

## Über Diselenide und Ditelluride von Eisen, Kobalt und Nickel

VON STAFFAN TENGNÉR

Mit 2 Abbildungen im Text

Die Untersuchung, über die im folgenden berichtet werden soll, wurde mit der Absicht begonnen, das Co-Te-System röntgenographisch zu erforschen. Es schien von Interesse zu sein festzustellen, inwieweit das Co-Te-System mit den im hiesigen Institut gleichzeitig untersuchten Co-S- und Co-Se-Systemen übereinstimmt. Diese ursprüngliche Aufgabe konnte leicht und somit schnell gelöst werden; Co-Te erwies sich als viel einfacher wie die beiden anderen Systeme. Nur eine einzige Co-Te-Phase wurde gefunden; diese war übrigens schon vorher von I. OFTEDAL röntgenographisch untersucht worden<sup>1)</sup>.

Diese Phase wurde von OFTEDAL mit CoTe bezeichnet, und sie hat, wenn sie 50 Atom-% Te enthält, NiAs-Struktur. Sie reiht sich aber den Phasen vom Typ FeS und FeSe an, die nach G. HÄGG wegen ihres wechselnden Mangels an Metallatomen im Gitter eine schwankende Zusammensetzung haben<sup>2)</sup>, und ihr Homogenitätsgebiet ist so breit, daß es von etwa 50 sogar bis 66,7 Atom-% Te reicht. Die Phase könnte also ebensogut als CoTe<sub>2</sub> bezeichnet werden. Durch Wegfall von Co-Atomen aus dem CoTe-Gitter in steigendem Umfang bildet sich eine Reihe fester Lösungen vom Subtraktionstyp, deren Endglied der Zusammensetzung CoTe<sub>2</sub> entspricht. Dieses Ditellurid hat eine Atomanordnung von der Art, die früher CdJ<sub>2</sub> zugeschrieben wurde und die, wie dies im Strukturbericht von P. P. EWALD und C. HERMANN geschieht, im folgenden als C 6-Typ bezeichnet werden soll.

Dieser Übergang von CoTe in CoTe<sub>2</sub> schien so viel Interessantes darzubieten, daß die Untersuchung zunächst auf seine nähere Erforschung konzentriert wurde. Durch Röntgenanalyse der Ditelluride von Fe und Ni sowie der Diselenide von Fe, Co und Ni wurde auch geprüft, ob dieselbe Erscheinung bei diesen Phasen auftritt.

<sup>1)</sup> I. OFTEDAL, Z. physik. Chem. **22** (1927), 135.

<sup>2)</sup> G. HÄGG u. I. SUCKSDORFF, Z. physik. Chem. Abt. B **22** (1933), 444; G. HÄGG u. A.-L. KINDSTRÖM, Z. physik. Chem. Abt. B **22** (1933), 453.

Die zur Untersuchung benutzten Präparate wurden durch Schmelzen von pulverförmigen Mischungen der Komponenten in evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhren hergestellt. Von jeder Legierung wurden mehrere pulverförmige Präparate hergestellt, die verschiedener Wärmebehandlung unterzogen wurden. Um Oxydation zu verhindern, waren sie auch dabei in evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhren eingeschlossen. Einige derselben wurden von 800° abgeschreckt, wobei die Röhren beim Eintauchen in Wasser gleichzeitig zerdrückt wurden.

Aus den Pulverphotogrammen, die mit Cr-Strahlung aufgenommen wurden, ergab sich in groben Zügen folgendes:  $\text{CoTe}_2$  vom C 6-Typ ist nur bei höherer Temperatur stabil; wurde diese Substanz etwa 2 Monate bei 250° gehalten, so wandelte sie sich in eine Kristallart vom Markasit-Typ um.  $\text{NiTe}$ , das, wie schon OFTEDAL gefunden hat<sup>1)</sup>, eine Struktur vom NiAs-Typ besitzt, geht wie es scheint, kontinuierlich in  $\text{NiTe}_2$  vom C 6-Typ über.  $\text{NiTe}_2$  wurde auch während mehrerer Monate bei 250° gehalten, irgendeine Umwandlung konnte aber nicht bemerkt werden.  $\text{FeTe}_2$  trat auch, wenn die Legierung bei 800° abgeschreckt wurde, nur in der Form einer Kristallart vom Markasit-Typ auf.

Nach Angaben sowohl vom W. F. DE JONG und H. W. V. WILLEMS<sup>2)</sup> wie auch von G. HÄGG und A.-L. KINDSTRÖM<sup>3)</sup>, soll sich  $\text{FeSe}_2$  nicht durch Zusammenschmelzen von Fe und Se herstellen lassen. Werden aber die Komponenten in fein gepulvertem Zustande in den der Formel  $\text{FeSe}_2$  entsprechenden Proportionen innig vermischt und 4 Monate lang bei 250° gehalten, so bildet sich aus ihnen ein homogenes  $\text{FeSe}_2$ -Präparat. Seine Struktur erwies sich als vom Markasit-Typ. Demzufolge unterscheidet es sich von  $\text{CoSe}_2$  und  $\text{NiSe}_2$ , die nach dem Befund von DE JONG und WILLEMS<sup>4)</sup> vom Pyrit-Typ sind.

#### Die Phasen $\text{CoTe}$ – $\text{CoTe}_2$ und $\text{NiTe}$ – $\text{NiTe}_2$

In Abb. 1 werden die Pulverphotogramme des mittleren Abbeugungsgebietes von einer Reihe innerhalb des Intervalls 50 bis 66,7 Atom-% Fe fallender Co–Te-Legierungen wiedergegeben. Sämtliche Bilder sind, wie ersichtlich, von demselben Typ; die Inter-

<sup>1)</sup> I. OFTEDAL, l. c.

<sup>2)</sup> W. F. DE JONG u. H. W. V. WILLEMS, Z. anorg. allg. Chem. **170** (1928), 241.

<sup>3)</sup> G. HÄGG u. A.-L. KINDSTRÖM, l. c.

<sup>4)</sup> W. F. DE JONG u. H. W. V. WILLEMS, l. c.

ferenzen verschieben sich nur kontinuierlich mit steigendem Tellurgehalt. Die Gitterdimensionen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Höhe der Elementarzelle  $c$  wächst ein wenig mit steigendem Tellurgehalt, während die Basiskante  $a$  sich gleichzeitig stark vermindert. Das Volum der Zelle  $V$  nimmt in der Richtung von  $\text{CoTe}$  gegen  $\text{CoTe}_2$  stark ab.

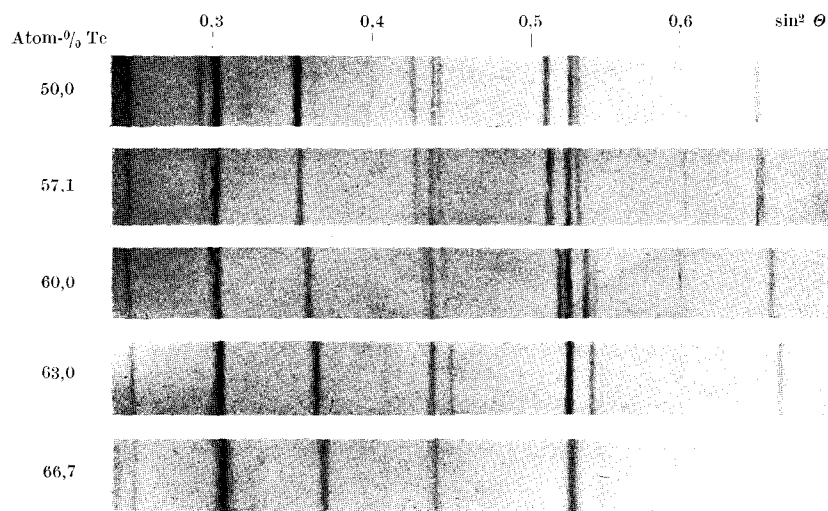


Abb. 1. Pulverphotogramme von Co-Te-Legierungen. Cr-K-Strahlung

Tabelle 1

Atom-% Te	$a$ in Å	$c$ in Å	$V$ in Å <sup>3</sup>
50,0	3,882	5,367	70,1
57,1	3,857	5,371	69,2
60,0	3,821	5,371	67,9
etwa 63	3,804	5,383	67,5
66,7	3,784	5,403	67,0

Diese Kontraktion des Gitters hängt selbstverständlich damit zusammen, daß bei steigendem Tellurgehalt immer mehr Punkte des Metallatomgitters unbesetzt bleiben. Versuche, dieses kontinuierliche Heranwachsen der Zahl von Leerstellen durch Dichtebestimmungen zu beweisen, sind leider daran gescheitert, daß die Legierungen wegen ihrer Herstellung im Vakuum außerordentlich porös geworden sind.

So lange die Leerstellen des Metallgitters noch spärlich vorkommen, sind sie wahrscheinlich zufallsmäßig verteilt. Wenn die Zusammensetzung sich  $\text{CoTe}_2$  nähert, bildet sich aber eine Struktur

vom C6-Typ aus. Ein Lauediagramm von einem  $\text{CoTe}_2$ -Kristall zeigt z. B. deutlich trigonale Symmetrie, was mit einer statistischen Verteilung der Kobaltatome in den Lücken eines hexagonal dichtest gepackten Tellurgitters unvereinbar ist.

Die beiden extremen Gittertypen, die  $\text{CoTe}$  und  $\text{CoTe}_2$  entsprechen, sind in Abb. 2 veranschaulicht. Ihnen gemeinsam ist die hexagonal dichteste Kugelpackung der Telluratome. An der einen Grenze des Homogenitätsgebiets sind sämtliche Lücken des Tellurgitters, worin eingelagerte Partikeln mit umgebenden Telluratomen oktaedrisch koordiniert sein können, von Kobaltatomen ausgefüllt. Bei der anderen Grenze des Homogenitätsgebietes ist nur die Hälfte dieser Lücken von Kobaltatomen besetzt. Diese sind aber regelmäßig geordnet, und die Struktur wird somit vom C6-Typ sein.

Die letztgenannte Atom-  
anordnung wird ja allgemein  
als ein Schichtengitter be-  
zeichnet.  $\text{CoTe}_2$  und  $\text{NiTe}_2$   
haben auch die typischen  
Eigenschaften der Substanzen  
mit geschichteter Atomlage-  
rung. Sie fühlen sich, wenn  
sie zwischen den Fingerenden  
zerdrückt werden, etwa wie

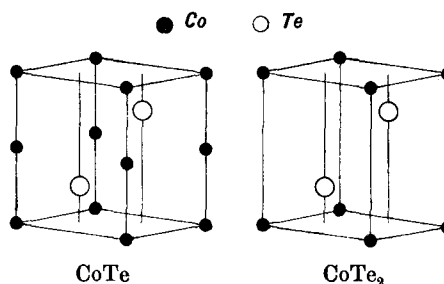


Abb. 2. Kristallbau von  $\text{CoTe}$  und  $\text{CoTe}_2$

Graphit an, und in ihren Pulverphotogrammen ist ein deutlicher Orientierungseffekt zu bemerken. Die Basisreflexe sind abnorm kräftig, während die Prismenreflexe verhältnismäßig schwach sind.

Die Struktur von  $\text{CoTe}_2$  ist die folgende: Raumgruppe  $D_{3d}^3 - C_{3i}$ . 1 Co in  $000$ , 2 Te in  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} u$ ,  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}$ . Wegen des erwähnten Orientierungseffektes läßt sich der Parameter aus den Pulverphotogrammen mit ihren entstellten Intensitäten kaum genau bestimmen. Ein Drehphotogramm von einem  $\text{NiTe}_2$ -Kristall wurde aber mit Cu-Strahlung aufgenommen, und aus der Reihe der Basisreflexe, die bis zur sechsten Ordnung beobachtet werden konnten, wurde der Parameter zu  $0,25 \pm 0,01$  festgestellt. Obwohl die Metallatome in der Struktur schichtenweise eingelagert sind, wird jedoch die hexagonal dichteste Kugelpackung der Telluratome dadurch so wenig entstellt, daß sich in den Photogrammen keine Abweichung bemerkbar macht. Dasselbe dürfte auch von  $\text{CoTe}_2$  gelten.

Für  $\text{NiTe}$  betragen nach ORTEDAL die Gitterdimensionen  $a = 3,957$ ,  $c = 5,354 \text{ \AA}$  und für  $\text{NiTe}_2$  sind nach meinen Messungen  $a = 3,861$ ,

$c = 5,297 \text{ \AA}$ . Für eine dazwischenliegende Legierung mit 60,0 Atom-%Te wurden gefunden  $a = 3,870$ ;  $c = 5,325 \text{ \AA}$ . NiTe geht also unter Abnahme der Gittergröße anscheinend kontinuierlich in  $\text{NiTe}_2$  über.

In Anbetracht dieses Umstandes ist es nicht zu verwundern, daß verschiedene Formeln für das in der Natur vorkommende Nickeltellurid, das sogen. Melonit, angegeben worden sind. Dieses Mineral ist bekanntlich teils mit  $\text{Ni}_2\text{Te}_3$ , teils mit  $\text{NiTe}_2$  bezeichnet worden. Beide Formeln — und dazu noch andere dazwischen fallende Ausdrücke — dürften etwa gleich berechtigt sein.

Der Zusammenhang zwischen den beiden extremen Gittertypen der Reihen  $\text{CoTe}-\text{CoTe}_2$  und  $\text{NiTe}-\text{NiTe}_2$  ist offenbar sehr eng. Ob wirklich der Übergang des einen in den anderen ganz kontinuierlich verläuft, dürfte aber bis auf das Vorliegen weiterer eingehender Messungen dahingestellt bleiben. Es ist möglich, daß eine Diskontinuität der Gitterdimensionen sich bei einer sorgfältigen Untersuchung entdecken läßt, die mit einer mehr oder weniger plötzlich eintretenden regelmäßigen Anordnung der Gitterlücken bei steigendem Tellurgehalt verknüpft ist. E. R. JETTE und E. S. GREINER haben z. B. einen Knickpunkt dieser Art in der Gitterdimensionskurve der festen Lösungen von Si in  $\alpha$ -Fe gefunden, der offenbar mit einer plötzlich eintretenden regelmäßigen Gruppierung der eingelagerten Si-Atome zusammenhängt<sup>1)</sup>. Ich hoffe durch eine spätere genauere Untersuchung von  $\text{CoTe}-\text{CoTe}_2$  und  $\text{NiTe}-\text{NiTe}_2$  diese Frage entscheiden zu können.

#### Die Phasen vom Markasit- und Pyrit-Typ

$\text{CoTe}_2$  vom C 6-Typ geht, wie erwähnt, bei einer langdauernden Erwärmung bei  $250^\circ$  in eine Phase vom Markasit-Typ über. Auch die anderen Co-Te-Legierungen im Intervalle  $\text{CoTe}-\text{CoTe}_2$  wurden dieser Wärmebehandlung unterzogen. Sie erwiesen sich aber bei der folgenden Röntgenanalyse als völlig unverändert. Es ist also noch unentschieden, wo die Sättigungsgrenze des  $\text{CoTe}-\text{CoTe}_2$ -Gebiets nach der Te-Seite des Zustandsdiagrammes hin liegt.

Die Gitterdimensionen der  $\text{CoTe}_2$ -Phase vom Markasit-Typ wurden zu  $a = 3,882$ ,  $b = 5,301$ ,  $c = 6,298 \text{ \AA}$  bestimmt. Für  $\text{FeTe}_2$  stellten sie sich als  $a = 3,849$ ,  $b = 5,340$ ,  $c = 6,260 \text{ \AA}$  heraus. Für  $\text{FeSe}_2$  wurden die folgenden, erheblich kürzeren Zellenkanten gefunden:  $a = 3,575$ ,  $b = 4,791$ ,  $c = 5,715 \text{ \AA}$ . Von einem  $\text{FeTe}_2$ -Kristall wurden Laue- und Drehdiagramme aufgenommen.

<sup>1)</sup> E. R. JETTE u. E. S. GREINER, Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 105 (1933), 259.

Eine Phase vom Markasit-Typ, z. B.  $\text{FeTe}_2$ , hat die folgende Atomanordnung: Raumgruppe  $D_{2h}^{12}-Pm\bar{3}n$ . 2 Fe in 000;  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , 4 Te in  $\pm(0uv; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-v)$ . Für  $\text{CoTe}_2$  und  $\text{FeTe}_2$  haben sich als die besten Werte von  $u$  und  $v$  0,22 bzw. 0,36 ergeben; für  $\text{FeSe}_2$  bin ich zu  $u = 0,21, v = 0,37$  gelangt. Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß bei diesen Parameterwerten die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten vollständig ist.

Für die beiden Phasen vom Pyrit-Typ,  $\text{CoSe}_2$  und  $\text{NiSe}_2$  wurden die Elementarkubuskanten zu 5,845 bzw. 5,948 Å bestimmt; die Werte weichen also von denen, die DE JONG und WILLEMS angegeben haben, 5,854 bzw. 6,002 Å, ziemlich erheblich ab.

Tabelle 2

hkl	CoTe <sub>2</sub>		FeTe <sub>2</sub>		FeSe <sub>2</sub>		hkl	CoTe <sub>2</sub>		FeTe <sub>2</sub>		FeSe <sub>2</sub>	
	I <sub>beob.</sub>	I <sub>ber.</sub>	I <sub>beob.</sub>	I <sub>ber.</sub>	I <sub>beob.</sub>	I <sub>ber.</sub>		I <sub>beob.</sub>	I <sub>ber.</sub>	I <sub>beob.</sub>	I <sub>ber.</sub>	I <sub>beob.</sub>	I <sub>ber.</sub>
011	ss	3,7	s	3,0	m	11	014	ss	1,9	ss	1,9	—	0,3
101	st	20	st	21	m	16	132	ss	3,0	ss	2,8	s	5,7
002	—	0,2	—	0,1	s	6,3	114	—	0,08	—	0,06	—	0,5
110	st	21	st	20	st	49	222	s	4,4	ss	4,2	s	6,0
111	sst	91	sst	88	sst	91	213	s	4,2	ss	4,0	m	10
012	sst	67	sst	66	sst	77	024	st	16	m	15	st	25
020	m	16	m	16	m	9,2	033	—	0,7	—	0,8	—	0,4
021	s	4,2	s	4,2	s	6,9	040	m	5,8	s	5,6	s	6,5
112	s	3,2	ss	2,8	m	11	041	s	3,4	ss	3,4	s	5,9
121	sst	43	sst	41	sst	62	231	m	8,0	m	7,6	st	21
022	m	4,8	m	4,8	s	5,8	124	—	0,4	—	0,4	—	0,08
013	s	4,2	ss	4,0	sst	{ 9,2	133	s	4,0	s	4,0	s	6,5
200	st	20	st	19	sst	{ 27	301	ss	2,0	ss	2,0	—	—
103	st	28	st	28	st	32	310	ss	2,0	ss	{ 1,9	—	—
122	s	5,4	s	5,2	m	11	223	—	0,7	ss	{ 0,1	—	—
211	—	0,1	—	0,08	ss	1,6	311	m	13	m	13	—	—
113	m	8,6	m	8,6	st	17	141	ss	1,3	ss	1,4	—	—
031	s	6,0	s	5,6	st	15	015	ss	0,9	—	0,8	—	—
202	—	0,04	—	0,02	ss	1,8	204	m	5,6	m	5,8	—	—
023	ss	0,5	ss	0,5	ss	1,9	042	—	0,1	—	0,08	—	—
130	ss	1,4	ss	1,5	s	6,5	232	st	15	st	15	—	—
212	st	{ 28	st	{ 28	st	37	105	s	3,2	ss	3,2	—	—
004	st	{ 3,2	st	{ 3,8	ss	3,9	214	ss	2,8	ss	3,0	—	—
220	m	7,4	s	7,6	s	5,0	034	ss	1,1	—	1,0	—	—
131	st	13	m	13	m	11	115	st	20	st	19	—	—
032	st	10	m	10	m	10	312	—	0,8	—	0,8	—	—
221	ss	2,4	ss	2,4	s	4,5	142	m	9,8	m	9,6	—	—
123	st	10	m	10	s	3,6	—	—	—	—	—	—	—

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark.

Zusammenfassung

CoTe und NiTe, die NiAs-Struktur haben, gehen durch einen teilweisen Wegfall ihrer Metallatome aus dem Gitter und durch eine eintretende Ordnung der entstehenden Leerstellen, wie es scheint,

kontinuierlich in  $\text{CoTe}_2$  bzw.  $\text{NiTe}_2$  über. Die Struktur der letzteren Verbindungen wird dadurch von der Art, wie sie früher  $\text{CdJ}_2$  zugeschrieben wurde. (C 6-Typ nach dem Strukturbericht von EWALD und HERMANN.) Die Gitterdimensionen verändern sich für  $\text{CoTe}-\text{CoTe}_2$  von  $a = 3,882$ ,  $c = 5,367 \text{ \AA}$  zu  $a = 3,784$ ,  $c = 5,403 \text{ \AA}$  und für  $\text{NiTe}-\text{NiTe}_2$  von  $a = 3,957$ ,  $c = 5,354 \text{ \AA}$  zu  $a = 3,861$ ,  $c = 5,297 \text{ \AA}$ .

Das  $\text{CoTe}_2$  vom C 6-Typ geht bei langdauernder Erwärmung bei  $250^\circ$  in eine Phase vom Markasit-Typ über, deren Gitterdimensionen zu  $a = 3,882$ ,  $b = 5,301$ ,  $c = 6,298 \text{ \AA}$  bestimmt wurden.  $\text{FeTe}_2$  und  $\text{FeSe}_2$  sind auch vom Markasit-Typ. Ihre Gitterdimensionen sind: für  $\text{FeTe}_2$   $a = 3,849$ ,  $b = 5,340$ ,  $c = 6,260 \text{ \AA}$ ; für  $\text{FeSe}_2$   $a = 3,575$ ,  $b = 4,791$ ,  $c = 5,715 \text{ \AA}$ .

$\text{CoSe}_2$  und  $\text{NiSe}_2$  kristallisieren wie Pyrit mit den Elementarkubuskanten; für  $\text{CoSe}_2$   $a = 5,845 \text{ \AA}$ ; für  $\text{NiSe}_2$   $a = 5,948 \text{ \AA}$ .

*Stockholm, Institut für allg. u. anorg. Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1938.