Darstellung und Kristallstruktur der Verbindungen MnCuX $(X = P, As, P_xAs_{1-x})$

Preparation and Crystal Structure of Compounds MnCuX ($X = P, As, P_x As_{1-x}$)

Joachim Mündelein und Hans-Uwe Schuster*

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-W-5000 Köln 41

Z. Naturforsch. 47b, 925-928 (1992); eingegangen am 16. Januar 1992

Ternary Intermetallic Compounds, Structure Determination

Three new ternary compounds MnCuP, MnCuP $_{0.5}$ As $_{0.5}$ and MnCuAs have been prepared and characterized by X-Ray, DTA and magnetic measurements. They crystallize orthorhombically in the space group Pnma (No. 62). The structures were calculated from single crystal data. The melting points were determined by DTA measurements (MnCuP: 1090 °C; MnCuP $_{0.5}$ As $_{0.5}$: 1000 °C; MnCuAs: 950 °C). MnCuAs appears to show an antiferromagnetic ordering up to 295 K.

Einleitung

Ternäre elektrovalent zusammengesetzte AMnX-Verbindungen (A = Alkalimetall, X = P, As, Sb, Bi) sind schon früher [1-4] dargestellt und magnetisch untersucht worden. Eine Reihe ternärer elektrovalent zusammengesetzter AMnX-Verbindungen (A = Alkalimetall, X = P, As, Sb, Bi) weisen strukturelle Besonderheiten auf. Bedingt durch Wechselwirkungen zwischen den Manganatomen kristallisieren sie nicht in den nach den Radienverhältnissen r_{A}/r_{Mn} zu erwartenden Strukturen, sondern in Strukturtypen mit deutlich kürzeren Mangan-Mangan-Abständen. Magnetische Untersuchungen belegen die Wechselwirkungen zwischen den Manganatomen, die sich z.T. in antiferromagnetischem Verhalten der Verbindungen bemerkbar macht.

In diese Verbindungsklassen könnten sich Verbindungen einfügen, bei denen das Alkalimetall mit seiner d⁰s¹-Elektronenkonfiguration durch eine Element mit d¹⁰s¹-Elektronenkonfiguration ersetzt ist. Bei Untersuchungen in den Systemen Cu/Mn/P(As) gelang die Darstellung von MnCuP, MnCuP_{0,5}As_{0,5} und MnCuAs, die mittels DTA und röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Strukturen der Verbindungen wurden mit Einkristalldaten bestimmt. Ferner wurden röntgenographische Phasenanalysen in den Systemen

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-W-7400 Tübingen 0932-0776/92/0700-0925/\$ 01.00/0

Mn₂As-Cu₂As und MnCuP-MnCuAs, und erste magnetische Messungen an MnCuAs durchgeführt.

Darstellung und präparative Angaben

Die Synthese der Verbindungen MnCuX erfolgte in Quarztiegeln, welche in Quarzampullen unter Argon als Schutzgas eingeschmolzen waren, durch zehnstündiges Erhitzen der Elemente auf 1200 °C und anschließendes langsames (100 K/h) Abkühlen in schrägstehenden Röhrenöfen. Sie fielen als graumetallische, in verd. HCl beständige Schmelzreguli an, die nach Debye-Scherrer-Aufnahmen homogen waren. Analysen durch Röntgenfluoreszenz (EDX PV9900, EDAX Int. Inc. Illinois, USA) bestätigten innerhalb der Fehlergrenzen die bei der Darstellung eingewogene Zusammensetzung.

Die Bestimmung der Dichte erfolgte pyknometrisch mit Dodekan als Sperrflüssigkeit.

Röntgenographische Untersuchungen und Strukturbestimmung

Nach Einkristallaufnahmen kristallisiert MnCuAs orthorhombisch, die Auslöschungen entsprechen dem Diffraktions-Symbol mmmPn-a. Für die Strukturbestimmung wurde von MnCuP, MnCuP $_{0,5}$ As $_{0,5}$ und MnCuP jeweils ein nahezu isometrischer Kristall mit der ungefähren Größe 0,15×0,15×0,15 mm auf einem Vierkreis-Diffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS vermessen (Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, variabler $\omega/2\,\theta$ -scan, $\theta<45^{\circ}$). Absorptionseinflüsse wurden anhand von ψ -scan-Daten berücksichtigt.

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. Schuster.

Strukturrechnung und -verfeinerung für alle drei Verbindungen erfolgten mit dem Programmsystem NRC/VAX [5] in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62). Die Strukturverfeinerung wurde mit Hilfe von Full-Matrix-Least-Squares-Zyklen unter Berücksichtigung der sekundären Extinktion und anisotroper Aufspaltung der Temperaturfaktoren durchgeführt. Abschließende Differenzfouriersynthesen waren konturlos. Die Strukturdaten sind in Tab. II aufgeführt.

Die Gitterkonstanten wurden anhand von Straumanis-Aufnahmen bestimmt (Tab. I).

MnCuP und MnCuP_{0.5}As_{0.5} zeigten in den Pulverdiagrammen ein zu MnCuAs völlig isotypes Reflexmuster, so daß bei diesen Verbindungen auf Einkristallfilmuntersuchungen verzichtet wurde.

Phasenanalysen im System Mn₂As-Cu₂As ergaben, daß sich in der tetragonalen Verbindung Mn₂As bis zu 40% der Mn-Atome durch Cu-Atome ohne signifikante Änderung der Gitterkon-

	MnCuP	$MnCuP_{0,5}As_{0,5}$	MnCuAs		
Gitterkonstanten [Å]	a = 6,3217	6,4660	6,5913		
	b = 3,7264	3,7972	3,8657		
	c = 7,0925	7,1938	7,3036		
Standardabweichung	$\Delta \sin^2 \theta = 0,00025$	0,00033	0,00042		

Tab. I. Gitterkonstanten aus Straumanisaufnahmen.

		MnCuP	$MnCuP_{0,5}As_{0,5}$	MnCuAs
Gitterkonstanten [Å]		a = 6,3187(7) b = 3,7239(5) c = 7,0882(9)	6,4533(5) 3,7925(7) 7,1920(25)	6,5773(12) 3,8540(4) 7,3096(6)
Zellvolumen [Å 31	166,79	176,02	185,29
Dichte exp.		$D_4^{25} = 5.88$	6,65	6,913
theor. [g/cm ³]		$D_{R\ddot{o}} = 5,952$	6,467	6,933
	neleinheiten in der		4	
Raumgruppe			Pnma- D_{2h}^{16}	
Besetzte Punktlage			4c(x, 1/4, z)	
Anzahl der symmetrieunabhängige		gigen 332	296	664
	$s > 2.5 \sigma(I)$ wichtet) für alle $I > 2.5 \sigma(I)$	0,066	0,043	0,094
Lageparamete	er und Temperatu	rfaktoren [pm 2] ($U_{12} =$	$U_{23} = 0$)	
Mn	X	0,5376(4)	0,5388(4)	0,5402(4)
	Z	0,6709(3)	0,6739(3)	0,6780(3)
	\mathbf{U}_{11}	147(9)	188(10)	125(9)
	U_{22}	99(7)	174(10)	129(9)
	U_{33}^{-1}	109(8)	153(10)	118(8)
	\mathbf{U}_{13}	-4(9)	20(3)	23(7)
Cu	\mathcal{X}	0,6282(3)	0,6263(3)	0,6223(3)
	z	0,0610(2)	0,0599(3)	0,0600(3)
	\mathbf{U}_{11}	164(7)	169(7)	140(8)
	U_{22}	78(9)	158(8)	142(8)
	U_{33}^{22}	106(5)	158(8)	133(7)
	\mathbf{U}_{13}	- 16(4)	- 15(7)	- 10(6)
X (P, As)	X	0,2492(6)	0,2473(3)	0,2459(2)
	Z	0,1245(5)	0,1244(3)	0,1234(2)
	\mathbf{U}_{11}	80(8)	100(6)	38(4)
	\mathbf{U}_{22}	96(7)	95(7)	79(5)
	U_{33}	78(4)	116(7)	86(5)
	\mathbf{U}_{13}	-25(12)	- 15(7)	0(4)

Tab. II. Kristallographische und pyknometrische Daten [8].

stanten substituieren lassen. Bei Molenbrüchen der Mn-Atome von 0,4–0,6 bildet sich überwiegend die orthorhombische Verbindung MnCuAs, die bei $x_{\rm Mn}=0,5$ röntgenrein vorliegt. Steigt die Cu-Konzentration auf $x_{\rm Cu}=0,7-0,8$, so liegt wieder eine tetragonale Phase ${\rm Mn}_x{\rm Cu}_{1-x}{\rm As}$ vor. Eine weitere Erhöhung der Cu-Konzentration führt zum Zusammenbruch der tetragonalen Struktur, und als einziges röntgenographisch identifizierbares Produkt ist Cu₃As nachzuweisen. Die tetragonale Verbindung Cu₂As entsteht unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht.

In den Systemen MnCuP-MnCuAs konnten die Pnictid-Atome (P gegen As) ohne Mischungslücke unter stetiger Änderung der Gitterkonstanten gegeneinander substituiert werden.

Differenzthermoanalytische Untersuchungen

Mit Hilfe einer im Institut entwickelten DTA-Apparatur, bestehend aus einem senkrecht stehenden Röhrenofen, zwei computergesteuerten PID-Reglern (West 3300 mit RS-485-Schnittstelle), Meßverstärker, PtPh/Pt-Meßkopf in einem mit Argon durchfluteten Quarzrohr und einem PC zur Steuerung und Meßwerterfassung wurden die Schmelzpunkte (MnCuP: 1090 ± 5 °C, MnCuP $_{0.5}$ As $_{0.5}$: 1000 ± 5 °C, MnCuAs: 950 ± 5 °C) bestimmt. Bei der Verbindung MnCuP wurde bei 570 °C ein reversibler endothermer Peak beobachtet.

Magnetische Untersuchungen

Magnetische Messungen an MnCuAs im Temperaturbereich von 65–282 K zeigten eine nahezu temperaturunabhängige positive Molsuszeptibilität mit niedrigen Suszeptibilitätswerten. Ein ähnlicher Kurvenverlauf in diesem Temperaturbereich wurde an den ternären antiferromagnetischen Verbindungen LiMnAs und NaMnAs schon früher beobachtet [1, 2].

Es läßt sich daher vermuten, daß MnCuAs unterhalb Raumtemperatur antiferromagnetische Ordnung aufweist. Die Suszeptibilitätskurve von MnCuAs zeigt Abb. 2.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

In den Verbindungen MnCuX (ABX mit X = P, As) ist offenbar Mangan als A-, Kupfer als B-Komponente eingebaut; die Verbindungen MnCuX (Abb. 1) kristallisieren isotyp zu MgCuP [7] in einer geordneten *anti*-PbCl₂-Struktur. Die Mn-Atome besetzen die Gitterplätze des Magnesiums mit einer pyramidalen Koordination von X-

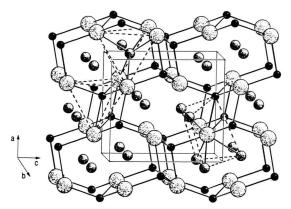


Abb. 1. Kristallstruktur von MnCuX; kleine Kugeln = Cu, mittlere Kugeln = Mn, große Kugeln = X (P, As).

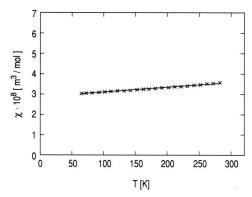


Abb. 2. Suszeptibilitätsverlauf von MnCuAs.

Atomen, und die Cu-Atome sind verzerrt tetraedrisch von X-Atomen umgeben, wobei die Tetraeder ecken- und kantenverknüpft sind. Die X-Atome sind in für die geordnete *anti*-PbCl₂-Struktur typischen XM₉-Einheiten koordiniert. Hierbei liegt das X-Atom im Zentrum eines verzerrten trigonalen Prismas aus 1 Cu- und 5 Mn-Atomen mit 3 Cu-Atomen über den Seitenflächen. Bei Annahme stark ionischen Verhaltens liegt Mangan in der sehr stabilen d⁵-Konfiguration vor. Da im allgemeinen die d⁵-Konfiguration fast die gleiche Stabilität wie die d¹⁰-Konfiguration besitzt, ist vermutlich der "unedlere" Charakter des Mangans für dessen Donorverhalten in den MnCuX-Verbindungen verantwortlich.

Bei MnCuAs liegen die kurzen Mn-Mn-Abstände (3,281 Å, 3,453 Å) in der gleichen Größenordnung wie sie bei den in einer Schichtstruktur

aufgebauten AMnX-Verbindungen RbMnAs, RbMnSb, CsMnAs und CsMnSb innerhalb der Schichten gefunden wurden. Betrachtet man dazu die Suszeptibilitätsmessung an MnCuAs, so ist zu vermuten, daß MnCuAs unterhalb Raumtemperatur antiferromagnetisch ordnet und die Néel-Tem-

peratur oberhalb 295 K liegt. Weitere magnetische und DTA-Untersuchungen sind in Vorbereitung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit, der Firma Heraeus für die Spende von Sachmitteln.

7] A. Mewis, Z. Naturforsch. **34b**, 1373 (1979).

G. Achenbach und H.-U. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. 475, 9 (1981).

^[2] H.-U. Schuster und G. Achenbach, Z. Naturforsch. 33b, 113 (1978).

^[3] L. Linowsky und W. Bronger, Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 221 (1974).

^[4] R. Müller, H.-U. Schuster, P. Müller und W. Bronger, J. Less. Comm. Met., im Druck.

^[5] E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland und F. L. Lee, Chemistry Division National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario, Canada, J. Appl. Crystallogr. 22, 384 (1989).

^[6] R. Höppner, H.-U. Schuster, P. Müller und W. Bronger, Z. Anorg. Allg. Chem. 539, 175 (1986).

^[8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56359, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.