

Magnetische Messungen in den Systemen Co—Se, Ni—Se und Co—Ni—Se

Von

K. L. Komarek, E. Reiffenstein und P. Terzieff

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Mai 1974)

Magnetic Measurements in the Systems Co—Se, Ni—Se and Co—Ni—Se

The magnetic behavior of the binary systems Co—Se and Ni—Se was investigated within the temperature region from 100 to 300 K. Both phases Co_{1-x}Se and CoSe_2 behave like antiferromagnetics following the *Curie—Weiss* law with magnetic moments between 2.22 and $3.16 \mu_B$. For the corresponding phases Ni_{1-x}Se and NiSe_2 the results indicate a feeble *Pauli* paramagnetism. For some alloys a slight positive temperature coefficient could be observed.

Three quasibinary sections of the ternary phase $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Se}$ and one section of $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Se}_2$ were investigated in the ternary system Co—Ni—Se. For all sections the increase of the Ni-content resulted in a continuous shift from *Curie—Weiss* behavior to *Pauli* paramagnetism. Due to the change from negative to positive temperature coefficients some ternary alloys have a temperature-invariant paramagnetism.

In einer Reihe von Arbeiten wurden die Phasendiagramme^{1, 2} und thermodynamischen Eigenschaften^{3, 4} der Systeme Co—Se und Ni—Se untersucht, wobei auch einige ternäre Schnitte in die Phasenuntersuchungen² einbezogen wurden. Dabei konnte sowohl zwischen den B 8-Phasen Co_{1-x}Se und Ni_{1-x}Se als auch zwischen den C 2-Phasen CoSe_2 und NiSe_2 vollkommene Mischbarkeit im flüssigen und festen Zustand nachgewiesen werden. Es stellte sich nun die Frage, wie sich ein kontinuierlicher Ersatz von Co- durch Ni-Atome auf die magnetischen Eigenschaften der B 8- und C 2-Phasen auswirken würde.

Magnetische Messungen im System Co—Se wurden von *Bohm* et al.⁵ zwischen 50 und 66,6 At% Se und von *Igaki* und *Noda*⁶ im Bereich der Co_{1-x}Se -Phase durchgeführt. Das System Ni—Se wurde von *Grøn-*

vold und Jacobsen⁷ und von Saut⁸ magnetisch untersucht. Vandembemt et al.⁹ konnten aus magnetischen Messungen in den Systemen Co—Se und Ni—Se mit Hilfe struktureller und elektrischer Daten ein qualitatives Bändermodell ableiten. Weitere magnetische Resultate für CoSe₂ und NiSe₂ stammen von Adachi et al.¹⁰ und von Furuseth und Kjekshus¹¹. Über das ternäre System Co—Ni—Se liegen bisher noch keine magnetischen Messungen vor.

In der vorliegenden Arbeit wurden magnetische Untersuchungen an den B 8- und C 2-Phasen der binären Systeme Co—Se und Ni—Se sowie des ternären Systems Co—Ni—Se mittels einer Kompensationsmethode nach Faraday durchgeführt.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial dienten Kobaltkugeln mit 99,95% Reinheit (Fa. A. D. Mackay Inc., New York), Nickelfolie mit 99,99% (Fa. Vacuum Metals Corp., Syracuse, USA) und Selenkugeln mit 99,999% (Fa. Asarco, USA). Die Herstellung der Proben erfolgte durch direkte Synthese in evakuierten Quarzampullen aus den Reinelementen durch Erhitzen auf 800 °C und dann auf 1100 °C. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die Legierungen 2 Wochen bei 600 °C getempert und dann in Eiswasser abgeschreckt. Eine etwas ausführlichere Beschreibung der experimentellen Einzelheiten wurde bereits früher gegeben¹. Die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten erfolgte mittels einer modifizierten Kompensationsmethode nach Faraday. Als Bezugssubstanz wurde Mohrsches Salz verwendet, dessen magnetische Suszeptibilität $0,0095/(T + 1)$ emE/g beträgt¹². Um gegebenenfalls eine Feldstärkenabhängigkeit feststellen zu können, wurde bei drei verschiedenen Feldstärken gemessen: 4280 G, 6940 G und 8530 G. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich von 20 bis —170 °C; als Kühlmittel diente flüssiger Stickstoff. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Cu—Konstantan-Thermoelement gemessen. Die Korrektur für den Diamagnetismus wurde nach folgenden Angaben durchgeführt^{5, 7}: — $18,5 \cdot 10^{-6}$ emE/mol für Co²⁺, — $17,7 \cdot 10^{-6}$ emE/mol für Ni²⁺ und — $47,6 \cdot 10^{-6}$ emE/mol für Se²⁺. Die experimentelle Anordnung ist an anderer Stelle¹³ genauer beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Die magnetischen Messungen im System Co—Se beschränkten sich auf die beiden bei Raumtemperatur stabilen Phasen Co_{1-x}Se und CoSe₂. Der Homogenitätsbereich der NiAs-Phase Co_{1-x}Se (B 8-Typ) erstreckt sich bei 600 °C laut Phasendiagramm¹ von 50,5—57,8 At% Se, wobei mit zunehmendem Se-Gehalt bei 54 At% Se die hexagonale Symmetrie kontinuierlich in die monokline übergeht⁵. Unterhalb 530 °C sind hexagonale und monokline Phase durch ein Zweiphasengebiet getrennt, welches bei 400 °C von 53,2—54,7 At% Se reicht¹⁴. CoSe₂ kristallisiert in der Pyrit-Struktur (C 2-Typ) und besitzt einen engen Homogenitätsbereich (etwa 0,3 At%) an der Se-reichen Seite

der stöchiometrischen Zusammensetzung³. Der Temperaturverlauf der gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten χ_M entspricht dem Curie—Weiss-Gesetz, wie aus Abb. 1* ersichtlich ist. Zum Vergleich sind auch die Werte anderer Autoren^{5, 9} in dem in dieser Arbeit erfaßten Temperaturbereich von 100—300 K gezeigt. Die stark negativen Weiss-Konstanten lassen für tiefere Temperaturen antiferromagnetische

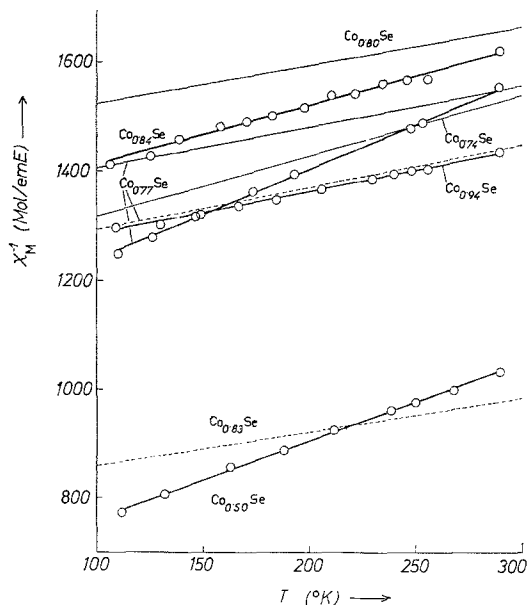


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität im System Co—Se. ○ eigene Messungen, — Ausgleichsgerade nach Bohm et al.⁵, --- Ausgleichsgerade nach Vandenbempt et al.⁹

sche Kopplung erwarten (Tab. 1). Diese findet in NiAs-Strukturen vorwiegend zwischen Kationen benachbarter Schichten statt¹⁵, vermittelt durch dazwischenliegende Anionen. Durch Subtraktion von Kationen aus jeder zweiten Schicht sollte eine Schwächung der antiferromagnetischen Wechselwirkung eintreten, was durch die Abnahme der negativen Weiss-Konstanten mit abnehmendem Co-Gehalt bestätigt wird. Für CoSe₂ stellten Adachi et al.¹⁰ mittels Suszeptibilitätsmessungen und Neutronenbeugung einen Neelpunkt bei 90 K fest, was aber durch Untersuchungen gleicher Art von Furuseth und Kjeks-

* In allen Abbildungen bezieht sich χ_M auf eine Substanzmenge, die ein Grammatom Übergangsmetall enthält.

*hus*¹¹ nicht bestätigt werden konnte. Messungen im ternären System Co—Se—S an der Phase $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ scheinen jedoch ebenfalls auf eine antiferromagnetische Ordnung bei tieferen Temperaturen hinzuweisen^{10, 16–18}. So hat nach *Adachi* et al.¹⁰ diese Phase im Bereich $0 \leq x \leq 0,50$ eine annähernd konstante *Neel*-Temperatur, was in einer späteren Arbeit von *Adachi* et al.¹⁶ nochmals bestätigt wurde. Die theoretischen Überlegungen von *Hattori* et al.¹⁷ über thermische und magnetische Eigenschaften der Phase $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ stimmen mit den beiden letztgenannten Arbeiten^{10, 16} überein. Die magneti-

Tabelle 1. *Magnetische Eigenschaften von Co—Se-Legierungen*

Zusammensetzung (At% Se)	Phase	Magnet. Moment (μ in μ_B)	Zahl ungep. Elektronen (n)	Weiss'sche Konst. (Δ in K)	Lit.
51,55	Co_{1-x}Se	3,16	2,31	— 1500	
54,35	Co_{1-x}Se	2,74	1,92	— 1260	
56,50	Co_{1-x}Se	2,22	1,43	— 663	
66,67	CoSe_2	2,38	1,58	— 435	
66,67	CoSe_2	2,56	1,75	— 440	5
66,67	CoSe_2	2,42	1,62	— 617	9
66,67	CoSe_2	1,72	0,99	— 160	10
66,67	CoSe_2	2,30	1,51	— 380 ± 50	11

sehen Messungen von *Johnson* und *Wold*¹⁸ auf der S-reichen Seite der Phase $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ im Bereich $0,80 \leq x \leq 1,00$ lassen für die Se-reichsten Proben ebenfalls eine möglicherweise antiferromagnetische Ordnungstemperatur erkennen.

Aus den Steigungen in Abb. 1 wurden die magnetischen Momente und daraus die Anzahl ungepaarter Elektronen ermittelt (Tab. 1). Da in allen Fällen mehr als ein ungepaartes Elektron vorliegt, scheint für Co^{2+} die high-spin-Elektronenverteilung $(t_{2g})^5(e_g)^2$ vorzuliegen. Die Subtraktion von Co-Atomen innerhalb der Phase Co_{1-x}Se hat eine Abnahme der magnetischen Momente zur Folge, wie aus Abb. 2 hervorgeht. Der scheinbar besonders guten Übereinstimmung zwischen den Befunden von *Vandenbempt* et al.⁹ und *Böhm* et al.⁵ kann kein besonderes Gewicht gegeben werden, da letztere Autoren erhebliche Abweichungen von der Linearität zwischen χ^{-1} und T fanden und sie deshalb die magnetischen Momente nicht exakt berechnen konnten. Außerdem beobachteten *Vandenbempt* et al. in der χ^{-1} vs. T -Darstellung bei höheren Temperaturen einen Knick nach oben mit fortlaufender Linearität, während *Böhm* et al. eine Krümmung nach unten feststellten. Die nach *Igaki* und *Noda*⁶ berechneten magneti-

sehen Momente stimmen mit den Werten der vorliegenden Arbeit zwar teilweise gut überein, doch unterscheiden sich ihre magnetischen Suszeptibilitäten um eine Größenordnung von den Werten aller anderen Autoren. Außerdem änderte sich bei der Behandlung der Probe mit 53 At% Se unter verschiedenen Se-Dampfdrücken wohl das magnetische Moment, aber nicht die Zusammensetzung⁶.

Bei den Legierungen mit Selengehalten unterhalb 55,5 At% Se

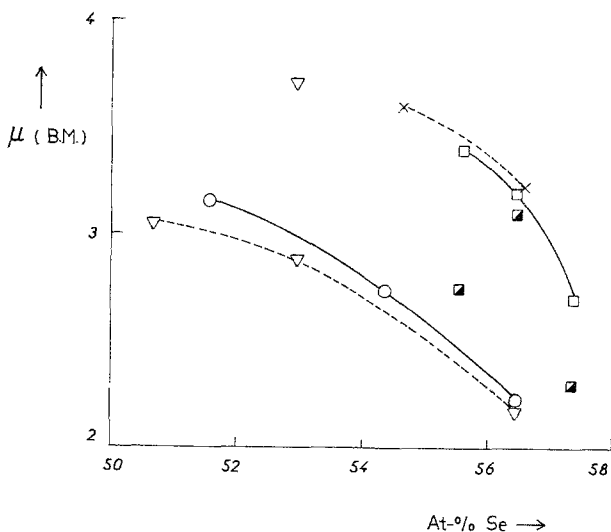


Abb. 2. Magnetische Momente von Co^{2+} in der Phase Co_{1-x}Se : ○ eigene Werte, □ Werte von *Bohm et al.*⁵, ■ berechnet nach den Meßpunkten von *Bohm et al.*⁵ im Temperaturbereich von 100—300 K, × Werte von *Vandenbempt et al.*⁹, ▽ berechnet nach *Igaki und Noda*⁸

beobachteten *Bohm et al.*⁵ eine Feldstärkenabhängigkeit von χ , so daß die Autoren in diesem Bereich keine magnetischen Momente berechnen konnten. Derselbe Effekt wurde auch bei unseren Proben festgestellt, doch konnte durch geeignete Wärmebehandlung die Feldstärkenabhängigkeit eliminiert werden. Eine drastische Änderung der magnetischen Momente bei 54 At% Se beim Übergang von hexagonaler zu monokliner Symmetrie innerhalb des Co_{1-x}Se ⁵ konnte nicht festgestellt werden (Abb. 2), doch ist die Zahl der Meßpunkte zu klein, um geringe Änderungen auszuschließen. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung der Resultate besteht für die Phase CoSe_2 , wie aus Tab. 1 ersichtlich ist. Nur *Adachi et al.*¹⁰ fanden merklich kleinere Werte für die *Weiss*-Konstante und für das magnetische Mo-

ment, und zwar entspricht letzterer Wert ziemlich genau einem einzigen ungepaarten Elektron.

Der Homogenitätsbereich der NiAs-Phase $Ni_{1-x}Se$ erstreckt sich bei 550 °C von 50,5—56,5 At% Se^{2, 4, 7}, wobei ebenfalls mit steigendem Se-Gehalt ein Wechsel von hexagonaler zu monokliner Symmetrie bei 54,7 At% Se festgestellt wurde⁷. Messungen der spezifischen Wärmen an Legierungen mit 51,3, 53,3 und 55,5 At% Se¹⁹ bis 777 °C ergaben bei 51,3 At% Se keine Umwandlung, bei 53,3 At% Se eine λ -Umwand-

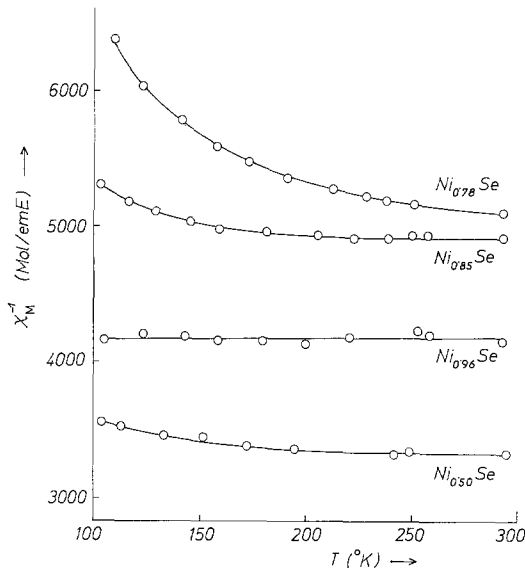


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität im System Ni—Se

lung bei 230 °C und bei 55,5 At% Se eine λ -Umwandlung bei 316 °C und eine schwächere bei 722 °C. Mittels Hochtemperaturröntgenaufnahmen konnte in der Probe mit 55,5 At% Se bei ≈ 250 °C ein Wechsel von monokliner zu hexagonaler Symmetrie festgestellt werden. NiSe₂ hat Pyrit-Struktur und einen geringen Homogenitätsbereich (etwa 0,3 At%) an der Se-reicheren Seite der stöchiometrischen Zusammensetzung⁴.

Trotz der strukturellen Ähnlichkeit zum System Co—Se ergeben sich in magnetischer Hinsicht prinzipielle Unterschiede. Während die Co-Legierungen dem Curie—Weiss-Gesetz gehorchen, liegt bei den entsprechenden Ni-Verbindungen ein schwacher Pauli-Paramagnetismus, teilweise mit einem positiven Temperaturkoeffizienten, vor (Abb. 3).

Für die Probe mit 51 At% Se ist χ_M^{-1} gegen T linear und vollkommen temperaturunabhängig, bei 54,1 und 56,2 At% Se ist ein Abweichen von der Linearität feststellbar, welches mit zunehmendem Selengehalt zunimmt. Auch für NiSe_2 ist χ_M^{-1} gegen T nicht linear, doch ist die Abweichung schwächer als bei 56,2 At% Se. In allen Fällen werden

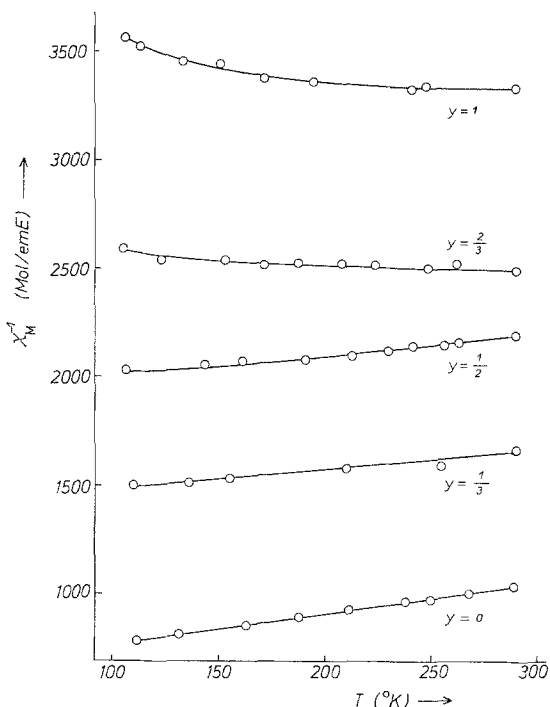


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität der ternären Phase $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Se}_2$

die χ_M^{-1} -Kurven mit zunehmender Temperatur flacher und die Suszeptibilitäten scheinen konstant zu werden. Auch in diesem System beeinflusst der Symmetriewechsel der Phase Ni_{1-x}Se bei 54,7 At% Se⁷ die magnetischen Suszeptibilitäten nicht wesentlich. Ob der Übergang von konstanten zu temperaturabhängigen Suszeptibilitäten mit dem Symmetriewechsel zusammenhängt, kann wegen der geringen Zahl der Proben nicht entschieden werden. Die Übereinstimmung mit den Resultaten von *Jacobsen* und *Grønvald*⁷ ist sehr zufriedenstellend. Auch *Vandenbempt* et al.⁹ stellten einen *Pauli*-Paramagnetismus mit einem Umwandlungspunkt bei etwa 130 K fest und *Saut*⁹ beobachtete

ebenfalls einen Umwandlungspunkt bei 200 K. Unsere Untersuchungen ergaben zwar ein ähnliches Temperaturverhalten, doch konnte kein scharfer Knick und damit kein Umwandlungspunkt festgestellt werden. Die schwache Temperaturabhängigkeit scheint eher darauf hinzuweisen, daß die Voraussetzungen für einen temperaturunabhängigen *Pauli*-

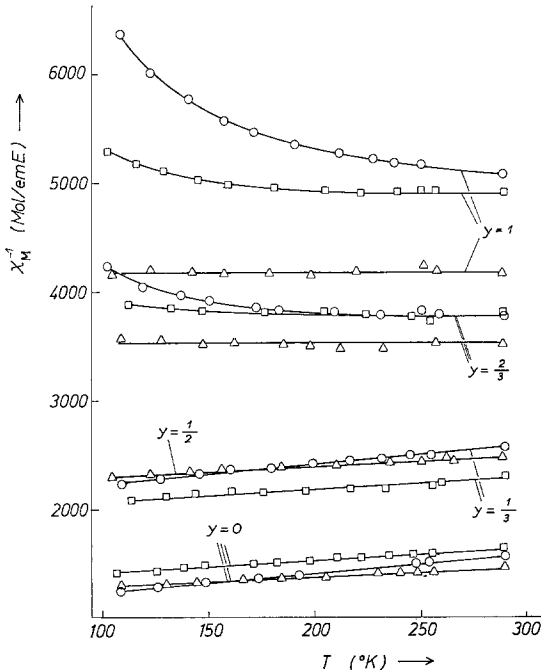


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität der ternären Phase $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Se}$. Die Schnitte beziehen sich auf den jeweils konstanten Se-Gehalt von 51,5 At% Se (Δ), 54,4 At% Se (\square) und 56,5 At% Se (\circ)

Paramagnetismus bei Ni-Seleniden mit höheren Selengehalten nicht erfüllt sind. Nach *Kjekshus* und *Pearson*²⁰ läßt sich aber ein positiver Temperaturkoeffizient aus der Theorie des *Pauli*-Paramagnetismus herleiten.

Das magnetische Verhalten der ternären Phasen $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Se}$ und $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Se}_2$ wurde an Hand von vier quasibinären Schnitten untersucht, deren Zusammensetzungen bei 51,5 bzw. 54,4, 56,5, 66,6 At% Se liegen. Die genannten Schnitte unterscheiden sich magnetisch nicht wesentlich voneinander (Abb. 4—6). Die magnetische Suszeptibilität der Co-Selenide nimmt mit steigendem Ni-Anteil sehr rasch ab. Am

stärksten ausgeprägt ist dies für den Schnitt $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Se}_2$ (Abb. 6). Bei fortlaufender Substitution von Co durch Ni ergibt sich für sämtliche Schnitte ein Übergang von den für Co-Selenide charakteristischen negativen Temperaturkoeffizienten zu den meist positiven Koeffizienten der Ni-Selenide. Auf der Ni-reicheren Seite existieren deshalb

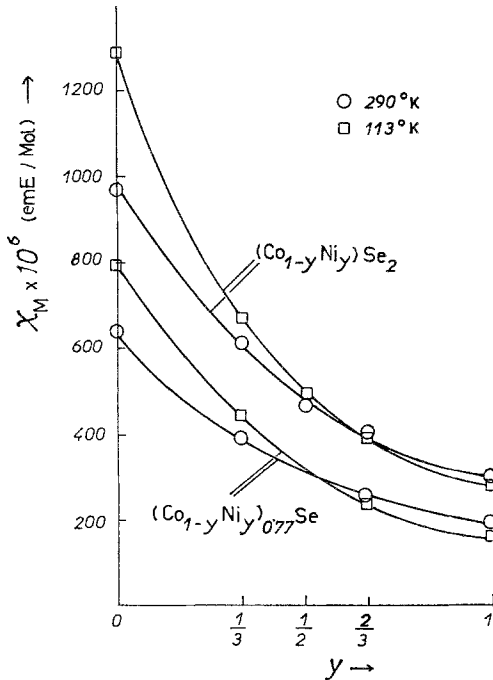


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten für die beiden Schnitte $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Se}_2$ und $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_{0,77}\text{Se}$

je nach Se-Gehalt ternäre Legierungen mit temperaturunabhängiger magnetischer Suszeptibilität. Die Zusammensetzung, bei der der Paramagnetismus in den Pauli-Paramagnetismus übergeht, läßt sich aus Abb. 4 und 5 abschätzen. Sowohl in der Pyritphase als auch in allen Schnitten der NiAs-Phase erfolgt dieser Übergang bei einem Co/Ni-Verhältnis, das zwischen 1 : 1 und 1 : 2 liegt, wenn also ungefähr 60% der Co-Atome durch Ni ersetzt sind. Bei höheren Ni-Gehalten weisen die Legierungen des Schnittes bei 51,5 At% Se konstante, temperaturunabhängige Suszeptibilitäten auf, während in allen übrigen Schnitten die χ_M^{-1} vs. T -Kurven bei höheren Ni-Konzentrationen nichtlinear sind. Zwischen den magnetischen Suszeptibilitäten und den Seebeck-

Koeffizienten im Schnitt $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Se}_2$ ²¹ besteht eine gewisse Analogie, da auch bei den *Seebeck*-Koeffizienten die Temperaturabhängigkeit entlang dieses Schnittes das Vorzeichen wechselt. Ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus existiert bei einem Co/Ni-Verhältnis von etwa 0,6, während ein konstanter *Seebeck*-Koeffizient für ein Verhältnis von 0,9 vorliegt.

Die magnetischen Eigenschaften der Co- und Ni-Selenide können zufriedenstellend mittels eines Bändermodells erklärt werden^{9, 22}. In den hexagonalen NiAs-Phasen sind die Kationen oktaedrisch von Anionen umgeben, doch ist bei Co_{1-x}Se und Ni_{1-x}Se das Achsenverhältnis c/a wesentlich geringer als für eine ideale dichteste Packung, so daß die Koordinationsoktaeder deformiert sind und der Kation—Kation-Abstand (R_{cc}) in Richtung der c -Achse stark verkürzt ist (R_{cc} in Co_{1-x}Se $2,64 \text{ \AA}$ ⁵, in Ni_{1-x}Se $2,68 \text{ \AA}$ ⁷). Durch die Deformation wird die Entartung der t_{2g} -Niveaus aufgehoben (in 2 Orbitale e_{\perp} senkrecht zur c -Achse und in ein Orbital a_{\parallel} parallel zur c -Achse) und durch die Kation—Kation-Wechselwirkung entsteht aus a_{\parallel} ein Band. Die e_g -Orbitale sind wegen der Kation—Anion-Wechselwirkung (kovalente Mischung von Anion- und Kation-Wellenfunktionen) zu Bändern verbreitert. Da bei den Seleniden die Aufspaltung im Kristallfeld nicht zu groß ist, überlappen sich teilweise e_g - und t_{2g} -Bänder. In Ni_{1-x}Se (Ni^{2+} mit 8 d-Elektronen) sind die t_{2g} -Niveaus mit 6 Elektronen vollkommen gefüllt und 2 Elektronen befinden sich in den e_g -Bändern. Da sich diese vollkommen überlappen und die intra-atomare Austauschenergie null ist, erhalten wir einen *Pauli*-Paramagnetismus. Im paramagnetischen Co_{1-x}Se (Co^{2+} mit 7 d-Elektronen) deutet die Zahl der ungepaarten Elektronen n (Tab. 1) darauf hin, daß sich Co^{2+} im high-spin-Zustand befindet. Wegen des Energiegewinnes durch intra-atomare Stabilisierung tritt eine Aufspaltung der e_g - und t_{2g} -Bänder in spin-up- (α) - und spin-down- (β) -Zustände ein. Da $n < 3$, kann eine teilweise Überlappung von $e_g\text{-}\alpha$ und $t_{2g}\text{-}\beta$ mit einer dadurch verursachten Verringerung des magnetischen Moments angenommen werden. Es befinden sich also 2 Elektronen in $e_{\perp} - \alpha$, 2 in $e_{\perp} - \beta$, 1 in $a_{\parallel} - \alpha$ und 2 im beinahe gefüllten $e_g - \alpha$ -Band und im beinahe leeren $a_{\parallel} - \beta$ -Band. Mit zunehmenden Co-Gehalt steigen die Gitterkonstanten an^{1, 5} und die interatomaren Abstände vergrößern sich. Dadurch wird der Einfluß des Kristallfeldes abgeschwächt und die Bänderbreite vermindert sich, was eine Abnahme der Überlappung der Bänder $e_g - \alpha$ und $t_{2g} - \beta$ zur Folge hat. Dies wäre eine mögliche Erklärung für das Ansteigen der magnetischen Momente mit zunehmenden Co-Gehalt (Abb. 2). Nach dieser Hypothese wäre aber eine gewisse Überlappung auch in der thermodynamisch nicht stabilen, voll aufgefüllten NiAs-Struktur vorhanden. Durch Extrapolation bis 50 At% Co

erhält man nämlich $\mu = 3,45 \mu_B$, verglichen mit $\mu = 3,87 \mu_B$ für drei ungepaarte Elektronen.

Bei Extrapolation zu höheren Se-Gehalten nimmt die Überlappung zu und man erhält bei 59 At% Se $\mu = 1,73 \mu_B$, das magnetische Moment für ein ungepaartes Elektron. Diese ebenfalls thermodynamisch nicht stabile Zusammensetzung entspricht ziemlich genau der Legierung, bei der die $00\frac{1}{2}$ -Gitterebenen in der NiAs-Struktur zur Hälfte mit Co-Atomen besetzt sind.

In den kubischen Pyritphasen sind die Kationen von einem trigonal verzerrten Oktaeder von Anionen umgeben, wodurch die Entartung der t_{2g} -Niveaus aufgehoben ist. Wegen des großen Kation—Kation-Abstandes (R_{cc} in CoSe_2 , $4,14 \text{ \AA}$ ⁵, in NiSe_2 $4,22 \text{ \AA}$ ⁷) sind die t_{2g} -Elektronen lokalisiert, die e_g -Orbitale sind jedoch wegen der Kation—Anion-Wechselwirkung zu Bändern verbreitert. Wieder kann das magnetische Verhalten durch intra-atomaren Austausch und Bänderverdopplung (spin-up und spin-down) bei CoSe_2 (Paramagnetismus) bzw. durch Abwesenheit eines Austausches bei NiSe_2 (Pauli-Paramagnetismus) erklärt werden. *Bohm* et al.⁵ gaben eine davon abweichende Erklärung, indem sie das magnetische Moment von Co^{2+} in CoSe_2 auf ein einzelnes ungepaartes Elektron (low-spin) und einen zusätzlichen bahnmagnetischen Beitrag zurückführten.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gilt unser Dank für die zur Durchführung der Untersuchungen unter Forschungsvorhaben Nr. 1322 zur Verfügung gestellten finanziellen Mittel.

Literatur

- ¹ *K. L. Komarek* und *K. Wessely*, *Mh. Chem.* **103**, 896 (1972).
- ² *K. L. Komarek* und *K. Wessely*, *Mh. Chem.* **103**, 923 (1972).
- ³ *H. Jelínek* und *K. L. Komarek*, *Mh. Chem.* **105**, 689 (1974).
- ⁴ *H. Jelínek* und *K. L. Komarek*, *Mh. Chem.* **105**, 917 (1974).
- ⁵ *F. Bohm*, *F. Grönvold*, *H. Haraldsen* und *H. Prydz*, *Acta Chem. Scand.* **9**, 1510 (1955).
- ⁶ *K. Igaki* und *Y. Noda*, *J. Japan Inst. Metals* **33**, 371 (1969).
- ⁷ *F. Grönvold* und *E. Jacobsen*, *Acta Chem. Scand.* **10**, 1440 (1956).
- ⁸ *G. Saut*, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.*, **263**, 1174 (1966).
- ⁹ *E. Vandembempt*, *L. Pauwels* und *K. De Clippeleir*, *Bull. Soc. Chim. Belges* **80**, 283 (1971).
- ¹⁰ *K. Adachi*, *K. Sato* und *M. Takeda*, *J. Phys. Soc. Japan* **26**, 631 (1969).
- ¹¹ *S. Furuseth* und *A. Kjekshus*, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2325 (1969).
- ¹² *P. W. Selwood*, *Magnetochemistry*. New York: Interscience. 1956.
- ¹³ *P. Terzieff*, Dissertation, Univ. Wien (1972).
- ¹⁴ *M. Laffitte* und *O. Cerclier*, *High Temp.-High Press.* **1**, 449 (1969).
- ¹⁵ *J. B. Goodenough*, *Magnetism and Chemical Bond*. New York: Interscience. 1963.

- ¹⁶ K. Adachi, K. Sato, M. Matsuura und M. Ohashi, J. Phys. Soc. Japan **29**, 323 (1970).
- ¹⁷ M. Hattori, K. Adachi und H. Nakano, J. Phys. Soc. Japan **26**, 642 (1969).
- ¹⁸ V. Johnson und A. Wold, J. Appl. Phys. **40**, 1287 (1969).
- ¹⁹ F. Grönvold, Acta Chem. Scand. **24**, 1036 (1970).
- ²⁰ A. Kjekshus und W. B. Pearson, Progr. in Solid State Chem. **1**, 83 (1964).
- ²¹ K. Wessely, Dissertation, Univ. Wien (1971).
- ²² T. A. Bither, R. J. Bouchard, W. H. Cloud, P. C. Donohue und W. J. Siemons, Inorg. Chem. **7**, 2208 (1968).

*Prof. Dr. K. L. Komarek
Institut für Anorganische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich*