

## РОЗДІЛ II

### Неорганічна хімія

УДК 544.344:546.22-24:546.[28+815+683]

**І. Д. Олексюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**М. Ю. Мозолюк** – аспірант Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**Л. В. Піскач** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**О. В. Парасюк** – кандидат хімічних наук, декан хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки

#### Фізико-хімічна взаємодія в системах $Tl_2X-PbX-SnX_2$ ( $X - S, Se$ ) за 520 К

*Роботу виконано на кафедрі неорганічної та фізичної хімії ВНУ імені Лесі Українки*

Із використанням рентгенофазового аналізу досліджено фазові рівноваги в квазіпотрійних системах  $Tl_2X-PbX-SnX_2$  ( $X - S, Se$ ) за 520 К. Проміжних тетраарних фаз за цієї температури у системах не виявлено. За отриманими результатами побудовано ізотермічні перерізи за температури відпау.

**Ключові слова:** халькогеніди, сполуки Талію, ізотермічний переріз.

**Олексюк І. Д., Мозолюк М. Ю., Піскач Л. В., Парасюк О. В. Фізико-хімічне взаємодія в системах  $Tl_2X-PbX-SnX_2$  ( $X - S, Se$ ) при 520 К.** Из использованием рентгенофазового анализа исследованы фазовые равновесия в квазитройных системах  $Tl_2X-PbX-SnX_2$  ( $X - S, Se$ ) 520 К. Промежуточные тетраарные фазы при этой температуре не обнаружены. По полученным результатам построены изотермические сечения при температуре отжига.

**Ключевые слова:** халькогениды, соединения Таллия, изотермическое сечение.

**Oleksyuk I. D., Mozolyuk M. Yu., Piskach L. V., Parasyuk O. V. Physico-chemical Interaction in  $Tl_2X-PbX-SnX_2$  ( $X - S, Se$ ) Systems at 520 K.** The phase equilibria of the quasi-ternary systems  $Tl_2X-PbX-SnX_2$  at 520 K were investigated by X-ray phase analysis. No quaternary phases were found in the systems. The isothermal sections of these systems were constructed at this temperature.

**Key words:** chalcogenides, thallium-containing compounds, isothermal section.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Результати дослідження фазових рівноваг у системах  $Tl_2S(Se)-PbS(Se)-SnS(Se)_2$  є частиною систематичного вивчення квазіпотрійних систем типу  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ , де  $B^{II} - Zn, Cd, Hg, Mn, Pb$ ;  $D^{IV} - Si, Ge, Sn$ ;  $X - S, Se, Te$ . Вони споріднені з системами, у яких одновалентним металом є Ag чи Cu. Найбільш поширеними в цих системах є сполуки 2-1-1-4 (для прикладу  $Cu_2ZnSiS_4$ ), які належать до нормальновалентних алмазоподібних сполук. Більшість із них кристалізується в тетрагональній структурі станіну (СТ  $Cu_2FeSnS_4$ , ПГ  $I-42m$ ) [18], що є надструктурою до сфалериту, чи в ромбічній вюрцит-станіну (СТ  $Cu_2CdGeS_4$ , ПГ  $Pmn2_1$ ) [25], яка надструктурна вюрциту. Типовим для обох структур є тетраедрична координація атомів в елементарній коміріці, що визначається стійкою  $sp^3$ -гібридизацією валентних електронів. В [14] висвітлено вплив розмірного фактору на формування тетраедричних структур. Наголошено, що реалізація однієї з вищевказаних структур чи взагалі відсутність сполук цього складу, як це було показано в [15], суттєво залежить від розмірів іонів, які формують цю комбінацію. Крім сполук еквімолярного складу, виявлено

© Олексюк І. Д., Мозолюк М. Ю., Піскач Л. В., Парасюк О. В., 2011

ряд тетраарних фаз інших складів (6-1-1-6 ( $\text{Ag}_6\text{HgGeSe}_6$ ), 2-3-1-6 ( $\text{Ag}_2\text{Hg}_3\text{GeS}_6$ ), 4-1-2-7 ( $\text{Ag}_4\text{HgGe}_2\text{S}_7$ ), 2-1-2-6 ( $\text{Ag}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ ) та 4-3-2-9 ( $\text{Ag}_4\text{Hg}_3\text{Sn}_2\text{Se}_9$ )) [28].

Перехід до систем, де  $\text{B}^{\text{II}} - \text{Pb}$ , приводить до різкого зменшення кількості сполук. Так, під час вивчення ізотермічного перерізу аргентумовмісної системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{GeS}_2$  за 300 К [20] виявлено сполуку  $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ , а також підтверджено існування встановленої авторами в [21] тетраарної фази  $\text{Ag}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$ . У купрумівмісній системі  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{SiS}_2$  [26] утворюються тетраарні сполуки  $\text{Cu}_2\text{PbSiS}_4$  та  $\text{Cu}_4\text{PbSi}_2\text{S}_7$ . В інших плумбумовмісних системах за 298 К тетраарні сполуки взагалі відсутні [4].

Стосовно талієвмісних систем, то є відомості про кристалічну структуру таких сполук:  $\text{Tl}_2\text{PbGeS}_4$  [5],  $\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$  [6],  $\text{Tl}_2\text{HgSnS}_4$  [9],  $\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$  [8],  $\text{Tl}_2\text{HgSnSe}_4$  [7],  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{XTe}_4$  ( $\text{B}^{\text{II}} - \text{Cd, Hg, Mn; X} - \text{Ge, Sn}$ ) [31], тому **актуальним** є вивчення інших систем задля пошуку нових тетраарних фаз.

### Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми

#### Систему $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{PbS}(\text{Se})$

Дослідження, описані в роботі [11], указують, що в системі  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{PbS}$  існує фаза  $\text{Tl}_4\text{PbS}_3$ , яка утворюється за перитектичною реакцією за 725 К і зазнає поліморфного перетворення за  $\sim 689$  К.

У системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{PbSe}$  встановлено евтектичний характер фізико-хімічної взаємодії та утворення тернарної сполуки  $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3$  з конгруентним характером плавлення за 803 К [27].

#### Систему $\text{PbS}(\text{Se})-\text{SnS}(\text{Se})_2$

Серед відомих тернарних сполук, що утворюються на бічних сторонах систем  $\text{PbS}(\text{Se})-\text{SnS}(\text{Se})_2$  є сполукою  $\text{PbSnS}_3$ , що плавиться інконгруентно за температури 1013 К [16]. Результати досліджень, представлені в [12], вказують на евтектичний характер взаємодії на перерізі  $\text{PbSe}-\text{SnSe}_2$ , а також неквазібінарність останнього.

#### Систему $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{SnS}(\text{Se})_2$

Система  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  характеризується утворенням трьох проміжних сполук:  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$  із конгруентним характером плавлення за 738 та 698 К відповідно, а також  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ , що плавиться інконгруентно за 733 К [2]. Автори [29] виявили в цій системі також три сполуки:  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$ , які плавляться конгруентно за 723 та 693 К – відповідно, а  $\text{Tl}_4\text{Sn}_5\text{S}_{12}$  – перитектично розкладається за 730 К.

Систему  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$  досліджували неодноразово. У [10; 19; 30] виявлено три фази:  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  плавиться конгруентно за 714 К [10] та 699 К [30], а згідно з [19] – інконгруентно за 693 К;  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  плавиться конгруентно за 736 К [10] і 745 К [19], та інконгруентно за 714 К [30];  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  має інконгруентний характер плавлення за 733 К [19], а згідно з [10; 30] існує в інтервалі температур 658–736 К та 636–745 К – відповідно. Крім вищевказаних трьох сполук існують ще  $\text{Tl}_{30}\text{SnSe}_{17}$  з конгруентним характером плавлення (663 К) та  $\text{Tl}_4\text{Sn}_3\text{Se}_8$ , яка також плавиться конгруентно (749 К) і володіє поліморфним перетворенням при 629 К [30].

Дані про кристалічну структуру досліджених тернарних сполук наведено в табл. 1.

Таблиця 1

### Кристалохімічні характеристики тернарних сполук

| Сполука                            | Просторова група        | Параметри елементарної комірки |               |               | Список літератури |
|------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|---------------|---------------|-------------------|
|                                    |                         | <i>a</i> , нм                  | <i>b</i> , нм | <i>c</i> , нм |                   |
| HT- $\text{Tl}_4\text{PbS}_3$      |                         | 0,8346                         | 0,8346        | 1,2526        | [11]              |
| BT- $\text{Tl}_4\text{PbS}_3$      |                         | 0,8346                         | 0,8795        | 0,8211        | [11]              |
| $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3$         | <i>P4/ncc</i>           | 0,85346(2)                     | –             | 1,26871(7)    | [25]              |
| $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$          | <i>P2<sub>1</sub>/c</i> | 0,8395(6)                      | 0,8280(3)     | 1,5398(12)    | [23]              |
|                                    |                         | $\beta = 103,69(6)^\circ$      |               |               |                   |
| $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$         | <i>P2<sub>1</sub>/c</i> | 0,8481(2)                      | 0,8411(2)     | 1,5800(5)     | [13]              |
|                                    |                         | $\beta = 102,39(2)^\circ$      |               |               |                   |
| $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$          | <i>C2/m</i>             | 2,303(1)                       | 0,3834(1)     | 0,7379(3)     | [24]              |
|                                    |                         | $\beta = 94,07(5)^\circ$       |               |               |                   |
| $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$         | <i>Pnam</i>             | 0,8051(3)                      | 0,8169(3)     | 2,124(1)      | [22]              |
| $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ | <i>C2/c</i>             | 1,1115(2)                      | 0,7723(1)     | 1,1492(2)     | [17]              |
|                                    |                         | $\beta = 108,60(1)^\circ$      |               |               |                   |
| $\text{PbSnS}_3$                   | <i>Pnam</i>             | 0,8738                         | 0,3792        | 1,4052        | [16]              |

**Матеріали та методи.** Ураховуючи квазібінарність перерізів  $Tl_2S(Se)-PbS(Se)$ ,  $Tl_2S(Se)-SnS(Se)_2$ ,  $PbS-SnS_2$  стає очевидним, що досліджувані системи є квазіпотрійними й до них можна застосувати правила триангуляції трикомпонентних систем [1]. Триангуляція, проведена за літературними даними для сульфуровмісної системи показала, що для експериментального встановлення квазібінарності всіх перерізів та встановлення вторинних систем потрібно здійснити синтез і фазовий аналіз максимум двох, а для селеновмісної – одного зразків (рис. 1, 2). Для сульфуровмісної системи кількість квазіподвійних перерізів становить п'ять, можливих – десять. Оскільки літературні дані у селеновмісній системі вказують на відсутність тернарних фаз в обмежуючих системах  $Tl_2Se-PbSe$  та  $PbSe-SnSe_2$ , кількість квазіподвійних перерізів становить чотири. Водночас кількість можливих – п'ять.

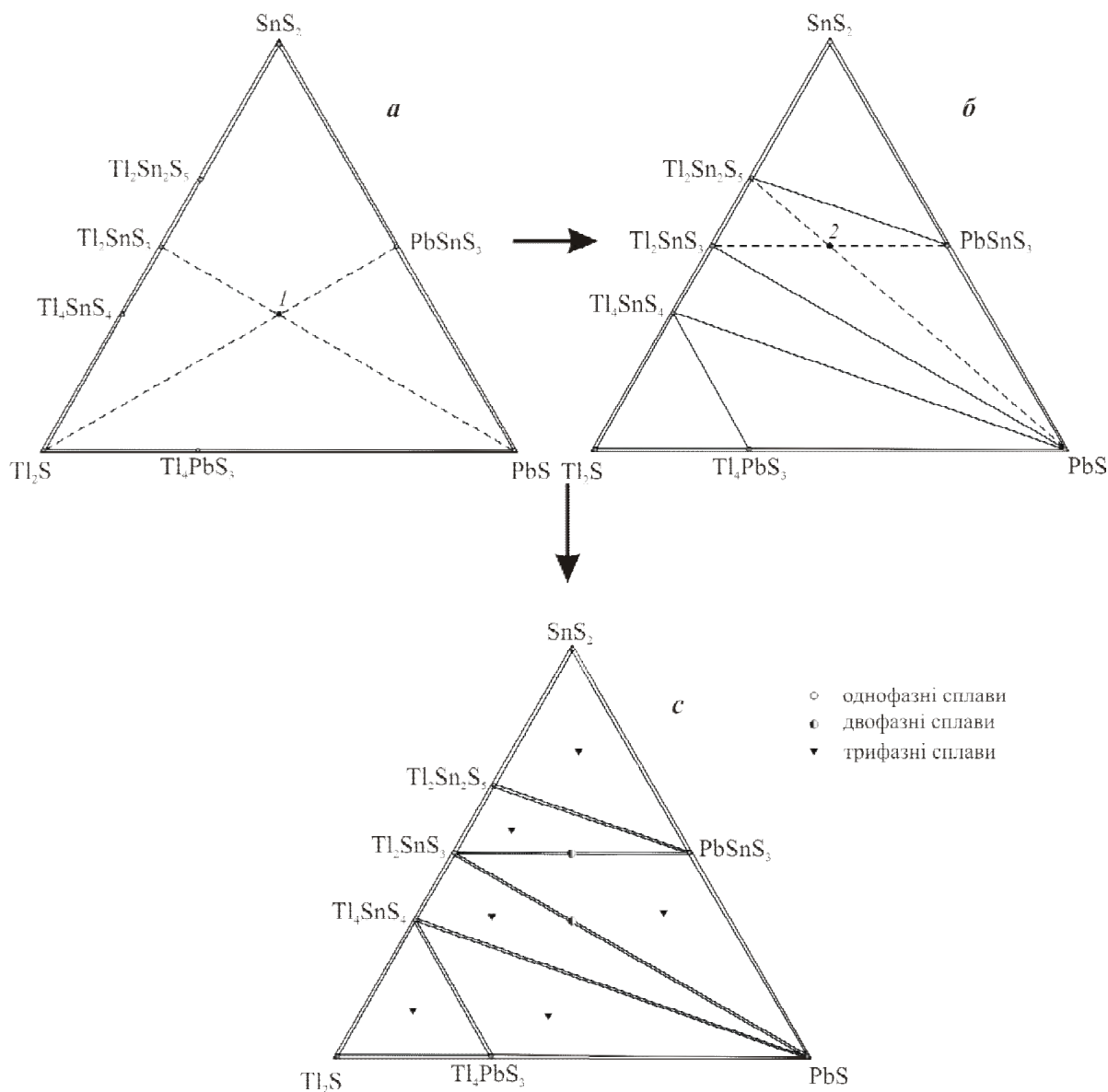


Рис. 1. Елементи триангуляції та ізотермічний переріз системи  $Tl_2S-PbS-SnS_2$  за 520 K

За результатами проведеної триангуляції розроблено план встановлення квазібінарності перерізів систем  $Tl_2S(Se)-PbS(Se)-SnS(Se)_2$ . Для цього потрібне експериментальне дослідження фазового складу зразків, що містяться на перетині таких перерізів у системі  $Tl_2S-PbS-SnS_2$ :  $Tl_2S-PbSnS_3$  і  $Tl_2SnS_3-PbS$  (точка 1, рис. 1, a) та  $Tl_2SnS_3-PbSnS_3$  і  $Tl_2Sn_2S_5-PbS$  (точка 2, рис. 1, б), в системі  $Tl_2Se-PbSe-SnSe_2$ :  $Tl_4SnSe_4-PbSe$  і  $Tl_4PbSe_3-SnSe_2$  (точка 1, рис. 2, a).

Для підтвердження триангуляції та встановлення наявності або відсутності тетрарних фаз у досліджуваних системах було додатково синтезовано сплави у трифазних областях (рис. 1, c; рис. 2, б).

Як вихідні компоненти для виготовлення сплавів досліджуваних систем використовували такі прості речовини: талій, свинець, олово, сірка, селен (чистотою не менше 99,99 мас. %). Синтез зразків проводили прямим однотопним методом у вакуумованих до залишкового тиску ( $10^{-4}$  Па) кварцових ампулах. Сульфуровмісні сплави спочатку нагрівали до температури 670 К, за якої витримували впродовж доби (для зв'язування сірки). Максимальна температура синтезу становила 1220 К. Відпал проводили 250 год за 520 К.

Для вивчення фазових рівноваг у квазіпотрійних системах було синтезовано 8 (для сульфуровмісної системи) та 6 (для селеновмісної системи) зразків, які досліджували методом РФА. Рентгенодифракційні спектри відбиттів одержували на приладі ДРОН 4-13 із Ni-фільтром у режимі покрокового сканування з використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання ( $10 \leq 2\theta \leq 80$ , кроком лічильника  $0,05^\circ$  та часом експозиції 2 с у точці). Обробку даних здійснювали за допомогою пакета програм PDWin2.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** В обмежувальних системах підтверджено існування відомих із наукової літератури тернарних сполук  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}(\text{Se})_5$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnS}(\text{Se})_3$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnS}(\text{Se})_4$ ,  $\text{Tl}_4\text{PbS}(\text{Se})_3$ ,  $\text{PbSnS}_3$ , однак сполук  $\text{Tl}_4\text{Sn}_5\text{S}_{12}$ ,  $\text{Tl}_{30}\text{SnSe}_{17}$  та  $\text{Tl}_4\text{Sn}_3\text{Se}_8$  за температури відпалу не виявлено.

#### Система $\text{Tl}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{SnS}_2$

Рентгенодифракційна картина сплаву 1 (рис. 1, а) показує наявність фаз  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$  і  $\text{PbS}$ , що дає змогу провести між ними квазібінарний переріз. Відповідно, лінії  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4-\text{PbS}$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4-\text{Tl}_4\text{PbS}_3$  та  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5-\text{PbSnS}_3$  є перетинаючими лініями першого порядку, згідно з [3], і не потребують експериментального дослідження. Триангуляція завершується сплавом 2 (рис. 1, б), рентгенофазовий аналіз якого підтверджує існування фаз  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$  та  $\text{PbSnS}_3$ .

#### Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{SnSe}_2$

Лінія  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{Tl}_4\text{PbSe}_3$  є перетинаючою лінією першого порядку. Синтез сплаву 1 (рис. 2, а) і результати його рентгенофазового аналізу дали змогу провести триангулюючі перерізи між сполуками  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  та  $\text{PbSe}$  – відповідно.

Сплави, які безпосередньо прилягають до перерізу  $\text{PbSe}-\text{SnSe}_2$ , містять не три, як можна було очікувати, а чотири фази через його неквазібінарність. Це означає, що тетраедрація концентраційного чотиригранника проходить не через  $\text{SnSe}_2$ , а через  $\text{SnSe}$  (рис. 2, б). Для купрум- та аргентумовмісної систем тетраедрація аналогічна [4].

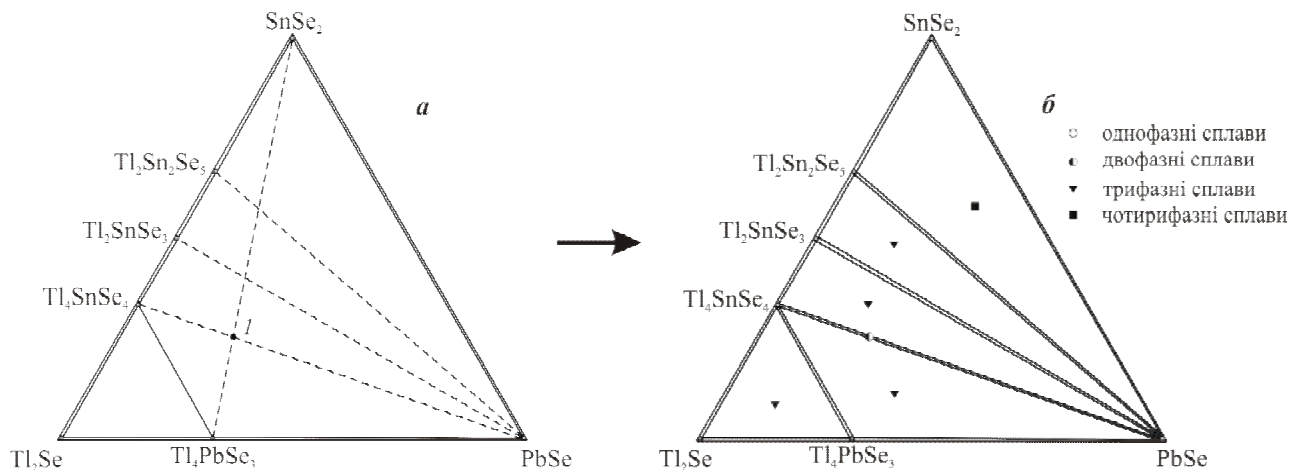


Рис. 2. Елементи триангуляції та ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{SnSe}_2$  за 520 К

**Висновки.** Проведено триангуляцію та розроблено план дослідження фазових рівноваг у системах  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{PbX}-\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ). Побудовано їх ізотермічні перерізи за 520 К. Проміжних тернарних фаз у досліджуваних квазіпотрійних системах за температури відпалу не виявлено. За характером взаємодії компонентів досліджувані системи є подібними до  $\text{Cu}$ - та  $\text{Ag}$ -вмісних систем, які також характеризуються відсутністю проміжних тернарних фаз.

#### Список використаної літератури

1. Барчій І. Є. Гетерогенні рівноваги / І. Є. Барчій, Є. Ю. Переш, В. О. Худолій. – Ужгород : Закарпаття, 2003. – 212 с.

2. Готук А. А. Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств систем, образованными халькогенидами таллия и олова (свинца) : автореф. дис. ... канд. хим. наук : спец. 02.00.01 «Неорганическая химия» / Готук Али Аларик. – Баку, 1978. – 18 с.
3. Домбровская Н. С. Разбиение диаграмм многокомпонентных систем по индексам вершин при наличии комплексобразования между ними / Н. С. Домбровская, О. С. Домбровская // Журн. неорган. химии. – 1962. – Вып. 8. – № 7. – 650 с.
4. Ізотермічні перерізи систем  $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{X}-\text{PbX}-\text{SnX}_2$  (X=S, Se) / Ю. М. Когут, Л. В. Піскач, І. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. : Хімія. – 2006. – № 4. – С. 63–66.
5. Кристалічна структура тетрарних фаз системи  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{GeS}_2$  / М. Ю. Мозолок, І. Д. Олексеюк, Л. В. Піскач та ін. // Львівські хімічні читання – 2011 : матеріали XVIII Наук. конф. (Львів, 28 трав. – 1 черв. 2011 р.). – Львів : [б. в.], 2011.
6. Мозолок М. Ю. Структура тіогерманату талію-плюмбуму  $\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$  / М. Ю. Мозолок, І. Д. Олексеюк, А. О. Федорчук // Сучасні проблеми хімії : матеріали XII Всеукр. конф. студ. та аспір. (Київ, 18–20 трав. 2011 р.). – К : [б. в.], 2011.
7. Мозолок М. Ю. Фазові рівноваги в системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{SnSe}_2$  // Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень : матеріали V Міжнар. наук.-практ. конф. студ. і аспір. (Луцьк, 10–11 трав. 2011 р.). – Луцьк : Волин. нац. ун-т ім. Лесі Українки, 2011. – С. 307–309.
8. Особливості фізико-хімічної взаємодії у системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$  / М. Ю. Мозолок, Л. В. Піскач, О. В. Парасюк, А. О. Федорчук // XVIII Укр. конф. з неорган. хімії (Харків, 27 черв. – 1 лип. 2011 р.). – Харків : [б. в.], 2011.
9. Фазові рівноваги та кристалічна структура тетрарної фази у системі  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{HgS}-\text{SnS}_2$  / М. Ю. Мозолок, Л. В. Піскач, О. В. Парасюк, А. О. Федорчук // Applied physic-inorganic chemistry : Internat. conf. (Sevastopol, 2–7 october 2011). – Севастополь : [б. в.], 2011.
10. Фазовые равновесия и свойства соединений в системах  $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{SnS}_2(\text{Se}_2)$  / В. Б. Лазарев, Е. Ю. Переш, В. И. Староста, В. В. Мудрый // Журн. неорган. химии. – 1985. – Вып. 60. – № 6. – С. 1502–1506.
11. Фізико-хімічна взаємодія у системі  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{PbS}$  / М. Й. Філеп, М. Ю. Сабов, І. Є. Барчій, А. М. Соломон // Наук. вісн. Ужгород. нац. ун-ту. Серія : Хімія. – 2011. – № 26. – С. 9–12.
12. Штанов В. И. Физико-химическое исследование системы  $\text{PbSe}-\text{SnSe}_2$  / В. И. Штанов, В. П. Зломанов, А. В. Новоселова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1975. – Т. 11. – № 2. – С. 358–360.
13. Akinochi G. Etude structurale de  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  / G. Akinochi, P. Houenou, S. Oyetola // J. Sol. State Chem. – 1991. – Vol. 93. – P. 336–340.
14. Bernert Th. The system  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4-\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  and investigations on normal tetrahedral structures / Th. Bernert, A. Pfitzner // Z. Krist. – 2004. – Vol. 219. – P. 20–26.
15. Bernert Th. Mixed crystals in the system  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ : Phase analytical investigations and inspection of tetrahedra volumes / Th. Bernert M. Zabel, A. Pfitzner // J. Sol. State Chem. – 2006. – Vol. 179. – P. 849.
16. Etude du systeme ternaire  $\text{Pb}-\text{Sn}-\text{S}$  / J.-C. Jumas, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin // C. R. Acad. Sci. Ser. C. – 1972. – Vol. 275. – P. 269–272.
17. Eulenberger G.  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ , ein Thallium(I)thiostannat(IV) mit fünffach koordiniertem Zinn / G. Eulenberger // Z. Naturforsch. – 1981. – B. 36. – № 6. – P. 687–690.
18. Hall S. R. Kesterite,  $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$ , and stannite,  $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$ , structurally similar but distinct minerals / S. R. Hall, J. T. Szymanski, J. M. Stewart // Canad. Miner. – 1978. – Vol. 16. – P. 131–137.
19. Houenou P. Etude du systeme  $\text{SnSe}_2-\text{Tl}_2\text{Se}$  / P. Houenou, R. Eholie // C. R. Acad. Sc. Paris. – 1976. – Vol. 283. – № 16. – P. 731–733.
20. Isothermal Section of the  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{GeS}_2$  system at 300 K and the Crystal Structure of  $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$  / Yu. Kogut, A. Fedorchuk, O. Zhibankov et al. // J. Alloys Comp. – 2011. – Vol. 509. – P. 4264–4267.
21. Iyer G. Noncentrosymmetric Cubic Thio- and Selenogermanates:  $\text{A}_{0,5}\text{M}_{1,75}\text{GeQ}_4$  (A: Ag, Cu, Na; M: Pb, Eu; Q: S, Se) / G. Iyer, J. A. Aitken, M. G. Kanatzidis // Solid State Sci. – 2004. – Vol. 6. – P. 451–459.
22. Jaulmes S. Structure cristalline du seleniure d'étain (IV) et de thallium(I) :  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  / S. Jaulmes, P. Houenou // Mater. Res. Bul. – 1980. – Vol. 93. – P. 687–690.
23. Klepp K. O. Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{Tl}_4\text{TiS}_4$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$  und  $\text{Tl}_4\text{TiSe}_4$  / K. O. Klepp // Z. Naturforsch., Teil B. Anorg. Chem., Organ. Chem. – 1984. – Vol. 39. – P. 705–712.
24. Klepp K. O.  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$  – ein Thiostannat mit  $(\text{SnS}_3^{2-})$  Ketten / K. O. Klepp // Monatsh. Chem. Teile Wissensch. – 1984. – Vol. 115. – P. 1133–1142.
25. Parthé E. The crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  and other quaternary normal tetrahedral structure compounds / E. Parthé, K. Yvon, R. H. Deitch // Acta Cryst. B. – 1969. – Vol. 25. – P. 1164–1174.
26. 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  $\text{Cu}_2\text{PbSiS}_4$  / I. D. Olekseyuk, L. V. Piskach, O. Ye. Zhibankov et al. // J. Alloys Comp. – 2005. – Vol. 399. – P. 149–154.
27. Phase equilibria in the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{PbSe}$  system and growth and properties of  $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3$  single crystals / T. Malakhovska-Rosokha, M. Sabov, I. Barchii, E. Peresh // Inorg. Mater. – 2011. – Vol. 47. – № 7. – P. 700–702.

28. Phase relations in the quasi-binary  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-ZnS}$  and quasi-ternary  $\text{Cu}_2\text{S-Zn(Cd)S-GeS}_2$  systems and crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  / O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, Ya. E. Romanyuk et al. // *J. Alloys Comp.* – 2005. – Vol. 397. – P. 85–94.
29. Section  $\text{SnS}_2\text{-Tl}_2\text{S}$  du systeme ternaire Thallium – Etain – Soufre / A. Ajavon, R. Eholie, Y. Piffard, M. Tornoux // *Rev. Chim. Miner.* – 1983. – Vol. 20. – № 3. – P. 421–425.
30. Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium (I) selenide-tin (IV) selenide system / I. Mucha, K. Wiglusz, Z. Sztuba, W. Gawel // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* – 2009. – Vol. 33. – P. 545–549.
31.  $\text{Tl}_2\text{AXTe}_4$  (A = Cd, Hg, Mn; X = Ge, Sn): Crystal Structure, and Thermoelectric Properties / M. A. McGuire, Th. J. Scheidemantel, J. V. Badding, F. J. DiSalvo // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 6186–6191.

Статтю подано до редколегії  
26.10.2011 р.