hg}_4\text{GeSe}_6$ . Їх протяжність виражається складами  $\text{Ag}_{7,12-6,32}\text{Hg}_{0,44-0,82}\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_{6,06-4,00}\text{Hg}_{0,96-2,00}\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_{3,4}\text{Hg}_{2,3}\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_{2,24-2,00}\text{Hg}_{2,88-3,00}\text{GeSe}_6$ .

Тетрарну сполуку  $\text{Ag}_2\text{HgGeSe}_4$ , про яку повідомляли в [8], не спостерігали.

Дослідження склоутворення у квазібінарній системі  $\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$  виявило велику область існування стекел – від 50 до 100 мол.%  $\text{GeSe}_2$  [9]. Ці стекла проявляють ефект оптичного затемнення і є перспективними матеріалами для приладів оптичного запису інформації. У роботі [10] було показано, що додавання  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (максимальний вміст 6 мол.%) приводить до значного збільшення фотопровідності стекел  $\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$ , що дозволяє їх використання як матеріали для фотодетекторів. Очікується, що модифікація цих стекел селенідом срібла – аналогом  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – розширить область склоутворення і дозволить таким чином керувати властивостями стекел у більш широкому інтервалі. Крім того, стекла на основі халькогенідів срібла можуть володіти іонною провідністю за рахунок іонів  $\text{Ag}^+$ , роблячи їх перспективною основою розробки нових матеріалів. У деяких потрібних  $\text{Ag}$ - і  $\text{Ge}$ -вмісних халькогенідних стеклах провідність майже повністю визначається іонним транспортом, а число іонного переносу близьке до одиниці [11].

Дані про склоутворення і властивості стекел у системі  $\text{Cd}-\text{Ge}-\text{Se}$  описані у роботі [12]. Було знайдено, що скло у системі  $\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  існує у невеликому інтервалі концентрацій, що не перевищує декількох мол.%. Подібна картина характерна і для системи  $\text{ZnSe}-\text{GeSe}_2$  [13]. Попередні дослідження системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  [14] вказують, що область склоутворення є невеликою і розташована біля подвійної евтектики при 57 мол.%  $\text{GeSe}_2$ .

### 2. Експериментальна частина

Склоподібні сплави досліджуваних систем синтезували з високочистих елементів (принаймні 99.99 мас.% основного компонента) і попередньо синтезованого  $\text{HgSe}$  для

ртуть-вмісної системи. Сплави нагрівали до 1270 К зі швидкістю 40-50 К/год, витримували 10 год для гомогенізації розплаву і гартували у насичений водний розчин хлориду натрію. Швидкість охолодження при гартуванні оцінюється як  $\geq 200$  К/с [15]. Отримані стекла є злитками чорного кольору з характерним блиском. Сплави вивчали порошковою рентгенодифракцією (дифрактометр ДРОН 4-13, інтервал  $2\theta$  10–60°, витримка 3с). Для визначення характеристичних температур проводили ДТА (дериватограф системи Paulik-Paulik-Erdey, швидкість нагрівання 10 К/хв).

### 3. Результати та обговорення

Результати визначення областей склоутворення у квазіпотрійних системах  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{GeSe}_2$  представлені на рис. 1. Область склоутворення на обмежувчій стороні  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  розташована в інтервалі 53–56 мол.%  $\text{GeSe}_2$ . Максимальна кількість цинк чи кадмій селеніду, який вдалося ввести у скло, становить 10 мол.%  $\text{ZnSe}$  або 12 мол.%  $\text{CdSe}$ . Максимальний вміст  $\text{GeSe}_2$  складає 63 мол.% (при 4-6 мол.%  $\text{ZnSe}$ ), або 62 мол.% (при 8 мол.%  $\text{CdSe}$ ). При цих концентраціях  $\text{ZnSe}$  чи  $\text{CdSe}$  області склоутворення локалізовані біля подвійних чи потрійних евтектик на відповідних рівноважних діаграмах стану.

Збільшення ковалентної складової хімічного зв'язку в ряду  $\text{ZnSe} \rightarrow \text{CdSe} \rightarrow \text{HgSe}$  є основним чинником існування значно більшої області склоутворення у системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$  (Fig. 1). Область склоутворення перетинає весь концентраційний трикутник при вмісті 53–56 мол.%  $\text{GeSe}_2$ . Мінімальний вміст склоутворюючого компонента складає 43 мол.%  $\text{GeSe}_2$ . При концентрації  $\text{GeSe}_2$  понад 80 мол.% область склоутворення зужується біля сторони  $\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$ , і вміст модифікатора  $\text{Ag}_2\text{Se}$  не перевищує 3 мол.%.

Для одержаних стекел було визначено характеристичні температури розм'якшення ( $T_g$ ), кристалізації ( $T_c$ )

і плавлення ( $T_m$ ) закристилізованих сплавів. Використовуючи ці дані, розраховано приведені температури склування. Результати представлені у табл. 1-3.

Температури склування  $\text{ZnSe}$ - і  $\text{CdSe}$ -вмісних стекел лежать у невеликому інтервалі ( $526 \pm 8$  К), імовірно тому, що самі області склоутворення досить невеликі. Розглядаючи склоутворення досить невеликі. Розглядаючи стекла з  $\text{HgSe}$ , бачимо значно ширше розходження величин  $T_g$  і  $T_c$ . Залежності  $T_g$  і  $T_c$  від концентрації  $\text{HgSe}$  показано на рис. 2 для сталої концентрації 5 мол.%  $\text{Ag}_2\text{Se}$  і на рис. 3 для ізоконцентрати 50 мол.%  $\text{GeSe}_2$ . У випадку кількох ефектів кристалізації графік побудований за найнижчою  $T_c$ . Біля бічної сторони

- - glassy alloys
- ◐ - glass and crystals
- - crystalline alloys

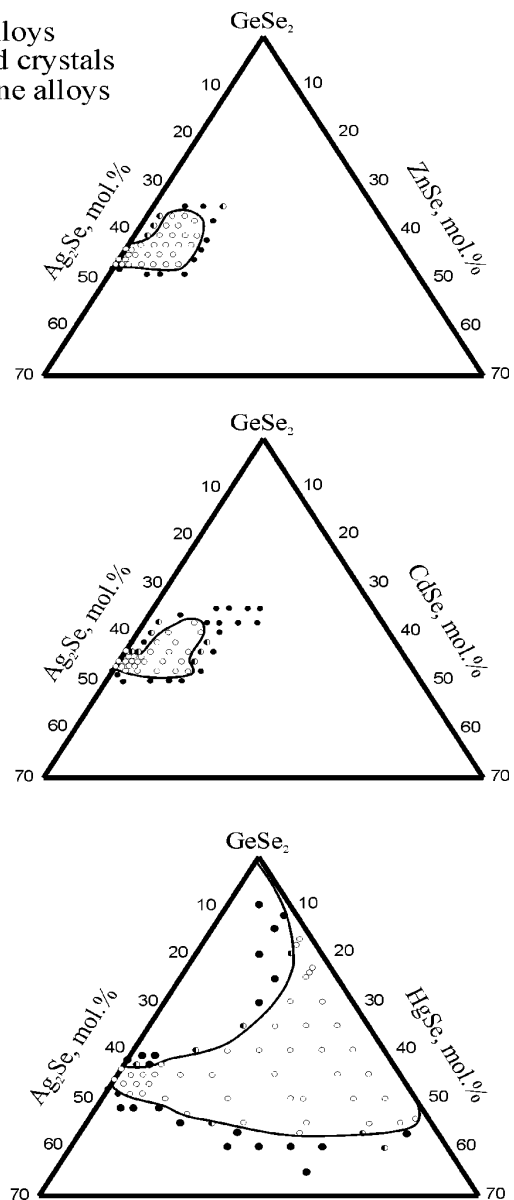


Рис. 1. Области склоутворення у системах  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{GeSe}_2$

HgSe–GeSe<sub>2</sub> температура склування поступово зменшується з ростом вмісту HgSe і має мінімум біля 45-50 мол.% HgSe. Значення T<sub>c</sub> теж зменшуються, але меншою мірою.

Всередині концентраційного трикутника графіки T<sub>g</sub> розбиваються на декілька майже плоских ділянок (рис. 3): 528±5 К для вмісту HgSe до 20-25 мол.%, 495±5 К в інтервалі вмісту HgSe 25–40 мол.% (включаючи зразок з найвищою концентрацією HgSe 52 мол.%) і чіткий мінімум T<sub>g</sub> біля 45-50 мол.% HgSe. Зміни T<sub>c</sub> не є чітко вираженими.

Наведені дані показують, що температури розм'якшення сплавів лежать у типовому

для халькогенідних стекел інтервалі. Інтервал розм'якшення (T<sub>c</sub>–T<sub>g</sub>) має тенденцію до збільшення при збільшенні вмісту модифікаторів, що є особливо наочним у ртуть-вмісній системі. Цей інтервал складає приблизно 85-100 К у кадмій-і цинк-вмісній системах, в той час як для сплавів біля мінімуму T<sub>g</sub> у ртуть-вмісній системі він перевищує 130 К. Застосовуючи критерій Каузмана [16], бачимо, що стекла цих систем мають підвищену здатність до кристалізації, а тому можуть бути отримані у склоподібній формі лише при гартуванні з підвищених температур. Справді, отримання складів біля германій диселеніду у склоподібному стані часто потребувало декількох спроб.

Таблиця 1

Склади і характеристичні температури скляних сплавів квазіпотрійної системи Ag<sub>2</sub>Se–ZnSe–GeSe<sub>2</sub>

№	Склад, мол.%			T <sub>g</sub> , К	T <sub>c</sub> , К	T <sub>m</sub> , К	T <sub>gr</sub>
	Ag <sub>2</sub> Se	ZnSe	GeSe <sub>2</sub>				
1-1a	47	–	53	528	603, 627	859	0.61
1-7	45	2	53	520	612	856	0.61
1-8	43	2	55	526	624, 640	859	0.61
1-9	41	2	57	528	585, 622	859	0.61
1-11	43	4	53	523	610	851	0.61
1-12	41	4	55	527	621	851	0.62
1-13	39	4	57	530	619	850	0.62
1-23	37	4	59	526	617	858	0.61
1-24	35	4	61	522	616	850	0.61
1-41	33	4	63	533	615	867	0.61
1-19	41	6	53	526	615	853	0.62
1-20	39	6	55	526	607	849	0.62
1-21	37	6	57	526	617	850	0.62
1-22	35	6	59	519	620, 667	850	0.61
1-25	33	6	61	527	612, 670	842	0.63
1-40	31	6	63	526	610	858	0.61
1-28	37	8	55	523	605	852	0.61
1-27	35	8	57	526	603	846	0.62
1-51	28.5	9.5	62	526	603	878	0.60

Таблиця 2

Склади і характеристичні температури скляних сплавів квазіпотрійної системи Ag<sub>2</sub>Se–CdSe–GeSe<sub>2</sub>

№	Склад, мол.%			T <sub>g</sub> , К	T <sub>c</sub> , К	T <sub>m</sub> , К	T <sub>gr</sub>
	Ag <sub>2</sub> Se	CdSe	GeSe <sub>2</sub>				
2-9	45	2	53	526	623	852	0.62
2-12	42	3	55	525	622	855	0.61
2-6	42	4	54	534	624	869	0.61
2-7	40	4	56	526	620	860	0.61
2-36	35	5	60	527	623	863	0.61
2-22	41	7	52	527	622	863	0.61
2-21	39	7	54	526	624	860	0.61
2-20	37	7	56	525	624	858	0.61
2-37	30	8	62	526	617, 669	867	0.61
2-25	38	10	52	531	622, 628	861	0.62
2-24	36	10	54	527	623	861	0.61

Таблиця 3

Склади і характеристичні температури скляних сплавів квазіпотрійної системи  $Ag_2Se-HgSe-GeSe_2$

№	Склад, мол.%			$T_g$ , К	$T_c$ , К	$T_m$ , К	$T_{gr}$
	$Ag_2Se$	$HgSe$	$GeSe_2$				
3-61	2	15	83	552	639	962	0.57
3-71	2	52	46	500	608	852	0.59
3-46	3	20	77	543	636, 726	939	0.58
3-45	4	20	76	544	634, 715	943	0.58
3-4	5	20	75	527	640	938	0.56
3-5	5	25	70	526	648, 730	922	0.57
3-6	5	30	65	503	641, 728	920	0.55
3-7	5	35	60	493	626	888	0.56
3-8	5	40	55	492	613	876	0.56
3-9	5	45	50	466	604	855	0.55
3-10	5	50	45	469	603	841	0.56
3-13	10	30	60	492	629	895	0.55
3-41	10	45	45	470	606, 672	848	0.55
3-69	12	45	43	469	600, 648	850	0.55
3-43	15	25	60	527	630	886	0.59
3-65	18	32	50	495	596	863	0.57
3-49	20	15	65	526	618	893	0.59
3-42	20	25	55	527	607, 690	871	0.61
3-39	20	35	45	498	607, 633	849	0.59
3-50	25	15	60	526	619	875	0.60
3-29	30	10	60	527	625, 632	869	0.61
3-38	30	25	45	494	602, 645	863	0.57
3-52	35	10	55	527	612	866	0.61
3-64	35	20	45	492	602	847	0.58
3-63	38	15	47	504	604	866	0.58
3-30	40	10	50	528	589, 608, 613	861	0.61
3-36	43	6	51	528	626	861	0.61
3-35	45	4	51	533	620	861	0.62

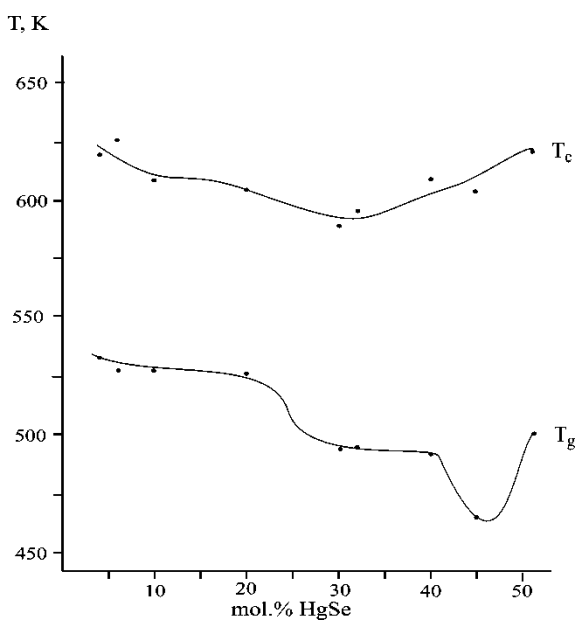


Рис. 2. Залежності  $T_g$  і  $T_c$  від вмісту  $HgSe$  (ізоконцентрата  $Ag_2Se$  5 мол.%, крім крайніх правого і лівого зразків, для яких 2 мол.%).

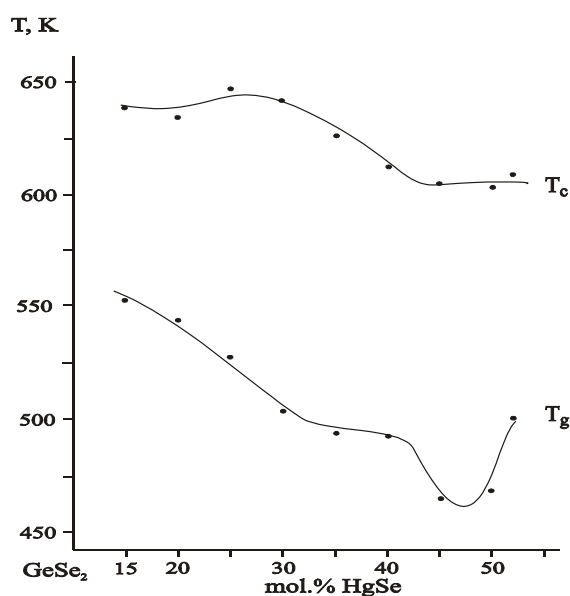


Рис. 3. Залежності  $T_g$  і  $T_c$  від вмісту  $HgSe$  (ізоконцентрата  $GeSe_2$  50 мол.%, крім крайнього правого зразка, для якого 46 мол.%).



#### 4. Висновки

Встановлено області склоутворення у квазіпотрійних системах  $\text{Ag}_2\text{Se}-(\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{GeSe}_2$ . Найбільша область склоутворення спостерігається у меркурій-вмісній

системі. Термічні властивості стекел охарактеризовано температурами склування, кристалізації та плавлення закриталізованого сплаву. Стекла цих систем мають високу схильність до кристалізації.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Виноградова Г.С. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Москва : Наука, 1984. 238 с.
2. Abe K., Takebe H., Morinaga K. Preparation and properties of Ge–Ga–S glasses for laser hosts. *J. Non-Cryst. Solids*. 1997. № 212. P. 143-150.
3. Vlassov Yu.G., Legin A.V., Rudnitskaya A.M. Electronic tongues: new analytical perspective for chemical sensors. *J. Anal. Chem.* 1997. № 528. P. 758-762.
4. Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Romanyuk Ya.E. Phase equilibria in the quasiternary systems  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{A}^{\text{I}}-\text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{B}^{\text{II}}-\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ;  $\text{C}^{\text{IV}}-\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X}-\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), 6<sup>th</sup> Int'l Conf. "Phase Diagrams in Materials Science", Abstract, Kyiv, 2001, p.40.
5. Quenez P., Gorochov O. Preparation et proprietes de monocristaux de  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$ . *J. Crystal Growth*. 1974. № 26. P. 55-58.
6. Мотря С.Ф., Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Семрад Е.Е. Фазовые равновесия в системах  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{HgSe}$ . *Укр. Хім. Журн.* 1986. № 52. С. 807-809.
7. O.V. Parasyuk, L.D. Gulay, Ya.E. Romanyuk, I.D. Olekseyuk, L.V. Piskach. The  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$  system and crystal structures of the compounds. *J. Alloys Comp.* 2003. № 351. P. 135-144.
8. H. Haueseler, M. Himmrich. Die Kristallstruktur von silbergermaniumselenid  $\text{Ag}_2\text{HgGeSe}_4$ . *Z. Naturforsch. B.* 1989. № 44. P. 1035-1037.
9. I.D. Olekseyuk, V.V. Bozhko, O.V. Parasyuk, V.V. Galyan, I.I. Petrus', Glass formation and Properties of Glasses of the Quasi-ternary  $\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$  System. *Functional Materials*. 1999. № 6. P. 550-554.
10. Галян В.В. Вплив модифікаторів ( $\text{HgSe}, \text{Cu}_2\text{Se}$ ) на фізичні властивості склоподібного диселеніду германію : автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук., Волинський держ. ун-т, Луцьк, 2003. 21 с.
11. Robinel E., Kone A., Duclot M.J., Souquet J.L. Silver sulfide based glasses (II). Electrochemical properties of  $\text{GeS}_2-\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgI}$  glasses: transference number measurement and redox stability range. *J. Non-Cryst. Solids*. 1983. № 57. P. 59.
12. Ivanova Z.G., Vassilev V.S., Boycheva S.V., Kirov N. Topological transition and rigidity percolation in Ge–Se(S)–Cd glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. № 232/234. P. 274-277.
13. Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Божко В.В., Галян В.В., Петрусь І.І. Склоутворення в квазіпотрійних системах  $(\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ . *Наукові записки Рівненського педінституту*. 1997. № 3. С. 148-152.
14. Горгут Г.П. Фазові рівноваги і властивості проміжних фаз у системах  $\text{Ag}_2\text{X}-\text{Ga}_2\text{X}_3-\text{GeX}_2$  ( $\text{X}-\text{S}, \text{Se}$ ) : автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львівський нац. ун-т. Львів, 2002. 20 с.
15. Штец П.П., Губин В.М., Биланич В.С., Якимчук М.Н., Туряниця І.Д. Получение и свойства сложных полупроводников. Київ: УМК ВО, 1991. 132 с.
16. Kauzmann W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chem. Rev.* 1948. № 13. P. 219-256.

#### REFERENCES:

1. Vinogradova, G.S. (1984) *Stekloobrazovaniye i fazovyye ravnovesiya v khalkogenidnykh sistemakh [Glass-formation and Phase Equilibria in Chalcogenide Systems]*. Moscow, Nauka. 238 p. [in Russian]
2. Abe, K., Takebe, H., Morinaga, K. (1997) Preparation and properties of Ge–Ga–S glasses for laser hosts. *J. Non-Cryst. Solids*, 212, 143–150.
3. Vlassov, Yu.G., Legin, A.V., Rudnitskaya, A.M. (1997) Electronic tongues: new analytical perspective for chemical sensors. *J. Anal. Chem.*, 528, 758-762.
4. Parasyuk, O.V., Olekseyuk, I.D., Piskach, L.V., Romanyuk, Ya.E. (2001) Phase equilibria in the quasiternary systems  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{A}^{\text{I}}-\text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{B}^{\text{II}}-\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ;  $\text{C}^{\text{IV}}-\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X}-\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), 6<sup>th</sup> Int'l Conf. Phase Diagrams in Materials Science, Abstract, Kyiv.
5. Quenez, P., Gorochov, O. (1974) Preparation et proprietes de monocristaux de  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$ . *J. Crystal Growth*, 26, 55–58.

6. Motrya, S.F., Voroshilov, Yu.V., Potorij, M.V., Semrad E.E. (1986) Fazovyie ravnesiya v sistemakh Ge(Sn)Se<sub>2</sub>-HgSe [Phase equilibria in the Ge(Sn)Se<sub>2</sub>-HgSe systems]. *Ukr. Khim. Zhurnal – Ukrainian Chemical Journal*, 52, 807-809 [in Russian]
7. Parasyuk, O.V., Gulay, L.D., Romanyuk, Ya.E., Olekseyuk, I.D., Piskach, L.V. (2003) The Ag<sub>2</sub>Se-HgSe-GeSe<sub>2</sub> system and crystal structures of the compounds. *J. Alloys Comp.*, 351, 135-144 [in English].
8. Haueseler, H., Himmrich, M. (1989) Die Kristallstruktur von silbergermaniumselenid Ag<sub>2</sub>HgGeSe<sub>4</sub>. *Z. Naturforsch. B*, 44, 1035-1037 [in German].
9. Olekseyuk, I.D., Bozhko, V.V., Parasyuk, O.V., Galyan, V.V., Petrus', I.I. (1999) Glass formation and Properties of Glasses of the Quasi-ternary Zn(Cd,Hg)Se-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-SnSe<sub>2</sub> System. *Functional Materials*, No. 6, P. 550-554 [in English].
10. Halyan, V.V. (2003) Vplyv modyfikatoriv (HgSe, Cu<sub>2</sub>Se) na fizychni vlastyvoli sklopodibnogo dyselenidu germaniyu [Effect of modifiers (HgSe, Cu<sub>2</sub>Se) on the physical properties of glassy germanium diselenide]. *Ph.D. Thesis*, Volyn State University, Lutsk [in Ukrainian].
11. Robinel, E., Kone, A., Duclot, M.J., Souquet, J.L. (1983) Silver sulfide based glasses (II). Electrochemical properties of GeS<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>S-AgI glasses: transference number measurement and redox stability range. *J. Non-Cryst. Solids*, No. 57, P. 59. [in English].
12. Ivanova, Z.G., Vassilev, V.S., Boycheva, S.V., Kirov, N. (1998) Topological transition and rigidity percolation in Ge-Se(S)-Cd glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, No. 232/234, 274-277. [in English].
13. Olekseyuk, I.D., Parasyuk, O.V., Bozhko, V.V., Halyan, V.V., Petrus' I.I. (1997) Skloutvorenniya v kvazipotriynykh sistemakh (Zn, Cd, Hg)Se-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GeSe<sub>2</sub> [Glass formation in the quasi-ternary systems Zn, Cd, Hg)Se-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GeSe<sub>2</sub>]. *Naukovi Zapysky Rivnenskogo Pedinstitutu – Scientific notes of Rivne Pedagogical Institute*, 3, 158. [in Ukrainian].
14. Gorgut, G.P. (2002) Fazovi rivnovagy i vlastyvoli promizhnykh faz u sistemakh Ag<sub>2</sub>X - Ga<sub>2</sub>X<sub>3</sub> - GeX<sub>2</sub> (X - S, Se) [Phase equilibria and properties of intermediate phases in the Ag<sub>2</sub>X - Ga<sub>2</sub>X<sub>3</sub> - GeX<sub>2</sub> (X - S, Se) systems]. *Ph.D. Thesis*, Lviv National University, Lviv [in Ukrainian].
15. Shtetz, P.P., Gubin, V.M., Bilanych, V.S., Yakymchuk, M.N., Turianytsya, I.D. (1991) *Polucheniye i svoystva slozhnykh poluprovodnikov [Obtaining and Properties of Complex Semiconductors]*. Kyiv, UMK VO. [in Russian].
16. Kauzmann, W. (1948) The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chem. Rev.*, 13, 219-256 [in English].

УДК 544.[344+228]:546.[683+48+28+289+81]'23/24

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-5>**Іван ОЛЕКСЕЮК***доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0001-7206-4351**Андрій СЕЛЕЗЕНЬ***аспірант, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0002-1174-7439**Олександр СМІТЮХ***кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0003-1632-5849**Любомир ГУЛАЙ***доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри екології та природокористування, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0003-3495-5027**Людмила ПІСКАЧ***кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0003-3117-4006**Scopus AuthorID:** 6603765788.

**Бібліографічний опис статті:** Олексєюк, І., Селезень, А., Смітюх, О., Гулай, Л., Піскач, Л. (2021). Тетрарні халькогеніди систем  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II}$  – Cd, Hg,  $D^{IV}$ – Si, Ge; X – Se, Te). *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 26–37, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-5>

**ТЕТРАРНІ ХАЛЬКОГЕНІДИ СИСТЕМ  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II}$  – Cd, Hg,  $D^{IV}$ – Si, Ge; X – Se, Te)**

За результатами рентенофазового аналізу побудовано ізотермічні перерізи систем  $Tl_2Se-CdSe-Ge(Sn)Se_2$  при 570 К.

У системі  $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$  за температури відпалу у стані термодинамічної рівноваги встановлено утворення двох тетрарних сполук.  $Tl_2CdGeSe_4$  утворюється на перерізі  $Tl_2GeSe_3-CdSe$  при співвідношенні вихідних компонентів 1:1:1, а  $Tl_2CdGe_3Se_8$  – на перерізі  $Tl_2CdGeSe_4-GeSe_2$  при співвідношенні компонентів 1:1:3. Ця квазіпотрійна система має дев'ять однофазних, сімнадцять двофазних і дев'ять трифазних полів. Розчинність на основі CdSe по перерізах  $Tl_2GeSe_3-CdSe$  та  $Tl_2GeSe_3-CdSe$  знаходиться в межах 3 мол. %.

В системі  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$  при 570 К підтверджено існування сполуки  $Tl_2CdSnSe_4$  та зафіксовано наявність шести однофазних, десяти двофазних і п'яти трифазних полів.

Розшифровано кристалічну структуру чотирьох тетрарних сполук:  $Tl_2CdGe_3Se_8$  та трьох ізоструктурних халькогенідів:  $Tl_2CdGeSe_4$ ,  $Tl_2CdSiTe_4$ ,  $Tl_2HgSiTe_4$ .  $Tl_2CdGe_3Se_8$  кристалізується в тригональній ПГ  $P2_12_12_1$  з параметрами:  $a = 0.7.6023(9)$ ,  $b = 1.2071(2)$ ,  $c = 1.7474(2)$  нм.  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  кристалізуються в тетрагональній структурі з ПГ I-42m. Параметри комірок сполук:  $a = 0.80145(9)$ ,  $c = 0.67234(9)$  нм ( $Tl_2CdGeSe_4$ );  $a = 0.8049(6)$ ,  $c = 0.68573(8)$  нм ( $Tl_2CdSnSe_4$ );  $a = 0.84121(6)$ ,  $c = 0.70289(9)$  нм ( $Tl_2CdSiTe_4$ );  $a = 0.83929(4)$ ,  $c = 0.70396(5)$  нм ( $Tl_2HgSiTe_4$ ). Розглянуто залежність об'єму просторової ґратки та розрахованої густини від молярної маси у одинадцяти відомих раніше та трьох нововиявлених ізоструктурних (ПГ I-42m) сполуках  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$ . Розглянуто залежність об'єму просторової ґратки та розрахованої густини від молярної маси у одинадцяти відомих раніше та трьох нововиявлених ізоструктурних (ПГ I-42m) сполуках  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$ .

**Ключові слова:** талієвімісні тетрарні халькогеніди, фазові рівноваги, кристалічна структура, рентгенофазовий аналіз.

**Ivan OLEKSEYUK**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0001-7206-4351

**Andrii SELEZEN**

Postgraduate, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0002-1174-7439

**Oleksandr SMITIUKH**

PhD in Chemistry, Senior Assistant at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0003-1632-5849

**Liubomyr HULAI**

Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Ecology and Nature Management, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0003-3495-5027

**Lyudmyla PISKACH**

PhD in Chemistry, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0003-3117-4006

**To cite this article:** Olekseyuk, I., Selezen, A., Smitiukh, O., Hulai, L. & Piskach, L. (2021). Tetrarni khalkohenidy system  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II} - Cd, Hg, D^{IV} - Si, Ge; X - Se, Te$ ). [Four-elements chalcogenides of the systems  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II} - Cd, Hg, D^{IV} - Si, Ge; X - Se, Te$ ). *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 26–37, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-5>

**FOUR-ELEMENTS CHALCOGENIDES OF THE SYSTEMS**

**$Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II} - Cd, Hg, D^{IV} - Si, Ge; X - Se, Te$ )**

Isothermal sections of the  $Tl_2Se-CdSe-Ge(Sn)Se$ , systems at 570 K were investigated by XRD results. The formation of the two quaternary compounds was found in the  $Tl_2Se - CdSe - GeSe_3$  system at the annealing temperature in the state of thermodynamic equilibrium.  $Tl_2CdGeSe_4$  forms at the  $Tl_2GeSe_3 - CdSe$  section at 1:1:1 ratio of the initial components, and the  $Tl_2CdGe_3Se_8$  compound forms at the  $Tl_2CdGeSe_4 - GeSe_2$  section at the ratio of 1:1:3. This quasi-ternary system contains nine single-phase, seventeen two-phase, and nine three-phase fields. The solid solubility range of CdSe is within 3 mol.% at the  $Tl_4GeSe_7 - CdSe$  and  $Tl_2GeSe_3 - CdSe$  sections.

The existence of the  $Tl_2CdSnSe_4$  compound was confirmed in the  $Tl_2Se - CdSe - SnSe_2$  system at 570 K, and the formation of six single-phase, ten two-phase and five three-phase fields was found.

The crystal structure of four quaternary compounds,  $Tl_2CdGe_3Se_8$  and three isostructural chalcogenides  $Tl_2CdGeSe_4$ ,  $Tl_2CdSiTe_4$ ,  $Tl_2HgSiTe_4$ , was determined.  $Tl_2CdGe_3Se_8$  crystallizes in the orthorhombic symmetry, SG  $P2_12_12_1$ , lattice parameters  $a=0.76023(9)$ ,  $b=1.2071(2)$ ,  $c=1.7474(2)$  nm.  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  crystallizes in the tetragonal structure, SG I-42m. The cell parameters of the compounds are:  $a=0.80145(9)$ ,  $c=0.67234(9)$  nm ( $Tl_2CdGeSe_4$ );  $a=0.8049(6)$ ,  $c=0.68573(8)$  nm ( $Tl_2CdSnSe_4$ );  $a=0.84121(6)$ ,  $c=0.70289(9)$  nm ( $Tl_2CdSiTe_4$ );  $a=0.83929(4)$ ,  $c=0.70396(5)$  nm ( $Tl_2HgSiTe_4$ ). The dependence of the unit cell volume and the calculated density on the molar mass in eleven previously known and three newly discovered isostructural (SG I-42m)  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  compounds was considered.

**Key words:** thallium-containing quaternary chalcogenides, phase equilibria, crystal structure, X-ray phase analysis.

Дослідження халькогенідних систем  $A^I-B^{II}-D^{IV}-X$  ( $B^{II} - Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Hg, Pb; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se, Te$ ) за участю  $A^I$  – лужних металів, Cu, Ag значно розширює область пошуку нових напівпровідникових матеріалів.

У таких системах на квазіпотрійних перерізах  $A^I_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  утворюються тетрарні фази типу  $A^I_2B^{II}D^{IV}X_4$  [1-10], окремі представники яких, уже зарекомендували себе в нелінійній оптиці та інших напрямках напівпровідникових



технологій. Зокрема, такі тетрарні сполуки як  $\text{Li}_2\text{ZnGeS}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ , що належать до алмазоподібних напівпровідників із нормальною валентністю, проявляють високу ефективність генерації другої гармоніки, мають високу теплову стабільність та інші оптичні та термоелектричні властивості, через що є перспективними в застосуванні як елементи сонячних батарей та інших електронних пристроїв [11-19].

Іони  $\text{Tl}^{+1}$  подібні до іонів лужних металів. Слід чекати, що атоми лужних металів у алмазоподібних фазах можна замінити атомами Талію і отримати ізоструктурні сполуки. Перші дослідження тетрарних сполук систем  $\text{Tl}-\text{B}^{\text{II}}-\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}$  розпочаті у 80-х роках ХХ ст., через що кількість робіт є обмеженою. Зокрема, при сплавленні стехіометричних кількостей талій(I), плюмбум(II) та германій(IV) сульфідів отримано тетрарну сполуку  $\text{Tl}_2\text{PbGeS}_4$ , яка кристалізується в нецентросиметричній моноклінній структурі (ПГ  $P2_1/a$ ) [20]. У роботі [21] наведені результати вивчення кристалічної структури ряду тетрарних телуридів ( $\text{Tl}_2\text{MnGeTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{MnSnTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGeTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSnTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{HgGeTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{HgSnTe}_4$ ). Ці сполуки ізоструктурні та кристалізуються в тетрагональній ПГ  $I-42m$ . Під час дослідження сульфуро- та селеновмісних квазіпотрійних систем  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{HgX}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  були виявлені сполуки типу  $\text{Tl}_2\text{HgD}^{\text{IV}}\text{X}_4$  [22-24]. Структуру чотирьох із них ( $\text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4$  [22],  $\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$  [23],  $\text{Tl}_2\text{HgSnS}_4$  [24],  $\text{Tl}_2\text{HgSnSe}_4$  [22]) розшифровано в ізотропному наближенні в межах моделі структури сполуки  $\text{Tl}_2\text{HgGeTe}_4$  [22]. Індексуювання дифрактограм показало належність їх кристалічної структури до ПГ  $I-42m$ . Такою ж структурою володіє отримана нами на перерізі  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}$  сполука  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  [25]. Серед аналогічних талієвмісних тетрарних сполук, знайдених у системах  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{PbX}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ , визначено кристалічну структуру для  $\text{Tl}_2\text{PbSiS}_4$  (моноклінна, ПГ  $P2_1/a$ ) [26], яка є ізоструктурною до  $\text{Tl}_2\text{PbGeS}_4$ . Для ряду сполук  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{Te}_4$  ( $\text{B}^{\text{II}} - \text{Mn, Cd, Hg}$ ;  $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$ ) в роботі [21] досліджувалися термоелектричні властивості. Тетрарні талієвмісні сполуки, що характеризуються нецентросиметричною природою кристалічної структури, схильні до генерації другої гармоніки, двофотонної адсорбції, п'єзоелектричних ефектів

та інших нелінійно-оптичних властивостей [27-31].

В роботі представляються результати дослідження фізико-хімічної взаємодії в системах  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  та розшифрування кристалічної структури чотирьох нових тетрарних сполук.

Вихідні бінарні сполуки  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{SnSe}_2$  у досліджуваних квазіпотрійних системах плавляться конгруентно ( $\text{Tl}_2\text{Se}$  при 660 К,  $\text{CdSe}$  при 1509 К,  $\text{GeSe}_2$  при 1015 К та  $\text{SnSe}_2$  при 948 К) і є дальтонідами [32, 33]. У трьох обмежуючих системах  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$  та  $\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  утворюються тетрарні сполуки  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$  [34-38]. Ці сполуки характеризуються змішаним іонно-ковалентним зв'язком з різним ступенем іонності. Їх кристалографічні характеристики опубліковано в [32, 33, 39-47] та наведено в табл. 1.

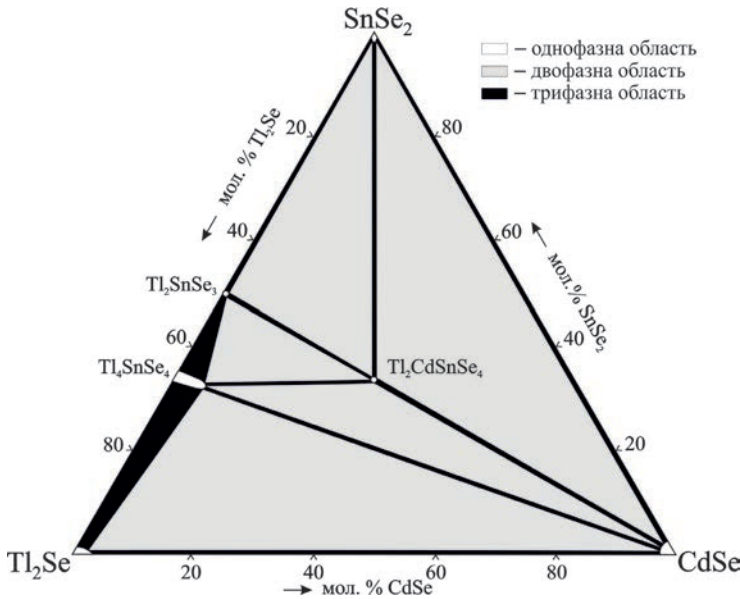
Синтез зразків здійснювали однотемпературним методом в муфельній печі МП-60 сплавленням простих речовин: талію, кадмію, германію, олова, селену (телуру) (вміст основного компонента 99,999 мас. %) та попередньо синтезованого  $\text{HgTe}$  ( $\text{Hg}$  99,999 мас. %) у вакуумованих до тиску  $1 \times 10^{-2}$  мм.рт.ст. кварцових ампулах. Режим синтезу зразків наступний: нагрів до 950 К зі швидкістю 20 К/год, 5 год витримки; нагрів до 1200 К (сіліцієвмісних зразків – до 1450 К) зі швидкістю 10 К/год, 5 год витримки. Охолодження до 570 К зі швидкістю 10 К/год і гомогенізуючий відпал за цієї температури 350 год. Після цього зразки загартовували у 20 %-ий водний розчин  $\text{NaCl}$ . Всього в системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  синтезовано 62 зразки, у системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$  – 57 зразків.

Порошкові рентгенограми для встановлення фазового складу синтезованих зразків отримували на дифрактометрі DRON 4-13 при  $\text{Ka}$ -випромінюванні в діапазоні  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Кристалічну структуру нових тетрарних халькогенідів розраховували методом Рітвельда з використанням програмного пакету WinCSD [48]. Візуалізація елементів кристалічної структури проведена за допомогою програмного забезпечення Diamond.

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічні перерізи двох систем  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  за 570 К. Підтверджено утворення бінарних  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,







**Рис. 2. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи Tl<sub>2</sub>Se–CdSe–SnSe<sub>2</sub> при 570 К**

Їх структуру розшифровано в ізотропному наближенні в межах моделі структури сполуки Tl<sub>2</sub>HgGeTe<sub>4</sub> [20] та представлено у табл. 2 (дані для Tl<sub>2</sub>CdSnSe<sub>4</sub> взяті з статті [24]). За розташуванням атомів халькогену в межах другого координаційного оточення (ДКО), структура досліджуваних сполук подібна до структури сполуки TlSe [48] – анізотропного напівпровідника з ланцюговою структурою складу Tl<sup>+</sup>[Tl<sup>3+</sup>Se<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, або до сполуки TlInSe<sub>2</sub> [49], що виступає надструктурою до неї, у яких атоми одно- та тривалентного Талію

(чи Індію в TlInSe<sub>2</sub>) займають аналогічні положення у вузлах катіонної підґратки і мають таку ж аніонну підґратку. Обидві сполуки кристалізуються в тетрагональній ґратці з ПГ *I4/mcm*.

На рис. 3 наведені експериментальні, теоретичні та різниці між ними рентгено-дифракційні спектри вищезазначених тетрарних сполук.

Параметри елементарних комірок сполук Tl<sub>2</sub>B<sup>III</sup>D<sup>IV</sup>X<sub>4</sub>, які кристалізуються в тетрагональній сингонії ПГ *I-42m*, в основному узгоджуються з загальновідомими закономірностями і перебувають в залежності від природи атомів. В більшості випадків при збільшенні порядкових номерів і відповідно маси атомів, що входять у склад сполуки, збільшуються густина і розміри атома. В табл. 3 представлено зміну об'єму елементарної комірки та густини відносно суми порядкових номерів елементів у сполуках Tl<sub>2</sub>B<sup>III</sup>D<sup>IV</sup>X<sub>4</sub>.

Для порівняння були використані параметри ґратки нових сполук та аналогічних талійвмісних тетрарних сполук з подібною будовою. Природа d-металів незначно впливає на розмірні параметри: заміна Mn→Cd у сполуках сприяє незначному збільшенню, а Cd→Hg – незначному зменшенню кристалографічних параметрів комірки.

Таблиця 2

**Результати розшифрування кристалічної структури сполук Tl<sub>2</sub>B<sup>III</sup>D<sup>IV</sup>X<sub>4</sub>**

Емпірична формула	Tl <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> [24]	Tl <sub>2</sub> CdSnSe <sub>4</sub>	Tl <sub>2</sub> CdSiTe <sub>4</sub>	Tl <sub>2</sub> HgSiTe <sub>4</sub>
Просторова група	<i>I-42m</i>			
Формульна маса	909.57	955.67	1059.626	1147.84
Параметри комірки:				
<i>a</i> (нм)	0.80145(9)	0.80490(6)	0.84121(6)	0.83929(4)
<i>c</i> (нм)	0.67234(9)	0.68573(8)	0.70289(9)	0.70396(5)
<i>V</i> (нм <sup>3</sup> )	0.4319(2)	0.4443(1)	0.4974(2)	0.49587(9)
F(000)	756.0	792.0	864.0	928.0
Кількість атомних позицій	16.0	16.0	16.0	16.0
Розрахункова густина, г/см <sup>3</sup>	6.995(3)	7.144(2)	7.075(2)	7.687(2)
Коефіцієнт абсорбції, 1/см	1167.94	1321.39	1756.94	1878.61
Випромінювання; довжина хвилі, нм	CuK <sub>α</sub> 0,154056			
Дифрактометр	Порошковий			
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний			
2θ і sinθ/λ <sub>(макс)</sub>	100.0 0.497			
Кількість атомних позицій	4	4	4	4
R <sub>I</sub>	0.1058	0.0815	0.0896	0.0619
R <sub>p</sub>	0.2653	0.2641	0.2074	0.1586
Кількість вільних параметрів	14	14	14	14

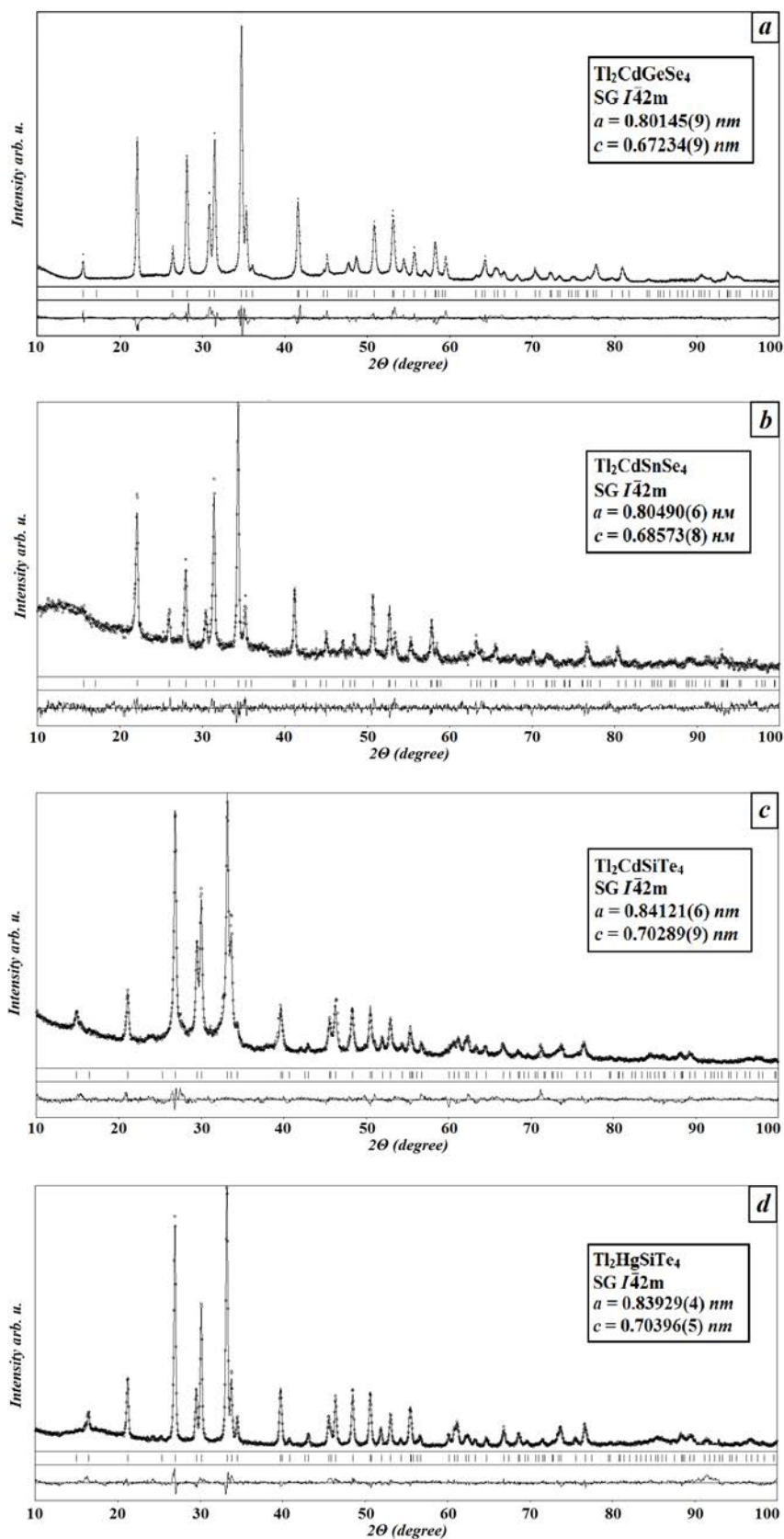


Рис. 3. Експериментальні (кола) та теоретичні (лінії) дифракційні профілі та їх різницєва для сполук: *a* –  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ , *b* –  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ , *c* –  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$ , *d* –  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$

Залежність об'єму просторової ґратки та розрахованої густини від молярних мас в ізоструктурних сполуках  $Tl_2B^{IV}X_4$ 

Сполука	ПГ	M, г/моль	V, нм <sup>3</sup>	Розрахункова густина, г/см <sup>3</sup>	Л-ра
Tl <sub>2</sub> HgSnS <sub>4</sub>	I-42m	856.1	0.4138	6.871	[20]
Tl <sub>2</sub> HgSnS <sub>4</sub>		909.8	0.4319	6.995	[*]
Tl <sub>2</sub> HgSiSe <sub>4</sub>		953.5	0.4284	7.390	[21]
Tl <sub>2</sub> CdSnSe <sub>4</sub>		955.9	0.4439	7.144	[24]
Tl <sub>2</sub> HgGeSe <sub>4</sub>		998.0	0.4322	7.716	[22]
Tl <sub>2</sub> MnGeTe <sub>4</sub>		1046.7	0.4912	7.080	[20]
Tl <sub>2</sub> HgSnSe <sub>4</sub>		1044.1	0.4452	7.787	[21]
Tl <sub>2</sub> CdSiTe <sub>4</sub>		1059.6	0.4974	7.075	[*]
Tl <sub>2</sub> MnSnTe <sub>4</sub>		1092.8	0.5076	7.150	[20]
Tl <sub>2</sub> CdGeTe <sub>4</sub>		1104.2	0.4973	7.370	[20]
Tl <sub>2</sub> HgSiTe <sub>4</sub>		1147.8	0.4959	7.687	[*]
Tl <sub>2</sub> CdSnTe <sub>4</sub>		1150.3	0.5123	7.460	[20]
Tl <sub>2</sub> HgGeTe <sub>4</sub>		1192.4	0.4937	8.020	[20]
Tl <sub>2</sub> HgSnTe <sub>4</sub>		1238.5	0.5047	8.150	[20]

\* – дана робота

Таблиця 4

Результати розшифрування кристалічної структури сполуки Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>

Сполука	Tl <sub>2</sub> CdGe <sub>3</sub> Se <sub>8</sub>
Просторова група	$P2_12_12_1$
Параметри комірки:	
<i>a</i> (нм)	0,76023(9)
<i>b</i> (нм)	1,2071(2)
<i>c</i> (нм)	1,7474(2)
<i>V</i> (нм <sup>3</sup> )	1,6036(6)
F(000)	2312.0
Кількість атомних позицій	56.0
Розрахункова густина, г/см <sup>3</sup>	5.676(2)
Коефіцієнт абсорбції, 1/см	794.03
Випромінювання; довжина хвилі, нм	CuK 1.54185
Дифрактометр	Порошковий
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Кількість атомних позицій	14
Кількість вільних параметрів	58
$2\theta$ і $\sin\theta/\lambda_{(макс)}$	100.05 0.497
h(мін), k(мін), l(мін)	0 0 0
h(макс), k(макс), l(макс)	7 11 17
$R_i$ і $R_w$	0.1204 0.2783
Скалярний фактор	1.98(6)
Вісь і параметр текстури	[ 0 1 0 ] 0.134(5)

Зменшення, очевидно, можна пояснити ефектом f-стиснення в атомі Hg. При заміні Ge→Sn у нових, та аналогічних до них за структурою

талієвмісних тетрарних сполуках, взятих для порівняння (Tl<sub>2</sub>Cd(Hg)GeSe<sub>4</sub>(Te<sub>4</sub>) → Tl<sub>2</sub>Cd(Hg)SnSe<sub>4</sub>(Te<sub>4</sub>) та Tl<sub>2</sub>MnGeTe<sub>4</sub> → Tl<sub>2</sub>MnSnTe<sub>4</sub>) спостерігається закономірне зростання об'єму просторової ґратки. Однак заміна Si→Ge у сполуках Tl<sub>2</sub>Cd(Hg)Si(Te<sub>4</sub>)→Tl<sub>2</sub>Cd(Hg)Ge(Te<sub>4</sub>) призводить до зменшення комірки через ефект d-стиснення в атомі Ge. У всіх випадках при зміні S→Se→Te суттєво збільшуються розміри комірки. Розрахована густина суттєво зростає з молярною масою у всіх випадках заміщення дво-, чотири-, або шестивалентного елемента.

Тетрарна сполука Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>, що утворюється на перерізі Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>-GeSe<sub>2</sub> квазіпотрійної системи Tl<sub>2</sub>Se-CdSe-GeSe<sub>2</sub>, кристалізується в нецентросиметричній ПГ  $P2_12_12_1$  (СТ Cs<sub>2</sub>HgGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>). На рис. 4 наведені її експериментальні, теоретичні та різниці між ними рентгенодифракційні спектри.

Координати та кристалографічні параметри у структурі Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> представлені в табл. 4.

Отже, за результатами рентгенофазовим аналізом побудовано ізотермічні перерізи систем Tl<sub>2</sub>Se-CdSe-Ge(Sn)Se<sub>2</sub> при 570 К. Підтверджено існування сполуки Tl<sub>2</sub>CdSnSe<sub>4</sub>. Встановлено утворення та розшифровано кристалічну структуру чотирьох тетрарних сполук: Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> та трьох ізоструктурних халькогенідів: Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>CdSiTe<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>HgSiTe<sub>4</sub>. Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> кристалізується в тригональній ПГ  $P2_12_12_1$  з параметрами:  $a=0, 7.6023(9)$ ,



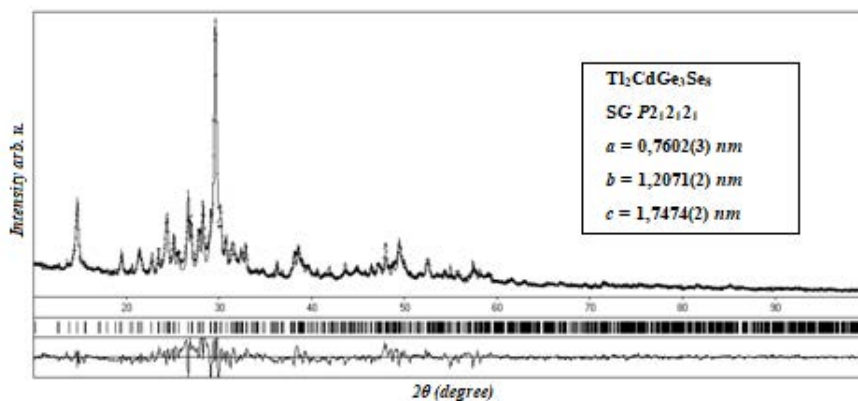


Рис 4. Експериментальні (кола) та теоретичні (лінії) дифракційні профілі та їх різницєва для сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$

$b=1,2071(2)$ ,  $c=1,7474(2)$  нм.  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$  кристалізуються в тетрагональній структурі з ПГ  $I-42m$ . Параметри комірок сполук:  $a = 0.80145(9)$ ,  $c = 0.67234(9)$  нм ( $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ );  $a = 0.8049(6)$ ,  $c = 0.68573(8)$  нм ( $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ );  $a = 0.84121(6)$ ,  $c = 0.70289(9)$  нм ( $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$ );  $a = 0.83929(4)$ ,  $c = 0.70396(5)$  нм ( $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$ ). Розглянуто

залежність об'єму просторової ґратки та розрахованої густини від молярної маси у одинадцяти відомих раніше та трьох нововиявлених ізоструктурних (ПГ  $I-42m$ ) сполуках  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ . Отримані сполуки, кристалізуючись в нецентросиметричній структурі представляють інтерес для подальших досліджень.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Piskach L.V., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D. The phase equilibria in the quasi-ternary  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{SnS}_2$  system. *J. Alloys Compds.* 1998. 279(2). P. 142-152.
2. Kanno R., Hata T., Kawamoto Y., Irie M. Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON–lithium germanium sulfide system. *Solid State Ionics*, 2000. 130(1-2). P. 97-104.
3. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Olekseyuk I.D. The  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$  system at 670 K and the crystal structure of the  $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$  compound. *J. Alloys Compds.* 2002. 335(1-2). P. 176-180.
4. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Kumanska Yu.O. The  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{SnSe}_2$  system and the crystal structure of the  $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$  compound. *J. Alloys Compds.* 2002. 339(1-2). P. 140-143.
5. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Romanyuk Y.E., Olekseyuk I.D., Piskach L.V. The  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$  system and crystal structures of the compounds. *J. Alloys Compds.* 2003. 351(1-2). P. 135-144.
6. Parasyuk O.V., Chykhrij S.I., Bozhko V.V. Piskach L.V., Bogdanyuk M.S., Olekseyuk I.D., Bulatetska L.V., Pekhnyo V.I. Phase diagram of the  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{HgS}-\text{SnS}_2$  system and single crystal preparation, crystal structure and properties of  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ . *J. Alloys Compds.* 2005. 399(1-2). P. 32-37.
7. Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Zhabankov O.Y., Parasyuk O.V., Kogut Yu.M. Phase diagrams of the quasi-binary systems  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3-\text{PbS}$  and the crystal structure of the new quaternary compound  $\text{Cu}_2\text{PbSiS}_4$ . *J. Alloys Compds.* 2005. 399(1-2). P. 149-154.
8. Parasyuk O.V., Fedorchuk A.O., Kogut Y.M. et al., The  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{GeS}_2$  system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure of  $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ . *J. Alloys Compds.* 2010. 500(1). P. 26-29.
9. Kogut Y., Fedorchuk A., Zhabankov O., Romanyuk Ya., Kityk I., Piskach L., Parasyuk O. Isothermal section of the  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{GeS}_2$  system at 300 K and the crystal structure of  $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ . *J. Alloys Compds.* 2011. 509(11). P. 4264-4267.
10. Schumer B. N., Downs R. T., Domanik Kenneth J., Andrade M., Origlieri M. J. Pirquitasite,  $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Acta Cryst.* 2013. 69(2). P. i8-i9.
11. Zhang J.-H., Clark D. J., Weiland A., Stoyko S. S., Soo Kim Y., Jang J. I., Aitken J. A.  $\text{Li}_2\text{CdGeSe}_4$  and  $\text{Li}_2\text{CdSnSe}_4$ : biaxial nonlinear optical materials with strong infrared second-order responses and laser-induced damage thresholds influenced by photoluminescence. *Inorg. Chem. Front.* 2017. 4. P. 1472-1484.
12. He J., Guo Y., Huang W., Zhang X., Yao J., Zhai T., Huang F. Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of Noncentrosymmetric  $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Inorg. Chem.* 2018, 57(16), P. 9918-9924.
13. Brik M.G., Parasyuk O.V., Myronchuk G.L., Kityk I.V. Specific features of band structure and optical anisotropy of  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  quaternary compounds. *Mat. Chem. Phys.* 2014. 147. P. 155-161.



14. Rincón C., Quintero M.E., Moreno P.Ch., Quintero E., Henao J.A., Macías M.A. Raman spectrum of  $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$  stannite structure semiconductor compound. *Superlattices and Microstruct.* 2015. 88. P. 99-103.
15. Kogut Y., Khyzhun O.Y., Parasyuk O.V., Reshak A.H., Lakshminarayana G., Kityk I.V., Piasecki M. Electronic spectral parameters and IR nonlinear optical features of novel  $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4$  crystal. *J. Crystal Growth.* 2012. 354(1). P. 142-146.
16. Reshak A.H., Kogut Y.M., Fedorchuk A.O., Zamuruyeva O.V., Myronchuk G.L., Parasyuk O.V., Kamarudin H., Auluck S., Plucinski K.J., Bila J. Electronic and optical features of the mixed crystals  $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ . *J. Mat. Chem. C.* 2013. 1(31). P. 4667-4675.
17. Litvinchuk A.P., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O., Valakh M.Ya., Babichuk I.S., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Gordan O.D., Zahn D.R. T. Electronic structure, optical properties, and lattice dynamics of orthorhombic  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$  semiconductors. *Phys. Rev B.* 2014. 90(16). P. 165-201.
18. Zhang Y., Sun X., Zhang P., Yuan X., Huang F., Zhang W. Structural properties and quasiparticle band structures of Cu-based quaternary semiconductors for photovoltaic applications. *J. Appl. Phys.* 2012. 111(6). P. 63709.
19. Huang Y., Wu K., Cheng J., Zhihua Y., Pan Sh.  $\text{Li}_2\text{ZnGeS}_4$ : a promising diamond-like infrared nonlinear optical material with high laser damage threshold and outstanding second-harmonic generation response. *Dalton Trans.* 2019. 48(14). P. 4484-4488.
20. Eulenberger G. Darstellung und Kristallstruktur des Dithallium(I) blei(II)- tetrathio germanats(IV)  $\text{Tl}_2\text{PbGeS}_4$  / Preparation and Crystal Structure of Dithallium(I) Lead(II) Tetrathio germanate(IV). *Z. Naturforsch.* 1980. 35. P. 335-339.
21. McGuire M.A., Scheidemantel Th.J., Badding J.V., Badding John V., DiSalvo F. J.  $\text{Tl}_2\text{AXTe}_4$  (A = Cd, Hg, Mn; X = Ge, Sn): Crystal Structure, Electronic Structure, and Thermoelectric Properties. *Chem. Mater.* 2005. 17. P. 6186-6191.
22. Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Physico-chemical interaction in the  $\text{Tl}_2\text{Se-HgSe-D}^{\text{IV}}\text{Se}_2$  systems ( $\text{D}^{\text{IV}} = \text{Si, Sn}$ ). *Mater. Res. Bull.* 2012. 47. P. 3830-3834.
23. Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. The  $\text{Tl}_2\text{Se-HgSe-GeSe}_2$  system and the crystal structure of  $\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$ . *Chem. Met. Alloys.* 2013. 6. P. 55-62.
24. Piskach L.V., Mozolyuk M.Yu., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Phase equilibria in the  $\text{Tl}_2\text{S-HgS-SnS}_2$  system at 520 K and crystal structure of  $\text{Tl}_2\text{HgSnS}_4$ . *Chem. Met. Alloys.* 2017. 10. P. 136-141.
25. Selezzen A.O., Piskach L.V., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D. The  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-CdSe}$  System and the Crystal Structure of the  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  compound. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019. 40, 6. P. 797-801.
26. Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y. The  $\text{Tl}_2\text{S-PbS-SiS}_2$  system and the crystal and electronic structure of quaternary chalcogenide  $\text{Tl}_2\text{PbSiS}_4$ . 2017. *Mat. Chem. Phys.* 195. P. 132-142.
27. Цісар О., Піскач Л., Бабіжецький В., Левицький В., Котур Б., Марушко Л., Олексеюк І., Парасюк О. Фазові рівноваги в системі  $\text{Tl}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$  при 520 К. *Вісн. Львів. у-ту. Сер. хімічна.* 2018. 59(10). С. 46-52.
28. Davydyuk G.E., Piasecki M., Parasyuk O.V., Myronchuk G.L., Fedorchuk A. O., Danylchuk S.P., Piskach L.V., Mozolyuk M.Yu., AlZayed N. 2013. *Opt. Mater.* 35(12). P. 2514-2518.
29. Khyzhun O.Y., Fedorchuk A.O., Kityk I.V., Piasecki M., Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Parasyuk O.V., ElNaggar A.M., Albassam A.A., Karasinski P. Electronic structure and laser induced piezoelectricity of a new quaternary compound  $\text{TlInGe}_3\text{S}_8$ . *Mat. Chem. Phys.* 2018. 204. P. 336-344.
30. Myronchuk G.L., Zamurueva O.V., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., AlZayed N.S., El-Naggar A.M., Ebothe J., Lis M., Kityk I.V. Structural and optical properties of novel optoelectronic  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$  single crystals. *J. Mat. Sci.: Mat. in Electr.* 25(7). P. 3226-3232.
31. Myronchuk G.L., Davydyuk G.E., Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y., Andrievski R.A., Fedorchuk A.O., Danylchuk S.P., Piskach L.V., Mozolyuk M.Y.  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials. *J. Mat. Sci.: Mat. in Electr.* 2013. 24(9). P. 3555-3563.
32. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. [и др.]. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. Москва : Наука, 1975. С. 219.
33. Абрикосов Н.Х., Шелимова Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  / Москва : Наука, 1975. С. 195.
34. Glukh A.S., Sabov M.Yu., Barchii I.E., Tsigika V.V., Sidei V.I. Formation of ternary compounds in the  $\text{Tl}_2\text{Se-GeSe}_2$  system. *Inorgan. Mater.* 2009. 45. P. 1172-1176.
35. Houenou P., Eholie R., Etude du systeme  $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Se}$ . *Acad. Sci. Paris.* 1976. 283. 16. P. 731-733.
36. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. Фазовые равновесия и свойства соединений в системах  $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})\text{-SnS}_2(\text{Se}_2)$ . *Журн. неорг. химии.* 1985. 30(6). С. 1502-1506.
37. Mucha I., Wiglusz K., Sztuba Z., Gawel W. Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium(I) selenide-tin(IV) selenide system. *Comp. Coupl. Phase Diag. and T.I.H. hermochem.* 2009. 33. P. 545-549.
38. Один В.В., Гринко В.В., Новоселова А.В. P-T-X фазовая диаграмма системы  $\text{CdSe-GeSe}$ . *Журнал неорганической химии.* 1986. 31(5). С. 1274-1277.

39. Стасова М.М., Вайнштейн Б.К. Электронографическое определение структуры  $Tl_2Se$ . *Кристаллография*. 1958. 3(2). С. 141-147.
40. Dittmar G., Schafer H. Die Kristallstruktur von germanium diselenid. *Acta Cryst. B*. 1976. 32. P. 2726-2728.
41. Busch G., Frohlich C., Hulliger F., Steimeier E. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $SnSe_2$ . *Helv. Phys. Acta*. 1961. 34. P. 359-368.
42. Glukh O.S., Sabov M.Yu., Barchij I.E., Pavlyuk V.V., Marciniak B. Crystal structure of the  $Tl_4GeSe_4$  ternary compound. *Chem. Met. Alloys*. 2009 (2). P. 10-14.
43. Eulenberger G. Ternäre Thalliumchalkogenide mit  $Tl_4Ge_2S_6$ -Struktur. *Monatsh. Chem*. 1982. 113. P. 859-867.
44. Eulenberger G.  $Tl_4Ge_4Se_{10}$ , ein Thallium(1)selenogermanat mit adamantanalogem Anion  $[Ge_4Se_{10}]^{4-}$ /  $Tl_4Ge_4Se_{10}$ , a Thallium(I) Selenogermanate with the Adamantane-Like Anion  $[Ge_4Se_{10}]^{4-}$ . *Z. Naturforsch.* 1981. 36. P. 521-523.
45. Akinocho G., Houenou P., Oyetola S., Eholie R., Jumas J. C., Olivier-Fourcade J., Maurin M. Étude structurale de  $Tl_4SnSe_4$ . *J. Solid State Chem*. 1991. 93(2). P. 336-340.
46. Jaulmes S., Houenou P., Structure cristalline du seleniure d'etain(IV) et de thallium(I):  $Tl_2SnSe_3$ . *Mater. Res. Bull.* 1980. 15(7). P. 911-915.
47. Henao J.A., Delgado J.M., Quintero M., X-ray powder diffraction data and structural study of  $Fe_2GeSe_4$ . *Powder Diffr.* 1998. 13(4) P. 202-209.
48. Akselrud L.G., Zavaliy P.Yu., Grin Yu. et al., J. *WinCSD*: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. 47. P. 803-805.
49. Ketelaar J.A., t'Hart W.H., Moerel M., Polder D. The Crystal Structure of  $TlSe$ , Thallous Thallic or Thallosic Selenide. *Z. Kristallog. A*. 1939. 101 P. 396-404.
50. Müller D., Eulenberger G., Hahn H. Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 1973. 398. P. 207–220.

#### REFERENCES:

1. Piskach, L.V., Parasyuk, O.V., Olekseyuk, I.D. (1998). The phase equilibria in the quasi-ternary  $Cu_2S$ – $CdS$ – $SnS_2$  system. *J. Alloys Compds*, 279(2). 142-152.
2. Kanno, R., Hata, T., Kawamoto, Y., Irie, M. (2000). Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON–lithium germanium sulfide system. *Solid State Ionics*, 130(1-2), 97-104.
3. Parasyuk, O.V., Gulay, L.D., Piskach, L.V., Olekseyuk, I.D. (2002). The  $Ag_2Se$ – $CdSe$ – $SnSe_2$  system at 670 K and the crystal structure of the  $Ag_2CdSnSe_4$  compound. *J. Alloys Compds*. 335(1-2), 176-180.
4. Parasyuk, O.V., Gulay, L.D., Piskach, L.V., Kumanska, Yu.O. (2002). The  $Ag_2Se$ – $HgSe$ – $SnSe_2$  system and the crystal structure of the  $Ag_2HgSnSe_4$  compound. *J. Alloys Compds*. 339(1-2), 140-143.
5. Parasyuk, O.V., Gulay, L.D., Romanyuk, Y.E., Olekseyuk, I.D, Piskach, L.V. (2003). The  $Ag_2Se$ – $HgSe$ – $GeSe_2$  system and crystal structures of the compounds. *J. Alloys Compds*. 351(1-2), 135-144.
6. Parasyuk, O.V., Chykhrij, S.I., Bozhko, V.V. Piskach, L.V., Bogdanyuk, M.S., Olekseyuk, I.D., Bulatetska, L.V., Pekhnyo, V.I. (2005). Phase diagram of the  $Ag_2S$ – $HgS$ – $SnS_2$  system and single crystal preparation, crystal structure and properties of  $Ag_2HgSnS_4$ . *J. Alloys Compds*. 399(1-2), 32-37.
7. Olekseyuk, I.D., Piskach, L.V., Zhibankov, O.Y., Parasyuk, O.V., Kogut, Yu.M. (2005). Phase diagrams of the quasi-binary systems  $Cu_2S$ – $SiS_2$  and  $Cu_2SiS_3$ – $PbS$  and the crystal structure of the new quaternary compound  $Cu_2PbSiS_4$ . *J. Alloys Compds*. 399(1-2), 149-154.
8. Parasyuk, O.V., Fedorchuk, A.O., Kogut, Y.M. et al. (2010) The  $Ag_2S$ – $ZnS$ – $GeS_2$  system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure of  $Ag_2ZnGeS_4$ . *J. Alloys Compds*. 500(1), 26-29.
9. Kogut, Y., Fedorchuk, A., Zhibankov, O., Romanyuk, Ya., Kityk, I., Piskach, L., Parasyuk, O. (2011). Isothermal section of the  $Ag_2S$ – $PbS$ – $GeS_2$  system at 300 K and the crystal structure of  $Ag_2PbGeS_4$ . *J. Alloys Compds*. 509(11), 4264-4267.
10. Schumer, B.N., Downs, R.T., Domanik, Kenneth J., Andrade, M., Origlieri M.J. (2013). Pirquitasite,  $Ag_2ZnSnS_4$ . *Acta Cryst.* 69(2), i8-i9.
11. Zhang, J.-H., Clark, D.J., Weiland, A., Stoyko, S.S., Soo Kim Y., Jang, J.I., Aitken, J.A. (2017).  $Li_2CdGeSe_4$  and  $Li_2CdSnSe_4$ : biaxial nonlinear optical materials with strong infrared second-order responses and laser-induced damage thresholds influenced by photoluminescence. *Inorg. Chem. Front.*, 4, 1472-1484.
12. He, J., Guo, Y., Huang, W., Zhang, X., Yao, J., Zhai, T., Huang, F. (2018). Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of Noncentrosymmetric  $Na_2ZnSnS_4$ . *Inorg. Chem.* 57(16), 9918-9924.
13. Brik, M.G., Parasyuk, O.V., Myronchuk, G.L., Kityk, I.V. (2014). Specific features of band structure and optical anisotropy of  $Cu_2CdGeSe_4$  quaternary compounds. *Mat. Chem. Phys*, 147, 155-161.
14. Rincón, C., Quintero, M.E., Moreno, P.Ch., Quintero, E., Henao, J.A., Macías, M.A. (2015). Raman spectrum of  $Cu_2CdSnSe_4$  stannite structure semiconductor compound. *Superlattices and Microstruct.* 88, 99-103.

15. Kogut, Y., Khyzhun, O.Y., Parasyuk, O.V., Reshak, A.H., Lakshminarayana, G., Kityk, I.V., Piasecki M. (2012). Electronic spectral parameters and IR nonlinear optical features of novel  $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4$  crystal. *J. Crystal Growth*, 354(1), 142-146.
16. Reshak, A.H., Kogut, Y.M., Fedorchuk, A.O., Zamuruyeva, O.V., Myronchuk, G.L., Parasyuk, O.V., Kamarudin, H., Auluck, S., Plucinski, K.J., Bila, J. (2013). Electronic and optical features of the mixed crystals  $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ . *J. Mat. Chem. C*, 1(31), 4667-4675.
17. Litvinchuk, A.P., Dzhagan, V.M., Yukhymchuk, V.O., Valakh, M.Ya., Babichuk, I.S., Parasyuk, O.V., Piskach, L.V., Gordan, O.D., Zahn, D.R.T. (2014). Electronic structure, optical properties, and lattice dynamics of orthorhombic  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$  semiconductors. *Phys. Rev B*, 90(16).
18. Zhang, Y., Sun, X., Zhang, P., Yuan, X., Huang, F., Zhang, W. (2012). Structural properties and quasiparticle band structures of Cu-based quaternary semiconductors for photovoltaic applications. *J. Appl. Phys*, 111(6).
19. Huang, Y., Wu, K., Cheng, J., Zhihua, Y., Pan, Sh. (2019).  $\text{Li}_2\text{ZnGeS}_4$ : a promising diamond-like infrared nonlinear optical material with high laser damage threshold and outstanding second-harmonic generation response. *Dalton Trans*, 48(14), 4484-4488.
20. Eulenberger, G. (1980). Darstellung und Kristallstruktur des Dithallium(I) blei(II)- tetrathio germanats(IV)  $\text{Tl}_2\text{PbGeS}_4$  / Preparation and Crystal Structure of Dithallium(I) Lead(II) Tetrathio germanate(IV). *Z. Naturforsch*, 35, 335-339.
21. McGuire, M.A., Scheidemantel, Th.J., Badding, J.V., Badding, John V., DiSalvo, F.J. (2005).  $\text{Tl}_2\text{AXTe}_4$  (A = Cd, Hg, Mn; X = Ge, Sn): Crystal Structure, Electronic Structure, and Thermoelectric Properties. *Chem. Mater*, 17, 6186-6191.
22. Mozolyuk, M.Yu., Piskach, L.V., Fedorchuk, A.O., Olekseyuk, I.D., Parasyuk, O.V. (2012). Physico-chemical interaction in the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{D}^{\text{IV}}\text{Se}_2$  systems ( $\text{D}^{\text{IV}} = \text{Si, Sn}$ ). *Mater. Res. Bull.*, 47, 3830-3834.
23. Mozolyuk, M.Yu., Piskach, L.V., Fedorchuk, A.O., Olekseyuk, I.D., Parasyuk, O.V. (2013). The  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$  system and the crystal structure of  $\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$ . *Chem. Met. Alloys*, 6, 55-62.
24. Piskach, L.V., Mozolyuk, M.Yu., Fedorchuk, A.O., Olekseyuk, I.D., Parasyuk O.V. (2017). Phase equilibria in the  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{HgS}-\text{SnS}_2$  system at 520 K and crystal structure of  $\text{Tl}_2\text{HgSnS}_4$ . *Chem. Met. Alloys*, 10, 136-141.
25. Selezhen, A.O., Piskach, L.V., Parasyuk, O.V., Olekseyuk, I.D. (2019). The  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ -CdSe System and the Crystal Structure of the  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  compound. *J. Phase Equilib. Diffus*, 40, 6, 797-801.
26. Mozolyuk, M.Yu., Piskach, L.V., Fedorchuk, A.O., Parasyuk, O.V., Khyzhun, O.Y. (2017). The  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{SiS}_2$  system and the crystal and electronic structure of quaternary chalcogenide  $\text{Tl}_2\text{PbSiS}_4$ . *Mat. Chem. Phys*, 195, 132-142.
27. Tsisar, O., Piskach, L., Babizhetskyi, V., Levytskyi, V., Kotur, B., Marushko, L., Olekseyuk, I., Parasyuk, O. (2018). Fazovi rivnovahy v systemi  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  pry 520 K. [Phase equilibria in the system  $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$  at 520 K]. *Visn. Lviv. u-tu. Ser. khimichna. – Bulletin of Lviv University. Chemistry series*, 59(10), 46-52 [in Russian].
28. Davydyuk, G.E., Piasecki, M., Parasyuk, O.V., Myronchuk, G.L., Fedorchuk, A.O., Danylchuk, S.P., Piskach, L.V., Mozolyuk, M.Yu., AlZayed N. 2013. *Opt. Mater*, 35(12), 2514-2518.
29. Khyzhun, O.Y., Fedorchuk, A.O., Kityk, I.V., Piasecki, M., Mozolyuk, M.Yu., Piskach, L.V., Parasyuk, O.V., ElNaggar, A.M., Albassam, A.A., Karasinski, P. (2018). Electronic structure and laser induced piezoelectricity of a new quaternary compound  $\text{TlInGe}_3\text{S}_8$ . *Mat. Chem. Phys*, 204, 336-344.
30. Myronchuk, G.L., Zamuruyeva, O.V., Parasyuk, O.V., Piskach, L.V., Fedorchuk, A.O., AlZayed, N.S., El-Naggar, A.M., Ebothe, J., Lis, M., Kityk, I.V. (2018). Structural and optical properties of novel optoelectronic  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$  single crystals. *J. Mat. Sci.: Mat. in Electr*, 25(7), 3226-3232.
31. Myronchuk, G.L., Davydyuk, G.E., Parasyuk, O.V., Khyzhun, O.Y., Andrievski, R.A., Fedorchuk, A.O., Danylchuk, S.P., Piskach, L.V., Mozolyuk, M.Y. (2013).  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials. *J. Mat. Sci.: Mat. in Electr*, 24(9), 3555-3563.
32. Abrykosov, N.Kh., Bankyna, V.F., Poretskaia, L.V. [y dr.]. (1975). *Poluprovodnykovye khalkohenydy y splavy na ykh osnove. [Semiconductor chalcogenides and alloys based on them]*. Moscow: Nauka, 219. [in Russian].
33. Abrykosov, N.Kh., Shelymova, N.Kh. (1975). *Poluprovodnykovye materyaly na osnove soedynenyi AIVBVI [Semiconductor materials based on AIVBVI compounds]* Moscow: Nauka. [in Russian].
34. Glukh, A.S., Sabov, M.Yu., Barchii, I.E., Tsigika, V.V., Sidei V.I. (2009). Formation of ternary compounds in the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  system. *Inorgan. Mater*, 45, P, 1172-1176.
35. Houenou, P., Eholie, R. (1976). Etude du systeme  $\text{SnSe}_2-\text{Tl}_2\text{Se}$ . *Acad. Sci. Paris*, 283, 16, 731-733.
36. Lazarev, V.B., Peresh, E.Yu., Starosta, V.Y., Mudryi, V.V. (1985). Fazovye ravnovesya y svoystva soedynenyi v systemakh  $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{SnS}_2(\text{Se}_2)$ . [Phase equilibria and properties of compounds in  $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{SnS}_2(\text{Se}_2)$  systems]. *Zhurn. neorh. Khimiy – Journal of Inorganic Chemistry*, 30(6), 1502-1506 [in Russian].
37. Mucha, I., Wiglusz, K., Sztuba, Z., Gaweł, W. (2009). Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium(I) selenide-tin(IV) selenide system. *Comp. Coupl. Phase Diagr. and T.I.H. hermochem*, 33, 545-549.
38. Odyn, V.V., Hryenko, V.V., Novoselova, A.V. (1986). P-T-X fazovaia dyahramma systemy  $\text{CdSe}-\text{GeSe}$ . [P-T-X phase diagram of the  $\text{CdSe} - \text{GeSe}$  system]. *Zhurn. neorh. Khimiy – Journal of Inorganic Chemistry*, 31(5), 1274-1277 [in Russian].

39. Stasova, M.M., Vainshtein, B.K. (1958). Elektronohrafycheskoe opredelenie struktury  $Tl_2Se$ . [Electron diffraction determination of the  $Tl_2Se$  structure]. *Krystallografiya – Crystallography*, 3(2), 141-147 [in Russian].
40. Dittmar, G., Schafer, H. (1976). Die Kristallstruktur von germanium diselenid. *Acta Cryst. B*, 32, 2726-2728.
41. Busch, G., Frohlich, C., Hulliger, F., Steimeier, E. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $SnSe_2$ . *Helv. Phys. Acta*. 34. P. 359-368.
42. Glukh O. S., Sabov M. Yu., Barchij I. E., Pavlyuk V. V., Marciniak B. (1961). Crystal structure of the  $Tl_4GeSe_4$  ternary compound. *Chem. Met. Alloys*, 2009 (2), 10-14.
43. Eulenberger, G. (1982). Ternäre Thalliumchalkogenide mit  $Tl_4Ge_2S_6$ -Struktur. *Monatsh. Chem*, 113, 859-867.
44. Eulenberger, G. (1981).  $Tl_4Ge_4Se_{10}$ , ein Thallium(1)selenogermanat mit adamantanalogem Anion  $[Ge_4Se_{10}]^{4-}/Tl_4Ge_4Se_{10}$ , a Thallium(I) Selenogermanate with the Adamantane-Like Anion  $[Ge_4Se_{10}]^{4-}$ . *Z. Naturforsch*, 36, 521-523.
45. Akinocho, G., Houenou, P., Oyetola, S., Eholie, R., Jumas, J.C., Olivier-Fourcade, J., Maurin, M. (1991). Étude structurale de  $Tl_4SnSe_4$ . *J. Solid State Chem*, 93(2), 336-340.
46. Jaulmes, S., Houenou, P. (1980). Structure cristalline du seleniure d'etain(IV) et de thallium(I):  $Tl_2SnSe_3$ . *Mater. Res. Bull*, 15(7), 911-915.
47. Henao, J.A., Delgado, J.M., Quintero, M. (1998). X-ray powder diffraction data and structural study of  $Fe_2GeSe_4$ . *Powder Diffr*, 13(4), 202-209.
48. Akselrud, L.G., Zavalii, P.Yu., Grin, Yu. et al., J. (2014). *WinCSD*: software package for crystallographic calculations (Version 4), 47, 803-805.
49. Ketelaar, J.A., t'Hart, W.H., Moerel, M., Polder D. (1939). The Crystal Structure of  $TlSe$ , Thallous Thallic or Thallosic Selenide. *Z. Kristallog, A*, 101, 396-404.
50. D. Müller, G. Eulenberger, H. Hahn (1973) Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 398, 207-220.



УДК 547.783 + 547.789

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-6>

**Леся САЛІЄВА**

кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри органічної хімії та фармації, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025  
**ORCID:** 0000-0002-1047-8652

**Наталія СЛИВКА**

кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри органічної хімії та фармації, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025  
**ORCID:** 0000-0002-3811-7138

**Бібліографічний опис статті:** Салієва, Л., Сливка, Н. (2021) Структурна модифікація 2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-ону *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 38–41, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-6>

**СТРУКТУРНА МОДИФІКАЦІЯ  
2-МЕТИЛ-2,3-ДИГІДРОІМІДАЗО[2,1-*B*][1,3]ТІАЗОЛ-5(6*H*)-ОНУ**

Робота присвячена синтезу раніше невідомих 2-метил-6-(3-арилаліліден)-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*]тіазол-5(6*H*)-онів.

Для отримання похідних 2-метил-6-(3-арилаліліден)-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*]тіазол-5(6*H*)-онів як вихідну сполуку було використано 2-метилімідазо[2,1-*b*]тіазол, який одержано циклізацією 3-аліл-2-тіогідантоїну під дією поліфосфорної кислоти з виходом 93%.

Конденсацією 2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*]тіазол-5(6*H*)-ону з коричневими альдегідами було одержано цільові продукти: (Z)-2-метил-6-{(Z, E)-3-фенілаліліден}-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*]тіазол-5(6*H*)-он з виходом 85%, (Z)-6-{(Z, E)-3-(4-фторфеніл)аліліден}-2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*]тіазол-5(6*H*)-он з виходом 82% та (Z)-6-{(Z, E)-3-(4-(диметиламіно)феніл)аліліден}-2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*]тіазол-5(6*H*)-он з виходом 79%.

Склад та структуру отриманих 6-ариліденпохідних імідазо[2,1-*b*]тіазолу надійно підтверджено комплексним фізико-хімічним аналізом. Зокрема, даними ЯМР <sup>1</sup>H- та <sup>13</sup>C-спектроскопії, хроматомас-спектрометрії, а також даними елементного аналізу.

**Ключові слова:** 2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-он, циклізація, конденсація Кневенагеля, 2-метил-6-(3-арилаліліден)-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*]тіазол-5(6*H*)-они.

**Lesya SALIYEVA**

PhD in Chemistry, Assistant Professor at the Department of Organic Chemistry and Pharmacy, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025  
**ORCID:** 0000-0002-1047-8652

**Nataliia SLYVKA**

PhD in Chemistry, Associate Professor, Head of Department of Organic Chemistry and Pharmacy, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025  
**ORCID:** 0000-0002-3811-7138

**To cite this article:** Saliyeva, L. & Slyvka, N. (2021). Strukturna modyfikatsiia 2-metyl-2,3-dyhydroimidazo[2,1-*b*][1,3]tiazol-5(6*n*)-onu [Structural modification of 2-methyl-2,3-dihydroimidazo[2,1-*b*][1,3]tiazol-5(6*H*)-one]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 38–41, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-6>

**STRUCTURAL MODIFICATION OF 2-METHYL-2,3-DIHYDROIMIDAZO[2,1-*B*][1,3]TIAZOL-5(6*H*)-ONE**

The work is devoted to the synthesis of previously unknown 2-methyl-6-(3-arylalylidene)-2,3-dihydroimidazo[2,1-*b*]thiazol-5(6*H*)-ones.



To obtain derivatives of 2-methyl-6-(3-arylallylidene)-2,3-dihydroimidazo[2,1-b]thiazol-5(6H)-ones as a starting compound used 2-methylimidazo[2,1-b]thiazole, which is obtained by cyclization of 3-allyl-2-thiohydantoin under the action of polyphosphoric acid with a yield of 93%.

Condensation of 2-methyl-2,3-dihydroimidazo[2,1-b]thiazol-5(6H)-one with cinnamic aldehydes gave the target products: (Z)-2-methyl-6-[(Z, E)-3-phenylallylidene]-2,3-dihydroimidazo[2,1-b]thiazol-5(6H)-one in 85% yield, (Z)-6-[(Z, E)-3-(4-fluorophenyl)allylidene]-2-methyl-2,3-dihydroimidazo[2,1-b]thiazol-5(6H)-one in 82% yield and (Z)-6-[(Z, E)-3-(4-(dimethylamino)phenyl)allylidene]-2-methyl-2,3-dihydroimidazo[2,1-b]thiazol-5(6H)-one in 79% yield.

The composition and structure of the obtained 6-arylidene derivatives of imidazo[2,1-b]thiazole were reliably confirmed by complex physicochemical analysis. In particular, NMR data of <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-spectroscopy, chromatography, as well as elemental analysis data.

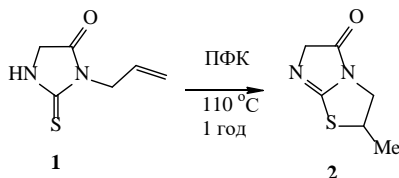
**Key words:** 2-methyl-2,3-dihydroimidazo[2,1-b][1,3]thiazol-5(6H)-one, cyclization, Knevenagel condensation, 2-methyl-6-(3-arylallylidene)-2,3-dihydroimidazo[2,1-b]thiazol-5(6H)-ones.

Підвищену зацікавленість в дослідників синтетичної та біомедичної хімії, протягом останніх десятиліть, викликають функціоналізовані похідні імідазо[2,1-*b*]тіазолу, які відзначаються широким спектром біологічної активності. Сполуки з таким ядром володіють протипухлинною, цитотоксичною та антимікробною активностями [1, 2], а також позитивною ізотропною дією [3].

Імідазо[2,1-*b*]тіазольна система становить основну частину відомого ефективного антигельмінтного та імуномодельючого препарату «Левамізол» (2,3,5,6-тетрагідро-6-фенілімідазо[2,1-*b*]тіазол) [4], який успішно використовується у терапевтичній практиці. Це є вагомим підставою для доцільності розробки нових підходів для синтезу такого типу конденсованих гетероциклів.

Вихідною сполукою для подальшої структурної модифікації став 2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-он **2**, синтез якого проводили згідно описаної методики [5]. Так, доступний 3-аліл-2-тіогідантоїн **1** нагрівали в ПФК при 110 °C протягом 1 год, в результаті відбувалося аелювання тіазольного циклу з отриманням цільового продукту **2** із виходом 93%:

**Схема 1. Синтез 2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-ону.**

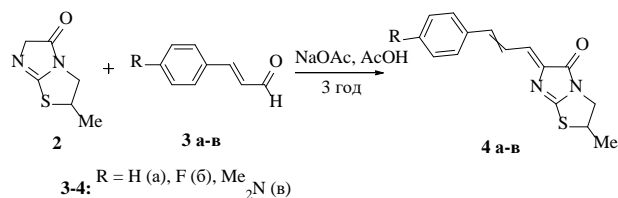


Авторами роботи [6] було досліджено, що *Z*-2-цинаміліден-6,7-дигідро-5*H*-імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазин-3(2*H*)-он виявляє інгібуюче зв'язування [3*H*]діазепаму з кортикальними мембранами головного мозку щурів і тим

самим попереджуючи фізичну залежність, амнезію або передозування. Саме тому видавалось цікавим ввести арилаліліденовий фрагмент і у структуру сполуки **2**.

Подальшу структурну модифікацію 2-метилдигідроімідазотіазолу **2** здійснювали шляхом введення його в реакцію конденсації по Кневенагелю із коричневими альдегідами, які були взяті у формі *E*-ізомерів. Сполуку **2** кип'ятили із альдегідами **3 а-в** в оцтовій кислоті в присутності безводного ацетату натрію протягом 3 год, результатом стало утворення відповідних 6-(3-арилаліліден)-2-метилдигідроімідазо[2,1-*b*]тіазолонів **4 а-в** з виходами 79-85%.

**Схема 2. Синтез 6-(3-арилаліліден)-2-метилдигідроімідазо[2,1-*b*]тіазолонів.**



Згідно літературних даних [6], у синтезованих 6-арилаліліденових імідазо[2,1-*b*]тіазолу атоми Гідрогену в аліліліденовому фрагменті розташовані у транс-положенні один відносно одного, про це також свідчать їх константи спіні-спінової взаємодії. Однак, на ПМР-спектрах продуктів реакції **4 а-в**, також спостерігається утворення другого ізомеру в кількості 11-30%. Не виключено, що причиною його утворення може бути обертання ароматичного кільця навколо С=C зв'язку.

Склад та структура синтезованих похідних **4 а-в** надійно підтверджені комплексним фізико-хімічним аналізом. Зокрема, даними ЯМР <sup>1</sup>H- та <sup>13</sup>C-спектроскопії, хроматомас-спектрометрії, а також даними елементного аналізу.

**Експериментальна частина**

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  записані на спектрометрі Varian VXR-400 (400 і 126 МГц відповідно) в імпульсному Фур'є-режимі в  $\text{CDCl}_3$ , внутрішній стандарт TMS. Мас-спектри записані на приладі Agilent LC/MSD SL, колонка Zorbax SB-C18,  $4.6 \times 15$  мм, 1.8 мкм (PN 82(c)75-932), розчинник  $\text{DMSO}-d_6$ , іонізація електророзпиленням при атмосферному тиску. Елементний аналіз виконаний на приладі PerkinElmer ЧН Analyzer серії 2400 в аналітичній лабораторії Інституту органічної хімії НАН України. Температури топлення усіх синтезованих речовин визначались на приладі Сиволобова.

**2-Метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*] [1,3]тіазол-5(6*H*)-он 2.** 6,4 ммоль сполуки **1** нагрівали при перемішуванні у 12 г ПФК при 110 °С протягом 1 год. Реакційну суміш охолоджували, виливали на лід, нейтралізували розчином  $\text{K}_2\text{CO}_3$  до рН ~ 7-8 та екстрагували  $\text{CHCl}_3$ . Органічний шар сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та упарювали до залишку.

**2-Метил-6-(3-арилаліліден)-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*]тіазол-5(6*H*)-они 4а-в.** До розчину 0.30 г (1.9 ммоль) імідазотіазолону **2** в 3 мл  $\text{AcOH}$  додавали 0.17 г (2.1 ммоль) безводного  $\text{NaOAc}$  і 2.1 ммоль відповідного коричневого альдегіду **3 а-в**. Реакційну суміш кип'ятили протягом 3 год, охолоджували, додавали лід до утворення маслянистого залишку, воду декантували. Маслянистий залишок обробляли метил-*трет*-бутиловим ефіром до утворення осаду, який відфільтровували. Фільтрат упарювали до осаду.

**(*Z*)-2-метил-6-{(*Z*, *E*)-3-фенілаліліден}-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*]тіазол-5(6*H*)-он 4а.** Вихід: 0,44 г (85%), оранжевий осад, т. топл. 223-225 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.ч. (КССВ, *J*, Гц): 1.62 д, 1.63 д (3H,  $^3J = 6.4$ ,  $\text{CH}_3^* + \text{CH}_3^{**}$ ), 3.50-3.55 м\*, 3.53 д.д.\*\* (1H,  $^2J = 11.2$ ,  $^3J = 6.4$ ,  $\text{NCH}_2^* + \text{NCH}_2^{**}$ ), 4.05 д.д. (1H,  $^2J = 11.0$ ,  $^3J = 7.0$ ,  $\text{NCH}_2^* + \text{NCH}_2^{**}$ ), 4.32-4.42 м (1H,  $\text{CH}^* + \text{CH}^{**}$ ), 6.84 д\*\*, 6.86\* (1H,  $^3J = 11.2^{**}$ ,  $^3J = 11.6^*$ ,  $\text{CH}^{**} + \text{CH}^*$ ), 6.95 д (0,33H,  $^3J = 16.0$ ,  $\text{CH}^*$ ), 7.00 д (0,73H,  $^3J = 16.0$ ,  $\text{CH}^{**}$ ), 7.29-7.37 м (3H,  $\text{H}_{\text{аром}}^* + \text{H}_{\text{аром}}^{**}$ ), 7.51 д (0,47H,  $^3J = 11.6$ ,  $\text{CH}^*$ ), 7.54-7.57 м (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}^* + \text{H}_{\text{аром}}^{**}$ ), 8.17 д.д. (0,26H,  $^2J = 15.6$ ,  $^3J = 12.0$ ,  $\text{CH}^{**}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.ч.: 20.91 ( $\text{CH}_3^*$ ), 20.95 ( $\text{CH}_3^{**}$ ), 47.66 ( $\text{C}^2^*$ ), 47.74 ( $\text{C}^2^{**}$ ), 48.04 ( $\text{C}^3^*$ ), 48.12 ( $\text{C}^3^{**}$ ), 123.09 ( $\text{CH}^{**}$ ), 123.55 ( $\text{CH}^*$ ), 126.03 ( $\text{CH}^{**}$ ),

127.51 ( $\text{C}_{\text{аром}}^{**}$ ), 127.53 ( $\text{C}_{\text{аром}}^*$ ), 128.76 ( $\text{C}_{\text{аром}}^*$ ), 128.78 ( $\text{C}_{\text{аром}}^{**}$ ), 129.08 ( $\text{C}_{\text{аром}}^*$ ), 129.17 ( $\text{C}_{\text{аром}}^{**}$ ), 132.23 ( $\text{CH}^*$ ), 136.37 ( $\text{C}^{6**}$ ), 136.52 ( $\text{C}^{6*}$ ), 141.37 ( $\text{CH}^{**}$ ), 142.12 ( $\text{CH}^*$ ), 144.11 ( $\text{C}_{\text{аром}}^*$ ), 144.72 ( $\text{C}_{\text{аром}}^{**}$ ), 164.83 ( $\text{C}^5^*$ ), 165.71 ( $\text{C}^5^{**}$ ), 165.95 ( $\text{C}^{7a*}$ ), 167.33 ( $\text{C}^{7a**}$ ). Мас-спектр, *m/z*: 271  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Знайдено, %: C 66.88; H 5.19; N 10.50.  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ . Вирахувано, %: C, 66.64; H, 5.22; N, 10.36.

**(*Z*)-6-{(*Z*, *E*)-3-(4-фторфеніл)аліліден}-2-метил-2,3-дигідроімідазо- [2,1-*b*]тіазол-5(6*H*)-он 4б.** Вихід: 0,45 г (82%), оранжевий осад, т. топл. 204-206 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.ч. (КССВ, *J*, Гц): 1,63 д (1H,  $^3J = 7.2$ ,  $\text{CH}_3^* + \text{CH}_3^{**}$ ), 3,54 д.д. (1H,  $^2J = 11.0$ ,  $^3J = 6.6$ ,  $\text{NCH}_2^* + \text{NCH}_2^{**}$ ), 4,06 д.д. (1H,  $^2J = 11.2$ ,  $^3J = 6.8$ ,  $\text{NCH}_2^* + \text{NCH}_2^{**}$ ), 4,34-4,43 м (1H,  $\text{CH}^* + \text{CH}^{**}$ ), 6,81 д (0,83H,  $^3J = 11.6$ ,  $\text{CH}^{**}$ ), 6,87 д (0,14H,  $^3J = 13.6$ ,  $\text{CH}^*$ ), 6,95 д (1H,  $^3J = 15.6$ ,  $\text{CH}^* + \text{CH}^{**}$ ), 7,03-7,07 м (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}^* + \text{H}_{\text{аром}}^{**}$ ), 7,43 д.д. (0,89H,  $^2J = 16.0$ ,  $^3J = 11.6$ ,  $\text{CH}^* + \text{CH}^{**}$ ), 7,51-7,54 м (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}^* + \text{H}_{\text{аром}}^{**}$ ), 8,09 д.д. (0,11H,  $^2J = 15.2$ ,  $^3J = 12.0$ ,  $\text{CH}^* + \text{CH}^{**}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.ч., (*J*, Гц): 20.97 ( $\text{CH}_3^* + \text{CH}_3^{**}$ ), 47.78 ( $\text{C}^{2*} + \text{C}^{2**}$ ), 48.15 ( $\text{C}^{3*} + \text{C}^{3**}$ ), 115.89 ( $\text{C}_{\text{аром}}^* + \text{C}_{\text{аром}}^{**}$ , д,  $^2J_{\text{CF}} = 22.0$ ), 122.85 ( $\text{CH}^* + \text{CH}^{**}$ , д,  $^5J_{\text{CF}} = 3.0$ ), 125.83 ( $\text{CH}^* + \text{CH}^{**}$ ), 129.21 ( $\text{C}_{\text{аром}}^* + \text{C}_{\text{аром}}^{**}$ , д,  $^3J_{\text{CF}} = 8.0$ ), 132.68 ( $\text{C}_{\text{аром}}^* + \text{C}_{\text{аром}}^{**}$ , д,  $^4J_{\text{CF}} = 3.0$ ), 139.94 ( $\text{CH}^* + \text{CH}^{**}$ ), 144.71 ( $\text{C}^{6*} + \text{C}^{6**}$ ), 163.18 ( $\text{C}_{\text{аром}}^* + \text{C}_{\text{аром}}^{**}$ , д,  $^1J_{\text{CF}} = 249.0$ ), 165.68 ( $\text{C}^{5**}$ ), 165.70 ( $\text{C}^{5*}$ ), 167.39 ( $\text{C}^{7a*}$ ), 167.42 ( $\text{C}^{7a**}$ ). Мас-спектр, *m/z*: 289  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Знайдено, %: C 62.69; H 4.50; N 9.64.  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{OS}$ . Вирахувано, %: C, 62.48; H, 4.54; N, 9.72.

**(*Z*)-6-{(*Z*, *E*)-3-(4-диметиламінофеніл) аліліден}-2-метил-2,3-дигідро-імідазо[2,1-*b*] тіазол-5(6*H*)-он 4в.** Вихід: 0,48 г (79%), оранжевий осад, т. топл. 190-192 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.ч. (КССВ, *J*, Гц): 1.60 д (3H,  $^3J = 6.4$ ,  $\text{CH}_3^* + \text{CH}_3^{**}$ ), 3.01 с (6H,  $2\text{NCH}_3^* + 2\text{NCH}_3^{**}$ ), 3.51 д.д. (1H,  $^2J = 10.8$ ,  $^3J = 6.4$ ,  $\text{NCH}_2^* + \text{NCH}_2^{**}$ ), 4.02 д.д. (1H,  $^2J = 10.6$ ,  $^3J = 7.0$ ,  $\text{NCH}_2^* + \text{NCH}_2^{**}$ ), 4.30-4.36 м (1H,  $\text{CH}^* + \text{CH}^{**}$ ), 6.64-6.66 м (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}^* + \text{H}_{\text{аром}}^{**}$ ), 6.85 д (1H,  $^3J = 11.6$ ,  $\text{CH}^* + \text{CH}^{**}$ ), 6.94 д (1H,  $^3J = 15.2$ ,  $\text{CH}^* + \text{CH}^{**}$ ), 7.34 д.д. (1H,  $^2J = 16.4$ ,  $^3J = 3.9$ ,  $\text{CH}^{**}$ ), 7.43-7.45 м (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}^* + \text{H}_{\text{аром}}^{**}$ ), 7.98 д.д. (0,30H,  $^2J = 14.8$ ,  $^3J = 12.4$ ,  $\text{CH}^*$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.ч.: 20.01 ( $\text{CH}_3^*$ ), 20.05 ( $\text{CH}_3^{**}$ ), 40.24 ( $2\text{NCH}_3^{**}$ ),

40.28 (2NCH<sub>3</sub>\*), 47.64 (C<sup>2\*</sup>), 47.73 (C<sup>2\*\*</sup>), 151.20 (C<sub>аром</sub><sup>\*\*</sup>), 165.09 (C<sup>5\*</sup>), 165.94 (C<sup>5\*\*</sup>).  
 48.16 (C<sup>3\*</sup>), 48.25 (C<sup>3\*\*</sup>), 112.06 (C<sub>аром</sub><sup>\*+C<sub>аром</sub><sup>\*\*</sup>), Мас-спектр, *m/z*: 313 [M]<sup>+</sup>. Знайдено, %: C 65.39;  
 118.64 (CH=\*\*), 119.40 (CH=\*), 123.43 (CH=\*), Н 6.07; N 13.52. C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS. Вираховано, %: C,  
 123.45 (CH=\*\*), 124.65 (C<sub>аром</sub><sup>\*\*</sup>), 124.82 (C<sub>аром</sub><sup>\*</sup>), 65.15; Н, 6.11; N, 13.41.  
 128.19(C<sub>аром</sub><sup>\*</sup>), 129.36(C<sub>аром</sub><sup>\*\*</sup>), 142.45(C<sup>6\*+C<sup>6\*\*</sup>), \* – сигнали мінорного ізомеру;  
 142.96 (CH=\*\*), 143.73 (CH=\*), 151.17 (C<sub>аром</sub><sup>\*</sup>), \*\* – сигнали мажорного ізомеру.</sup></sup>

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Dangi R.R., Hussain N., Taresara G.L. Synthesis characterization and biological evaluation of some alkoxyphthalimide derivatives of 3-(4-substituted phenyl)-6,6-diphenyl-3,3a-dihydro-2*H*-imidazo[2,1-*b*]pyrazolo[3,4-*d*][1,3]thiazol-7(6*H*)-one. *Med. Chem. Res.*, 2011, 20(9), 1490-1498.
2. Gursoy E., Ulusoy Guzeldemirci N. Synthesis and primary cytotoxicity evaluation of new imidazo[2,1-*b*]thiazole derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 2007, 42(3), 320-326.
3. Andreani A., Rambaldi M., Locatelli A. Synthesis and cardiotoxic activity of 2,5-dimethoxyphenylimidazo[2,1-*b*]thiazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 1992, 27(4), 431-433.
4. Moser W., Schindler C., Keiser J. Efficacy of recommended drugs against soil transmitted helminthes: systematic review and network meta-analysis. *British. Med. J.*, 2017, 357, 1-10.
5. Салієва Л.М., Сливка Н.Ю., Васькевич Р.І., Вовк М.В. Синтез похідних 2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазолу електрофільною циклізацією 3-аліл-2-тіоксоімідазолідин-4-онів. *Укр. хім. журн.*, 2016, 82(5-6), 64-68.
6. Kiec'-Kononowicz K., Karolak-Wojciechowska J., Muller Ch.E., Schumacher B., Pekala E., Szymanska E. Imidazo-thiazine, -diazinone and -diazepinone derivatives. Synthesis, structure and benzodiazepine receptor binding. *Eur. J. Med. Chem.*, 2001, 36, 407-419.

#### REFERENCES:

1. Dangi, R.R., Hussain, N., Taresara, G.L. (2011) Synthesis characterization and biological evaluation of some alkoxyphthalimide derivatives of 3-(4-substituted phenyl)-6,6-diphenyl-3,3a-dihydro-2*H*-imidazo[2,1-*b*]pyrazolo[3,4-*d*][1,3]thiazol-7(6*H*)-one. *Med. Chem. Res.*, 20(9), P. 1490-1498.
2. Gursoy, E., Ulusoy Guzeldemirci, N. (2007) Synthesis and primary cytotoxicity evaluation of new imidazo[2,1-*b*]thiazole derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 42(3), 320-326.
3. Andreani A., Rambaldi M., Locatelli A. (1992) Synthesis and cardiotoxic activity of 2,5-dimethoxyphenylimidazo[2,1-*b*]thiazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 27(4), 431-433.
4. Moser W., Schindler C., Keiser J. (2017) Efficacy of recommended drugs against soil transmitted helminthes: systematic review and network meta-analysis. *British. Med. J.*, 357, P. 1-10.
5. Saliyeva L.M., Slyvka N.Yu., Vas'kevych R.I., Vovk M.V. (2016) Syntes pokhidnykh 2-methyl-2,3-dihydroimidazo[2,1-*b*][1,3]tiazolu elektrofilnoiu cyclizacieiu 3-allyl-2-tioxoimidazolidyn-4-oniv [Synthesis of 2,3-dihydroimidazo[2,1-*b*][1,3]thiazole derivatives by electrophilic cyclization of 3-allyl-2-tioxoimidazolidyn-4-ones]. *Ukr. Khim. Zh.*, 82(5-6), 64-68. [in Ukrainian].
6. Kiec'-Kononowicz K., Karolak-Wojciechowska J., Muller Ch.E., Schumacher B., Pekala E., Szymanska E. (2001) Imidazo-thiazine, -diazinone and -diazepinone derivatives. Synthesis, structure and benzodiazepine receptor binding. *Eur. J. Med. Chem.*, 36, 407-419.

УДК 544.344.015.3

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-7>**Олександр СМІТЮХ***кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0003-1632-5849**Олег МАРЧУК***кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0002-5618-7156**Бібліографічний опис статті:** Смітюх, О., Марчук, О. (2021). Фазові рівноваги в системі  $\text{PbS-La}(\text{Pr})_2\text{S}_3\text{-Y}(\text{Er})_2\text{S}_3$ . *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 42–47, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-7>**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ  $\text{PbS-La}(\text{Pr})_2\text{S}_3\text{-Y}(\text{Er})_2\text{S}_3$** 

Дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах – важливий етап для формування фундаментальних знань про матеріали. Кожна кристалічна структура – це новий мотив організації атомів, який дозволяє пояснювати деякі закономірності утворення чи не утворення більш складних фаз. У роботі проведено дослідження квазіпотрійних систем  $\text{PbS-La}(\text{Pr})_2\text{S}_3\text{-Y}(\text{Er})_2\text{S}_3$  з метою вивчення складних взаємодій між бінарними та тернарними фазами, що утворюються на відповідних квазібінарних перерізах. Зразки для аналізу отримані прямим синтезом з елементарних компонентів високої чистоти. Максимальна температура синтезу становила 1323 К. За цієї температури зразки витримувалися протягом 2 год. В подальшому за 770 К проводили відпал, для кращої гомогенізації. Після витримки ампули гартувалися у воді за кімнатної температури. Дифрактограми зразків були отримані на ДРОН-4-13. Згідно з рентгенофазовим аналізом, у системах не спостерігається утворення нових тернарних фаз. Такий мотив фазових рівноваг пояснюється, виходячи з організацією атомів у бінарних сполуках. При аналізі бінарних сполук, що утворюють квазібінарні перерізи  $\text{SnS}_2\text{-Y}(\text{Er})_2\text{S}_3$  встановлено, що мотиви організації атомів не об'єднуються для утворення тернарної фази, навпроти у випадку  $\text{SnS}_2\text{-La}(\text{Pr})_2\text{S}_3$  мотиви об'єднуються з утворенням тернарних фаз  $\text{La}_2\text{SnS}_5$  та  $\text{Pr}_2\text{SnS}_5$ . Фактично мотив Станум-вмісної фази входить у структуру La-вмісної і як наслідок параметри комірок децю збільшуються. Сукупно, при переході до квазіпотрійної системи, внаслідок вище згаданого опису, мотиви укладок атомів не об'єднуються і нові тернарні сполуки не утворюються. У роботі, за результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем  $\text{PbS-La}(\text{Pr})_2\text{S}_3\text{-Y}(\text{Er})_2\text{S}_3$  за температури 770 К. Між сполуками  $\text{Y}(\text{Er})_2\text{S}_3\text{-La}(\text{Pr})_2\text{S}_3$  існують квазібінарні рівноваги.

**Ключові слова:** кристалічна структура, елементарна комірка, ізотермічний переріз, квазібінарна рівновага.**Oleksandr SMITIUKH***PhD in Chemistry, Senior Assistant at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025***ORCID:** 0000-0003-1632-5849**Oleg MARCHUK***PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025***ORCID:** 0000-0002-5618-7156**To cite this article:** Smitiukh, O. & Marchuk, O. (2021). Fazovi rivnovahy v systemi  $\text{PbS-La}(\text{Pr})_2\text{S}_3\text{-Y}(\text{Er})_2\text{S}_3$  [The phase equilibria of the  $\text{PbS-La}(\text{Pr})_2\text{S}_3\text{-Y}(\text{Er})_2\text{S}_3$  systems]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 42–47, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-7>**THE PHASE EQUILIBRIA OF THE  $\text{PbS-La}(\text{Pr})_2\text{S}_3\text{-Y}(\text{Er})_2\text{S}_3$  SYSTEMS***Research of phase equals in quasi-ternary systems – creation of a stage of formation of basic knowledge about materials. Each crystal structure is a new motive for the organization of atoms, which allows us to explain some patterns of forma-*



tion without creating more complex phases. During the research of the quasi-ternary systems  $PbS-La(Pr)_2S_3-Y(Er)_2S_3$  by studying the complex interactions between binary and ternary phases, which are created on the corresponding quasi-binary transfers. Samples for analysis are obtained by direct synthesis from elementary components of high purity. The maximum synthesis temperature was 1323 K. For this temperature, the samples are maintained for 2 hours. Subsequently, annealing was performed at 770 K for better homogenization. After aging, the ampoules are hardened in water at the room temperature. Diffractograms of the samples were obtained on DRON-4-13. According to X-ray phase analysis, the creation of new quaternary phases is not observed in the systems. This motif of phase equilibria is explained by the organization of atoms in binary compounds. In the analysis of binary compounds that create quasi-binary transitions  $SnS_2 - Y(Er)_2S_3$ , it was found that the motives of the organization of atoms are not reproduced for the formation of the ternary phase, in contrast to the case of  $SnS_2 - La(Pr)_2S_3$ , motifs are combined with the formation of ternary phases  $La_2SnS_5$  and  $Pr_2SnS_5$ . In fact, the motif State-content of the phase is part of the structure of the La-content and as a result, the parameters of the cells increase slightly. Collectively, during the transitions to the quasi-ternary system, as a result of the above-mentioned description, the motifs of the atoms are not combined and new quaternary compounds are not created. At work, the results of X-ray phase analysis constructed isothermal sections of the quasi-ternary systems  $PbS - La(Pr)_2S_3 - Y(Er)_2S_3$  at the temperature 770 K. Between the compounds  $Y(Er)_2S_3 - La(Pr)_2SnS_5$  there are quasi-binary equilibria.

**Key words:** crystalline structure, a unit cell, isothermal section, quasi-binary section.

Пошук нових перспективних матеріалів зумовлюється насамперед розвитком технологічного обладнання. За останні десятиріччя халькогеніди займають чільне місце серед матеріалів, які цікавлять науковців. Згідно з результатами багатьох досліджень, встановлено що халькогенідні матеріали проявляють електронні [1-2], термоелектричні [3], оптичні [4], напівпровідникові [5,6] та магнітні [7] властивості.

Вивчення закономірностей взаємодії компонентів у системах  $PbS-La(Pr)_2S_3-Y(Er)_2S_3$  є одним із етапів систематичного дослідження взаємодії халькогенідів рідкісноземельних металів, та елементів IVA групи Періодичної системи [8].

Вихідні фази мають евтектичний тип плавлення. Їх діаграми стану зображені на рис. 1-3.

Діаграма стану системи  $Y(Er) - S$  не побудовані. Згідно з літературними даних, у доступних джерелах інформації відсутня інформація про фазові рівноваги у системах

$SnS_2 - Y(Er)_2S_3$ ,  $SnS_2 - La(Pr)_2S_3$  та  $Y(Er)_2S_3 - La(Pr)_2S_3$  є лише короткі відомості про утворення окремих фаз  $La(Pr)_2SnS_5$ , що утворюються при стехіометричному співвідношенні вихідних компонентів. Використовуючи рентгенофазовий аналіз, нами проведено дослідження зразків відповідного складу і підтверджено існування таких сполук. Інші тернарні фази на цих квазібінарних перерізах не утворюються. Детальний аналіз зразків квазіпотрійної системи  $PbS-La(Pr)_2S_3-Y(Er)_2S_3$  вказує на існування квазібінарних перерізів  $Y(Er)_2S_3 - La(Pr)_2SnS_5$ . Самоорганізація атомів у стійку кристалічну структуру в квазіпотрійній системі не відбувається. Для того, щоби детальніше проаналізувати це питання, розглянемо деякі структурні особливості вихідних фаз та проаналізуємо мотив організації атомів на квазібінарних перерізах  $SnS_2 - Y(Er)_2S_3$  та  $SnS_2 - La(Pr)_2S_3$ , оскільки природа атомів Y, Er, La, Pr є подібна, але тернарні структури утворюються лише за участі  $SnS_2$  і  $La(Pr)_2S_3$ .

Таблиця 1

**Кристалографічні характеристики бінарних та тернарних сполук  $SnS_2, Y_2S_3, Er_2S_3, La_2S_3, Pr_2S_3, La_2SnS_5$  та  $Pr_2SnS_5$**

Сполука	ПГ	Періоди комірки, нм			Літ-ра
		a	b	c	
$SnS_2$	$P6_3mc$	3.645	–	11.802	[9]
$Y_2S_3$	$P2_1m$	17.5334	4.0107 $\beta = 98,601^\circ$	10.1736	[10]
$Er_2S_3$	$P2_1m$	17.4418 Å	3.9822 Å $\beta = 98,688^\circ$	10.1013 Å	[11]
$La_2S_3$	$Pnma$	7.66	4.22	1.595	[12]
$Pr_2S_3$	$Pnma$	7.49 Å	4.10 Å	15.69 Å	[13]
$La_2SnS_5$	$Pbam$	11.22	7.915	3.96	[14]
$Pr_2SnS_5$	$Pbam$	7.8195	11.2145	3.9462	[15]



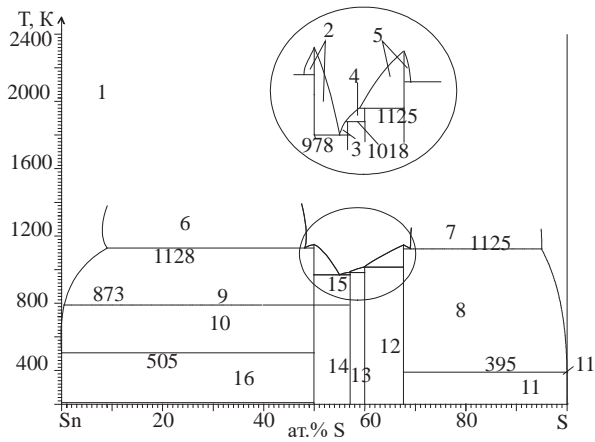


Рис. 1. Діаграма стану Sn – S [3616]:

- 1 – L, 2 – L +  $\beta$ -SnS, 3 – L + Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, 4 – L + Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  
 5 – L + SnS<sub>2</sub>, 6 – L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>, 7 – L<sub>3</sub> + L<sub>4</sub>, 8 – L + SnS<sub>2</sub>,  
 9 – L +  $\beta$ -SnS, 10 – L +  $\alpha$ -SnS, 11 – SnS<sub>2</sub> +  $\alpha$ -S,  
 12 – Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + SnS<sub>2</sub>, 13 – Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> + Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 14 –  $\alpha$ -SnS  
 + Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, 15 –  $\beta$ -SnS + Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, 16 –  $\beta$ -Sn +  $\alpha$ -SnS

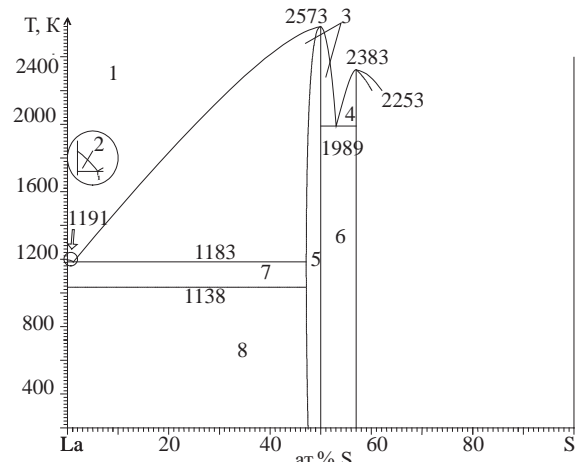


Рис. 2. Діаграма стану системи La – S [8517]:

- 1 – L, 2 – L + La, 3 – L +  $\delta$ -LaS, 4 – L + La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  
 5 –  $\delta$ -LaS, 6 –  $\delta$ -LaS + La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 7 –  $\gamma$ -La +  $\delta$ -LaS,  
 8 –  $\beta$ -La +  $\delta$ -LaS

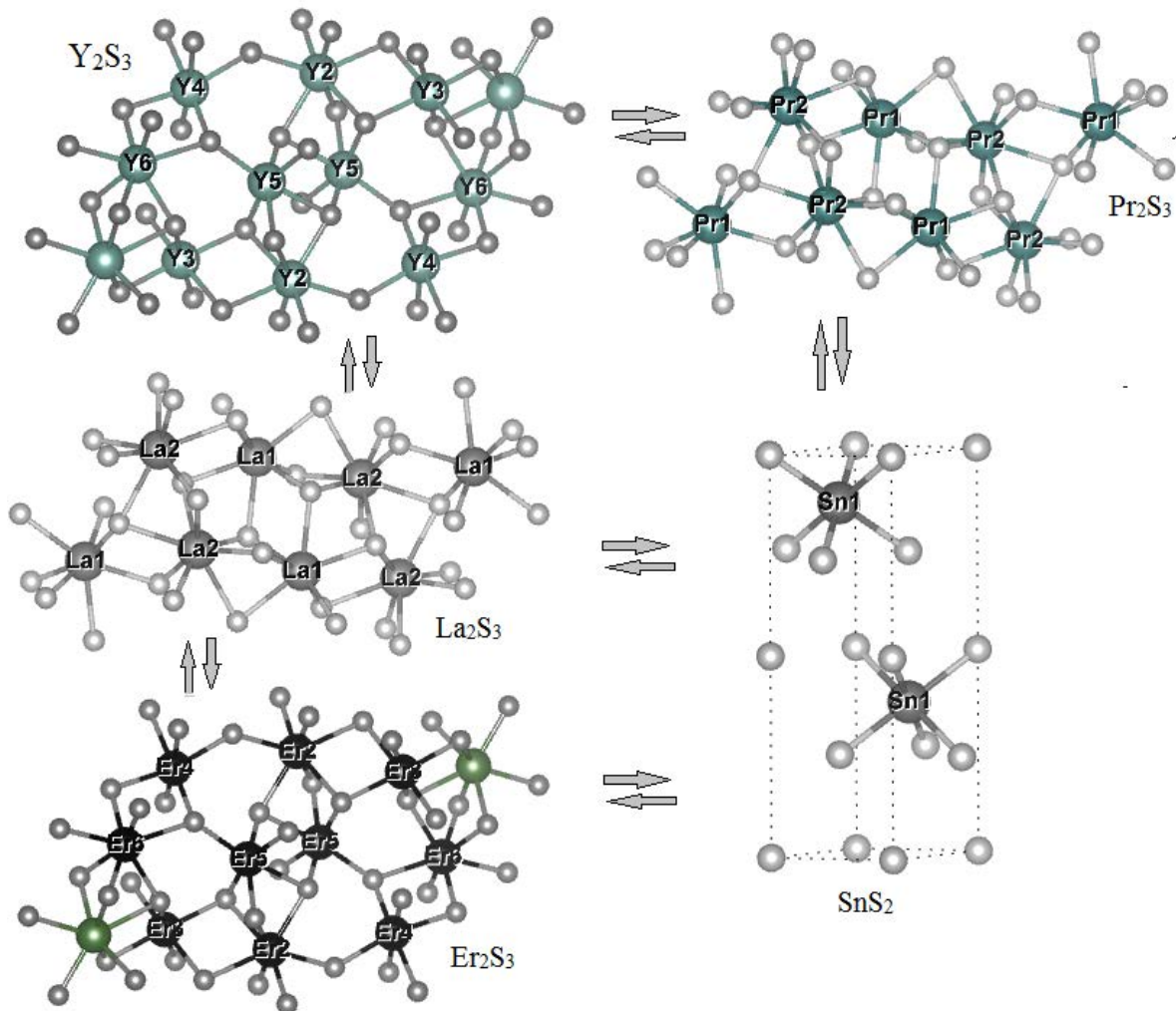
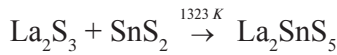


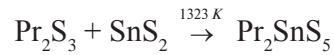
Рис. 3. Мотив організації атомів у структурах бінарних сполуках  
 SnS<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

З метою більш детального аналізу кристалічної структури наведемо проекції їх елементарних комірок, у яких включено координаційне оточення для катіонів.

Тернарна фаза  $\text{La}_2\text{SnS}_5$  утворюється на перерізі  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ . Сполука  $\text{La}_2\text{SnS}_5$  отримана за рахунок твердофазної хімічної реакції (синтез проводився у вакуумованих кварцевих ампулах до залишкового тиску  $10^{-2}$  Па):



Тернарна фаза  $\text{Pr}_2\text{SnS}_5$  утворюється на перерізі  $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  і отримується в результаті твердофазного синтезу за температури 1323 К:



Комплекс проведених експериментальних досліджень дозволив побудувати ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем  $\text{PbS}-\text{La}(\text{Pr})_2\text{S}_3-\text{Y}(\text{Er})_2\text{S}_3$  за температури 770 К.

У квазіпотрійних системах  $\text{PbS}-\text{La}(\text{Pr})_2\text{S}_3-\text{Y}(\text{Er})_2\text{S}_3$  синтезовано понад 60 зразків та проведено їх рентенофазовий аналіз, за його результатами побудовано ізотермічні перерізи за температури 770 К. Складний мотив організації атомів за температури 770 К не призводить до утворення нових тетрарних фаз.

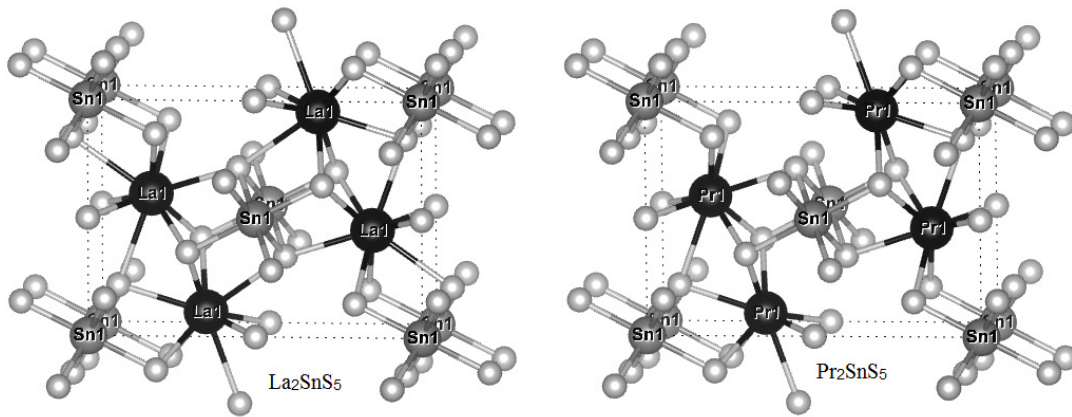


Рис. 4. Елементарна комірка та укладка атомів у сполуках  $\text{La}_2\text{SnS}_5$  та  $\text{Pr}_2\text{SnS}_5$

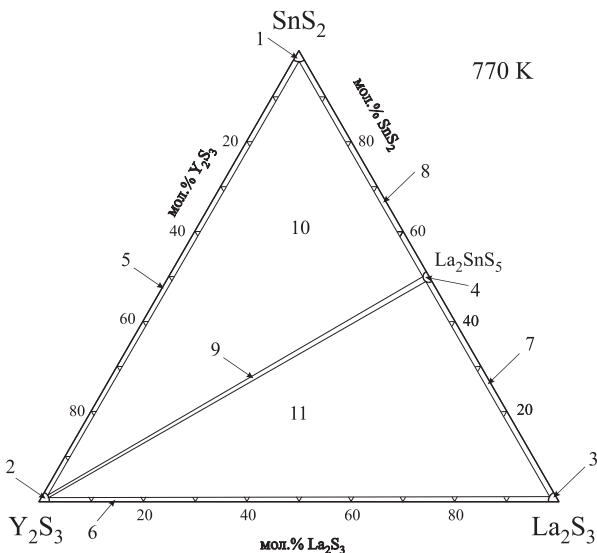


Рис. 5. Ізотермічний переріз системи  $\text{SnS}_2 - \text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ : 1 –  $\text{SnS}_2$ ; 2 –  $\text{Y}_2\text{S}_3$ ; 3 –  $\text{La}_2\text{S}_3$ ; 4 –  $\text{La}_2\text{SnS}_5$ ; 5 –  $\text{SnS}_2 + \text{Y}_2\text{S}_3$ ; 6 –  $\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3$ ; 7 –  $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$ ; 8 –  $\text{SnS}_2 + \text{La}_2\text{SnS}_5$ ; 9 –  $\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$ ; 10 –  $\text{SnS}_2 + \text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$ ; 11 –  $\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$ .

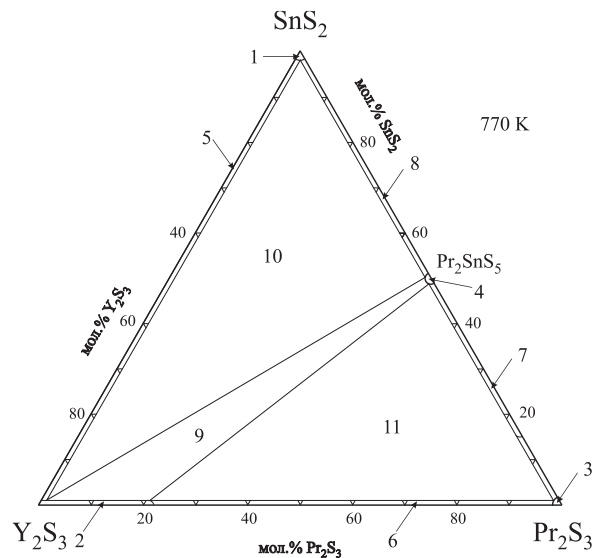
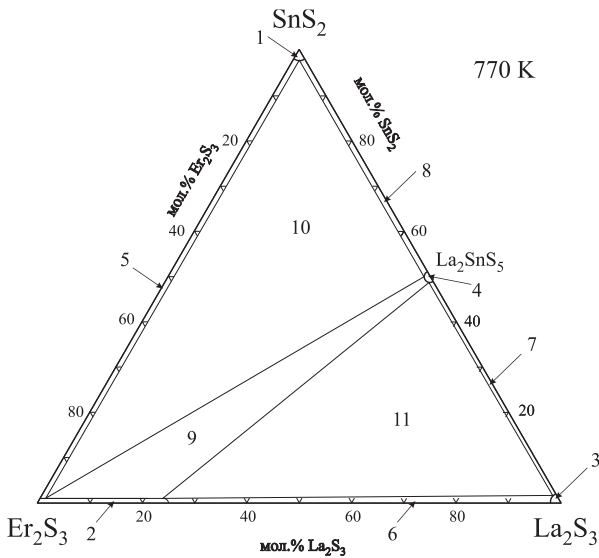
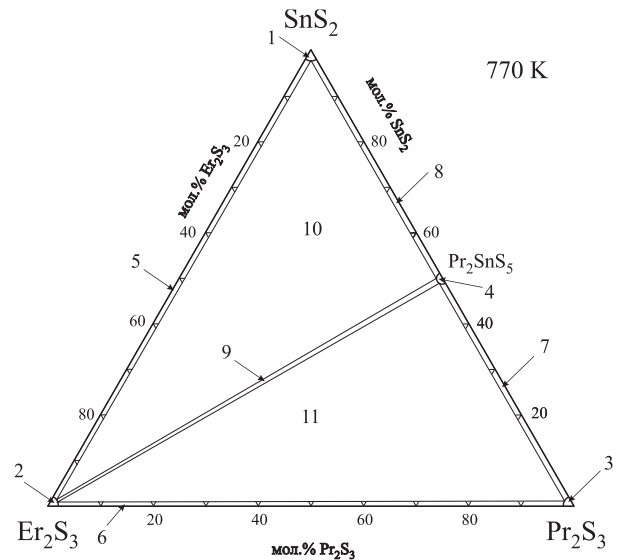


Рис. 6. Ізотермічний переріз системи  $\text{SnS}_2 - \text{Y}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ : 1 –  $\text{SnS}_2$ ; 2 –  $\text{Y}_2\text{S}_3$ ; 3 –  $\text{Pr}_2\text{S}_3$ ; 4 –  $\text{Pr}_2\text{SnS}_5$ ; 5 –  $\text{SnS}_2 + \text{Y}_2\text{S}_3$ ; 6 –  $\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3$ ; 7 –  $\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$ ; 8 –  $\text{SnS}_2 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$ ; 9 –  $\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$ ; 10 –  $\text{SnS}_2 + \text{Y}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$ ; 11 –  $\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$ .



**Рис. 7. Ізотермічний переріз системи  $\text{SnS}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ : 1 –  $\text{SnS}_2$ ; 2 –  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ; 3 –  $\text{La}_2\text{S}_3$ ; 4 –  $\text{La}_2\text{SnS}_5$ ; 5 –  $\text{SnS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$ ; 6 –  $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3$ ; 7 –  $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$ ; 8 –  $\text{SnS}_2 + \text{La}_2\text{SnS}_5$ ; 9 –  $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$ ; 10 –  $\text{SnS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$ ; 11 –  $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$ .**



**Рис. 8. Ізотермічний переріз системи  $\text{SnS}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ : 1 –  $\text{SnS}_2$ ; 2 –  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ; 3 –  $\text{Pr}_2\text{S}_3$ ; 4 –  $\text{Pr}_2\text{SnS}_5$ ; 5 –  $\text{SnS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$ ; 6 –  $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3$ ; 7 –  $\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$ ; 8 –  $\text{SnS}_2 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$ ; 9 –  $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$ ; 10 –  $\text{SnS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$ ; 11 –  $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$ .**

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Kolobov A.V., Tominaga J., Chalcogenides: metastability and phase change phenomena. *Springer Science & Business Media*. 2012. vol. 164.
2. Fu L., Kane C.L., Mele E.J., Topological insulators in three dimensions, *Phys. Rev. Lett.* 2007. V.98.
3. Tritt T.M. Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications. *Springer Science & Business Media*. 2005. P. 105-121.
4. Eggleton B.J., Luther-Davies B., Richardson K. Chalcogenide photonics. *Nat. Photon.* 2011. V.5. P. 141-148.
5. Mizuguchi Y., Takano Y. Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe-based super-conductor. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2010. V. 79.
6. Si Q., Yu R., Abrahams E. High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1.
7. Spaldin N.A. Magnetic Materials: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press. 2010. Second edition.
8. Марчук О.В., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системах  $\text{La}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{SiX}_2$  (X – S, Se) за температури 770 К. *Наук. вісн. ВНУ, серія "Хімічні науки"*. 2012. № 17(242). С. 93-97.
9. Noda Y. Masumoto K., Ohba S. Temperature Dependence of Atomic Thermal Parameters of Lead Chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe. *Acta Cryst.* 1987. V. 43. P. 1443-1445
10. Skums V.F., Pink R.L., Allasov M.R. Solid solutions of the PbSe – PbS system at high pressures. *Inorg. Materials (USSR)*. 1991. V. 27. P. 1336-1340
11. Schleid T., Lissner F. Einkristalle von A-Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, U-Ho<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, D-Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und E-Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> durch Oxidation reduzierter Chloride der Lanthanide mit Schwefel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992.V. 615. P. 19–26
12. Schleid T., Lissner F. A-Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, D-Ho<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und E-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Synthese und Einkristalluntersuchungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1968. V. 7. P. 2282–2288
13. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Shemet V.Ya., Olekseyuk I.D. Crystal structure of the R<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>Se<sub>11</sub> (R = Y, Dy and Ho) compounds. *J. Alloys Compd.* 2005. V. 403. P. 206-210
14. Marchuk O.V., Gulay L.D., Shemet V.Ya., Olekseyuk I. D. Investigation of the Pr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – Cu<sub>2</sub>Se – PbSe and Pr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – Ag<sub>2</sub>Se – PbSe systems. *J. Alloys Compd.* 2006. V. 416. P. 106-109
15. Sharma R.C., Lin J.C., Chang Y.A. Metall. Trans. Data Base of Diagrams. *Inst. of Chem. Materials Problems*. 1999. V. 237. P. 1987
16. Okamoto H. Pr – S (Praseodymium – Sulfur). *J. Phase Equilib.* 1991. V. 12, № 5. P. 618-619.

17. Смітюх О.В., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги в системі  $PbS - Er_2S_3 - Pr_2S_3$  за температури 770 К. Матеріали XIV всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. Дніпропетровськ: 24-26 травня 2016 р., Маторина К.В. Дніпропетровськ: ЛІРА, 2016. С. 90.

18. Zintl E., Loosen K. Siliciumdisulfid, ein anorganischer Faserstoff mit Kettenmolekuelen. *Z. Phys. Chem*, 1935. Vol. 174, pp. 301-311.

#### REFERENCES:

1. Kolobov, A.V., Tominaga, J. (2012). Chalcogenides: metastability and phase change phenom-ena. *Springer Science & Business Media*. vol. 164 [in English].

2. Fu, L., Kane, C.L., Mele, E.J. (2007). Topological insulators in three dimensions, *Phys. Rev. Lett.* V. 98 [in English].

3. Tritt, T.M. (2005). Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications. *Springer Science & Business Media*, 105-121 [in English].

4. Eggleton, B.J., Luther-Davies, B., Richardson, K. (2011). Chalcogenide photonics. *Nat. Photon*, 5, 141-148 [in English].

5. Mizuguchi, Y., Takano, Y. (2010). Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe-based super-conductor. *J. Phys. Soc. Jpn*, 79 [in English].

6. Si, Q., Yu, R., Abrahams, E. (2016). High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat. Rev. Mater*, 1 [in English].

7. Spaldin, N.A. (2010). Magnetic Materials: Fundamentals and Applications. *Cambridge University Press*. Second edition [in English].

8. Marchuk, O.V., Hulai, L.D. (2012). Fazovi rivnovahy u systemakh  $La_2X_3 - PbX - SiX_2$  (X – S, Se) za temperatury 770 K. *Nauk. visn. VNU, seriia "Khimichni nauky"*. 17(242). 93–97 [In Ukrainian].

9. Noda, Y. Masumoto, K., Ohba, S. (1987) Temperature Dependence of Atomic Thermal Parameters of Lead Chalcogenides,  $PbS$ ,  $PbSe$  and  $PbTe$ . *Acta Cryst.* 43. 1443-1445 [in English].

10. Skums, V.F., Pink, R.L., Allasov, M.R. (1991). Solid solutions of the  $PbSe - PbS$  system at high pressures. *Inorg. Materials (USSR)*. 27. 1336-1340 [in English].

11. Schleid, T., Lissner, F. (1992) Einkristalle von  $A-Nd_2S_3$ ,  $U-Ho_2S_3$ ,  $D-Er_2S_3$  und  $E-Lu_2S_3$  durch Oxidation reduzierter Chloride der Lanthanide mit Schwefel. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 615, 19-26 [in English].

12. Schleid, T., Lissner, F. (1968).  $A-Pr_2S_3$ ,  $D-Ho_2S_3$  und  $E-Yb_2S_3$ ; Synthese und Einkristalluntersuchungen. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 7, 2282-2288 [in English].

13. Gulay, L.D., Daszkiewicz, M., Shemet, V.Ya., Olekseyuk, I.D. (2005). Crystal structure of the  $R_6Pb_2Se_{11}$  (R = Y, Dy and Ho) compounds. *J. Alloys Compd*, 403, 206-210 [in English].

14. Marchuk, O.V., Gulay, L.D., Shemet, V.Ya., Olekseyuk, I.D. (2006). Investigation of the  $Pr_2Se_3 - Cu_2Se - PbSe$  and  $Pr_2Se_3 - Ag_2Se - PbSe$  systems. *J. Alloys Compd*, 416, 106-109 [in English].

15. Sharma, R.C., Lin, J.C., Chang, Y.A. (1999). Metall. Trans. Data Base of Diagrams. *Inst. of Chem. Materials Problems*, 237, 1987 [in English].

16. Okamoto H. (1991). Pr – S (Praseodymium – Sulfur). *J. Phase Equilib.* V. 12, 5. 618-619 [in English].

17. Smitiukh, O.V., Marchuk, O.V., Olekseiuk, I.D., Hulai, L.D. (2016) *Fazovi rivnovahy v systemi  $PbS - Er_2S_3 - Pr_2S_3$  za temperatury 770 K. Materialy XIV vseukrainskoi konferentsii molodykh vchenykh ta studentiv z aktualnykh pytan suchasnoi khimii. Dnipropetrovsk: 24-26 travnia [Phase equilibria in the system  $PbS - Er_2S_3 - Pr_2S_3$  at a temperature of 770 K. Proceedings of the XIV All-Ukrainian Conference of Young Scientists and Students on topical issues of modern chemistry. Dnipropetrovsk: May 24-26]*, Matoryna K. V. D.: LIRA, 2016. S. 90. [in Ukrainian].

18. Zintl E., Loosen K. (1935). Siliciumdisulfid, ein anorganischer Faserstoff mit Kettenmolekuelen. *Z. Phys. Chem*, 174, 301-311 [in German].



УДК 544.344:546.[68+81]’23

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-8>**Оксана ЦІСАР**

кандидат хімічних наук, завідувач відділення харчових технологій, Волинський фаховий коледж національного університету харчових технологій, вул. Кафедральна, 6, м. Луцьк, Україна, 43016

**Іван ОЛЕКСЕЮК**

доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0001-7206-4351

**Лариса МАРУШКО**

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри органічної хімії та фармації, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0002-8373-6747

**Елла КАДИКАЛО**

кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної хімії та фармації, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0002-5613-1662

**Людмила ПІСКАЧ**

кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0003-3117-4006

**Бібліографічний опис статті:** Цісар, О., Олексюк, І., Марушко, Л., Кадикало, Е., Піскач, Л. (2021). Взаємодія у системах  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$  Проблеми хімії та сталого розвитку, 2, 48–56, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-8>

**ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМАХ  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$** 

Методами фізико-хімічного аналізу (диференційно-термічного, рентгенофазового, рентгеноструктурного) проведено дослідження квазіпотрійних систем  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$  та побудовано їх ізотермічні перерізи при 520 К в повному концентраційному інтервалі. У системі  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$  встановлено існування трьох тетрапрних сполук  $Tl_2Ga_2SnSe_6$ ,  $TlGaSnSe_4$  і  $TlGaSn_2Se_6$ . На основі  $TlGaSe_2$  існує  $\alpha$ -твердий розчин, граничний склад якого становить 18 мол. %  $SnSe_2$  при 670 К. Тетрапрні сполуки утворюються за перитектичними реакціями  $L+\alpha \leftrightarrow Tl_2Ga_2SnSe_6$  при 956 К,  $L+Tl_3Ga_3SnSe_8 \leftrightarrow TlGaSnSe_4$  при 851 К та  $L+SnSe_2 \leftrightarrow TlGaSn_2Se_6$  при 833 К. Сполуку  $Tl_2Ga_2SnSe_6$  розшифровано в тетрагональній сингонії (ПГ I4/mc;  $a=0,8095(\text{Å})$ ,  $c=0,402(1)$  нм), а  $TlGaSn_2Se_6$  – в тригональній сингонії (ПГ R3;  $a=1,03289$ ,  $c=0,94340$  нм).

Діаграма стану системи  $TlInSe_2-SnSe_2$  евтектичного типу. Розчинність на основі  $TlInSe_2$  сягає 28 мол. %  $TlInSe_2$ .

У системі  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К є 9 однофазних полів, 14 областей двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на 10 полів трифазних рівноваг. Найбільші області твердих розчинів утворюють сполуки  $TlGaSe_2$  і  $Ga_2Se_3$ .

У системі  $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К визначено розташування 5 трифазних полів, ідентифіковано 11 двофазних рівноваг між бінарними та тернарними сполуками. Розчинність на основі сполуки  $TlInSe_2$  становить 28 мол. % по перерізу  $TlInSe_2-SnSe_2$ .

Вирощування монокристалів твердих розчинів  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0,05-0,1$ ) та  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0-0,25$ ), що утворюються в системах  $TlGa(In)Se_2-SnSe_2$  проводили методом Бріджмена-Стокбаргера. За даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що вирощені кристали  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$  мають моноклінну (ПГ C<sub>2</sub>/c), а кристали  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  – тетрагональну (ПГ I4/mc) сингонії.

**Ключові слова:** фазова діаграма, рентгенофазовий аналіз, рентгеноструктурний аналіз, квазіпотрійна система, ізотермічний переріз, монокристал, кристалічна структура.



**Oksana TSISAR**

Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Food Technologies, Volyn Professional College of the National University of Food Technologies, 6 Cathedral St., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43016

**Ivan OLEKSEYUK**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0001-7206-4351

**Larysa MARUSHKO**

PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Organic Chemistry and Pharmacy, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0002-8373-6747

**Ella KADYKALO**

PhD in Chemistry, Senior Lecturer at the Department of Organic Chemistry and Pharmacy, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0002-5613-1662

**Lyudmyla PISKACH**

PhD in Chemistry, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0003-3117-4006

**To cite this article:** Tsisar, O., Olekseyuk, I., Marushko, L., Kadykalo, E. & Piskach, L. (2021). Vzaiemodiia u systemakh  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$ . [Interaction in the systems  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$ ]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 48–56, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-8>

**INTERACTION IN THE SYSTEMS  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$**

Quasi-ternary systems  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$  were investigated by physico-chemical analysis methods (differential thermal, X-ray phase, X-ray structural analysis), and their isothermal sections at 520 K in the entire concentration range were plotted. On the section of  $TlGaSe_2-SnSe_2$ , the existence of three compounds  $Tl_2Ga_3SnSe_6$ ,  $TlGaSnSe_4$  and  $TlGaSn_2Se_6$  was found. The quaternary compounds form in the peritectic reactions  $L+\alpha \leftrightarrow Tl_2Ga_3SnSe_6$  at 956 K,  $L+Tl_3Ga_3SnSe_8 \leftrightarrow TlGaSnSe_4$  at 851 K, and  $L+SnSe_2 \leftrightarrow TlGaSn_2Se_6$  at 833 K. The crystal structure of  $Tl_2Ga_3SnSe_6$  was determined in the tetragonal symmetry, S.G.  $I4/mcm$ ;  $a=0.8095(1)$ ,  $c=0.402(1)$  nm,  $TlGaSn_2Se_6$  has trigonal structure (S.G.  $R\bar{3}$ ;  $a=1.03289$ ,  $c=0.94340$  nm).

The isothermal section of the  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$  system at 520 K contains 9 single-phase fields and 14 regions of two-phase equilibria which separate the concentration triangle into 10 fields of three-phase equilibria. The largest solid solutions ranges are those of the  $TlGaSe_2$  and  $Ga_2Se_3$  compounds.

The location of 5 three-phase fields and 11 two-phase equilibria between binary and ternary compounds were identified at the section of the  $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$  system at 520 K. Phase diagram of the  $TlInSe_2-SnSe_2$  section of the eutectic type. The solid solubility range of  $TlInSe_2$  along this section reaches 28 mol.%.

Single crystals of the solid solutions  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  ( $x=0.05-0.1$ ) and  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0-0.25$ ) that form in the  $TlGa(In)Se_2-SnSe_2$  systems were grown by the Bridgman-Stockbarger method. According to X-ray diffraction analysis results, it was determined that the grown  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$  crystals have monoclinic structure (S.G.  $C_2/c$ ), and the  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  crystals are tetragonal (S.G.  $I4/mcm$ ).

**Key words:** phase diagram, X-ray phase analysis, X-ray structural analysis, quasi-ternary system, isothermal section, single crystal, crystal structure.

Потенціал, який відкривають шаруваті напівпровідники для вивчення ряду нових явищ у фізиці твердого тіла, далеко ще не вичерпаний, та інтерес дослідників до них постійно зростає. Властивості твердих розчинів на основі халькогенідів Талію дозво-

ляють керувати їх фізичними параметрами та використовувати у ролі детекторів, оптичних аналізаторів, фото- та рентгеноперетворювачів, приймачів видимої та ІЧ- областей спектру. Розпочаті нами дослідження системи  $TlInSe_2-SnSe_2$ [1], вказують на утворення широкої області

твердих розчинів в інтервалі 0-28 мол.% SnSe<sub>2</sub>. Для кристалів Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0; 0.1; 0.2; 0.25) досягнуті значення параметрів нелінійно-оптичних ефектів третього порядку є максимально критичними, що дозволяє передбачити їх широке використання як ефективних матеріалів для нелінійного перетворення частот у ІЧ області спектру, що є критично для ІЧ лідарних систем. Особливим інтересом може бути їх застосування у фотонних ґратках [2]. З метою пошуку нових матеріалів для напівпровідникової галузі була досліджена фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійних системах Tl<sub>2</sub>Se–Ga(In)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–SnSe<sub>2</sub> у повному концентраційному інтервалі. У цій статті ми також представляємо результати одержання монокристалів Tl<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0.05; 0.1) та їх оптичні, електричні й фотоелектричні властивості.

Вихідні бінарні сполуки мають конгруентний характер плавлення: 663 [3] (Tl<sub>2</sub>Se), 1283 [4-5] (Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), 1170 [6] (In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) та 948 К [7] (SnSe<sub>2</sub>) і можуть бути вихідними компонентами досліджуваних квазіпотрійних систем.

Талій(I) селенід кристалізується в тетрагональній сингонії (ПГ *P4/ncc* або *P4/n*) [3, 8-9] Сполуки Ga(In)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> мають алмазоподібну структуру, є нормальновалентними та катіонодефектними і характеризуються великою кількістю поліморфних модифікацій; для них реалізуються і ґратка сфалериту, і гексагональна вюрцитоподібна структура, і моноклінна [3, 11-16]. Станум диселенід(IV) має пластинчасту будову і кристалізується в структурному типі CdI<sub>2</sub> [17].

У системі Tl<sub>2</sub>Se–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> існує сполука TlGaSe<sub>2</sub>, яка плавиться конгруентно при 1073 К [18].

У системі Tl<sub>2</sub>Se–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> формується сполука TlInSe<sub>2</sub>, яка плавиться конгруентно при 1023 К,

і TlIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> з інконгруентним характером плавлення при 1029 К [19].

У системі Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub> утворюються три сполуки: Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, що плавляться конгруентно при 718 і 735 К відповідно, Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> існує у вузькому температурному інтервалі (утворюється при 732 К по перитектичній реакції: L+SnSe<sub>2</sub>↔Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> і розкладається нижче 655 К) [20].

Основні дані щодо кристалохімічних параметрів сполук систем Tl<sub>2</sub>Se–C<sup>III</sup><sub>2</sub>Se<sub>3</sub> і Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub> наведені в табл. 1.

Системи Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–SnSe<sub>2</sub> і In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–SnSe<sub>2</sub> евтектичного типу з твердими розчинами на основі вихідних сполук [26-28].

У роботі [29] досліджено фазові рівноваги в системі TlGaSe<sub>2</sub>–SnSe<sub>2</sub>. Встановлено утворення сполук із вмістом 25, 50 і 66,7 мол. % SnSe<sub>2</sub>. Три тетрарні сполуки утворюються за перитектичними реакціями L+α↔Tl<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>SnSe<sub>8</sub> при 952 К, L+Tl<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>SnSe<sub>8</sub>↔TlGaSnSe<sub>4</sub> при 851 К та L+SnSe<sub>2</sub>↔TlGaSn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> при 833 К. На основі TlGaSe<sub>2</sub> існує твердий розчин, граничний склад якого становить 18 мол. % SnSe<sub>2</sub> при 670 К.

Діаграма стану системи TlInSe<sub>2</sub>–SnSe<sub>2</sub> евтектичного типу (рис. 1). На основі вихідної тернарної сполуки TlInSe<sub>2</sub> утворюється твердий розчин, протяжність якого становить 72-100 мол. % TlInSe<sub>2</sub> [1, 29].

Для дослідження фазових рівноваг у системах Tl<sub>2</sub>Se–Ga(In)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–SnSe<sub>2</sub> синтезовано 94 зразки. Як вихідні компоненти для виготовлення сплавів використовували високочисті елементи Tl, Sn, Ga, In, Se (чистота є більшою 99,99 вагових %). Зразки виготовляли сплавленням у вакуумованих кварцових ампулах в печі шахтного типу. Зразки нагрівали до максимальної температури, при якій витримували 5 год. Далі розплави охолоджували

Таблиця 1

Кристалохімічні параметри сполук систем Tl<sub>2</sub>Se–C<sup>III</sup><sub>2</sub>Se<sub>3</sub> і Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub>

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Л-ра
		a	b	c	
TlGaSe <sub>2</sub>	C2/c	1,0779	1,0776	1,5663	[21]
		b			
	I4/mcm	0,7620	–	3,0500	[22]
		α=90,15°	b	γ=90,15°	
TlInSe <sub>2</sub>	I4/mcm	0,8075	–	0,6847	[23]
Tl <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub>	Pnam	0,8051	0,8169	2,124	[24]
Tl <sub>4</sub> SnSe <sub>4</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	0,8481	0,8411	1,5800	[25]
		β=102,39			

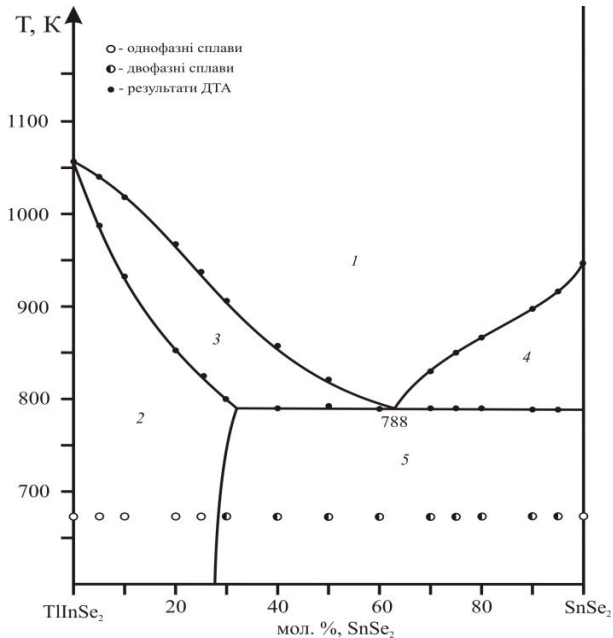
з швидкістю 10–20 К/год до температури 520 К і відпалювали для встановлення рівноважного стану протягом 500 год. Після відпалу ампули зі зразками загартовували до кімнатної температури на повітрі.

Дослідження одержаних зразків проводили рентгенофазовим (РФА) і диференційно-термічним (ДТА) аналізом. Порошкограми зразків отримували на дифрактометрі ДРОН-4-13 з використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, реєстрація проводилася у межах  $2\theta$  10-80° з кроком лічильника 0,05° та часом збору інформації 5 с у точці. Диференційний термічний аналіз (ДТА) проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey; контроль температури здійснювали платина-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh).

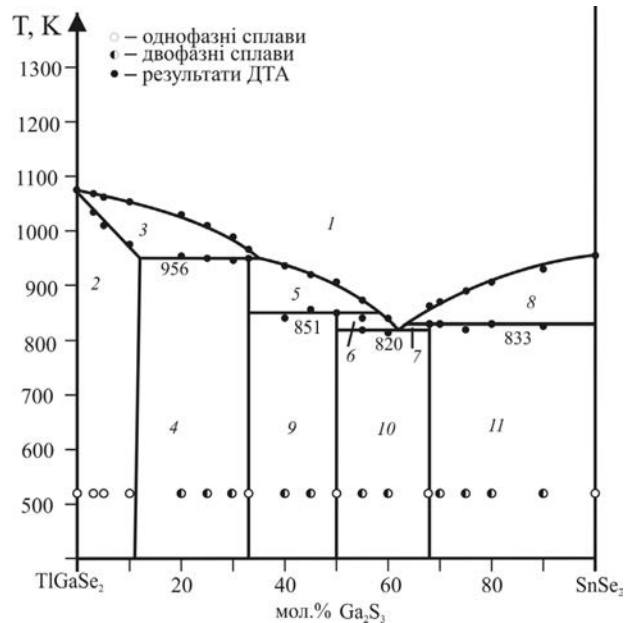
Методом Бріджмена-Стокбаргера були отримані монокристали з області твердих розчинів у двозонній вертикальній печі. Розраховані кількості елементів загальною масою 10 г у кожному випадку завантажували у кварцові контейнери з конусоподібним дном, вакуумували та запаювали. Спочатку синтез проводився в печі шахтного типу у вакуумних кварцових ампулах шляхом плавлення вихідних компонентів (Tl, Ga, In, Sn, Se), взятих в стехіометричній кількості, що

відповідає складам  $\text{Tl}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x=0.05-0.1$ ) та  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x=0,0,25$ ). Розміщувалися кварцові контейнери з шихтою конусною частиною вверх і нагрівалися до температури 1220 К. При максимальній температурі проводилася витримка протягом 10 год, після якої контейнери в розплавом переносилися у попередньо виведені на режим вирощування ростові печі (конусною частиною донизу). Максимальні температури зони росту (верхня піч) підбиралися із врахуванням фазових діаграм системи  $\text{TlGa(In)Se}_2\text{-SnSe}_2$  і становили 70-80 К вище температур лінії ліквідуса, а температури зони відпалу (нижня піч) складала 720–770 К. Градієнт температур на фронті кристалізації знаходився в інтервалі 3–3,5 К/мм. Швидкість переміщення контейнера з розплавом становила 7 мм/добу. Після досягнення ізотермічної зони кристали відпалювали протягом 100 год. Ще 100 год було витрачено на їх охолодження до кімнатної температури. Умови росту кристалів твердих розчинів вибирали з урахуванням аналізу побудованих  $T$ - $x$  діаграм та літературних даних щодо отримання монокристалів [30, 31].

Результати повторного вивчення системи  $\text{TlGaSe}_2\text{-SnSe}_2$  (рис. 2) підтвердили утворення сполук із вмістом  $\text{SnSe}_2$  50 і 66,7 мол. % [32].



**Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{TlInSe}_2\text{-SnSe}_2$  [1, 29]:**  
 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 – L+ $\alpha$ , 4 –  $\alpha$ + $\text{Tl}_2\text{Ga}_2\text{SnSe}_6$ ,  
 5 – L+ $\text{SnSe}_2$ , 5 –  $\alpha$ +  $\text{SnSe}_2$



**Рис. 2. Діаграма стану системи  $\text{TlGaSe}_2\text{-SnSe}_2$  [32]:**  
 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 – L+ $\alpha$ , 4 –  $\alpha$ + $\text{Tl}_2\text{Ga}_2\text{SnSe}_6$ ,  
 5 – L+ $\text{Tl}_2\text{Ga}_2\text{SnSe}_6$ , 6 – L+ $\text{TlGaSnSe}_4$ , 7 – L+ $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$ ,  
 8 – L+ $\text{SnSe}_2$ , 9 –  $\text{Tl}_2\text{Ga}_2\text{SnSe}_6$ + $\text{TlGaSnSe}_4$ ,  
 10 –  $\text{TlGaSnSe}_4$ + $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$ , 11 –  $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$ + $\text{SnSe}_2$

Дані РФА і ДТА свідчать про утворення фази складу  $Tl_2Ga_2SnSe_6$ , а не  $Tl_3Ga_3SnSe_8$ , як повідомлялося в [29]. Сполука  $Tl_2Ga_2SnSe_6$  утворюється за перитектичною реакцією  $L+\alpha\leftrightarrow Tl_2Ga_2SnSe_6$  при 956 К. Граничний склад твердого розчину на основі талійгалієвого диселеніду становить ~11 мол. %, що є меншим, ніж в роботі [29].

Сполуку  $Tl_2Ga_2SnSe_6$  вдалося проіндексувати в тетрагональній сингонії (ПГ  $I4/mcm$ ;  $a=0,8095(1)$ ,  $c=0,402(1)$  нм) [33]. В роботі [34] наведено для тетрарної сполуки  $TlGaSnSe_4$  кристалохімічні відомості в моноклінній (ПГ  $P2_1/c$ ,  $a=0,7501(1)$ ,  $b=1,35831(4)$ ,  $c=1,8203(1)$  нм,  $\beta=95,267(3)^\circ$ ) та кубічній (ПГ  $Pa\bar{3}$ ,  $a=1,344755(2)$  нм) структурах. Кристалічна структура  $TlGaSn_2Se_6$  [35] була уточнена, використовуючи вихідні атомні координати структурного типу  $TlInGe_2Se_6$  [36] (тригональна ПГ  $R\bar{3}$ ;  $a=1,03289$ ,  $c=0,94340$  нм).

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К, який наведено на рис. 3.

Підтверджено утворення наступних тернарних сполук:  $Tl_4SnSe_4$ ,  $Tl_2SnSe_3$ ,  $TlGaSe_2$ . На перерізі  $TlGaSe_2-SnSe_2$  формуються три тетрарні фази. Між 9 однофазними полями лежать 14 областей двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на 10 полів трифазних рівноваг. Як видно з рисунка, найбільші області твердих розчинів утворюють сполуки  $TlGaSe_2$  і  $Ga_2Se_3$ .

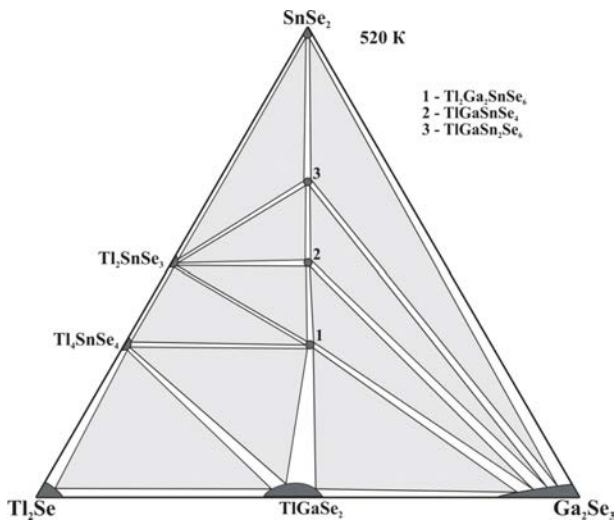


Рис. 3. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К

Використовуючи літературні дані щодо обмежувачих систем і квазібінарного перерізу  $TlInSe_2-SnSe_2$  та власні дослідження сплавів методом рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К. Результати представлені на рис. 4.

Тетрарних сполук у цій системі не виявлено. Визначено розташування 5 трифазних полів, ідентифіковано 11 двофазних рівноваг між бінарними та тернарними сполуками. Розчинність на основі сполуки  $TlInSe_2$  становить 28 мол. % по перерізу  $TlInSe_2-SnSe_2$ , що узгоджується з літературними даними [1, 29].

Максимальні розміри монокристалів були лімітовані вагою шихти і розмірами контейнера і не перевищували 20-25 мм довжиною та були у діаметрі до 13 мм.

За даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що вирощені кристали  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  мають моноклінну сингонію (ПГ  $C_2/c$ ), а  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  – тетрагональну сингонію (ПГ  $I4/mcm$ ). Механізм їх утворення наступний: атоми  $D^{IV}(Ge,Sn)$  заміщують атоми  $Tl$  та  $C^{III}(Ga, In)$  причому атоми  $D^{IV}$  заміщують положення атомів  $C^{III}$ , а атоми  $Tl$  створюють вакансії Талію ( $V_{Tl}$ ), концентрація яких збільшується із збільшенням вмісту Стануму. Монокристали легко сколюються вздовж площини спайності, утворюючи дзеркально гладку поверхню.

Для отриманих монокристалів  $Tl_{1-x}Ga(In)_xSn_xSe_2$  вивчалися оптичні, електричні та фотоелектричні властивості [37-46].

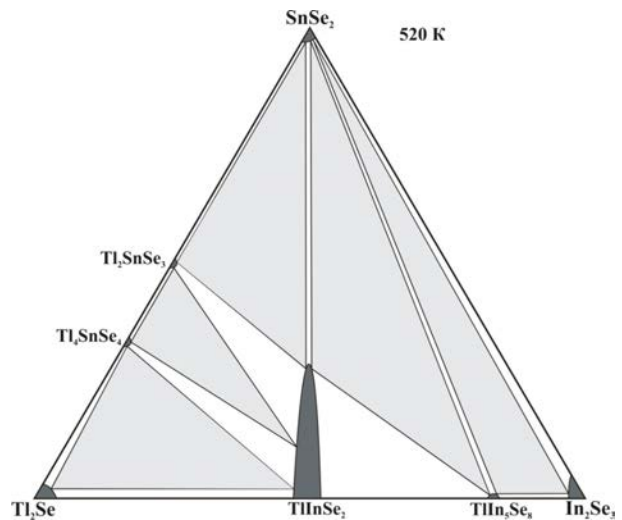
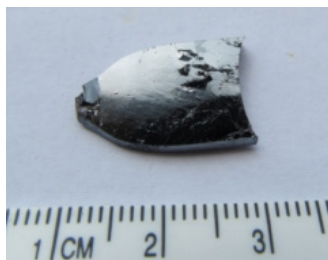
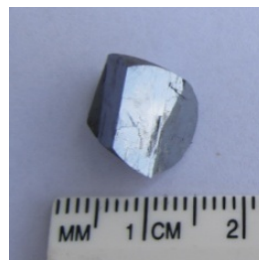


Рис. 4. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К





**Рис. 5. Вигляд  
монокристалу  
 $Tl_{0.9}Ga_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$**



**Рис. 6. Вигляд  
монокристалу  
 $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$**

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Kityk I.V., Olekseyuk I. D., Parasyuk O.V. Phase diagram of the quasi-binary system  $TlInSe_2-SnSe_2$ . *J. Alloys Compds.* 2011. 509. P. 2693-2696.
2. Myronchuk G.L., Davydyuk G.E., Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y., Andrievski R.A., Fedorchuk A.O., Danylchuk S.P., Piskach L.V., Mozolyuk M.Yu. *J. Mater. Sci: Mater. Electr.* 2013. 24. P. 3555-3563.
3. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. Москва : Наука, 1975. 219 с.
4. Okamoto H., Massalski T.B. Ga-Se (Gallium-Selenium). *Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International.* 1990. 2. P. 1852-1854.
5. Okamoto H. Ga-Se (Gallium-Selenium). *J. Phase Equilib.* 2009. 30. P. 658.
6. Okamoto H. In-Se (Indium-Selenium). *J. Phase Equilib.* 1998. 19(4). P. 400.
7. Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. О диаграмме плавкости системы олово-селен. Неорг. матер. Изв. АН СССР. 1966. 2(7). С. 1186-1189.
8. Стасова М.М., Вайнштейн Б.К. Электронографическое определение структуры  $Tl_2Se$ . *Кристаллография.* 1958. 3(2). С. 141-147.
9. Man L.I., Parmon V.S., Imamov R.M., Avilov A.S. The electron diffraction determination on the structure of the tetragonal phase  $Tl_5Se_3$ . *Kristallografiya.* 1980. 25. P. 1070-1072.
10. Barchiy Igor, Tovt Valeriya, Piasecki Michal, Fedorchuk Anatolii, Pogodin Artem I., Filep Michal, Stercho Ivanna.  $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$  quasiternary system. *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal.* 2019. 85(2). P. 101-110.
11. Khan M.Y. Crystal data for  $\beta-Ga_2Se_3$ . *J. Appl. Cryst.* 1977. 10. P. 70-71.
12. Lubbers D., Leute V. The crystal structure of  $\beta-Ga_2Se_3$ . *J. Solid State Chem.* 1982. 43(3). P. 339-345.
13. Медведева З., Гулиев Т. Выращивание монокристаллов селенида индия из газовой фазы. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1965. 1(6). P. 848.
14. Osamura K., Murakami J., Tomile J. Crystal structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Indium Selenide,  $In_2Se_3$ . *Japan J. Phys. Soc.* 1966. 21(9). P. 1848.
15. Popovic S., Tonejc A., Grzeta-Plencovic B. et al. Revised and new crystal data for indium selenides. *J. Appl. Cryst.* 1979. 12. P. 416.
16. Pfitzner A., Lutz H. Redetermination of the crystal structure of gamma- $In_2Se_3$  by twin crystal X-Ray method. *J. Solid State Chem.* 1996. 124. P. 305.
17. Busch G., Frohlich C., Hulliger F., Steimeier E. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $SnSe_2$ . *Helv. Phys. Acta.* 1961. 34(4). P. 359-368.
18. Олексеюк І.Д., Цісар О.В., Піскач Л.В., Парасюк О.В. Система  $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ . *Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки.* 2014. 20. С. 26-28.
19. Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide-indium(III) selenide system. *Thermochim. acta.* 2012. 550. P. 1-4.
20. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. Фазовые равновесия и свойства соединений в системах  $Tl_2S(Se)-SnS_2(Se_2)$ . *Журн. неорг. химии.* 1985. 30(6). С. 1502-1506.
21. Delgado G.E., Mora A.J., Perez F.V., Gonzalez J. Growth and crystal structure of the layered compound  $TlGaSe_2$ . *Cryst. Res. Technol.* 2007. 42. P. 663-666.
22. Range K.J., Mahlberg G., Obenland S. Hochdruckphasen von  $TlAlSe_2$  und  $TlGaSe_2$  mit  $TlSe$ -Struktur. *Z. Naturforsch.* 1977. 32. P. 1354-1355.
23. Mueller D., Eulenberger G., Hahn H. Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973. 398. S. 207-220.

24. Jaulmes S., Houenou P. Structure crystalline du seleniure d'étain(IV) et de thallium(I):  $Tl_2SnSe_3$ . *Mater. Res. Bull.* 1980. 15. P. 911-915.
25. Akinocho G., Houenou P., Oyetola S. et al. Etude structurale de  $Tl_4SnSe_4$ . *J. Solid State Chem.* 1991. 93. P. 336-340.
26. Гаджиева А.З., Мардахаев Б.Н., Рустамов П.Г. Синтез и исследования сплавов системы  $Ga_2Se_3-SnSe_2$ . *Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим.* 1976. 1. С. 15-20.
27. Allaphini F., Flahaut J., Foureroy P.H. et al. Diagramme de phases du systeme ternaire  $GaSe-SnSe-Se$ . Domaine formatain de verres. *Ann. Chim. (France)*. 1981. 6(6). P. 501-514.
28. Гаджиева А.З., Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н. Физико-химическое исследование системы  $In_2Se_3-SnSe_2$ . *Азербайдж. хим. ж.* 1973. 5. С. 138-141.
29. Мозолюк М.Ю. Фазові рівноваги та властивості фаз у системах  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  і  $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$  ( $B^{II}-Hg, Pb$ ;  $C^{III}-Ga, In$ ;  $D^{IV}-Si, Ge, Sn$ ;  $X-S, Se$ ): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: [спец.] 02.00.01 «неорганічна хімія» / СНУ імені Лесі Українки. Луцьк, 2013.
30. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977. 600 с.
31. Таиров Ю. М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. 423 с.
32. Цісар О.В. Системи  $Tl_2X-C^{III}X_3-D^{IV}X_2$  ( $C^{III}-Ga, In$ ;  $D^{IV}-Ge, Sn$ ;  $X-S, Se$ ): фазові рівноваги, склоутворення та властивості проміжних фаз: дис... канд. хім. наук: 02.00.01 / СНУ імені Лесі Українки. Луцьк, 2018. 144 с.
33. Babizhetskyy Volodymyr, Levytskyy Volodymyr, Smetana Volodymyr, Wilk-Kozubek Magdalena, Tsisar Oksana, Piskach Lyudmyla, Parasyuk Oleg and Mudring Anja-Verena. New cation-disordered quaternary selenides  $Tl_2Ga_2TtSe_6$  ( $Tt = Ge, Sn$ ). *Z. Naturforsch.* 2020. 75(1-2)b. P. 135-142.
34. Daniel Friedrich, Hye Ryung Byun, Shiqiang Hao, Shane Patel, Christopher Wolverton, Joon Ik Jang, and Mercuri G. Kanatzidis Layered and Cubic Semiconductors  $AGaMQ_4$  ( $A^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$ ;  $M^{4+} = Ge^{4+}, Sn^{4+}$ ;  $Q^{2-} = S^{2-}, Se^{2-}$ ) and High Third-Harmonic Generation. *J Am Chem Soc.* 2020. 142(41):17730-17742.
35. Parasyuk O.V., Babizhetskyy V.S., Khyzhun O.Y. et al. Novel quaternary  $TlGaSn_2Se_6$  single crystal as promising material for laser operated infrared nonlinear optical modulators. *Crystals*. 2017. 7(341).
36. Khyzhun O.Y., Parasyuk O.V., Tsisar O.V., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Levytskyy V.O., Babizhetskyy V.S. New quaternary thallium indium germanium selenide  $TlInGe_2Se_6$ : Crystal and electronic structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017. 254. P. 103-108.
37. Davydyuk G.E., Khyzhun O.Y., Reshak A.H., Kamarudin H., Myronchuk G.L., Danylchuk S.P., Fedorchuk A.O., Piskach L.V., Mozolyuk M.Yu., Parasyuk O.V. Photoelectrical properties and the electronic structure of  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single crystalline alloys. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. 15. P. 6965-6972.
38. Myronchuk G.L., Davydyuk G.E., Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y., Andrievski R.A., Fedorchuk A.O., Danylchuk S.P., Piskach L.V., Mozolyuk M.Yu.  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials. *J. Mater. Sci: Mater. Electr.* 2013. 24. P. 3555-3563.
39. Махновець Г.В., Мирончук Г.Л., Парасюк О.В. Оптичні властивості кристалів системи  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  ( $x=0,05; 0,1$ ). *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія*. 2016. 781. С. 75-79.
40. Парасюк О., Піскач Л., Мирончук Г., Замуруєва О., Махновець Г., Цісар О., Бабіжецький В., Левицький В. Одержання кристалів  $TlGa(In)Se_2$  та вплив катіонного заміщення на їхні фізичні параметри. *Праці наукового товариства ім. Шевченка. Хімічні науки*. 2017. 48. С. 64-74.
41. Tsisar O.V., Piskach L.V., Marushko L.P., Kadykalo E.M., Myronchuk G.L., Makhnovetz A., Denysyuk M., Reshak A.H., El-Naggar A.M., Albassam A.A., Kityk I.V. Optical features of novel semiconducting crystals  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  ( $x=0.05; 0.1$ ). *Optik*. 2020. 206. 163572(8).
42. Кажукаускас В., Мирончук Г.Л., Гарбачаускас Р., Парасюк О.В., Савіцкі С., Новосад О.В., Данильчук С.П., Піскач Л.В. Низькотемпературна фотопровідність та термостимульована провідність монокристалів  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$ . *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології*. 2018. 15(1). С. 53-62.
43. Novosad O., Myronchuk G., Danylchuk S., Zamurueva O., Piskach L., Kityk I., Piasecki M., Tsisar O. Specific Features of Photoconductivity of  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  Monocrystals at Low Temperatures. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. 20(1). P. 50-55.
44. Махновець Г.В., Мирончук Г.Л., Парасюк О.В. Оптичні властивості кристалів системи  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  ( $x=0,05; 0,1$ ). *Науковий вісник Чернівецького університету: Зб. наук. праць.: Хімія*. Чернівці: Чернівецький національний університет, 2016. 781. С. 75-80.
45. Zamurueva O.V., Myronchuk G.L., Ozga K., Szota M., El-Naggar A.M., Albassam A.A., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Kityk I.V. Transport phenomena in the single crystals  $Tl_{1-x}In_xGe_xSe_2$  ( $x=0.1, 0.2$ ). *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015. 60(3). P. 2025-2028.
46. Myronchuk G.L., Danylchuk S.P., Zamurueva O.V., Piskach L.V., Kityk I.V., Piasecki M.V., Tsisar O.V. Особливості фотопровідність монокристалів  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  при низьких температурах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2019. 20(1). С. 50-55.

## REFERENCES:

1. Mozolyuk, M.Yu., Piskach, L.V., Fedorchuk, A.O., Kityk, I.V., Olekseyuk, I. D., Parasyuk, O.V. (2011). Phase diagram of the quasi-binary system  $\text{TlInSe}_2\text{-SnSe}_2$ . *J. Alloys Compds*, 509, 2693-2696 [in English].
2. Myronchuk, G.L., Davydyuk, G.E., Parasyuk, O.V., Khyzhun, O.Y., Andrievski, R.A., Fedorchuk, A.O., Danylchuk, S.P., Piskach, L.V., Mozolyuk, M.Yu. (2013). *J. Mater. Sci.: Mater. Electr*, 24, 3555-3563 [in English].
3. Abrykosov, N.Kh. Bankyna, V.F. Poretskaia, L.V. Y Dr. (1975). *Poluprovodnykovye Khalkohenydy Y Splavy Na Ykh Osnove [Semiconductor chalcogenides and alloys based on them]*. Moscow: Nauka [in Russian].
4. Okamoto, H., Massalski, T.B. Ga-Se (Gallium-Selenium). (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International*, 2, 1852-1854 [in English].
5. Okamoto, H. Ga-Se (Gallium-Selenium). *J. Phase Equilib*. 2009. 30. P. 658 [in English].
6. Okamoto, H. (1998). In-Se (Indium-Selenium). *J. Phase Equilib*. 19(4). 400 [in English].
7. Karakhanova, M.Y. Pashynkyn, A.S. Novoselova, A.V. (1966). O Dyahramme Plavkosty Systemy Olovo-Selen. About the melting diagram of the tin-selenium system. *Neorh. Mater. Yzv. AN SSSR – Inorganic materials Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR*. 2(7), 1186–1189 [in Russian].
8. Stasova, M.M. Vainshtein, B.K. (1958). Elektronohrafycheskoe Opredelenye Struktury  $\text{Tl}_2\text{Se}$ . Electron diffraction determination of the  $\text{Tl}_2\text{Se}$  structure. *Krystallografiya – Crystallography*, 3(2), 141–147 [in Russian].
9. Man, L.I., Parmon, V.S., Imamov, R.M., Avilov, A.S. (1980). The electron diffraction determination on the structure of the tetragonal phase  $\text{Tl}_5\text{Se}_3$ . *Krystallografiya*, 25, 1070-1072 [in English].
10. Barchiy, Igor, Tovt, Valeriya, Piasecki, Michal, Fedorchuk Anatolii, Pogodin Artem I., Filep Michal, Stercho Ivanna. (2019).  $\text{Tl}_2\text{Se-TlInSe}_2\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  quasiternary system. *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*, 85(2), 101-110 [in English].
11. Khan, M.Y. (1977). Crystal data for  $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ . *J. Appl. Cryst*, 10, 70-71. [in English].
12. Lubbers, D., Leute, V. (1982) The crystal structure of  $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ . *J. Solid State Chem.*, 43(3), 339-345 [in English].
13. Medvedeva, Z. Hulyev, T. (1965). Vyrashchivanye Monokrystalov Selenyda Indyia iz Hazovoi Fazy. [Growing indium selenide single crystals from the gas phase]. *Neorh. Mater. Yzv. AN SSSR – Inorganic materials Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR*. 1(6). 848 [in Russian].
14. Osamura, K., Murakami, J., Tomile, J. (1966). Crystal structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Indium Selenide,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Japan J. Phys. Soc*, 21(9), 1848 [in English].
15. Popovic, S., Tonejc, A., Grzeta-Plencovic, B. et al. (1979). Revised and new crystal data for indium selenides. *J. Appl. Cryst*, 12, 416. [in English].
16. Pfitzner, A., Lutz, H. (1996). Redetermination of the crystal structure of gamma- $\text{In}_2\text{Se}_3$  by twin crystal X-Ray method. *J. Solid State Chem.*, 124, 305 [in English].
17. Busch, G., Frohlich, C., Hulliger, F., Steimeier, E. (1961). Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $\text{SnSe}_2$ . *Helv. Phys. Acta*, 34(4), 359–368 [in German].
18. Olekseiuk, I.D. Tsisar, O.V. Piskach, L.V. Parasiuk, O.V. (2014). Systema  $\text{Tl}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$  [ $\text{Tl}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$  system]. *Nauk. Visn. Skhidnoievrop. Nats. Un-Tu Im. Lesi Ukrainky – Scientific Bulletin of the Lesia Ukrainka East European National University* 20. 26-28 [in Ukrainian].
19. Mucha, I. (2012). Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide-indium(III) selenide system. *Thermochim. Acta*, 550, 1-4 [in English].
20. Lazarev, V.B. Peresh, E.Yu., Starosta, V.Y. Mudryi, V.V. (1985). Fazovye Ravnovesiya Y Svoistva Soedynenyi V Systemakh  $\text{Tl}_2\text{S(Se)-SnS}_2(\text{Se}_2)$ . Phase equilibria and properties of compounds in  $\text{Tl}_2\text{S(Se)-SnS}_2(\text{Se}_2)$  systems. *Zhurn. Neorh. Khymyy – Journal of Inorganic Chemistry*, 30(6), 1502-1506 [in Russian].
21. Delgado, G.E., Mora, A.J., Perez, F.V., Gonzalez, J. (2007). Growth and crystal structure of the layered compound  $\text{TlGaSe}_2$ . *Cryst. Res. Technol*, 42, 663-666 [in English].
22. Range, K.J., Mahlberg, G., Obenland, S. (1977) Hochdruckphasen von  $\text{TlAlSe}_2$  und  $\text{TlGaSe}_2$  mit  $\text{TlSe}$ -Struktur. *Z. Naturforsch*, 32, 1354-1355 [in German].
23. Mueller, D., Eulenberger, G., Hahn, H. (1973). Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 398. S. 207-220 [in German].
24. Jaulmes, S., Houenou, P. (1980). Structure cristalline du seleniure d'étain(IV) et de thallium(I):  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ . *Mater. Res. Bull.*, 15, 911-915 [in French].
25. Akinocho, G., Houenou, P., Oyetola, S. et al. (1991). Etude structurale de  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ . *J. Solid State Chem.*, 93, 336-340 [in French].
26. Hadzhyeva, A.Z. Mardakhaev, B.N. Rustamov P.H. (1976). Syntez i Issledovaniya Splavov Systemy  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-SnSe}_2$ . [Synthesis and studies of  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-SnSe}_2$  alloys]. *Uch. Zap. Azerb. Un-Ta. Ser. Khym – Scientific notes of the University of Azerbaijan Chemistry series*, 1, 15-20 [in Russian].
27. Allaphini, F., Flahaut, J. Foureroy, P.H. et al. (1981). Diagramme de phases du systeme ternaire  $\text{GaSe-SnSe-Se}$ . Domaine formatain de verres. *Ann. Chim. (France)*, 6(6), 501-514 [in French].



28. Hadzhyeva, A.Z. Rustamov, P.H. Mardakhaev, B.N. (1973). Fyzyko-Khymycheskoe Yssledovanye Systemy In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–SnSe<sub>2</sub>. [Physicochemical investigation of the In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – SnSe<sub>2</sub> system]. *Azerbaijan Chemical Journal Azerbaidzh. Khym. Zh.*, 5, 138-141 [in Russian].
29. Mozoliuk, M. Yu. Fazovi rivnovahy ta vlastyvoli faz u systemakh Tl<sub>2</sub>X–B<sup>II</sup>X–D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> i TIC<sup>III</sup>X<sub>2</sub>–D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (B<sup>II</sup>–Hg, Pb; C<sup>III</sup>–Ga, In; D<sup>IV</sup>–Si, Ge, Sn; X–S, Se). [Phase equilibria and properties of phases in the systems Tl<sub>2</sub>X – B<sup>II</sup>X – D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> and TIC<sup>III</sup>X<sub>2</sub> – D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (B<sup>II</sup> – Hg, Pb; C<sup>III</sup> – Ga, In; D<sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn; X – S, Se)]. *Candidate thesis*. SNU imeni Lesi Ukrainky. Lutsk, 2013 [in Ukrainian].
30. Vylke, K.-T. (1977). *Vyrashchivanye krystallov. [Growing crystals]*. Leningrad: Nedra [in Russian].
31. Tayrov, Yu. M. (1990) *Tekhnolohiya poluprovodnykovykh y dyelektrycheskykh materyalov. [Semiconductor and dielectric material technology]*. Moscow: Vyssh. shk. 423 [in Russian].
32. Tsisar, O.V. (2018). Systemy Tl<sub>2</sub>X–C<sup>III</sup>X<sub>3</sub>–D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (C<sup>III</sup> – Ga, In; D<sup>IV</sup> – Ge, Sn; X – S, Se): fazovi rivnovahy, skloutvorennia ta vlastyvoli promizhnykh faz. *Candidate thesis*. SNU imeni Lesi Ukrainky. Lutsk, 144 [in Ukrainian].
33. Babizhetskyy Volodymyr, Levytskyy Volodymyr, Smetana Volodymyr, Wilk-Kozubek Magdalena, Tsisar Oksana, Piskach Lyudmyla, Parasyuk Oleg and Mudring Anja-Verena. (2020). New cation-disordered quaternary selenides Tl<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>TtSe<sub>6</sub> (Tt = Ge, Sn). *Z. Naturforsch.* 75(1–2)b. 135-142 [in English].
34. Daniel Friedrich, Hye Ryung Byun, Shiqiang Hao, Shane Patel, Christopher Wolverton, Joon Ik Jang, and Mercuri G. Kanatzidis Layered and Cubic Semiconductors (2020). *AGAMQ<sub>4</sub>* (A<sup>+</sup> = K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>; M<sup>4+</sup> = Ge<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>; Q<sup>2-</sup> = S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>) and High Third-Harmonic Generation. *J Am Chem Soc.* 142(41):17730-17742 [in English].
35. Parasyuk, O.V., Babizhetskyy, V.S., Khyzhun, O.Y. et al. (2017). Novel quaternary TlGaSn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> single crystal as promising material for laser operated infrared nonlinear optical modulators. *Crystals*. 7(341). [in English].
36. Khyzhun, O.Y., Parasyuk, O.V., Tsisar, O.V., Piskach, L.V., Myronchuk G.L., Levytskyy V.O., Babizhetskyy V.S. (2017). New quaternary thallium indium germanium selenide TlInGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>: Crystal and electronic structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 254, 103-108 [in English].
37. Davydyuk, G.E., Khyzhun, O.Y., Reshak, A.H., Kamarudin, H., Myronchuk, G.L., Danylchuk, S.P., Fedorchuk, A.O., Piskach, L.V., Mozolyuk, M.Yu., Parasyuk, O.V. (2013). Photoelectrical properties and the electronic structure of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.25) single crystalline alloys. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 6965-6972 [in English].
38. Myronchuk, G.L., Davydyuk, G.E., Parasyuk, O.V., Khyzhun, O.Y., Andrievski, R.A., Fedorchuk, A.O., Danylchuk, S.P., Piskach, L.V., Mozolyuk, M.Yu. (2013). Tl<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.25) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials. *J. Mater. Sci: Mater. Electr.*, 24, 3555-3563 [in English].
39. Makhnovets, H.V., Myronchuk, H.L., Parasiuk, O.V. Optychni vlastyvoli krystaliv systemy Tl<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0,05; 0,1) [Optical properties of crystals of the Tl1 xGa1-xSnxSe2 system (x=0.05; 0.1)]. *Chemistry. Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu. Khimiia – Scientific Bulletin of Chernivtsi University*. 781. 75-79 [in Ukrainian].
40. Parasiuk, O., Piskach, L., Myronchuk, H., Zamurueva, O., Makhnovets, H., Tsisar, O., Babizhetskyi, V., Levytskyi, V. (2017) Oderzhannia krystaliv TlGa(In)Se<sub>2</sub> ta vplyv kationnoho zamishchennia na yikhni fizychni parametry. Obtaining TlGa(In)Se<sub>2</sub> crystals and the effect of cationic substitution on their physical parameters. *Pratsi naukovoho tovarystva im. Shevchenka. Khimichni nauky. Proceedings of the Scientific Society. Shevchenko. Chemical sciences*. 48, 64-74 [in Ukrainian].
41. Tsisar, O.V., Piskach, L.V., Marushko, L.P., Kadykalo, E.M., Myronchuk, G.L., Makhnovetz, A., Denysyuk, M., Reshakd, A.H., El-Naggar, A.M., Albassamg, A.A., Kityk, I.V. (2020). Optical features of novel semiconducting crystals Tl<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0.05; 0.1). *Optik*. 206. 163572(8). [in English].
42. Kazhukauskas, V., Myronchuk, H.L., Harbachauskas, R., Parasiuk, O.V., Savitski, S., Novosad, O.V., Danylchuk, S.P., Piskach, L.V. (2018). Nyzkotemperaturna fotoprovodnist ta termostymulovana provodnist monokrystaliv Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>. Low-temperature photoconductivity and thermally stimulated conductivity of Tl1 xIn1 xSnxSe2 single crystals. *Sensorna elektronika ta mikrosystemni tekhnolohii – Sensor electronics and microsystem technologies*. 15(1). 53-62 [in Ukrainian].
43. Novosad, O., Myronchuk, G., Danylchuk, S., Zamurueva, O., Piskach, L., Kityk, I., Piasecki, M., Tsisar, O. (2019). Specific Features of Photoconductivity of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Monocrystals at Low Temperatures. *Physics and Chemistry of Solid State.*, 20(1), 50-55 [in English].
44. Makhnovets, H.V., Myronchuk, H.L., Parasiuk, O.V. (2016). Optychni vlastyvoli krystaliv systemy Tl<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0,05; 0,1) [Optical properties of crystals of the Tl1-xGa1-xSnxSe2 system (x = 0.05; 0.1)]. *Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Coll. Science. works: Chemistry. – Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu: Zb. nauk. prats.: Khimiia*. Chernivtsi: Chernivetskyi natsionalnyi universytet, 781, 75-80 [in Ukrainian].
45. Zamurueva, O.V., Myronchuk, G.L., Ozga, K., Szota, M., El-Naggar, A.M., Albassam, A.A., Parasyuk, O.V., Piskachm L.V., Kitykm I.V. (2015). Transport phenomena in the single crystals Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0.1, 0.2). *Archives of Metallurgy and Materials*. 60(3), 2025-2028 [in English].
46. Myronchuk, G.L., Danylchuk, S.P., Zamurueva, O.V., Piskach, L.V., Kityk, I.V., Piasecki, M.V., Tsisar, O.V. (2019). Specific Features of Photoconductivity of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Monocrystals at Low Temperatures. *Fizyka i khimiia tverdoho tila*. 20(1), 50-55 [in English].



## ЗМІСТ

<b>Ольга БЄДУНКОВА, Віктор ТРОЦЮК, Юлія ЦІПАН</b> АКУМУЛЯЦІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ДОННИХ ВІДКЛАДАХ .....	3
<b>Олександр КЛИМЕНКО, Олена КУРИЛЮК, Микола КЛИМЕНКО</b> ЗМІНИ ЯКОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД РІЧКИ СТИР НА ФОНІ СУЧАСНОГО РІВНЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ.....	9
<b>Олег МАРЧУК, Олександр СМІТЮХ</b> НЕЦЕНТРОСИМЕТРИЧНА СТРУКТУРА СЕЛЕНІДІВ $M_3Si_{1.75}Se_7$ ( $M = 0.5Y + 0.5La(PR)$ ).....	15
<b>Іван ОЛЕКСЕЮК, Юрій КОГУТ, Людмила ПІСКАЧ</b> ОБЛАСТІ СКЛЮТВОРЕННЯ ТА ТЕРМІЧНІ ПАРАМЕТРИ СТЕКОЛ У СИСТЕМАХ $Ag_2Se-Zn(CD,HG)Se-GeSe_2$ .....	19
<b>Іван ОЛЕКСЕЮК, Андрій СЕЛЕЗЕНЬ, Олександр СМІТЮХ, Любомир ГУЛАЙ, Людмила ПІСКАЧ</b> ТЕТРАРНІ ХАЛЬКОГЕНІДИ СИСТЕМ $Tl_2X-B^mX-D^mX_2$ ( $B^m - Cd, Hg, D^m - Si, Ge; X - Se, Te$ ).....	26
<b>Леся САЛІЄВА, Наталія СЛИВКА</b> СТРУКТУРНА МОДИФІКАЦІЯ 2-МЕТИЛ-2,3-ДИГІДРОІМІДАЗО[2,1-В][1,3]ТІАЗОЛ-5(6Н)-ОНУ.....	38
<b>Олександр СМІТЮХ, Олег МАРЧУК</b> ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $PbS-La(PR)_2S_3-Y(ER)_2S_3$ .....	42
<b>Оксана ЦІСАР, Іван ОЛЕКСЕЮК, Лариса МАРУШКО, Елла КАДИКАЛО, Людмила ПІСКАЧ</b> ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМАХ $Tl_2Se-Ga(IN)_2Se_3-SnSe_2$ .....	48

## CONTENTS

<b><i>Olha BIEDUNKOVA, Viktor TROTSIUK, Yuliia TSIPAN</i></b> ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN BOTTOM SEDIMENTS.....	3
<b><i>Oleksandr KLYMENKO, Olena KURYLYUK, Mykola KLYMENKO</i></b> CHANGES IN THE QUALITY OF SURFACE WATER OF THE STYR RIVER ON THE BACKGROUND OF THE CURRENT LEVEL OF ANTHROPOGENIC LOAD.....	9
<b><i>Oleg MARCHUK, Oleksandr SMITIUKH</i></b> NONCENTROSYMMETRIC CRYSTAL STRUCTURE OF SELENIDES $M_3SI_{1.75}SE_7$ ( $M = 0.5Y+0.5LA(PR)$ ).....	15
<b><i>Ivan OLEKSEYUK, Yuri KOGUT, Lyudmyla PISKACH</i></b> GLASS-FORMATION REGIONS AND THERMAL PARAMETERS OF THE GLASSES IN THE $Ag_2Se-Zn(Cd,Hg)Se-GeSe_2$ SYSTEMS.....	19
<b><i>Ivan OLEKSEYUK, Andrii SELEZEN, Oleksandr SMITIUKH, Liubomyr HULAI, Lyudmyla PISKACH</i></b> FOUR-ELEMENTS CHALCOGENIDES OF THE SYSTEMS $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ ( $B^{II} - Cd, Hg, D^{IV} - Si, Ge; X - Se, Te$ ).....	26
<b><i>Lesya SALIYEVA, Nataliia SLYVKA</i></b> STRUCTURAL MODIFICATION OF 2-METHYL-2,3-DIHYDROIMIDAZO[2,1-B][1,3]THIAZOL-5(6H)-ONE.....	38
<b><i>Oleksandr SMITIUKH, Oleg MARCHUK</i></b> THE PHASE EQUILIBRIA OF THE $PBS-LA(PR)_2S_3-Y(ER)_2S_3$ SYSTEMS.....	42
<b><i>Oksana TSISAR, Ivan OLEKSEYUK, Larysa MARUSHKO, Ella KADYKALO, Lyudmyla PISKACH</i></b> INTERACTION IN THE SYSTEMS $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$ .....	48

## НОТАТКИ

# ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ ТА СТАЛОГО РОЗВИТКУ

Випуск 2

Коректура • Ірина Миколаївна Чудеснова

Комп'ютерна верстка • Наталія Сергіївна Кузнецова

Формат 60x84/8. Гарнітура Times New Roman.

Папір офсет. Цифровий друк. Ум.-друк. арк. 6,98. Замов. № 0521/163. Наклад 300 прим.

Видавництво і друкарня – Видавничий дім «Гельветика»

65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглєзі, 6/1

Телефон +38 (048) 709 38 69,

+38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08

E-mail: [mailbox@helvetica.com.ua](mailto:mailbox@helvetica.com.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

ДК № 6424 від 04.10.2018 р.