

УДК 544.015.4

© Левковець С.І.¹, Фочук П.М.², Федорчук А.О.³, Олексеюк І.Д.¹,
Піскач Л.В.¹, Парасюк О.В.¹, 2016¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі, 13, м. Луцьк, 43025, e-mail: ya.hhhggg@yandex.ua²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012³Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, м. Львів, 79010**ВЗАЄМОДІЯ МІЖ БІНАРНИМИ ГАЛОГЕНІДАМИ ТАЛІЮ ТА МЕРКУРІЮ**

Методами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів досліджено фізико-хімічну взаємодію в системах, утворених бінарними галогенідами Талію та Меркурію. В системах має місце утворення тернарних сполук при чотирьох співвідношеннях компонентів 5:1 ($TlHg_5Cl_{11}$, $TlHg_5Br_{11}$), 1:1 ($TlHgCl_3$, $TlHgBr_3$), 3:10 ($Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$) та 1:4 (Tl_4HgBr_6 , Tl_4HgI_6). Обговорено кристалохімічні особливості укладки координаційних поліедрів у структурах бінарних і тернарних галогенідів.

Ключові слова: рентгенофазовий, диференційно-термічний аналіз, талій (I) та меркурій (II) галогеніди, діаграма стану

Бінарні та тернарні галогеніди Талію і Меркурію є перспективними матеріалами оптоелектроніки, зокрема (в першу чергу це стосується $TlBr$ та HgI_2) як напівпровідникові детектори іонізуючого випромінювання [1-5] і досить добре вивчені. А дослідження тернарних галогенідів, хоч вони відомі досить давно [6], достатньо обмежені і стосуються в основному кристалографічних даних. Винятком є лише Tl_4HgI_6 , що належить до представницької групи сполук A_4BX_6 [7,8], властивості якої добре досліджені [9-15]. Вона представляє практичний інтерес як детекторний матеріал [9], матеріал іон-селективних сенсорів [10,11], сенсорів температури [12], нелінійно-оптичних пристроїв [13-15]. Її оптичні властивості вивчались у [16]. Tl_4HgI_6 є прямозонним напівпровідником із шириною забороненої зони 2.15 eV і володіє фотолюмінісценцією та катодолюмінісценцією. Установлено, що кристали Tl_4HgI_6 мають значне двопромінене заломлення ($\Delta n=0.169$ ($n_e=2.386$, $n_o=2.217$)) і є оптично додатніми.

Тернарний йодид утворюється в системі HgI_2 -TlI і, згідно з побудованою діаграмою фазових рівноваг [6], є єдиною проміжною фазою у ній. Утворенню його відповідає перитектичний процес $L+TlI \rightleftharpoons Tl_4HgI_6$, що протікає при 613 К. Ці дані підтверджено у [17], де вивчалася система в області існування тернарної сполуки (64-85 мол.% TlI): сполука плавиться інконгруентно при 642 К і володіє областю гомогенності в інтервалі 78.2-81 мол.% TlI. Проте ситуація із йодовмісною

сполукою виглядає не настільки простою, як це видається на перший погляд, оскільки довгий час, у випадку синтезу «мокрим» методом, їй приписувалася формула дещо іншого складу – Tl_2HgI_4 і певний період вивчення сполук обох складів ішли паралельно. У 1990 році Кеннеді та ін. [18] опублікували спеціальне дослідження про цю конфліктну ситуацію. Ними зроблено висновки про те, що дійсною все ж таки є формула Tl_4HgI_6 , а одержаний «мокрим» способом ' Tl_2HgI_4 ' насправді є сумішшю $Tl_4HgI_6+HgI_2$. Також установлено, що позбутися HgI_2 у цій суміші можна нагріванням її при 373 К протягом кількох днів або ж додаванням надлишку Tl^+ до спиртового розчину KI та K_2HgI_4 , у якому проходила реакція одержання тернарної сполуки. У порівняно недавній роботі [13] проведено повторне вивчення фазової діаграми системи HgI_2 -TlI. Синтез проходив у запаяних кварцових ампулах із використанням високочистих простих елементів шляхом витримки при 523 К протягом 15 год і, далі, при 693 К протягом 24 год. Побудована діаграма суттєво відрізняється від раніше повідомлених варіантів [6,17] і містить обидві сполуки Tl_2HgI_4 і Tl_4HgI_6 , при тому, що обидві вони плавляться конгруентно. Для Tl_2HgI_4 характерна вузька область гомогенності; її температура плавлення 591 К. Область гомогенності Tl_4HgI_6 перевищує 10 мол.%. Крім того, в тексті статті [13] вказано, що Tl_4HgI_6 плавиться при 669 К,

хоча, як випливає із представленої діаграми, вона дещо нижча.

Кристалічна структура Tl_4HgI_6 тетрагональна, проте в ранніх роботах [19,20] указувалося на дві можливі просторові групи (ПГ): центросиметричну $P4/mnc$ [19,20] та нецентросиметричну $P4_2bc$ [19]. Детально структура вивчена методом монокристала в [21], де досліджували чотири кристали Tl_4HgI_6 , які були стехіометричного складу чи містили вакансії йоду в різних кристалографічних позиціях. Для стехіометричного Tl_4HgI_6 встановлено, що він кристалізується в просторовій групі $P4nc$ з параметрами елементарної комірки $a=0,9416$ нм та $c=0,9237$ нм. Автори вказують на можливість ромбічного чи моноклінного розупорядкування залежно від концентрації вакансій.

Бромовмісні сполуки менш досліджені. Відомо [6], що у системі $HgBr_2-TlBr$ утворюються три тернарні фази $TlHg_5Br_{11}$, $TlHgBr_3$ та Tl_4HgBr_6 при співвідношенні компонентів 5:1, 1:1 та 1:4, відповідно. $TlHg_5Br_{11}$ та Tl_4HgBr_6 утворюються інконгруентно при 474 К і 575 К, відповідно до реакцій: $L+HgBr_2 \rightleftharpoons TlHg_5Br_{11}$ та $L+TlBr \rightleftharpoons Tl_4HgBr_6$. Сполука екімолярного складу $TlHgBr_3$ утворюється конгруентно при 461 К. У системі існують також два евтектичні процеси при 437 К і 40 мол. % $TlBr$ і 448 К і 52 мол. % $TlBr$. Для Tl_4HgBr_6 встановлена центросиметрична просторова група $P4/mnc$ з параметрами елементарної комірки $a=0,8965$ нм, $c=0,8783$ нм [6], чи $a=0,8978$ нм, $c=0,8812$ нм [22]. Проте наявність у неї нелінійно-оптичних параметрів зумовила повторне дослідження її структури [23,24], внаслідок якого було встановлено, що вона є ізоструктурною до Tl_4HgI_6 (нецентросиметрична ПГ $P4nc$, $a=0,89539$ нм, $c=0,87884$ нм). $TlHg_5Br_{11}$ кристалізується у моноклінній сингонії (ПГ $C2/m$, $a=1,2250$ нм, $b=1,5082$ нм, $c=0,6756$ нм, $\beta=118,60^\circ$) [25], а $TlHgBr_3$ – у ромбічній сингонії (ПГ $Pnma$, $a=0,96011$ нм, $b=0,455865$ нм, $c=1,45128$ нм) [26].

У системі $TlCl-HgCl_2$ [6], діаграма фазових рівноваг якої подібна до бромовмісної системи, має місце утворення трьох сполук: $TlHg_5Cl_{11}$, $TlHgCl_3$ і $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$. Сполука екімолярного складу ($TlHgCl_3$) утворюється конгруентно при 497 К. Дві інші інконгруентні і розкладаються перитектично вище 483 К і 531 К відповідно. Дві евтектичні реакції протікають при 462 та 482 К відповідно. Координати евтектик: 60 мол. %

$TlCl$, 482 К; 33,33 мол. % $TlCl$, 462 К. На відміну від бром- та йодвмісних систем, де утворюються сполуки Tl_4HgBr_6 і Tl_4HgI_6 (80 мол.% $TlBr(I)$ і 20 мол.% $HgBr_2(I_2)$), тернарний хлорид $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ має склад зсунутий на 3,08 мол.% у сторону $HgCl_2$. Детально кристалічна структура $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ вивчалася у [27,28] і є тетрагональною (ПГ $I4/m$, $a=0,8490$ нм, $c=2,3729$ нм [27]). Сполука $TlHg_5Cl_{11}$ кристалізується в моноклінній структурі (ПГ $C2/m$, $a=1,1716$ нм, $b=1,4150$ нм, $c=0,6460$ нм, $\beta=118,55^\circ$) [25], а $TlHgCl_3$ – у ромбічній (ПГ $Pnma$, $a=0,91601$ нм, $b=0,43548$ нм, $c=1,40396$ нм) [28].

З огляду на суперечності у результатах дослідження системи HgI_2-TlI у цій роботі ми представляємо повторне дослідження її діаграми стану, а також відповідних хлор- та бромовмісних систем.

Експериментальна частина

Для дослідження взаємодії в системах HgI_2-TlI синтезовано 14 (система $HgCl_2-TlCl$), 13 ($HgBr_2-TlBr$), 29 (HgI_2-TlI) сплавів у повному концентраційному інтервалі. Вихідними матеріалами для компонування шихти служили розраховані кількості бінарних бромідів Меркурію і Талію. Талій (I) галогеніди одержували за допомогою реакції обміну між насиченими водними розчинами талій (I) нітрату та відповідними калій галогенідами. Отриманий осад висушували та очищували запаяним у кварцовій ампулі за допомогою 30-кратного зонного плавлення. Потім, відділяли найбільш чисту середню частину злитка й у вакуумованій кварцовій ампулі з конусним дном проводили спрямовану кристалізацію на установці Бріджмена-Стокбаргера. Швидкість опускання становила 20 мм на добу. Отримані монокристали були прозорими ($TlCl$) чи жовтого ($TlBr$, TlI) кольору. Методики очистки меркурій (II) галогенідів описані у дослідженнях [26,29,30].

Сплави синтезували безпосереднім сплавленням у вакуумованих і запаяних кварцових ампулах у печах шахтного типу. Режим синтезу вибирали, враховуючи температури плавлення компонентів системи вихідних речовин, що входять у шихту, та їх властивостей. Спочатку зразки нагрівали до максимальної температури 670–870 К з швидкістю 30 К/год. Після 6 год витримки температуру поступово знижували (~20 К/год) до кімнатної температури.

Отримані сплави досліджували рентгенофазовим і диференційно-термічним методами.

РФА проводився методом порошку на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_α -випромінювання, діапазон зйомки $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок $0,05^\circ$, експозиція 5с). Запис кривих ДТА проводився на дериватографі системи Paulik–Paulik–Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термопари.

Обговорення результатів

Досліджена методами фізико-хімічного аналізу та побудована діаграма стану квазібінарної системи HgCl_2 – TlCl зображена на рис. 1.

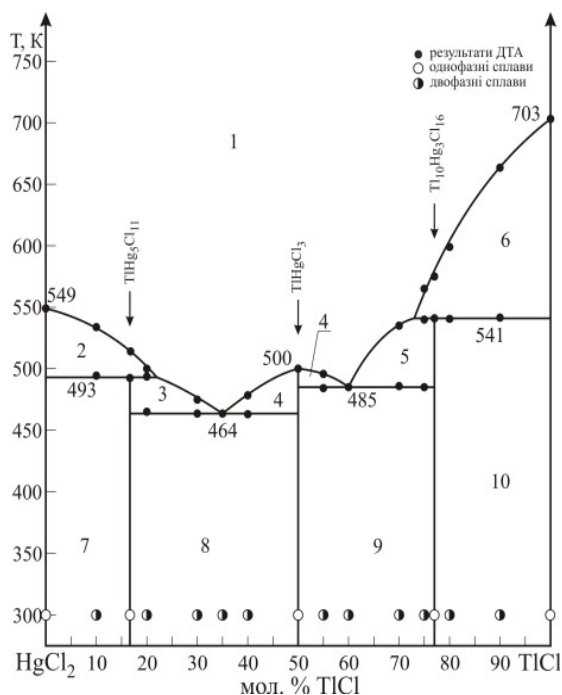


Рис. 1. Діаграма стану системи HgCl_2 – TlCl :
 1 – L, 2 – L+ HgCl_2 , 3 – L+ $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$,
 4 – L+ TlHgCl_3 , 5 – L+ $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$, 6 – L+ TlCl ,
 7 – HgCl_2 + $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$, 8 – $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ + TlHgCl_3 ,
 9 – TlHgCl_3 + $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$, 12 – $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ + TlCl .

Із аналізу кривих нагрівання й охолодження випливає, що сполука TlHgCl_3 утворюється конгруентно при 500 К. $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ та $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ плавляться інконгруентно при 493 та 541 К відповідно. Координати двох евтектичних процесів: 35 мол. % TlCl , 464 К; 60 мол. % TlCl , 485 К.

Сполуки $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$ і Tl_4HgBr_6 у системі HgBr_2 – TlBr (рис. 2) утворюються інконгруентно при 489 К та 589 К відповідно, TlHgBr_3 – конгруентно при 464 К, має вузьку область гомогенності. Два евтектичні процеси $\text{L} \leftrightarrow \text{TlHg}_5\text{Br}_{11} + \text{TlHgBr}_3$ та $\text{L} \leftrightarrow \text{TlHgBr}_3 + \text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ протікають при 444 К і 460 К, відповідно.

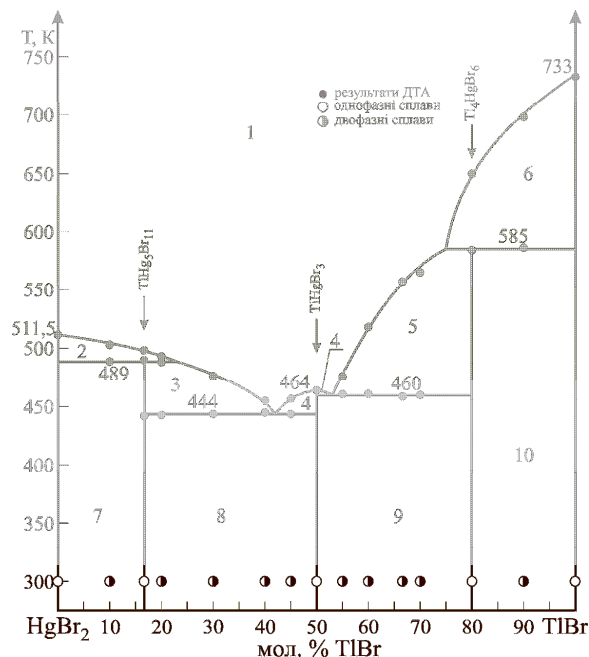


Рис. 2. Діаграма стану системи HgBr_2 – TlBr :
 1 – L, 2 – L+ HgBr_2 , 3 – L+ $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$,
 4 – L+ TlHgBr_3 , 5 – L+ Tl_4HgBr_6 , 6 – L+ TlBr ,
 7 – HgBr_2 + $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$, 8 – $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$ + TlHgBr_3 ,
 9 – TlHgBr_3 + Tl_4HgBr_6 , 10 – Tl_4HgBr_6 + TlBr

Tl_4HgI_6 утворюється інконгруентно при 641 К (рис. 3). Поліморфні перетворення для TlI та HgI_2 виявлені при 451 К та 407 К, відповідно. Евтектична точка знаходиться при 60 мол. % HgI_2 та 427 К. Існування сполуки формульного складу Tl_2HgI_4 не підтверджено.

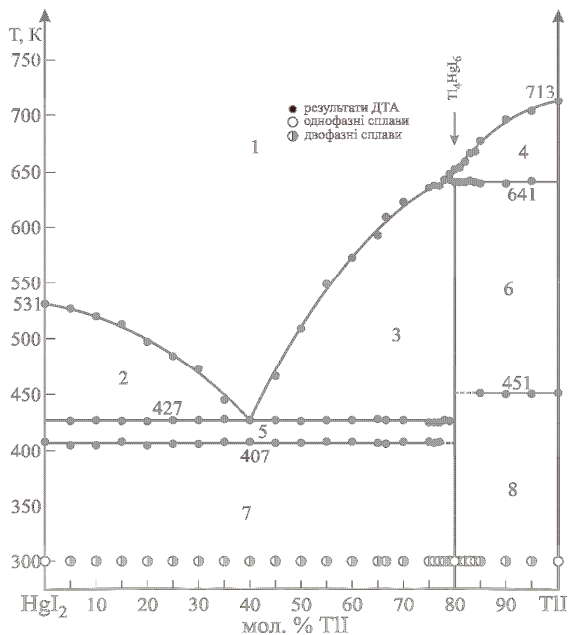


Рис. 3. Діаграма стану системи HgI_2 – TlI :
 1 – L, 2 – L+ β - HgI_2 , 3 – L+ Tl_4HgI_6 , 4 – L+ β - TlI ,
 5 – β - HgI_2 + Tl_4HgI_6 , 6 – Tl_4HgI_6 + β - TlI ,
 7 – α - HgI_2 + Tl_4HgI_6 , 8 – Tl_4HgI_6 + α - TlI .

Отже, у результаті повторного дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії між галогенідами талію та ртутію нами підтверджено варіанти діаграм стану, опубліковані у [6,17]. Системи характеризуються утворенням ряду тернарних сполук при різному співвідношенні компонентів. Хлор- і бромовмісні системи подібні між собою як за кількістю проміжних фаз, так і за типом їх утворення. Відмінність між ними полягає лише у незначному зміщенні складу сполук в областях, збагачених галогенідами талію. Перехід до йодовмісної системи супроводжується зменшенням кількості сполук. Вона характеризується утворенням тільки однієї тернарної фази при співвідношенні 1:4. Сполуки однакового складу в усіх системах ізоструктурні між собою, що дозволяє очікувати утворення необмеженої розчинності у системах, утворених ними.

Сполуки в системах $\text{Hg}\Gamma_2$ -ТІГ можна розглядати як укладання поліедрів з атомів

галогенів навколо атомів металевого компонента. Для атомів талію проходить зміна координаційного оточення від куба для TlBr до тригональної призми. Для низькотемпературної модифікації ТІІ (rt) – тригональна призма з одним, а для сполук Tl_4HgBr_6 та TlHgBr_3 – з двома додатковими атомами проти бокових граней. Дещо деформована пентагональна призма для атомів талію спостерігається у структурі сполуку $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$ (рис. 4).

Для бінарних галогенідів ртуті координаційне оточення металевого компонента сильно залежить від температури чи природи галогена (рис.5). Для HgCl_2 – це сильно деформований куб. Октаедр з атомів галогена характерний у випадку броміду та йодиду ртутію. Координаційне оточення атомів ртутію в HgI_2 (ht1) – тетраедр; у HgI_2 (ht2) – дещо деформована тетрагональна піраміда. Що ж до координаційного оточення атомів ртутію в тернарних галогенідах, то воно майже не змінюється (рис.6) і в основному

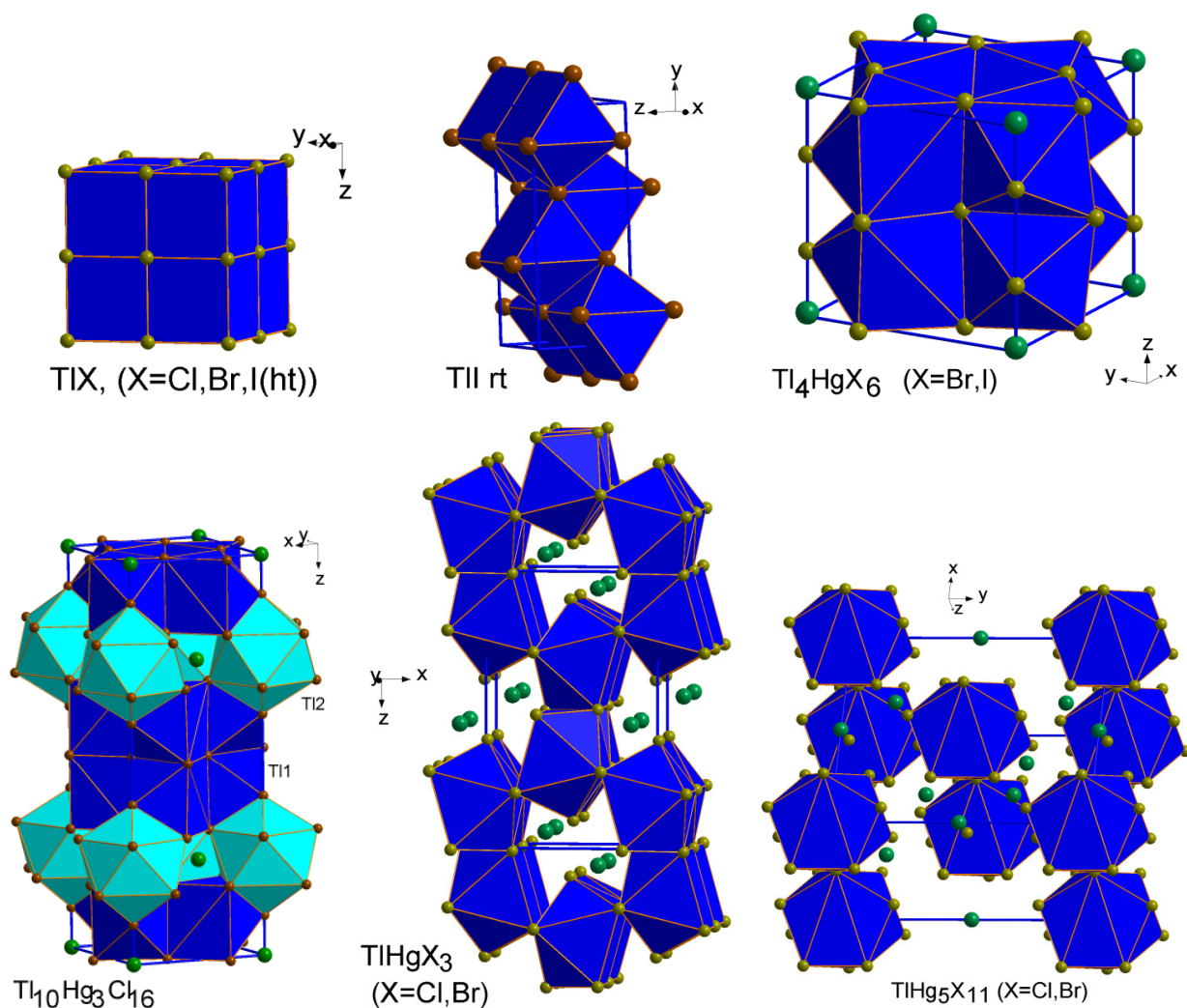


Рис.4. Укладання поліедрів з атомів галогену навколо атомів ТІ у структурі сполук систем $\text{Hg}\Gamma_2$ -ТІГ

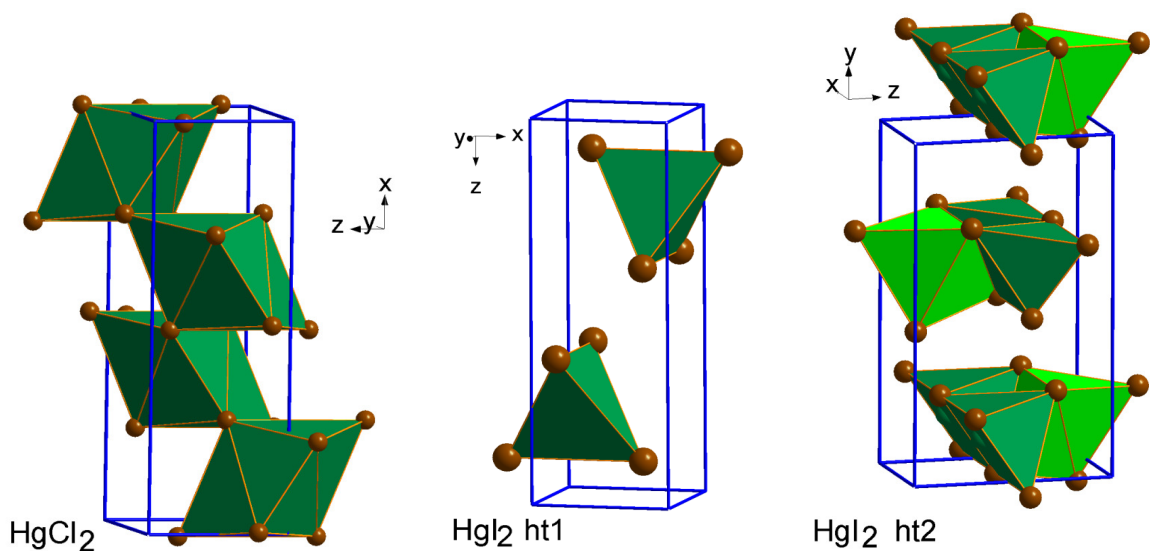


Рис. 5. Укладання поліедрів з атомів галогену навколо атомів Hg у структурі бінарних сполук $\text{Hg}\Gamma_2$

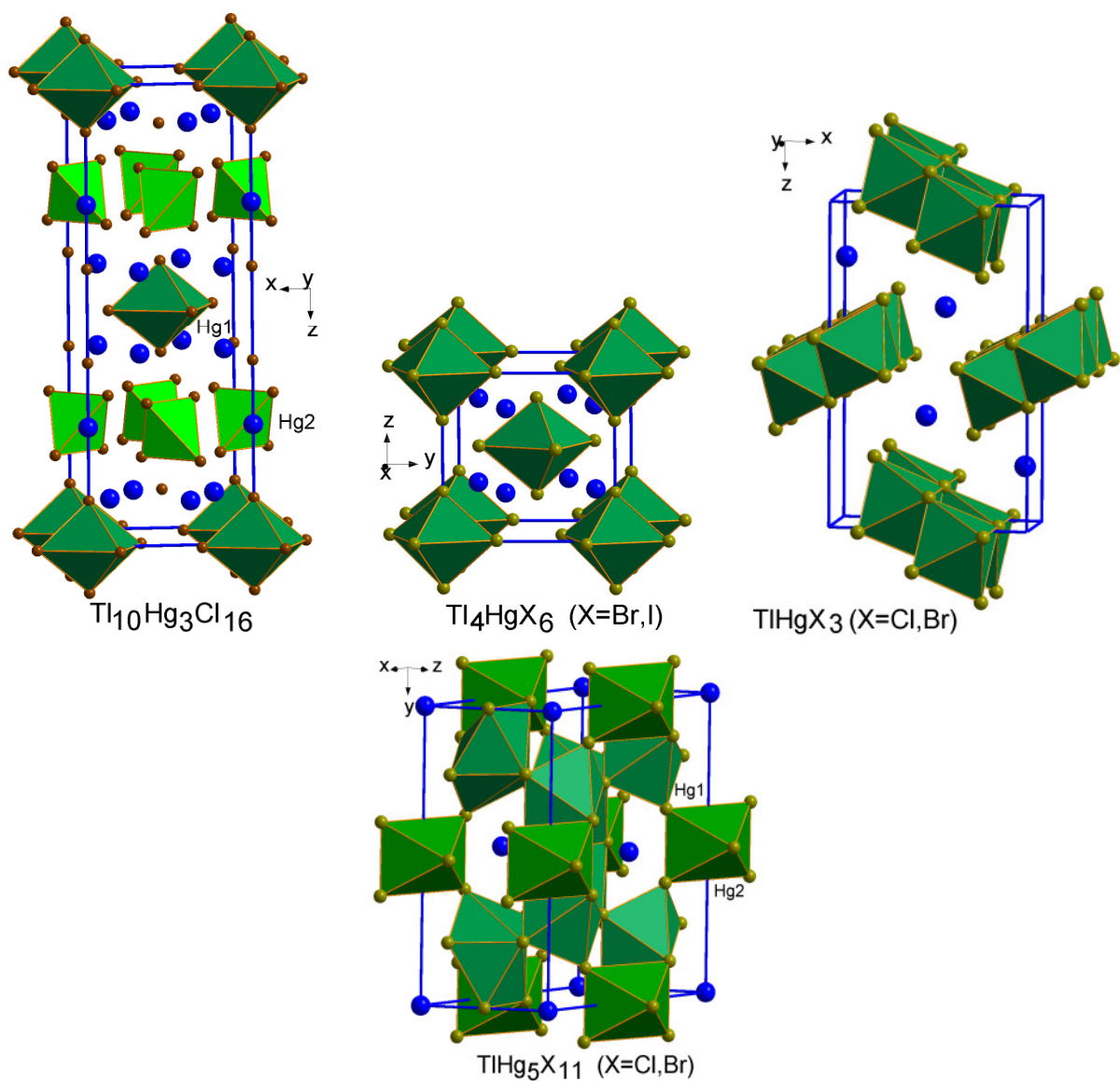


Рис. 6. Укладання поліедрів з атомів галогену навколо атомів Hg в структурі сполук систем $\text{Hg}\Gamma_2$ -Tl Γ

октаедричне. Особливістю є те, що у сполуках $\text{TlHg}_5\text{I}_{11}$ координаційний многогранник для Hg1 – пентагональна біпіраміда, а у сполуки $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{11}$, для атомів Hg2 – тетраedr. У всіх тернарних сполуках досліджуваних систем меркурій, як більш електронегативний компонент металевого типу, можна розглядати як господар, а атоми талію розміщені у пустоті ґратки.

Висновки

Методами фізико-хімічного аналізу (РФА, ДТА) побудовано діаграми стану квазібінарних систем HgI_2 – TlI . У системах HgCl_2 – TlCl і HgBr_2 – TlBr існує по три сполуки при складах 16,67, 50 та 80 мол. % відповідного талій галогеніду. Для сполуки $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ склад дещо зміщений в сторону меркурій (II) хлориду і становить 76,92 мол. % TlCl . У системі HgI_2 – TlI утворюється сполука лише при співвідношенні вихідних компонентів 1:4. Для сполук TlHgCl_3 і TlHgBr_3 характерний конгруентний характер утворення, для решти тернарних фаз – інконгруентний. Проаналізовано укладку координаційних поліедрів бінарних і тернарних галогенідів і показано їх спорідненість.

Список літератури

1. Kozlov V., Leskela M., Prohaska T. et. al., TlBr crystal growth, purification and characterisation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A*. – 2004. – V. 531. – P. 165-173.
2. Churilov A.V., Ciampi G., Kim H. et. al., TlBr and $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ crystals for γ -ray detectors // *J. Cryst. Growth*. – 2010. – V. 312. – P. 1221-1227.
3. Hitomi K., Tada T., Kim S.-Y. et. al., Recent development of TlBr gamma-ray detectors // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2011. – V. 58. – № 4. – P. 1987-1991.
4. Conway A.M., Voss L.F., Nelson A.J. et. al. Long-term room temperature stability of TlBr gamma detectors // *Proc. of SPIE*. – 2016. – V. 8142. – P.81420J-1.
5. Owens A., Andersson H., Bavdaz M. Berg L., Peacock A., Puig A. The hard X-ray response of a large area HgI_2 detector // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A*. – 2002. – V. 487. – P. 90-95.
6. Huart J., Etude des trois systems HgI_2 – TlI ; HgBr_2 – TlBr ; HgCl_2 – TlCl // *Bull. Soc. Franc. Miner. et Cristallogr.* – 1966. – Vol. 89 – P. 23-25.
7. Beck H. P., Milius W., Structure refinement of ternary Cd halides A_4CdX_6 (A = NH_4 , K, Rb, In, Tl; X = Cl, I) // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1986. – V. 539. – P. 7–18.
8. Beck H. P., ns2 cations as a prerequisite for a structure type and their interaction in ternary halides with the formula type A_4BX_6 (A: In, Tl; B: Cd, Pb, Ge; X: Cl, Br, I) // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1986. – V. 562. – P. 105–114.
9. Kahler D., Singh N.B., Knuteson D.J., Wagner B., Berghmans A., McLaughlin S., King M., Schwartz K., Suhre D., Gotlieb M., Performance of novel materials for radiation detection: Tl_3AsSe_3 , TlGaSe_2 and Tl_4HgI_6 // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* – 2011. – V. 652. – P. 183-185.
10. Sarfaraz M., Nawaz Rafiuddin, Ionic conduction and effect of cation doping in Tl_4HgI_6 // *Ionics*. – 2007. – V. 13. – P. 35–37.
11. Kalyagin D.S., Ermolenko Yu.E., Vlasov Yu.G., Diffusion of Tl-204 isotope and ionic conductivity in Tl_4HgI_6 membrane material for chemical sensor // *Rus. J. Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 81. – P. 2172–2174.
12. Франів В.А., Бовгира О.В., Гірник І.С., Кушнір О.С., Футей О.В., Васьків А.П., Сенсор температури на основі кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4PbI_6 // *Електроніка та інформаційні технології*. – 2013. – № 3. – С. 34–39.
13. K.I. Avdienko, D.V. Badikov, V.V. Badikov, V.I. Chizhikov, V.L. Panyutin, G.S. Shevyrdyaeva, S.I. Scherbakov, E.S. Scherbakova, Optical properties of thallium mercury iodide // *Opt. Mater.* – 2003. – V. 23. – P. 569–573.
14. Singh N.B., Suhre D.R., Green K., Fernelius N., Hopkins F.K., Periodically poled materials for long wavelength infrared (LWIR) NLO applications // *J. Cryst. Growth* – 2005. – V. 274. – P. 132–137.
15. Piasecki M., Lakshminarayana G., Fedorchuk A.O., Kushnir O.S., Franiv V.A., Franiv A.V., Myronchuk G., Plucinski K.J., Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on Tl_4HgI_6 // *J Mater Sci: Mater Electron*. – 2013. – V. 24. – P. 1187–1193.
16. Франів В.А., Структура, термічні та оптичні властивості кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 // Автореф. канд. дис. ... к.ф.-м. наук. – Львів. – 2015.
17. Ткаченко В.И., Семрад Е.Е., Тракслер З.А., Ковач А.П., Область гомогенности Tl_4HgI_6 // *Неор. матер.* – 1990. – Т. 26. – С. 2440–2442.

18. Kennedy J.H., Schaupp C., Yang Y., Zang Z., Novinson T., Hoffard T., Composition and properties of thallium mercury iodide // *J. Sol. State Chem.* – 1990. – V.88. – P. 555-563.
19. Huart J., Durif A., Etude d'un iodure double mercure-thallium // *C. R. Acad. Sci.* – 1963. – V.257. – P. 657-658.
20. Bertold H.J., Haas D., Tamme R., Brodersen K., Jensen K.P., Messer D., Thiele G., Die kristallstruktur des thallium(I)-hexaiodomercurat(II), Tl_4HgI_6 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1979. – B.456. – S. 29-40.
21. Badikov D.V., Badikov V.V., Kuz'micheva G.M., Panyutin V.L., Rybakov V.B., Chizhikov V.I., Shevyrdyaeva G.S., Shcherbakova E.S., Growth and X-ray diffraction study of Tl_4HgI_6 crystals // *Inorg. Mater.* – 2004. – V.40. – P. 372-379.
22. Brodersen K., Thiele G., Goerz G., Untersuchungen zur Struktur von Thallium(I)-halogeno-mercuraten(II) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1973. – B. 401. – S. 217–226.
23. Khyzhun O.Y., Kityk I.V., Piasecki M., Fedorchuk A.O., Levkovets S.I., Fochuk P.M., Myronchuk G.L., Parasyuk O.V., Growth, structure and properties of Tl_4HgBr_6 single crystals // *Physica B: Condensed Matter.* – 2015. – V.479. – P.134–142.
24. Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vu V.T., Shkumat P.N., Fochuk P.M., Parasyuk O.V., Kityk I.V., Piasecki M., Khyzhun O.Y., Manifestation of anomalous weak acentricity for Tl_4HgBr_6 single crystal // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – P. 10547–10557.
25. Brodersen K., Jensen K.P., Thiele G. Ueber Chloro- und Bromomercurate MHg_5X_{11} (M=Tl, K, Rb, Cs, NH_4 ; X=Cl, Br) // *Z. Naturforsch.* – 1980. – V. 35. – № 3. – P. 253–258.
26. Demchenko P., Khyzhun O.Y., Fochuk P.M., Levkovets S.I., Myronchuk G.L., Parasyuk O.V., Single crystal growth, structure and properties of $TlHgBr_3$ // *Optical Materials.* – 2015. – V. 49. – P. 94–99.
27. Brodersen K., Jensen K. P., Thiele G. Die Kristallstruktur des $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ // *Z. Naturforsch.* – 1980. – V. 35. – P. 259–264.
28. Khyzhun O.Y., Piasecki M., Kityk I.V., Luzhnyi I., Fedorchuk A.O., Fochuk P.M., Levkovets S.I., Karpets M.V, Parasyuk O.V., $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$: Single crystal growth, electronic structure and piezoelectric properties // *J. Sol. State Chem.* – 2016. – V. 242. – P.193–198.
29. Reshak A.H., Kityk I.V., Alahmed Z.A., Levkovets S., Fedorchuk A.O., Myronchuk G., Plucinski K.J., Kamarudin H., Auluck S., Experimental and theoretical investigation of the electronic structure and optical properties of $TlHgCl_3$ single crystal // *Optical Materials.* – 2015. – V. 47. – P. 445-452.
30. Pavlyuk V., Dmytriv G., Szyrej M., Levkovets S., Parasyuk O.A new semiconducting quaternary mixed halogenide: pentathallium dimercury pentabromide tetraiodide, $Tl_5Hg_2Br_5I_4$ // *Acta Cryst. C.* – 2014. – V. 70. – P. 550–554.

Summary

Levkovets S.I., Fochuk P.M., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Parasyuk O.V.

INTERACTIONS OF THE BINARY HALOGENIDES OF THALLIUM AND MERCURY

Physico-chemical interactions in the systems formed by binary halogenides of thallium and mercury were investigated by X-ray phase and differential thermal analysis methods. The formation of the ternary compounds was observed in the systems for four component ratios, 5:1 ($TlHg_5Cl_{11}$, $TlHg_5Br_{11}$), 1:1 ($TlHgCl_3$, $TlHgBr_3$), 3:10 ($Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$) and 1:4 (Tl_4HgBr_6 , Tl_4HgI_6). Crystal-chemical particularities of the packing of coordination polyhedra in the structure of binary and ternary halogenides were discussed.