

Über die Vanadintelluride und ihre magnetischen Eigenschaften

VON ERLING RÖST, LIV GJERTSEN und HAAKON HARALDSEN

Mit 4 Abbildungen

Professor Robert Juza zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

1. Im System Vanadin—Tellur wurde die Existenz der monoklinen V_5Te_4 -Phase bestätigt.

2. Die monokline Mischkristallphase, die bei Präparaten, die von 750 °C abgeschreckt sind, ein Homogenitätsgebiet von etwa 55,6 bis etwa 63,0 Atom-% Tellur besitzt, hat bei langsam abgekühlten Präparaten das etwas engere Homogenitätsgebiet von etwa 55,6 bis nahe 60,0 Atom-% Tellur.

3. Das Tellurid V_2Te_3 kommt in zwei monoklinen Strukturen vor, in einer mit den Gitterkonstanten: $a = 6,572 \text{ \AA}$, $b = 3,679 \text{ \AA}$, $c = 12,506 \text{ \AA}$, $\beta = 90,80^\circ$, die in abgeschreckten Präparaten nachgewiesen ist, und einer zweiten mit den Gitterkonstanten $a = 6,429 \text{ \AA}$, $b = 3,831 \text{ \AA}$, $c = 12,600 \text{ \AA}$, $\beta = 90,82^\circ$, die in langsam abgekühlten Präparaten vorliegt.

4. Zwischen etwa 60,0 und 64,3 Atom-% Tellur sind in langsam abgekühlten Präparaten zwei Phasen vorhanden, die V_2Te_3 -Phase und eine tellurreichere Phase, die etwas weniger Tellur enthält als der Formel VTe_2 entspricht. Die letztgenannte Phase hat ein Homogenitätsgebiet zwischen etwa 64,3 und 66,0 Atom-% Tellur. Die Struktur läßt sich monoklin indizieren. Die Gitterkonstanten eines Präparates mit überschüssigem freiem Tellur betragen: $a = 6,334 \text{ \AA}$, $b = 3,597 \text{ \AA}$, $c = 6,463 \text{ \AA}$, $\beta = 90,43^\circ$.

5. Die magnetischen Messungen bestätigen im großen und ganzen die röntgenographisch ermittelten Phasen und Phasengrenzen. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der monoklinen Mischkristallphase im Gebiet von etwa 55,6 bis 63,0 Atom-% Tellur bei den von 750 °C abgeschreckten Präparaten und von etwa 55,6 bis nahe 60,0 Atom-% Tellur bei den langsam abgekühlten Präparaten deutet auf Wechselwirkungen ferrimagnetischer Art hin. Solche Wechselwirkungen liegen auch bei der in langsam abgekühlten Präparaten nachgewiesenen V_2Te_3 -Phase vor. Die tellurreiche Mischkristallphase von 64,3 bis 66,0 Atom-% Tellur besitzt antiferromagnetische Eigenschaften mit NÉEL-Temperaturen von 410 bis 480 °K.

Summary

A reexamination of the phase relationships in the vanadium tellurium system confirms the existence of the monoclinic V_5Te_4 phase.

The monoclinic homogeneity range which in samples quenched from 750 °C is reported to exist within the limits 55.6 and 63.0 atomic percent tellurium, is in slowly cooled samples limited to a range between 55.6 and close to 60.0 atomic per cent tellurium.

The V_2Te_3 phase exists with two different monoclinic structures, one that is observed in quenched samples and has the lattice constants $a = 6.572 \text{ \AA}$, $b = 3.679 \text{ \AA}$, $c = 12.506 \text{ \AA}$, $\beta = 90.80^\circ$, and another one that is observed in slowly cooled samples and has the lattice constants $a = 6.429 \text{ \AA}$, $b = 3.831 \text{ \AA}$, $c = 12.600 \text{ \AA}$, $\beta = 90.82^\circ$.

A two-phase region exists between the V_2Te_3 phase and the tellurium-rich phase, existing within the limits 64.3 and 66.0 atomic per cent tellurium. The structure of the latter phase is also indexed monoclinic. The lattice constants of a sample containing excess of tellurium are $a = 6.334 \text{ \AA}$, $b = 3.597 \text{ \AA}$, $c = 6.463 \text{ \AA}$, $\beta = 90.43^\circ$.

The magnetic measurements confirm as a whole the phases and phase limits as determined by X-ray studies. The temperature dependence of the susceptibility of the monoclinic phase existing between about 55.6 and 63.0 atomic per cent tellurium in the samples quenched from 750 °C, and about 55.6 and close to 60.0 atomic per cent tellurium in the slowly cooled samples, indicates a magnetic interaction of the ferrimagnetic type. Such interactions are also present in the V_2Te_3 phase existing in slowly cooled samples. The phase existing between 64.3 and 66.0 atomic per cent tellurium possesses antiferromagnetic properties with NÉEL temperatures varying from about 410 to 480 °K.

In dem System Vanadin/Tellur haben GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN¹⁾ durch Untersuchung abgeschreckter Präparate die Existenz zweier intermediärer Phasen nachgewiesen, einer Phase mit der Zusammensetzung V_5Te_4 und monokliner Struktur, und einer Mischkristallphase, deren Zusammensetzung von der Temperaturbehandlung der Präparate abhängig ist, und deren Struktur sich mit der Zusammensetzung der Phase ändert.

An Präparaten, die von 1000 °C abgeschreckt waren, ergab sich, daß die Mischkristallphase offenbar ein Homogenitätsgebiet zwischen etwa 53 und 62 Atom-% Tellur hat. In dem tellurarmen Teil des Homogenitätsgebietes, d. h. bei geringerem Tellurinhalt als etwa 54,55 Atom-% Tellur ($VTe_{1,20}$) besitzt die Phase eine hexagonale NiAs-ähnliche Struktur. Oberhalb der genannten Zusammensetzung liegt eine monoklin deformierte Struktur vor. Bei mehr als 62,26 Atom-% Tellur ($VTe_{1,65}$) enthalten die Präparate neben der monoklinen Phase immer noch freies Tellur. Die Zusammensetzung $VTe_{1,65}$ war somit die tellurreichste, die bei diesen Präparaten erreicht werden konnte.

In Präparaten, die von 750 °C abgeschreckt waren, stellte sich heraus, daß das Homogenitätsgebiet der Mischkristallphase erst bei etwa 55,6 Atom-% Tellur ($\sim VTe_{1,25}$) beginnt, und sich vielleicht bis etwa 64,9 Atom-% Tellur ($\sim VTe_{1,35}$) erstreckt. Weiterhin ergab sich, daß eine hexagonale NiAs-ähnliche Struktur in dem tellurarmen Teil des Phasenbereiches überhaupt nicht zu beobachten war. In Anbetracht der Verschiebung der unteren Phasengrenze war dies nicht erstaunlich. Die monoklin deformierte Struktur war dagegen erhalten geblieben, und trat in dem ganzen Konzentrationsbereich von etwa 55,6 bis 63,0 Atom-% Tellur auf. Bei noch größeren Tellurkonzentrationen, d. h. von etwa 63,6 bis 64,0 Atom-% Tellur ($VTe_{1,75}$ bzw. $VTe_{1,775}$), war die monokline Struktur nicht mehr vorhanden,

¹⁾ F. GRÖNVOLD, O. HAGBERG u. H. HARALDSEN, *Acta chem. scand.* **12**, 971 (1958).

sondern vielmehr von einer hexagonalen $\text{NiAs}-\text{Cd}(\text{OH})_2$ -ähnlichen Struktur ersetzt. Diese letztgenannte Struktur existiert nur in einem sehr engen Konzentrationsbereich. Schon bei etwa 64,3 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,80}$) ist sie von einer neuen, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -ähnlichen Struktur, für die GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN eine orthorhombische Indizierung vorschlugen, verdrängt. Bei größeren Tellurkonzentrationen als 65,5 Atom-% ($\text{VTe}_{1,90}$) enthalten die Präparate auch noch freies Tellur und gehören somit einem Zweiphasengebiet an.

An langsam abgekühlten Präparaten führten GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN nur wenige Untersuchungen aus. Es geht aber aus ihren Untersuchungen hervor, daß die monokline V_5Te_4 -Phase auch in Präparaten, die langsam von 550 °C abgekühlt sind, vorhanden ist. Dagegen war eine hexagonale NiAs - oder $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -ähnliche Struktur in diesen Präparaten nicht zu beobachten. Für die monokline Mischkristallphase wurde eine Zusammensetzung zwischen etwa 56,5 und 61,5 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,30}$ bzw. $\text{VTe}_{1,60}$) angegeben. Die orthorhombische Struktur lag frei von anderen Phasen bei 64,3 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,80}$) vor.

Zu Ergebnissen, die zum Teil von den von GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN erhaltenen stark abwichen, kamen UKRAINSKIJ, NOVOSELOVA und SIMANOV²⁾. Diese Autoren untersuchten langsam abgekühlte Präparate und fanden, daß in dem System Vanadin/Tellur vier verschiedene Phasen existieren, zwei mit ausgedehnten Homogenitätsgebieten zwischen 16,6 und 43,5 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{0,20}$ und $\text{VTe}_{0,77}$), bzw. 45,1 und 56,0 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{0,82}$ und $\text{VTe}_{1,27}$), und zwei, die mit den einfachen stöchiometrischen Formeln V_2Te_3 und VTe_2 bezeichnet wurden. Bezüglich der beiden Mischkristallphasen wurde ferner angenommen, daß die tellurärmste eine triklone oder monokline Struktur hat, die durch Deformation des raumzentrierten kubischen Gitters des metallischen Vanadins entstanden ist.

Für die tellurreichste der Mischkristallphasen sowie für die V_2Te_3 -Phase nahmen UKRAINSKIJ, NOVOSELOVA und SIMANOV eine monoklin deformierte Struktur an, die wahrscheinlich mit derjenigen identisch ist, die GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN für eine allerdings etwas andere Zusammensetzung der Mischkristallphase angegeben haben. Auf Grund mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen schlossen UKRAINSKIJ, NOVOSELOVA und SIMANOV²⁾ ferner, daß das Vanadintellurid in zwei Modifikationen vorkommt, von denen der einen eine orthorhombische Struktur zugeschrieben wurde, wie auch schon von GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN für $\text{VTe}_{1,80}$ vorgeschlagen.

Die zum Teil abweichenden Ergebnisse der beiden zitierten Untersuchungen veranlaßten uns, eine erneute Untersuchung der Phasenverhältnisse im System Vanadin/Tellur unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in langsam abgekühlten Präparaten zu unternehmen, und im Zusammenhang hiermit auch die magnetischen Eigenschaften der Vanadintelluride zu untersuchen.

Darstellung der Präparate

Das für die Darstellung der Präparate verwendete Vanadin war von The Vanadium Corporation of America bezogen und enthielt laut Angaben der Firma 99,83% Vanadin. Die Verunreinigungen waren mit 0,054% C, 0,017% Fe, 0,014% O und 0,0049% H angegeben.

Das Tellur war ein hochreines Halbleiterpräparat mit 99,999% Tellur von The American Smelting and Refining Company.

²⁾ YU. M. UKRAINSKIJ, A. V. NOVOSELOVA u. YU. P. SIMANOV, Научные Доклады Высшей Школы (Москва), Химия и Химическая Технология [Wiss. Hochschulber. (Moskau), Chem. u. chem. Technolog.] 1959, No. 1, 62.

Die Darstellung der Vanadin/Tellur-Präparate erfolgte in gewöhnlicher Weise durch Erhitzen der jeweils berechneten und genau abgewogenen Mengen Vanadins und Tellurs in evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasröhrchen. Um eine Reaktion mit dem Quarzglas zu verhüten, wurden die eingewogenen Mengen in kleinen Tiegeln aus Sinterkorund hineingefüllt, die man vor dem Abpumpen und Abschmelzen in die Quarzglasröhrchen einstellte.

Bei den tellurarmen Präparaten mit 23,1 bis 50,0 Atom-% Tellur zeigte es sich notwendig, kurze Zeit auf etwa 1500–1550 °C im TAMMANN-Ofen zu erhitzen, um eine vollständige Reaktion zu erreichen. Nach dem Erhitzen waren die Präparate teilweise geschmolzen.

Bei den Präparaten mit 52,38 bis 62,96 Atom-% Tellur erhitze man 2 Tage lang auf 1050 °C, und erhielt dabei schwach zusammengesinterte Produkte. Für die Untersuchungen an noch tellurreicheren Präparaten verwendete man die von GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN¹⁾ dargestellten Präparate.

Von jedem der dargestellten Präparate wurden kleine, pulverisierte Proben nochmals auf 750 °C eine Woche lang erhitzt und langsam im Laufe von 14 Tagen auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Röntgenographische Untersuchungen

Von sämtlichen Präparaten wurden Röntgenaufnahmen nach dem Pulververfahren hergestellt.

Für die Aufnahmen verwendete man streng monochromatische $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung und eine fokussierende GUINIER-Kamera von 80 mm Durchmesser. Als Eichsubstanz für die Berechnung der Gitterkonstanten mischte man die Proben mit etwas Kaliumchlorid, pro Analyse.

Die Röntgendiagramme der Präparate mit 23,08 bis 41,18 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{0,30}$ bzw. $\text{VTe}_{0,70}$) zeigen alle die Anwesenheit metallischen Vanadins und der von GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN beschriebenen V_5Te_4 -Phase.

Eine mikroskopische Untersuchung der polierten Oberfläche der geschmolzenen Präparate ergab, daß das Metall teilweise als Dendriten ausgeschieden war. Auch nicht nach wiederholtem Tempern und Abschreckung bzw. langsamer Abkühlung der pulverisierten Präparate war irgendein Hinweis für die Existenz des von UKRAINSKIJ, NOVOSELOVA und SIMANOV²⁾ gefundenen ausgedehnten Einphasengebietes zu beobachten.

Frei von Vanadinlinien erhält man das Röntgendiagramm bei 44,44 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{0,80}$). Bei dieser Zusammensetzung ist nur das Linienmuster der V_5Te_4 -Phase zu sehen. Auch mikroskopisch erweist sich das Präparat $\text{VTe}_{0,80}$ als ein Einphasen-Präparat. Soweit es sich auf Grund der von UKRAINSKIJ, NOVOSELOVA und SIMANOV²⁾ wiedergegebenen Strichdiagramme beurteilen läßt, stimmen die von ihnen gefundenen Röntgenreflexe mit denen der V_5Te_4 -Phase überein. Die α -Mischkristallphase von UKRAINS-

KIJ, NOVOSELOVA und SIMANOV dürfte deshalb mit der V_5Te_4 -Phase identisch sein.

Eine Phase entsprechender Zusammensetzung ist in den Systemen Titan/Tellur³⁾, Vanadin/Schwefel⁴⁾, Vanadin/Selen⁵⁾, Niob/Selen⁶⁾, Niob/Tellur⁶⁾ und Niob/Antimon⁷⁾ nachgewiesen. Zum Unterschied von der V_5Te_4 -Phase haben jedoch die Phasen Ti_5Te_4 , V_5S_4 , V_5Se_4 , Nb_5Se_4 , Nb_5Te_4 und Nb_5Sb_4 alle eine tetragonale raumzentrierte Struktur.

Zwischen 44,44 und 55,56 Atom-% Tellur ($VTe_{0,80}$ bzw. $VTe_{1,25}$) ist wiederum ein Zweiphasengebiet vorhanden, während UKRAINSKIJ, NOVOSELOVA und SIMANOV²⁾ auch hier ein Einphasengebiet finden. Ein Einphasengebiet wurde bei den hier untersuchten, langsam abgekühlten Präparaten erst zwischen etwa 55,56 und 60,00 Atom-% Tellur gefunden. In Übereinstimmung mit dem Befunde von GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN¹⁾ ließen sich die Röntgendiagramme in diesem Gebiet monoklin indizieren.

Für das Präparat mit 55,56 Atom-% Tellur, das nahe an der tellurarmen Grenze des Einphasengebietes liegt, wurden folgende Werte für die Gitterkonstanten der monoklinen Phase ermittelt:

$$a = 6,773 \text{ \AA}, \quad b = 3,771 \text{ \AA}, \quad c = 12,574 \text{ \AA}, \quad \beta = 91,43^\circ.$$

Die Werte weichen nur wenig von den von GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN¹⁾ an langsam abgekühlten Präparaten gefundenen ab:

$$a = 6,759 \text{ \AA}, \quad b = 3,767 \text{ \AA}, \quad c = 12,508 \text{ \AA}, \quad \beta = 91,46^\circ.$$

Für ein Präparat mit der Zusammensetzung 58,33 Atom-% Tellur ($VTe_{1,40}$), das ebenfalls in dem monoklinen Einphasengebiet liegt, ergaben sich folgende Werte für die Gitterkonstanten:

$$a = 6,646 \text{ \AA}, \quad b = 3,702 \text{ \AA}, \quad c = 12,585 \text{ \AA}, \quad \beta = 91,17^\circ.$$

Bei dem Präparat mit 60,00 Atom-% Tellur (V_2Te_3) wurde etwas Neues gefunden: Es stellte sich heraus, daß bei dieser Zusammensetzung eine monokline Struktur vorliegt, die offenbar von derjenigen verschieden ist, die man an den langsam abgekühlten sowie an den abgeschreckten Präparaten des Einphasengebietes findet. Während das monokline Einphasengebiet bei den von 750 °C abgeschreckten Präparaten nach GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN sich bis etwa 63,0 Atom-% Tellur erstreckt, dürfte demnach die tellurreiche Grenze des Einphasengebietes für langsam abgekühlte Präparate bei einer etwas geringeren Tellurkonzentration als 60 Atom-% liegen.

³⁾ F. GRÖNVOLD, A. KJEKSHUS u. F. RAAUM, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 930 (1961); F. GRÖNVOLD, A. KJEKSHUS u. H. HARALDSEN, Z. anorg. allg. Chem. **317**, 91 (1962).

⁴⁾ F. GRÖNVOLD, H. HARALDSEN, B. PEDERSEN u. T. TUFTE, unveröffentlicht.

⁵⁾ E. RÖST u. L. GJERTSEN, Z. anorg. allg. Chem. **328**, 299 (1964).

⁶⁾ K. SELTE u. A. KJEKSHUS, Acta chem. scand. **17**, 2560 (1963).

⁷⁾ S. FURUSETH u. A. KJEKSHUS, Acta chem. scand. **18**, 1180 (1964).

Daß ein langsam abgekühltes V_2Te_3 -Präparat eine etwas andere monokline Struktur als ein von $750^\circ C$ abgeschrecktes V_2Te_3 -Präparat hat, geht aus Tab. 1 hervor, in der die beobachteten Röntgenreflexe zwei solcher Präparate und ihre monokline Indizierung enthalten sind. Trotz der großen Ähnlichkeit der beiden Röntgendiagramme ist ein deutlicher Unterschied

Tabelle 1
GUINIER-Diagramm der Tief- und Hochtemperatur-
Struktur des Präparates mit 60,00 Atom-% Tellur, $CuK\alpha_1$ -Strahlung

a) langsam gekühltes Präparat				b) Präparat von $750^\circ C$ abgeschreckt			
$I_{gef.}$	h k l	$\sin^2 \theta \cdot 10^5$		$I_{gef.}$	h k l	$\sin^2 \theta \cdot 10^5$	
		gef.	ber.			gef.	ber.
m	0 0 2	1493	1495	s	0 0 2	1480	1483
s		4587		s	2 0 0	5499	5496
m	1 1 0	5573	5578	s	1 1 0	5767	5774
s	2 0 0	5732	5742	m	0 0 4	5933	5933
st	0 0 4	5980	5980	m	2 0 $\bar{2}$	6907	6899
m	1 1 $\bar{2}$	7019	7031	st	2 0 2	7056	7059
sst	1 1 2	7113	7115	sst	1 1 $\bar{2}$	7220	7217
st	2 0 $\bar{2}$	7157	7153	m	1 1 2	7293	7297
m+	2 0 2	7315	7321	ss	0 1 3	7730	7737
ss		7528		ss	1 0 5	10756	10744
ss		7702		s+	2 0 $\bar{4}$	11269	11269
ss	0 1 4	10129	10122	s+	2 0 4	11586	11589
ss	2 1 1	10319	10310	m+	1 1 $\bar{4}$	11619	11627
s+		10795		m	1 1 4	11779	11787
m {	2 1 2	11465	11463	ss	0 0 6	13352	13349
	1 1 $\bar{4}$		11474	st	3 1 0	16765	16765
m	2 0 $\bar{4}$	11550	11555	m	0 2 0	17601	17601
st	1 1 4	11629	11638				
m+	2 0 4	11884	11888				
ss		13021					
ss	1 0 $\bar{3}$	13213	13231				
s	0 0 6	13458	13455				
st	0 2 0	16566	16566				
st-	3 1 0	17063	17062				

in den relativen Intensitäten der h k l- und h k \bar{l} -Reflexe zu verzeichnen. Für die Gitterkonstanten der beiden Präparate ergaben sich folgende Werte:

für das von $750^\circ C$ abgeschreckte Präparat:

$$a = 6,572 \text{ \AA}, \quad b = 3,679 \text{ \AA}, \quad c = 12,506 \text{ \AA}, \quad \beta = 90,80^\circ,$$

für das langsam abgekühlte Präparat:

$$a = 6,429 \text{ \AA}, \quad b = 3,831 \text{ \AA}, \quad c = 12,600 \text{ \AA}, \quad \beta = 90,82^\circ.$$

Der Unterschied in den Gitterkonstanten drückt sich besonders stark in dem Achsenverhältnis a/b aus (1,79 für das von 750 °C abgeschreckte Präparat gegen 1,68 für das langsam abgekühlte Präparat). Ähnliche Strukturänderungen als Folge der Temperaturbehandlung der Präparate sind schon bei den Vanadinsulfiden⁴⁾ und -seleniden⁵⁾ beobachtet worden, und werden wahrscheinlich durch geringe Änderungen in der Deformation des Kristallgitters verursacht.

Bei größeren Tellurkonzentrationen als 60,00 Atom-% liegt bei den hier untersuchten langsam abgekühlten Präparaten ein Zweiphasengebiet vor. Dies geht daraus hervor, daß das Röntgendiagramm des Präparates mit 62,96 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,70}$) und wahrscheinlich auch das des Präparates mit 61,54 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,60}$) außer den Reflexen der langsam abgekühlten $\text{VTe}_{1,50}$ -Struktur auch noch die Reflexe einer zweiten Phase enthalten. In der Lage der Reflexe der $\text{VTe}_{1,50}$ -Phase war keine meßbare Änderung gegenüber dem $\text{VTe}_{1,50}$ -Präparat festzustellen. Die V_2Te_3 -Phase dürfte deshalb nur einen engen Existenzbereich nahe an 60 Atom-% Tellur besitzen, und entspricht wahrscheinlich der von UKRAINSKIJ, NOVOSELOVA und SIMANOV²⁾ angegebenen Phase der gleichen Zusammensetzung.

Verglichen mit den Ergebnissen von GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN¹⁾ ist besonders zu erwähnen, daß die tellurreiche Grenze des monoklinen Einphasengebietes von den genannten Autoren bei langsam abgekühlten Präparaten zu etwa 61,5 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,60}$) angegeben wurde, während diese Grenze nach dem jetzigen Befunde wahrscheinlich etwas unterhalb 60 Atom-% Tellur liegt. Auch in den Gitterkonstanten sind Unterschiede gegenüber den hier gefundenen zu verzeichnen.

So finden GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN für ein von 750 °C abgeschrecktes Präparat der Zusammensetzung $\text{VTe}_{1,50}$ die Gitterkonstanten:

$$a = 6,642 \text{ \AA}, \quad b = 3,696 \text{ \AA}, \quad c = 12,558 \text{ \AA}, \quad \beta = 91,07^\circ,$$

und für ein von 750 °C langsam abgekühltes Präparat der Zusammensetzung $\text{VTe}_{1,75}$ (63,64 Atom-% Tellur) die Gitterkonstanten:

$$a = 6,550 \text{ \AA}, \quad b = 3,664 \text{ \AA}, \quad c = 12,590 \text{ \AA}, \quad \beta = 90,67^\circ.$$

Die Reflexe der zweiten Phase, die in den Röntgendiagrammen der Präparate mit 61,54 und 62,96 Atom-% Tellur zu erkennen sind, erhält man frei von Fremddlinien bei 64,29 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,80}$). Schon bei 66,10 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,95}$) enthalten die Diagramme außer den Reflexen dieser Phase einige Linien, die von freiem Tellur herrühren. Die Phase dürfte deshalb nur ein enges Existenzgebiet zwischen etwa 64,29 und 66,10 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,80}$ bzw. $\text{VTe}_{1,95}$) besitzen. Dies Ergebnis bestätigt somit den Befund von GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN¹⁾, daß die

tellurreichste Phase in dem System Vanadin/Tellur nicht ganz die Zusammensetzung VTe_2 erreicht. Der Phase wurde von denselben Autoren eine orthorhombische Struktur zugeschrieben. Dieser Befund konnte nicht ohne weiteres bestätigt werden. Im Unterschiede von den DEBYE-SCHERRER-Diagrammen von GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN lassen die GUINIER-Diagramme eine geringe Aufspaltung der Röntgenreflexe erkennen, die auf eine monokline Deformation des Kristallgitters hindeutet. Auf den ziemlich unscharfen Röntgendiagrammen der Zweiphasenpräparate mit 61,54 und 62,96 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,60}$ bzw. $\text{VTe}_{1,70}$) war die monokline Aufspaltung der Reflexe kaum oder nur schwierig zu erkennen. Auf den Diagrammen der tellurreicheren Präparate war sie jedoch ohne weiteres zu sehen.

Die auf Grund der monoklinen Indizierung der Diagramme erhaltenen Gitterkonstanten sind in Tab. 2 enthalten. Aus der Tabelle ersieht man, daß die Gitterkonstanten sich mit der Zusammensetzung der Präparate etwas ändern, und daß das Homogenitätsgebiet der Phase, wie schon auf Grund der Röntgendiagramme geschlossen wurde, bei etwa 64,29 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,80}$) anfängt und zwischen 65,52 und 66,10 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,90}$ bzw. $\text{VTe}_{1,95}$) endet.

Tabelle 2
Gitterkonstanten der tellurreichen monoklinen Phase
in langsam gekühlten Präparaten

Präparat	a in Å	b in Å	c in Å	β
$\text{VTe}_{1,70}$ *)	6,363	3,633	6,434	?
$\text{VTe}_{1,80}$	6,366	3,640	6,436	?
$\text{VTe}_{1,85}$	6,356	3,619	6,451	90,32°
$\text{VTe}_{1,90}$	6,350	3,611	6,461	90,39°
$\text{VTe}_{1,95}$ *)	6,335	3,598	6,463	90,45°
$\text{VTe}_{2,00}$ *)	6,334	3,597	6,463	90,43°

*) Im Zweiphasengebiet.

Vollständigkeitshalber sei noch hinzugefügt, daß die Diagramme einige schwache Reflexe enthielten, die sich nicht indizieren ließen, und die auf eine Überstruktur hindeuten könnten. Selbst eine Verdreifachung der b-Achse und eine Verdoppelung der c-Achse, wie von GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN¹⁾ vorgeschlagen, ermöglichten nicht eine vollständige Indizierung der genannten Reflexe.

Abgesehen von der jetzt festgestellten monoklinen Deformation der Struktur, stimmen die in Tab. 2 enthaltenen Gitterkonstanten gut mit den Werten $a = 6,333$ Å, $b = 3,618$ Å, $c = 6,427$ Å überein, die GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN¹⁾ für ein von 750 °C abgeschrecktes Präparat der Zusammensetzung $\text{VTe}_{1,85}$ angeben.

Die von UKRAINSKIJ, NOVOSELOVA und SIMANOV²⁾ für VTe_2 bestimmten rhombischen Gitterkonstanten $a = 6,47 \text{ kX}$, $b = 7,28 \text{ kX}$ und $c = 6,26 \text{ kX}$ beziehen sich wahrscheinlich auf die gleiche Phase, wie nach Umtauschen der a - und c -Achse und Halbierung der b -Achse zu erkennen ist. Die zweite von UKRAINSKIJ, NOVOSELOVA und SIMANOV angegebene, nicht näher beschriebene VTe_2 -Modifikation konnte hier nicht bestätigt werden.

Magnetische Untersuchungen

Die magnetischen Untersuchungen wurden mittels der GOUY-Methode bei drei verschiedenen Feldstärken ($H_{\text{max}} = 4015, 4700$ und 5115 Oersted) und bei Temperaturen von der des flüssigen Sauerstoffs bis hinauf zu etwa 450°C ausgeführt.

Tabelle 3

Grammsuszeptibilität der langsam gekühlten Vanadin/Tellur-Präparate

Präparat	90°K	195°K	295°K	423°K	573°K	700°K
$\text{VTe}_{0,80}$	2,00	1,78	1,67	1,63	1,60	1,53
$\text{VTe}_{0,90}$	2,24	2,28	2,23	2,15	2,07	1,99
$\text{VTe}_{1,00}$	2,54	2,82	2,82	2,75	2,66	2,58
$\text{VTe}_{1,10}$	2,79	3,13	3,16	3,10	3,01	2,90
$\text{VTe}_{1,20}$	3,27	3,77	3,81	3,71	3,51	3,43
$\text{VTe}_{1,30}$	3,96	4,13	4,02	3,78	3,55	3,45
$\text{VTe}_{1,40}$	5,72	4,28	3,81	3,42	3,20	3,08
$\text{VTe}_{1,50}$	7,07	4,07	3,51	3,13	2,84	2,72
$\text{VTe}_{1,60}$	6,25	3,57	3,02	2,82	2,57	2,49
$\text{VTe}_{1,70}$	4,88	2,81	2,39	2,41	2,26	2,12
$\text{VTe}_{1,80}$	2,83	1,86	1,71	1,94	1,85	1,78
$\text{VTe}_{1,85}$	2,12	1,43	1,30	1,72	1,66	1,59
$\text{VTe}_{1,90}$	1,32	1,00	0,96	1,10	1,50	1,45
$\text{VTe}_{2,00}$	0,90	0,78	0,78	0,95	1,36	1,31

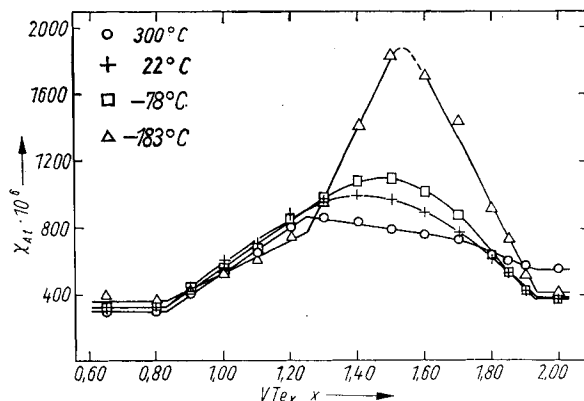


Abb. 1. Suszeptibilitäts-Isothermen der Vanadintelluride

Das Ergebnis der Messungen ist in Tab. 3 für sechs verschiedene Temperaturen enthalten. Da die magnetischen Suszeptibilitätswerte sich völlig

unabhängig von der Feldstärke erwiesen, sind in der Tabelle nur die Mittelwerte der bei den drei verschiedenen Feldstärken gefundenen Werte angegeben.

In Abb. 1 sind die je Grammatom Vanadin berechneten Suszeptibilitätswerte für die vier Temperaturen $t = -183^\circ\text{C}$, -78°C , 20°C und 300°C gegen die Zusammensetzung der Präparate aufgetragen.

Die Suszeptibilitätswerte sind für den induzierten Diamagnetismus unter Benutzung folgender von KLEMM⁸⁾ und ANGUS⁹⁾ angegebenen Werte korrigiert worden:

nach KLEMM: V^{2+} : $-15 \cdot 10^{-6}$; V^{3+} : $-12 \cdot 10^{-6}$; V^{4+} : $-7 \cdot 10^{-6}$;

nach ANGUS: Te^{2-} : $-70 \cdot 10^{-6}$.

Es geht aus den Ergebnissen hervor, daß die vanadinreichen Präparate einen geringen, mit wachsender Temperatur abnehmenden Paramagnetismus besitzen, insbesondere gilt dies auch für die V_5Te_4 -Phase, deren Existenz sich in den Suszeptibilitätsisothermen der Abb. 1 durch einen scharfen Knick bei etwa der Zusammensetzung $\text{VTe}_{0,83}$ bemerkbar macht.

In dem Zweiphasengebiet von V_5Te_4 bis etwa 55,56 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,25}$) nimmt die Suszeptibilität linear mit wachsender Tellurkonzentration zu. Der Übergang zu dem Einphasengebiet bei etwa $\text{VTe}_{1,25}$ drückt sich in den Isothermen für -183°C und 300°C durch einen deutlichen Knick aus. Auf der -78°C -Isotherme ist bei dieser Zusammensetzung keine entsprechende Unregelmäßigkeit zu beobachten.

Je nach der Temperatur, auf die sie sich beziehen, zeigen die Isothermen in dem darauffolgenden Einphasengebiet einen ziemlich verschiedenen Verlauf. Bei -183°C steigt die Suszeptibilität mit wachsender Tellurkonzentration sehr stark an und erreicht ein spitzes Maximum bei etwa $\text{VTe}_{1,50}$. Bei -78°C ist das Anwachsen der Suszeptibilität viel geringer, obwohl auch hier ein maximaler Wert bei einer Tellurkonzentration in der Nähe von $\text{VTe}_{1,50}$ offenbar erreicht wird. Bei Zimmertemperatur ist das Maximum noch weniger ausgeprägt, und bei höheren Temperaturen verschwindet es ganz, bzw. fällt es mit der Zusammensetzung von etwa $\text{VTe}_{1,25}$ zusammen, d. h. der tellurarmen Grenze des monoklinen Einphasengebietes.

Das spitze Maximum, das bei der Zusammensetzung 60,00 Atom-% Tellur bei -183°C so auffallend ist, beruht darauf, daß die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bei den Präparaten in dem monoklinen Einphasengebiet, einschließlich V_2Te_3 , im Gegensatz zu dem, was bei V_5Te_4 und VTe_{2-x} der Fall ist, besonders ausgeprägt ist.

Ein ähnliches Verhalten ist bei den von 750°C abgeschreckten Präparaten zu beobachten. Auch bei diesen Präparaten hat die Suszeptibilitätsisotherme

⁸⁾ W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 347 (1941).

⁹⁾ W. R. ANGUS, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **136**, 573 (1932).

bei -183°C ein ebenso spitzes Maximum, während es bei -78°C und 20°C viel weniger ausgeprägt ist. Der einzige Unterschied ist, daß das Maximum bei den abgeschreckten Präparaten möglicherweise bei einer etwas größeren Tellurkonzentration, nämlich bei etwa 61,5 Atom-% ($\sim\text{VTe}_{1,60}$) liegt. Das Maximum weist deshalb nicht speziell auf die Existenz der V_2Te_3 -Phase hin, die röntgenographisch bei den langsam abgekühlten Präparaten gefunden wurde.

Der Übergang in die VTe_{2-x} -Phase bei etwa 64,3 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,80}$) kommt in den Isothermen nicht besonders zum Ausdruck. Dagegen macht sich der Übergang in das Zweiphasengebiet mit freiem Tellur bei mehr als etwa 65,52 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,90}$) deutlich bemerkbar.

Im großen und ganzen bestätigen somit die magnetischen Untersuchungen in befriedigender Weise die röntgenographisch ermittelten Phasen und Phasengrenzen.

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Präparate mit mehr als 60,00 Atom-% Tellur ist in Abb. 2 gezeigt, in der $1/\chi_{\text{At}}$ gegen die absolute Temperatur aufgetragen ist.

Der Verlauf der Kurven deutet darauf hin, daß in der monoklinen Struktur der V_2Te_3 -Phase ferromagnetische Wechselwirkungen vorhanden sind. Für die ferrimagnetische CURIE-Temperatur ergibt sich ein Wert von etwa 50°K und für die asymptotische paramagnetische CURIE-Temperatur ein Wert von etwa -1200°K . Ein ähnliches Verhalten zeigen die tellurärmeren Präparate in dem monoklinen Einphasengebiet.

In der monoklinen Struktur der tellurreichen VTe_{2-x} -Phase mit etwa 64,29 bis 66,10 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,80}$ bzw. $\text{VTe}_{1,95}$) machen sich andererseits antiferromagnetische Wechselwirkungen bemerkbar. Dies geht daraus hervor, daß die χ -Werte, entsprechend dem scharfen Knick, der bei einer bestimmten Temperatur in den $1/\chi$ -T-Kurven zu beobachten ist, mit wachsender Temperatur einen Höchstwert erreichen. Die zugehörige antiferromagnetische NÉEL-Temperatur (T_N) ändert sich von etwa 410°K bei $\text{VTe}_{1,80}$ bis etwa 480°K bei der tellurreichen Grenze des Homogenitätsgebietes (etwa $\text{VTe}_{1,93}$).

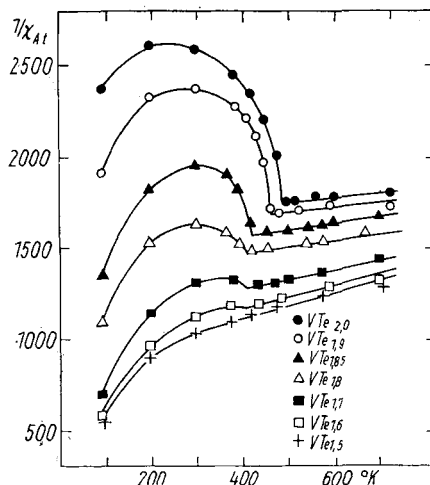


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität langsam abgekühlter Vanadin/Tellur-Präparate

Oberhalb der NÉEL-Temperatur scheint das CURIE-WEISSsche Gesetz erfüllt zu sein. Für die CURIE-Temperatur ergeben sich allerdings große negative Werte von etwa -3000°K , die ebenfalls auf starke magnetische

Wechselwirkungen in dem Kristallgitter hinweisen. Auf eine Berechnung der magnetischen Momente nach CURIE-WEISS wurde deshalb verzichtet.

Aus Abb. 2 ersieht man ferner, daß die antiferromagnetischen Wechselwirkungen sich auch in den beiden Präparaten mit 61,54 und 62,96 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,60}$ bzw. $\text{VTe}_{1,70}$) bemerkbar machen, ohne

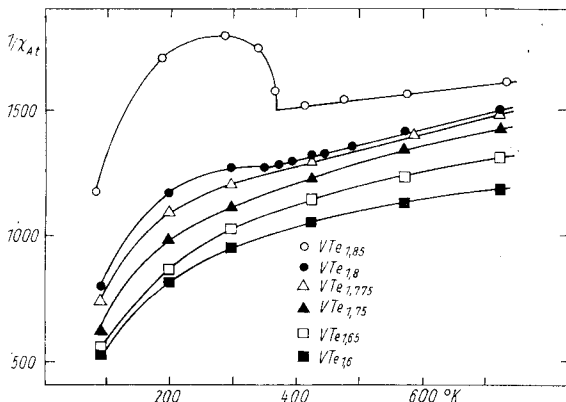


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität abgeschreckter Vanadin/Tellur-Präparate

aber daß die antiferromagnetische NÉEL-Temperatur gegenüber der des Präparates mit 64,29 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,80}$) sich ändert. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die beiden genannten Präparate im Zweiphasengebiet liegen.

Die von 750°C abgeschreckten Präparate verhalten sich in dieser Hinsicht ganz anders. Wie aus Abb. 3, in der die $1/\chi$ -T-Kurven einiger abgeschreckten Präparate mit Zusammensetzungen von 61,54 bis 64,29 Atom-%

Tellur aufgetragen sind, zu ersehen ist, macht sich der antiferromagnetische Einfluß erst bei dem Präparat mit 64,29 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,80}$) bemerkbar. Bei den übrigen Präparaten deutet die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität auf das Vorhandensein ferrimagnetischer Wechselwirkungen, wie sie auch bei $\text{VTe}_{1,50}$ sowohl im langsam abgekühlten wie im abgeschreckten Zustande gefunden wurden.

Bei Tellurkonzentrationen größer als 64,29 Atom-% Tellur verhalten sich die abgeschreckten Präparate wie die langsam abgekühlten und lassen einen deutlichen Antiferromagnetismus erkennen.

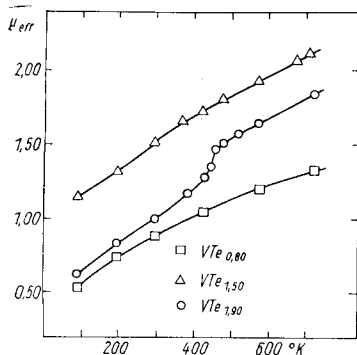


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der effektiven magnetischen Momente der V_5Te_4 -, V_2Te_3 - und $\text{VTe}_{1,80}$ -Phasen

Der Verlauf der $1/\chi$ -T-Kurven in Abb. 3 stimmt damit überein, daß die abgeschreckten Präparate in dem Gebiet von 60,00 bis 63,96 Atom-% Tellur ($\text{VTe}_{1,50}$ bzw. $\text{VTe}_{1,775}$) nach GRÖNVOLD, HAGBERG und HARALDSEN¹⁾ im Gegensatz zu den langsam abgekühlten Präparaten einem Einphasengebiet angehören.

In Abb. 4 sind schließlich die effektiven magnetischen Momente der drei Phasen V_5Te_4 , V_2Te_3 und $\text{VTe}_{1,90}$ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die höchsten μ_{eff} -Werte findet man bei V_2Te_3 , bei dem die μ_{eff} -Werte von 1,15 B.M. bei 90 °K auf 2,11 B.M. bei 708 °K steigen. Die niedrigsten μ_{eff} -Werte hat V_5Te_4 , wo sie von 0,53 B.M. bei 90 °K auf 1,33 B. M. bei 723 °K zunehmen. Bei $\text{VTe}_{1,90}$ macht sich die antiferromagnetische NÉEL-Temperatur auch in der Temperaturabhängigkeit der μ_{eff} -Werte deutlich bemerkbar.

Blindern (Norwegen), Kjemisk institutt A, Universitetet i Oslo.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1964.