

УДК 546.536.42

ТРИАНГУЛЯЦІЯ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ  $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$ 

Барчій І.Є., Глух О.С.

*Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна 46*

Розділення діаграм стану тернарних систем, в яких утворюються проміжні фази на більш прості, елементарні діаграми стану за допомогою квазіподвійних перерізів називається тріангуляцією [1,2]. Існування хімічних сполук, бінарних, тернарних і більш складних, призводить до розподілу основного концентраційного трикутника на часткові, вторинні трикутники. Тріангуляція дає можливість виявити окремі часткові системи, які при необхідності можуть бути детально вивчені, а також визначити напрямок і характер реакцій, що проходять в системі.

Згідно літературних та експериментальних даних [3-6] квазіподвійні системи  $Tl_2Se-Ge(Sn)Se_2$  характеризуються утворенням проміжних тернарних фаз із конгруентним характером плавлення двокатіонного типу  $Tl_4Ge(Sn)Se_4$ ,  $Tl_2Ge(Sn)Se_3$ , а також проміжних сполук, що утворюються за перитектичними реакціями  $Tl_2Ge_2(Sn_2)Se_5$ . У системі  $Tl_2Se-SnSe_2$  тернарна сполука  $Tl_2Sn_2Se_5$  з інконгруентним характером плавлення існує в обмеженому температурному інтервалі (635-732 К), тому її внесок у фізико-хімічну взаємодію у квазіпотрійній системі, з точки зору можливості утворення квазібінарного перерізу, не суттєвий. Кристалохімічні дослідження показали, що сполуки  $Tl_4Ge(Sn)Se_4$  ізоструктурні, кристалізуються у моноклінній сингонії, пр.гр.  $P1\ 2_1/c1$  з параметрами кристалічної комірки  $a=0,8901$ ;  $b=0,8305$ ;  $c=1,6238$  Å;  $\beta=97,33$  ( $Tl_4GeSe_4$ ) та  $a=0,8466$ ;  $b=0,8216$ ;  $c=1,6093$  Å;  $\beta=103,43$  ( $Tl_4SnSe_4$ ) [7]).

Враховуючи ідентичність кристалічної структури та близькості розмірів іонів  $Ge^{4+}$  та  $Sn^{4+}$  (відповідно 0,053 та 0,069 нм [8]) сполуки  $Tl_4Ge(Sn)Se_4$  можуть утворювати між собою неперервні ряди твердих розчинів.

Виходячи із наведеного, квазіпотрійна система  $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$  (рис.1 а), згідно з правилом М.Курнакова [2], на першому етапі поділяється можливими квазібінарними перерізами  $Tl_4GeSe_4-Tl_4SnSe_4$  і  $Tl_2GeSe_3-Tl_2SnSe_3$  на три вторинні часткові квазіпотрійні системи  $Tl_2Se-Tl_4GeSe_4-Tl_4SnSe_4$  (підсистема I),  $Tl_4GeSe_4-Tl_4SnSe_4-Tl_2SnSe_3-Tl_2GeSe_3$  (підсистема II) і  $Tl_2GeSe_3-Tl_2SnSe_3-SnSe_2-GeSe_2$  (взаємна підсистема III).

Згідно з М.Курнаковим, для діаграм стану потрійних систем із квазіподвійними перерізами, на яких є перевальні точки Ван-Рейна, а у вторинних системах – точки потрійних евтектик, характерні наступні співвідношення між параметрами тріангуляції:

$$R = S_3 + 3S_4, \quad (1)$$

де  $R$  – число квазіподвійних перерізів,  $S_3$  і  $S_4$  – число проміжних тернарних і тетрарних сполук.

Співвідношення між параметрами тріангуляції у випадку наявності ізоморфних проміжних фаз має вигляд:

$$R = S_{изом} / 2, \quad (2)$$

де  $S_{изом}$  – ізоморфні фази, які утворюють між собою неперервний ряд твердих розчинів.

Число вторинних трикутників при цьому дорівнює одиниці, а число вторинних систем у вигляді трапеції – числу квазіподвійних перерізів, тобто зменшеному у два рази числу ізоморфних фаз.

Якщо ж у квазіпотрійній системі (в якості вихідних компонентів використовуються бінарні сполуки), крім ізоморфних тернарних фаз, присутні звичайні тернарні і тетрарні проміжні фази, то параметри тріангуляції будуть наступні:

$$R = (S_{изом} / 2 + S_3) + 3S_4. \quad (3)$$

Так як тверді розчини в трикомпонентних системах розглядаються в якості однієї фази змінного складу  $Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4$ , а в квазіпотрійній системі  $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$ , окрім вищенаведених тернарних

проміжних фаз, утворення тетрарних сполук не зафіксовано, то загальне число квазібінарних перерізів (згідно рівняння 3) дорівнює  $R = (2/2+2)+0 = 3$ .

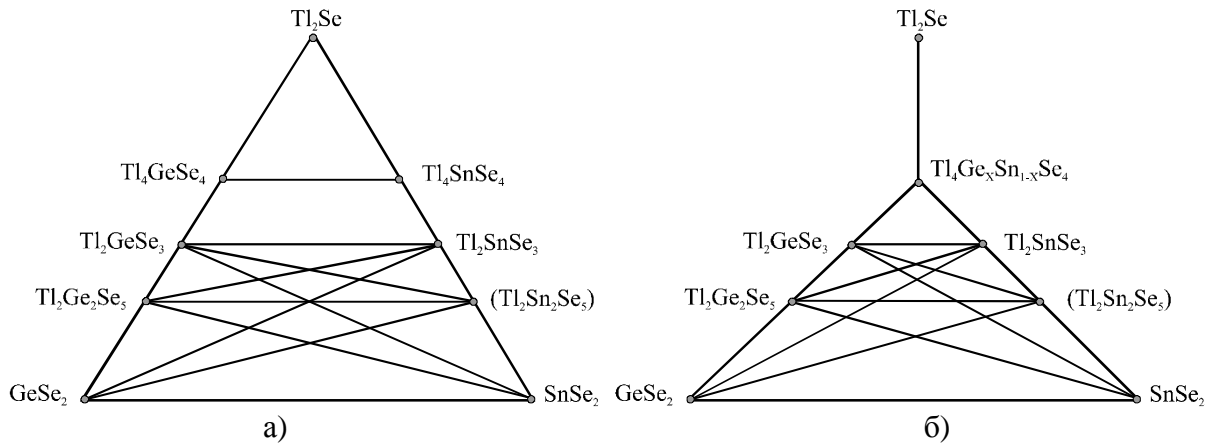


Рис.1. Встановлення вторинних систем у квазіпотрійній системі  $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$

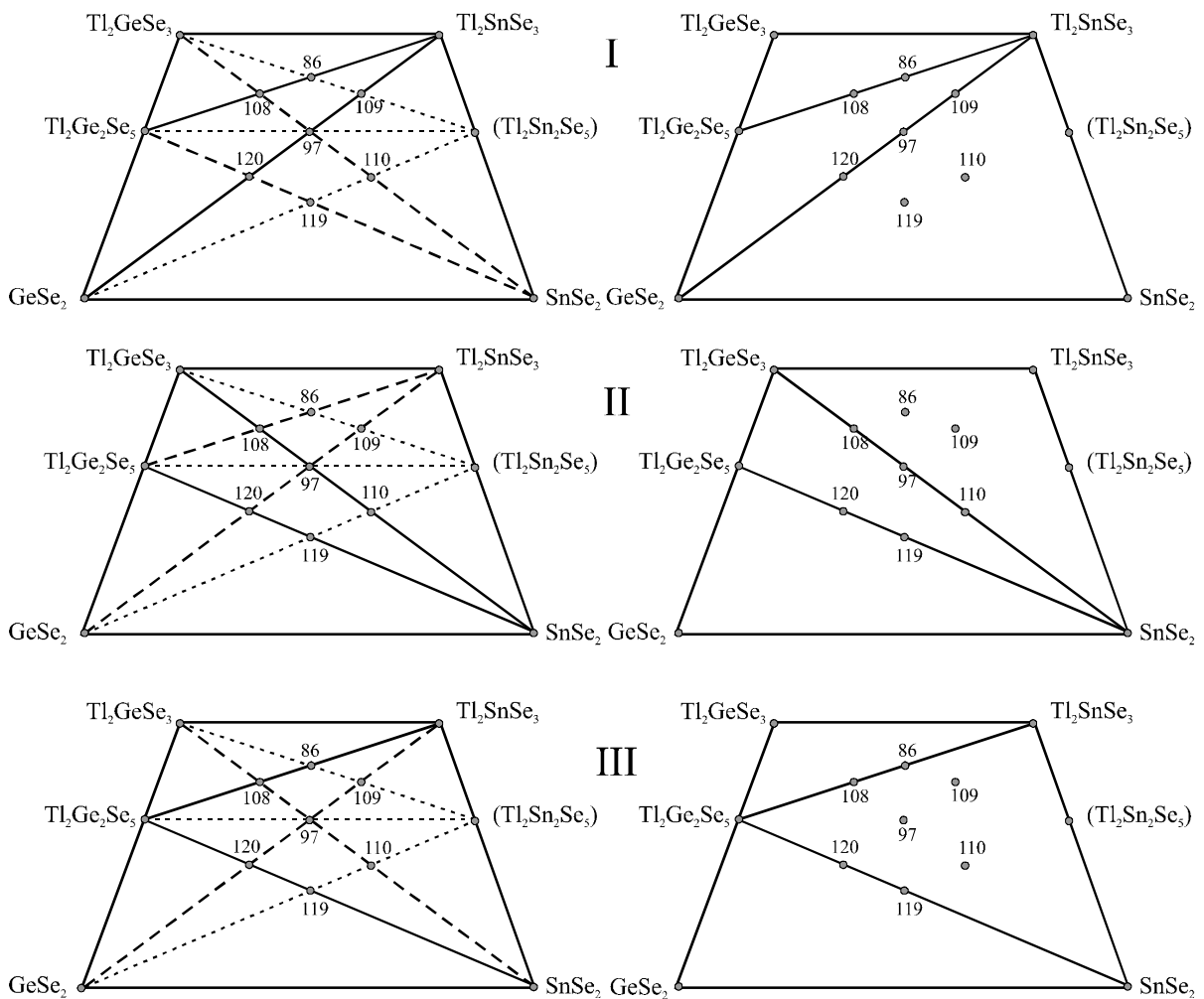


Рис.2. Можливі схеми триангуляції квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$

Підсистема I ( $Tl_2Se-Tl_4GeSe_4-Tl_4SnSe_4$ ) завдяки ізоморфності сполук  $Tl_4Ge(Sn)Se_4$  трансформується у псевдоподвійну систему  $Tl_2Se-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4$  (рис.1 б), підсистема II ( $Tl_4GeSe_4-Tl_4SnSe_4-Tl_2SnSe_3-Tl_2GeSe_3$ ) трансформується у псевдопотрійну систему розчинного типу  $Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3-Tl_2GeSe_3$  (без утворення квазібінарних перерізів). Встановлення квазібінарності перерізів (перетинаючих ліній другого порядку, які визначаються напрямком обмінних реакцій у взаємних системах) у вторинній підсистемі III ( $Tl_2GeSe_3-Tl_2SnSe_3-SnSe_2-GeSe_2$ ) потребує експериментальних досліджень з використанням методу В.Гюртлера.

На рис.2 наведені можливі схеми встановлення квазібінарності перерізів у взаємній системі  $Tl_2GeSe_3-Tl_2SnSe_3-SnSe_2-GeSe_2$ , із врахуванням того, що в розглядає мій системі не утворюються проміжні тетраїри і більш складні сполуки.

Згідно схем 1-2 визначається насамперед квазібінарність перерізів  $Tl_2GeSe_3-SnSe_2$  або/чи  $Tl_2SnSe_3-GeSe_2$ , а також встановлюється напрямок обмінної реакції  $Tl_2GeSe_3+SnSe_2 \rightleftharpoons Tl_2SnSe_3-GeSe_2$ . Якщо дані перетини не будуть квазібінарні, то згідно схеми 3 квазібінарними будуть перерізи  $Tl_2Ge_2Se_5-SnSe_2$  (визначає напрямок реакції:  $Tl_2SnSe_3-2GeSe_2 \rightarrow Tl_2Ge_2Se_5-SnSe_2$ ), а також  $Tl_2Ge_2Se_5-Tl_2SnSe_3$ .

## Література

1. Новоселова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий. – М.: Высшая школа. –1980. – 165 с.
2. Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні системи. –Ужгород: Закарпаття. –2003. –212 с.
3. Барчий І.Є., Глух О.С., Переш Є.Ю., Цигика В.В. Поверхня ліквідусу квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-Tl_4GeSe_4-Tl_4SnSe_4$ . // Вісник УжНУ. Серія Хімія. –2003. – Випуск 10. – С.17-21.
4. Барчий І.Є., Глух О.С., Переш Є.Ю., Цигика В.В. Система  $Tl_4GeSe_4-Tl_2Se-Tl_4SnSe_4$ . // ЖНХ. –2005. Т.50, №5. –С.835-837.
5. Houenou P., Eholie R., Flahaut J. Etude du diagramme ternaire  $Tl-Sn-Se$ : description du quadrilatere  $SnSe_2-Tl_2SnSe_3-TlSe-Se$ . // J. Less.Common Metals. –1981. –V.81, №2. – P.181–197.
6. Переш Є.Ю., Лазарев В.Б., Староста В.И. Свойства соединений, образующихся в системах  $Tl_2C^{VI}-B^{IV}C^{VI}_2$ . // Неорган.матер. – 1986. –Т.22, №12. –С.1967–1971.
7. Akinocho G., Houenou P., Oyetola S., Eholie R., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., Maurin M. Etude structurale de  $Tl_4SnSe_4$ . // J. of Solid State Chem. –1991. –V.93. –P.336-340.
8. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. – М.: Издательство стандартов. –1986. – 240 с.

## TRIANGULATION OF THE $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$ QUASITERNARY SYSTEM

Barchij I.E., Gluh O.S.

Triangulation of the  $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$  quasiternary system have been studied. The bications  $Tl_4Ge(Sn)Se_4$ ,  $Tl_2Ge(Sn)Se_3$  and  $Tl_2Ge_2(Sn_2)Se_5$  types ternary compounds are formed in this system. At first,  $Tl_4GeSe_4-Tl_4SnSe_4$  and  $Tl_2GeSe_3 - Tl_2SnSe_3$  sections are divided the ternary system at the three secondary systems:  $Tl_2Se-Tl_4GeSe_4-Tl_4SnSe_4$  (subsystem I),  $Tl_4GeSe_4-Tl_4SnSe_4-Tl_2SnSe_3-Tl_2GeSe_3$  (subsystem II) і  $Tl_2GeSe_3-Tl_2SnSe_3-SnSe_2-GeSe_2$  (subsystem III). Some of the qasibinary sections and reactions into the subsystems III are discussed.