

FESTKÖRPERFORSCHUNG

Die skurrile Welt der Carbide

Die Verbindungen aus Metall und Kohlenstoff faszinieren nicht nur durch ausgefallene Strukturen, sondern schlagen auch eine Brücke zwischen anorganischer und organischer Chemie.

VON ROALD HOFFMANN

Wenn Sie einen Chemiestudenten im höheren Semester danach fragen, was er über Carbide weiß, bekommen Sie höchstwahrscheinlich eine Antwort der folgenden Art: »Ich kenne natürlich Calciumcarbid, CaC_2 , und dann habe ich von den langen Kohlenstoffketten in den organometallischen

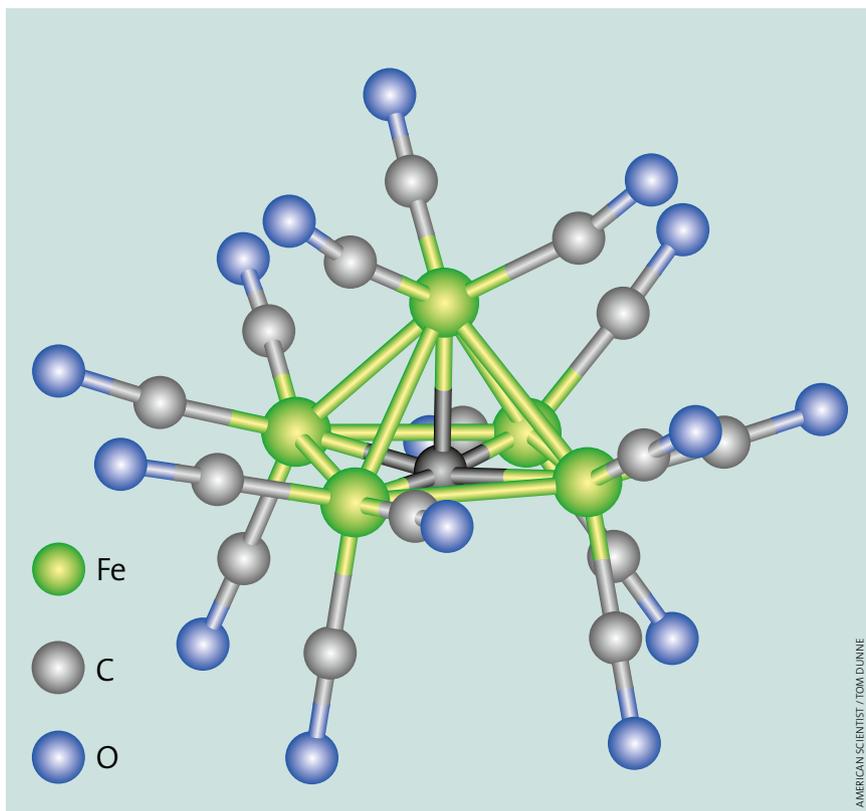
Molekülen von John Gladysz gehört und, ach ja, da gibt es doch auch noch diese Übergangsmetallcarbidgecluster wie $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$.«

Technisch spielt Calciumcarbid inzwischen allerdings kaum noch eine Rolle, auch wenn es seinerzeit dem Chemie Giganten Union Carbide, heute eine

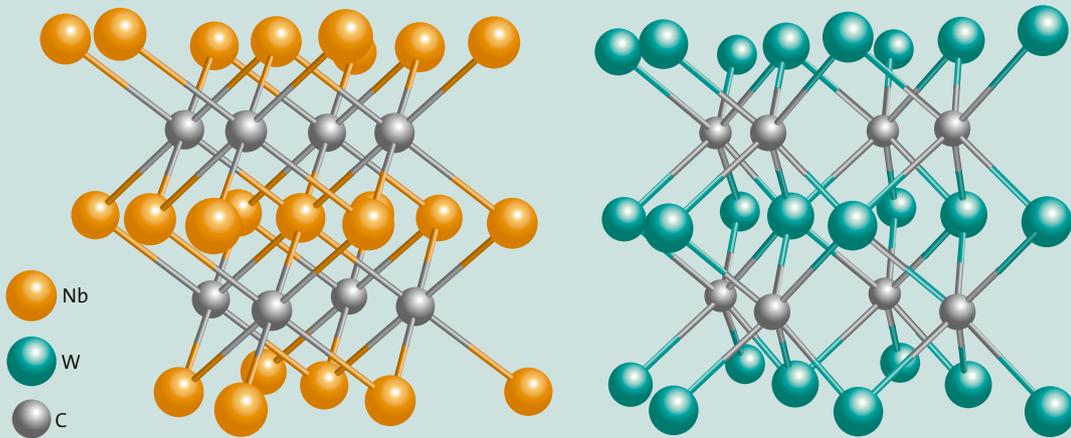
Tochtergesellschaft von Dow, seinen Namen gab. Weitaus größere Bedeutung haben stattdessen Materialien wie WC – nein, nicht das Klo, sondern Wolframcarbid – und andere gesinterte Hartmetallcarbide für Bohrspitzen.

Noch wichtiger ist Stahl. Obwohl es sich um einen der meistverwendeten Werkstoffe überhaupt handelt, gehe ich jede Wette ein, dass im Lehrplan für Chemiestudenten kaum ein Wort darüber verloren wird. Stahl ist eine feste Lösung von Kohlenstoff in Eisen, die außerdem Verbindungen wie Zementit (Fe_3C) und das Hägg-Carbid (Fe_5C_2) enthält. Eher aus wissenschaftlicher Neugier als für den Profit haben Chemiker zudem eine Vielzahl anderer Carbide hergestellt.

Die einseitige, lückenhafte Antwort der Studenten – und Professoren wären da auch nicht viel besser – verrät eine Menge über die Realitätsferne und modische Ausrichtung des heutigen Chemiestudiums. Ich sehe darin zum einen den Triumph der molekularen Chemie im letzten Jahrhundert, weshalb zum Beispiel der exotische $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ -Cluster bekannter ist als der Zementit mit seiner ausgedehnten Atomstruktur, und zum anderen die große Vorliebe der Menschen – Unterspezies Chemiker – für Einfachheit; aus diesem Grund interessieren sich Lehrer wie Studenten mehr für kleine, diskrete Moleküle als etwa für das schwer zu erklärende Lanthanickelcarbid ($\text{La}_2\text{Ni}_3\text{C}_3$) oder gar das Kuddelmuddel im Stahl.



Die hier dargestellte Verbindung aus Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff, $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$, ist ein molekularer Cluster und bildet damit eine große Ausnahme unter den Carbiden. Die meisten Vertreter dieser Stoffklasse haben ausgedehnte Strukturen und lassen sich nicht in Einzelmoleküle aufteilen.



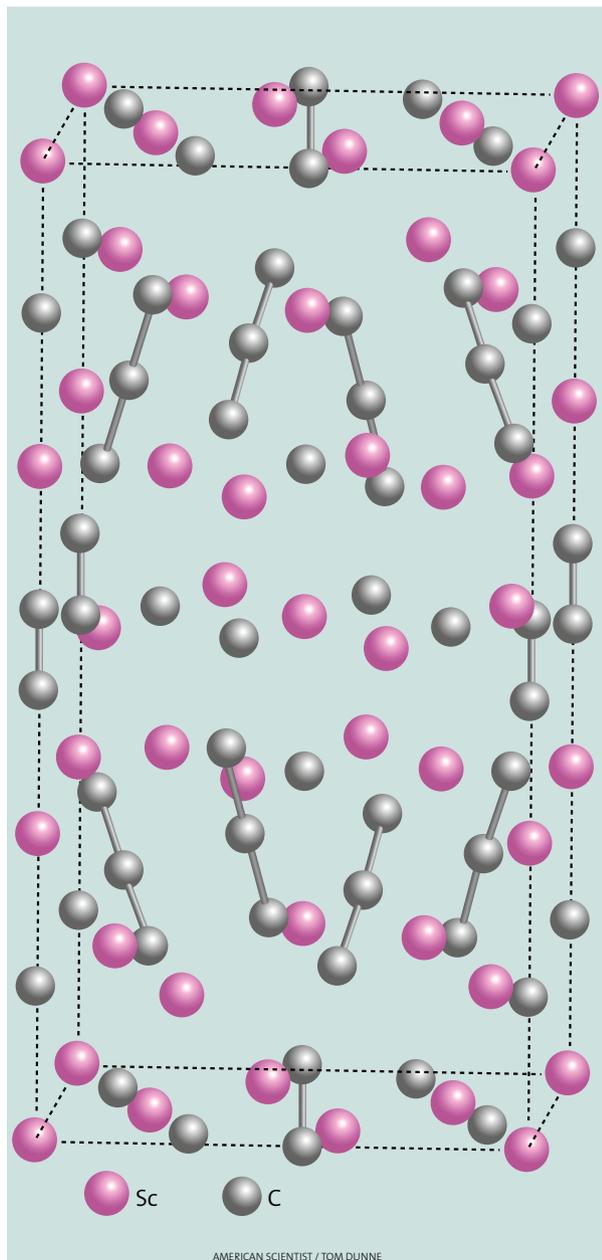
Niobcarbid (NbC, links) und Wolframcarbid (WC, rechts) haben trotz gleicher Stöchiometrie unterschiedliche Strukturen. Bei Ersterem ist der eine Bindungspartner jeweils oktaedrisch vom anderen umgeben. Wolframcarbid enthält trigonale Prismen an Stelle der Oktaeder.

Doch gerade die ausgedehnten, nicht aus kleinen diskreten Molekülen bestehenden Vertreter der Carbide, von denen einige hundert bekannt sind, bilden eine höchst bemerkenswerte und, wie ich meine, inspirierende Substanzgruppe. Makroskopisch betrachtet, handelt es sich immer um Festkörper keramischer oder manchmal auch metallischer Natur.

Oft zeichnen sich diese Stoffe durch große Härte und einen hohen Schmelzpunkt aus. Sie können feuchtigkeitsempfindlich sein: Wer je den widerlichen Geruch von nassem technischem Karbid in die Nase bekommen hat, wird ihn wohl nie vergessen! Aber meist sind sie sehr beständig gegen Wasser und Luft – man denke etwa an WC-Bohrerspitzen, die selbst bei Rotglut nicht mit Sauerstoff reagieren. Ihre chemische Zusammensetzung reicht von sehr einfach – etwa beim WC oder NbC (Niobcarbid) – bis zu höchst komplex wie bei Sc_3C_4 (Scandiumcarbid) oder $\text{Er}_{10}\text{Ru}_{10}\text{C}_{19}$ (Erbiumrutheniumcarbid).

Oktaeder und trigonale Prismen

Was die mikroskopische Struktur betrifft, kommt Kohlenstoff in den bekannten Carbiden bisher nur in drei Formen vor. Am häufigsten sind isolierte Kohlenstoffatome, bei denen es sich wahrscheinlich um negativ geladene Ionen handelt. NbC zum Beispiel besteht aus Schichten von Niob und Kohlenstoff, in denen die Atome des einen Elements jeweils oktaedrisch von de-



Wie dieses Strukturbild von Scandiumcarbid (Sc_3C_4) zeigt, kommt der Kohlenstoff in dieser Verbindung in drei Formen vor: als C_3 - und C_2 -Einheit sowie als Einzelatom.

nen des anderen umgeben sind (links im Bild oben auf S. 79).

Kommt Ihnen das bekannt vor? Dieselbe geometrische Struktur hat Kochsalz (Natriumchlorid, NaCl), nur dass sie in diesem Fall gewöhnlich aus einem anderen Blickwinkel gezeigt wird. Die Niobatome sind etwas weiter voneinander entfernt als in metallischem Niob, während die NbC-Abstände denen in diskreten organometallischen NbC-Verbindungen ähneln. C–C-Bindungen gibt es keine.

Interessanterweise hat WC trotz gleicher Stöchiometrie eine ganz andere Struktur. Hier ist jedes Kohlenstoffatom von einem trigonalen Prisma von Wolframatomen und jedes Wolframatom von einem trigonalen Prisma von Kohlenstoffatomen umgeben. Ich habe mit Sunil Wijeyesera einen Artikel geschrieben, in dem wir dem Grund für diesen Unterschied nachgehen. Zementit besitzt übrigens eine Variante der WC-Struktur. Um sie zu erhalten, muss man zwei Drittel der Kohlenstoffatome entfernen und dann das Metallgerüst auf komplizierte Art stauchen.

Falls Sie einen anorganischen Chemiker fragen, wann die ersten Moleküle mit einem Metallatom in trigonal-prismatischer Umgebung synthetisiert wurden, wird er wahrscheinlich »um 1965« sagen. Aber die Struktur von WC ist seit 1928 bekannt. Auch MoS₂ – Molybdänsulfid – weist eine trigonal-prismatische Koordination der Metallatome auf, wie Linus Pauling schon 1923 herausfand. Dass der auf Moleküle fixierte Anorganiker auf keine der beiden Verbindungen kommt, beleuchtet die fast das ganze 20. Jahrhundert hindurch bestehende Kluft zwischen molekularer und Festkörperchemie. Wie war das mit den zwei Kulturen? Hier haben wir sie sogar in ein und derselben Disziplin!

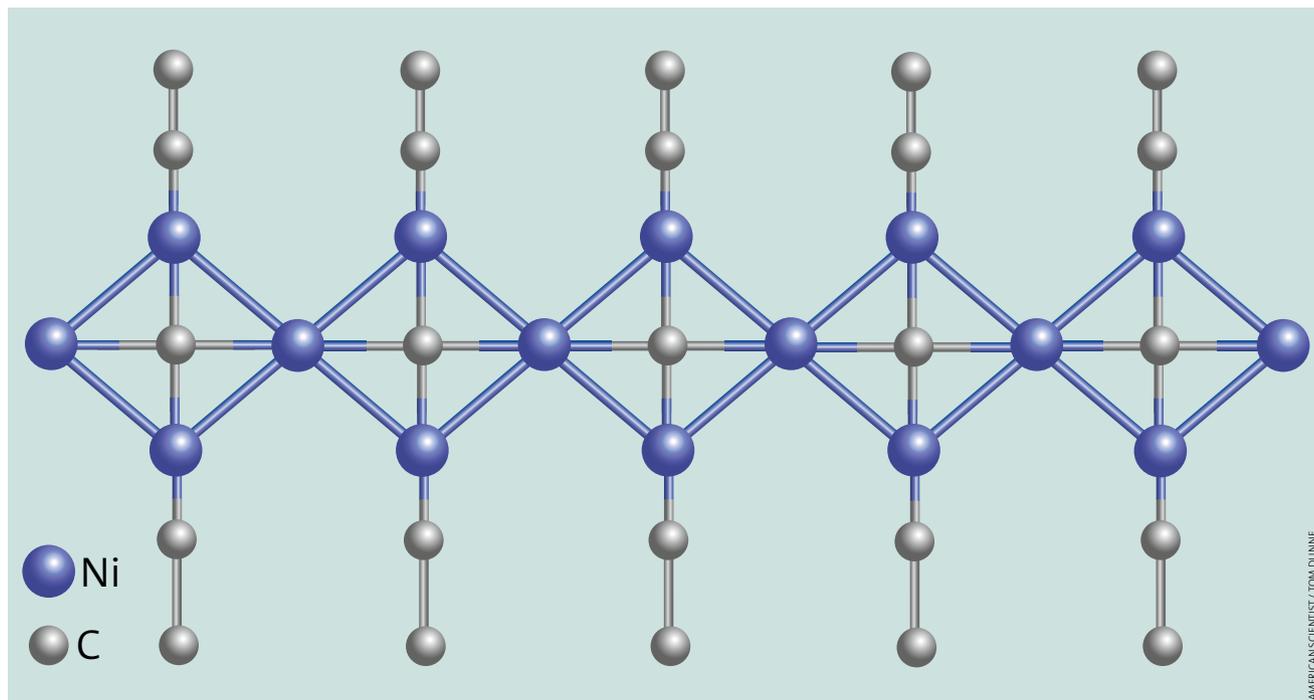
Enge und lose Kohlenstoffpaare

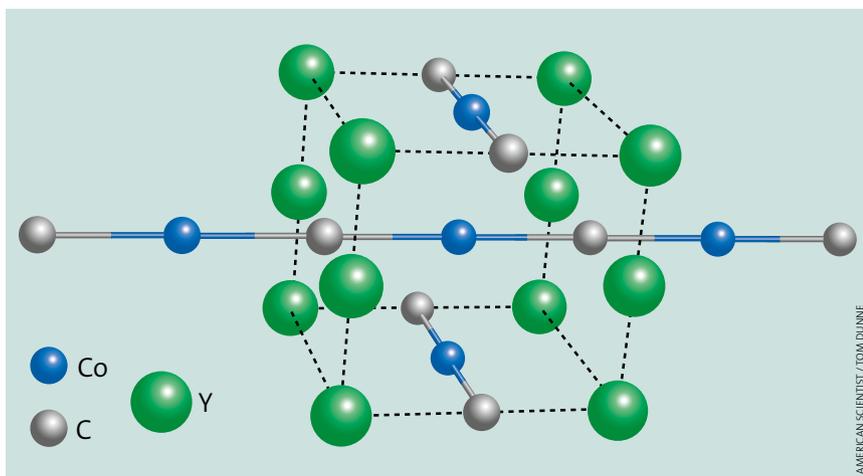
Carbide der zweiten Art enthalten zwei miteinander verknüpfte Kohlenstoffeinheiten. Das CaC₂ gehört dazu. Die C₂-Einheiten kommen darin einem C₂²⁻-Ion nahe – wie in einem Acetylen (HCCH), bei dem die beiden Wasserstoffatome als Protonen entfernt wur-

den. Das äußert sich auch in der C–C-Bindungslänge von 1,19 Ångström (10⁻¹⁰ Meter), die der im Acetylen entspricht. Die C–C-Abstände in den C₂-Gruppen anderer Carbide variieren beträchtlich. Sie reichen von 1,19 bis 1,48 Ångström und decken damit fast den gesamten Bereich der C–C-Bindungslängen in organischen Kohlenwasserstoffen ab, von einer Dreifachbindung wie im Acetylen bis hin zu der gewöhnlichen Einfachbindung in Alkanen. Das ist gewiss kein Zufall.

Bei der dritten bekannten Konstellation der Kohlenstoffatome in Carbiden handelt es sich um eine C₃-Einheit. Sie kommt allerdings nur selten vor, etwa in Ca₃Cl₂C₃. Statt diese Verbindung genauer zu beschreiben, möchte ich Ihnen lieber die bizarre Struktur von Sc₃C₄ vorführen, das Rainer Pöttgen und Wolfgang Jeitschko vor 25 Jahren an der Universität Münster hergestellt haben (Bild unten auf S. 79). Die Substanz enthält einen kuriosen Mischmasch aus allen drei in Carbiden auftretenden Kohlenstoffarten: In der Elementarzelle kommen zwölf C-, zwei C₂- und acht C₃-Einheiten vor. Es ist, als hätten die Metallatome ein Graphitgitter auseinandergerissen, bis nur noch winzige, wie Inseln im Scandium verteilte Fetzen übrig waren.

Calciumnickelcarbid (Ca₃Ni₃C₅) enthält Nickelcarbideketten (Ni₃C₅), von denen hier eine leicht idealisiert dargestellt ist. In der Mitte der über die Ecken verknüpften und mit C₂-Einheiten behängten Nickelquadrate sitzt jeweils ein Kohlenstoffatom.





In dieser Darstellung der Elementarzelle von Yttriumcobaltcarbide ist eine Co–C-Kette verlängert eingezeichnet, um die polymere, stabförmige Struktur zu verdeutlichen. Die beiden anderen sehen genauso aus.

Von diesem Schwindel erregenden Gipfel der Komplexität komme ich zu einer etwas einfacheren, aber nicht weniger interessanten Verbindung: $\text{Ca}_4\text{Ni}_3\text{C}_5$. Sie wurde ebenfalls in der Gruppe von Jeitschko synthetisiert, dem wir viele der bekannten Carbide verdanken. Aneinandergereihte Nickelquadrate, die sich jeweils ein Metallatom teilen und an den übrigen Ecken mit C_2 -Einheiten dekoriert sind, bilden darin ein eindimensionales $\text{Ni}_3\text{C}_5^{8-}$ -Band. Und genau in der Mitte jedes Quadrats sitzt ein Kohlenstoffatom und macht das Molekül teilweise organisch (Bild links).

Metallorganisches Polymer im Käfig

Beachtung verdient auch eine weitere Struktur von Jeitschko, die aus Yttrium, Cobalt und Kohlenstoff besteht: YCoC (Bild oben). Das Besondere daran sind unendlich lange $[\text{CoC}]^{3-}$ -Nadeln, die sich in zwei Richtungen hindurchziehen. Der Co–C-Abstand ist mit nur 1,85 Ångström rekordverdächtig kurz, viel kürzer jedenfalls als im natürlich vorkommenden Vitamin B_{12} .

Man kann die $[\text{CoC}]^{3-}$ -Ketten als organometallische Polymere auffassen, wobei wegen des kurzen Abstands eine Mehrfachbindung vorliegen muss. Das Polymer ist gleichsam im Festkörper eingeschlossen. Als theoretischer Chemiker, der seine Kollegen aus der Ex-

perimentalzunft gerne mal provoziert, rufe ich ihnen zu: »Holt das Polymer doch einfach da heraus, bringt es in Lösung, indem ihr ihm einen besseren Lewis-Säure-Partner als Y^{3+} anbietet.« Natürlich werden sie es nicht schaffen. Aber vielleicht bringt sie diese Struktur auf eine Idee, wie sich stabförmige metallorganische Polymere herstellen lassen; sie sind bestimmt machbar, auch außerhalb eines Festkörpers.

Meiner Meinung nach wird die Synthese von weiteren kohlenstoffreichen Carbiden außer C -, C_2 - und C_3 -Einheiten noch andere Konstellationen von C-Atomen zum Vorschein bringen. Ich glaube fest daran, dass in Festkörpern kleine Kohlenstoffklumpen mit bislang unbekannter Struktur entstehen können. Warum?

Nun, jede Umgebung – ob Gasphase, Lösung, Grenzfläche, Metalloberfläche oder das Innere eines Metalls – schafft ureigene Stabilitätsbedingungen für Aggregate eines Elements (hier Kohlenstoff). So haben die speziellen Reaktionsbedingungen eines Kohlelichtbogens in einer Heliumatmosphäre dem Buckminsterfulleren (C_{60}) makroskopische Stabilität verliehen. Bei den meisten Formen von Kohlenstoff garantieren die hohen Barrieren für den Bruch der starken C–C-Bindungen, dass sie überleben, nachdem sie einmal gebildet wurden – selbst in einer merkwür-

digen, spannungsreichen geometrischen Anordnung. Nach allem, was wir über die ungewöhnlichen Geometrien von festen Boriden wissen (Bor steht im Periodensystem links neben Kohlenstoff), ist es nur eine Frage der Zeit, bis sonderbare C–C-Bindungen auch in Carbiden entdeckt werden.

Wenn Sie mich fragen, liegt die Bedeutung dieser Substanzklasse nicht in ihrem wirtschaftlichen Wert, ja nicht einmal in der teils bizarren Schönheit ihrer Strukturen, dem Loblied auf die Komplexität, das sie lautlos singen. Nein, es ist ihre geistige Botschaft. Sie sind anorganisch und zugleich ganz klar organisch – wie sonst wären die C–C-Bindungen in vielen davon zu verstehen? Metallcarbide bilden eine Brücke zwischen den beiden Hauptzweigen der Chemie, einen Wink der Natur, um uns zu zeigen, dass unser Schubladendenken die mannigfaltigen Manifestationen der einen, ganzheitlichen Welt nur sehr unvollkommen zu erfassen vermag. ∞

DER AUTOR



Roald Hoffmann ist emeritierter Frank H.T. Rhodes Professor of Humane Letters an der Cornell University in Ithaca (New York) und Träger des Chemie-nobelpreises 1981. Er

dankt Hans-Jürgen Meyer für wertvolle Kommentare und Musiri M. Balakrishnarajan für seine Unterstützung beim Erstellen der Abbildungen.

QUELLEN

Hoffmann, R., Meyer, H.-J.: The Electronic Structure of two Novel Carbides, $\text{Ca}_3\text{Cl}_2\text{C}_3$ and Sc_3C_4 , Containing C_3 Units. In: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 607, S. 57–71, 1992

Jeitschko, W. et al.: Carbon Pairs as Structural Elements of Ternary Carbides of the f Elements with the late Transition Metals. In: Journal of the Less Common Metals 156, S. 397–412, 1989

Oyama, S. (Hg.): Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. Kluwer, New York 1996

© American Scientist

Dieser Artikel im Internet:
www.spektrum.de/artikel/1362274