

## Übergangsmetall—Chalkogensysteme, 4. Mitt.:

Die Systeme Kobalt—Tellur und Kobalt—Nickel—Tellur

Von

**K. O. Klepp** und **K. L. Komarek**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Januar 1972)

*Transition metal—chalcogene Systems, IV: The Systems Co—Te  
and Co—Ni—Te*

The system Co—Te and several sections of the system Co—Ni—Te have been investigated by thermal and X-ray analyses. With reference to data in literature the complete Co—Te phase diagram was constructed. Co-rich melts in the Co—Te system exhibit a miscibility gap with a monotectic temperature of 1460 °C. Co and the hexagonal  $\beta$ -phase with NiAs-structure form a eutectic at 48 at% Te and 980 °C. The  $\beta$ -phase has a congruent melting point of 1015 °C at 56,2 at% Te and a maximum range of homogeneity from  $\sim$ 55 at% Te at 980 °C to  $\approx$  65 at% Te at  $\approx$  970 °C. The  $\gamma$ -phase with marcasite structure is stable between 66,7 and 69,6 at% Te (at 530 °C) and decomposes peritectically at 764 °C into a Te-rich melt with 89 at% Te and the  $\beta$ -phase with 63 at% Te. Te and the  $\gamma$ -phase form a degenerate eutectic at 448,5 °C. The lattice parameters of the  $\beta$ -phase as a function of concentration were determined by X-ray analysis. In the ternary system Co—Ni—Te three sections at constant Te-content and three sections at constant Co/Ni ratio within the range of homogeneity of the NiAs-phase were investigated by thermal analysis. The liquidus and solidus temperatures drop continuously with increasing Ni content, and the alloys are completely miscible in the liquid and the solid state. The metal-rich phase boundary of the NiAs-phase is situated at 53–54 at% Te. The lattice parameters of the ternary NiAs-phase at 55,5 at% Te follow *Vegard's* rule.

Das System Co—Te und einige Schnitte im System Co—Ni—Te wurden thermisch und röntgenographisch untersucht. Unter Berücksichtigung der Literaturdaten wurde das vollständige Co—Te-Phasendiagramm aufgestellt. Im Co—Te-System tritt in kobaltreichen Schmelzen eine Mischungslücke mit einer monotektischen Temperatur von 1460 °C auf. Co und die hexagonale  $\beta$ -Phase mit NiAs-Struktur bilden ein Eutektikum bei 48 At% Te und 980 °C. Die  $\beta$ -Phase hat einen kon-

gruente Schmelzpunkt von 1015 °C bei 56,2 At% Te und einen maximalen Homogenitätsbereich von  $\approx 55$  At% Te bei 980 °C bis  $\approx 65$  At% Te bei  $\approx 970$  °C. Die  $\gamma$ -Phase vom Markasittyp ist zwischen 66,7 und 69,6 At% Te (bei 530 °C) stabil und zersetzt sich peritektisch bei 764 °C in eine Te-reiche Schmelze mit 89 At% Te und in die  $\beta$ -Phase mit 63 At% Te. Mit Te bildet die  $\gamma$ -Phase ein entartetes Eutektikum bei 448,5 °C. Für die  $\beta$ -Phase wurden röntgenographisch die Gitterparameter in Abhängigkeit von der Konzentration vermessen.

Im System Co—Ni—Te wurde der Homogenitätsbereich der NiAs-Phase thermisch mittels dreier Schnitte bei jeweils konstantem Te-Gehalt und mittels dreier Schnitte bei jeweils konstantem Co/Ni-Verhältnis untersucht. Die Liquidus- und Solidustemperaturen fallen kontinuierlich mit steigendem Ni-Gehalt, und die Legierungen sind im flüssigen und festen Zustand vollkommen mischbar. Die metallreiche Phasengrenze der NiAs-Phase verläuft bei 53—54 At% Te. Die Gitterparameter der ternären NiAs-Phase bei 55,5 At% Te folgen der Vegardschen Regel.

Die Existenz einer hexagonalen Phase vom NiAs (B8)-Typ im System Co—Te wurde zuerst von *Oftedal*<sup>1</sup> nachgewiesen. *Tengnér*<sup>2</sup> fand für diese Phase bei höheren Temperaturen einen breiten Homogenitätsbereich zwischen 50 und 66,67 At% Te und somit einen kontinuierlichen Übergang zwischen der NiAs- und Cd(OH)<sub>2</sub>-Struktur. Die bei längerem Tempern von CoTe<sub>2</sub> bei 250 °C erhaltene Markasit- (C18)-Struktur betrachtete er als die Tieftemperaturmodifikation. Ein an Proben zwischen 50 und 54,5 At% Te festgestellter Ferromagnetismus<sup>3, 4</sup> konnte auf metallisches Kobalt zurückgeführt werden<sup>5</sup>. Die feste Löslichkeit von Te in Co ist sehr gering<sup>6</sup>.

In einer sehr eingehenden röntgenographischen und magnetischen Untersuchung bestätigten *Haraldsen*, *Gronvold* und *Hurlen*<sup>7</sup> die Existenz von nur zwei intermetallischen Verbindungen in diesem System. Sie fanden, daß die  $\beta$ -NiAs-Phase bei 600 °C zwischen 54,5 und 64,3 At% Te und bei 335 °C zwischen 56,5 und 63 At% Te stabil ist und die  $\gamma$ -Markasit-Phase nur einen engen Homogenitätsbereich bei 66,6 At% Te besitzt und auch bei höheren Temperaturen stabil ist. *Ariya* et al.<sup>8</sup> bestimmten den Homogenitätsbereich der  $\beta$ -Phase bei 900 °C zu 54,5 bis 65,5 At% Te und schlossen aus dem Verlauf der Enthalpie—Konzentrationskurve auf die Existenz der Verbindungen Co<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> und Co<sub>5</sub>Te<sub>6</sub>. Röntgenographisch konnte die Existenz der Verbindung Co<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, die viell. auf Grund einer Fehlstellenordnung entstehen könnte, nicht bestätigt werden<sup>9, 10</sup>. *Dudkin* und *Dyul'dina*<sup>11</sup> bestimmten das Phasendiagramm zwischen 40 und 100 At% Te. Die kongruent schmelzende  $\beta$ -Phase bildet ein Eutektikum mit Co, und die  $\gamma$ -Phase zersetzt sich peritektisch in die  $\beta$ -Phase und Schmelze. *Error* und *Wagner*<sup>12</sup> fanden bei Dampfdruckmessungen stark negative Abweichungen von der *Raoult'schen* Geraden bei tellurreichen Proben, doch konnten sie wegen des niedrigen Te-Dampfdruckes keine Aktivitäten bestimmen. Aus den Resultaten thermogravimetrischer Untersuchungen leiteten *Cambi* et al.<sup>13</sup> für die  $\beta$ -Phase einen Homogenitätsbereich von 43,8 bis 52,8 At% Te und für die

$\gamma$ -Phase einen solchen von 60,0 bis 66,6 At% Te ab. *Brostigen* und *Kjekshus*<sup>14</sup> ermittelten die Phasengrenzen der  $\gamma$ -Phase bei 450 °C zu 66,5 bzw. 69,7 At% Te. *Gibart* und *Vacherand*<sup>15</sup> erhielten bei der Züchtung von Einkristallen durch Transport über die Gasphase meistens Kristalle nahe der Zusammensetzung 59,8 At% Te und brachten dies damit in Zusammenhang, daß bei dieser Konzentration die freie Bildungsenthalpie ein Minimum besitzt. Die thermodynamischen Größen der  $\gamma$ -Phase wurden von *Geiderikh* et al. mittels der *EMK*-Methode bestimmt<sup>16</sup>. Auf Grund isopiesterischer Messungen konnten *Geffken*, *Komarek* und *Müller*<sup>17</sup> die Phasengrenzen der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase ableiten und ein partielles Phasendiagramm aufstellen, das zwar qualitativ mit dem Diagramm von *Dudkin* und *Dyul'dina*<sup>11</sup> übereinstimmte, aber quantitative Abweichungen zeigte. Über das Dreistoffsystem Ni—Co—Te liegen nur röntgenographische Arbeiten vor. *Stevens*<sup>18</sup> fand, daß zwar die nickelreichen Phasen des Ni—Te-Systems nicht in das ternäre System hineinreichen, daß aber eine größere Löslichkeit von Co in der k.f.z.-Hochtemperaturphase von  $\text{Ni}_{3+z}\text{Te}_2$  möglich ist. Die feste Löslichkeit der beiden binären NiAs-Phasen und die Phasengrenzen des Homogenitätsbereiches wurden von *Bozzolo*, *Rey* und *Laffitte*<sup>19</sup> bei 500 °C und von *de Meester de Betzembroeck* und *Naud*<sup>20</sup> bei 600 °C untersucht. Die beiden Phasen bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das System Co—Te und einige quasibinären Schnitte im Dreistoffsystem Ni—Co—Te thermisch und röntgenographisch untersucht. Aus den Ergebnissen wurde unter Berücksichtigung der Literaturdaten das vollständige Co—Te-Phasendiagramm aufgestellt.

### Experimenteller Teil

Zur Herstellung der Proben wurden Kobaltkugeln (A. D. Mackay Inc., New York), Nickelblech (Vacuum Metals Corp., USA) und Tellur (ASARCO, USA) von jeweils 99,99% Reinheit verwendet.

Die metallreichen Proben im ternären System wurden in abgeschmolzenen Quarzkapseln im Induktionsofen erhitzt und zur Homogenisierung 2 bis 3 Stdn. durchgeschmolzen. Thermische Analysen an kobaltreichen Legierungen im binären System wurden in einer *DTA*-Apparatur (Thermoanalyzer TA-1, Fa. Mettler, Schweiz) durchgeführt. Die Proben von 0,5—0,6 g Einwage wurden in kleinen Quarzkapseln eingeschmolzen, welche genau in Platintiegel paßten, die auf dem Thermoelementträger angebracht waren. Als Neutralkörper diente in Quarzkapseln eingeschmolzenes Molybdän, und zur Messung der Temperatur und der Temperaturdifferenz wurden Pt—10% Rh Pt-Thermoelemente verwendet.

Weitere Einzelheiten über Probenherstellung, Meßanordnung, Methodik und Durchführung der Versuche sind in einer früheren Mitteilung im Detail beschrieben<sup>21</sup>.

### Ergebnisse und Diskussion

#### *Das System Kobalt—Tellur*

Die Ergebnisse der thermischen und röntgenographischen Untersuchungen stimmen in großen Zügen mit den Resultaten von *Dudkin*

und *Dyul'dina*<sup>11, 22</sup> überein. Die Zusammensetzungen der Proben, berechnet aus der Einwaage, sowie die Temperaturen der beobachteten thermischen Effekte sind in Tab. 1 angeführt. Abb. 1 zeigt das voll-

Tabelle 1. Thermische Effekte im System Kobalt—Tellur

Zusammensetzung At% Tellur	Liquidus	Solidus	Haltepunkte °C	
25,1			981,0	1460
34,7			980,0	
40,1			980,0	
42,9			980,0	
50,1	994,0		980,0	
53,6	1009,0		980,0	
54,5	1011,0		979,0	
55,0	1013,0		976,0	
55,6	1014,0	1009,0		
56,0	1015,0	1013,0		
56,2	1015,0	1014,5		
56,3	1015,0	1014,0		
56,5	1014,5	1012,0		
57,0	1014,0	1010,0		
57,6	1013,5	1008,0		
58,1	1013,0	1003,0		
58,5	1012,5	998,0		
59,0	1012,0	975,0		
59,5	1011,0	971,5		
59,9	1010,0	970,0		
62,0	1003,0	949,0		
63,1	998,0	926,0	762,5 <i>h</i> *	
			759,0 <i>k</i>	
			764,0 <i>h</i>	
64,5	990,0	895,0	761,5 <i>k</i>	
			765,0 <i>h</i>	
65,5	982,0		763,0 <i>k</i>	
			765,0 <i>h</i>	
66,7	973,0		763,0 <i>k</i>	
			768,0 <i>h</i>	448,5 <i>h</i>
84,9	817,0		759,0 <i>k</i>	
90,0	756,0			448,5 <i>h</i>

\* *h* = aus der Aufheizkurve; *k* = aus der Abkühlkurve.

ständige Zustandsdiagramm für den Bereich von 350 bis 1500 °C, das unter Zuziehung von Literaturangaben über den Verlauf von festen Phasengrenzen<sup>7, 14, 17</sup> aufgestellt wurde. Die Liquiduswerte wurden aus Kühlkurven und die Soliduswerte aus Heizkurven bestimmt. Sofern Kühl- und Heizwerte nicht zusammenfallen, sind die Temperaturen der

Haltepunkte in Tab. 1 mit  $k$  bzw.  $h$  bezeichnet, je nachdem, ob sie aus Kühl- oder Heizkurven ermittelt wurden.

In kobaltreichen Schmelzen tritt eine Mischungslücke mit einer monotektischen Temperatur von 1460 °C auf, deren Ausdehnung nicht

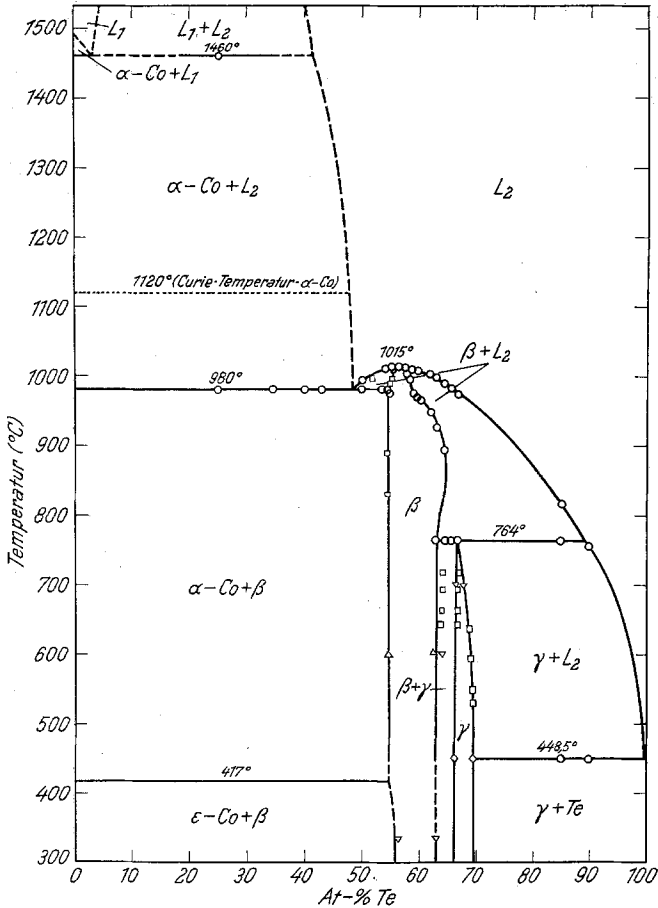


Abb. 1.  $T-x$ -Zustandsdiagramm des Systems Kobalt—Tellur.  $\nabla$  Phasengrenzen nach Haraldsen, Grønvoold und Hurlen<sup>7</sup>,  $\diamond$  Phasengrenzen nach Brostingen und Kjekshus<sup>14</sup>,  $\square$  Phasengrenzen nach Geffken, Komarek und Müller<sup>17</sup>,  $\triangle$  Phasengrenzen nach de Meester de Betzembroeck und Naud<sup>20</sup>,  $\circ$  eigene Messungen

festgelegt werden konnte. Die gegen das Eutektikum abfallende Liquiduskurve muß jedoch sehr steil verlaufen, da bei den Proben mit 34,7, 40,1 und 42,9 At% Te kein Liquiduseffekt gefunden werden konnte.

Der bei 980 °C auftretende Haltepunkt ist dem Eutektikum zwischen

Co und der  $\beta$ -Phase zuzuordnen. Durch Extrapolation der Te-reichen Liquiduskurve konnte die eutektische Zusammensetzung mit 48 At% Te festgelegt werden. Bei einer Probe mit 55,0 At% Te war der eutektische Effekt selbst nach 24stdg. Tempern knapp oberhalb von 980 °C beim Abkühlen noch immer deutlich erkennbar. *Dudkin* und *Dyul'dina*<sup>11</sup> fanden den eutektischen Punkt bei 960 °C und  $\approx 41$  At% Te und gaben sowohl für die tellurreiche als auch für die kobaltreiche Liquiduskurve einen flachen Anstieg an. Die Zusammensetzung der mit Co bei 960 °C im Gleichgewicht stehenden  $\beta$ -Phase gaben sie mit 52 At% Te an. Aus isopiesticen Untersuchungen ermittelten *Geffken* et al.<sup>17</sup> für die Co-reiche Phasengrenze der  $\beta$ -Phase folgende Werte: 55,4 At% Te (997 °C), 54,8 At% Te (990 °C), 54,4 At% Te (890 °C), 54,5 At% Te (848 °C).

Die  $\beta$ -Phase hat einen kongruenten Schmelzpunkt mit einem relativ flachen Schmelzpunktmaximum, das bei 56,2 At% Te und 1015 °C liegt, in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von  $\sim 57$  At% Te und  $\approx 1010$  °C<sup>11</sup>. Die Soliduskurve der tellurreicheren Legierungen nimmt mit zunehmenden Te-Gehalt zuerst langsam, dann immer stärker bis 59 At% Te ab. Bei 970 °C zeigt die Kurve einen Knick, verflacht und fällt dann wieder rasch und stetig ab. Dieser Knick in der Soliduskurve sollte bei allen Proben, in denen er während des Aufheizens oder Abkühlens durchlaufen wird, einen thermischen Effekt hervorrufen. Dieser konnte tatsächlich bei Legierungen mit 60 bis 65,5 At% Te um 970 °C beobachtet werden. Eine Erklärung für diese Anomalie, die im System Ni—Te nicht beobachtet werden konnte<sup>21</sup>, kann im gegenwärtigen Zeitpunkt nicht gegeben werden. Da bei 64,5 At% Te noch ein schwacher Soliduseffekt nachgewiesen werden konnte, bei 65,5 At% Te jedoch nicht mehr, liegt die Te-reichste Zusammensetzung der  $\beta$ -Phase bei  $\approx 65$  At% Te.

Die  $\gamma$ -Phase zersetzt sich peritektisch bei 764 °C in eine Schmelze mit 89 At% Te und in die  $\beta$ -Phase mit 63 At% Te. *Dudkin* und *Dyul'dina*<sup>11</sup> fanden das Peritektikum bei 749 °C und die Zusammensetzung der dabei entstehenden  $\beta$ -Phase ebenfalls bei 63 At% Te. Damit ergibt sich übereinstimmend für die Te-reiche Soliduslinie der  $\beta$ -Phase oberhalb der peritektischen Geraden ein Bereich retrograder Löslichkeit, wenn auch in unserem Phasendiagramm die Soliduslinie viel steiler verläuft. Für die aus isopiesticen Dampfdruckmessungen<sup>17</sup> ermittelte Te-reiche Phasengrenze der  $\beta$ -Phase ergab sich bei der peritektischen Temperatur jedoch ein merklich höherer Wert, 65 At% Te. Auch die röntgenographisch ermittelte Phasengrenze<sup>7</sup>, die bei 335 °C  $\approx 63$  At% Te und bei 600 °C 64,3 At% Te betrug und mit den isopiesticen Werten gut übereinstimmt, läßt bei der peritektischen Temperatur auf einen ähnlich hohen Wert schließen. Es wurde deshalb eine Legierung mit 63 At% Te

langsam auf  $\approx 20^\circ$  unterhalb der Solidustemperatur abgekühlt und bei dieser Temperatur 80 Stdn. getempert. Beim nachfolgenden Abkühlen konnte der peritektische Haltepunkt noch immer nachgewiesen werden. Allerdings wurden bei der isopiesticen Untersuchung die Legierungen 25 Tage lang einer Gleichgewichtsbehandlung unterzogen, so daß diesen Werten der Vorzug gegeben werden sollte. Das Eutektikum zwischen der  $\beta$ -Phase und Te wurde bei  $448,5^\circ\text{C}$  gefunden. Diese Temperatur konnte nur aus Aufheizkurven bestimmt werden, da das Eutektikum stark unterkühlbar ist.

Tabelle 2. Gitterparameter der Nickelarsenidphase im System Kobalt—Tellur

Zusammensetzung		Gitterparameter		
At% Te	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	
50,28	3,890	5,373	1,381	
52,94	3,890	5,374	1,381	
55,64	3,878	5,375	1,386	
57,94	3,854	5,379	1,396	
60,03	3,836	5,379	1,402	
62,17	3,812	5,384	1,412	
64,73	3,798	5,406	1,423	

Thermisch und röntgenographisch konnten nur zwei intermediäre Verbindungen, die  $\beta$ - und die  $\gamma$ -Phase, gefunden werden. Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten der  $\beta$ -Phase von der Konzentration ist in Tab. 2 gezeigt. Die Proben wurden bei  $900^\circ\text{C}$  getempert und dann abgeschreckt. Die zum Vergleich herangezogenen Resultate von *Haraldsen* et al.<sup>7</sup> und von *Naud* et al.<sup>20</sup> wurden an Proben erhalten, die bei  $600^\circ\text{C}$  wärmebehandelt wurden.

Die Übereinstimmung der Werte kann als gut bezeichnet werden, doch zeigt die  $a$ -Achse in dem einen Fall<sup>7</sup> eine systematische Abweichung zu höheren, im anderen Fall<sup>20</sup> zu tieferen Werten. Die von *Naud* et al. gemessenen  $c$ -Achsen sind von den Ergebnissen der anderen Arbeiten merklich verschieden. Während in allen drei Arbeiten die Co-reiche Phasengrenze in guter Übereinstimmung zwischen 54,2 und 54,4 At% Te gefunden wurde, liegt für die Te-reiche Phasengrenze der von *Naud* et al. gefundene Wert, 62,5 At% Te, beträchtlich unter der von uns und von *Haraldsen* et al. gemessenen Konzentration, 64,3 At% Te. In guter Übereinstimmung mit letzterem Ergebnis ist der aus einem isopiesticen Experiment<sup>17</sup> abgeleitete Wert von 64,2 At% Te, bei dem die Legierung 40 Tage bei  $644^\circ\text{C}$  einer isothermen Gleichgewichtsbehandlung

unterzogen wurde. Bei dieser Untersuchung wurde ganz allgemein festgestellt, daß alle Gleichgewichtseinstellungen, an denen die Markasitphase beteiligt ist, sehr langsam erfolgen. Zur Bestätigung wurde die Probe mit 64,73 At% Te vier Wochen bei 600 °C getempert. Neben der  $\beta$ -Phase waren deutlich die schwachen Reflexe der  $\gamma$ -Phase im Pulverdiagramm erkennbar. Auffallend ist, daß mit steigendem Te-Gehalt die  $c$ -Achse sich anfangs kaum ändert, dann aber rasch größer wird, die  $a$ -Achse aber linear abfällt, während die  $a$ -Achse der NiAs-Phase im Ni—Te-System<sup>21</sup> zwar ebenfalls abfällt, die  $c$ -Achse jedoch nach einem flachen Maximum mit steigendem Te-Gehalt rasch kleiner wird.

Die Gitterkonstanten der Co-reichen Markasitphase wurden mit  $a = 5,324 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,340 \text{ \AA}$  und  $c = 3,906 \text{ \AA}$  ermittelt. Sie stimmen mit folgenden Literaturdaten gut überein:  $a = 5,3189 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,3185 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,870 \text{ \AA}$ <sup>7</sup>;  $a = 5,3294 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,3223 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,9080 \text{ \AA}$ <sup>14</sup>;  $a = 5,320 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,316 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,896 \text{ \AA}$ <sup>20</sup>.

Das Homogenitätsgebiet der  $\gamma$ -Phase erstreckt sich von 66,5 bis 69,7 At% Te bei 450 °C<sup>14</sup> bzw. von 66,7 bis 69,6 At% Te bei 530 °C<sup>17</sup>.

#### *Das System Kobalt—Nickel—Tellur*

Im Homogenitätsgebiet der NiAs-Phase wurden drei Schnitte bei jeweils konstantem Te-Gehalt und veränderlichen Co/Ni-Verhältnis untersucht. Außerdem wurde bei drei konstanten Co/Ni-Verhältnissen der Verlauf der Soliduswerte verfolgt und die Abgrenzung der NiAs-Phase gegen die metallreiche Seite ermittelt. Ein Schnitt wurde zwischen den beiden Schmelzpunktsmaxima  $\text{Co}_{0,779}\text{Te}$  (56,2 At% Te) und  $\text{Ni}_{0,786}\text{Te}$  (56,0 At% Te) gelegt, der zweite bei 60 At% Te und der dritte bei 66,7 At% Te. Die Zusammensetzungen der Proben und die Temperaturen der thermischen Effekte sind in Tab. 3 angegeben. Abb. 2 zeigt den quasibinären Schnitt  $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0,779+0,007x}\text{Te}$  und Abb. 3 den Schnitt  $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Te}_3$  in Abhängigkeit von  $x = \text{At\% Ni}/(\text{At\% Ni} + \text{At\% Co})$ .

Die Liquidus- und Solidustemperaturen in Abb. 2 fallen kontinuierlich mit steigendem Ni-Gehalt. Zwischen den beiden binären Phasen tritt sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand vollkommene, nahezu ideale Mischbarkeit auf. Auch Abb. 3 zeigt vollkommene Mischbarkeit im flüssigen und festen Zustand und Liquidus- und Solidustemperaturen, die mit steigendem Nickelgehalt stetig abfallen. Das Schmelzpunktsintervall nimmt gegen die Co-reiche Seite des Schnittes etwas zu, was auf die im Randsystem Co—Te beobachtete Verengung des Homogenitätsbereiches zurückzuführen ist.

Im Schnitt  $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Te}_2$  fällt die Liquiduskurve stetig mit zunehmender Ni-Konzentration, wie aus Tab. 3 ersichtlich ist. Solidus-



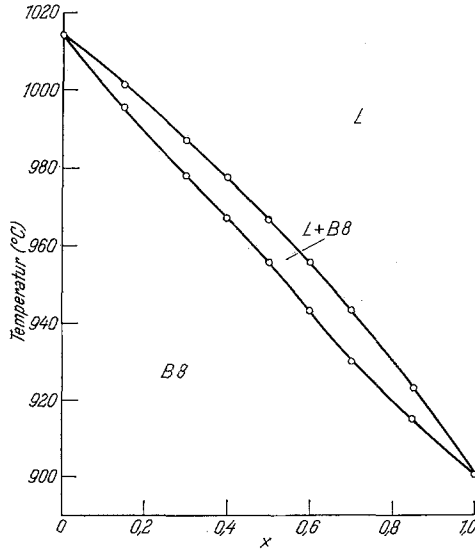


Abb. 2. System Kobalt—Nickel—Tellur.  
Quasibinäarer Schnitt  $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0,779+0,007x}\text{Te}$ :  $T-x$ -Zustandsdiagramm

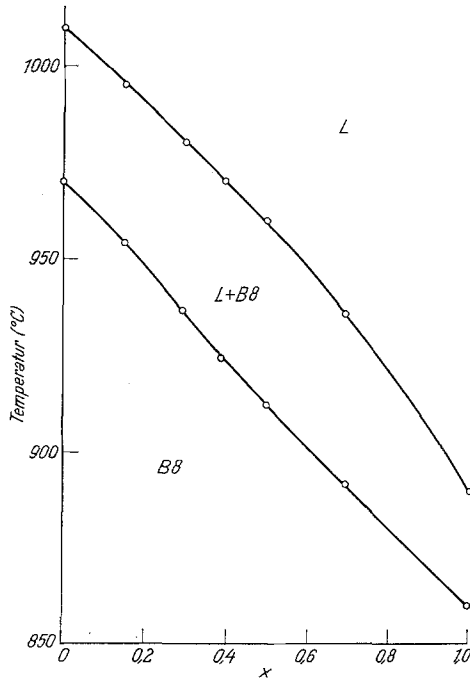


Abb. 3. System Kobalt—Nickel—Tellur.  
Schnitt  $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Te}_3$ :  $T-x$ -Zustandsdiagramm

Tabelle 3. Thermische Effekte im System Kobalt—Nickel—Tellur

Zusammensetzung		Liquidus	Solidus	Haltepunkte	
At% Te	$x^a$		°C		
56,2	0	1015,0	1014,5		
56,2	0,15	1001,5	995,5		
56,2	0,30	987,0	978,0		
56,1	0,40	977,5	967,0		
56,1	0,50	966,5	955,0		
56,1	0,60	955,5	943,0		
56,1	0,70	943,0	930,0		
56,0	0,85	923,0	915,0		
56,0	1,00	900,5	900,5		
59,9	0	1010,0	970,0		
60,0	0,5	995,5	954,0		
60,0	0,30	980,0	936,5		
60,0	0,40	970,5	924,0		
60,1	0,50	960,0	912,0		
60,1	0,70	936,0	892,5		
60,0	1,00	890,0	860,0		
66,7	0,0	973,0	765,0 <i>h</i>		
			763,0 <i>k</i>		
66,6	0,04	969,0	710,5 <i>k</i>	+	<sup>b</sup>
66,7	0,2	955,5		+	
66,7	0,4	932,5		+	
66,7	0,5	925,0		+	
66,7	0,6	915,0		+	
66,7	0,85	882,0		+	
66,7	1,00	861,5			
51,9	0,25	981,5		927,5—932,5 <i>h</i>	910 <i>h</i>
				932,0 <i>k</i>	909,0 <i>k</i>
53,0	0,25	986,0			
54,0	0,25	989,5	973,0		
54,0	0,5	967,0		907,5 <i>h</i>	
				905,0 <i>k</i>	
53,0	0,75	931,5		889,0—891,0 <i>h</i>	
				889,0 <i>k</i>	
54,1	0,75	934,5	911,0		

$$^a x = \frac{n_{\text{Ni}}}{n_{\text{Ni}} + n_{\text{Co}}}$$

<sup>b</sup> Bei den mit + bezeichneten Proben trat bei etwa 450 °C ein eutektischer Haltepunkt auf (siehe Text).

effekte konnten nicht beobachtet werden und somit konnte auch nicht die röntgenographisch<sup>19</sup> aufgefundene Verschiebung der Te-reichen Phasengrenze des Homogenitätsbereiches der NiAs—Cd(OH)<sub>2</sub>-Phase über 66,67 At% Te hinaus bestätigt werden. Bei Proben im ternären

Gebiet traten bei  $\approx 450^\circ\text{C}$  Haltepunkte auf, deren Intensität auch nach langem Tempern nicht geringer wurde. Wegen großer Unterkühlung konnte die Temperatur nicht genau festgelegt werden, doch dürfte es sich um ein entartetes, sehr tellurreiches ternäres Eutektikum handeln. Bei der Probe mit dem Co/Ni-Verhältnis 96 : 4 trat ein weiterer Effekt bei  $710,5^\circ\text{C}$  auf, der auf die beginnende sekundäre Kristallisation der Markasitphase, also das Erreichen der oberen Grenzfläche des Dreiphasenraumes  $L + \text{NiAs-Phase} + \text{Markasitphase}$ , zurückzuführen sein dürfte.

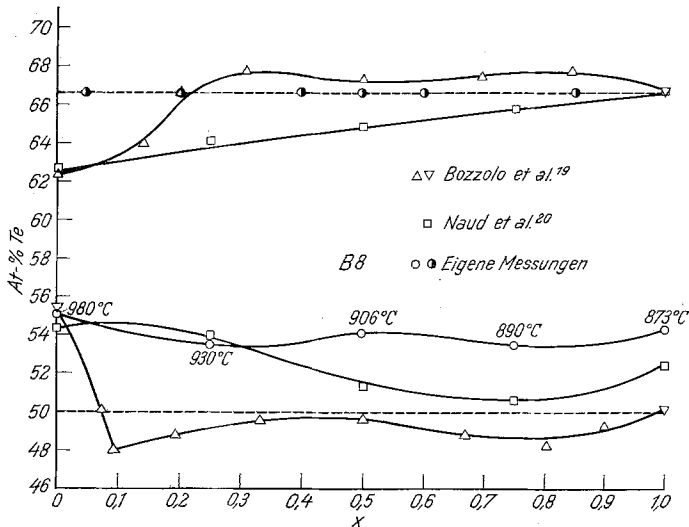


Abb. 4. Phasengrenzen der Nickelarsenidphase im System Kobalt—Nickel—Tellur

Da der Effekt sehr schwach war, muß diese Fläche sehr steil verlaufen. In Übereinstimmung mit den röntgenographischen Ergebnissen<sup>20</sup> ist die Markasitphase offensichtlich nicht in der Lage, nennenswerte Mengen an Nickel aufzunehmen.

Der Verlauf der metallreichen Phasengrenze des Homogenitätsbereiches der NiAs-Phase wurde an Proben mit den konstanten Co/Ni-Verhältnissen von 3 : 1, 1 : 1 und 1 : 3 untersucht.

Die Resultate der thermischen Analysen sind in Tab. 3 angegeben. Bei gleichen Mengen von Co und Ni dürfte die Phasengrenze nahe bei 54 At-% Te liegen, da in einer Probe dieser Zusammensetzung ein ganz schwacher Haltepunkt bei  $906^\circ\text{C}$  festgestellt wurde. Sowohl bei den Ni-reicheren als auch bei den Co-reicheren Legierungen tritt im Vergleich zu den Randsystemen eine Aufweitung des Homogenitätsbereiches auf. Beim Verhältnis 1 : 3 liegt die Phasengrenze bei  $\approx 53,5$  At-% Te (bei

890 °C), woraus geschlossen werden kann, daß die  $\gamma_2$ -Phase im Ni—Te-System<sup>21</sup> sich nicht weit in das Dreistoffsystem hinein erstreckt. Beim Verhältnis 3 : 1 ist die metallreiche Phasengrenze bei  $\approx 53$  At% Te (bei 930 °C) anzusetzen. In Abb. 4 sind die eigenen thermisch ermittelten Werte den röntgenographisch bestimmten Phasengrenzen bei 500 °C<sup>19</sup> und 600 °C<sup>20</sup> gegenübergestellt. Auf der Te-reichen Seite ist wegen des großen Schmelzpunktintervalls der Verlauf der Soliduslinien aus thermoanalytischen Messungen nur ungenau bestimmbar. Es wurden daher nur jene Zusammensetzungen eingezeichnet, bei denen eutektische Haltepunkte bereits nachgewiesen werden konnten. Auf der metallreichen

Tabelle 4. System Kobalt—Nickel—Tellur; Gitterparameter der Nickelarsenidphase im Schnitt  $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0,8}\text{Te}$

Zusammensetzung		Gitterparameter		
At% Te	$x$	$a$ -Achse (Å)	$c$ -Achse (Å)	$c/a$
55,64	0	3,878	5,375	1,386
55,47	0,15	3,888	5,371	1,382
55,52	0,30	3,891	5,312	1,381
55,53	0,50	3,902	5,371	1,376
55,53	0,70	3,918	5,373	1,371
55,40	0,85	3,923	5,378	1,371
55,46	1,00	3,933	5,376	1,367

Seite liegt die von *Bozzolo et al.*<sup>19</sup> bestimmte Phasengrenze bei Metallgehalten über 50 At%, in Abweichung von den beiden anderen Arbeiten und den für die binären Systeme ermittelten Werten.

Die Gitterparameter der NiAs-Phase wurden röntgenographisch an Hand eines Schnittes mit einem konstanten Te-Gehalt von 55,5 At% an Proben, die bei 600 °C getempert wurden, untersucht. Die Gitterkonstanten und die Zusammensetzungen der Proben sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die  $a$ -Achse nimmt mit zunehmendem Ni-Gehalt linear zu, das  $c/a$ -Achsenverhältnis ab, während die  $c$ -Achse innerhalb der Fehlergrenze der Auswertung (0,3%) konstant bleibt. Für diesen Schnitt ist somit die *Vegardsche* Regel erfüllt. Die Werte stimmen gut mit den Resultaten von *Naud et al.*<sup>20</sup> überein. Die bei 55 At% Te gemessenen  $a$ - und  $c$ -Parameter von *Bozzolo et al.*<sup>19</sup> liegen dagegen erheblich niedriger und passen auch sehr schlecht zu den Ergebnissen für die binären Randsysteme Co—Te<sup>7</sup> und Ni—Te<sup>23</sup>.

Frau Dr. *H. Mikler* danken wir für die Unterstützung bei der Anfertigung der Röntgenaufnahmen und Herrn Dr. *E. Reiffenstein* für zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

## Literatur

- <sup>1</sup> *I. Oftedal*, Z. physik. Chem. **128**, 135 (1927).
- <sup>2</sup> *S. Tengnér*, Z. anorg. allgem. Chem. **239**, 126 (1938).
- <sup>3</sup> *F. M. Galperin* und *T. M. Perekalina*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **69**, 19 (1949).
- <sup>4</sup> *E. Uchida*, J. Phys. Soc. Japan **10**, 517 (1955).
- <sup>5</sup> *E. Uchida*, J. Phys. Soc. Japan **11**, 465 (1956).
- <sup>6</sup> *W. Köster* und *E. Horn*, Z. Metallkde. **43**, 333 (1952).
- <sup>7</sup> *J. Haraldsen*, *F. Groøvold* und *T. Hurlen*, Z. anorg. allgem. Chem. **283**, 143 (1956).
- <sup>8</sup> *S. M. Ariya*, *E. M. Kolina* und *M. S. Apurina*, J. Neorgan. Khim. **2**, 23 (1957).
- <sup>9</sup> *M. Chevreton*, Dissertation, Univ. Lyon (1964).
- <sup>10</sup> *M. Chevreton* und *G. Berodias*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **261**, 1251 (1965).
- <sup>11</sup> *L. D. Dudkin* und *K. A. Dyul'dina*, J. Neorgan. Khim. **4**, 2313 (1959); Russ. J. Inorg. Chem. **4**, 1056 (1959).
- <sup>12</sup> *S. G. Eror* und *J. B. Wagner*, Acta Met. **11**, 1339 (1963).
- <sup>13</sup> *L. Cambi*, *M. Elli* und *E. Giudici*, La Chimica e L'Ind. **51**, 795 (1969).
- <sup>14</sup> *G. Brostigen* und *A. Kjekshus*, Acta Chem. Scand. **24**, 1925 (1970).
- <sup>15</sup> *P. Gibart* und *C. Vecherand*, J. Crystal Growth **5**, 111 (1969).
- <sup>16</sup> *W. A. Geiderikh*, *Ya. I. Gerasimov* und *O. B. Matlasevitsch*, in: Chemische Bindung in Kristallen, S. 292. Minsk: Verlag Wissenschaft und Technik. 1969.
- <sup>17</sup> *R. Geffken*, *K. L. Komarek* und *E. Miller*, J. Solid State Chem. **4**, 153 (1972).
- <sup>18</sup> *A. L. N. Stevels*, Philips Res. Repts. Suppl. **9** (1969).
- <sup>19</sup> *A. Bozzolo*, *J. Rey* und *M. Laffitte*, J. Chim. Phys. **67**, 655 (1970).
- <sup>20</sup> *P. de Meester de Betzembroeck* und *J. Naud*, Bull. Soc. Chim. Belges **80**, 107 (1971).
- <sup>21</sup> *K. O. Klepp* und *K. L. Komarek*, Mh. Chem. **103**, 934 (1972).
- <sup>22</sup> *R. P. Elliott*, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, S. 337. New York: McGraw-Hill. 1965.
- <sup>23</sup> *J. Barstad*, *F. Grønvold*, *E. Røst* und *E. Vestersjø*, Acta Chem. Scand. **20**, 2865 (1966).