

Metallreiche Phasen im ternären System Ni — Se — Te*

Von

A. L. N. Stevels** und F. Jellinek

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie, Materials Science Center
der Universität, Groningen, Niederlande

(Eingegangen am 9. April 1971)

Metal-Rich Phases in the Ternary System Ni—Se—Te

The metal-rich phases in the system Ni—Se—Te have been studied by X-ray diffraction at room temperature and elevated temperatures, and by *DTA*. At room temperature phases with the following structures were found in the pseudo-binary section $\text{Ni}_3(\text{Se}_{1-x}, \text{Te}_x)_2$: rhombohedral Ni_3S_2 type for $x = 0$; tetragonal $(\text{Ni}, \text{Fe})_{11}\text{Se}_8$ type for $0,15 \leq x \leq 0,35$; tetragonal rickardite type for $0,50 \leq x \leq 0,80$; superstructures of the rickardite type for $0,95 \leq x \leq 1$. At higher temperatures the homogeneity range of the phase with the tetragonal rickardite structure broadens. Above $600\text{--}770^\circ\text{C}$ a face-centered cubic phase exists in the whole range $0 \leq x \leq 1$; a model for the structure of this phase is proposed. The compound $\text{Ni}_{2,6}\text{Te}_2$ is orthorhombic at room temperature; it becomes hexagonal at 720°C and disproportionates at 820°C ; by partial substitution of Te by Se the hexagonal form is stabilized at room temperature. Similarly, the compound Ni_6Se_5 which is stable above 440°C only, is stabilized at room temperature by partial substitution of Se by Te. The phase $\text{Ni}_6(\text{Se}_{1-x}, \text{Te}_x)_5$ decomposes by a peritectoid reaction at 650° ($x = 0$) to 590°C ($x = 0,3$).

Die metallreichen Phasen im System Ni—Se—Te wurden durch Röntgenaufnahmen bei Zimmertemp. und bei höheren Temperaturen sowie durch *DTA* untersucht. Bei Zimmertemp. wurden im pseudo-binären Schnitt $\text{Ni}_3(\text{Se}_{1-x}, \text{Te}_x)_2$ Phasen mit den folgenden Strukturen gefunden: rhomboedrischer Ni_3S_2 -Typ für $x = 0$; tetragonaler $(\text{Ni}, \text{Fe})_{11}\text{Se}_8$ -Typ für $0,15 \leq x \leq 0,35$; tetragonaler Rickardit-Typ für $0,50 \leq x \leq 0,80$; Überstrukturen des Rickardit-Typs für $0,95 \leq x \leq 1$. Bei höheren Temperaturen verbreitert sich das Homogenitätsgebiet der Phase mit der tetragonalen Rickardit-Struktur. Über $600\text{--}770^\circ\text{C}$ tritt im ganzen Gebiet $0 \leq x \leq 1$ eine kubisch-

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Gegenwärtige Anschrift: Forschungslaboratorium N. V. Philips, Eindhoven, Niederlande

flächenzentrierte Phase auf, für die ein Strukturmodell gegeben wird. Die Verbindung $\text{Ni}_{2,6}\text{Te}_2$ ist bei Zimmertemp. rhombisch, wird bei 720°C hexagonal und disproportioniert sich bei 820°C ; die hexagonale Modifikation wird durch partielle Substitution von Te durch Se bei Zimmertemp. stabilisiert. Ebenso wird die erst über 440°C stabile Verbindung Ni_6Se_5 durch partielle Substitution $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ bei Zimmertemp. stabilisiert. Die Phase $\text{Ni}_6(\text{Se}_{1-x}, \text{Te}_x)_5$ disproportioniert sich peritektoidisch bei 650°C ($x = 0$) bis 590°C ($x = 0,3$).

Einführung

In vorangehenden Arbeiten haben wir das thermische Verhalten von Ni_3Te_2 ^{1, 2} und Ni_3Se_2 ² beschrieben. $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ hat über 770°C eine kubisch-flächenzentrierte Struktur^{2, 3}. Beim Abkühlen erfolgt eine Umwandlung in eine tetragonale Struktur vom Rickardit- (Cu_3Te_2) -Typ, die bei etwa 300°C rhombisch deformiert wird; unterhalb 170° (Ni-reiche Seite) bzw. 130°C (Te-reiche Seite)⁴ treten geordnete Überstrukturen des Rickardit-Typs auf¹. Ni_3Se_2 ist bei Raumtemperatur rhomboedrisch und isotyp mit Ni_3S_2 ; über 600°C hat die Verbindung dieselbe kubisch-flächenzentrierte Struktur wie Ni_3Te_2 ^{2, 5}. Beim Abkühlen setzt die Hochtemperaturform von Ni_3Se_2 sich bei 560° um in eine metastabile Form, die dann bei etwa 530°C in die stabile Form übergeht². In den ternären Systemen Ni—Co—Se^{2, 6} und Ni—Fe—Se^{2, 7} treten stabile Phasen auf mit der gleichen tetragonal-innenzentrierten Struktur wie die der metastabilen Form des Ni_3Se_2 .

Angesichts dieser Ergebnisse erschien es interessant, das quasi-binäre System Ni_3Se_2 — Ni_3Te_2 näher zu untersuchen. Auch der Einfluß der Se—Te-Substitution auf das thermische Verhalten von Ni_6Se_5 ⁵ bzw. Ni_4Te_3 ($\text{Ni}_{2,6}\text{Te}_2$) wurde untersucht. Gleichzeitig mit uns haben Røst und Vestersjø⁸ das ternäre System Ni—Se—Te untersucht, und zwar an Präparaten, die von 580°C abgeschreckt wurden. Ihre Resultate sind

¹ R. B. Kok, G. A. Wiegers und F. Jellinek, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **84**, 1585 (1965).

² A. L. N. Stevels, J. Bouwma, G. A. Wiegers und F. Jellinek, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 705 (1968).

³ J. Barstad, F. Grønvald, E. Røst und E. Vestersjø, *Acta Chem. Scand.* **20**, 2865 (1966).

⁴ A. L. N. Stevels, Dissertation, Groningen (1969); Philips Research Reports Suppl. **9** (1969).

⁵ F. Grønvald, R. Møllerud und E. Røst, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1997 (1966).

⁶ H. Haraldsen, R. Møllerud und E. Røst, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1727 (1967).

⁷ E. Røst und K. Haugsten, *Acta Chem. Scand.* **23**, 388 (1969).

⁸ E. Røst und E. Vestersjø, *Acta Chem. Scand.* **22**, 2118 (1968).

mit unseren Ergebnissen in Einklang zu bringen, wenn man annimmt, daß die Gleichgewichtstemperatur der Präparate von *Røst* und *Vestersjø* nicht 580° C, sondern einer niedrigeren Temperatur entspricht.

Experimenteller Teil

Die Präparate wurden dargestellt durch Erhitzen von Mischungen der Elemente oder der binären Verbindungen in evakuierten Quarzröhrchen auf 600° (Se-reiche Präparate) bis 800° C (Te-reiche Präparate) und langsam auf Zimmertemp. abgekühlt. Sie wurden röntgenanalytisch untersucht (CuK α -Strahlung), wobei ein Pulverdiffraktometer (Philips) und eine Guinier-De Wolff-Kamera (Nonius) verwendet wurden. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurde manchen Präparaten Siliciumpulver ($a = 5,4306 \text{ \AA}$ bei Zimmertemp.) beigemischt.

Das thermische Verhalten der Präparate wurde durch Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen und Differential-Thermoanalyse (*DTA*) untersucht; in einigen Fällen wurden auch die elektrische Leitfähigkeit und die magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur gemessen. Für die Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen verwendeten wir eine Guinier-Lenné-Kamera (Nonius), die es erlaubt, das Beugungsdiagramm bei kontinuierlich variabler Temperatur aufzunehmen. Die Erhitzung der Präparate erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 10° C/Stde, Abkühlung mit 20° C/Stde. Um Oxydation zu vermeiden, wurde die Kamera auf 10^{-2} Torr evakuiert und die Präparate in sehr dünne Quarzkapillaren eingeschlossen. Die *DTA*-Aufnahmen wurden unter N_2 ausgeführt, wobei die Präparate sich in dünnwandigen Quarzgefäßen befanden; die Erhitzungskurven wurden mit einer Temperaturänderung von 5° C/Min. aufgenommen, die Abkühlungskurven mit 10° C/Min.

Der pseudo-binäre Schnitt Ni_3Se_2 — Ni_3Te_2

Wie bereits erwähnt, tritt sowohl bei Ni_3Se_2 wie auch bei Ni_3Te_2 bei hohen Temperaturen eine kubisch-flächenzentrierte Struktur auf, doch sind die Strukturen der beiden Verbindungen bei tieferen Temperaturen verschieden. Bei Ni_3Te_2 findet man zwischen etwa 770° C und 300° C eine tetragonale Struktur vom Rickardit-Typ, bei noch niedrigeren Temperaturen Überstrukturen dieses Typs^{1, 4}. Unterhalb 600° C ist die stabile Form von Ni_3Se_2 rhomboedrisch, doch wir fanden beim Abkühlen zwischen 560° und etwa 530° C auch eine metastabile Form mit einem tetragonal-innenzentrierten Gitter². Wie die Röntgenbeugungsdaten in Tab. 1 zeigen, ist die metastabile Form von Ni_3Se_2 isotyp mit $(Ni,Fe)_{11}Se_3$ ⁹.

Sowohl Ni_3Se_2 wie $Ni_{3\pm x}Te_2$ sind metallische Leiter (spezif. Widerstände etwa $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ bei 20° C) mit schwach temperaturabhängigem *Pauli*-Paramagnetismus; die erwähnten Strukturübergänge sind auch

⁹ E. Røst und K. Haugsten, *Acta Chem. Scand.* **23**, 1601 (1969).

in den Widerstand-gegen-Temperatur-Kurven gut zu erkennen⁴. Der von früheren Autoren beobachtete Ferromagnetismus von Ni_3Se_2 ¹⁰ und $\text{Ni}_{3+x}\text{Te}_2$ ¹¹ ist wohl auf Verunreinigung der Präparate durch freies Nickel zurückzuführen. Metallreichere Chalkogenidphasen als $\text{Ni}_3(\text{Se}_{1-x},\text{Te}_x)_2$ haben wir nicht gefunden.

Tabelle 1. Guinier-Aufnahme von der metastabilen Modifikation von Ni_3Se_2 (540° C); $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung; tetragonal-innenzentriert, $a = 7,289 \text{ \AA}$, $c = 11,568 \text{ \AA}$

	beobachtet		berechnet	
	I^*	$10^5 \sin^2 \vartheta$	$10^5 \sin^2 \vartheta$	hkl
s	1 560		1 559	101
ss	1 760		1 773	002
s ⁺	2 236		2 233	110
s ⁻	3 991		4 006	112
m ⁻	5 099		5 106	103
s	6 018		6 026	211
sst	6 248		6 239	202
ss	7 074		7 093	004
m ⁺	8 942		8 932	220
s	9 320		9 325	114
s ⁺	9 575		9 572	213
s	10 492		10 491	301
st	10 707		10 705	222
s	11 171		11 165	310
s ⁻	11 560		11 559	204
m	12 212		12 199	105
s	12 930		12 938	312
s ⁺	14 033		14 038	303
m	14 985		14 958	321
st	15 996		15 959	006
			16 025	224
m	16 673		16 665	215
st	17 861		17 864	400

* sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach; ss = sehr schwach.

Bei den ternären Präparaten $\text{Ni}_3(\text{Se}_{1-x},\text{Te}_x)_2$ treten die oben genannten Strukturen (außer der kubischen) bereits bei Raumtemperatur auf. In langsam abgekühlten Präparaten fanden wir die tetragonale Struktur des $(\text{Ni},\text{Fe})_{11}\text{Se}_8$ -Typs bei $0,15 \leq x \leq 0,35$, den tetragonalen Rickardit-Typ bei $0,50 \leq x \leq 0,80$ und den rhombisch deformierten Rickardit-Typ bei $x = 0,95$. Die Gitterkonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

¹⁰ E. Hiller, Neues Jb. Mineral., Abh., **85**, 265 (1951).

¹¹ E. Uchida und H. Kondoh, J. Physic. Soc. Japan **11**, 21 (1956).

Tabelle 2. Strukturen und Gitterkonstanten der Phasen $\text{Ni}_3(\text{Se}_{1-x},\text{Te}_x)_2$ bei 20° C

x	Strukturtyp	a , Å	c , Å	$c : a$
0	Ni_3S_2	6,032	7,261	
0,15	$(\text{Ni},\text{Fe})_{11}\text{Se}_8$	7,134	11,483	1,610
0,20	$(\text{Ni},\text{Fe})_{11}\text{Se}_8$	7,168	11,484	1,602
0,35	$(\text{Ni},\text{Fe})_{11}\text{Se}_8$	7,329	11,488	1,567
0,50	Rickardit	3,729	5,741	1,540
0,60	Rickardit	3,739	5,763	1,541
0,70	Rickardit	3,748	5,844	1,559
0,80	Rickardit	3,769	5,947	1,578
0,95	{ rhombisch def. Rickardit	$a = 3,769$ $b = 3,791$	6,018	1,592 ($= c : \sqrt{ab}$)

Das Homogenitätsgebiet der tetragonalen Phase vom Rickardit-Typ ist bei höheren Temperaturen wesentlich breiter als bei Zimmertemperatur. Auf der Tellur-reichen Seite wird die Zusammensetzung Ni_3Te_2 bei etwa 300° C erreicht. Auf der Selen-reichen Seite erreicht das Gebiet der Rickardit-artigen Phase bei 530° C die Zusammensetzung $\text{Ni}_3(\text{Se}_{1,6},\text{Te}_{0,4})$. Die Umwandlung des $(\text{Ni},\text{Fe})_{11}\text{Se}_8$ -Typs in den Rickardit-Typ zeigt bei $\text{Ni}_3(\text{Se}_{1,6},\text{Te}_{0,4})$ eine sehr große Hysterese; sie wurde beim Erwärmen bei etwa 530° C beobachtet (schmales Zwei-Phasen-Gebiet), die Rückbildung war beim Abkühlen (20° C/Stde.) jedoch erst bei 290° C vollständig.

Bei noch höheren Temperaturen besaßen alle Präparate $\text{Ni}_3(\text{Se}_{1-x},\text{Te}_x)$ eine kubisch-flächenzentrierte Struktur. Die Umwandlungstemperatur ist für $x = 0$: 600°, für $x = 0,2$ etwa 590°, für $x = 0,5$ etwa 625° C und nimmt dann weiter zu mit zunehmendem Wert von x . (Bei den ternären Präparaten sind die DTA-Signale dieser Umsetzungen sehr breit; offenbar liegen breite Zwei-Phasen-Gebiete vor, die jedoch nicht weiter untersucht wurden.) Die Gitterkonstanten von $\text{Ni}_3(\text{Se}_{1,6}\text{Te}_{0,4})$ bei verschiedenen Temperaturen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Mit steigen-

Tabelle 3. Gitterkonstanten der verschiedenen Modifikationen von $\text{Ni}_3\text{Se}_{1,6}\text{Te}_{0,4}$

Temp.	Strukturtyp	a , Å	c , Å	$c : a$
20° C	$(\text{Ni},\text{Fe})_{11}\text{Se}_8$	7,168	11,484	1,602
530° C	$(\text{Ni},\text{Fe})_{11}\text{Se}_8$	7,268	11,570	1,592
290° C ^a	Rickardit	3,722	5,723	1,538
560° C	Rickardit	3,743	5,743	1,534
590° C	kubisch f. z.	(3,848) ^b	5,437	(1,414) ^b
760° C	kubisch f. z.	(3,875) ^b	5,476	(1,414) ^b

^a Nicht stabil.^b In tetragonal-innenzentrierter Aufstellung.

der Temperatur nimmt das Achsenverhältnis $c:a$ der tetragonalen Modifikationen ab in Richtung des Idealwerts $c:a = \sqrt{2}$ für eine kubische dichteste Packung (der Chalkogen-Atome), die bei der Hochtemperaturform erreicht wird. [Genau dasselbe Verhalten wurde auch bei $(\text{Ni}_{2,4}, \text{Fe}_{0,6})\text{Se}_2$ beobachtet, während bei $(\text{Ni}_{2,4}, \text{Co}_{0,6})\text{Se}_2$ die Rickardit-artige Phase fehlt⁴].

Um die Struktur der kubischen Hochtemperaturphase $\text{Ni}_3(\text{Se}_{1-x}, \text{Te}_x)_2$ zu bestimmen wurden Hochtemperatur-Guinier-Aufnahmen verschiedener Präparate photometriert. Befriedigende Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten der Röntgenlinien ergab sich für eine Struktur entsprechend der von $h \cdot t \cdot \text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ (Raumgruppe $F \bar{4}3m - T_d^{23}$)¹². Für Ni_3Se_2 ($a = 5,423 \text{ \AA}$ bei 620°C) ergaben sich die folgenden Atomlagen:

4 Se in 4(a): (000) usw.

1,6 Ni in 4(b): $(\frac{111}{222})$ usw.

3,6 Ni in 4(c): $(\frac{111}{144})$ usw.

0,8 Ni in 16(e): (xxx) usw. mit $x \approx 0,71$.

In dieser Struktur bilden die Chalkogenatome ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. Die Metallatome in Position (b) befinden sich in Oktaederlücken dieses Gitters, die Metallatome in Position (c) in Tetraederlücken, die Metallatome in Position (e) ebenfalls in Tetraederlücken, jedoch nicht in der Mitte der Tetraeder, sondern verschoben in Richtung einer Tetraederfläche.

Für Ni_3SeTe und Ni_3Te_2 wurden ganz ähnliche Verteilungen der Metallatome gefunden⁴, jedoch liegen bei den Hochtemperaturformen von $(\text{Ni}_{2,4}, \text{Fe}_{0,6})\text{Se}_2$ und $(\text{Ni}_{2,4}, \text{Co}_{0,6})\text{Se}_2$ 2,4 Metallatome in Position (b), 3,0 in (c) und 0,6 in (e). Offenbar bevorzugen Fe und Co eine oktaedrische Koordination.

In der Hochtemperaturphase von $\text{Ni}_3(\text{Se}_{1-x}, \text{Te}_x)_2$ bilden die Chalkogenatome eine kubische dichteste Packung, auch im $(\text{Ni}, \text{Fe})_{11}\text{Se}_8$ -Typ⁹ (und im Rickardit-Typ) ist das annähernd der Fall. Es ist daher verständlich, daß die Hochtemperaturform von Ni_3Se_2 sich beim Abkühlen leichter in die metastabile Phase vom $(\text{Ni}, \text{Fe})_{11}\text{Se}_8$ -Typ umlagert als in die stabile rhomboedrische Form, in der die Chalkogenatome eine (etwas verzerrte) kubisch-innenzentrierte Packung bilden.

Die Phase $\text{Ni}_6(\text{Se}_{1-x}, \text{Te}_x)_5$

In Übereinstimmung mit Grönvold u. a.⁵ beobachteten wir, daß die Verbindung Ni_6Se_5 bei Raumtemperatur nicht stabil ist, aber durch

¹² A. L. N. Stevels und F. Jellinek, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **90**, 273 (1971).

Abschrecken des Präparats von 600° C erhalten werden kann. Die Gitterkonstanten der rhombischen Verbindung sind in Tab. 4 aufgeführt. Langsam abgekühlte Präparate der Zusammensetzung $\text{Ni}_{1,20}\text{Se}$ bestanden aus rhomboedrischem Ni_3Se_2 und hexagonalem Ni_{1-x}Se (NiAs-Typ); die rhomboedrische Form von NiSe (Millerit-Typ)¹³ wurde nicht gefunden.

Beim Erwärmen der Präparate zeigten Guinier-Aufnahmen die eutektoidische Bildung von Ni_6Se_5 bei 450° C; DTA-Aufnahmen zeigten einen endothermen Effekt bei 480° C. (Der Temperaturunterschied ist auf die Trägheit der Umwandlung zurückzuführen.) Bei 650° C zersetzte Ni_6Se_5 sich wieder in kubisches $\text{Ni}_{3-x}\text{Se}_2$ und hexagonales Ni_{1-x}Se ; die Gitterkonstanten dieser Produkte waren bei 700° C: $a_{\text{kub.}} = 5,353 \text{ \AA}$, bzw. $a_{\text{hex.}} = 3,692 \text{ \AA}$; $c_{\text{hex.}} = 5,488 \text{ \AA}$. Beim Abkühlen wurde die peritektoidische Bildung von Ni_6Se_5 bei etwa 625° C beobachtet; die eutektoidische Zersetzung erfolgte in der Guinier-Kamera scharf bei 440° C.

Präparate der Zusammensetzung $\text{Ni}_6(\text{Se}_{1-x}, \text{Te}_x)_5$ mit $x = 0,1, 0,2$ und $0,3$ waren auch nach langsamem Abkühlen von 600° C bei Zimmertemperatur homogen. Offenbar stabilisiert die partielle Substitution $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ die Ni_6Se_5 -Phase gegenüber den eutektoidischen Zersetzungsprodukten. Dagegen wurde die Temperatur der peritektoidischen Zersetzung in kubisches $\text{Ni}_{3-x}(\text{Se}, \text{Te})_2$ und hexagonales $\text{Ni}_{1-x}(\text{Se}, \text{Te})$ durch die Substitution etwas erniedrigt; die beobachteten Werte sind in Tab. 4 aufgeführt. Tab. 4 enthält auch die Gitterkonstanten der Präparate $\text{Ni}_6(\text{Se}_{1-x}, \text{Te}_x)_5$; die Werte stimmen gut mit den Ergebnissen von Røst und Vestersjø⁸ überein.

Tabelle 4. Gitterkonstanten und peritektoidische Zersetzungstemperaturen T_p von $\text{Ni}_6(\text{Se}_{1-x}, \text{Te}_x)_5$

x	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$T_p, \text{ }^\circ\text{C}$
0,0 (500° C)	3,483	12,02	17,22	650
0,0 (20° C)*	3,438	11,87	17,08	
0,1 (20° C)	3,463	11,93	17,10	625
0,2 (20° C)	3,490	11,99	17,15	605
0,2 (20° C)	3,510	12,05	17,19	590

* Abgeschrecktes Präparat.

Die Phase $\text{Ni}_{2,6}(\text{Te}_{1-x}, \text{Se}_x)_2$

Stöchiometrisches NiTe ist eine Mischung von hexagonalem Ni_{1-x}Te (NiAs-Typ) und einer rhombischen Phase¹; in Übereinstimmung mit

¹³ J. E. Hiller und W. Wegener, Neues Jb. Mineral., Abh., **94**, 1147 (1960).

Barstad u. a.³ wurde gefunden, daß die rhombische Phase bei der Zusammensetzung $\text{Ni}_{2,59}\text{Te}_2$ homogen ist (Tab. 5). Beim Erwärmen von $\text{Ni}_{2,59}\text{Te}_2$ ändert sich das Achsenverhältnis $b : a$ des rhombischen Gitters ($b : a = 1,754$ bei 20°C) zunächst wenig; bei 600°C hat es den Wert 1,753. Über 600° nimmt das Verhältnis $b : a$ ab und erreicht bei 720°C den Wert $\sqrt{3}$ ($= 1,732$). Gleichzeitig verschwinden die Linien mit $h + k$ ungerade; die Verbindung ist dann hexagonal (Tab. 5). *DTA* ließ nur einen sehr schwachen Wärmeeffekt erkennen (bei 740°C). Beim weiteren Erhitzen disproportioniert $\text{Ni}_{2,59}\text{Te}_2$ bei 820°C in kubisches $\text{Ni}_{3-x}\text{Te}_2$ und hexagonales Ni_{1-x}Te ; die Gitterkonstanten der Zersetzungsprodukte sind (bei 820°C): $a_{\text{kub.}} = 5,631 \text{ \AA}$ bzw. $a_{\text{hex.}} = 3,962 \text{ \AA}$; $c_{\text{hex.}} = 6,248 \text{ \AA}$. Beim Abkühlen wurden Wärmeeffekte bei 800° und 740°C gefunden. Die peritektoidische Disproportionierung von $\text{Ni}_{2,6}\text{Te}_2$ erklärt, daß *Ettenberg* u. a.¹⁴ diese Phase bei hohen Temperaturen nicht beobachtet haben.

Tabelle 5. Symmetrie und Gitterkonstanten von $\text{Ni}_{2,6}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

	Symmetrie	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	b/a
$\text{Ni}_{2,59}\text{Te}_2$ (20°C)	rhombisch	3,914	6,863	12,358	1,754
$\text{Ni}_{2,59}\text{Te}_2$ (720°C)	hexagonal	3,952	(6,845)	12,472	1,732
$\text{Ni}_{2,60}\text{Te}_{1,8}\text{Se}_{0,2}$ (20°C)	rhombisch	3,881	6,769	12,297	1,744
$\text{Ni}_3\text{Te}_{1,4}\text{Se}_{0,6}^*$ (20°C)	hexagonal	3,802	(6,585)	12,151	1,732

* Abgeschrecktes Präparat.

Das durch langsames Abkühlen von 800°C erhaltene $\text{Ni}_{2,59}\text{Te}_2$ ist bei Zimmertemperatur rhombisch (Tab. 5), aber noch deutlich pseudo-hexagonal: die Beugungslinien mit $h + k$ ungerade sind schwach oder nicht beobachtbar, das Verhältnis der Intensitäten der Linien $11l$ und $20l$ mit gleichem Index l ist nahe 2 : 1, ebenso bei den Linien $31l$ und $02l$ usw. Beim Aufbewahren der Verbindung bei Zimmertemperatur ändern sich die Intensitäten der Röntgenbeugungslinien langsam, und zwar so, daß die Abweichungen von der hexagonalen Symmetrie größer werden; erst nach etwa zwei Monaten hatten die Intensitäten ihre Endwerte erreicht. Eine Patterson-Synthese zeigte, daß die acht Telluratome in der rhombischen Zelle annähernd eine dichteste Packung von Typ *chc* bilden; etwa zwei Drittel der Nickelatome befinden sich in den Oktaederlücken dieser Packung, die übrigen in Tetraederlücken. Die genaue Verteilung der Metallatome konnte jedoch nicht ermittelt werden.

Die Intensitäten der Röntgenlinien der hexagonalen Hochtemperaturform von $\text{Ni}_{2,59}\text{Te}$ (vgl. Tab. 6) zeigen, daß die Telluratome auch hier

¹⁴ M. Ettenberg, K. L. Komarek und E. Miller, J. Solid State Chem. 1, 583 (1970); 3, 466 (1971).

eine dichteste Packung vom Typ *chch* bilden. Beim Abkühlen unter etwa 740° C wird die Packung etwas verzerrt und ändert sich die Verteilung der Metallatome; offenbar wird die endgültige Ordnung der Metallatome jedoch weit langsamer erreicht als die Verzerrung des Gitters.

Durch partielle Substitution von Te durch Se wird die hexagonale Hochtemperaturform von $\text{Ni}_{2,6}\text{Te}_2$ stabilisiert. $\text{Ni}_{2,60}(\text{Te}_{1-x},\text{Se}_x)_2$ mit $x = 0,1$ ist bei Zimmertemperatur noch rhombisch (Tab. 5), Präparate mit $x = 0,2$ und $x = 0,3$ sind jedoch hexagonal. Präparate mit $x > 0,3$ waren bei Zimmertemperatur nicht homogen; sie enthielten neben hexagonalem $\text{Ni}_{2,6}(\text{Te}_{1-x},\text{Se}_x)_2$ eine hexagonale Phase vom NiAs-Typ. Auch im Präparat von der Zusammensetzung $\text{Ni}_{2,60}(\text{Te}_{1,40},\text{Se}_{0,60})$ wurde von 300° bis 560° C neben hexagonalem $\text{Ni}_{2,6}(\text{Te}_{1-x},\text{Se}_x)_2$ eine Phase vom NiAs-Typ ($a = 3,92 \text{ \AA}$; $c = 5,43 \text{ \AA}$ bei 360° C) beobachtet. Beim weiteren Erhitzen schmolz $\text{Ni}_{2,60}(\text{Te}_{1,40},\text{Se}_{0,60})$ bei etwa 800° C ohne vorhergehende Disproportionierung.

Tabelle 6. Diffraktogramm von $\text{Ni}_3\text{Te}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ (20° C, abgeschrecktes Präparat); $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung; hexagonal, $a = 3,802 \text{ \AA}$, $c = 12,151 \text{ \AA}$

<i>I</i>	beobachtet		berechnet	
	<i>I</i>	$10^5 \sin^2 \vartheta$	$10^5 \sin^2 \vartheta$	<i>hkl</i>
5	5 877	5 877	5 873	101
8	6 431	6 431	6 430	004
51	7 071	7 071	7 078	102
11	9 073	9 073	9 088	103
7	11 923	11 923	11 901	104
24	15 519	15 519	15 517	105
29	16 414	16 414	16 413	110
8	19 951	19 951	19 938	106
7	22 842	22 842	22 843	114
6	23 490	23 490	23 492	202
2	25 151	25 151	25 162	107
1	25 500	25 500	25 501	203
5	25 729	25 729	25 718	008
1	28 348	28 348	28 314	204
5	31 919	31 919	31 930	205
2	36 352	36 352	36 351	206
2	38 701	38 701	38 699	211
5	39 912	39 912	39 905	212
2	{ 41 575	{ 41 575	41 577	207
	{ 41 902	{ 41 902	41 915	213
5	42 143	42 143	42 131	118
3	45 642	45 642	45 656	1.0.10
4	48 325	48 325	48 344	215
4	49 250	49 250	49 240	300
2	52 773	52 773	52 764	216
2	55 661	55 661	55 669	304

Während das Homogenitätsgebiet der Phase $\text{Ni}_{2,6}\text{Te}_2$ im binären System Ni—Te schmal ist, ist das Gebiet von $\text{Ni}_{2,6}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ breiter, besonders bei hohen Temperaturen. So wurde die Phase häufig in abgeschreckten Präparaten $\text{Ni}_3(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ mit $0,1 \leq x \leq 0,4$ gefunden; Tab. 6 gibt das Diffraktogramm eines abgeschreckten Präparates $\text{Ni}_3(\text{Te}_{1,4}\text{Se}_{0,6})$.

Schlußbemerkungen

Die Ergebnisse der Untersuchung von *Røst* und *Vestersjø*⁸ an Ni—Se—Te-Präparaten, die von 580° C abgeschreckt wurden, stimmen mit unseren Resultaten recht gut überein, wenn man annimmt daß die Gleichgewichtstemperatur ihrer Präparate nicht bei 580° C liegt, sondern nur wenig höher als Zimmertemperatur. Das entspricht auch unserer Beobachtung, daß die Hochtemperaturformen der verschiedenen Phasen (außer Ni_6Se_5) sich nur sehr unvollständig (oder gar nicht) abschrecken lassen und sich beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur in die dann stabilen Phasen umsetzen. In einigen Fällen liegen die von *Røst* und *Vestersjø*⁸ angegebenen Homogenitätsgebiete bei höheren Chalkogengehalten als wir fanden; eine einleuchtende Erklärung hierfür können wir nicht geben.

Wir danken Herrn Dr. *G. A. Wiegers* für viele wertvolle Diskussionen, Frau *A. H. C. Timans-Bruining*, Herrn Dr. *J. Bouwma* und Herrn *J. H. Wiersma* für die Ausführung verschiedener Messungen.