

Neue Strukturverfeinerung und Eigenschaften von Cr_3C_2

Structure Refinement and Properties of Cr_3C_2

Jochen Glaser, Ruth Schmitt und H.-Jürgen Meyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Sonderdruckerfordernungen an Prof. H.-J. Meyer. E-mail: juergen.meyer@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **58b**, 929–933 (2003); eingegangen am 18. Juni 2003

Cr_3C_2 was obtained from arc-melting of pellets made of carbon and chromium. The structure of Cr_3C_2 was determined by single crystal X-ray diffraction ($Pnma$, $Z = 4$, $a = 553.99(6)$, $b = 283.27(4)$, $c = 1149.4(1)$ pm, $R_1 = 0.019$ and $wR_2 = 0.037$ for all collected reflections). The crystal structure contains isolated carbon atoms which reside inside of trigonal prismatic voids of metal atoms. The compound exhibits temperature independent paramagnetism. The electronic structure of Cr_3C_2 has been investigated using extended Hückel calculations.

Key words: Chromium Carbide, Magnetic Properties, Electronic Structure

Einleitung

In dem System Chrom-Kohlenstoff sind seit längerem drei Verbindungen, Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 und Cr_7C_3 , bekannt, die alle erstmals von Westgren 1926 bzw. 1933 beschrieben wurden [1, 2]. Die Darstellung des metastabilen Carbids der Zusammensetzung CrC gelang erstmals 1992 durch Kohlenstoffionenimplantation in Chrommetallfolien [3]. Dieses Carbid kristallisiert wie andere Übergangsmetallcarbide TC in der NaCl-Struktur.

Cr_7C_3 existiert in zwei verschiedenen Modifikationen [4], oberhalb von 1200 °C liegt die orthorhombische Modifikation vor, die in der Raumgruppe $Pm\bar{c}n$ mit $a = 701,0(5)$, $b = 1214,2(5)$ und $c = 452,6(5)$ pm kristallisiert. Unterhalb von 1200 °C ist die hexagonale Modifikation stabil, welche von Westgren zunächst wegen vorliegenden Verzwilligungen als trigonal bestimmt wurde. Diese Modifikation lässt sich mit Fe_3C_2 und Ru_7B_3 in eine Reihe einordnen, die sich von dem Eisencarbide Fe_3C ableiten lässt. Die Kohlenstoff- bzw. Boratome sind dort jeweils trigonal-prismatisch von Metallatomen umgeben. Es bilden sich ineinander verschachtelte Schichten aus gerad- bzw. schiefwinkligen Prismen aus. Dabei ist die Abfolge der Schichten in den einzelnen Verbindungen unterschiedlich. In der Struktur von Ru_7B_3 bilden die Prismen aufgrund der dreizähligen Symmetrie keine Schichten mehr. Die Metallatome bilden Oktaeder- und Tetraederketten ent-

lang c , die über Prismen miteinander verbunden sind. Um ein Tetraeder sind jeweils drei gerade oder verzerrte Prismen angeordnet. Die Struktur von Cr_7C_3 ist eng mit der von Ru_7B_3 verwandt, aufgrund von Symmetrierniedrigung hat sich lediglich die Anordnung der Prismen um die Tetraeder geändert.

Das τ -Carbid Cr_{23}C_6 , das ebenfalls 1933 von Westgren als erstem beschrieben wurde, kristallisiert in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit der Gitterkonstante $a = 1066$ pm. Die Struktur besteht aus einem Netzwerk von eckenverknüpften Friauf-Polyedern [5].

Die Raumgruppe von Cr_3C_2 wurde von Westgren nicht korrekt bestimmt und 1969 von Rundqvist und Runnsjö korrigiert [6]: $Pnma$, $a = 553,29(5)$, $b = 282,90(2)$ und $c = 1147,19(7)$ pm. Der R -Wert ihrer Verfeinerung betrug 6,8 % für alle beobachteten Reflexe. Der Abstand zwischen zwei C-Atomen liegt bei 294,4(5) pm, so dass in der Struktur keine C-C-Ketten vorliegen, wie von Westgren ursprünglich angenommen wurde. Diese Ergebnisse wurden durch unsere Untersuchung bestätigt.

Bei der Berechnung der elektronischen Struktur stellte sich heraus, dass in den Überlappungspopulationen (COOP) antibindende Zustände besetzt sind. Dies könnte auf magnetische Kopplungsmechanismen hindeuten. Bei einer magnetischen Messung zeigte die Verbindung aber einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

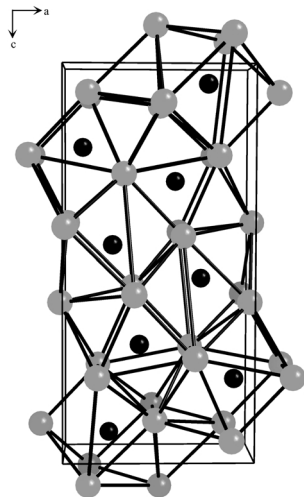
Tab. 1. Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Cr₃C₂.

Formel	Cr ₃ C ₂
Formelgewicht in g/mol	180,02
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, <i>Pnma</i> (Nr. 62)
Messtemperatur in K	293(2)
Strahlung, Monochromator	Mo-K _α (λ = 71,073 pm), Graphit
Einkristalldiffraktometer	STOE-IPDS
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Untergrund
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 553,99(6) pm <i>b</i> = 283,27(4) pm <i>c</i> = 1149,4(1) pm
Z	4
Röntgenographische Dichte in g/cm ³	6,629
Absorptionskoeffizient in mm ⁻¹	17,216
<i>F</i> (000)	336
Kristallgröße in mm ³	0,03 × 0,05 × 0,1
Messbereich	5,11° ≤ θ ≤ 32,86°
Indexbereich	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -4 ≤ <i>k</i> ≤ 4, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	2212
Symmetrieunabhängige Reflexe	381 [<i>R</i> _{int} = 0,0414]
Vollständigkeit des Datensatzes	96,0 % bis θ = 32,86°
Absorptionskorrektur	X-Red, X-Shape
Min., Max. Transmissionskoeffizient	0,1695, 0,4432
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares mit <i>F</i> ²
Daten, Parameter	381, 32
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0,0163, <i>wR</i> ₂ = 0,0361
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0190, <i>wR</i> ₂ = 0,0370
Goodness-of-fit	1,069
Höchste Restelektronendichte in e/Å ³	0,623 (80 pm von C _D)

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_O| - |F_C||}{\sum_{hkl} |F_O|}$$

$$wR_2 = \left[\frac{\sum_{hkl} w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_O^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$\text{Goodness of fit} = \left[\frac{\sum_{hkl} w(F_O^2 - F_C^2)^2}{(N_{\text{obs}} - N_{\text{parameter}})} \right]^{1/2}$$

Abb. 1. Elementarzelle von Cr₃C₂ (Cr-Atome hellgrau, C-Atome schwarz).Tab. 2. Lageparameter und Besetzungsfaktoren der Atome in Cr₃C₂.

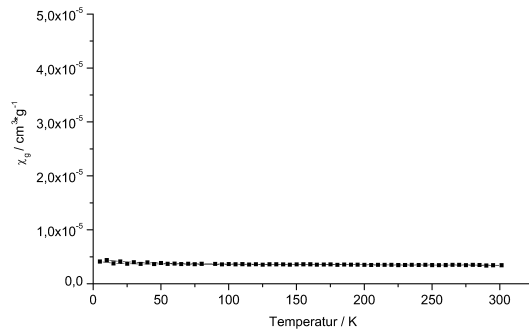
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	sof
Cr(1)	0,6312(1)	1/4	0,5687(1)	
Cr(2)	0,3186(1)	1/4	0,7265(1)	
Cr(3)	0,9836(1)	1/4	0,4018(1)	
C(1)	0,7409(4)	3/4	0,4531(2)	1,01(2)
C(2)	0,1004(4)	3/4	0,7942(2)	0,99(2)

Tab. 3. Anisotrope Auslenkungsparameter (in 10⁻⁶·pm²) der Atome in Cr₃C₂.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cr(1)	0,0056(2)	0,0060(2)	0,0045(2)	0	1(1)	0
Cr(2)	0,0064(2)	0,0061(2)	0,0045(2)	0	5(1)	0
Cr(3)	0,0064(2)	0,0060(2)	0,0053(2)	0	1(1)	0
C(1)	0,0082(1)	0,0066(8)	0,0062(9)	0	0	0
C(2)	0,011(1)	0,006(1)	0,0085(9)	0	0	0

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen (in pm) in der Cr₃C₂-Struktur.

Cr(1)-Cr(1)	257,12(6) (2×)	Cr(1)-Cr(2)	250,72(5)
Cr(1)-Cr(2)	257,33(5)	Cr(1)-Cr(3)	258,39(5) (2×)
Cr(1)-Cr(3)	273,74(5)	Cr(2)-Cr(2)	282,23(3)
Cr(2)-Cr(3)	264,21(4) (2×)	Cr(2)-Cr(3)	269,55(4) (2×)
Cr(3)-Cr(3)	267,19(6) (2×)	Cr(1)-C(1)	203,5(1) (2×)
Cr(1)-C(1)	207,6(2)	Cr(1)-C(2)	212,6(2) (2×)
Cr(2)-C(1)	209,0(2)	Cr(2)-C(2)	201,8(2) (2×)
Cr(2)-C(2)	212,1(2) (2×)	Cr(3)-C(1)	204,0(2) (2×)
Cr(3)-C(1)	226,1(2)	Cr(3)-C(2)	230,0(2)

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität, aufgetragen als χ_g gegen T (zyklische Messung).

Experimenteller Teil

Synthese

Die präparativen Arbeiten zur Synthese von Cr₃C₂ wurden in einer Handschuhbox unter Argon durchgeführt. Aus dem formelgemäßen Gemenge von Kohlenstoff (5n, Strem) und Chrom (99–99,4 %, Schuchardt) wurden Tabletten gepresst, die dann im elektrischen Lichtbogen aufgeschmolzen wurden. Als Nebenprodukt entstand Cr₂₃C₆ (ca. 20 %).

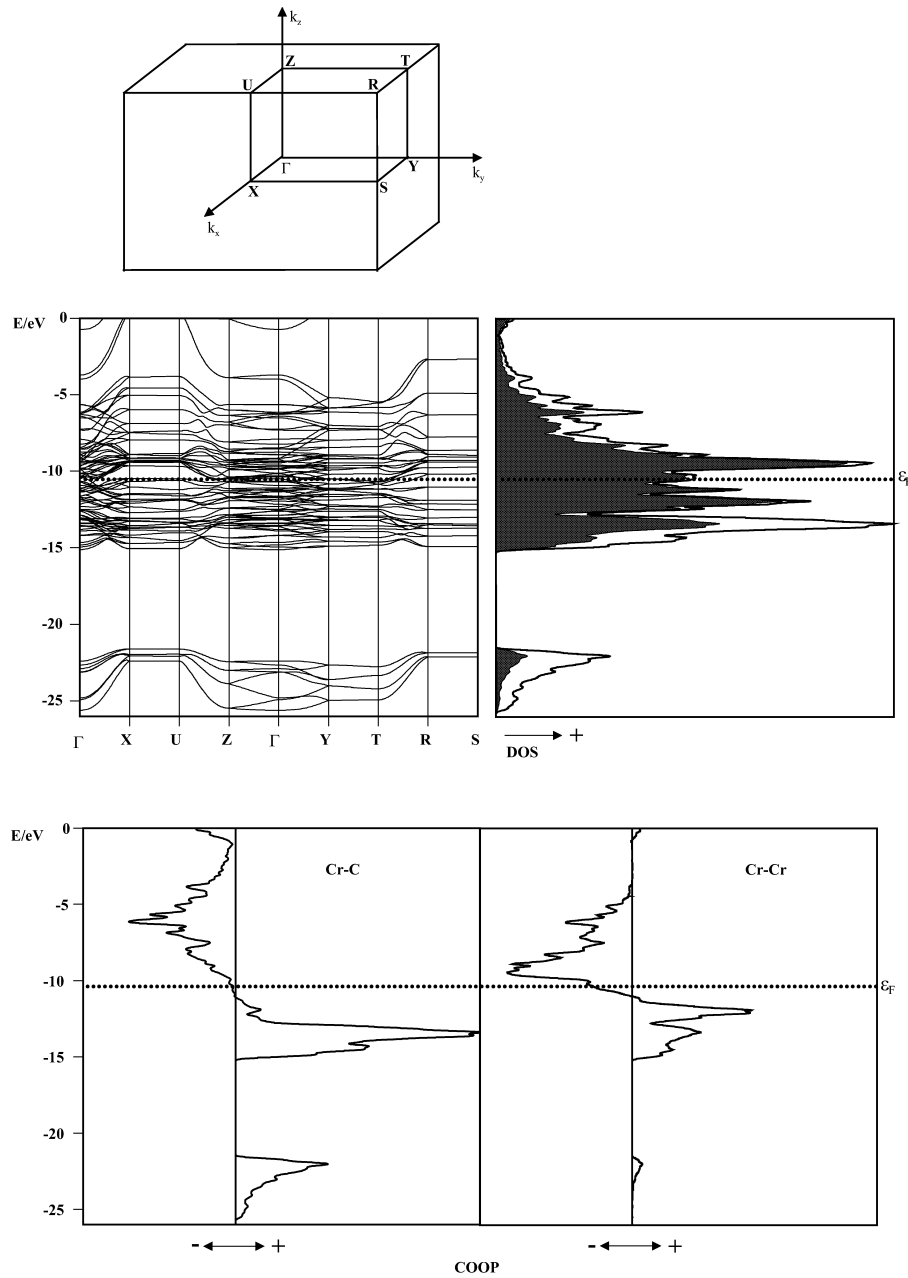


Abb. 3. Bandstruktur, DOS und COOP von Cr₃C₂, Metallanteile an der Zustandsdichte sind schwarz, die Fermi-Energie ist als gepunktete Linie eingezeichnet.

Röntgenographische Untersuchung

Kristalle von Cr₃C₂ wurden mit einem Röntgendiffraktometer (IPDS, Stoe) bei 293 K untersucht. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit $Z = 4$ und den Gitterparametern $a = 553,99(6)$, $b = 283,27(4)$ und $c = 1149,4(1)$ pm. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELX-

97 [7]. Die Verfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0,019$ und $wR_2 = 0,037$ für alle Reflexe und 32 Parameter. Da in Übergangsmetallcarbiden dieser Art Unterbesetzungen der Kohlenstoff-Positionen auftreten können, wurden auch die Besetzungsparameter für die beiden Kohlenstofflagen freigegeben. Es ergaben sich aber keine Hinweise auf eine Unterbesetzung. Daten zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 1, Atomlagen sowie Besetzungsparameter

in Tab. 2, anisotrope Auslenkungsparameter in Tab. 3, ausgewählte Bindungslängen in Tab. 4 aufgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-391234 angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Strukturbeschreibung

Die C-Atome sind in der orthorhombischen Elementarzelle von Cr₃C₂ trigonal-prismatisch von Cr-Atomen umgeben. Die trigonalen Prismen sind teilweise von ein bis drei Cr-Atomen an den Flächen überkappt (Abb. 1). Die C-Atome bilden aber keine Zick-Zack-Ketten wie von Westgren beschrieben, der kürzeste Abstand zwischen zwei C-Atomen ist mit 298,6(3) pm zu lang, als dass dort C–C-Bindungen vorliegen könnten.

Magnetismus

Eine Probe des Reaktionsprodukts (44,9 mg) wurde in eine Gelatine kapsel gefüllt und mit einem SQUID (superconducting quantum interference device; Fa. Quantum Design MPMS) bei 500 G innerhalb des Temperaturbereichs 5 K ≤ T ≤ 300 K auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Die Verbindung zeigte einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TUP) (Abb. 2). Die mittlere Massenssuszeptibilität betrug $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Elektronische Eigenschaften

Die extended Hückel-Berechnungen [8] der elektronischen Struktur von Cr₃C₂ wurden mit dem Programm YAeHMOP [9] durchgeführt. Die Bandstruktur wurde entlang der speziellen Punkte Γ (0, 0, 0), X (0, 1/2, 0), U (0, 1/2, 1/2), Z (0, 0, 1/2), Y (–1/2, 0, 0),

T (–1/2, 0, 1/2), R (–1/2, 1/2, 1/2) und S (–1/2, 1/2, 0) der ersten Brillouinzone einer primitiven orthorhombischen Elementarzelle [10] berechnet. Entlang jeder Symmetrielinie liegen 60 k-Punkte. Für die Berechnung der Zustandsdichte (density of states, DOS) und der Überlappungspopulationen (crystal orbital overlap population, COOP) wurden 512 k-Punkte statistisch in der ersten Brillouinzone verteilt. Das Fermi-Niveau liegt bei –10,46 eV.

In Abb. 3 ist ein Ausschnitt der Bandstruktur von Cr₃C₂ gezeigt. Die Bänder zeigen generell keine große Dispersion. Der untere Bänderblock, der hauptsächlich von Kohlenstoff-s-Orbitalen herrührt, ist durch eine Energielücke zwischen –21 und –15 eV von den darüber liegenden Bändern getrennt, die neben Anteilen der Kohlenstoff-p-Orbitale größtenteils von Orbitalen des Chroms herrühren. Die Bänder sind an den speziellen Punkten teilweise zwei- bzw. vierfach entartet.

Auch in der DOS kann man zwei Energieblöcke erkennen. Der untere Block zwischen –26 und –21 eV wird von den s-Orbitalen des Kohlenstoffs, der obere zwischen –15 und 0 eV hauptsächlich von den d-Orbitalen des Metalls gebildet, die im Bereich zwischen –15 und –13 eV bindend mit den Kohlenstoff-p-Orbitalen überlappen.

In der Überlappungspopulation zwischen den Chrom- und den Kohlenstoff-Atomen ist der untere Block bindend, der obere zunächst bindend und ab –11,3 eV antibindend. Das Fermi-Niveau liegt im antibindenden Bereich. Da für die Bandstrukturrechnung vier Formeleinheiten Cr₃C₂ berücksichtigt wurden, entspricht die hier vorliegende Besetzung mit acht antibindenden Elektronen zwei antibindenden Elektronen pro Formeleinheit Cr₃C₂. Insgesamt zeigt die Bandstruktur am Fermi-Niveau eine metallische Charakteristik.

- [1] A. Westgren, *Jernkontorets Ann.* **117**, 501 (1933).
 [2] A. Westgren, G. Phragmen, *Kgl. Svenska. Vet. Akad. Handl.* **2**, 11 (1926).
 [3] B. X. Liu, X. Y. Cheng, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, L265 (1992).
 [4] A. Roualt, P. Herpin, R. Fruchart, *Ann. Chim.* **5**, 461 (1970).
 [5] H. L. Yakel, *Acta Crystallogr. B* **43**, 230 (1987).
 [6] S. Rundqvist, G. Runnsjö, *Acta Chem. Scand.* **23**, 1191 (1969).

- [7] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, Universität Göttingen (1997).
 [8] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6093 (1978); M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. R. Soc. London A* **366**, 23 (1979); R. Hoffmann, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 601 (1988); R. Hoffmann, "Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures", VCH, New York (1988).
 [9] YAeHMOP, Extended Hückel Molekülorbital-

Programmpaket, frei erhältlich im WWW auf <http://sourceforge.net/projects/yaehmop>. – Die für die Rechnungen verwendeten Parameter waren: Cr 3d: $H_{ii} = -11,22$ eV, $\xi_1 = 4,95$, $\xi_2 = 1,8$, $c_1 = 0,5058$, $c_2 = 0,6747$; Cr 4s: $H_{ii} = -8,66$ eV, $\xi = 1,7$; Cr 4p: $H_{ii} =$

$-5,24$ eV, $\xi = 1,7$; C 2s: $H_{ii} = -21,4$ eV, $\xi = 1,625$; C 2p: $H_{ii} = -11,4$ eV, $\xi = 1,625$.

- [10] C.J. Bradley, A.P. Cracknell, “The Mathematical Theory of Symmetry in Solids”, p. 82, Clarendon Press, Oxford (1972).