

Die Systeme Nickel—Selen und Kobalt—Nickel—Selen Übergangsmetall—Chalkogensysteme, 2. Mitt.

Von

K. L. Komarek und K. Wessely

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 27. August 1971)

*The Systems Nickel—Selenium and Cobalt—Nickel—Selenium.
Transition Metal—Chalcogen Systems, II.*

The Ni—Se system was investigated by X-ray and thermal analyses and from the results and from published data the Ni—Se phase diagram was constructed. The high temperature phase β -Ni₃Se₂ decomposes peritectically at 785 °C, the compound Ni₆Se₅ peritectoidically at 647.5 °C. The B8 (NiAs) phase Ni_{1-x}Se has a congruent melting point at 53.5 at% Se and 959 °C and a maximum range of homogeneity between 50.5 at% Se (785 °C) and 56.8 at% Se (856 °C). NiSe₂ decomposes peritectically at 853 °C into Ni_{1-x}Se and a Se-rich melt. Melts with more than 68.0 at% Se exhibit above 856 °C a miscibility gap. X-ray investigations confirmed the existence of the four compounds α -Ni₃Se₂, Ni₆Se₅, Ni_{1-x}Se, and NiSe₂.

Three sections of the ternary system Co—Ni—Se were investigated. Alloys of the quasibinary sections between the B8 phases Ni_{1-x}Se and Co_{1-x}Se and between the C2 phases NiSe₂ and CoSe₂ are completely miscible in the liquid as well as in the solid state. The liquidus and the solidus temperatures in these sections drop continuously from the Co- to the Ni-side of the diagram. The ternary phase (Co_{1-y}Ni_y)₁₁Se₈ is stable at 400 °C between $0.9 < y < 0.5$.

Das System Ni—Se wurde thermisch und röntgenographisch untersucht und aus den Resultaten und aus Literaturangaben das Phasendiagramm aufgestellt. Die Hochtemperaturphase β -Ni₃Se₂ zersetzt sich peritektisch bei 785 °C, die Verbindung Ni₆Se₅ peritektoidisch bei 647,5 °C. Die B8-(NiAs-)Phase Ni_{1-x}Se hat einen kongruenten Schmelzpunkt bei 53,5 At% Se und 959 °C und eine maximale Phasenbreite von 50,5 At% Se (785 °C) bis 56,8 At% Se (856 °C). NiSe₂ zerfällt peritektisch bei 853 °C in Ni_{1-x}Se und eine Se-reiche Schmelze. In Schmelzen mit mehr als 68,0 At% Se tritt oberhalb 856 °C eine Mischungslücke auf. Röntgenographisch konnte die Existenz der vier Verbindungen α -Ni₃Se₂, Ni₆Se₅, Ni_{1-x}Se und NiSe₂ bestätigt werden.

Im Dreistoffsystem Co—Ni—Se wurden drei Schnitte untersucht. In den quasibinären Schnitten zwischen den B8-Phasen Ni_{1-x}Se und Co_{1-x}Se und zwischen den C2-Phasen NiSe_2 und CoSe_2 sind die Legierungen sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand vollkommen mischbar. In beiden Schnitten fallen die Liquidus- und Solidustemperaturen kontinuierlich von der Co- zur Ni-Seite ab. Die ternäre Phase $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_{11}\text{Se}_8$ ist bei 400 °C zwischen $0,9 > y > 0,5$ stabil.

Die bisherigen Untersuchungen im System Nickel—Selen sind in den Zusammenstellungen von *Hansen*¹, *Elliott*² und *Shunk*³ besprochen.

Das besonders auf thermischen Analysen und Röntgenuntersuchungen von *Kuznetsov* und Mitarb.⁴ beruhende Phasendiagramm² zeigt insgesamt fünf intermediäre Verbindungen: das in zwei Modifikationen auftretende, inkongruent schmelzende Ni_3Se_2 , die peritektoidisch sich bildenden Verbindungen Ni_6Se_5 und $\text{Ni}_{21}\text{Se}_{20}$ bzw. $\gamma\text{-NiSe}$, die kongruent schmelzende B8-(NiAs-)Phase Ni_{1-x}Se mit einem kontinuierlichen Übergang von hexagonaler zu monokliner Symmetrie, und die mit Pyrit (C2) isotype Verbindung NiSe_2 . Das Umwandlungsverhalten von Ni_3Se_2 wurde von *Gronvold* und Mitarb.⁵ und von *Stevens* und Mitarb.⁶ mittels Hochtemperaturröntgenaufnahmen untersucht und dabei festgestellt, daß sich die bei tieferen Temperaturen stabile rhomboedrische α -Modifikation bei ungefähr 600 °C in eine kubisch flächenzentrierte β -Struktur mit einem beträchtlichen Homogenitätsbereich umwandelt. Beim Abkühlen transformiert sich die kubisch flächenzentrierte Phase bei 560 °C in eine metastabile tetragonal raumzentrierte Form, die sich bei weiterem Abkühlen in die stabile rhomboedrische Modifikation umwandelt⁶.

Im Homogenitätsbereich der NiAs-Phase Ni_{1-x}Se wurden durch Messungen der spezifischen Wärmen bei bestimmten Konzentrationen λ -Umwandlungen beobachtet⁷, die durch Ordnungsvorgänge der Nickelleerstellen im Gitter erklärt wurden und die mit einer Änderung der Symmetrie von monoklin zu hexagonal assoziiert sind.

Im System Co—Ni—Se liegt eine röntgenographische Untersuchung fester Legierungen von *Haraldsen*, *Møllerud* und *Rost*⁸ vor. Sowohl in der B8-Phase als auch in der C2-Struktur ist Ni gegen Co lückenlos austauschbar. In $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Se}_5$ ist Ni bis $x = 0,13$ durch Co ersetzbar. Auch in $\beta\text{-Ni}_3\text{Se}_2$ ist Ni teilweise durch Co ersetzbar⁸, nicht jedoch in der Tieftemperaturmodifikation $\alpha\text{-Ni}_3\text{Se}_2$. Zusätzlich tritt eine ternäre tetragonal raumzentrierte Verbindung $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}\text{Se}_8$ mit $x = 0,03$ bis 0,37 auf.

Da das von *Kuznetsov* und Mitarb.⁴ aufgestellte Zustandsdiagramm unvollständig ist, wurde in der vorliegenden Arbeit durch DTA-Messungen und röntgenographische Untersuchungen speziell an selenreichen Proben das vollständige Ni—Se-Phasendiagramm erstellt. Außerdem wurden zwei quasibinäre Schnitte im Bereich der NiAs- und der Pyritphase durch das Co—Ni—Se-System gelegt.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterialien wurden Kobaltkugeln mit einer Reinheit von 99,95% (Fa. A. D. Mackay Inc., New York), Nickelfolien mit 99,99%

(Fa. Vacuum Metals Corp., Syracuse, USA) und Selen mit 99,999% (Fa. Asarco, USA) verwendet.

Die Herstellung der Proben, die verwendete DTA-Apparatur und die experimentelle Methodik sind in einer früheren Mitteilung im Detail beschrieben worden⁹.

Ergebnisse und Diskussion

Das System Ni—Se

Mit den Resultaten der thermischen und röntgenographischen Messungen an Proben mit einem Selengehalt von mehr als 40 At% und mit den Literaturdaten für nickelreichere Legierungen^{4, 6} wurde das in Abb. 1 gezeigte Ni—Se-Zustandsdiagramm aufgestellt. Die Zusammensetzungen der Proben und die Temperaturen der Haltepunkte sind in Tab. 1 angegeben. Die Proben mit 35,1 und 42,0 At% Se wurden mit einer vorläufigen Versuchsanordnung gemessen. Wegen der starken Unterkühlung konnten keine genauen Liquidustemperaturen erhalten werden. Die thermischen Effekte bei 565,0 bzw. 578,0 °C beziehen sich auf die bereits von *Stevens*¹⁰ gefundene Umwandlung von β -Ni₃Se₂ in die metastabile tetragonal raumzentrierte Phase, die sich bei weiterem Abkühlen bei 545,0 bzw. 570,0 °C in die stabile Tieftemperaturmodifikation α -Ni₃Se₂ transformiert. Beim Aufheizen der Probe mit 42,0 At% Se wandelte sich α -Ni₃Se₂ bei 585,0 °C direkt in β -Ni₃Se₂ um. Qualitativ stimmen unsere Ergebnisse mit den Angaben von *Kuznetsov* und Mitarb.⁴ zwar in großen Zügen überein, doch liegen unsere Werte um ungefähr 20 °C tiefer. Zwischen Ni und der Hochtemperaturphase β -Ni₃Se₂ liegt ein Eutektikum bei ungefähr 750 °C und 34 At% Se. β -Ni₃Se₂ hat einen inkongruenten Schmelzpunkt von 785 ± 1 °C (800 °C nach ⁴). Die Temperatur der peritektoiden Zersetzung $\text{Ni}_6\text{Se}_5 \rightleftharpoons \beta\text{-Ni}_3\text{Se}_2 + \text{Ni}_{1-x}\text{Se}$ wurde bei 647,5 °C gefunden (670 °C nach ⁴). Durch Extrapolation der Soliduskurve wurde die Ni-reiche Stabilitätsgrenze von Ni_{1-x}Se bei 785 °C mit 50,5 At% Se festgelegt.

Das Schmelzpunktmaximum der B8-Phase liegt bei 53,5 At% Se und 959 °C (50,5 At% Se und 980 °C nach ⁴) und die Se-reiche Phasengrenze wurde bei 856 °C mit 56,8 At% Se gefunden. Die Grenzen des Homogenitätsbereichs stimmen sehr gut mit den röntgenographisch gefundenen Werten von *Gronvold* und *Jacobsen*¹¹ von 50,5 und 56,5 At% Se bei 550 °C und mit den Ergebnissen isopiesterischer Messungen¹² überein.

Zwischen 68,0 und ≈ 100 At% Se existiert oberhalb 856 °C eine Mischungslücke im flüssigen Zustand. Proben zwischen 58,0 und 82,8 At% Se zeigten im Differentialthermodiagramm einen breiten Peak mit der Basistemperatur von 856 °C. Nur bei den Abkühlungskurven der Legierung mit 82,8 At% Se spaltete dieser Peak bei größerer Unterkühlung in zwei Einzelpeaks auf. Ein Vergleich mit dem System Co—Se⁹

legte die Vermutung nahe, daß die beiden invarianten Gleichgewichtstemperaturen des Peritektikums bzw. des Monotektikums, die im System Co—Se bei 938 bzw. 952 °C gefunden wurden, im System Ni—Se sehr nahe beieinander liegen. Dem Haltepunkt bei 856 °C entspricht somit das Dreiphasengleichgewicht $L_1 \rightleftharpoons Ni_{1-x}Se + L_2$, während die peritektische Reaktion $NiSe_2 \rightleftharpoons Ni_{1-x}Se + L_2$ bei einer nur knapp darunterliegenden Temperatur (≈ 853 °C) abläuft. Diese Interpretation wurde durch

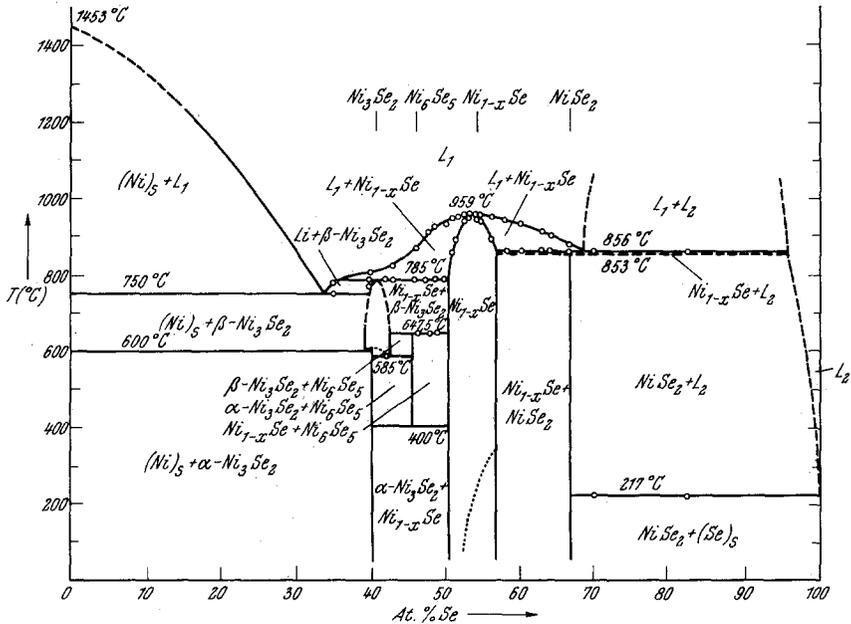


Abb. 1. Zustandsdiagramm Ni—Se

Abschreckversuche und nachfolgende *Debye—Scherrer*-Aufnahme einer Probe mit 66,7 At% Se bestärkt. Knapp unterhalb von 856 °C lag bereits einphasiges kubisches $NiSe_2$ vor. Einen direkten Beweis lieferten die weiter unten besprochenen thermischen Daten des im Dreistoffsystem Co—Ni—Se gemessenen Schnittes $(Co_{1-x}Ni_x)Se_2$. Der bei Proben mit mehr als 68 At% Se gefundene Haltepunkt bei 217 °C ist entweder einem entarteten Eutektikum oder Peritektikum zwischen $NiSe_2$, L_2 und Se zuzuordnen.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Probe mit 48,8 At% Se wurde 2 Wochen bei 600 °C getempert und dann abgeschreckt, alle anderen Proben wurden 2 Wochen bei 600 °C getempert und dann im Ofen langsam abgekühlt. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit den Werten anderer Autoren^{5, 6, 11, 13}. Röntgenographisch wurden die vier inter-

mediären Verbindungen α -Ni₃Se₂, Ni₆Se₅, Ni_{1-x}Se und NiSe₂ gefunden. Rhomboedrisches, mit Millerit (NiS) isotypes γ -NiSe, das von *Kuznetsov* und Mitarb.⁴ als Ni₂₁Se₂₀ bezeichnet wurde, konnte nicht beobachtet werden. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen von *Levi* und *Baroni*¹⁴, die γ -NiSe als instabil bezeichneten, und von *Heller* und *Wegener*¹⁵, die γ -NiSe zwar als mindestens metastabil betrachteten, aber die Vermutung aussprachen, daß es sich dabei um eine, durch Spuren von anderen Elementen stabilisierte Phase handeln könnte. Auch *Grønvold* und *Jacobsen*¹¹ konnten kein γ -NiSe feststellen.

Tabelle 1. Ni—Se: DTA - Ergebnisse

Atom % Se	Liquidus-Temp. (°C)	Solidus-Temp. (°C)	Haltepunkte (°C)			
35,1		780,0	753,0	565,0	545,0	
40,0	802,0	774,0	785,0			
42,0			785,0		578,0	570,0
					585,0	
43,1	814,0		783,5			
46,0	864,5		786,0	645,0		
47,8	910,5		785,0	648,5		
48,8	922,0		787,0	646,5		
50,0*	937,5		781,0			
50,9*	947,0	862,0				
51,6*	952,5	890,5				
52,3*	954,0	928,8				
53,0*	956,5	944,5				
53,2*	958,0	950,5				
54,2*	959,0	948,0				
54,7*	957,5	938,5				
56,1	953,5	894,0				
58,0	941,0		855,5			
60,0	933,0		858,0			
63,0	917,5		857,5			
64,1	899,0		855,5			
66,6	879,5		857,5			
68,0	864,5		854,0			
70,1			855,0	217,0		
82,8			855,0	217,0		

* Probenmenge 20 g; bei den anderen Proben wurden etwa 3 g eingesetzt.

Für die bei 40,0 At% Se einphasig erhaltene Verbindung α -Ni₃Se₂ mit rhomboedrischer (pseudokubischer) Symmetrie wurden die Gitterkonstanten $a = 4,233 \text{ \AA}$ und $\alpha = 90^\circ 41'$ berechnet. Da die Gitterkonstanten keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung zeigten, kann auf ein sehr schmales Homogenitätsbereich geschlossen werden. Langsam

Tabelle 2. Ni—Se: Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen

At% Se	Phasen	Gitterparameter	Literaturdaten	Zitate
20,2	Ni			
	Ni ₃ Se ₂ (rhomb.)	$a = 4,234 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ 42'$		
40,0	Ni ₃ Se ₂ (rhomb.)	$a = 4,233 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ 40'$	$a = 4,240 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ 39'$	13, 15, 6
42,0	Ni ₃ Se ₂ (rhomb.)			
	Ni ₆ Se ₅ (orthorh.)			
	Ni _{1-x} Se (hex.)			
48,8	Ni ₆ Se ₅ (orthorh.)			
	Ni _{1-x} Se (hex.)			
50,0	Ni ₃ Se ₂ (rhomb.)			
	Ni ₆ Se ₅ (orthorh.)			
	Ni _{1-x} Se (hex.)	$(a = 6,277 \text{ \AA})$ $b = 3,658 \text{ \AA}$ $c = 5,354 \text{ \AA}$ $(\beta = 90^\circ)$	siehe Abb. 2	
54,2	Ni _{1-x} Se (hex.)	$(a = 6,336 \text{ \AA})$ $b = 3,624 \text{ \AA}$ $c = 5,307 \text{ \AA}$ $(\beta = 90^\circ)$	siehe Abb. 2	
58,0	Ni _{1-x} Se (monokl.)	$a = 6,206 \text{ \AA}$ $b = 3,636 \text{ \AA}$ $c = 2 \times 5,230 \text{ \AA}$ $\beta = 90,76^\circ$	siehe Abb. 2	11
	NiSe ₂ (kub.)	$a = 5,962 \text{ \AA}$	$a = 5,9626 \text{ \AA}$	11
68,0	NiSe ₂ (kub.)	$a = 5,959 \text{ \AA}$	$a = 5,9604 \text{ \AA}$	11

abgekühlte Proben zwischen 42,0 und 50,0 At% Se waren dreiphasig. Die Aufnahmen zeigten neben den Reflexen von α -Ni₃Se₂ und Ni_{1-x}Se noch zusätzliche Linien, die der Ni₆Se₅-Phase zugeordnet werden könnten. Die bei 600 °C getemperte und dann abgeschreckte Probe war zweiphasig und enthielt die Verbindungen Ni₆Se₅ und Ni_{1-x}Se. Dieses Verhalten kann durch eine relativ geringe Zerfallsgeschwindigkeit von Ni₆Se₅ in α -Ni₃Se₂ und Ni_{1-x}Se erklärt werden.

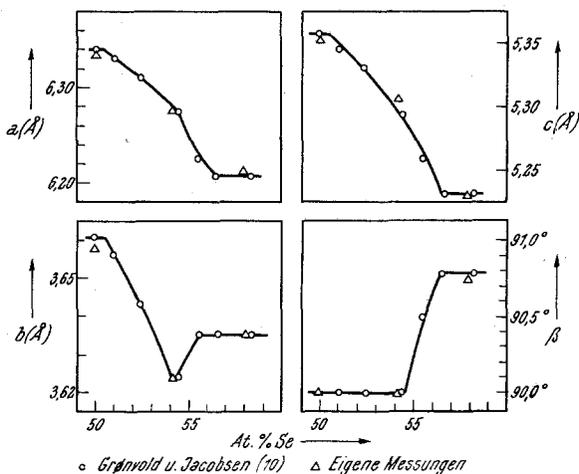


Abb. 2. Röntgenographische Daten der Phase Ni_{1-x}Se

Legierungen mit mehr als 50 At% Se enthielten die B8-(NiAs-)Phase Ni_{1-x}Se. Diese zeigt mit steigendem Selengehalt einen Wechsel von hexagonaler zu monokliner Kristallsymmetrie, der durch eine Ordnung der Kationenleerstellen im defekten NiAs-Gitter bei tieferen Temperaturen erklärt werden kann^{7, 11}. Die Gitterparameter stimmen gut mit den Werten von Grönvold und Jacobsen überein, wie Abb. 2 zeigt.

Das System Co—Ni—Se

Im Dreistoffsystem Co—Ni—Se wurden drei Schnitte untersucht. Die dem quasibinären Schnitt Ni_{0,87}Se (53,5 At% Se)—Co_{0,85}Se (54,0 At% Se) zugrunde liegenden binären Verbindungen entsprechen den Zusammensetzungen der Schmelzpunktmaxima der B8-Phasen Ni_{1-x}Se und Co_{1-x}Se. Die Ergebnisse der DTA-Messungen an den Proben (Co_{1-y}Ni_y)_{1-x}Se mit $x = 0,15 - 0,02y$ sind in Tab. 3 zusammengestellt und in Abb. 3 als T - y -Diagramm gezeigt. Die Legierungen sind sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand vollkommen mischbar und die Liquidus- und Solidustemperaturen fallen kontinuierlich von der Co- zur Ni-Seite ab. Die festen und flüssigen Lösungen in diesem quasibinären System weichen demnach nur geringfügig vom idealen Verhalten ab.

Tabelle 3. Schnitt $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Se}$: *DTA*-Ergebnisse

y	Liquidus-Temp. (°C)	Solidus-Temp. (°C)
0	1078	
0,20	1047	1037
0,33	1031	1018,5
0,50	1010	997
0,67	989	979
0,80	972	965
1	962	

Die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse des quasibinären Schnittes $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Se}_2$ zeigt Tab. 4 und Abb. 4, in der die Temperatur gegen den Parameter y aufgetragen ist. Auch hier herrscht sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand vollkommene Mischbarkeit und die Kurven fallen ohne Minima und Maxima von CoSe_2 zu NiSe_2 ab. Da sowohl NiSe_2 als auch CoSe_2 inkongruent schmelzen und in beiden binären Systemen neben dem Peritektikum noch ein Monotektikum auftritt, spalten im quasibinären Schnitt die beiden Dreiphasengleichgewichte auf und jede ternäre Legierung zeigt deshalb in diesem Schnitt fünf thermische Effekte. Da keine ternären invarianten Punkte (Vierphasengleichgewichte) festgestellt wurden, kann auf eine lückenlose Mischbarkeit im festen und im flüssigen Zustand geschlossen werden. Gegen NiSe_2 zu nähern sich die Temperaturbereiche der beiden Dreiphasengleichgewichte derart, daß die früher für das System Ni—Se gegebene Interpretation gesichert erscheint. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen an Proben des C2-Schnittes, die bei 600 °C getempert wurden, zeigt Abb. 5, in der der Gitterparameter a gegen y aufgetragen ist. Die Konzentrationsabhängigkeit von a ist innerhalb der Fehlergrenzen linear und stimmt gut mit den Literaturwerten⁸ überein.

Einige Proben wurden in den Schnitt $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Se}_{0,725}$ gelegt, in dem sich die von *Haraldsen* und Mitarb.⁸ gefundene ternäre tetragonal raumzentrierte Phase $\text{Me}_{11}\text{Se}_8$ befindet. Die in Tab. 5 angegebenen Gitterparameter der bei 400 °C getemperten und dann abgekühlten Legierungen stimmen mit den Literaturwerten^{6, 8, 10} gut überein. Die Zusammensetzung mit $y = 0,1$ liegt im Zweiphasengebiet $\text{Co-Ni} + \text{B8}$; Proben mit höherer Ni-Konzentration enthalten die ternäre Phase $\text{Me}_{11}\text{Se}_8$.

Mit zunehmendem Ni/Co-Verhältnis nehmen beide Gitterkonstanten der tetragonal raumzentrierten Phase zu. *Haraldsen* und Mitarb.⁸ beobachteten bei konstantem a -Parameter von 7,157 Å ebenfalls eine Zunahme des c -Parameters von 11,342 Å (nahe der Co-reichen Phasengrenze) bis 11,388 Å (nahe der Ni-reichen Grenze). Der Stabilitätsbereich der Phase $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Se}_{0,725}$ liegt also bei 400 °C zwischen $0,9 > y > 0,5$,

verglichen mit $0,95 > y > 0,65$ bei 580 °C ⁸. Bei dem Versuch, die metastabile tetragonal raumzentrierte Hochtemperaturphase von Ni_3Se_2 durch partielle Substitution von Ni mit Co zu stabilisieren, fanden *Stevens* und Mitarb.⁶ in der inhomogenen Legierung der Zusammensetzung $(\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,6})\text{Se}_{0,77}$ eine tetragonal raumzentrierte Verbindung mit

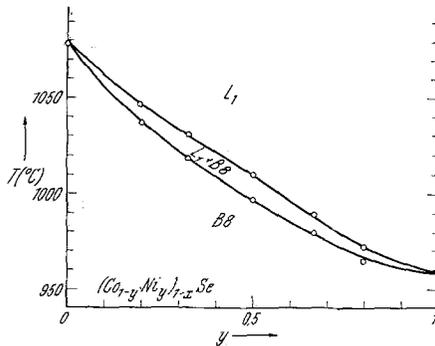


Abb. 3. Quasibinärer Schnitt $\text{Co}_{0,85}\text{Se}$ — $\text{Ni}_{0,87}\text{Se}$: DTA-Ergebnisse

Tabelle 4. Schnitt $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Se}_2$: DTA-Ergebnisse

y	Liquidus-Temp. (°C)	Monotektische Reaktion ($L_1 \rightleftharpoons L_2 + B_8$) (°C)		Peritektische Reaktion ($L_2 + B_9 \rightleftharpoons C_2$) (°C)	
0	983	953		937	
0,200	962,5	940	921	913	902,5
0,353	954	928,5	913	903,5	887,5
0,490	934,5	919,5	903,5	892	873,5
0,645	917,5	903	887	881,5	870
0,798	891	885,5	876,5	870,5	858,5
1	879,5	856		853	

$a = 7,156\text{ Å}$ und $c = 11,325\text{ Å}$, die zum ternären Phasenbereich $\text{Me}_{11}\text{Se}_8$ gehörte. Bei Hochtemperaturaufnahmen mit einer *Guinier—Lenné*-Kamera identifizierte *Stevens*¹⁰ in einer Probe der Zusammensetzung $(\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})\text{Se}_{0,66}$ oberhalb 610 °C eine kubisch flächenzentrierte Struktur, die sich aus der binären Hochtemperaturphase $\beta\text{-Ni}_{3\pm x}\text{Se}_2$ durch Ersatz von Ni durch Co ableitet. Unterhalb 610 °C enthielt diese Probe neben $\alpha\text{-Ni}_3\text{Se}_2$ die tetragonal raumzentrierte $\text{Me}_{11}\text{Se}_8$ -Phase ($a = 7,245\text{ Å}$ und $c = 11,457\text{ Å}$ bei 580 °C). Mittels Differentialthermoanalyse wurde der Phasenübergang bei 620 °C festgestellt.

Eigene DTA-Untersuchungen an der Probe mit $y = 0,5$ zeigten einen breiten Peak bei 642 °C , der dem Übergang von der $\text{Me}_{11}\text{Se}_8$ in die

kubisch flächenzentrierte Hochtemperaturphase $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_{3\pm x}\text{Se}_2$ entsprechen könnte. In den Proben mit $y = 0,5$ und $y = 0,9$ wurden sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen je zwei thermische Effekte bei 659 und 694 °C bzw. 602 und 611 °C gefunden, die auf eine Zweiphasen-

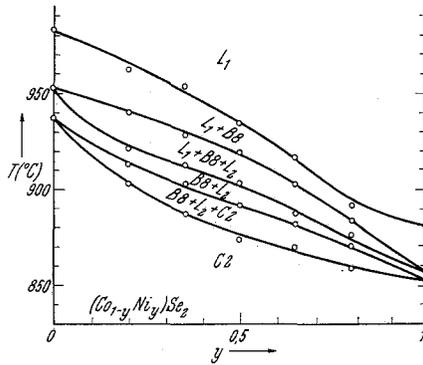


Abb. 4. Quasibinärer Schnitt CoSe_2 — NiSe_2 : DTA-Ergebnisse

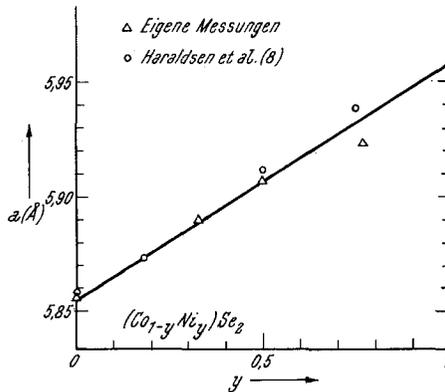


Abb. 5. Gitterparameter der Phase $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Se}_2$

zusammensetzung bei tieferen Temperaturen hindeuten. DTA-Aufnahmen an Proben mit $y = 0,5$, $0,7$ und $0,9$ zeigten neben stark unterkühlten Liquiduseffekten noch Peaks bei 830, 815 bzw. 794 °C, die durch die peritektische Zersetzung $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_{3\pm x}\text{Se}_2 \rightleftharpoons L_2 + (\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Se}$ (B8) erklärt werden können. Demnach kann auf eine weitgehende Austauschbarkeit von Ni durch Co in $\beta\text{-Ni}_{3\pm x}\text{Se}_2$ geschlossen werden. In der Legierung mit $y = 0,1$ wurde neben dem Liquiduseffekt nur noch ein breiter Peak bei 891 °C beobachtet, der dem binären Eutektikum $L \rightleftharpoons \text{Co-Ni} + \text{B8}$ entsprechen sollte.

Tabelle 5. Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen im Schnitt $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Se}_{0,725}$

y	Phasen	Gitterkonstanten der $\text{Me}_{11}\text{Se}_8$ -Phase	
		a (Å)	c (Å)
0,1	Co—Ni + B8	—	—
0,5	Co—Ni + B8 + $\text{Me}_{11}\text{Se}_8$	7,113	11,285
0,7	$\text{Me}_{11}\text{Se}_8$	7,125	11,310
0,9	$\text{Me}_{11}\text{Se}_8$ + Ni_3Se_2	7,148	11,342

Frau Dr. *H. Mikler* danken wir für ihre Unterstützung bei der Anfertigung der Röntgenaufnahmen, Herrn Dr. *E. Reiffenstein* für zahlreiche Anregungen und Diskussionen, Herrn Dr. *R. Fischer* vom Mineralogischen Institut der Universität Wien für die Beistellung des Programms LSLC — Nr. 234, Version 01 und dem Statistischen Institut der Universität Wien für die Rechenzeit an der Rechenanlage IBM/360-44.

Literatur

- ¹ *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, S. 1038. New York: McGraw-Hill. 1958.
- ² *R. P. Elliott*, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, S. 672. New York: McGraw-Hill. 1965.
- ³ *E. A. Shunk*, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, S. 554. New York: McGraw-Hill. 1969.
- ⁴ *V. G. Kuznetsov, A. A. Eliseev, Z. S. Shpak, K. K. Palkina, M. A. Sokolova* und *A. V. Dimitriev*, Vopr. Met. i Fiz. Poluprov. Akad. Nauk SSSR, Tr. 4-go Soveshch. Moskau 159 (1961).
- ⁵ *F. Grönvold, R. Møllerud* und *E. Røst*, Acta Chem. Scand. **20**, 1997 (1966).
- ⁶ *A. L. N. Stevels, J. Bouwma, G. A. Wiegers* und *F. Jelinek*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **87**, 705 (1968).
- ⁷ *F. Grönvold*, Acta Chem. Scand. **24**, 1036 (1970).
- ⁸ *H. Haraldsen, R. Møllerud* und *E. Røst*, Acta Chem. Scand. **21**, 1727 (1967).
- ⁹ *K. L. Komarek* und *K. Wessely*, Mh. Chem. **103**, 896 (1972).
- ¹⁰ *A. L. N. Stevels*, Diss. Groningen, Philips Res. Rep., Suppl. **9** (1969).
- ¹¹ *F. Grönvold* und *E. Jacobsen*, Acta Chem. Scand. **10**, 1440 (1956).
- ¹² *H. Jelinek*, Dissertation, Univ. Wien 1972.
- ¹³ *R. P. Agarwala* und *A. P. B. Sinha*, Z. anorg. allgem. Chem. **289**, 203 (1957).
- ¹⁴ *G. R. Levi* und *A. Baroni*, Z. Krist. **92**, 210 (1935).
- ¹⁵ *J. E. Heller* und *W. Wegener*, Neues Jb. Mineral., Abhandl. **94**, 1147 (1960).