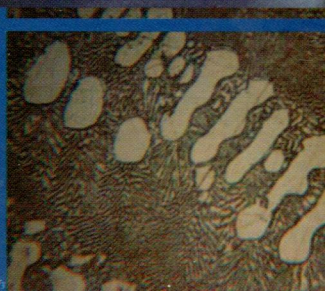
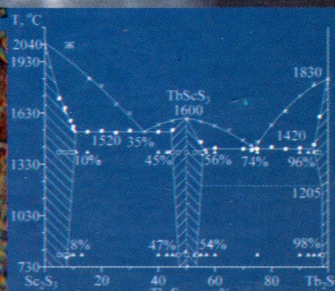
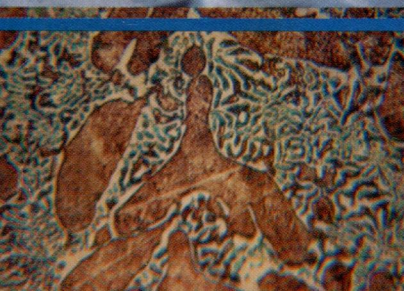


# ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ СУЛЬФИДОВ 3d-, 4f-ЭЛЕМЕНТОВ



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ  
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ФГБОУ ВО ТЮМЕНСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ  
В СИСТЕМАХ СУЛЬФИДОВ  
3d-, 4f-ЭЛЕМЕНТОВ**

*Коллективная монография*

*В соответствии с Постановлением Президиума  
Уральского отделения Российской академии наук (УрО РАН)  
от 29.09.2014 № 6-14 «Об утверждении Положения  
о присвоении научным изданиям грифа УрО РАН»  
монографии присвоен гриф УрО РАН,  
регистрационный номер № 40 от 21.10.2015 г.*

Екатеринбург, 2015

**УДК 544.4**  
**ББК Г511.21**  
**Ф166**

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ СУЛЬФИДОВ 3d-, 4f-ЭЛЕМЕНТОВ:** коллективная монография. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2015. 312 с.

В монографии отражены результаты исследования фазовых равновесий в бинарных и тройных системах с участием сульфидов 3d- и 4f- элементов: построены фазовые диаграммы, установлены закономерности фазовых равновесий в рядах систем; выделены причины фазообразования с точки зрения кислотно-основной природы простых сульфидов; определены структура сложных сульфидов, их зеренное состояние, термодинамические характеристики и некоторые свойства фаз.

Данная работа может быть полезна специалистам, научным работникам преподавателям чьи научные и педагогические интересы связаны с химией сульфидных соединений. Монография рекомендуется студентам направления 04.03.01 Химия, обучающимся по программам академического и прикладного бакалавриата, профили подготовки «Неорганическая химия и химия координационных соединений» и «Физическая химия», магистрам направления 04.04.01 Химия, магистерская программа «Физико-химический анализ природных и технических систем в макро- и наносостояниях», аспирантам направления 04.06.01 Химические науки (Физическая химия).

Монография подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственных заданий №2014/228 НИР №996, НМ3750. Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Структурный анализ природных объектов и наносистем» кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВО Тюменский государственный университет.

**Авторы:** **О. В. Андреев, В. Г. Бамбуров, Л. Н. Моница, И. А. Разумкова, А. В. Русейкина, О. Ю. Митрошин, В. О. Андреев**

**Рецензенты:** **Е. В. Поляков**, д-р хим. наук, профессор, зам. директора Института химии твердого тела УрО РАН

**И. Г. Жихарева**, д-р хим. наук, профессор кафедры общей и физической химии Тюменского государственного нефтегазового университета

**А. А. Кислицын**, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой микро- и нанотехнологий Тюменского государственного университета

**ISBN 978-5-7691-2429-7**

© РИО УрО РАН, 2015

© Коллектив авторов, 2015

RUSSIAN FEDERATION  
THE MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE  
THE FEDERAL STATE BUDGETARY EDUCATIONAL  
INSTITUTION OF HIGHER EDUCATION  
TYUMEN STATE UNIVERSITY  
CHEMISTRY INSTITUTE  
THE URAL DEPARTMENT OF THE RUSSIAN ACADEMY  
OF SCIENCES  
INSTITUTE OF CHEMISTRY OF SOLIDS

PHASE EQUILIBRIA  
IN THE SULFIDE SYSTEMS  
OF THE 3d-, 4f-ELEMENTS

*Monograph / thesis by publication*

*The monograph is conferred on the UD RAS form heading (Ref. No. 40 dd. 21.10.2015), pursuant to the Ural Dept. of the Russian Academy of Sciences (UD RAS) General Committee prescript № 6-14 dd. 29.09.2014 «Under the statues of the UD RAS form heading conferment to the scientific publications»*

Ekaterinburg, 2015

**УДК 544.4**  
**ББК Г511.21**  
**Ф166**

**PHASE EQUILIBRIA IN THE SULFIDE SYSTEMS OF THE 3d-, 4f-ELEMENTS: monograph, Ekaterinburg: Editorial Publication Department of the UD RAS, 2015. 312 p.**

The monograph is concerned with the research of the phase equilibria in binary and triple systems with the involvement of the sulfides of the 3d-, 4f- elements with the following results: phase diagrams are constructed; regularities of the phase equilibria with the involvement of the sulfides of the 3d-, 4f- elements are founded; the triggers of phase formation are considered from the point of view acid-base nature of the ordinary sulfides; the structure of complex sulfides is determined, viz their granula state, thermodynamic characteristics and some phase features;

This paper is relevant to the specialists, researchers and lecturers, whose scientific and educational interests are concerned with chemistry of the sulfide compounds. The monograph is recommended to the students of the academic Bachelor's program and applied Bachelor's program in Chemistry 04.03.01 trained in educational program specializations "Inorganic Chemistry and Chemistry of Coordination Compounds" and "Physical Chemistry", as well as the Master's program students in Chemistry 04.04.01, educational program specializations "Physico-Chemical Analysis of Natural and Technical Systems in Macro- and Nanostates" and Ph.D. candidates in Chemistry 04.06.01, "Physical Chemistry".

The monograph is edited with funding from Ministry of Education and Science of Russian Federation in line with the state assignment №2014/228 Scientific Research Project №996, HM3750. The research is carried out due to the equipment of the Dept. of Inorganic and Physical Chemistry of the Common Use Center "Structural Analysis of Natural Objects and Nanosystems" in the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Tyumen State University.

**Authors: O. V. Andreyev, V. G. Bamburov, L. N. Monina, I. A. Razumkova, A. V. Russeykina, O. Yu. Mitroshin, V. O. Andreyev**

**Reviewers: E. V. Polyakov, PhD in Chemistry, Professor, Deputy Director of the Institute of Chemistry of Solids at the UD RAS.**

**I: G. Zhikhareva, PhD in Chemistry, Professor of the Dept. of General and Physical Chemistry of Tyumen State Oil and Gas University.**

**A. A. Kislitsin, PhD in Physico-Mathematical Science, Professor, Chair of the Dept. of Micro- and Nanotechnology of Tyumen State University.**

**ISBN 978-5-7691-2429-7**

© Editorial Publication Department of the UD RAS, 2015

© The authors, 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	11
<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	12
<b>ГЛАВА 1. ПРОСТЫЕ СУЛЬФИДЫ 3d-, 4f-ЭЛЕМЕНТОВ</b> .....	19
1.1. Системы Me – S (Me = Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) .....	19
1.2. Системы Ln – S (Ln = La – Lu). Структура и полиморфизм соединений Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	31
Литература .....	42
<b>ГЛАВА 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, ШКАЛА КИСЛОТНОСТИ ПРОСТЫХ СУЛЬФИДОВ 3d-, 4f-ЭЛЕМЕНТОВ</b> .....	47
2.1. Кислотные и основные типы соединений .....	47
2.2. Степень кислотности простых сульфидов 3d-, 4f-элементов .....	51
Литература .....	61
<b>ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РЯДУ СИСТЕМ Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b> .....	64
3.1. Фазовые диаграммы систем Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	64
3.1.1. Фазовая диаграмма системы Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	65
3.1.2. Фазовые диаграммы систем Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Ln = Nd, Gd, Tb) .....	71
3.1.3. Фазовые диаграммы систем Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Ln = Dy, Er) .....	78
3.1.4. Фазовая диаграмма системы Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Tm <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	85
3.1.5. Фазовая диаграмма системы Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Ln = Yb, Lu) .....	89
3.2. Физико-химическая природа твердых растворов на основе Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	94
3.3. Термодинамический анализ фазовых диаграмм .....	98
3.4. Закономерности фазовых равновесий в системах Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	105
Литература .....	108
<b>ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РЯДУ СИСТЕМ Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Me<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (Me<sup>+x</sup> = Ti<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>)</b> .....	109
4.1. Фазовые равновесия в системах Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Me <sub>2</sub> S <sub>x</sub> (Me <sup>+x</sup> = Ti <sup>4+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> ) .....	109
4.1.1. Фазовые равновесия в системе Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – TiS <sub>2</sub> .....	110
4.1.2. Фазовая диаграмма системы Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	112

4.1.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ .....	117
4.1.4. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ .....	123
4.1.5. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ .....	127
4.2. Термодинамический анализ фазовых диаграмм систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 -$ сульфид 3d-элементов ( $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^+$ ) .....	133
4.2.1. Термодинамический анализ системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ .....	134
4.2.2. Термодинамический анализ системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ .....	136
4.2.3. Термодинамический анализ системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ .....	137
4.3. Закономерности фазовых равновесий в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 -$ сульфиды 3d-элементов .....	139
Литература .....	140
<b>ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ <math>\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3</math> .....</b>	<b>142</b>
5.1. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ) .....	142
5.2. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Gd}$ ) .....	161
5.3. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$ ) .....	167
5.4. Кислотно-основная природа взаимодействия полупторных сульфидов 4f-элементов и моносulfида марганца .....	180
Литература .....	182
<b>ГЛАВА 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ <math>\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3</math> .....</b>	<b>185</b>
6.1. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Pr}$ ) .....	185
6.2. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Dy}$ ) .....	194
6.3. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ ) .....	201
6.4. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu}, \text{Sc}$ ) .....	205
6.5. Кислотно-основная природа взаимодействия полупторных сульфидов 4f-элементов и моносulfида железа .....	213
Литература .....	216
<b>ГЛАВА 7 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ <math>\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3</math> .....</b>	<b>218</b>
7.1. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ) .....	218
7.2. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) .....	220
7.3. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Er}$ ) .....	222
7.4. Закономерности фазовых равновесий в системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ .....	226
Литература .....	228

4.1.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ .....	117
4.1.4. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ .....	123
4.1.5. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ .....	127
4.2. Термодинамический анализ фазовых диаграмм систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 -$ сульфид 3d-элементов ( $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^+$ ) .....	133
4.2.1. Термодинамический анализ системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ .....	134
4.2.2. Термодинамический анализ системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ .....	136
4.2.3. Термодинамический анализ системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ .....	137
4.3. Закономерности фазовых равновесий в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 -$ сульфиды 3d-элементов.....	139
Литература.....	140
<b>ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ</b>	
<b>В СИСТЕМАХ <math>\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3</math></b> .....	142
5.1. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ) .....	142
5.2. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Gd}$ ).....	161
5.3. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$ ).....	167
5.4. Кислотно-основная природа взаимодействия полуторных сульфидов 4f-элементов и моносulfида марганца .....	180
Литература.....	182
<b>ГЛАВА 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ</b>	
<b>В СИСТЕМАХ <math>\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3</math></b> .....	185
6.1. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Pr}$ ).....	185
6.2. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Dy}$ ).....	194
6.3. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ ).....	201
6.4. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu}, \text{Sc}$ ).....	205
6.5. Кислотно-основная природа взаимодействия полуторных сульфидов 4f-элементов и моносulfида железа .....	213
Литература.....	216
<b>ГЛАВА 7 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ <math>\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3</math></b> .....	
7.1. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ) .....	218
7.2. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) .....	220
7.3. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Er}$ ) .....	222
7.4. Закономерности фазовых равновесий в системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ .....	226
Литература.....	228



## ГЛАВА 8 ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ

$\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$ , $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ , $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ , $\text{Sm}$ , $\text{Gd}$ ) .....	230
8.1. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$ .....	230
8.2. Закономерности изменения фазовых диаграмм систем $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ ) .....	239
8.3. Фазовые равновесия в системе $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ .....	248
8.3.1. Положение конод в системе $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ при температуре 970 К .....	248
8.3.2. Фазовая диаграмма системы $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$ , теплоты фазовых превращений .....	251
8.3.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$ , теплоты фазовых превращений .....	260
8.3.4. Фазовые равновесия в системе $\text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ .....	267
8.3.5. Фазовые равновесия в системе $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ .....	269
8.3.6. Фазовые равновесия в подчиненных треугольниках системы $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ .....	270
8.4. Фазовые диаграммы разрезов системы $\text{EuS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Nd}_2\text{S}_3$ .....	275
8.4.1. Фазовая диаграмма системы $\text{NdCuS}_2 - \text{EuS}$ .....	277
8.4.2. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuNdCuS}_3$ .....	282
8.5. Фазовые равновесия в системе $\text{EuS} - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ .....	286
Литература .....	294
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ .....	301

## CONTENTS

INTRODUCTION .....	11
CHAPTER 1. SIMPLE SULFIDES OF THE 3 <i>d</i> -, 4 <i>f</i> -ELEMENTS .....	12
1.1. Me – S (Me = Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) Systems.....	19
1.2. Ln – S (Ln = La – Lu) Systems. Structure and Polymorphism of Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	31
References .....	42
CHAPTER 2. THE ACID–BASE PROPERTIES, RELATIVE ACIDITY SCALE FOR SIMPLE SULFIDES OF THE 3 <i>d</i> - AND 4 <i>f</i> -ELEMENTS. ....	47
2.1. Acidic and Basic Types of Compounds.....	47
2.2. Relative Acidity Scale for Simple Sulfides of 3 <i>d</i> - and 4 <i>f</i> -Elements .....	51
References .....	61
CHAPTER 3. REGULARITIES OF PHASE EQUILIBRIA IN THE RANGE OF THE Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> SYSTEMS .....	64
3.1. Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Phase Diagrams .....	64
3.1.1. Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Phase Diagrams.....	65
3.1.2. Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Ln=Nd, Gd, Tb) Phase Diagrams .....	71
3.1.3. Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Ln = Dy, Er) Phase Diagrams.....	78
3.1.4. Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Tm <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Phase Diagram .....	85
3.1.5. Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Ln = Yb, Lu) Phase Diagrams .....	89
3.2. Physicochemical Nature of the Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Based Solid Solutions .....	94
3.3. Thermodynamic Analysis of Phase Diagrams.....	98
3.4. Regularities of Phase Equilibria in the Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Systems .....	105
References .....	108
CHAPTER 4. PHASE EQUILIBRIA IN THE RANGE OF THE Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Me <sub>2</sub> S <sub>x</sub> (Me <sup>tx</sup> = Ti <sup>4+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> ) SYSTEMS... ..	109
4.1. Phase Equilibria in the Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Me <sub>2</sub> S <sub>x</sub> (M <sup>tx</sup> = Ti <sup>4+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> ) System .....	109
4.1.1. Phase Equilibria in the Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – TiS <sub>2</sub> System.....	110

4.1.2. $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cr}_2\text{S}_3$ Phase Diagram .....	112
4.1.3. $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ Phase Diagram .....	117
4.1.4. $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ Phase Diagram.....	123
4.1.5. $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ Phase Diagram.....	127
4.2. Thermodynamic Analysis of the Phase Diagram Systems $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Sulfides of the 3d- Elements (Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^+)$ .....	133
4.2.1. Thermodynamic Analysis of the $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ System.....	134
4.2.2. Thermodynamic Analysis of the $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ System.. .....	136
4.2.3. Thermodynamic Analysis of the $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ System .....	137
4.3. Regularities of Phase Equilibria in the Systems $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Sulfides of the 3d- Elements}$ .....	139
References .....	140
<b>CHAPTER 5. REGULARITIES OF the PHASE EQUILIBRIA IN THE <math>\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3</math> SYSTEMS</b> .....	142
5.1. $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La, Ce}$ ) Phase Diagrams.....	142
5.2. $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Gd}$ ) Phase Diagrams.....	161
5.3. Phase Equilibria $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$ ) Systems.....	167
5.4. The Acid–Base Nature of Interaction between $\text{MnS}$ and $\text{Ln}_2\text{S}_3$ .....	180
References .....	182
<b>CHAPTER 6. REGULARITIES OF THE PHASE EQUILIBRIA IN THE <math>\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3</math> SYSTEMS</b> .....	185
6.1. $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Pr}$ ) Phase Diagrams .....	185
6.2. $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Dy}$ ) Phase Diagrams .....	194
6.3. $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Ho, Er}$ ) Phase Diagrams .....	201
6.4. $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu, Sc}$ ) Phase Diagrams.....	205
6.5. The Acid–Base Nature of Interaction between $\text{FeS}$ and $\text{Ln}_2\text{S}_3$ of the 4f-Elements.....	213
References .....	216
<b>CHAPTER 7. PHASE EQUILIBRIA IN THE <math>\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3</math> SYSTEMS</b> .....	218
7.1. $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{La} - \text{Nd}$ ) Phase Diagrams .....	218
7.2. $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Sm, Gd}$ ) Phase Diagrams .....	220

7.3. $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Tb – Er) Phase Diagrams .....	222
7.4. Regularities of Phase Equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ Systems .....	226
References .....	228
<b>CHAPTER 8. CONSTRUCTION OF THE <math>\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}</math>, <math>\text{EuS}-\text{Ln}_2\text{S}_3</math>, <math>\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{EuS}</math> (Ln = La – Nd, Sm, Gd) PHASE DIAGRAMS.....</b>	<b>230</b>
8.1. $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$ Phase Diagram .....	230
8.2. Regularities and Changes in the $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Ln = La-Gd) Phase Diagrams .....	239
8.3. Phase Equilibria in the $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ System.....	248
8.3.1. Position of Connods in the $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ System at 970 K.....	248
8.3.2. $\text{LaCuS}_2-\text{EuS}$ Phase Diagram and the Phase Interaction Heat... ..	251
8.3.3. $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuLaCuS}_3$ Phase Diagram and the Phase Interaction Hea .....	260
8.3.4. Phase Equilibria in the $\text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ System .....	267
8.3.5. Phase Equilibria in the $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ System.....	269
8.3.6. Phase Equilibria in the SubTriangles of the $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ System .....	270
8.4. Phase Diagrams of the $\text{EuS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Nd}_2\text{S}_3$ Subsystem .....	275
8.4.1. Phase Diagrams of the $\text{NdCuS}_2 - \text{EuS}$ System .....	277
8.4.2. Phase Diagrams of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuNdCuS}_3$ System .....	282
8.5. Phase Equilibria in the $\text{EuS} - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ System .....	286
References .....	294
<b>AUTHORS .....</b>	<b>301</b>