

Ein ferromagnetisches Carbodiimid: Cr₂(NCN)₃**

Xiaojuan Tang, Hongping Xiang, Xiaohui Liu, Manfred Speldrich und Richard Dronskowski*

Ausgedehnte Pseudochalkogenide wie die festen Carbodiimide (mit komplexen $\text{N}=\text{C}=\text{N}^-$ -Einheiten und $D_{\infty h}$ -Symmetrie) oder Cyanamide (mit unsymmetrischer $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}^{2-}$ -Einheit) wurden schon intensiv bearbeitet, und berichtet wurde von einer großen Zahl an Phasen, die Alkali-[1] und Erdalkalimetalle,[2] Hauptgruppenelemente,[3] d¹⁰-Übergangsmetalle,[4] und auch Seltenerdmetalle[5] enthalten. Die Synthese des vollständigen Satzes an MNCN-Verbindungen ($M = \text{Mn-Cu}$) mit nur teilgefüllten 3d-Orbitalen schien aber erheblich schwieriger zu sein, zumal voraussetzungsfreie Rechnungen[6] diese als instabil hinsichtlich ihrer Bildungsenthalpie ΔH_f und auch freien Bildungsenthalpie ΔG_f vorausgesagt hatten. Die Instabilität wächst von MnNCN zu CuNCN kontinuierlich an und spiegelt so das allmähliche Auffüllen antibindender Orbitale von 3d⁵ nach 3d⁹ wider.

Dennoch ist es uns gelungen, neue Synthesewege für die MNCN-Reihe der zweiwertigen 3d-Metalle zu finden, und zwar als Voraussetzung zur Bestimmung ihrer Kristallstrukturen. MnNCN, das erste jemals hergestellte Carbodiimid eines magnetischen Übergangsmetalls, entsteht durch Metathese von ZnNCN und MnCl₂ um die 600 °C,[7] doch ist diese Methode für die späteren, noch instabileren Verbindungen ungeeignet. FeNCN,[8] CoNCN und NiNCN[9] werden vielmehr durch ein zweistufiges Verfahren über die entsprechenden Hydrogencyanamide M(HNCN)₂ bei etwa 400 °C synthetisiert.[10] Schließlich erhält man CuNCN, das empfindlichste Carbodiimid, durch Oxidation einer Kupfer(I)-Vorstufe unter wäßrigen Bedingungen bei Raumtemperatur.[11]

Die magnetischen Eigenschaften der Carbodiimide mit zweiwertigen Übergangsmetallen ähneln denjenigen der isolobalen Oxide, insbesondere hinsichtlich der antiferromagnetischen Wechselwirkungen. Beispielsweise gibt die mit spinpolarisierter Neutronenbeugung aufgeklärte Magnetstruktur des MnNCN zwischen den High-Spin-Mn²⁺-Ionen ($S=5/2$) Phänomene der Frustration als Funktion der Temperatur zu erkennen,[12] aber sie erweist zugleich die Carbodiimideinheit als starken magnetischen Vermittler. Gleichfalls zeigen experimentelle wie theoretische Untersuchungen der Magnetstruktur des CuNCN ein faszinierendes Wechselspiel zwischen räumlicher Packung und den Austauschwechselwirkungen an.[13] Schließlich betonen UV/Vis-Messungen

an MnNCN^[14] die Bedeutung der stärker kovalenten Mn-N-Bindung und die größere Ligandenfeldaufspaltung neben einem geringeren nephelauxetischen Verhältnis im Vergleich zu den Mn-O-Chromophoren. Der Mn-N-Bindung fehlt es zugleich an signifikanter π -Beteiligung.

Mit diesem Wissen fußt der Entwurf eines *nicht* antiferromagnetischen Carbodiimids auf einer alternativen Zusammensetzung, beispielsweise durch Einsatz einer anderen Oxidationsstufe. Das zunächst hypothetische Chrom(III)-carbodiimid, Cr₂(NCN)₃, ist ein solches Synthesenziele, obschon sich das isolobale Oxid Cr₂O₃ tatsächlich antiferromagnetisch verhält. Da die Elektronenkonfiguration (3d³) sogar niedriger als im Fall MnNCN ausfällt, legt die Theorie nahe,[6] daß das für MnNCN erfolgreiche Syntheserezept auch auf Cr₂(NCN)₃ anwendbar sein sollte. Zusätzlich gibt es bereits vergleichbare Daten zur Existenz der Seltenerdmetall(III)-carbodiimide, denn kürzliche Beiträge über Ln₂(NCN)₃-Phasen^[5d,e] lieferten zu den MNCN-Verbindungen ähnliche Schichtstrukturen, allerdings mit unterschiedlichen Koordinationsmotiven. Letztere müssen sich in unterschiedlichen magnetischen Austauschkopplungen äußern, und genau danach suchen wir.

Wir haben nun grünes Cr₂(NCN)₃, das erste Übergangsmetall(III)-carbodiimid mit 3d³-Konfiguration, durch eine Metathese zwischen CrCl₃ und frisch präpariertem ZnNCN hergestellt. Die Verbindung scheint außergewöhnlich inert zu sein. Ohne große Überraschung liefert die Strukturaufklärung des Cr₂(NCN)₃ ein zum Yb₂(NCN)₃^[5e] isostrukturelles Verhalten. Es ist allerdings viel erstaunlicher, daß Cr₂(NCN)₃ sogar ferromagnetische Eigenschaften aufweist, im Unterschied zu allen anderen Übergangsmetallcarbodiimiden. Wir erinnern daran, daß Cr₂(NCN)₃ dem verwandten Oxid Cr₂O₃ zwar kristallographisch, aber eben nicht magnetisch ähnelt.

Wie schon angedeutet, zeigen hochauflöste Röntgenpulverdiffraktometrie(XRPD)-Daten, daß Cr₂(NCN)₃ phasenrein synthetisiert werden kann und in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$ kristallisiert. Wegen der sehr guten Kristallinität gelingt die Strukturverfeinerung auf der Basis der gut aufgelösten und in Abbildung 1 gezeigten Daten.

Die Kristallstruktur des Chrom(III)-carbodiimids und die Koordinationsmuster der Cr³⁺- und NCN²⁻-Ionen sind in Abbildung 2 gezeigt. Die Packung entspricht einer formal schichtartigen Struktur, wobei sich jede Schicht alternierend aus Cr³⁺- und NCN²⁻-Ionen entlang der c-Achse (links) aufbaut, recht ähnlich also zu den Übergangsmetall(II)-carbodiimiden.

Allerdings ist die Packung der Metallschichten nicht dicht, denn jedes Metallatom ist nur von drei, nicht von sechs Metallnachbarn umgeben. Die Cr³⁺-Koordination (rechts) kommt einem leicht verzerrten N₆-Oktaeder mit nahezu identischen Bindungslängen (Cr-N 2.081(5) und 2.101(4) Å, je dreimal) gleich, und diese passen sehr gut zur Summe der effektiven Ionenradien (2.08 Å).^[15] Die 2:3-Zusammensetzung

[*] X. Tang, Dr. H. Xiang, Dr. X. Liu, Dr. M. Speldrich, Prof. Dr. R. Dronskowski
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-80-92642
E-Mail: drons@HAL9000.ac.rwth-aachen.de
Homepage: <http://www.ssc.rwth-aachen.de>

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung und Dipl.-Ing. Ludwig Stork für präparative Hilfe.

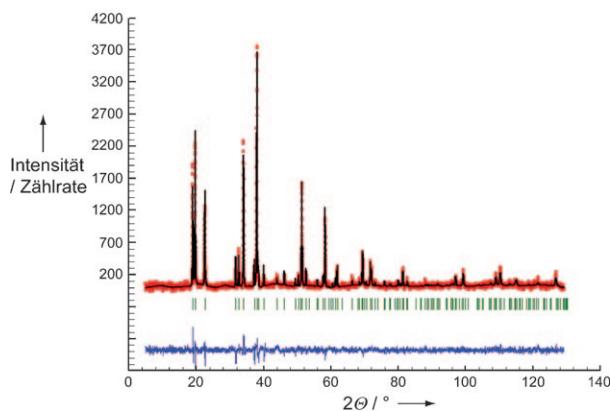


Abbildung 1. Beobachtete, berechnete und Differenzintensitäten aus der röntgenographischen Rietveld-Verfeinerung von $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ mit $\text{Cu}-\text{K}\alpha_1$ -Strahlung. Die vertikalen Positionen der Bragg-Reflexe sind grün gezeichnet.

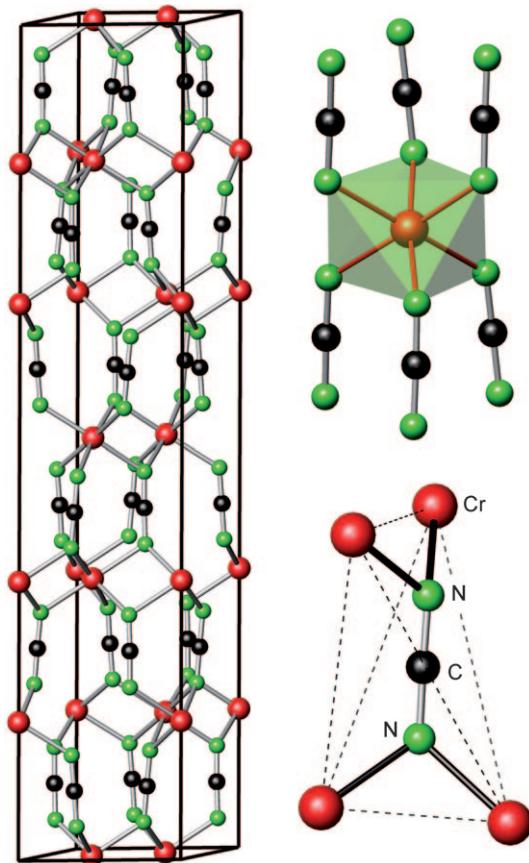


Abbildung 2. Kristallstruktur des $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ (links) und Koordinationsmuster des Cr^{3+} -Kations und NCN^{2-} -Anions (rechts).

zung erzwingt, daß jedes N-Atom nur an zwei Cr-Atome bindet, analog zur Korundstruktur des Cr_2O_3 .^[16] Auf der anderen Seite erfährt das NCN^{2-} -Ion eine verzerrt tetraedrische Koordination, fällt fast mit der *c*-Achse zusammen und erweist sich als nahezu linear ($\text{N-C-N } 178.0(7)^\circ$). Also nimmt diese Einheit die symmetrische Carbodiimidgestalt mit $\text{C-N } 1.208(4)$ Å an, eindeutig bestätigt durch das IR-Spektrum des

$\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ mit asymmetrischen Strettschwingungen der NCN^{2-} -Einheit bei ν_{as} von 2005 und 2094 cm^{-1} sowie den Deformationsschwingungen δ bei 635 und 696 cm^{-1} .

Die magnetischen Suszeptibilitäten des $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ wurden bei angelegten Feldern B_0 zwischen 0.01 und 0.5 T im Temperaturintervall von 2 bis 400 K aufgenommen. Abbildung 3 stellt eine Auftragung der (inversen) molaren Sus-

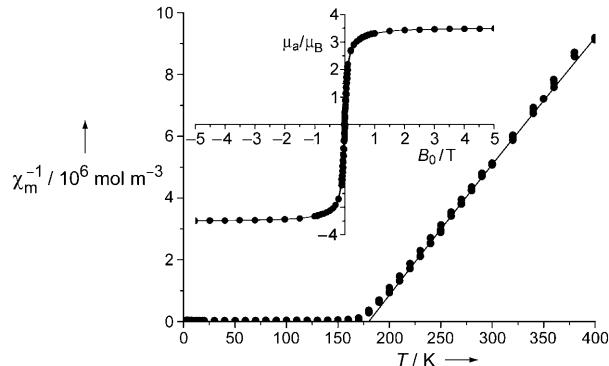


Abbildung 3. Auftragung der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität als Funktion der Temperatur für $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ in SI-Einheiten bei angelegten Feldern $B_0 = 0.01, 0.1$ und 0.5 T (experimentelle Werte gepunktet, Anpassung durchgezogen; verwendete Parameter siehe Text). Einschub: Magnetische Hystereseschleife bei Feldern bis zu 5 T und einer Temperatur von 10 K.

zeptibilität als Funktion von T sowie die magnetische Hystereseschleife bei Feldern bis zu 5 T bei $T=10 \text{ K}$ dar (Einschub). Chrom(III)-carbodiimid gibt eine Hysterese magnetisierung zu erkennen, und zwar mit einer Koerzitivkraft H_c von etwa 0.01 T (100 Oe) und einer Sättigungsmagnetisierung von nahezu $3.5 \mu_B$, die einer spezifischen Magnetisierung von $\sigma = 86 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ gleichkommt. Die kleine Koerzitivkraft ist für ein magnetisch weiches Material geradezu typisch.

Die Auftragung von χ_m^{-1} gegen T ergibt einen linearen Bereich zwischen 200–400 K mit einer positiven paramagnetischen Curie-Temperatur θ . Deshalb liefert eine lineare Anpassung jenseits von 200 K nach dem Curie-Weiss-Gesetz die Curie-Konstante $C = 2.071 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und den θ -Wert 178 K (Abbildung 3). Wir halten fest, daß das auf der Basis dieses C -Wertes experimentell bestimmte paramagnetische Moment $3.6 \mu_B$ entspricht, ziemlich nahe zum idealen oktaedrischen $3d^3$ -High-Spin-System (Cr^{3+} , Ligandenfeldgrundzustand ${}^4\text{A}_2$, 3 ungepaarte Elektronen, $S = 3/2$, $\mu_{so} = g[S(S+1)]^{1/2} = 3.87 \mu_B$ mit $g \approx 2$).^[17] Zur eingehenderen Analyse wurden die magnetischen Eigenschaften mit einem Hamilton-Operator der Art

$$\hat{H} = H_{ee} + H_{lf} + H_{so} + H_{ex} + H_{mag} \quad (1)$$

modelliert, der Einflüsse der interelektronischen Abstoßung (H_{ee}), des Ligandenfelds (H_{lf}), der Spin-Bahn-Kopplung (H_{so}), der Austauschwechselwirkungen (H_{ex}) und des angelegten Feldes (H_{mag}) mitnimmt. Die Austauschwechselwirkungen zwischen den magnetischen Cr^{3+} -Ionen wurden mit der Molekularfeldnäherung

$$\chi_m^{-1} = \chi_m'^{-1} \left(B, C, \xi, B_q^k \right) - \lambda_{\text{mf}} \quad (2)$$

berücksichtigt, wobei λ_{mf} der Molekularfeldparameter und χ_m' die Suszeptibilität pro isoliertem Cr^{3+} -Ion ist. Der Molekularfeldparameter führt zu einem parallelen Versatz der Auftragung χ_m^{-1} gegen T im Falle von Ionen ohne Bahnbeitrag:

$$\chi_m^{-1} = \frac{T}{C} - \lambda_{\text{mf}} \Rightarrow \chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{mit } \theta = \lambda_{\text{mf}} C \quad (3)$$

Das Molekularfeld verursacht den Unterschied zwischen dem lokalen effektiven Magnetfeld eines Ions und dem äußerlich anliegenden Magnetfeld. Ein positives (oder negatives) λ_{mf} weist auf hauptsächlich ferromagnetische (oder antiferromagnetische) Wechselwirkungen hin. Das Ligandenfeld, die Spin-Bahn-Kopplung, die interelektronische Abstößung und auch die Austauschkopplung wurden mit einer Spin-Bahn-Kopplungskonstanten von $\zeta = 273 \text{ cm}^{-1}$ und Racah-Parametern von $B = 1030 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 3680 \text{ cm}^{-1}$ (aus optischen Spektren entnommen)^[18] berücksichtigt. Zusätzlich verwendete die CONDON-Analyse^[19] einen Ligandenfeldparameter B_0^4 , dessen Startwert aus den GGA + U -Rechnungen (siehe unten) entnommen wurde. Die beste Anpassung führte zu $B_0^4 = -16050 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{mf}} = 8.589 \times 10^7 \text{ mol m}^{-3}$ und $\text{SQ} = 1.3\%$, wobei B_q^k der Wybourne-Notation^[20] der Ligandenfeldparameter entspricht und $\text{SQ} = \Sigma[(\chi_{\text{obs}} - \chi_{\text{cal}})/(\chi_{\text{obs}})]^2$ die Anpassungsgüte quantifiziert. Die Größe von λ_{mf} entsprechend $\theta = 178 \text{ K}$ für einen ${}^4\text{A}_2$ -Ligandenfeldgrundterm legt sehr starke Austauschwechselwirkungen nahe, und die positiven Vorzeichen von θ und auch λ_{mf} deuten ebenso auf hauptsächlich ferromagnetische Wechselwirkungen hin. Tatsächlich gelingt die magnetochemische CONDON-Analyse nur dann zufriedenstellend, sofern ferromagnetische Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

Wechselstrommagnetisierungsdaten des $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ wurden in einem mit 3 Oe oszillierenden Feld bei drei verschiedenen Frequenzen (10, 100, 500 Hz) gesammelt. Abbildung 4 (oben) stellt die gleichphasige Magnetisierung (m') gegen T und auch die gegenphasige Magnetisierung (m'' , unten) dar. Die Anwesenheit eines frequenzabhängigen gegenphasigen Signals in der Wechselstromsuszeptibilität für $T = 130$ – 210 K belegt eine Magnetisierungsrelaxation relativ zur Frequenz des Wechselfelds und untermauert damit zusätzlich die ferromagnetische Ordnung. Wir halten also fest, daß die experimentellen Daten mit einem Satz von Ligandenfeldparametern modelliert werden können, die mit den GGA + U -Rechnungen im Einklang sind (siehe unten), und λ_{mf} wie auch das frequenzabhängige gegenphasige Wechselfeldsignal bekräftigen den Ferromagnetismus unterhalb von 180 K. Im Vergleich mit typischen ferromagnetischen Oxiden wie etwa CrO_2 sowie besonders dem ferrimagnetischen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\sigma = 80 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$) weist $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ eine geringfügig größere spezifische Magnetisierung auf, allerdings bei tiefen Temperaturen; zusätzlich ist seine Koerzitivkraft viel geringer.^[21]

Um auch quantenchemische Einblicke in die magnetischen Eigenschaften und Austauschwechselwirkungen zu gewinnen, haben wir voraussetzungsfreie Rechnungen der Elektronenstruktur vom Dichtefunktionaltyp auf der

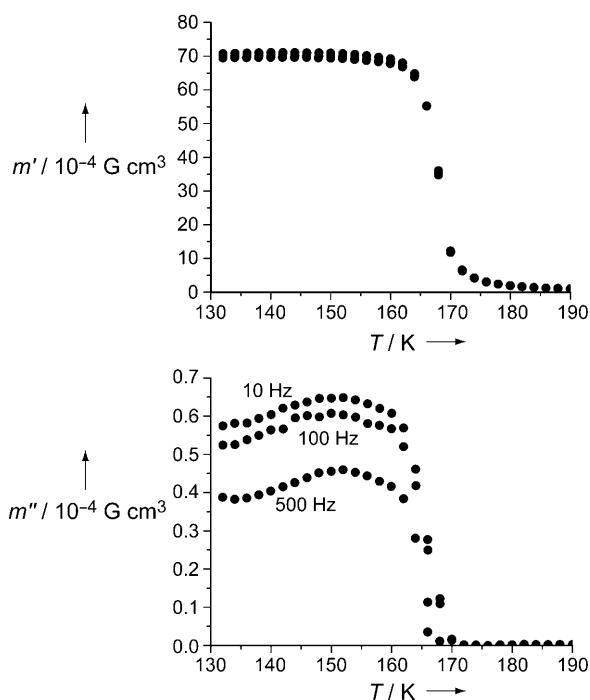


Abbildung 4. Auftragung der gleichphasigen Wechselstrommagnetisierung m' gegen T für $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ (oben) und der gegenphasigen Wechselstrommagnetisierung m'' gegen T (unten). Die Daten wurden in einem mit 3 Oe oszillierenden Magnetfeld bei Frequenzen von 10, 100 und 500 Hz gesammelt.

Grundlage der verallgemeinerten Gradientennäherung (GGA)^[22] und der „Projector-augmented-Wave“ (PAW)-Methode^[23] durchgeführt. Zusätzlich wurden die Elektron-Elektron-Coulomb-Wechselwirkung sowie die Selbstwechselwirkungskorrektur explizit berücksichtigt, und zwar auf rotationsinvariante Weise (GGA + U)^[24] mit einem effektiven Hubbard-Parameter $U_{\text{eff}} = U - J$, wobei U_{eff} wie im Fall des erfolgreich beschriebenen Cr_2O_3 ^[25] zu 4 eV festgelegt wurde.

Neben der einfachen ferromagnetischen (FM) Struktur, in der alle magnetischen Momente des Chroms in die gleiche Richtung zeigen, wurden drei zusätzliche antiferromagnetische Strukturen ausgewählt, in denen die vier benachbarten Cr^{3+} -Ionen A, B, C und D hinsichtlich ihrer lokalen Momente entlang der [111]-Achse (Abbildung 5) unterschiedliche Orientierungen annehmen.

Wenn die Symbole + und – für die Spin-up- und Spin-down-Orientierung eines Cr-Moments stehen, dann bedeutet die Abfolge + + + + den ferromagnetischen Fall, + – + – das AFM1-Modell (durch Cr_2O_3 angenommen),^[26] + + – – das AFM2-Modell (wie für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$),^[27] wohingegen + – – + als AFM3 (bislang noch kein Vertreter) abgekürzt wird. Innerhalb der GGA ist die Gesamtenergie des FM-Zustands gleich zum AFM1-Zustand, und beide liegen um 26 meV und 124 meV pro Formeleinheit tiefer als AFM2 und AFM3. Beim Übergang zur GGA + U -Theorie aber ergibt sich der FM-Zustand ganz klar als stabilster zu erkennen, tiefer um etwa 29 meV, 50 meV und 82 meV als AFM1, AFM2 und AFM3. Insofern spiegelt auch die GGA + U -Theorie den

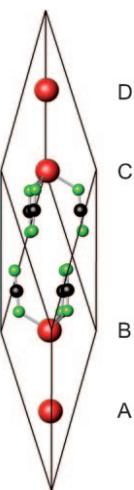


Abbildung 5. Die primitive trigonale Elementarzelle der $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ -Kristallstruktur mit vier Cr^{3+} -Ionen (rot) und sechs NCN^{2-} -Ionen (grün und schwarz). Die Kennzeichnungen A, B, C und D definieren die unterschiedlichen magnetischen Orientierungen der lokalen Momente des Chroms.

experimentellen Befund des ferromagnetischen Verhaltens für $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ wider, im Gegensatz zu den isostrukturellen, obwohl antiferromagnetischen Phasen Cr_2O_3 und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Das berechnete Spinsättigungsmoment für das Cr^{3+} -Ion läuft auf $2.88 \mu_B$ (GGA) und $3.08 \mu_B$ (GGA + U) hinaus, in sehr guter Übereinstimmung (GGA + U) mit dem $S = 3/2$ -Szenario und dem experimentellen paramagnetischen Moment von $3.6 \mu_B$.

Die lokalen Zustandsdichten im FM-Zustand sind in Abbildung 6 gezeigt, wie sie nach der GGA- und GGA + U-Theorie herauskommen. In der GGA-Beschreibung ist die Cr-N-Orbitalmischung erstaunlich schwach, und die Energielücke von etwa 1.2 eV liegt zwischen dem höchstbesetzten Majoritätsvalenzband mit Cr-t_{2g} -Charakter und dem tiefst-

liegenden Leitungsband mit gemischten Anteilen aus Majorität-Cr- e_g sowie Minorität-Cr- t_{2g} ; insofern ist $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ als d-d-Mott-Hubbard-Isolator gekennzeichnet. Sobald aber die „on-site“-Coulomb-Wechselwirkung (GGA + U) mitgenommen wird, verschieben sich die besetzten Cr-3d-Beiträge zu noch tieferen Energien, und dies kommt sofort einer stärkeren Mischung zwischen den Cr-3d- und den N-2p-Orbitalen gleich. Die etwas größere Energielücke (1.7 eV) wird nun zwischen den höchsten Valenzbändern mit stark gemischem Cr- t_{2g} - und N-2p-Charakter und den tiefsten Leitungsbändern mit Cr- e_g -Charakter aufgespannt. Kurz gefasst ähneln die Elektronenstrukturen des $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ sowohl innerhalb der GGA als auch der GGA + U denjenigen des Cr_2O_3 , das typischerweise als Übergang zwischen einem Ladungsübertragungs- (charge transfer, CT) und einem Mott-Hubbard-Isolator (MH) beschrieben wird, und zwar aus experimenteller^[28] und auch theoretischer^[29] Perspektive. Also schließen wir, daß $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ ebenso als ein ferromagnetisches „Zwischending“ (CT-MH-Isolator) aufzufassen ist, in schöner Übereinstimmung mit dem makroskopischen Erscheinungsbild eines grünen ferromagnetischen Materials.

Zusammenfassend haben wir $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$, das erste Übergangsmetall(III)-carbodiimid, in phasenreiner Form präpariert und hinsichtlich seiner Kristallstruktur und magnetischen Eigenschaften analysiert. $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ ist ein erstaunlich inertes Material, das die gleiche Kristallstruktur wie der verwandte Antiferromagnet Cr_2O_3 annimmt; nichtsdestotrotz erweisen sowohl Experiment als auch Elektronenstrukturtheorie (GGA + U) für $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ ferromagnetische Eigenschaften. Wir halten diese Ergebnisse für einen wichtigen Schritt beim Auffinden neuartiger Spielarten magnetischer Materialien.

Experimentelles

Alle Syntheseschritte wurden in einem Argon-gefüllten Handschuhkasten durchgeführt. Das Reaktionsgemenge enthält CrCl_3 (99.9%, Alfa) und frisch präpariertes ZnNCN etwas oberhalb des idealen molaren Verhältnisses von 2:3 sowie ein als Flußmittel dienendes Gemenge aus LiCl/KCl (46:54, Schmelzpunkt = 352 °C). Die Edukte und das Flußmittel wurden unter dynamischem Vakuum 12 h bei zunächst 300 °C erhitzt, anschließend zwei weitere Tage bei 550 °C. Die Reaktion folgt der einfachsten Gleichung: $2\text{CrCl}_3 + 3\text{ZnNCN} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{NCN})_3 + 3\text{ZnCl}_2$. Das erhaltene Pulver wurde mit verdünnter HCl, Wasser und Aceton gewaschen. Grünes $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ ist nicht nur gegenüber Luft und Wasser unempfindlich, sondern auch gegenüber sauren und basischen (!) Bedingungen, und zwar über den gesamten pH-Bereich zwischen 1 und 14.

Das hochaufgelöste Röntgenbeugungsdiagramm des Pulvers wurde mit einem Stoe-STADI-MP-Pulverdiffraktometer in Durchstrahlungsgeometrie mit strikt monochromatisierter $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, einem linearen ortsempfindlichen Detektor und einem Flachbettträger aufgenommen. Das WinXPOW-Programm^[30] wurde zur Indizierung der Daten verwendet. Das primäre Strukturmodell wurde durch einen Vergleich mit der Kristallstruktur des $\text{Yb}_2(\text{NCN})_3$ erstellt, die Rietveld-Verfeinerung unter Zuhilfenahme einer Pseudo-Voigt-Profilfunktion mit dem Fullprof-Programmpaket durchgeführt.^[31]

Kristalldaten des $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$: $M_r = 224.06$, Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167); $a = b = 5.4751(1)$ Å, $c = 27.9696(3)$ Å, $V = 726.10(2)$ Å³, $Z = 6$; $R_p = 0.017$; $R_{wp} = 0.024$; $R_{Bragg} = 0.096$; Cr auf 12c mit $z = 0.1659(1)$; C auf 18e mit $x = 0.3166(11)$ und N auf 36f mit $x = 0.6416(7)$, $y =$

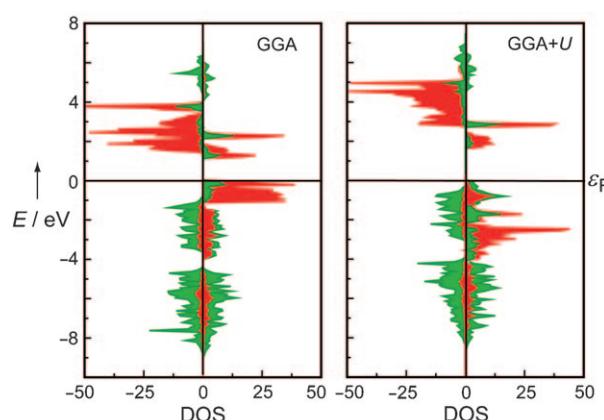


Abbildung 6. Die lokalen Zustandsdichten (DOS) der Cr-3d- (rot) und N-2p-Orbitale (grün) von $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ im durch GGA- (links) und GGA + U-Rechnungen (rechts) modellierten ferromagnetischen Grundzustand, wobei die Spin-up- und Spin-down-Elektronen innerhalb jedes Rahmens nach rechts und links gezeichnet sind. Das Energienull legt das Fermi-Niveau fest.

0.0004(8) und $z = 0.0404(1)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-421391 ($\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$) angefordert werden.

Infraroddaten wurden mit einem Spektrophotometer Nicolet Avatar 360 FT-IR E.S.P. im Bereich zwischen 400 und 4000 cm^{-1} mit KBr-Tabletten gemessen: $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ 2005/2094 cm^{-1} , $\delta(\text{NCN})$ 635/696 cm^{-1} .

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (MPMS-5S, Quantum Design, San Diego, CA) im Temperaturbereich 2–400 K und bei angelegten Feldern $B_0 = 0.01$ –5 T aufgenommen. Die Meßwerte wurden hinsichtlich des Probenhalters (Teflonröhrenchen) und der diamagnetischen Beiträge des Cr^{3+} und des Carbodiimidliganden (ungefähr $\chi_m = -14.1 \times 10^{-10}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}$) korrigiert.

Die periodischen Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem Vienna ab initio simulation package (VASP) ausgeführt.^[32]

Eingegangen am 22. Januar 2010
Online veröffentlicht am 31. Mai 2010

Stichwörter: Carbodiimid · Chrom · Magnetische Eigenschaften · Rietveld-Verfeinerung

-
- [1] a) M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1407–1411; b) A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem. Res. Synop.* **1989**, 7, 194–195;
 - c) M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2505–2508; d) W. Schnick, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1703–1707; e) M. Becker, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 1375–1378.
 - [2] a) N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, 16, 2263–2266; b) U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Compd.* **1994**, 206, 179–184; c) O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 397–399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 412–414; d) W. Liao, R. Dronskowski, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, 60, 124–126.
 - [3] a) R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 1245–1251; b) R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dreßler, H. Fueß, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 657–660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 603–606; c) M. J. Cooper, *Acta Crystallogr. B* **1964**, 17, 1452–1456; d) X. Liu, A. Decker, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 103–105; e) L. Stork, X. Liu, B. P. T. Fokwa, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1339–1342.
 - [4] a) F. P. Bowden, H. M. Montagu-Pollock, *Nature* **1961**, 191, 556–558; b) M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **2000**, 55, 383–385; c) M. Becker, M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2001**, 57, 347–348; d) G. Baldinozzi, B. Malinowska, M. Rakib, G. Durand, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 268–272; e) M. Becker, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1639–1641; f) X. Liu, P. Müller, P. Kroll, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4259–4265; g) X. Liu, P. Müller, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1071–1074.
 - [5] a) O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 177–179; b) R. Srinivasan, M. Stöbele, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3406–3411; c) W. Liao, C. Hu, R. K. Kremer, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5884–5890; d) M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8188–8193; e) O. Reckeweg, T. Schleid, F. J. DiSalvo, *Z. Naturforsch. B* **2007**, 62, 658–662.
 - [6] M. Launay, R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **2005**, 60, 437–448.
 - [7] X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3001–3003.
 - [8] X. Liu, L. Stork, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1558–1561.
 - [9] M. Krott, X. Liu, B. P. T. Fokwa, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2204–2207.
 - [10] M. Krott, X. Liu, P. Müller, R. Dronskowski, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 307–312.
 - [11] X. Liu, M. A. Wankeu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **2005**, 60, 593–596.
 - [12] M. Krott, A. Houben, P. Müller, W. Schweika, R. Dronskowski, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 024117.
 - [13] a) X. Liu, R. Dronskowski, R. K. Kremer, M. Ahrens, C. Lee, M.-H. Whangbo, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11013–11017; b) H. Xiang, X. Liu, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 18891–18896; c) A. A. Tsirlin, H. Rosner, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 024424.
 - [14] X. Liu, R. Dronskowski, R. Glaum, A. Tchougréeff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 343–348.
 - [15] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
 - [16] *Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II*, Vol. 41D (Hrsg.: O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz), Springer, Berlin, 2000.
 - [17] H. Lueken, *Magnetochemistry*, Teubner, Stuttgart 1999.
 - [18] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1964.
 - [19] H. Schilder, H. Lueken, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 281, 17–26.
 - [20] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Wiley, New York, 1965.
 - [21] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, 2. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1997.
 - [22] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
 - [23] a) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953–17979; b) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758–1775.
 - [24] a) V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Liechtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, 9, 767–808; b) S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 1505–1509.
 - [25] N. J. Mosey, E. A. Carter, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 155123.
 - [26] T. R. McGuire, E. J. Scott, F. H. Grannis, *Phys. Rev.* **1956**, 102, 1000–1003.
 - [27] C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **1951**, 83, 333–345.
 - [28] T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, R. Zimmermann, P. Steiner, S. Hüfner, Y. Tezuka, S. Shin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1997**, 83, 9–20.
 - [29] A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 125426.
 - [30] WinXPOW, Version 1.06. STOE & CIE GmbH, 1999.
 - [31] J. Rodriguez-Carvajal, Fullprof2000, Version 3.2, Laboratoire Léon Brillouin, 1997.
 - [32] a) G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15–50; b) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169–11186; c) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558–561; d) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 14251–14269.