

REPRESENTATION $T-V-x$ DU SYSTEME $As_2S_6 - As$

J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE II FACULTÉ DE PHARMACIE —
UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD RUE J. B. CLÉMENT
92290 CHÂTENAY-MALABRY, FRANCE

(Reçu le 6 janvier, 1986)

The binary system $As_2S_2 - As$ is described for constant value of massic volume V/m . The results are compared with those obtained by other authors. Furthermore, a $T - V - x$ description of this system is undertaken by means of differential thermal analysis and electron microprobe analysis results. The compositions of the vapour phases at monotectic and eutectic equilibria are given and the relationship between monotectic and eutectic invariants is shown.

Le système binaire $As - S$ a été étudié pour la première fois en 1909 par Jonker [1]. Un diagramme a été établi sous la pression atmosphérique ; la température de sublimation de l'arsenic y est située à 616° . Deux composés à fusion congruente sont mis en évidence : As_2S_2 et As_2S_3 ; deux invariants eutectiques sont observés vers 310° , entre As et As_2S_2 et entre As_2S_2 et As_2S_3 . Un invariant situé à 534° est le témoin d'un équilibre arsenic solid - liquide - vapeur ; enfin un azéotrope est signalé à 708° . On note que, dans ce diagramme, la phase vapeur joue un rôle important.

Plus récemment, en 1960, Clark [2] a étudié le système $As - S$ en tubes scellés sous vide et a décrit une courbe de liquidus entre As et As_2S_2 . Le système a également été étudié par Yund en 1962 [3], par Kirkinskyi en 1967 [4], puis par Barton en 1969 [5]. Ce dernier, en étudiant, par analyse thermique différentielle, des échantillons placés en ampoules scellées sous vide, a établi un diagramme où apparaît, vers 800° , une zone de démixtion liquide-liquide. En revanche, bien que le point de fusion indiqué pour l'arsenic corresponde à son point triple, en aucun endroit sur le schéma ne figure de phase vapeur.

En 1974, Ceolin [6] a repris cette étude en montrant l'existence d'une phase vapeur dans les différents domaines décrits. Enfin, en 1980, un diagramme a été donné par Blachnik [7] qui montre la présence d'un composé défini As_4S_3 ; mais il n'y est pas fait mention d'une phase vapeur.

Les phases cristallisées et les domaines vitreux ont été abondamment décrits ces dernières années [8 à 13]. Par ailleurs, deux études sur la tension de vapeur de As_2S_3

ont été menées par Gospodinov [14] et par Faure [15], mais aucun travail n'a été fait qui permette d'introduire et de comprendre l'influence d'une phase vapeur dans le système As-S étudié par ATD, en ampoules scellées sous vide.

Nous avons exposé dans une récente série d'articles [16 à 19] les avantages que présentait l'étude des systèmes à tension de vapeur non négligeable dans l'espace $T-V-x$ et nous avons, en particulier, présenté le cas d'un équilibre monotectique dans le dernier de ces articles. Nous montrons ici que l'utilisation de ce mode de représentation permet non seulement de compléter le diagramme As_2S_2 -As où doit figurer une phase vapeur, mais aussi de mieux comprendre l'équilibre monotectique et les divergences existant entre les auteurs. Elle permet, de plus, de connaître les coordonnées ($x-V/m$) de la phase vapeur à l'équilibre. Précisons que nous avons volontairement négligé, hormis l'équilibre eutectique, les phénomènes se produisant à basse température, considérant que ceux-ci étaient liés à des transformations cristallographiques et à des transitions vitreuses qui ont, par ailleurs, donné lieu à de nombreuses études.

I. Etude par analyse thermique différentielle

1. Description du système As_2S_2 pour une valeur de V/m approximativement constante

Nous avons établi ce diagramme à partir des résultats d'analyse thermique différentielle obtenus avec des échantillons présentant des volumes massiques (V/m) compris entre 2,7 et 3,7 $\text{mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ (figure 1). Il est tout à fait comparable à

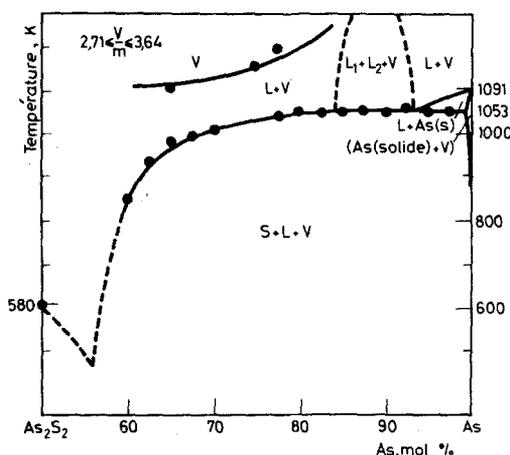


Fig. 1 Diagramme As_2S_2 -As construit pour $2,7 < V/m < 3,7 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$

ceux que présentent Barton [5] et R. Ceolin [6] à ceci près qu'il nous a semblé que la zone de démixtion était moins étendue que ne le signalent ces auteurs. Pour notre part, nous fixons ses limites vers 93 mol % As et vers 84 mol % As, à la température de la monotexie. La seconde de ces valeurs nous rapproche davantage du modèle proposé par Barton. Cependant, outre que l'évolution des endothermes, au moment du passage du liquidus à l'invariant, soit difficile à apprécier, nous allons voir, et c'est l'un des buts essentiels de cet article, que les limites de cette démixtion peuvent varier en fonction de la valeur du volume massique des échantillons étudiés. Or, cette valeur de V/m n'est probablement pas la même pour tous les auteurs, en supposant qu'elle soit constante au cours de chaque étude.

Nous situons la température de l'équilibre monotectique à 1053 K et nous observons, dans la région des hautes températures, la ligne de séparation des domaines (liquide + vapeur) et (vapeur). Dans la zone des basses températures, nous situons l'invariant eutectique à 453 K. Cette valeur est très basse en comparaison de la valeur trouvée par Barton, valeur qui est supérieure à 523 K, mais elle est en accord avec le diagramme donné par Blachnik. Un diagramme de Tammann nous permet de situer l'eutexie entre 55 et 57 mol % As, mais là encore il s'agit d'un point dont la position doit pouvoir varier sensiblement avec la valeur du volume massique.

2. Description du plan d'invariance monotectique dans l'espace ($T-x-V/m$)

Nous avons déjà envisagé, d'un point de vue théorique, le cas de l'invariance monotectique [19], et la méthode expérimentale utilisée a déjà été décrite [17]. Rappelons que les échantillons sont contenus dans des ampoules scellées sous vide secondaire et que le volume de l'ampoule est progressivement réduit après chaque passage sur un analyseur Netzsch 404.

Dans la région riche en As₂S₂, les courbes d'ATD ne montrent pas de modifications significatives de l'aspect, de la surface et de la température des pics de liquidus et d'invariance en fonction de V/m . Dans la région riche en arsenic, les thermogrammes sont plus intéressants. Nous citerons trois exemples correspondant aux compositions suivantes : 82,5, 90,0 et 92,5 mol % As.

a) Composition 92,5 mol % As.

L'accident étudié correspond à l'équilibre monotectique situé à 1053 K. L'aspect du pic ne change pratiquement pas avec V/m , mais il y a modification de sa surface S . Cette modification est mise en évidence par la courbe présentée sur la figure 2 où l'on observe un maximum aux environs de $V/m = 2,5 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. L'extrapolation de la droite pour $S = 0$ donne $V/m = 5,8 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$.

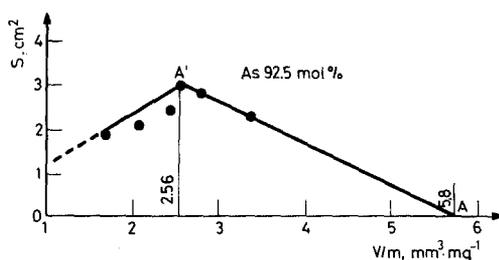


Fig. 2 Diagramme de Tamman $S = f(V/m)$ pour $x = 92,5$ mol % As

b) Composition 90 mol % As.

Cette composition a été étudiée à l'aide de deux échantillons de masses différentes permettant de couvrir un intervalle de V/m plus vaste. L'accident correspond, lui aussi, à l'équilibre monovariant. Si les variations de surface sont faibles, la figure 3 atteste qu'elles n'en sont pas moins significatives. On observe un maximum pour $V/m = 2,0 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, et on obtient $V/m = 5,15 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ pour $S = 0$.

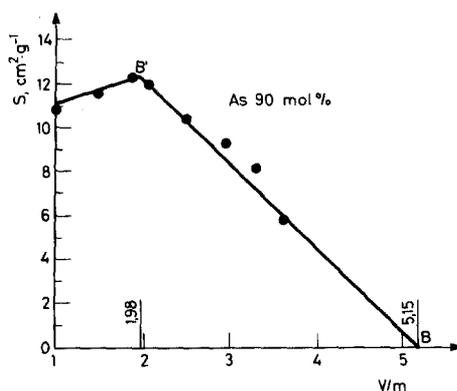


Fig. 3 Diagramme de Tamman $S = f(V/m)$ pour $x = 90,0$ mol % As

c) Composition 82,5 mol % As.

Cette composition a également été étudiée à l'aide de deux échantillons de masses différentes. Lorsqu'on atteint le domaine des fortes valeurs de V/m , on se trouve, dans le diagramme, très près du domaine vapeur ; une proportion importante de l'échantillon se trouve donc à l'état vapeur et les accidents sont difficilement détectés. La température du sommet des pics de liquidus peut cependant être appréciée. On distingue une élévation progressive de cette température jusqu'à un palier et on voit se préciser le pic d'invariance monotectique à partir de $V/m = 3,43 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. La courbe de la figure 4 rend compte de cette évolution.

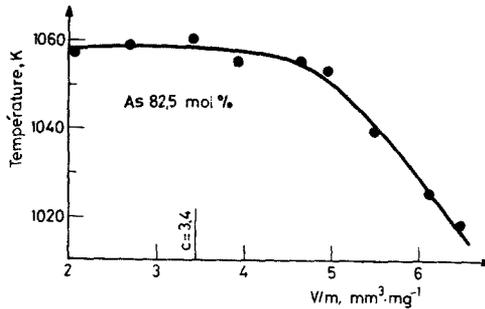


Fig. 4 Courbe $T(\text{liquidus}) = f(V/m)$ pour $x = 82,5 \text{ mol \% As}$

Dans le domaine des faibles valeurs de V/m , le pic observé est donc devenu un pic d'invariance ; l'augmentation de sa surface, quand V/m décroît, est régulière. C'est ce que montre la courbe $S = f(V/m)$ tracée sur la figure 5. Cette courbe ne permet pas de définir un maximum, mais l'extrapolation pour $S = 0$ nous donne la valeur $V/m = 3,4 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. Si l'on se réfère à la description des méthodes d'étude et à la représentation de l'invariant monotectique que nous avons présentées dans deux récents articles [17, 19] ces courbes peuvent facilement être interprétées.

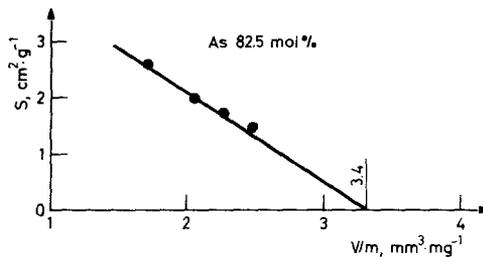


Fig. 5 Diagramme de Tammann $S = f(V/m)$ pour $x = 82,5 \text{ mol \% As}$

Quel que soit le modèle adopté pour décrire l'équilibre monotectique, triangulaire ou quadrilatéral, ces courbes s'interprètent de la même façon. Les segments d'iso-intensité des effets thermiques sont parallèles aux côtés du triangle ou du quadrilatère d'invariance (figures 6 et 7). Les diagrammes de Tammann $S = f(V/m)$ établis à composition constante font donc apparaître un maximum dont les coordonnées $(V/m, x)$ définissent un point de la droite L_1V . D'autre part, l'extrapolation pour $S = 0$ donne la position d'un point situé à une limite du plan d'invariance. La figure 8 montre, dans le cas d'une invariance triangulaire, que les points A, B, C obtenus à partir des courbes des figures 2 à 5 permettent de tracer le côté L_2V du triangle d'invariance, et que les points A' et B' obtenus sur les figures 2 et 3, indiquent la direction probable de la droite L_1V . L'intersection de ces deux

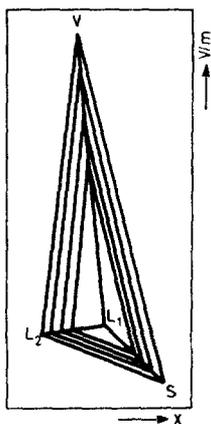


Fig. 6 Segments d'iso-intensité des effets thermiques dans le cas d'un invariant monotectique triangulaire

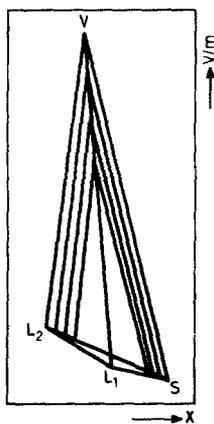


Fig. 7 Segments d'iso-intensité des effets thermiques dans le cas d'un invariant monotectique quadrilatéral

droites permet alors de connaître les coordonnées $(x, V/m)$ de la vapeur à l'équilibre monotectique (point V). D'après cette construction, la phase vapeur à l'équilibre monotectique est presque uniquement composée d'arsenic. On notera que la position du point C indiquée sur la courbe de la figure 4 est confirmée par la courbe de la figure 5.

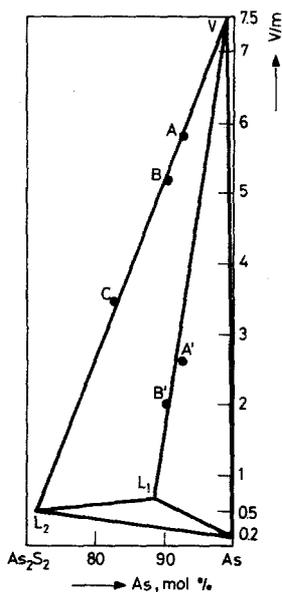


Fig. 8 Représentation du plan d'invariance monotectique

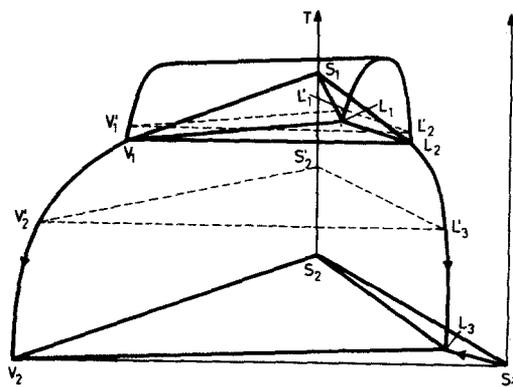


Fig. 9 Représentation de la zone de démixion (L_1, L_2, V) du plan d'invariance monotectique et du plan d'invariance eutectique

Remarques

L'interprétation des courbes d'ATD est délicate car les variations de surface et de température sont faibles dans le cas de ce système. Dans ces conditions, il serait nécessaire d'obtenir de l'analyse thermique une parfaite stabilité et une parfaite reproductibilité. Ceci n'a pas toujours été le cas, ce qui explique le nombre réduit de résultats significatifs que nous avons obtenus. Il est d'autre part évident que

l'exploration des domaines où V/m est grand nécessite de faibles masses d'échantillons puisque la géométrie de l'appareil ne nous autorise pas à dépasser un certain volume d'ampoule. Or, de faibles masses ne peuvent donner que de faibles accidents thermiques, ce qui entraîne un manque de précision dans la mesure des surfaces de pics.

Nous avons vu également [19] que, quel que soit le cas envisagé pour l'invariance monotectique, triangulaire ou quadrilatéral, l'aspect du diagramme dans l'espace ($T-x-V/m$) était le même pour les fortes valeurs de V/m . C'est donc arbitrairement, mais sans que cela ait d'influence sur l'interprétation de nos résultats, que nous avons choisi le cas d'une invariance triangulaire pour établir ce diagramme (figure 8).

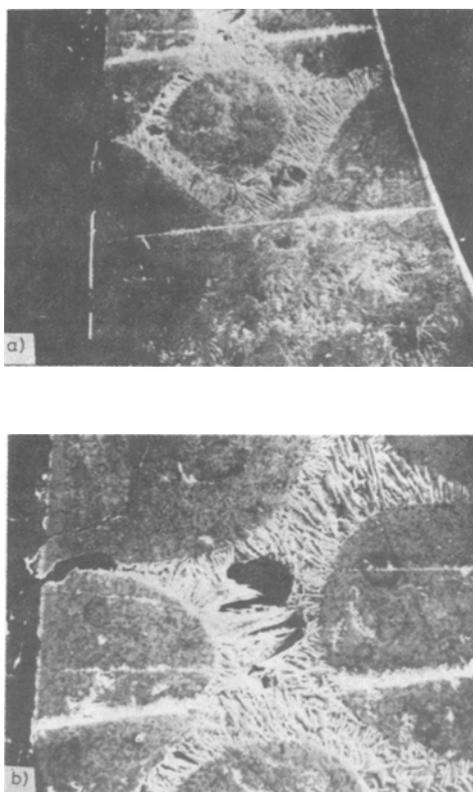


Fig. 10 Photographies en microscopie électronique à balayage d'un fragment de l'échantillon N° 2. Mise en évidence des deux domaines biphasés. a) Grossissement 100 ; b) Grossissement 200

II. Etude par spectrométrie de rayons X

Etant donnée le nombre restreint de résultats significatifs obtenus avec l'analyse thermique différentielle, nous avons complété l'étude de ce système en ayant recours à l'analyse par spectrométrie de rayons X (microsonde électronique). Par cette méthode nous avons cherché à connaître les compositions des différentes phases, liquide, vapeur et solide, présentes à l'invariance monotectique ainsi qu'à l'invariance eutectique.

La méthode utilisée est celle qui a été décrite dans une récente publication [18]. Les échantillons sont trempés à partir de la température désirée, puis la phase solide et les phases liquide et vapeur condensées sur les parois de l'ampoule sont séparées et analysées. Comme, au cours de la trempe, une grande précision ne peut être obtenue sur la température, et comme la température de trempe ne doit, en aucun cas, être inférieure à celle des invariants étudiés, sous peine de voir disparaître l'une des phases en équilibre, nous avons préféré nous placer délibérément au-dessus des températures d'invariance. Nous avons ainsi étudié 12 échantillons qui se situent, d'après leurs coordonnées ($x - V/m$) au niveau du plan d'invariance décrit sur la figure 12. Ces échantillons ont été trempés soit à partir de 1073 K, température légèrement supérieure à celle de l'invariant monotectique, soit à partir de 873 K, température supérieure à celle de l'invariant eutectique. D'après la figure 9, chaque échantillon situé au-dessus du plan d'invariance monotectique et à l'intérieur de la zone de démixtion doit présenter trois phases, deux phases liquides et une phase vapeur, dont les compositions sont très proches de celles qu'elles possèdent à l'équilibre invariant. De même, chaque échantillon trempé à partir de 873 K et situé au-dessus du plan d'invariance eutectique doit présenter une phase solide, une phase liquide et une phase vapeur de compositions très proches de celles qu'elles possèdent à l'équilibre eutectique.

L'analyse de chaque échantillon peut donc donner les compositions des phases L'_1 , L'_2 , V'_1 ou S'_2 , V'_2 , L'_3 qui sont très proches de celles de L_1 , L_2 , V_1 et S_2 , V_2 , L_3 . Les résultats des analyses sont rassemblés aux tableaux 1 et 2.

1. Analyse d'échantillons trempés à partir de 1073 K (tableau 1).

Chaque analyse a été précédée d'une observation en microscopie électronique à balayage. La photographie de la figure 10 montre l'aspect d'un fragment de l'échantillon N° 2 condensé sur la paroi de l'ampoule. Aux grossissements 100 et 200 nous distinguons des gouttes sombres dispersées dans une matrice constituée d'une phase lamellaire et d'une phase granuleuse. Il existe donc deux domaines dans cet échantillon. Au grossissement 2000 (figure 11), les gouttes se présentent elles aussi sous formes de lamelles, plus fines et plus denses, entourées d'une phase granuleuse. Les deux domaines sont donc biphasés. Les résultats figurant au

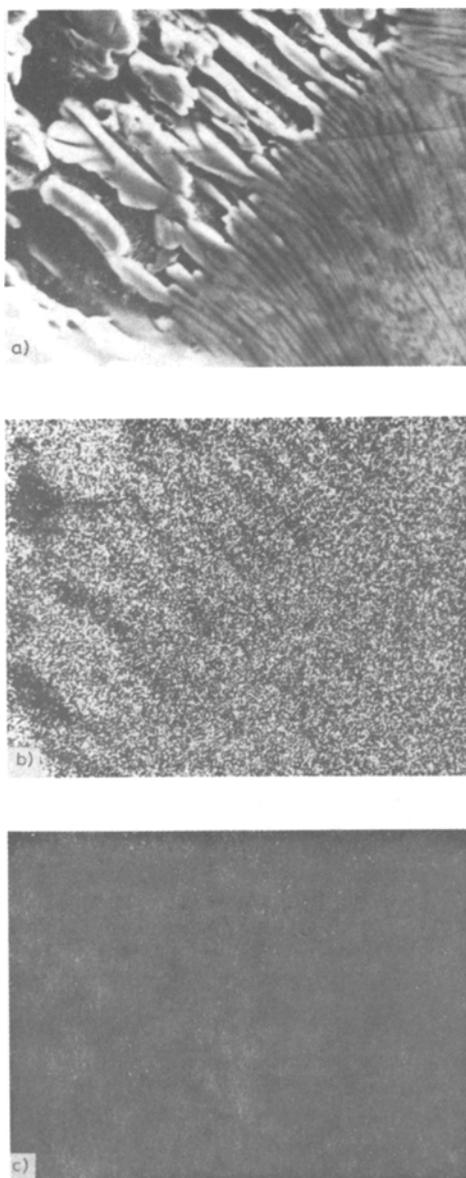


Fig. 11 a) Echantillon N° 2 au grossissement 2000 ; b) Répartition de l'arsenic ; c) Répartition du soufre

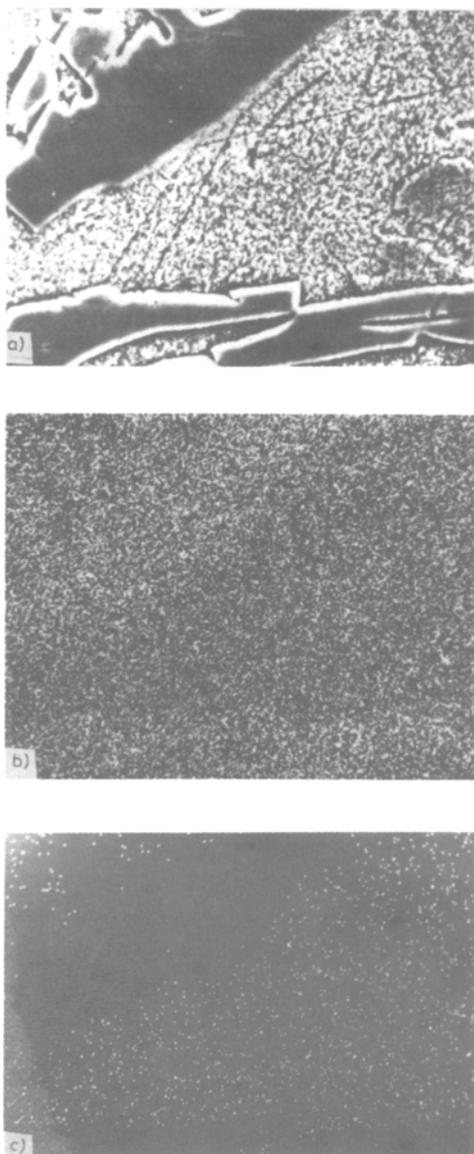


Fig. 12 a) Echantillon N° 3 au grossissement 2000; b) Répartition de l'arsenic; c) Répartition du soufre

Tableau 1 Analyse en sonde défocalisée (50 µm) d'échantillons trempés à 1073 K

| N°s | Composition, %As | V/m | Phase vapeur, % As | Phase liquide, L ₁ % As | Ph. Liq., L ₂ % As | Solide, % As |
|-----|---------------------|------|-----------------------|---|----------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 77,5 | 1,17 | | 85 à 87 | 64,9 72,0 69,1 | |
| 2 | 82,5 | 2,08 | 99,4 | 90,7 92,2 88,1 | 68,8 67,3 | |
| 3 | 85 | 0,92 | | 92,1 90,9 | 72,5 72,6 | |
| 4 | 87,5 | 2,01 | 84,0 84,2 | 60 à 86 (trempés au-dessous de 1073 K) | | 99,9 99,7 99,9 100,0 |
| 5 | 90 | 0,94 | 99,5 99,4 99,9 | 88,1 87,9 87,2 | | |
| 6 | 92,5 | 1,73 | | 81,9 87,8 85,6 87,3 86,9 | | |
| 7 | 95 | 2,31 | 100 | 89,4 89,0 85,2 87,8 86,5 | | 100 |
| 8 | 95 | 1,31 | 100 | 89,9 89,0 85,8 | | |

tableau 1 correspondent à des analyses moyennes effectuées en sonde défocalisée. Ils donnent les compositions des deux domaines observés qui sont les liquides L₁ et L₂ de la démixtion. Une analyse ponctuelle des phases constituant ces deux domaines indique que les lamelles sont formées d'arsenic presque pur (94 à 99 mol %) alors que la phase granuleuse ne contient que 54 à 57 mol % d'arsenic. Les photos des figures 11b et 11c montrent, en image X, la répartition de l'arsenic et du soufre dans les deux domaines. Les photos de la figure 12, qui concernent

l'échantillon N° 3, confirment l'existence, dans les deux domaines liquides de la démixtion, de deux phases dont l'une est constituée d'arsenic pur.

2. Analyse d'échantillons trempés à partir de 873 K (tableau 2).

D'après Ustyukov [20], la tension de vapeur saturante de As₂S₂ peut être connue grâce à la relation :

$$\log P \text{ (mm Hg)} = -\frac{3637,2}{T} + 7,1847$$

A la température de l'invariant eutectique (453 K), en supposant que la vapeur soit uniquement constituée de molécules As₂S₂, la tension de vapeur serait donc de 0,143 mm Hg. Cette valeur extrêmement faible ne nous permettrait probablement pas d'isoler une phase vapeur condensée après trempe à partir de la température de l'eutexie. Nous avons donc choisi, afin de montrer l'évolution de la phase vapeur au-dessous de l'invariant monotectique, d'effectuer des trempes à partir de 873 K. A cette température, la pression de vapeur de As₂S₂ est, d'après la même relation, de 1043 mm Hg, donc beaucoup plus élevée. Dans ces conditions, la phase vapeur est plus facilement détectable. On peut alors supposer, si la courbe de vaporus possède un aspect proche de celui de la courbe de liquidus de la figure 1, que l'erreur faite sur la composition x de la vapeur à l'équilibre eutectique est peu importante.

Tableau 2 Analyse, en sonde défocalisée, d'échantillons trempés à 873 K

| N° | Composition, % As | V/m | Phase vapeur, % As | Phase liquide, % As | Phase solide, % As |
|----|----------------------|------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| 9 | 87,5 | 1,93 | 56,4 | 56,4 | 100 |
| | | | 56,3 | 56,3 | |
| | | | 56,5 | 56,9 | |
| 10 | 90 | 185 | 59,8 | | 100 |
| | | | 59,1 | | |
| | | | 59,9 | | |
| | | | 60,0 | | |
| 11 | 92,5 | 2,42 | 59,4 | | 100 |
| | | | 59,0 | | |
| 12 | 95 | 1,96 | 61,9 | | 100 |
| | | | 61,6 | | |

III. Interprétation des résultats

Les résultats portés aux tableaux 1 et 2 ont été schématiquement représentés sur les figures 13 et 14. Sur ces schémas, le point figuratif de chaque échantillon est relié par des lignes en pointillés aux compositions des phases vapeur, liquide et solide qui sont en présence au moment de la trempe. Pour la vapeur monotectique, la valeur de V/m que nous avons portée est celle qui est donnée par la construction de la figure 8, c'est-à-dire $7,5 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. Cette valeur est parfaitement cohérente puisque, à la température du point triple, situé une vingtaine de degrés plus haut, la valeur du volume massique de l'arsenic pur est de $7,9 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$.

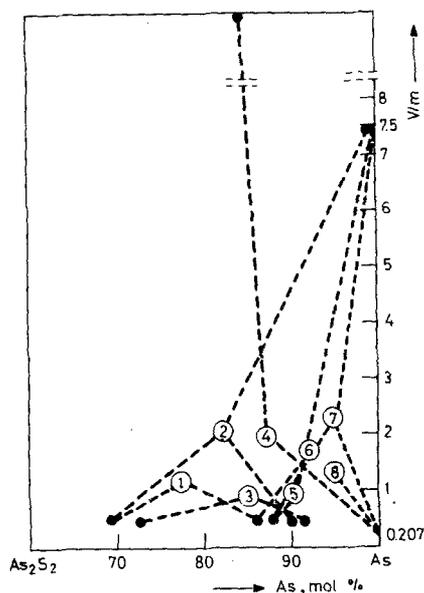


Fig. 13 Représentation graphique, dans le plan $(x - V/m)$, des compositions des phases liquide et vapeur des échantillons trempés à partir de 1073 K

Nous avons arbitrairement placé les valeurs des volumes massiques des liquides monotectiques L_1 et L_2 et du liquide eutectique L_3 aux environs de $0,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. Nous n'avons, en effet, aucun moyen de les vérifier expérimentalement, mais nous savons, d'après le diagramme d'état de l'arsenic, que cette valeur est celle du volume massique de l'arsenic liquide à la température du point triple.

A partir de cette valeur non vérifiable mais probablement peu éloignée des valeurs réelles et à partir des résultats de l'ATD et de l'analyse par spectrométrie de rayons X, nous avons pu tracer le triangle d'invariance monotectique $\text{As} - L_2 - \text{V}$ et

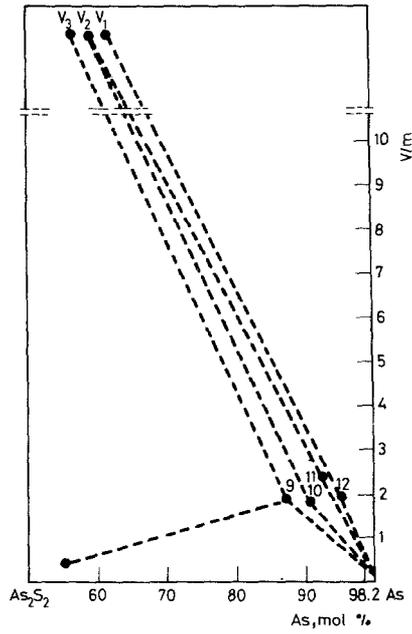


Fig. 14 Représentation graphique, dans le plan $(x - V/m)$, des phases liquide et vapeur des échantillons trempés à partir de 873 K

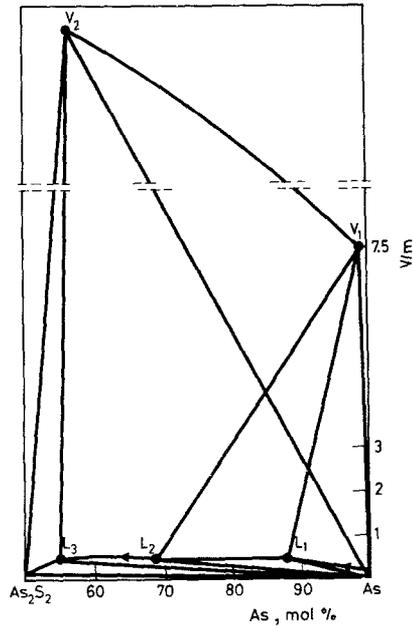


Fig. 15 Représentation schématique des triangles d'invariance monotectique et eutectique

le triangle L₁-L₂-V qui définit la limite de la démixtion à la température de l'invariant monotectique (figure 8).

La figure 15 montre, à partir de ces résultats, la projection sur le plan (x-V/m) des deux triangles d'invariance eutectique et monotectique. On constate que la vapeur monotectique est presque dégénérée sur l'arsenic alors que la vapeur eutectique a une composition très proche de celle de As₂S₂.

Bibliographie

1. W. P. Jonker, Z. Anorg. Chemie, 62 (1909) 89 (in « Constitution of binary alloys », M. Hansen et K. Anderko, 2de édition, McGraw-Hill, 1958).
2. L. A. Clark, Econ. Geol., 55 (n. 7) (1960) 1345.
3. R. A. Yund, Amer. J. Sci., 260 (1962) 761.
4. Kirkinskiy, Ryaposov et Yakushev, Izv. Akad. Nauk. SSSR, 3 (1967) 1931.
5. P. B. Barton Jr, Géochimica et Cosmochimica Acta, 33 (1969) 841.
6. R. Ceolin, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques (1974) Univ. Paris VI. C. R. Acad. Sci. Paris, t. 284 (1977), Série C, 495.
7. R. Blachnik, A. Hoppe et U. Wickel, Z. Anorg. Allg. Chem., 463 (1980) 78.
8. M. B. Myers et E. J. Felty, Mater. Res. Bull., 2 (1967) 535.
9. M. B. Myers, Schottmiller et Millegas, « Analytical calorimetry », Tome 2, 309 (R. S. Porter et Johnson ed. Plenum Press, 1970).
10. G. B. Street et Z. A. Munir, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 3769.
11. R. Blachnik et A. Hoppe, J. Non Cryst. Solids, 34 (1979) 191.
12. G. P. Kothiyal et B. Ghosh, J. Cryst. Growth, 32 (1) (1976) 29.
13. Poltavtsev, Zh. Fiz. Khim., 49 (6) (1975) 1425.
14. S. I. Gospodinov et Rashinkin, Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater., 10 (11) (1974) 2074.
15. F. M. Faure, J. M. Mitchell et R. W. Bartlett, High Temp. Sci., 5 (2) (1973) 128.
16. J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin, J. Thermal Anal., 30 (1985) 429.
17. J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin, J. Thermal Anal., 30 (1985) 1077.
18. J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin, Représentation T-V-x des systèmes binaires à tension de vapeur non négligeable. III. Etude expérimentale par ATD du système NdAs-As. J. Thermal Anal., 31 (1986) 305.
19. J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin, Représentation d'une monotexie dans les systèmes binaires à tension de vapeur non négligeable, J. Thermal Analysis, 31 (1986) 1357.
20. G. P. Ustyukov, A. A. Kudratsev et B. M. Kvadze, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater., 4 (8) (1968) 1338.

Zusammenfassung — Das binäre System As₂S₂-As wird für einen konstanten Wert des Massenvolumens V/m beschrieben. Die Ergebnisse werden mit denen von anderen Autoren erhaltenen verglichen. Eine T-V-x-Beschreibung dieses Systems wird auf Grund von durch DTA und Elektronenmikroprobenanalyse erhaltenen Ergebnissen unternommen. Die Zusammensetzungen der Dampfphase am monotektischen und eutektischen Punkt sind angegeben und die Beziehung zwischen monotektischen und eutektischen Invarianten wird aufgezeigt.

Резюме — Описана двойная система As₂S₂-As при постоянном значении весового объема V/m. Полученные результаты сопоставлены с данными других авторов. Кроме того, результаты дифференциального термического анализа и электронной микропробы позволили описать систему как T-V-x. Приведен состав газообразных фаз при монотектическом и эвтектическом равновесии, а также показана взаимосвязь между монотектической и эвтектической инвариантностями.