



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.31:546.57'23

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13590>

## Термодинамическое исследование системы BiSI–BiSeI методом электродвижущих сил

А. А. Гурбанов<sup>1</sup>, Э. Дж. Ахмедов<sup>2✉</sup>, Г. М. Шукурова<sup>3</sup>, И. Дж. Алвердиев<sup>1</sup>, Я. И. Джафаров<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Гянджинский государственный университет,  
пр. Г. Алиева, 187, Гянджа AZ-2000, Азербайджан

<sup>2</sup>Институт химии  
Пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

<sup>3</sup>Бакинский государственный университет,  
ул. З. Халилова 23, Баку AZ-1148, Азербайджан

### Аннотация

**Цель статьи:** Халькогалогениды элементов подгруппы мышьяка и твердые растворы на их основе представляют большой интерес как функциональные материалы, демонстрирующие термоэлектрические, фотоэлектрические, пьезоэлектрические, оптические и др. свойства. В данной работе представлены результаты исследования термодинамических свойств соединений BiSI, BiSeI и твердых растворов  $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$  методом электродвижущих сил (ЭДС). **Экспериментальная часть:** Для проведения исследований были составлены концентрационные цепи типа:



и измерены их ЭДС в интервале температур 300–370 К. В качестве электролита была использована ионная жидкость, а именно формиат морфолина. Для выбора составов правых электродов методом рентгенофазового анализа изучены твердофазные равновесия в системе BiSI–BiSeI–BiI<sub>3</sub>. Показано, что непрерывные твердые растворы граничной системы BiSI–BiSeI образуют стабильные коноды с BiI<sub>3</sub>. С использованием этих данных и литературных сведений по граничным системам построен фрагмент диаграммы твердофазных равновесий системы Bi–S–Se–I, на основании которой в качестве электрод-сплавов указанных концентрационных цепей выбраны твердые растворы  $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$  различных составов с 2–3 мол. % избытком BiI<sub>3</sub> и  $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ . Из полученных пар значений  $E$  (мВ) и  $T$  (К) вычислены парциальные молярные функции висмута в сплавах.

**Выводы:** Построенная фазовая диаграмма позволила определить виртуальные реакции потенциалобразования, соответствующие указанным парциальным молярным функциям и рассчитать стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тио- и селенойодида висмута и твердых растворов  $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$ . При проведении расчетов использованы литературные данные по соответствующим стандартным интегральным термодинамическим функциям соединения BiI<sub>3</sub> и сплавов  $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ , участвующих в реакциях потенциалобразования. Термодинамические функции соединений BiSI и BiSeI сопоставлены с имеющимися отрывочными литературными данными, а для твердых растворов определены впервые.

**Ключевые слова:** тиоидодид и селеноидодид висмута, диаграмма состояния, твердые растворы, метод ЭДС, термодинамические функции, ионная жидкость

**Источник финансирования:** Работа выполнена при поддержке Азербайджанского Фонда Науки – грант № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

✉ Эльвин Дж. Ахмадов, e-mail: [elvin.j.ahmadov@gmail.com](mailto:elvin.j.ahmadov@gmail.com)

Гурбанов А. А., Ахмедов Э. Дж., Шукурова Г. М., Алвердиев И. Дж., Джафаров Я. И., 2026.



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**Для цитирования:** Гурбанов А. А., Ахмедов Э. Дж., Шукурова Г. М., Алвердиев И. Дж., Джафаров Я. И. Термодинамическое исследование системы BiSI–BiSeI методом электродвижущих сил. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 46–56. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13590>

**For citation:** Qurbanov A. A., Ahmadov E. J., Shukurova G. M., Alverdiyev I. J., Jafarov Y. I. Thermodynamic study of the BiSI–BiSeI system by the electromotive force method. *Condensed Matter and Interphases*. 2026; 28(1): 46–56. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13590>

## 1. Введение

Соединения типа  $B^V X Hal$  ( $B^V = As, Sb, Bi$ ;  $X = S, Se, Te$ ;  $Hal = Cl, Br, I$ ) и фазы на их основе в последнее время привлекают значительный исследовательский интерес благодаря своим термоэлектрическим, фотоэлектрическим, пьезоэлектрическими и оптическим свойствам и считаются перспективными для ряда практических приложений в современных высоких технологиях [1–7]. Кроме того, ряд соединений данного типа являются полупроводниками с эффектом Рашбы и считаются хорошими кандидатами для применения в спинтронных устройствах [8–11].

Поиск и разработка научно обоснованных методик синтеза новых сложных фаз и материалов базируется на фундаментальных данных по фазовым соотношениям и термодинамическим характеристикам соответствующих систем [12–15]. Одним из путей получения надежных комплексов данных по этим характеристикам является введение метода электродвижущих сил (ЭДС) в комплекс экспериментальных методов физико-химического анализа [15]. Использование этого равновесного метода химической термодинамики [16–18] позволяет получить термодинамические данные, которые помимо внутренней согласованности функций для отдельно взятой фазы, характеризуются также их взаимосогласованностью с фазовой диаграммой [15].

На практике термодинамических исследований применяются различные модификации концентрационных цепей с жидкими [19–23] и твердыми электролитами [24–28]. Следует отметить, что в большинстве случаев при изучении халькогенидных и халькогалогенидных систем этим методом целесообразно проведение экспериментов в субсолидусной области фазовой диаграммы, т. е. ниже температуры плавления соответствующего халькогена. Наиболее широко используемыми электролитами для указанных систем являются глицериновые растворы галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, которые позволяют провести измерения ЭДС даже при комнатной температуре [16, 17, 29–31]. Авторы [32–35] показали эффективность использования ионных жидкостей в качестве альтернативных электролитов для низ-

котемпературных измерений ЭДС.

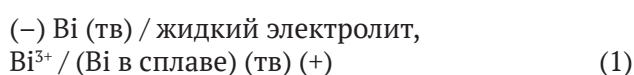
В рамках работ по получению новых комплексов согласованных термодинамических данных для халькоидов сурьмы и висмута были осуществлены систематические исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств ряда тройных систем типа  $B^V-X-I$  [36–40], а также ряда более сложных систем, включающих указанные элементы [41–45].

Целью настоящего исследования явилось изучение твердофазных равновесий в области составов  $BiSeI-BiSI-BiI_3$  (А) четверной системы  $Bi-S-Se-I$  и определение термодинамических функций тройных соединений  $BiSI$ ,  $BiSeI$  и твердых растворов  $BiS_{1-x}Se_xI$  методом электродвижущих сил (ЭДС).

Разрезы  $BiSeI-BiSI$  и  $Bi_{19}S_{27}I_3$ –“ $Bi_{19}Se_{27}I_3$ ” указанной системы изучены нами в работах [46, 47]. Показано, что первая характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов, а вторая – широкой (до 70 мол. %) области твердых растворов на основе  $Bi_{19}S_{27}I_3$ .

## 2. Экспериментальная часть

Для исследования термодинамических свойств фаз по разрезу  $BiSI-BiSeI$  составлены обратимые концентрационные цепи типа



и измерены их ЭДС в интервале температур 300–370 К.

Как известно [15], при планировании термодинамических экспериментов методом ЭДС необходимо наличие надежных данных по фазовым равновесиям в исследуемой системе в температурном диапазоне измерений ЭДС. Учитывая это, нами вначале проведены эксперименты по определению характера твердофазных равновесий в подсистеме  $BiSI-BiSeI-BiI_3$  (А). Для этого были синтезированы соединения  $BiI_3$ ,  $BiSeI$  и  $BiSI$ . При этом были использованы высокочистые элементарные компоненты (не менее 99.999 %), приобретенные у компании Alfa Aesar. Синтез проводился путем совместного плавления стехиометрических количеств составляющих элементов, взвешенных с точностью до  $10^{-4}$  г на

аналитических весах. Синтез проводили в вакуумированных кварцевых ампулах ( $\sim 10^{-2}$ ) Па. Учитывая высокое давление паров элементарного йода, серы и селена при температурах синтеза [48], синтез проводили в двухзонной наклонной печи. Температура в верхней «холодной» зоне поддерживалась немного ниже точки кипения йода, тогда как температура в «горячей» зоне устанавливалась на 30–50 К выше точки плавления синтезируемого соединения. Известно [36, 41], что тройные соединения BiSeI и BiSI плавятся с разложением по перитектическим реакциям. Учитывая это, для обеспечения полной их гомогенизации полученные литые образцы были перетерты в порошок, запрессованы в таблетки и отожжены при 750 К в течение 300 часов. Фазовая чистота всех синтезированных исходных соединений была проверена с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА), и результаты совпали с литературными данными [36, 41, 49].

Сплавлением соединений BiSeI, BiSI и BiI<sub>3</sub> при 850 К также в вакуумированных кварцевых сосудах были приготовлены сплавы системы (А) различных составов, каждый массой 1 г, которые были подвергнуты ступенчатой термической обработке: сначала при 650 К в течение 300 ч, а затем при 370 К в течение 100 ч.

Снятием порошковых дифрактограмм отожженных сплавов установлено, что все сплавы исследуемой системы состоят из двухфазных смесей BiS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>I и BiI<sub>3</sub>. В качестве примера на рис. 1 представлена порошковая дифрактограмма образца с номинальным составом 40 мол. % BiSI + 40 мол. % BiSeI + 20 мол. % BiI<sub>3</sub> (образец 1). Таким образом, согласно данным РФА диаграмма твердофазных равновесий системы (А) при комнатной температуре имеет вид, как показано на рис. 2.

Для рационального выбора составов сплавов для использования в качестве правых электродов цепей типа (1) необходимо рассмотрение проходящих через разрез BiSI–BiSeI лучевых линий от висмутового угла (электрод сравнения) в концентрационном тетраэдре Bi–S–Se–I. Для этого нами с использованием рис. 2 и литературных данных по граничным системам BiSI–BiI<sub>3</sub> [36], BiSeI–BiI<sub>3</sub> [41] и бинарной системы S–Se [49] построен фрагмент диаграммы твердофазных равновесий указанной четверной системы (рис. 3). Как видно, указанные лучевые разрезы (красные прямые), проходя через исследуемый разрез (точки 1, 2, 3, 4), достигают стабильную плоскость BiI<sub>3</sub>–S–Se (окрашенный треугольник). При этом лучи, проходящие через крайние точки 1 и 4, отвечающие составам соединений BiSI

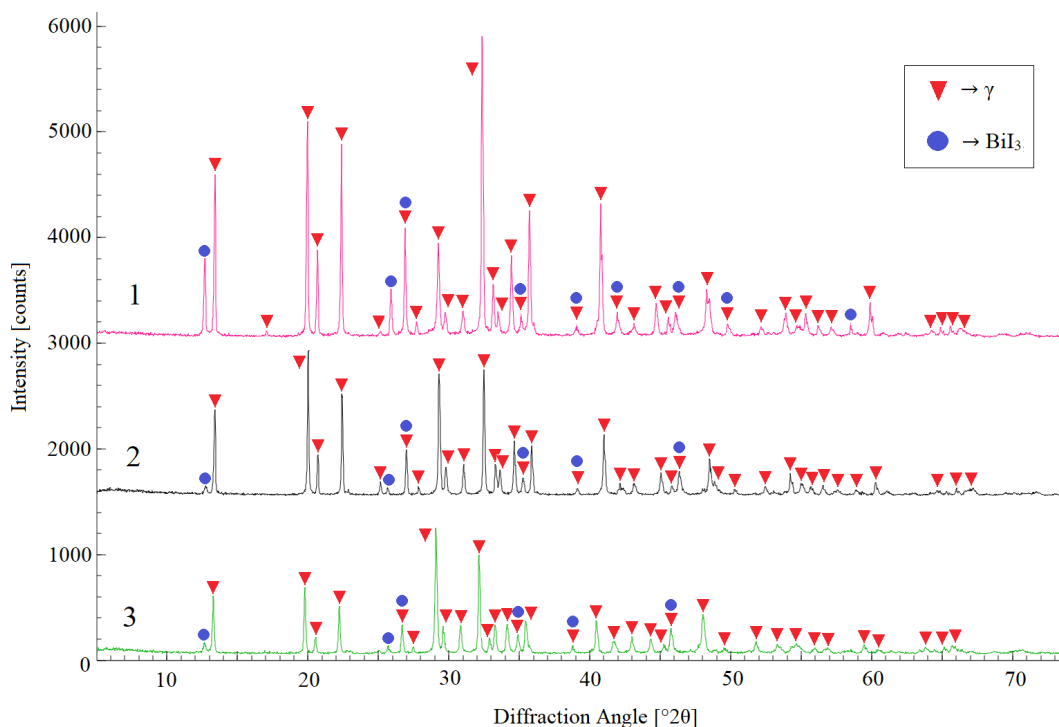
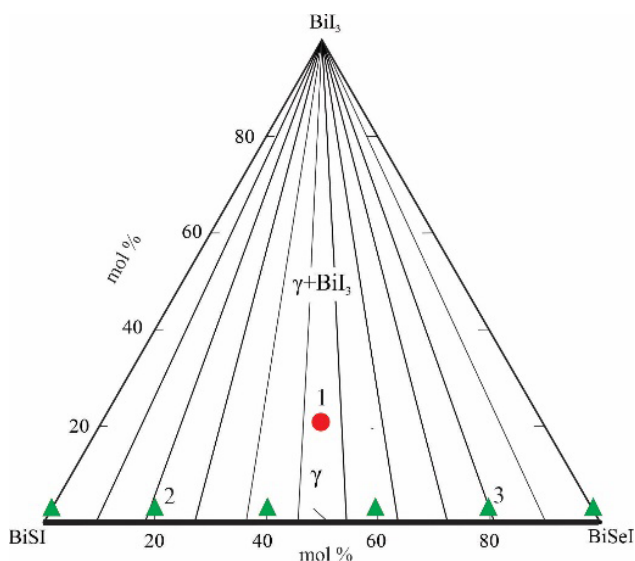


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы образцов 1–3 на рис. 2



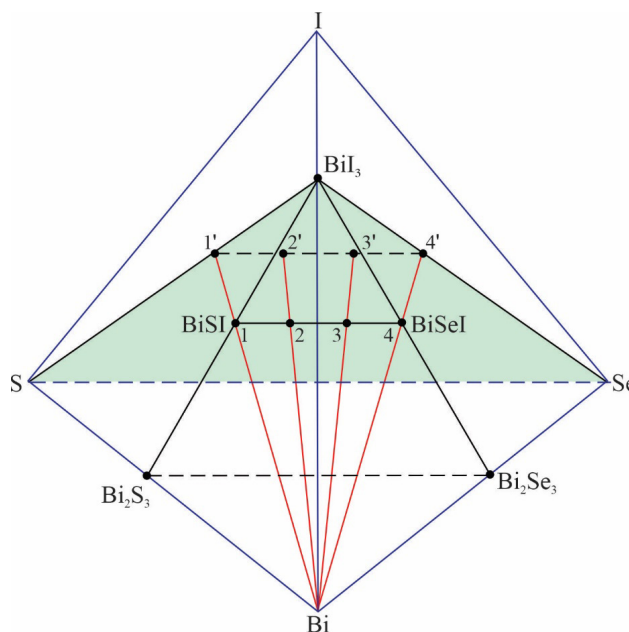
**Рис. 2.** Диаграмма твердофазных равновесий системы BiSeI–BiSI–BiI<sub>3</sub>

и BiSeI, достигают боковые стороны BiI<sub>3</sub>-S (точка 1') и BiI<sub>3</sub>-Se (точка 2').

Лучевые линии, проходящие через промежуточные составы разреза BiSI–BiSeI (например, точки 2 и 3), достигают 2' и 3'. Согласно фазовой диаграмме системы S–Se [49], сплавы на концентрационной плоскости BiI<sub>3</sub>-S–Se в зависимости от соотношения S:Se, состоят из смесей BiI<sub>3</sub> с одно- или двухфазными сплавами данной бинарной системы.

С учетом вышеизложенного в качестве электрод-сплавов в цепях типа (1) использованы образцы BiS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>I с небольшим (2–3 мол. %) избытком BiI<sub>3</sub> и S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>. Все эти образцы по составу находятся на вышерассмотренных лучевых линиях и состоят из гетерогенных смесей BiS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>I, триодида висмута и сплавов S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>. Для приведения электрод-сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, они после сплавления были подвергнуты отжигу в вышеуказанных условиях.

На рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы образцов 2 и 3, отмеченных на рис. 2. Как видно, оба образца имеют высокую степень кристалличности, их дифракционные картины идентичны и состоят из линий отражения γ-твердых растворов составов 20 и 80 мол. % BiSeI [46]. Отсутствие дифракционных линий BiI<sub>3</sub> и сплавов S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> связано с их незначительным количеством.



**Рис. 3.** Фрагмент диаграммы твердофазных равновесий концентрационного тетраэдра Bi–S–Se–I

Для приготовления правых электродов цепей типа (1), предварительно отожженные сплавы измельчали до порошкообразного состояния, прессовали их в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 3–4 мм, которые закрепляли на молибденовых токоотводах.

В качестве электролита использовали ионную жидкость на основе формиата морфолина с добавлением BiCl<sub>3</sub>. Для её получения применяли морфолин, муравьиную кислоту и безводный BiCl<sub>3</sub> (Alfa Aesar, аналитической чистоты). Ионную жидкость получали в соответствии с методикой, описанной в работе [50]: морфолин помещали в трёхгорлую круглодонную колбу, оснащённую обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. Колбу устанавливали в водяную баню с ледяным охлаждением для поддержания температурного режима. Муравьиную кислоту добавляли к морфолину порционно в течение 1 ч при интенсивном перемешивании. Учитывая экзотермический характер реакции, температуру реакционной смеси поддерживали ниже 25 °С с использованием ледяной бани. После завершения добавления кислоты перемешивание продолжали еще в течение 4 ч. Избыточные количества непрореагировавшего амина или кислоты удаляли упариванием при пониженном давлении (1–5 мм рт. ст.). Полученную жидкость дополнительно сушили при 80 °С в вакууме до достижения постоянной массы.

Для измерения ЭДС была собрана электрохимическая ячейка конструкции [32]. Ячейку вакуумировали, затем заполняли аргоном до давления ~40 кПа и помещали в специально изготовленную трубчатую печь сопротивления. Перед началом измерений ячейку термостатировали при температуре ~360 К в течение трёх суток для достижения равновесного состояния. Температуру измеряли с использованием хромель-алюмелевых термопар и ртутного термометра; точность измерения составляла ±0.5 °С.

Измерения ЭДС проводили с помощью высокоомного цифрового вольтметра Keithley 2100 (6<sup>1/2</sup> разрядов) с входным сопротивлением 10<sup>9</sup> Ом в температурном интервале 300–370 К. Верхний предел температур был выбран с учётом того, что при более высоких температурах сплавы системы S–Se плавятся [49], что приводит к изменению фазового состава электрод-сплавов.

Первые равновесные значения ЭДС были получены после предварительного термостатирования ячейки в указанных условиях. Последующие измерения проводили через каждые ~4 ч после установления заданной температуры. Равновесными считали значения ЭДС, которые при повторных измерениях при данной температуре отличались друг от друга не более чем на 0.5 мВ, независимо от направления изменения температуры.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 4 представлены данные измерений ЭДС цепей типа (1). Как видно, численные значения

ЭДС монотонно уменьшаются с повышением концентрации селена в твердых растворах BiS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>I, и для каждого образца ее температурная зависимость носит линейный характер. Учитывая это, для проведения термодинамических расчетов экспериментальные данные были обработаны методом наименьших квадратов и получены линейные уравнения типа:

$$E = a + bT \pm t \left[ (S_E^2 / n) + S_b^2 \cdot (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2}, \quad (2)$$

рекомендованного в современной термодинамической литературе [16, 17]. В уравнении (2)  $n$  – число пар значений  $E$  и  $T$ ;  $S_E$  и  $S_b$  – дисперсии отдельных измерений ЭДС и коэффициента  $b$  соответственно;  $\bar{T}$  – средняя абсолютная температура,  $t$  – критерий Стьюдента. При доверительном уровне 95 % и числе экспериментальных точек  $n \geq 20$  критерий Стьюдента  $t \leq 2$ .

Полученные уравнения типа (2) приведены в табл. 1

Из данных табл. 1 по термодинамическим соотношениям [16, 17]:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Bi}} = -zFE, \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Bi}} = -z \left[ E - T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa, \quad (4)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = zFb, \quad (5)$$

( $F$  = число Фарадея, 96485 Кл·мол<sup>-1</sup>,  $z$  – заряд катиона, Bi<sup>3+</sup>) были определены относительные

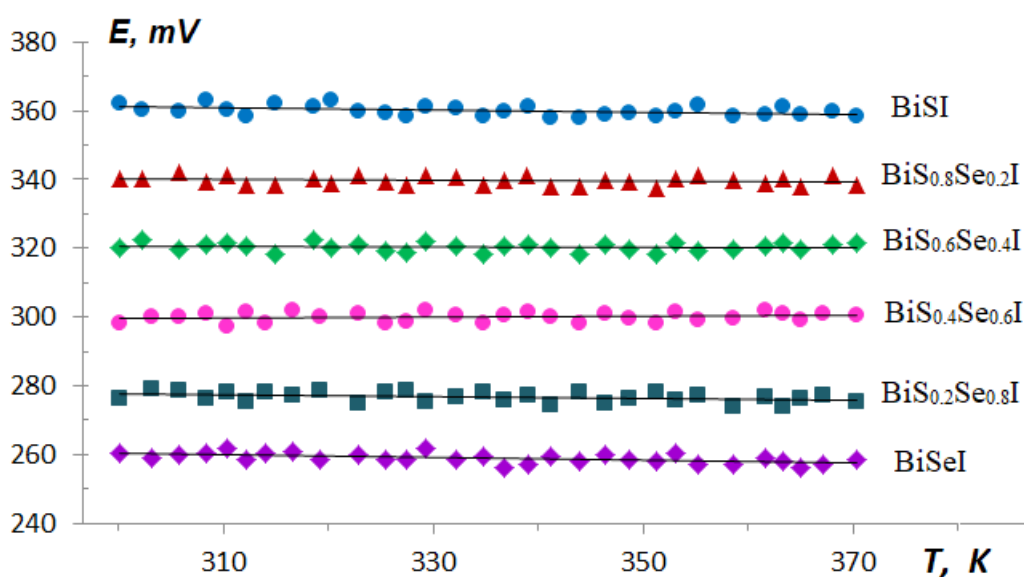


Рис. 4. Данные измерений ЭДС цепей типа (1) для сплавов BiS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>I

**Таблица 1.** Уравнения температурных зависимостей ЭДС для сплавов  $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$  различных составов в интервале температур 300–370 К

Фаза	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm 2 \tilde{S}_E(T)$
BiSI	$370.35 - 0.0308T \pm 2 \left[ \frac{1.80}{30} + 1.4 \cdot 10^{-4} (T - 336.6)^2 \right]^{1/2}$
$\text{BiS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}\text{I}$	$344.48 - 0.0145T \pm 2 \left[ \frac{1.41}{30} + 1.1 \cdot 10^{-4} (T - 336.6)^2 \right]^{1/2}$
$\text{BiS}_{0.6}\text{Se}_{0.4}\text{I}$	$322.13 - 0.0055T \pm 2 \left[ \frac{1.52}{30} + 1.2 \cdot 10^{-4} (T - 336.6)^2 \right]^{1/2}$
$\text{BiS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}\text{I}$	$296.54 + 0.0101T \pm 2 \left[ \frac{1.84}{30} + 1.4 \cdot 10^{-4} (T - 335.4)^2 \right]^{1/2}$
$\text{BiS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}\text{I}$	$279.70 - 0.0103T \pm 2 \left[ \frac{1.69}{30} + 1.3 \cdot 10^{-4} (T - 335.4)^2 \right]^{1/2}$
BiSeI	$272.09 - 0.0394T \pm 2 \left[ \frac{1.48}{30} + 1.1 \cdot 10^{-4} (T - 335.4)^2 \right]^{1/2}$

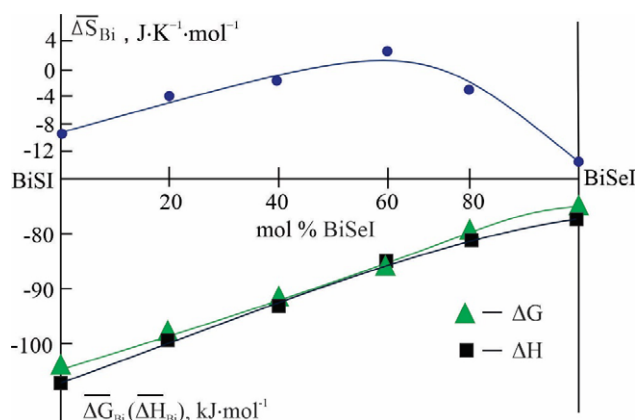
**Таблица 2.** Парциальные молярные функции висмута в сплавах  $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$  при 298 К

Фаза	$-\Delta\bar{G}_{\text{Bi}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Bi}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{Bi}}, \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{мол}^{-1}$
	$\text{кДж}\cdot\text{мол}^{-1}$		
BiSI	104.54±0.15	107.20±1.5	-8.93±3.41
$\text{BiS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}\text{I}$	98.46±0.13	99.71±1.01	-4.20±3.01
$\text{BiS}_{0.6}\text{Se}_{0.4}\text{I}$	92.77±0.13	93.24±1.05	-1.60±3.13
$\text{BiS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}\text{I}$	86.71±0.15	85.84±1.16	2.94±3.44
$\text{BiS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}\text{I}$	80.07±0.14	80.96±1.11	-2.99±3.30
BiSeI	75.36±0.13	78.76. ±1.04	-11.39±3.09

парциальные молярные термодинамические функции висмута в исследуемых сплавах. Эти функции представлены в табл. 2, а их зависимость от концентрации графически отображена на рис. 5.

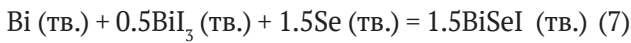
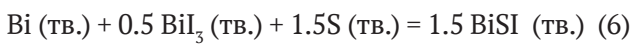
Анализ рис. 5 показывает, что все три функции демонстрируют непрерывную зависимость от состава, что подтверждает имеющиеся данные [46] об образовании непрерывного ряда твердых растворов в исследуемой системе.

В рамках данного исследования для определения уравнений виртуальных реакций потенциалобразования [15], необходимых для расчета интегральных термодинамических функций соединений BiSI, BiSeI и твердых растворов  $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$  различных составов, была исполь-



**Рис. 5.** Концентрационные зависимости парциальных молярных функций висмута в системе BiSI–BiSeI при 300 К

зована схематическая диаграмма твердофазных равновесий системы Bi-S-Se-I (рис. 3). Для соединений BiSI и BiSeI эти уравнения имеют вид:



В соответствии с этими уравнениями стандартные свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования указанных тройных соединения вычислены по соотношениям:

$$\Delta_f Z^0(\text{BiSI}) = \frac{2}{3} \Delta \bar{Z}_{\text{Bi}} + \frac{1}{3} \Delta_f Z^0(\text{BiI}_3) \quad (8)$$

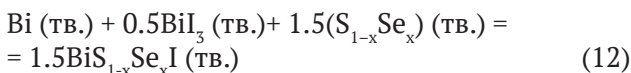
$$\Delta_f Z^0(\text{BiSeI}) = \frac{2}{3} \Delta \bar{Z}_{\text{Bi}} + \frac{1}{3} \Delta_f Z^0(\text{BiI}_3), \quad (9)$$

где  $Z \equiv G, H$ , а стандартные энтропии по:

$$S^0(\text{BiSI}) = \frac{2}{3} [\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} + S^0(\text{Bi})] + \frac{1}{3} S^0(\text{BiI}_3) + S^0(\text{S}) \quad (10)$$

$$S^0(\text{BiSeI}) = \frac{2}{3} [\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} + S^0(\text{Bi})] + \frac{1}{3} S^0(\text{BiI}_3) + S^0(\text{Se}), \quad (11)$$

С другой стороны, как показано выше, лучевые линии, проходящие через различные составы  $\gamma$ -твердых растворов, достигают концентрационный треугольник  $\text{BiI}_3$ -S-Se. Поэтому общая потенциалобразующая реакция для них имеет вид:



Из выражения (12) следует, что стандартные термодинамические функции образования твердых растворов могут быть рассчитаны по уравнению:

$$\Delta_f Z^0(\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x) = \frac{2}{3} \Delta \bar{Z}_{\text{Bi}} + \frac{1}{3} \Delta_f Z^0(\text{BiI}_3) + \Delta_f Z^0(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x), \quad (13)$$

а стандартные энтропии – по:

$$S^0(\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x) = \frac{2}{3} [\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} + S^0(\text{Bi})] + \frac{1}{3} S^0(\text{BiI}_3) + S^0(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x). \quad (14)$$

Расчеты по уравнениям (8)–(11) и (13)–(14) были проведены с использованием, помимо данных табл. 2, также рекомендуемых в современной справочной литературе стандартных энтропий элементарных висмута, серы и селена ( $S^0(\text{Bi}) = 56.90 \pm 0.42$ ,  $S^0(\text{S}) = 31.92 \pm 0.21$ ,  $S^0(\text{Se}) = 42.13 \pm 0.21$  Дж $\times$ мол $^{-1}\cdot$ К $^{-1}$ ) [51], а также стандартных интегральных термодинамических функций трийодида висмута  $\text{BiI}_3$  и бинарных сплавов  $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ). Для сплавов  $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  значения  $\Delta_f H^0$  и  $\Delta_f S^0$  заимствованы из [52], а стандартная энтропия рассчитана комбинированием данных [52] с вышеприведенными значениями стандартных энтропий элементарных серы и селена (табл. 3). Для  $\text{BiI}_3$  использованы значения функций  $\Delta_f H^0$  и  $S^0$ , заимствованные из справочников [53, 54]. Значения стандартной свободной энергии Гиббса образования как  $\text{BiI}_3$ , так и сплавов  $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  вычислены по уравнению Гиббса–Гельмгольца.

В табл. 4 представлены полученные значения стандартных интегральных термодинамических функций фаз системы BiSI–BiSeI и использованные при расчетах данные для  $\text{BiI}_3$ . Как видно, наши данные по тройным соединениям очень близки к приведенным в [32]. Термодинамические данные для твердых растворов  $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x$  I определены впервые. Их анализ показывает закономерное уменьшение численных значений свободной энтропии Гиббса и энтальпии с увеличением концентрации селена. Поведение же функций  $\Delta_f S^0$  и  $S^0$  – иное: образование твердых растворов сопровождается ростом значений этих функций от стехиометрических составов тройных соединений и проходит через максимум примерно при составе  $\text{BiS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$  I, что, по-видимому, связано с вкладом конфигурационной энтропии твердых растворов.

**Таблица 3.** Стандартные интегральные термодинамические функции сплавов  $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  [52]

Состав	$-\Delta_f G^0(298 \text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298 \text{ K})$	$\Delta_f S^0(298 \text{ K})$	$S^0(298 \text{ K})$
	кДж $\cdot$ мол $^{-1}$		Дж $\cdot$ К $^{-1}\cdot$ мол $^{-1}$	
$\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$	0.54	-0.8	4.5	$38.5 \pm 0.3$
$\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$	0.84	-0.8	5.5	$41.5 \pm 0.3$
$\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$	0.88	-1.0	6.3	$44.4 \pm 0.3$
$\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$	0.69	-0.8	5.0	$45.1 \pm 0.3$

**Таблица 4.** Стандартные интегральные термодинамические функции соединений BiI<sub>3</sub>, BiSI, BiSeI и твердых растворов BiS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>I

Phase	$\Delta_f G^0$ (298 K)	$\Delta_f H^0$ (298 K)	$\Delta_f S^0$ (298 K)	$S^0$ (298 K)
	кДж·мол <sup>-1</sup>		Дж·К <sup>-1</sup> ·мол <sup>-1</sup>	
BiI <sub>3</sub> [53, 54]	148.8±8.0	150.6±6.3	–	224.7±6.3
BiSI [32]	119.5±2.7	121.2±2.5	–	141.1±3.9
BiSI	119.3±2.8	121.7±2.9	–8.1±4.3	138.8±4.8
BiS <sub>0.8</sub> Se <sub>0.2</sub> I	115.3±2.8	115.9±2.8	–2.0±4.3	148.0±4.8
BiS <sub>0.6</sub> Se <sub>0.4</sub> I	112.3±2.8	111.6±2.9	2.3±4.2	152.7±4.7
BiS <sub>0.4</sub> Se <sub>0.6</sub> I	108.2±2.9	106.4±3.0	6.0±4.3	158.9±4.9
BiS <sub>0.2</sub> Se <sub>0.8</sub> I	103.7±2.9	103.5±3.0	0.7±4.4	154.6±4.9
BiSeI	99.8±2.8	102.7±2.8	–9.7±4.2	147.4±4.6
BiSeI [32]	100.0±2.8	102.4±2.5	–	148.6±3.6

#### 4. Заключение

Таким образом, в рамках данного исследования были получены новые, взаимосогласованные комплексы термодинамических данных для фаз переменного состава системы BiSI–BiSeI. Представленные данные были получены с использованием классического варианта метода ЭДС с жидким электролитом (ионная жидкость). Для оптимальной организации и правильной интерпретации результатов измерений ЭДС методом рентгенофазового анализа были построены диаграмма твердофазных равновесий в области составов BiSI–BiSeI–BiI<sub>3</sub> и фрагмент объемной фазовой диаграммы системы Bi–S–Se–I. На основе измеренных значений ЭДС были рассчитаны относительные парциальные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия висмута в исследуемых сплавах. Виртуальные реакции потенциалообразования, ответственные за эти парциальные молярные величины составлены на основании данных указанной диаграммы. Используя уравнения этих реакций, рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений BiSI, BiSeI и твердых растворов BiS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>I с различными составами ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ). Отметим, что данные для BiSI и BiSeI хорошо согласуются с литературными источниками, тогда как для твердых растворов получены впервые.

#### Заявленный вклад авторов

А. А. Гурбанов – поиск литературы, экспериментальные исследования, участие в написании оригинального текста. Э. Дж. Ахмедов – обработка экспериментальных данных, участие в написании статьи. Г. М. Шукурова – участие в исследовании

и в обсуждении результатов. И. Дж. Алвердиев – научное руководство, участие в обсуждении результатов и редактировании текста. Я. И. Джафаров – разработка методологии термодинамических экспериментов и участие в редактировании текста.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

- Mistewicz K., Das T. K., Nowacki B., ... Masiuchok O. Bismuth sulfoiodide (BiSI) nanorods: synthesis, characterization, and photodetector application. *Scientific Reports*. 2023;13: 8800. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-35899-7>
- Peng B., Xu K., Zhang H., ... Soukoulis C. M. 1D SbSeI, SbSI, and SbSBr with high stability and novel properties for microelectronic, optoelectronic, and thermoelectric applications. *Advanced Theory and Simulation*. 2018;1(1): 1700005. <https://doi.org/10.1002/adts.201700005>
- Ganose A. M., Butler K. T., Walsh A., Scanlon D. O. Relativistic electronic structure and band alignment of BiSI and BiSeI: candidate photovoltaic materials. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016;4: 2060–2068. <https://doi.org/10.1039/C5TA09612J>
- Koc H., Palaz S., Mamedov A. M., Ozbay E. Optical, electronic, and elastic properties of some A<sup>5</sup>B<sup>6</sup>C<sup>7</sup> ferroelectrics (A=Sb, Bi; B=S, Se; C=I, Br, Cl): first principle calculation. *Ferroelectrics*. 2017;511: 22–34. <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1332967>
- Xiong G. H., Liu T., Huang H. H., Wang J. Thermoelectric properties of Janus BiXI (X=S and Se) monolayers: a first-principles study. *Journal of Applied Physics*. 2024;136(18): 185102. <https://doi.org/10.1063/5.0221109>
- Khan W., Hussain S., Minar J., Azam S. Electronic and thermoelectric properties of ternary chalcogenide

- semiconductors: first principles study. *Journal of Electronic Materials*. 2018;47: 1131–1139. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5884-z>
7. Govindaraj P., Venugopal K. Intrinsic ultra-low lattice thermal conductivity in orthorhombic BiSI: an excellent thermoelectric material. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;929: 167347. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167347>
8. Guo S. D., Guo X. S., Liu Z. Y., Quan Y. N. Large piezoelectric coefficients combined with high electron mobilities in Janus monolayer XTeI (X=Sb and Bi): a first-principle study. *Journal of Applied Physics*. 2020;127(6): 064302. <https://doi.org/10.1063/1.5134960>
9. Zhuang H. L., Cooper V. R., Xu H., Ganesh P., Hennig R. G., Kent P. R. C. Rashba effect in single-layer antimony telluroiodide SbTeI. *Physical Review B*. 2015;92: 115302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.115302>
10. Landolt G., Eremeev S. V., Koroteev Y. M., ... Dil J. H. Disentanglement of surface and bulk rashbaspin splittings in noncentrosymmetric BiTeI. *Physical Review Letters*. 2012;109: 116403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.116403>
11. Li T., Xu Y., Li M., ... Ju W. A study of the Rashba effect in two-dimensional ternary compounds ABC monolayers (A = Sb, Bi; B = Se, Te; C = Br, I). *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023;25: 3182–3189. <https://doi.org/10.1039/D2CP05002A>
12. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Alverdiyev I. J. Phase diagrams in the development of the argyrodite family compounds and solid solutions based on them. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45: 228–255. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>
13. Бабанлы М. Б., Машадиева Л. Ф., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б., Юсиров Ю. А. Сложные халькогениды на основе меди: обзор по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 579–619. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/1236>
14. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Imamaliyeva S. Z., Tagiev D. B., Babanly D. M., Yusibov Yu. A. Thermodynamic properties of complex copper chalcogenides. *Chemical Problems*. 2024;3: 243–280. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2024-3-243-280>
15. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Tagiev D. B., Yusibov Yu. A. Some issues of complex studies of phase equilibria and thermodynamic properties in ternary chalcogenide systems involving emf measurements (Review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
16. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А. *Электрхимические методы исследования в термодинамике металлургических систем*. М.: Академкнига; 2003. 334 с.
17. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А. *Электрхимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку: 2011. 306 с.
18. Ipser H., Mikula A., Katayama I. Overview: The emf method as a source of experimental thermodynamic data. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2010;34(3): 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.05.001>
19. Воронин М. В., Осадчий Е. Г. Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами. *Электрохимия*. 2011;47(4): 446–452. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15639299>
20. Леванов А. В., Исаякина О. Я., Лунин В. В. Определение потенциала хлорсеребряного электрода при различных температурах. *Журнал физической химии*. 2019;93(4): 607–610. <https://doi.org/10.1134/S0044453719040186>
21. Vassiliev V., Gong W. Electrochemical cells with the liquid electrolyte in the study of semiconductor, metallic and oxide systems. *Electrochemical Cells – New Advances in Fundamental Researches and Applications*. InTech. 2012. pp. 71–102. <https://doi.org/10.5772/39007>
22. Mammadov F. M., Imamaliyeva S. Z., Akhmedov E. J., Tagiyev D. B., Babanly M. B. Thermodynamic properties of iron-gallium sulfides. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2024;68(14): 3522–3529. <https://doi.org/10.1134/S0036024424703126>
23. Mammadov F. M., Babanly D. M., ... Babanly M. B. Solid-phase relations in the FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se system and thermodynamic investigation of the FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> compound and (FeSe)<sub>1-x</sub>(Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>x</sub> solid solutions. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*. 2025;19: 100207. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2025.100207>
24. Kristavchuk A. V., Zabolotskaya A. V., Voronin M. V., Chareev D. A., Osadchii E. G. Temperature dependence of tellurium fugacity for the kotulskite (PdTe)–merenskyite (PdTe<sub>2</sub>) equilibrium determined by the method of a solid-state galvanic cell. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2021;48: 16. <https://doi.org/10.1007/s00269-021-01141-x>
25. Осадчий Е. Г., Воронин М. В. Определение термодинамических свойств RuTe<sub>2</sub> методом ЭДС в твердотельной электрохимической ячейке. *Неорганические материалы*. 2024;60(3): 295–301. <https://doi.org/10.31857/S0002337X24030046>
26. Moroz M. V., Tesfaye F., Demchenko P., Prokhorenko M., Prokhorenko, S., Reshetnyak O. Non-activation synthesis and thermodynamic properties of ternary compounds of the Ag–Te–Br system. *Thermochemica Acta*. 2021;698: 178862. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178862>
27. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., ... Gladyshevskii R. Synthesis, thermodynamic properties, and structural characteristics of multicomponent compounds in the Ag–Ni–Sn–S system. *JOM*. 2023;75: 2016–2025. <https://doi.org/10.1007/s11837-023-05784-9>
28. Алвердиев И. Дж., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Юсиров Ю. А., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование селенидов серебра–олова методом ЭДС с твердым электролитом Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub>. *Электрохимия*. 2019;55: 629–636. <https://doi.org/10.1134/s0424857019050025>
29. Имамалиева С. З., Мехдиева И. Ф., Гасимов В. А., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Твердофазные равновесия и термодинамические свойства фаз в системе Tm–Te. *Журнал физической химии*. 2021;95(4): 736–742. <https://doi.org/10.31857/s0044453721050149>

30. Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Зломанов В. П., Бабанлы М. Б., Тагиев Д. Б. Термодинамические свойства теллуридов тербия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(4): 453–459. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3116>
31. Mammadov F. M., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Zeynalova G. S., Ahmadov E. I., Babanly M. B. Solid-phase equilibria in the FeS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–S system, thermodynamic properties of the FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> compound and (FeS)<sub>1-x</sub>(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> solid solutions. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2026;213: 107585. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2025.107585>
32. Imamaliyeva S. Z., Musayeva S. S., Babanly D. M., Jafarov Y. I., Taghiyev D. B., Babanly M. B. Determination of the thermodynamic functions of bismuth chalcogenides by emf method with morpholinium formate as electrolyte. *Thermochimica Acta*. 2019;679: 178319. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>
33. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Thermodynamic study of antimony chalcogenides by emf method with an ionic liquid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;133: 1115–1120. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6812-4>
34. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., M. B. Babanly. Experimental study of the phase relations and thermodynamic properties of Bi–Se system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022;147: 6403–6414. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0>
35. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Refinement of the phase diagram of the Bi–Te system and the thermodynamic properties of lower bismuth Tellurides. *JOM*. 2021;73(5): 1511–1521. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04621-1>
36. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Jafarli F. Y., Amirasanov I. R., Shevelkov A. V. Babanly M. B. The phase equilibria in the Bi–S–I ternary system and thermodynamic properties of the BiSI and Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>I<sub>3</sub> ternary compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;610: 522–528. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.015>
37. Babanly M. B., Tedenac J.-C., Aliev Z. S., Balitsky D. V. Phase equilibria and thermodynamic properties of the system Bi–Te–I. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;481(1–2): 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.139>
38. Aliyev Z. S., Musaeva S. S., Babanly D. M., Shevelkov A. V., Babanly M. B. Phase diagram of the Sb–Se–I system and thermodynamic properties of SbSeI. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;505(2): 450–455. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.103>
39. Aliyev Z. S., Babanly M. B., Shevelkov A. V., Babanly D. M., Tedenac J.-C. Phase diagram of the Sb–Te–I system and thermodynamic properties of SbTeI. *International Journal of Materials Research*. 2012;103(3): 290–295. <https://doi.org/10.3139/146.110646>
40. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Babanly M. B. The phase relations in the Sb–S–I system and thermodynamic properties of SbSI. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2017;38(12): 887–896. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0601-4>
41. Aliev Z. S., Ahmadov E. C., Babanly D. M., Amirasanov I. R., Babanly M. B. The Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–BiI<sub>3</sub> system: synthesis and characterization of the BiTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>I solid solutions. *Calphad*. 2019;66: 101650. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101650>
42. Ахмедов Э. Дж., Алиев З. С., Бабанлы Д. М., Имамалиева С. З., Гасымов В. А., Бабанлы М. Б. Квазитройная система Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–BiI<sub>3</sub>. *Журнал неорганической химии*. 2021;66(4): 498–509. <https://doi.org/10.31857/s0044457x21040024>
43. Ahmadov E. J., Orujlu E. N., Babanly D. M., ... Babanly M. B. Phase equilibria of the Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+2BiI<sub>3</sub>↔Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+2SbI<sub>3</sub> reciprocal system: synthesis and characterization of the cation-substituted Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>TeI solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;929: 167388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167388>
44. Ahmadov E. J. Physico-chemical interaction in the BiSI–BiTeI system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2020;1: 36–40. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2020-1-36-40>
45. Ahmadov E. J., Babanly D. M., Aliyev Z. S., Zlomanov V. P. Phase equilibria in the system SbTeI–BiTeI. *New Materials, Compounds and Applications*. 2019;3(2): 87–93. Режим доступа: <https://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V3N2/Ahmadov%20et%20al.pdf>
46. Qurbanov A., Ahmadov E., Alverdiyev I., Jafarov Y. Physico-chemical interaction in the BiSI–BiSeI system. *Baku State University Journal of Chemistry and Material Sciences*. 2024;1(4): 6–12. <https://doi.org/10.30546/209501.201.2024.1.04.061>
47. Qurbanov A. A., Ahmadov E. J., Aghazade A. I., Aghayeva A. R., Gasymov V. A., Alverdiyev I. J. Phase equilibria in the Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>I<sub>3</sub>–“Bi<sub>19</sub>Se<sub>27</sub>I<sub>3</sub>” system and characterization of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2026;2: 145–152. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2026-2-145-152>
48. Emsley J. *The elements*. Oxford: Clarendon, Oxford University Publ.; 1998. 292 p.
49. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L. *Binary alloy phase diagrams*. 2nd ed. Ohio: ASM International, Materials Park Publ.; 1990. 3589 p.
50. Brigouleix C., Anouti M., Jacquemin J., Caillon-Caravanier M., Galiano H., Lemordant D. Physicochemical characterization of morpholinium cation based protic ionic liquids used as electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010;114(5): 1757–1766. <https://doi.org/10.1021/jp906917v>
51. База данных термических констант веществ. Цифровая версия. Иориш В. С., Юнгман В. С. (ред.). 2006. Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
52. Guan P. W., Shang S. L., Lindwall G., Anderson T., Liu Z. K. First-principles calculations and thermodynamic modeling of the S–Se system and implications for chalcogenide alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;694: 510–521. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.037>
53. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spencer P. J. *Materials thermochemistry*. Oxford: New York: Pergamon Publ.; 1993. 363 p.
54. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. Third edition. New York: Wiley Publ.; 2008. 1936 p.

**Информация об авторах**

*Аббас Афтандил Гурбанов*, аспирант, Гянджинский государственный университет (Гянджа, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0009-3295-6684>

[qurbanov777abbas@gmail.com](mailto:qurbanov777abbas@gmail.com)

*Эльвин Джаванишир Ахмедов*, к. х. н., вед. н. с., Институт химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-7616-9553>

[elvin.j.ahmadov@gmail.com](mailto:elvin.j.ahmadov@gmail.com)

*Гунтекин Миралам Шукурова*, к. х. н., Бакинский государственный университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0005-5916-7467>

[gunteksh@hotmail.com](mailto:gunteksh@hotmail.com)

*Исфандияр Джавид Алвердиев*, д. х. н., доцент, декан факультета химии и биологии, Гянджинский государственный университет (Гянджа, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-0446-8850>

[ialverdiyev73@gmail.com](mailto:ialverdiyev73@gmail.com)

*Ясин Иса Джафаров*, д. х. н., профессор, Бакинский государственный университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-3968-8725>

[yasin\\_cafarov@mail.ru](mailto:yasin_cafarov@mail.ru)

*Поступила в редакцию 18.09.2025; одобрена после рецензирования 13.10.2025; принята к публикации 15.10.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.*