Die Verbindungen $FeSe_2$, $CoSe_2$ und $NiSe_2$.

Von W. F. de Jong und H. W. V. Willems.

Mit 2 Figuren im Text.

Im Anschluß an unseren Aufsatz über die Disulfide der genannten Metalle und das interessante Benehmen des Eisenatomwirkungsbereichs in der Reihe der Verbindungen FeS_2—CoS_2—NiS_2 [1]), haben wir zwecks weiteren Studiums versucht, die analogen Diselenide darzustellen.

Über diese Verbindungen ist sehr wenig bekannt. Fonces-Diacon berichtet, daß er sie durch Überleiten von mit Selendampf gesättigtem Stickstoff über Dichlorid oder Oxyd hergestellt hat [2]), aber da er eine Untersuchung nach der Homogenität seines Produktes versäumt, ist es zweifelhaft, ob er die Verbindungen tatsächlich dargestellt hat. [3])

Unsere Darstellungsmethode war derjenigen der Disulfide völlig ähnlich und sie bestand in einem Zusammenschmelzen der Monoselenide mit einem geringen Übermaß Selens im Vakuum bei ungefähr 230° C während 2×24 Stunden. Diese Temperatur ist so gewählt, daß das Selen eben noch geschmolzen ist und die event. gebildeten Diselenide möglichst wenig dissoziiert werden.

Das erhaltene Produkt besteht aus glasartigem Selen mit einer braunschwarzen Masse. Wir haben nicht versucht, die Bestandteile voneinander zu trennen, denn wir erwarteten, daß die glasartige Substanz keinen oder nur geringen Einfluß auf die Röntgenstrahlen ausüben würde. Die Vermutung hat sich bestätigt, da auf den Röntgenogrammen der verschiedenen Metalldiselenide gar keine Linien gefunden wurden, die unabhängig vom Metall auf allen Filmen jedesmal am gleichen Ort erscheinen.

Das Röntgenogramm der Eisenschmelze, erhalten nach der Debye-Scherrer'schen Belichtungsmethode mit $Fe_{K_\alpha \text{ und } \beta}$-Strahlen, kam hauptsächlich mit dem des Eisenmonoselenids überein. Die

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **160** (1927), 185.

[2]) *Compt. rend.* **131** (1900), 556.

[3]) Vgl. Guertler, *Metallographie* [I] **1** (1912), 951.

Tabelle 1.

Fläche	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ beob.	Intensität ber.	Intensität beob. $CoSe_2$	Intensität beob. $NiSe_2$
111	0,083	0,086	0,1	1	—
200 β	91	93	0,5	—	—
210 β 200	113 111	108	2,7 3,8 } 6,5	5	2
211 β 210	136 138	140	2,2 18,8 } 21	6	7
211	166	169	16	4	3
?	—	202	—	—	—
220	222	224	3,8	2	1
300 221	249	241	0 0 } 0	1	1
311 β	250	250	2,8	3	1
310	277	—	0	—	—
320 β	296	—	1	—	—
311	305	308	19,6	10	10
321 β	318	—	2	—	—
222	332	—	1,7	1	2
320	361	364	7,2	4	3
321	388	391	13,7	5	5
?	—	419	—	—	—
400	443	441	2,2	2	1
410 322	471	—	0 2,8	— —	— —
421 β	476	—	1,3	—	—
330 411	498	—	0 0	— —	— —
331	528	—	0,1	—	—
420	553	554	3,1	1	1
421	581	582	9	3	4
332 333 β 511 β	609 613	611	4,4 0,6 } 5	2	3
520 β 432 β 422	658 665	661	1,4 2,6 } 4	1	1
521 β 500 430	681 691	685	0,9 0 } 0,9	1	1
510 431 440 β	721 727	728	0 1,7 } 1,7	1	—
333 511	749	744	2,7 1,7 } 4,4	5	5
432 520	802	794	6,5 3,3 } 9,8	7	7
521	831	824	6,4	7	4
?	—	848	—	—	—
440	887	875	11,8	8	8

Die Ausmessungen eines Pulverröntgenogramms von $CoSe_2$.

Die stärkste Linie ist 10 geschätzt.

Linien, welche diesem Stoffe nicht angehören, haben wir vergeblich versucht, einem regulären FeS_2 zuzuordnen. Im Gegensatz zu den unten noch zu beschreibenden Kobalt- und Nickelverbindungen müssen wir also darauf schließen, daß das Eisendiselenid auf diese Weise nicht hergestellt werden kann. Ein zweiter Versuch mit einer anderen Arbeitsmethode ist gleichfalls gescheitert. Er wurde auf die Weise vorgenommen, daß man einen Strom H_2Se zwei Stunden lang bei 200° C über FeSe leitete. Röntgenologisch erwies sich aber eine Probe noch als unverändertes Monoselenid.[1])

Die Kobalt- und Nickelverbindungen, nach der ersten Methode dargestellt, ergaben ein Spektrogramm, das große Ähnlichkeit mit

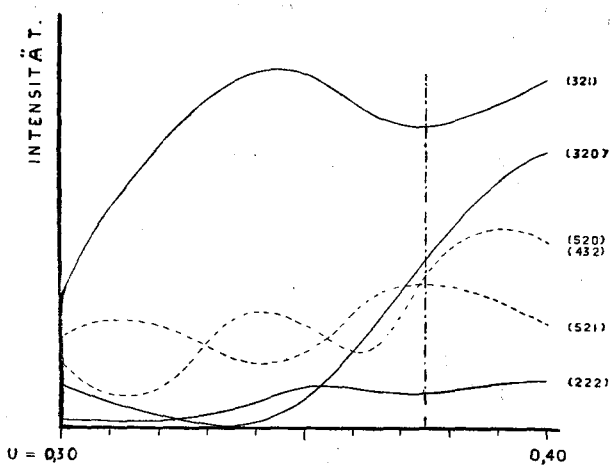

Fig. 1.
Flächenintensitäten für $u = 0{,}30 - 0{,}40$.

dem des Pyrit aufweist. Die beobachteten Werte von $\sin^2 \vartheta/2$ des Kobaltsalzes, wo ϑ der Winkel zwischen einfallendem und abgebeugtem Strahl ist, sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Linien stammen scheinbar sämtlich von einer regulären Substanz mit Basiskante $a \sim 5{,}80$ Å her. Weil nun das spezifische Gewicht der Verbindung nicht bekannt ist und auch nicht bequem ermittelt werden kann, ist ein „regelmäßiger" Versuch zur Entwicklung einer Struktur nicht möglich, und wir müssen gestehen, daß unsere weiteren Ableitungen gewissermaßen spekulativ sind, jedoch ist die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Zahlen in Tab. 1 dermaßen befriedigend, und zeigen die Verbindungstypen des Schwefels

[1]) Alsén, *Geol. För. Förh.*-Stockholm (1925), 50.

und des Selens stets so große Ähnlichkeit, daß unsere Schlußfolgerung, $CoSe_2$ mit Pyritstruktur liegt vor, praktisch keine Zweifel zuläßt. Die Verbindung hat eine berechnete Dichte von 7,2, und die Koordinaten der Atome sind die gleichen wie die des Pyrit (Raumgruppe T_h^6, dyakisdodekaedrisch).

Die Bestimmung des Parameterwertes u geschah mittels der Intensitätskurven der Formen {222}, {320}, {321} und {520} + {432}, {521}. In Fig. 1 sind die Kurven bei einem Trajekt $u = 0{,}30$ bis 0,40 gezeichnet. Die für die Intensitätsberechnung benutzte Formel lautet:

$$J \,|||\, |S|^2 \cdot n$$

worin $|S|^2$ den Strukturfaktor und n die Zahl der Flächen bedeutet.

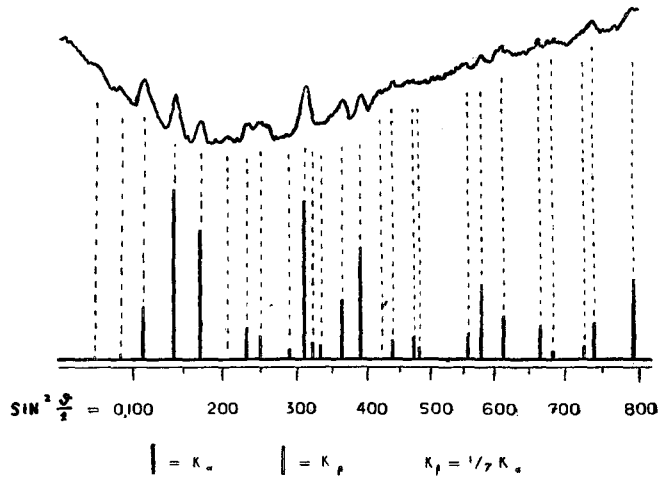

Fig. 2.
Photometerdiagramm und berechnete Intensitäten von $CoSe_2$.

Der Wert $u \sim 0{,}37^5$ stimmt am besten. In Tab. 1 sind die Intensitäten zusammengestellt[1]); die Übereinstimmung ist befriedigend. Ein Photometerdiagramm und die kalkulierten Werte sind in Fig. 2 aufgenommen[2]). In dieser Figur wird nicht gemeint, daß die Höhe der Kurve quantitativ den Längen der berechneten Intensitätsordinate entspricht — unsere Kenntnis ist eines derartigen Vergleichs leider noch unfähig —, sondern die Untereinanderstellung

[1]) Bei dieser Berechnung sind auch Polarisations- und Lorentzfaktor beachtet.

[2]) Das Diagramm ist mit einem Moll'schen Photometer aufgenommen. *Proc. Phys. Soc.*, London (1921), 207.

beabsichtigt lediglich, dem Leser eine bequeme Übersicht der Sachlage zu ermöglichen.

Eine Präzisionsaufnahme nach einer in Physica beschriebenen Methode[1]) ergibt:

$$a = 5{,}854 \pm 0{,}003 \text{ Å}.$$

Die berechnete Dichte beträgt bei diesem Werte 7,18. Die Entfernung Co—Se wird bei $u = 0{,}37^5$:

$$\text{Co—Se} = 2{,}41 \text{ A}.$$

Das Nickeldiselenid ist dem des Kobalts völlig ähnlich, die Konstanten sind:

$$a = 6{,}022 \pm 0{,}003 \text{ A},$$

die Dichte = 6,69 und die Entfernung

$$\text{Ni—Se} = 2{,}47 \text{ Å}.$$

Wir bedauern, daß es nicht möglich zu sein scheint, bei den Diseleniden das Benehmen des Eisenatomwirkungsbereichs weiter zu prüfen, jedoch geht aus der Untersuchung hervor, daß ganz ähnlich wie in den Verbindungen Fe_3S_4, Co_3S_4 und Ni_3S_4[2]), das Eisenatom auch in Verbindung mit Selen chemisch mit den beiden übrigen weniger verwandt erscheint, als diese untereinander.

Zusammenfassung. Es wird eine Darstellungsmethode von $CoSe_2$ und $NiSe_2$ beschrieben, und es werden die Konstanten dieser Verbindungen röntgenologisch ermittelt.

Die Struktur ist pyritähnlich (regulär, T_h^6), die Länge der Basiskante a beträgt:

$$\text{(Co)}\ a = 5{,}854 \pm 0{,}003 \text{ A},$$
$$\text{(Ni)}\ a = 6{,}022 \pm 0{,}003 \text{ Å},$$
$$u \sim 0{,}37^5.$$

Die berechneten Dichten sind (Co) 7,18 und (Ni) 6,69. Die Entfernungen der Atomschwerpunkte betragen:

$$\text{Co—Se} = 2{,}41 \text{ Å},$$
$$\text{Ni—Se} = 2{,}47 \text{ Å}.$$

Es ist nicht gelungen, $FeSe_2$ herzustellen.

[1]) *Physica* 7 (1927), 23.

[2]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **161** (1927), 311; Fontana, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 5, Serie 6a (1927), 579.

Delft, Mineralogisches Laboratorium der Technischen Hochschule, Januar 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1928.