

## KİMYA

УДК [541.123.3+536]:546.683'22

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ  $Tl_2S-As_2S_3-S$   
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙМ.Б.БАБАНЛЫ, Т.М.ИЛЬЯСЛЫ, Г.В.МУРАДОВА, Д.М.БАБАНЛЫ  
*Бакинский Государственный Университет*  
*Babanly\_mb@rambler.ru*

Методами ДТА и РФА, а также измерением электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных относительно таллиевого электрода цепей в интервале температур 300-390 К исследована система  $Tl-As-S$  в области составов  $Tl_2S-As_2S_3-S$ . Построено изотермическое сечение фазовой диаграммы при 300 К. Из девяти ранее указанных тройных соединений подтверждены только четыре ( $Tl_3AsS_4$ ,  $TlAs_3S_5$ ,  $TlAsS_2$  и  $Tl_3AsS_3$ ), установлено расположение фазовых областей с их участием. Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные молярные термодинамические функции ( $\Delta\bar{G}$ ,  $\Delta\bar{H}$ ,  $\Delta\bar{S}$ ) таллия в сплавах, стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии указанных тройных соединений.

**Ключевые слова:** сульфид мышьяка, сульфид таллия, фазовая диаграмма, термодинамические свойства.

Система  $Tl-As-S$  давно привлекает повышенное внимание исследователей. Это связано с тем, что, во-первых, ряд сульфидов таллия с мышьяком встречаются в природе в виде минералов:  $Tl_3AsS_4$  (фангит),  $TlAsS_2$  (лорандит),  $Tl_3AsS_3$  (эллисит),  $TlAs_3S_5$  или  $Tl_{5,5}As_{15}S_{25,7}$  (имгофит). Во-вторых, тройные соединения и стеклообразные сплавы этой системы являются ценными функциональными материалами, обладающими полупроводниковыми, фотоэлектрическими, акустооптическими и др. практически важными свойствами [1-5].

Результаты многочисленных работ по изучению фазовых равновесий и стеклообразования в системе  $Tl-As-S$ , кристаллической структуры и различных свойств ее промежуточных фаз обобщены в [1-3,6]. Более подробно изучен квазибинарный разрез  $Tl_2S-As_2S_3$ . В обзорной статье

[6] на основании данных работ [7-9] построена его фазовая диаграмма, характеризующая наличием тройных соединений  $Tl_3AsS_3$ ,  $TlAsS_2$  и  $TlAs_3S_5$ . Первые два соединения плавятся конгруэнтно, соответственно, при 598 и 553 К, а третье – инконгруэнтно по перитектической реакции при 497К.

В работе [10] представлена Т-х-у диаграмма системы Tl-As-S, отражающая образование 11 тройных соединений. По данным [10,11] в области составов  $Tl_2S$ - $As_2S_3$ -S кроме вышеуказанных существуют также соединения составов  $Tl_3As_5S_{10}$ ,  $Tl_9As_5S_{15}$ ,  $Tl_9As_3S_{13}$ ,  $Tl_3AsS_6$  и  $Tl_8As_2S_9$ . Однако эти соединения в работах других авторов не упоминаются [2,6,7 12].

Анализ литературных данных показал, что термодинамические свойства тройных фаз системы Tl-As-S не изучены. Учитывая это, мы предприняли комплексное исследование твердофазных равновесий в системе Tl-As-S и термодинамических свойств промежуточных фаз. В данной работе представлены результаты по подсистеме  $Tl_2S$ - $As_2S_3$ -S.

### Экспериментальная часть

Сплавы системы  $Tl_2S$ - $As_2S_3$ -S готовили сплавлением исходных простых веществ высокой степени чистоты в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$ Па) и запаянных кварцевых ампулах при 750-800К. Учитывая склонность сплавов к стеклообразованию [2-4], литые образцы подвергались длительному термическому отжигу сначала при 500К (1000ч.), а затем при 380К (500ч.)

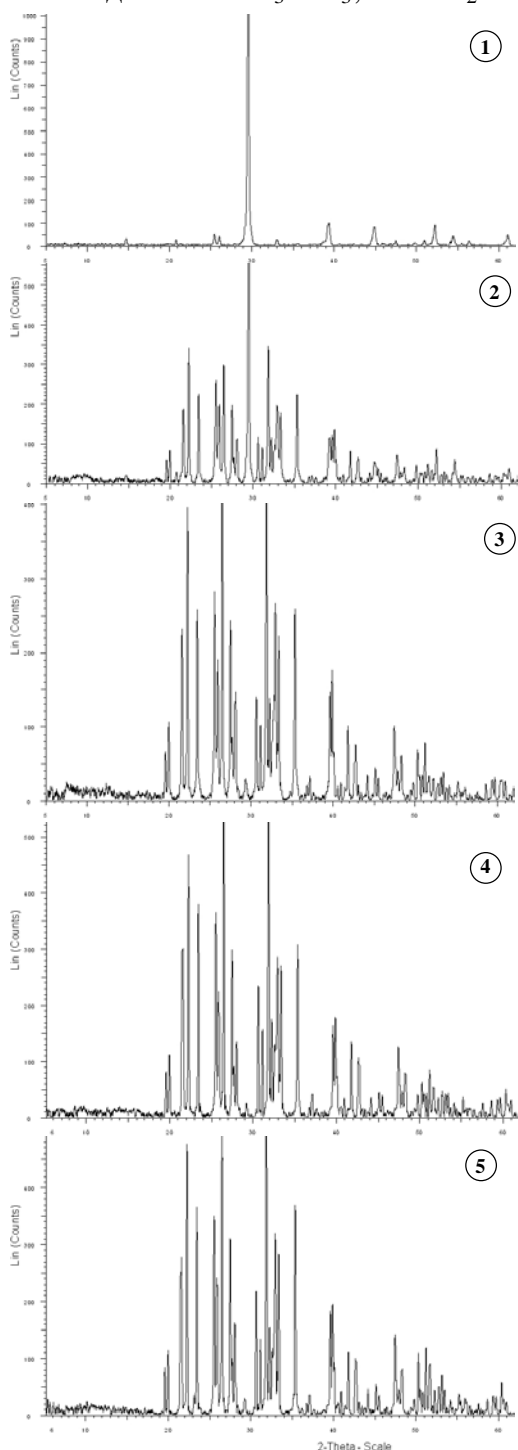
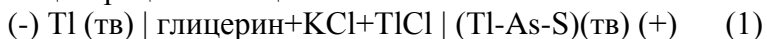


Рис.1. Порошковые рентгенограммы некоторых сплавов систем  $Tl_2S$ - $Tl_3AsS_4$  и  $Tl_3AsS_4$ -S: 1- $Tl_2S$ ; 2- $[Tl_8As_2S_9]$ ; 3- $Tl_3AsS_4$ ; 4- $[Tl_9As_3S_{13}]$ ; 5- $[Tl_3AsS_6]$ .

Кристалличность сплавов и их фазовые составы контролировали методами ДТА (пирометр НТР-72, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (рентгендифрактометр «Advance-8» фирмы Bruker,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение)

Для термодинамического исследования системы  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{S}$  нами были составлены концентрационные цепи типа



В цепях типа (1) левым электродом служил металлический таллий, а правыми электродами – равновесные сплавы исследуемой системы.

В качестве электролита использовали насыщенный глицериновый раствор  $\text{KCl}$  с добавлением 0,1 масс.%  $\text{TlCl}$ . Методики приготовления электролита и электродов, а также сборки электрохимической ячейки были такими же как и в [13,14]. После сборки электрохимическую ячейку помещали в вертикальную трубчатую печь. Значения ЭДС цепей типа (1) измеряли в интервале температур 300-390 К компенсационным методом с использованием цифрового вольтметра марки В7-34А. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой и ртутным термометром с делением 0,2°.

Первые равновесные значения ЭДС измерялись через ~30 ч, а последующие – через каждые 4-5 ч. после установления постоянной температуры.

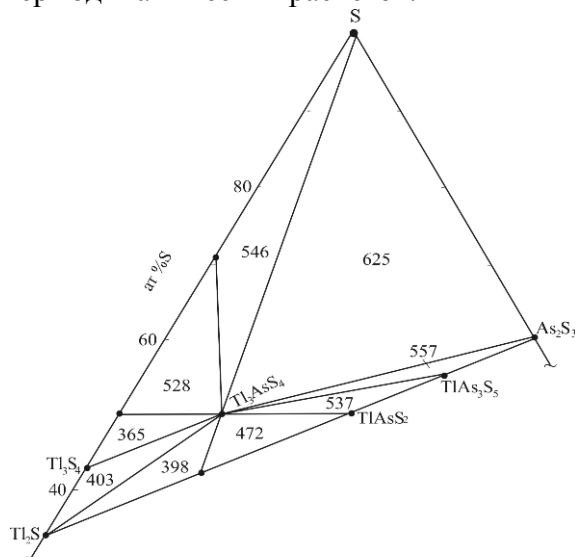
### Результаты и их обсуждение

РФА отожженных сплавов показал, что в системе существуют четыре тройных соединения:  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$ ,  $\text{TlAs}_3\text{S}_5$ ,  $\text{TlAsS}_2$  и  $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$ . Другие тройные соединения, указанные в [10,11] нами не подтверждены. Порошковые рентгенограммы некоторых сплавов по разрезам  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Tl}_3\text{AsS}_4$ ,  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4-\text{S}$  (рис.1) наглядно демонстрируют это. Как видно на разрезе  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Tl}_3\text{AsS}_4$  рентгенограмма сплава  $\text{Tl}_8\text{As}_2\text{S}_9$  состоит из совокупности дифракционных линий  $\text{Tl}_2\text{S}$  и  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$ . Дифрактограммы сплавов с составами  $\text{Tl}_9\text{As}_3\text{S}_{13}$  и  $\text{Tl}_3\text{AsS}_6$  совершенно идентичны с  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$  (эти сплавы содержали избыток элементарной серы, который при охлаждении конденсировался в верхней части ампулы и при снятии рентгенограммы не был добавлен к основной фазе).

Отсутствие соединения  $\text{Tl}_9\text{As}_5\text{S}_{15}$  также доказано методом РФА. В результате отжига стеклообразный сплав указанного состава кристаллизуется с образованием двухфазной смеси  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Результаты измерений ЭДС концентрационных цепей типа (1) находились в полном соответствии с данными РФА и совместно с ними позволили построить диаграмму твердофазных равновесий системы  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{S}$  (рис.2). На этой диаграмме нашли отражение подтвержденные нами тройные соединения и показано расположение фазовых областей в системе. Как видно из рис.2, доминирующую роль при формировании трехфазных областей играет соединение  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$ , образующее конноды

со всеми другими сульфидными фазами системы и элементарной серой. ЭДС имеют постоянные значения в пределах каждой из трехфазных областей и скачкообразно меняются при переходе из одной трехфазной области в другую. При этом соблюдается известное [13] термодинамическое условие невозможности уменьшения ЭДС в направлении  $Tl \rightarrow As_xS_{1-x}$ . Это, а также линейный характер температурной зависимости ЭДС позволили использовать данные измерений ЭДС цепей типа (1) для термодинамических расчетов.



**Рис.2.** Диаграмма твердофазных равновесий системы  $Tl_2S-As_2S_3-S$ . В некоторых трехфазных областях приведены значения ЭДС цепей типа (1) при 298К.

Следует также отметить, что в трехфазных областях  $Tl_2S-Tl_4S_3-Tl_3AsS_4$ ,  $Tl_4S_3-TlS-Tl_3AsS_4$ ,  $TlS-Tl_2S_5-Tl_3AsS_4$  и  $Tl_2S_5-Tl_3AsS_4-S$  численные значения ЭДС совпадают с данными [15] для соединений  $Tl_2S$ ,  $Tl_4S_3$ ,  $TlS$  и  $Tl_2S_5$ , что, с одной стороны, подтверждает правильность разграничения указанных фазовых областей, а с другой – указывает на отсутствие в системе  $Tl-As-S$  заметных твердых растворов на основе сульфидов таллия.

Для расчета термодинамических функций тройных соединений представляют интерес данные ЭДС в трехфазных областях  $Tl_3AsS_4+As_2S_3+S$ ,  $TlAs_3S_5+Tl_3AsS_4+As_2S_3$ ,  $TlAsS_2+Tl_3AsS_4+TlAs_3S_5$  и  $Tl_3AsS_3+Tl_3AsS_4+TlAsS_2$ .

Анализ характера температурных зависимостей ЭДС сплавов в этих гетерогенных областях показал, что они практически линейны. Это дает основание вычислить парциальные энтропию и энтальпию из значения температурного коэффициента ЭДС [13]. Результаты измерений ЭДС обработали в приближении линейной температурной зависимости методом наименьших квадратов [16] и представлены согласно рекомендации [17] в виде линейных уравнений типа

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

где  $n$  – 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 Стюдента. При доверительном уровне 95% и числе экспериментальных точек  $n \geq 20$  критерий Стюдента  $t \leq 2$  [16].

Полученные уравнения типа (2) представлены в табл.1. Из этих уравнений по известным [13, 14] термодинамическим соотношениям вычислены парциальные молярные функции таллия в указанных трехфазных областях (табл.2).

Таблица 1

**Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) в некоторых фазовых областях системы Tl-As-S**

Фазовая область	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm 2S_E(T)$
$\text{Tl}_3\text{AsS}_4 + \text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$	$721,7 - 0,3230T \pm 2 \left[ \frac{0,88}{32} + 4,9 \cdot 10^{-5} (T - 341,1)^2 \right]^{1/2}$
$\text{TlAs}_3\text{S}_5 + \text{Tl}_3\text{AsS}_4 + \text{As}_2\text{S}_3$	$495,9 + 0,2049T \pm 2 \left[ \frac{0,73}{32} + 4,1 \cdot 10^{-5} (T - 341,1)^2 \right]^{1/2}$
$\text{TlAsS}_2 + \text{Tl}_3\text{AsS}_4 + \text{TlAs}_3\text{S}_5$	$469,0 + 0,2292T \pm 2 \left[ \frac{0,81}{32} + 4,6 \cdot 10^{-5} (T - 341,1)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Tl}_3\text{AsS}_3 + \text{Tl}_3\text{AsS}_4 + \text{TlAsS}_2$	$424,2 + 0,1612T \pm 2 \left[ \frac{0,72}{32} + 4,1 \cdot 10^{-5} (T - 341,1)^2 \right]^{1/2}$

Согласно [13] и рис.2, эти парциальные молярные величины отвечают следующим реакциям потенциалообразования (все вещества кристаллические)

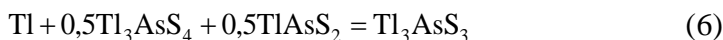
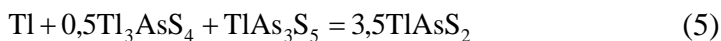
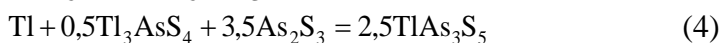
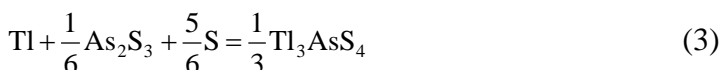


Таблица 2

**Парциальные молярные функции таллия в сплавах Tl-As-S при 298К**

Фазовая область	$-\overline{\Delta G}_{\text{Tl}}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{Tl}}$	$\overline{\Delta S}_{\text{Tl}}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
	кДж/моль		
$\text{Tl}_3\text{AsS}_4 + \text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$	60,346±0,064	69,64±0,46	-31,16±1,36
$\text{TlAs}_3\text{S}_5 + \text{Tl}_3\text{AsS}_4 + \text{As}_2\text{S}_3$	53,744±0,062	47,85±0,42	19,78±1,24
$\text{TlAsS}_2 + \text{Tl}_3\text{AsS}_4 + \text{TlAs}_3\text{S}_5$	51,850±0,066	45,26±0,45	22,12±1,32
$\text{Tl}_3\text{AsS}_3 + \text{Tl}_3\text{AsS}_4 + \text{TlAsS}_2$	45,564±0,062	40,93±0,42	15,56±1,24

В соответствии с уравнениями реакций (3)-(6) стандартные термодинамические функции образования тройных соединений вычислены по соотношениям (7)-(10):

$$\Delta Z_{\text{Tl}_3\text{AsS}_4}^0 = 3\overline{\Delta Z}_{\text{Tl}} + 0,5\Delta Z_{\text{As}_2\text{S}_3}^0 \quad (7)$$

$$\Delta Z_{\text{TlAs}_3\text{S}_5}^0 = 0,4\overline{\Delta Z}_{\text{Tl}} + 0,2\Delta Z_{\text{Tl}_3\text{AsS}_4}^0 + 1,4\Delta Z_{\text{As}_2\text{S}_3}^0 \quad (8)$$

$$\Delta Z_{\text{TlAsS}_2}^0 = \frac{2}{7}\overline{\Delta Z}_{\text{Tl}} + \frac{1}{7}\Delta Z_{\text{Tl}_3\text{AsS}_4}^0 + \frac{2}{7}\Delta Z_{\text{TlAsS}_2}^0 \quad (9)$$

$$\Delta Z_{\text{Tl}_3\text{AsS}_3}^0 = \overline{\Delta Z}_{\text{Tl}} + 0,5\Delta Z_{\text{Tl}_3\text{AsS}_4}^0 + 0,5\Delta Z_{\text{TlAsS}_2}^0, \quad (10)$$

а их стандартные энтропии по соотношениям (11)-(14):

$$S_{\text{Tl}_3\text{AsS}_4}^0 = 3(\overline{\Delta S}_{\text{Tl}} + S_{\text{Tl}}^0) + 0,5S_{\text{As}_2\text{S}_3}^0 + 2,5S_{\text{S}}^0 \quad (11)$$

$$S_{\text{TlAs}_3\text{S}_5}^0 = 0,4(\overline{\Delta S}_{\text{Tl}} + S_{\text{Tl}}^0) + 0,2S_{\text{Tl}_3\text{AsS}_4}^0 + 1,4S_{\text{As}_2\text{S}_3}^0 \quad (12)$$

$$S_{\text{TlAsS}_2}^0 = 0,286(\overline{\Delta S}_{\text{Tl}} + S_{\text{Tl}}^0) + 0,143S_{\text{Tl}_3\text{AsS}_4}^0 + 0,286S_{\text{As}_2\text{S}_3}^0 \quad (13)$$

$$S_{\text{Tl}_3\text{AsS}_3}^0 = \overline{\Delta S}_{\text{Tl}} + S_{\text{Tl}}^0 + 0,5S_{\text{Tl}_3\text{AsS}_4}^0 + 0,5S_{\text{TlAsS}_2}^0 \quad (14)$$

При проведении расчетов по соотношениям (7)-(14) использовали соответствующие термодинамические данные для  $\text{As}_2\text{S}_3$  (табл.3) и элементарных таллия и серы [19].

Результаты расчетов представлены в табл.3. Погрешности вычислены методом накопления ошибок.

Таблица 3

**Стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии некоторых тройных фаз системы Tl-As-S**

Соединение	$-\Delta_f G^0(298\text{K})$	$-\Delta_f H^0(298\text{K})$	$S^0(298\text{K})$ ,
	кДж/моль		$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$
$\text{As}_2\text{S}_3$	92,13±0,37 [18]	92,8±3,5 [1,18]	163,6±5,0 [19]
$\text{Tl}_3\text{AsS}_4$	227,1±0,4	255,3±3,1	260±8
$\text{TlAs}_3\text{S}_5$	195,9±0,6	200,1±5,7	314±10
$\text{TlAsS}_2$	103,2±0,3	106,9±2,2	152±5
$\text{Tl}_3\text{AsS}_3$	210,7±0,4	221,9±3,1	286±11

Использованные при расчетах термодинамические данные  $\text{As}_2\text{S}_3$  можно считать вполне достоверными, так как значение стандартной теплоты образования, полученные методом ЭДС [18], хорошо согласуются с результатами нескольких калориметрических исследований [1,18], а стандартная энтропия, вычисленная на основании  $-\Delta_f G^0(298\text{K})$  и  $-\Delta_f H^0(298\text{K})$  практически совпадает с общепринятой [19].

Авторы приносят свою благодарность сотрудникам Института Физики НАН Азербайджана за помощь при проведении рентгенофазового анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. Новосибирск: Сиб.Унив., 2004, 367 с.
2. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.: Наука, 1984, 173 с.
3. Блинов Л.Н. Химия и физика халькогенидных, галогенхалькогенидных и фуллеренхалькогенидных стеклообразных материалов. СПб.: СПбГПУ, 2003, 209 с.
4. Popesky M.A. Non-crystalline Chalcogenides. Kluwer Acad.Publ., Niderland: 2008, 388 p.
5. Petkov K., Todorov R., Kincl M., Tichy L. Effect of thallium on the optical properties and structure in thin As-S-Tl films // J. Optoelectronics and Advanced Materials, 2005, v.7, №56 p.2587-2594.
6. Perrot P. Arsenic –Sulfur-Thallium. / Ternary Alloys, VGH, Weinheim: 1994, p.404-427.
7. Roland G.W., Feichtner J.D., McHugh J.P. Studies of phase equilibria in the systems Tl-As-S and Tl-As-Se / U.S.Natl.Tech.Inform.Serv., Report №AD77541-3GA, 1973, 108 p.
8. Кириленко В.В., Никитина В.К., Дембовский С.А. Стеклообразование и особенности химического взаимодействия в халькогенидных системах  $As_2X_3-Tl_2X$  // Неорган.материалы, 1975, т.11, №11, с.1929-1935
9. Dickson F.W., Radtke A.S., Peterson J.A. Ellisite  $Tl_3AsS_3$ , A new mineral from Carlin Gold Deposit, Nevada and Associated Sulfide and Sulfosalt Minerals // Amer. Mineralogist., 1979, v.64, p.701-707.
10. Воробьев Ю.И., Великова Н.Г., Кириленко В.В., Щелоков Р.Н. Система Tl-As-S // Неорган.материалы, 1987, т.23, №7, с.1110-1116.
11. Воробьев Ю.И., Великова Н.Г., Кириленко В.В., Щелоков Р.Н. Диаграммы состояния разрезов  $As_2S_3-Tl_3AsS_4$ ,  $Tl_3AsS_4-S$  и  $Tl_3AsS_4-Tl_2S$  тройной системы Tl-As-S // Неорган.материалы, 1987, т.23, №7, с.1117-1123
12. Ворошилов Ю.В., Евтегеева Т.Л., Некрасов И.Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. М.: Наука, 1989, 224 с.
13. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Абишов В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: БГУ, 1992, 317 с.
14. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИЦК, Академкнига, 2003, 334 с.
15. Васильев В.П., Никольская А.В., Чернышев В.В., Герасимов Я.И. Термодинамические свойства сульфидов таллия. // Изв. АН СССР, Неорган.материалы, 1973, т.9, №6, с. 900-903.
16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, 541 с.
17. Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А. Рекомендация относительно компактной формы представления экспериментальных данных при публикации результатов термодинамических и термодинамических исследований.// Ж. физ. химии, 1972, т.46, №11, с.2974-2979.
18. Бабанлы М.Б., Мурадова Г.В., Ильяслы Т.М., Бабанлы Д.М. Термодинамические свойства сульфидов мышьяка, полученные с использованием метода ЭДС // Неорган.материалы, 2011, т.47, №3, с.276-279.
19. База данных термических констант веществ., Электронная версия под. ред. В.С. Юнгмана, 2006 г., <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>

# TL<sub>2</sub>S-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-S SİSTEMİNDƏ BƏRKFAZA TARAZLIQLARI VƏ ÜÇLÜ BİRLƏŞMƏLƏRİN TERMODİNAMİK XASƏLƏRİ

M.B.BABANLI, T.M.İLYASLI, G.V.MURADOVA, D.M.BABANLI

## XÜLASƏ

DTA və RFA üsulları ilə, həmçinin 300-390K temperatur intervalında tallium elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərinin EQ-nin ölçülməsilə Tl-As-S sistemi TL<sub>2</sub>S-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-S qatılıq sahəsində tədqiq edilmişdir. Faza diaqramının 300K-də izotermik kəsiyi qurulmuşdur. Sistemdə əvvəllər göstərilən 9 üçlü birləşmədən yalnız dördü təsdiq edilmişdir (Tl<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>, TlAs<sub>3</sub>S<sub>5</sub>, TlAsS<sub>2</sub> və Tl<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>). EQ ölçülmələrindən talliumun xəlitələrdə parsial molyar funksiyaları ( $\Delta\bar{G}$ ,  $\Delta\bar{H}$ ,  $\Delta\bar{S}$ ), üçlü birləşmələrin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır.

**Açar sözlər:** tallium sulfidləri, arsen sulfidləri, faza diaqramı, termodinamiki xassə.

## SOLID-PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM TL<sub>2</sub>S-AS<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-S AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF TERNARY COMPOUNDS

M.B.BABANLY, T.M.ILYASLY, G.V.MURADOVA, D.M.BABANLY

## SUMMARY

By DTA and XRD methods, as well as measurements of EMF, concerning thallium electrode in 300-390K temperature interval, the Tl-As-S system has been investigated in TL<sub>2</sub>S-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-S concentration area. The isothermal sections at 300K were constructed. Among 9 of the studied compounds only four (Tl<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>, TlAs<sub>3</sub>S<sub>5</sub>, TlAsS<sub>2</sub> and Tl<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>) are confirmed. From the results of EMF measurements, the partial thermodynamic functions ( $\Delta\bar{G}$ ,  $\Delta\bar{H}$ ,  $\Delta\bar{S}$ ) of thallium in alloys are calculated. Based on solid-phase equilibria diagram, the potential formation reactions are established and standard thermodynamic functions of formation, as well as standard entropy of the pointed ternary compounds are calculated.

**Key words:** sulphide of thallium; sulphide of arsenic, phase diagram, thermodynamic properties.

*Поступила в редакцию: 15.09.2011 г.*

*Подписано к печати: 09.01.2012 г.*