

Die Bindungsverhältnisse in der Clusterverbindung $\text{CZr}_6\text{I}_{14}$

Lutz Dieter Künne

Institut für Physikalische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Am Steiger 3, Haus 3,
D-O-6900 Jena, Bundesrepublik Deutschland

The Bonds in the Cluster Compound $\text{CZr}_6\text{I}_{14}$

Summary. The electronic properties of the cluster compound $\text{CZr}_6\text{I}_{14}$ are discussed on the basis of EHT results. In the model cluster $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ the calculated Zr–Zr distance in the metal octahedron is enlarged by encapsulation of the interstitial C as well as by the surrounding ligands. The interstitial bond is realized by the two bond orbitals a_{1g} , t_{1u} , and, additional, by three t_{1u} orbitals of the 5p(I) band. The Zr–Zr bonds are weak. The cluster $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ is held together by strong C–Zr and Zr–I bonds.

Keywords. Zr cluster compounds; Chemical bond, interstitial.

Einführung

Mit der Synthese von $\text{CZr}_6\text{I}_{14}$ [1] im Jahre 1985 begann die Entwicklung der Chemie der Clusterverbindungen mit einem d-elektronenarmen Metallkern. Die Röntgenstrukturanalyse ergab für den Zr_6 -Kern des Clusters einen leicht verzerrten Oktaeder. Durch Austausch des Interstitialatoms (C, B, Al, Si, P, Ge, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), der Ligandenhülle (Cl, Br, I) und auch des Metallkerns (Zr, Sc, Y, Gd, Pr, Th) wurde in der Folgezeit eine ganze Reihe neuer Verbindungen dieser Klasse synthetisiert und untersucht [1–5].

Zur Stabilisierung d-elektronenarmer Clusterverbindungen ist stets ein Interstitialatom notwendig [1, 5]. Die Frage nach dem Charakter der interstitiellen Bindung ist deshalb bei diesen Verbindungen von besonderer Bedeutung. Untersuchungen dazu liegen bereits vor [1, 2, 6–8]. Sie führten zu dem Ergebnis, daß für die Bindung des Interstitialatoms einige wenige Bindungorbitale verantwortlich sind.

Unter Benutzung gemittelter experimenteller Atom-Atom-Abstände wurden bereits in [1] EHT-Rechnungen an dem Modellcluster $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ durchgeführt. Dabei wurde der Einbau des C-Atoms in den „leeren“ Cluster $\text{Zr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ untersucht. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, detaillierte Aussagen zu den Bindungsverhältnissen in der Clusterverbindung $\text{CZr}_6\text{I}_{14}$ zu erhalten. Auch wir benutzen zur Rechnung den Modellcluster $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$, wollen diesen aber in zwei Schritten aufbauen. Zunächst wird in einen Zr_6 -Oktaeder das Interstitialatom eingebaut. Hierzu liegen sowohl EHT-Rechnungen als auch SW-X α -Rechnungen vor [6]. Beide Methoden führen zu qualitativ gleichen Aussagen über die Bindung im System CZr_6 . In einem

zweiten Schritt soll die Ligandenhülle an den Cluster CZr_6 angebaut und ihr Einfluß auf die Interstitialbindung diskutiert werden. Für den gesamten Modellcluster $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ wurden nur EHT-Rechnungen durchgeführt. Die am ligandenfreien Cluster gewonnenen Erfahrungen geben uns aber die Berechtigung zu der Annahme, daß auch für den Gesamtcluster die qualitativen Aussagen von der benutzten quantenchemischen Methode unabhängig sind.

Methodisches

Unter Voraussetzung von O_h -Symmetrie wurden an den Clustern $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$, CZr_6 und Zr_6 EHT-Rechnungen durchgeführt. Abb. 1 zeigt den Gesamtcluster. Die Tatsache, daß die sechs terminalen Liganden und zwei Brückenliganden die Verbindung zu benachbarten Clustereinheiten herstellen, also nur zur Hälfte zu der betrachteten Einheit gezählt werden dürfen [1, 5], ist durch die Absättigung der Ligandenhülle mit 4 Elektronen berücksichtigt worden. Der Abstand benachbarter Atome im Zr-Oktaeder ist a ; l_1 ist der Abstand zwischen einem Zr-Atom und einem Brückenliganden I^b und l_2 der Abstand eines terminalen Liganden I^a vom Zr-Atom. Diese Abstände werden in jedem Cluster so bestimmt, daß die EHT-Gesamtenergie

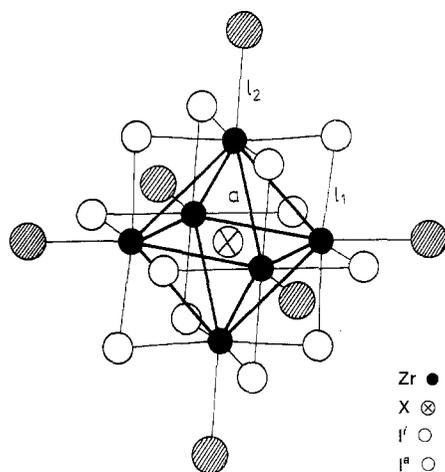


Abb. 1. Der Modellcluster $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$

Tabelle 1. Die verwendeten EHT-Parameter

Atom	Orbital	H_{ii} in eV	ξ	
Zr	4p	-37.09	3.365	[16]
	4d	-7.41	3.835 (0.6211)	[18]
			1.505 (0.5796)	
	5s	-6.40	1.289	[16]
	5p	-3.59	1.289	[17]
C	2s	-19.411 [13]	1.608	[15]
	2p	-10.635 [13]	1.568	[15]
I	5s	-20.751 [14]	2.681	[16]
	5p	-10.454 [14]	2.322	[16]

des Clusters minimal wird. Die Energie und die Ladungsverteilung für die freie Ligandenhülle I₁₈⁴⁻ wurden mit den optimierten Abständen des Gesamtclusters berechnet.

Beim Übergang von der bei früheren Untersuchungen im Fall von Zr₆ und CZr₆ benutzten niederen D_{4h}-Symmetrie [6, 10] zu O_h bleiben die qualitativen Aussagen erhalten. Das gilt insbesondere für die hier untersuchten Bindungsverhältnisse.

Die verwendeten EHT-Parameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die H_{ii}-Werte für Zirconium wurden nach Herman und Skillman [11] unter Verwendung der Transition-State-Theorie [12] berechnet. Die anderen Parameter sind Standardwerte. Die Berücksichtigung der inneren 4p(Zr)-Orbitale ist notwendig, um bei der Geometrieoptimierung vernünftige Bindungsabstände zu erhalten [19].

Ergebnisse

Geometrieoptimierung und elektronische Eigenschaften

Tabelle 2 zeigt das Ergebnis der Geometrieoptimierung. Der Zr–Zr-Abstand wird durch den Einbau des Interstitialatoms um 18% und durch den anschließenden Anbau der Ligandenhülle um weitere 12% vergrößert. Die berechneten Abstände des Gesamtclusters sind größer als die sich aus den experimentellen Abständen in der Clusterverbindung CZr₆I₁₄ [1] ergebenden Mittelwerte. Die Zr–I-Abstände sind nur 8% (*l*₁) bzw. 3% (*l*₂) größer. Dagegen beträgt die Abweichung für den

Tabelle 2. Die berechneten Gleichgewichtsabstände *a* (Zr–Zr-Abstand im Oktaeder), *l*₁ (Zr–Iⁱ-Abstand für Brückenliganden), *l*₂ (Zr–I^a-Abstand für terminale Liganden) und die entsprechenden sich aus den experimentellen Abständen der Clusterverbindung CZr₆I₁₄ ergebenden Mittelwerte (alle Werte in Å)

Cluster	<i>a</i>	<i>l</i> ₁	<i>l</i> ₂
Zr ₆	2.90	–	–
CZr ₆	3.42	–	–
CZr ₆ I ₁₈ ⁴⁻	3.84	3.09	3.37
CZr ₆ I ₁₄	3.31	2.86	3.26

Tabelle 3. Effektive Ladungen δ_q und totale Überlappungspopulationen *n*(*i*–*j*) in den Clustern Zr₆ und CZr₆I₁₈⁴⁻

Cluster	δ _q (Zr ₆)	δ _q (C)	δ _q (I ₁₈ ⁴⁻)	<i>n</i> (Zr–Zr)	<i>n</i> (C–Zr)	<i>n</i> (Zr–I ⁱ)	<i>n</i> (Zr–I ^a)
Zr ₆	–	–	–	0.36	–	–	–
CZr ₆	2.2	–2.2	–	0.22	0.22	–	–
CZr ₆ I ₁₈ ⁴⁻	10.0	–2.9	–7.1	0.03	0.18	0.27	0.18
CZr ₆ I ₁₈ ⁴⁻ nach [1]	–	–1.8	–	0.13	–	–	–

Zr–Zr-Abstand 16%. Die berechnete Bindungsenergie des Interstitialatoms im Gesamtcluster $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ ist größer als für denjenigen ohne die Ligandenhülle CZr_6 . Die Ligandenhülle trägt also zur Stabilisierung der Interstitialbindung bei.

Die Aufweitung des Zr-Oktaeders ist mit einer Schwächung der Zr–Zr-Bindung verbunden. Tabelle 3 enthält die effektiven Ladungen und die totalen Überlappungspopulationen in den Clustern Zr_6 , CZr_6 und $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$. Beim Einbau des C-Atoms kommt es zu einer Abnahme der Überlappungspopulation $n(\text{Zr}–\text{Zr})$ um 39%. Die Überlappungspopulation der neuen C–Zr-Bindungen $n(\text{C}–\text{Zr})$ ist gleich groß wie $n(\text{Zr}–\text{Zr})$. In Übereinstimmung mit [1] ist das Interstitialatom Elektronenakzeptor. Der unrealistisch große Elektronentransfer ist ein bekannter Defekt der EHT-Methode. Durch den Anbau der Ligandenhülle wird die Überlappungspopulation $n(\text{Zr}–\text{Zr})$ weiter deutlich geschwächt. Aber auch $n(\text{C}–\text{Zr})$ wird etwas kleiner. Die neuen Zr–I-Bindungen bauen sich also auf Kosten sowohl der Zr–Zr-Bindungen als auch der C–Zr-Bindungen auf. Der in [1] angegebene Wert für

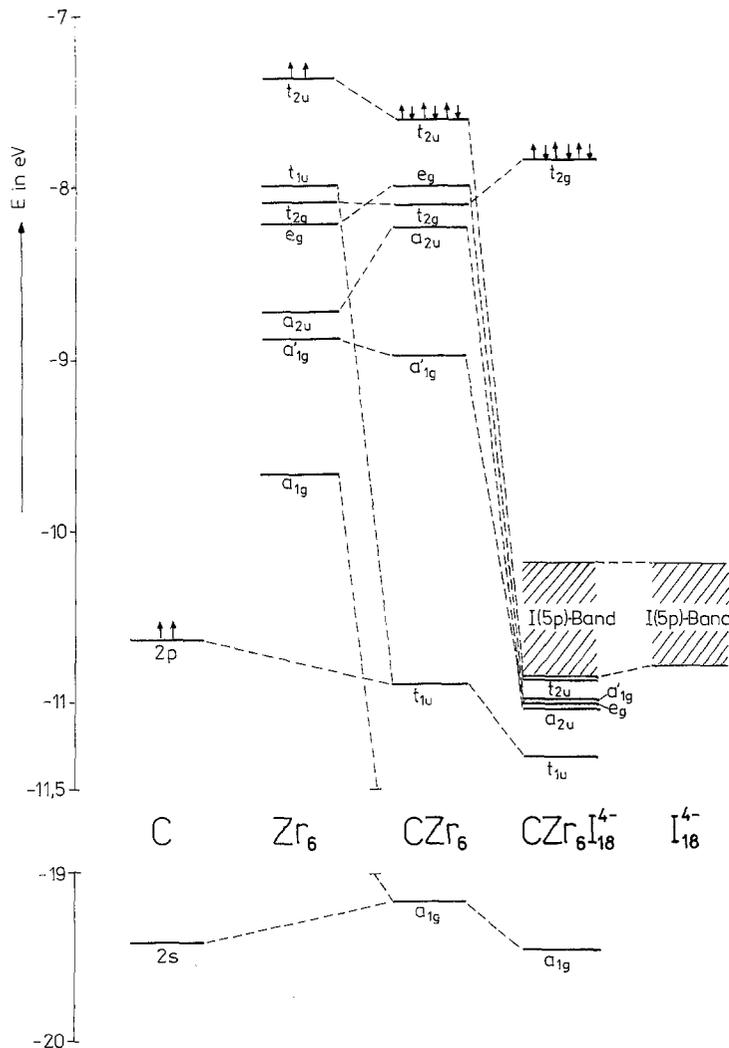


Abb. 2. Verschiebung der EHT-Energieniveaus beim Aufbau des Clusters CZr_6I

$n(\text{Zr}-\text{Zr})$ ist größer als der unsrige, weil dort bei der Berechnung als Abstand der kürzere experimentelle Mittelwert (s. Tab. 2) benutzt wurde.

Im Gesamtcluster $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ ist die Bindung zwischen den Zr-Atomen sehr gering. Er wird zusammengehalten durch die deutlich stärkeren C-Zr- und Zr-I-Bindungen. Die Ligandenhülle bewirkt eine starke Elektronenabgabe des Zr-Oktaeders sowohl an das Interstitialatom als auch an die Liganden.

Charakteristische Niveaushiftungen im MO-Spektrum

Abb. 2 zeigt die Verschiebung der besetzten Valenzzustände von Zr_6 bei Einbau des interstitiellen C-Atoms und bei anschließender Anlagerung der Ligandenhülle. Die tiefliegenden bei der Rechnung berücksichtigten 4 p(Zr)-Zustände und die 5 s(I)-Zustände sind nicht gezeichnet worden.

Beim Einbau des Interstitialatoms wird das MO a_{1g} durch Wechselwirkung mit dem AO 2s(C) stark abgesenkt. Dasselbe geschieht mit dem Zustand t_{1u} durch Wechselwirkung mit dem AO 2p(C). a_{1g} und t_{1u} sind die Bindungorbitale für die Interstitialbindung. Die anderen Niveaus werden dagegen nur wenig verschoben. Sie bleiben im Cluster CZr_6 reine Zr-Zustände und sind an der C-Zr-Bindung nicht beteiligt. Das HOMO t_{2u} nimmt die 4 zusätzlichen Elektronen auf und stabilisiert als bindendes MO ein wenig die Zr-Zr-Bindung.

Beim Anbau der Ligandenhülle erfahren die beim Übergang von Zr_6 zu CZr_6 an der Interstitialbindung nicht beteiligten Niveaus a_{1g} , a_{2u} , e_g und t_{2u} eine große Absenkung. Sie liegen im Gesamtcluster unterhalb der 5 p(I)-Zustände und sind jetzt offenbar an der Bindung beteiligt. Der weiterhin reine Zr-Zustand t_{2g} wird zum HOMO. Die C-Zr-Bindungorbitale a_{1g} und t_{1u} werden durch den Anbau der Liganden weiter abgesenkt. Das 5 p(I)-Band ist im Cluster etwas breiter als im Fall der freien Ligandenhülle I_{18}^{4-} . Die Diskussion der Überlappungspopulation wird zeigen, daß das 5 p(I)-Band den größten Anteil zur Bindung zwischen Clusterkern und Ligandenhülle liefert und auch deutlich an der Interstitialbindung beteiligt ist.

Die Interstitialbindung

Tabelle 4 zeigt die Beiträge der einzelnen MO's zu den verschiedenen Überlappungspopulationen und zum Ladungstransfer beim Aufbau des Gesamtclusters.

Im ligandenfreien Cluster CZr_6 wird die Interstitialbindung durch die Orbitale a_{1g} und t_{1u} geknüpft. Sowohl die Überlappungspopulation $n(\text{C}-\text{Zr})$ als auch die Ladung am Interstitialatom $q(\text{C})$ werden durch die Anteile dieser Bindungorbitale gut beschrieben. Die weiteren Zr-Valenzzustände a_{1g} , a_{2u} , t_{2g} , e_g und t_{2u} sind an der C-Zr-Bindung im Cluster CZr_6 nicht beteiligt und liefern auch keinen Beitrag zur Ladung $q(\text{C})$. Die Ladungsänderung im Zr-Oktaeder

$$\Delta^1 q(\text{Zr}_6) = 6 \{q_{\text{Zr}}(\text{CZr}_6) - q_{\text{Zr}}(\text{Zr}_6)\} \quad (1)$$

ist durch die Bindungorbitale a_{1g} und t_{1u} allein nicht gegeben. Hier ist der Beitrag des HOMO t_{2u} zu berücksichtigen.

Beim Übergang vom ligandenfreien Cluster zum Gesamtcluster $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ nimmt die Überlappungspopulation $n(\text{C}-\text{Zr})$ des Bindungorbitals t_{1u} deutlich ab. Dafür liefert es einen Beitrag zu $n(\text{Zr}-\text{I}^I)$ und $n(\text{Zr}-\text{I}^a)$. Es ist also an der Bindung der

Tabelle 4. Beitrag der einzelnen MO's zu den Überlappungspopulationen $n(i-j)$ in den Clustern Zr_6 , CZr_6 und CZr_6I_{18} sowie zu den Ladungsänderungen $\Delta^1q(Zr_6)$, $\Delta^2q(X)$ und $\Delta q(I_{18}^{4-})$

MO	Zr_6 $n(Zr-Zr)$	$FeZr_6$ $n(Zr-Zr)$	$CZr_6I_{18}^{4-}$ $n(Zr-Zr)$	$n(C-Zr)$	$n(Zr-I)$	$n(Zr-I^{\sigma})$	$\Delta^2q(Zr_6)$	$\Delta^2q(C)$	$\Delta q(I_{18}^{4-})$
a_{1g}	0.09	0.00	0.00	0.03	-0.00	-0.00	-0.12	0.08	0.04
t_{1u}	0.06	0.01	-0.00	0.18	0.03	0.02	-0.54	-2.74	3.28
a'_{1g}	0.04	0.07	0.00	-0.00	0.01	0.00	-1.77	0.00	1.77
a_{2u}	0.04	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	-1.74	0.00	1.74
t_{2g}	0.07	0.07	0.06	0.00	-0.01	-0.01	-0.15	0.00	0.15
e_g	0.05	0.04	-0.01	0.00	0.02	0.02	-3.66	0.00	3.66
t_{2u}	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01	-5.02	0.00	5.02
5 p(I)	-	-	-0.01	-	0.13	0.11	4.48	3.32	-7.80
5 s(I)	-	-	-0.01	-	0.07	0.04	0.82	0.02	-0.84
$Zr(4p)$	0.01	0.00	0.00	0.01	-0.03	0.00	-0.10	-0.06	0.16
Total	0.36	0.22	0.03	0.18	0.27	0.18	-7.79	0.62	7.17

Ligandenhülle beteiligt. Die Beiträge zur Ladungsänderung am Interstitialatom und im Zr-Oktaeder

$$\Delta^2 q(X) = q_X(\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}) - q_X(\text{CZr}_6), \quad (X = \text{C}, \text{Zr}_6) \quad (2)$$

sind für a_{1g} und t_{1u} betragsmäßig kleiner als die entsprechende Ladung $q(\text{C})$ im Cluster CZr₆ bzw. die Ladungsänderung $\Delta^1 q(\text{Zr}_6)$. Im MO t_{1u} kommt es aber zu einem großen Elektronentransfer zur Ligandenhülle.

Die anderen Zr-Valenzzustände a'_{1g} , a_{2u} , t_{2g} , e_g und t_{2u} tragen weder zu $n(\text{C}-\text{Zr})$ noch zu $\Delta^2 q(\text{C})$ bei. Sie sind deshalb auch im Gesamtcluster an der Interstitialbindung nicht beteiligt.

Etwa die Hälfte der Überlappungspopulation $n(\text{C}-\text{Zr})$ wird im Gesamtcluster durch die Wechselwirkung mit dem 5 p(I)-Band (hauptsächlich mit 3 t_{1u} -Zuständen dieses Bandes) geliefert. Dadurch wird die Abnahme derselben im Bindungorbital t_{1u} zu 80% kompensiert. Die Wechselwirkung des Interstitialatoms mit den 5 p(I)-Zuständen ist mit einem deutlichen Elektronentransfer von der Ligandenhülle zum Interstitialatom und in den Zr-Oktaeder verbunden.

Die Bindung der Ligandenhülle

Die in Tabelle 4 aufgeführten Beiträge der einzelnen MO's zu den Überlappungspopulationen $n(\text{Zr}-\text{I}^i)$ (zwischen einem Zr-Atom und einem Brückenliganden) und $n(\text{Zr}-\text{I}^a)$ (zwischen einem Zr-Atom und einem terminalen Liganden) zeigen, daß die Zr-I-Bindungen nur zu einem geringen Anteil durch die Valenzzustände geknüpft werden. Das im Gesamtcluster für die Zr-Zr-Bindung verantwortliche Orbital t_{2g} ist Zr-I-antibindend. Für die Zr-I-Bindungen ist hauptsächlich das 5 p(I)-Band verantwortlich. Es liefert 48% bzw. 61% der Überlappungspopulationen $n(\text{Zr}-\text{I}^i)$ und $n(\text{Zr}-\text{I}^a)$. Aber auch das 5 s(I)-Band hat einen beträchtlichen Anteil an diesen Bindungen (26% bzw. 22%).

Die in der letzten Spalte von Tabelle 4 angegebene Ladungsänderung der Ligandenhülle

$$\Delta q(\text{I}_{18}^{4-}) = q_{\text{I-Sphäre}}(\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}) - q(\text{I}_{18}^{4-}) \quad (3)$$

ist für alle Zr-Valenzzustände positiv. In diesen Zuständen kommt es zu einem Elektronentransfer vom Zr-Oktaeder zur Ligandenhülle. Bei den für die Interstitialbindung wichtigen Bindungsoptionalen a_{1g} und t_{1u} ist auch das Interstitialatom am Ladungstransfer beteiligt.

Durch die 5 p(I)-Zustände und auch 5 s(I)-Zustände kommt es zu einem entgegengesetzten Transfer von Elektronen aus der Ligandenhülle in den Zr-Oktaeder unter Beteiligung des Interstitialatoms.

Die Änderung der Bindung im Zr-Oktaeder

Die Überlappungspopulation $n(\text{Zr}-\text{Zr})$ ist im Cluster Zr₆ durch die Beiträge der Valenzorbitale a_{1g} , t_{1u} , a'_{1g} , a_{2u} , t_{2g} und e_g gegeben (s. Tab. 4). Im Cluster CZr₆ wird für a_{1g} , t_{1u} , a_{2u} und e_g der Wert für $n(\text{Zr}-\text{Zr})$ kleiner. Im MO a'_{1g} kommt es zu einer Vergrößerung. Das HOMO t_{2u} ist ein bindender Zustand und trägt durch seine größere Elektronenbesetzung in CZr₆ zur Zr-Zr-Bindung bei. Die C-Zr-Bindungszustände a_{1g} und t_{1u} donieren Elektronen zum C-Atom, während t_{2u} für den Rücktransfer eines Teiles der Elektronenladung in den Zr-Oktaeder sorgt.

Alle im Cluster CZr_6 noch bindenden MO-Beiträge zu $n(\text{Zr}-\text{Zr})$ werden im Gesamtcluster $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ kleiner (t_{2g}) bzw. verschwinden (t_{1u} , a'_{1g} , a_{2u} , t_{2u}) oder werden sogar antibindend (e_g). Auch die 5 p(I)- und 5 s(I)-Zustände liefern im Gesamtcluster antibindende Beiträge, so daß die totale Überlappungspopulation $n(\text{Zr}-\text{Zr})$ nur noch den Wert 0.03 besitzt.

Beim Anbau der Ligandenhülle geben alle Valenzzustände Elektronen an die Ligandenhülle und im Fall a_{1g} auch an das Interstitialatom ab. Im Zustand t_{1u} nimmt die Ligandenhülle Elektronen sowohl vom Zr_6 -Kern als auch vom Interstitialatom auf. Der große Elektronentransfer in den $\text{Zr}-\text{I}$ -Bindungszuständen a'_{1g} , a_{2u} , e_g und t_{2u} und auch im Zustand t_{2g} erfolgt dagegen nur zur Ligandenhülle.

Die vollständige Ladungsänderung im Zr -Oktaeder ist durch die beiden Anteile $\Delta^1q(\text{Zr}_6)$ (1) und $\Delta^2q(\text{Zr}_6)$ (2) gegeben. Der Zustand t_{2u} , welcher im ligandenfreien Cluster 4 Elektronen aufnimmt, gibt im Gesamtcluster 5 Elektronen an die Ligandenhülle ab. Alle Zr -Valenzzustände donierten also Elektronen aus dem Zr -Oktaeder in andere Clusterbereiche. In den 5 p(I)- und 5 s(I)-Zuständen kommt es zu einem Rücktransfer von Elektronen. Insgesamt bleibt der Zr -Oktaeder aber Elektronendonator.

Diskussion

Während die Aufweitung eines Metallatomclusters durch den Einbau eines Interstitialatoms bereits oft diskutiert wurde [6, 8, 20–22], ist der Einfluß der Liganden auf den $\text{Me}-\text{Me}$ -Bindungsabstand bisher nicht so intensiv untersucht worden. Unsere Rechnungen am Cluster $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ ergeben in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen für $\text{FeZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ [9] eine weitere Aufweitung des Zr -Oktaeders durch die Ligandenhülle. Die Aufweitung ist im Fall $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ geringer als für $\text{FeZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$, was mit den experimentellen Tatsachen übereinstimmt [1, 2]. Die berechneten $\text{Zr}-\text{Zr}$ -Abstände sind aber zu groß. Es wäre denkbar, daß die bei unserer Rechnung nicht berücksichtigten benachbarten Clustereinheiten diese große Aufweitung verhindern. Weiterführende Rechnungen könnten hier Klärung schaffen.

Die gefundene Akzeptorwirkung des interstitiellen C-Atoms ist in Übereinstimmung mit [1, 2] kleiner als diejenige eines interstitiellen Fe-Atoms [9]. Der von uns berechnete Ladungstransfer vom Zr -Oktaeder sowohl zum Interstitialatom als auch zur Ligandenhülle ist unrealistisch groß. Rechnungen mit iterativen H_{ii} -Werten im Fall von $\text{FeZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ führen zu einer realistischeren Ladungsverteilung [2]. Eine Verbesserung der berechneten Ladungsverteilung durch Änderung der Parameter ist also möglich, wurde aber von uns nicht angestrebt. Wir beschränken uns auf die qualitative Aussage, daß das C-Atom im Zentrum der Clusterverbindung ein Elektronenakzeptor ist.

Der von uns gefundene Bindungsmechanismus für das Interstitialatom ist etwas verschieden von dem in [1]. Dort werden nur die beiden MO's t_{2g} und a_{1g} als für die $\text{C}-\text{Zr}$ -Bindung wichtige Bindungorbitale diskutiert. Das ist richtig für den Cluster CZr_6 ohne Liganden [6]. Die $\text{C}-\text{Zr}$ -Bindung wird aber durch den Einfluß der Ligandenhülle modifiziert. Unsere Rechnungen für den Gesamtcluster $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$ zeigen einen großen Beitrag von drei weiteren t_{1u} -Zuständen des 5 p(I)-Bandes zur Interstitialbindung.

Die vorgestellten Ergebnisse liefern darüber hinaus auch Aussagen über die anderen Bindungen in $\text{CZr}_6\text{I}_{14}$. Die $\text{Zr}-\text{I}$ -Bindungen werden durch andere MO's

als die C–Zr-Bindungen realisiert. Eine Ausnahme bildet das ursprüngliche Zr-Valenzorbital t_{1u} . Es ist als C–Zr-Bindungsorbital zu einem geringeren Anteil auch an den Zr–I-Bindungen beteiligt. Die Zr–Zr-Bindungen werden im Gesamtcluster allein durch das Orbital t_{2g} geknüpft. Sie sind sehr schwach. Der Gesamtcluster wird also nicht durch die Zr–Zr-Bindungen, sondern durch starke C–Zr- und Zr–I-Bindungen zusammengehalten.

Literatur

- [1] Smith J. D., Corbett J. D. (1985) *J. Am. Chem. Soc.* **107**: 5704; (1986) *J. Am. Chem. Soc.* **108**: 1927
- [2] Hughbanks T., Rosenthal G., Corbett J. D. (1986) *J. Am. Chem. Soc.* **108**: 8289; (1988) *J. Am. Chem. Soc.* **110**: 1511
- [3] Ziebarth R. P., Corbett J. D. (1989) *J. Am. Chem. Soc.* **111**: 3272
- [4] Hughbanks T., Corbett J. D. (1989) *Inorg. Chem.* **28**: 631
- [5] Simon A. (1988) *Angew. Chemie* **100**: 163
- [6] Künne L., Fritsche H.-G. (1990) *J. Less-Common Met.* **160**: 295
- [7] Künne L. D., Fritsche H.-G., Almasri Z. (1990) *Monatsh. Chem.* **121**: 493
- [8] Künne L., Almasri Z. (1990) *J. Less-Common Met.* **161**: 321
- [9] Künne L., Almasri Z. (1990) *J. Less-Common Met.* **166**: 386
- [10] Künne L., Fritsche H.-G. (1988) *Monatsh. Chem.* **119**: 1365
- [11] Herman F., Skillman S. (1963) *Atomic Structure Calculations*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs
- [12] Slater J. C. (1974) *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4. McGraw-Hill, New York
- [13] Basch H., Viste A., Gray H. B. (1965) *Theor. Chim. Acta (Berlin)* **3**: 456
- [14] Moore B. Ch. (1948) *Atomic Energy Levels*. U.S. Government Printing Office, Washington
- [15] Clementi E., Raimondi D. L. (1963) *J. Chem. Phys.* **38**: 2686
- [16] Clementi E., Raimondi D. L., Reinhard W. P. (1967) *J. Chem. Phys.* **47**: 1300
- [17] Saillard J.-Y., Hoffmann R. (1984) *J. Am. Chem. Soc.* **106**: 2006
- [18] Hofmann P., Stauffert P., Schore N. E. (1982) *Chem. Ber.* **115**: 2153
- [19] Anders L. W., Hansen R. S., Bartell L. S. (1973) *J. Chem. Phys.* **59**: 5277
- [20] Skala L., Künne L., Fritsche H.-G., Müller H. (1982) *Phys. Stat. Sol. (b)* **114**: 439
- [21] Opitz Ch., Grünler B., Müller H. (1986) *J. Less-Common Met.* **128**: 73; (1988) *J. Less-Common Met.* **144**: 257
- [22] Müller H., Führ U., Opitz Ch., Fritsche H.-G. (1988) *J. Less-Common Met.* **137**: 195

Eingegangen 13. September 1990. Angenommen 14. Februar 1991