



Spektroskopische Beobachtung eines Gruppe-12-Oxyfluorids: eine Matrixisolations- und quantenchemische Untersuchung von Quecksilberoxyfluoriden**

Lester Andrews, Xuefeng Wang, Yu Gong, Tobias Schröder, Sebastian Riedel* und Marvin J. Franger

Sowohl in Lösung als auch im Festkörper zeigt Quecksilber eine vielfältige und interessante Chemie.^[1] Bei der Zugabe von OH⁻-Ionen zu Lösungen von Hg²⁺-Kationen fällt gelbes (amorphes) HgO aus, wohingegen die Reaktion von Hg mit Luftsauerstoff bei hohen Temperaturen nach langer Reaktionszeit rotes HgO ergibt, das beim Erhitzen auf 400°C in die Elemente zerfällt und damit eine Laborquelle für Sauerstoffgas ist.^[2] Die stabile Form des Quecksilberoxids enthält -O-Hg-O-Hg-Ketten mit linearen O-Hg-O-Einheiten.^[3] Bei allen vier HgX₂-Dihalogeniden handelt es sich um Feststoffe,^[1] wobei HgF₂ und HgCl₂ in Matrixisolationsexperimenten auch in molekularer Form beobachtet werden konnten.^[4-7]

In den letzten beiden Jahrhunderten wurde Quecksilber als eine gängige Laborflüssigkeit in Temperatur- und Druckmessgeräten (Thermometer, Manometer, McLeod-Sensoren usw.) verwendet. Wegen seiner Giftigkeit hat der Einsatz von Quecksilber am Arbeitsplatz jedoch heute stark abgenommen. Quecksilber wird immer stärker gemieden, und Quecksilberthermometer wurden größtenteils durch Alkoholthermometer ersetzt. Dagegen werden Quecksilberamalgame seit Mitte des 19. Jahrhunderts als Zahnfüllungen eingesetzt.^[8-10] Die einfache Herstellung der Füllungen durch Vermischen von flüssigem Quecksilber mit einer Legierung

wie Permite (mit 84 % Ag und Sn als den Hauptbestandteilen) ist beachtenswert.^[11]

Im Arbeitskreis von Andrews wird das Laserablationsverfahren zum Verdampfen von Atomen und deren Umsetzung mit anderen Verbindungen seit Ende der 1980er Jahre eingesetzt.^[12-15] So wurden beispielsweise Laserablationsexperimente mit rotem Phosphor durchgeführt. Wegen seiner größeren Härte eignete sich Bor besser für Laserablationsexperimente.^[13] Später wurden harte und hochschmelzende Metalle wie Ta, Re, Os, W, Th und U zur Erzeugung reaktiver Atome verwendet.^[14,15] Während des gepulsten Laserablationsvorgangs (der Laser wird auf einen Punkt mit < 0.1 mm Durchmesser fokussiert) werden Oberflächentemperaturen von > 3000 K erreicht,^[16] und die Metallatome verdampfen in angeregten elektronischen, oft metastabilen Zuständen, die den Weg zur Kaltfläche (4–7 K) überstehen. Dort werden sie in einem Überschuss eines Matrixwirtgases (z.B. Ar, N₂, Ne, H₂) gemeinsam mit reaktiven Gasen wie O₂, CO, H₂, CH₄, CH₃F oder CCl₄ kondensiert und zur Reaktion gebracht.^[14,15,17] Diese Arbeit ist eine Weiterentwicklung des Matrixisolationsverfahrens, wie es von Pimentel und Mitarbeitern Anfang der 1950er Jahre entwickelt wurde.^[18]

Hier soll nun beispielhaft OF₂ als effizienter Reaktionspartner für Quecksilberatome eingesetzt werden, um neue Quecksilberoxyfluoride zu synthetisieren. Quecksilberchemie ist ein weiterhin viel bearbeitetes Forschungsgebiet,^[19-23] und in Nachfolgearbeiten sollen laserablatierte Quecksilberatome mit anderen kleinen Molekülen umgesetzt werden.

Quecksilber ist das Metall mit dem niedrigsten Schmelzpunkt (Schmp. –39°C) und bei Raumtemperatur flüssig,^[1] weswegen Hg nicht in Form einer festen Scheibe für die Verdampfung durch einen fokussierten gepulsten Laserstrahl verwendet werden kann. In frühen Matrixisolationsuntersuchungen wurde Hg bei knapp über Raumtemperatur verdampft (Dampfdruck von Hg ca. 1 mTorr bei 20°C),^[24] wobei intensive elektronische Absorptionsspektren in einer Reihe von Matrixwirten gemessen wurden.^[25] Die Reaktionen von Hg mit H₂, H₂O oder F₂ wurden untersucht, indem die Hg-Atome mit einer Quecksilberdampflampe (eine gewöhnliche Straßenlaterne, 175 W, die ca. 6 € kostet) angeregt wurden.^[7,26-29]

Die Sublimation und Anregung von Hg-Atomen mit einem Laser erfordert eine feste Form des Quecksilbers. HgO- und HgCl₂-Presslinge wurden im Matrixlabor in Virginia erfolglos getestet. Als einer der Autoren bei einem Zahnarztbesuch eine Amalgamfüllung bekam, hatte er nun die Idee, diese gewöhnliche Zahnfüllung als Quecksilber-

[*] Prof. L. Andrews, Prof. X. Wang, Dr. Y. Gong
University of Virginia
Charlottesville, Virginia 22904-4319 (USA)

Prof. X. Wang
Department of Chemistry, Tongji University
Shanghai, 200092 (Volksrepublik China)
Dipl.-Chem. T. Schröder, Dr. S. Riedel
Albert-Ludwigs Universität Freiburg
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
E-Mail: sriedel@psichem.de

M. J. Franger
Gastwissenschaftler, Zahnarzt
2250 Old Ivy Road, Charlottesville, Virginia 22903 (USA)

[**] L.A. dankt sich für finanzielle Unterstützung durch den DOE Grant DE-SC0001034 und den NCSA computing Grant CHE07-0004N. S.R. dankt dem DFG-Projekt HA 5639/3-1 und dem FCI für finanzielle Förderung, dem BWGrid cluster für Rechenkapazität sowie Profs. I. Krossing und H. Hillebrecht für ihre großzügige Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Berechnete Reaktionsenergien, Strukturen der Anionen und Details der quantenchemischen Rechnungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204331> zu finden.

quelle für die Laserablation zu verwenden. Der Zahnarzt und Mitautor, M. Franger, stellte zwei Füllungen (mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Dicke von 3 mm) einer Hg-Permitte-Legierung^[11] her, die für die ersten Experimente verwendet wurden, über die hier berichtet wird (Zusammensetzung: 800 mg Permitte und 696 mg Hg: 46.5 Gew.-% Quecksilber). Die erste Zahnfüllung wurde bis zu einem Hg-Gehalt von 49.0% mit weiterem Quecksilber vermischt und in eine Form (ein 6.4 mm großes, in eine 3.2 mm dicke Edelstahlplatte gebohrtes Loch) gepresst, um die prinzipielle Durchführbarkeit des Verfahrens zu prüfen. Eine weitere Probe bestand aus 67% Hg und 33% Permitte, einer Zusammensetzung, wie sie Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts für Zahnfüllungen verwendet worden war.^[8]

Es wurden nun Laserablations-Matrixisolationsexperimente mit Quecksilberatomen aus den zuvor beschriebenen Quellen durchgeführt.^[13,14,17,30] Dies sind zum einen eine Amalgamscheibe mit derselben Zusammensetzung wie die Zahnfüllung des Erstautors, 46.5% Hg (Amal), und zum anderen das gesondert hergestellte Amalgam mit einem Quecksilbergehalt von 67%. Die laserablatierten Quecksilberatome wurden anschließend mit einer Mischung von 1% $^{16}\text{OF}_2$ in Argon umgesetzt. Die so erhaltenen Infrarotspektren sind in Abbildung 1 gezeigt und enthalten Banden,

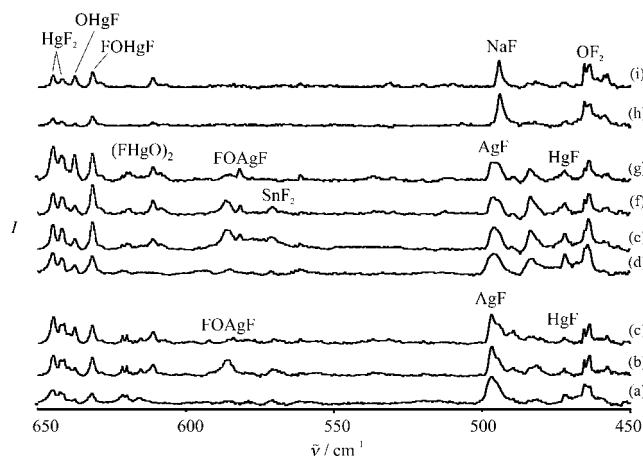


Abbildung 1. Infrarotspektren nach der 60-minütigen Abscheidung von Hg-Atomen (Laserablation von festen Amalgamen) zusammen mit OF_2 (1%) im Argonüberschuss. a) Hg 46.5%, Permitte; b) nach Tempern bei 20 K; c) nach UV-Bestrahlung; d) Hg 67%, Permitte; e) nach Tempern bei 20 K; f) nach Tempern bei 30 K; g) nach UV-Bestrahlung; h) Na, Hg 90%, nach Tempern bei 20 K; i) nach UV-Bestrahlung.

die unter anderem zuvor charakterisierten Molekülen wie dem OF -Radikal,^[16,118,120] SnO_2 ,^[63,65] CuF_2 ,^[107,109] AgF_2 ,^[4,5,31–34] SnF_2 und AgF zugeordnet werden.^[4,5,31–34] Eine neue schwache Bande bei 472.2 cm^{-1} kann durch einen Vergleich mit dessen Gasphasenspektrum molekularem HgF zugeordnet werden.^[35] Bei weiteren Experimenten, bei denen $\text{Hg}(\text{Na})$ (90% Hg, Aldrich) als Quecksilberquelle verwendet wurde, wurde zusätzlich die Bande von molekularem NaF (495 cm^{-1}) beobachtet (Abbildung 1). Produktbanden, die zu neuen Quecksilberverbindungen gehören, werden OHgF und FOHgF zugeordnet und sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die

Tabelle 1: Berechnete und experimentelle Wellenzahlen (cm^{-1}) und Intensitäten (km mol^{-1}) auf CCSD(T)- und B3LYP-Niveau.^[a]

CCSD(T) ¹⁶ O	¹⁸ O	B3LYP ¹⁶ O	¹⁸ O	OHgF		exp. Ne ¹⁶ O	¹⁸ O	exp. Ar ¹⁶ O	¹⁸ O
				exp. Ne ¹⁶ O	¹⁸ O				
648.3	636.1	631.9 (77)	619.1 (85)	648.0	635.9	637.6	625.2		
568.9	548.6	554.5 (12)	535.7 (4)						
182.8	178.0	181.6 (12)	176.9 (12)						
175.7	170.1	172.4 (14)	167.9 (14)						

¹⁶ O	¹⁸ O	¹⁶ O	¹⁸ O	FOHgF		¹⁶ O	¹⁸ O	¹⁶ O	¹⁸ O
				exp. Ne ¹⁶ O	¹⁸ O				
865.1	837.6	938.4 (24)	909.4 (24)						
641.2	632.9	619.7 (96)	611.2 (98)	640.5	632.5	631.6	623.4		
566.0	543.7	548.7 (4)	527.1 (0.1)						
247.9	245.3	253.0 (6)	250.0 (5)						
174.1	170.0	168.0 (11)	164.1 (10)						
120.8	121.0	118.8 (8)	118.7 (8)						

[a] Asymmetrische Stretschwung für HgF_2 : 655.5 (CCSD(T)), 636.0 (B3LYP), 657.5 (Neon), 645 (Argon).^[7]

Beobachtung der Banden von HgF_2 und HgF zeigt, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Es kann deswegen vermutet werden, dass auch neue HgO_xF_y -Verbindungen entstanden sind. Des Weiteren wurden analoge Experimente mit $^{18}\text{OF}_2$ durchgeführt, und bei mehreren neuen Produktbanden wurden Isotopenverschiebungen beobachtet.

Ein Vergleich der wichtigsten neuen Produktbanden aus den Experimenten mit $^{16}\text{OF}_2$ und $^{18}\text{OF}_2$ findet sich in Abbildung 2. Diese Spektren wurden nach der Reaktion von thermisch verdampftem Hg mit OF_2 in einem Argonüberschuss sowie nach UV-Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe aufgenommen. Die beiden neuen Banden bei 637.6 und 631.6 cm^{-1} (kurz unterhalb derjenigen von HgF_2) zeigen ^{18}O -Isotopenverschiebungen von 12.4 bzw. 8.2 cm^{-1} . Darüber hinaus wurden analoge Experimente in Neonmatrices durchgeführt; dabei kam es zu den erwarteten hypsochromen Verschiebungen der Produktbanden: Die Bande von OF^\cdot und diejenige von HgF_2 verschoben sich zu 1031.1 bzw. 652.6 cm^{-1} . Die beiden relevanten neuen Absorbtionen wurden bei Ver-

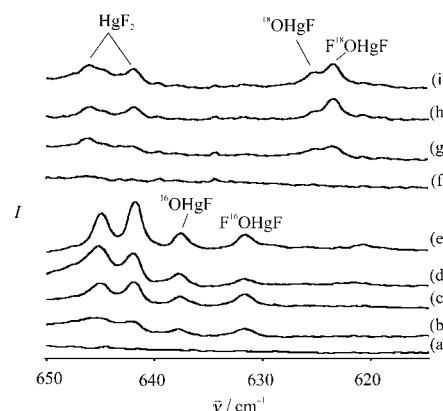


Abbildung 2. Infrarotspektren nach der 60-minütigen Abscheidung von Hg-Atomen (Dampfdruck bei 45 °C) zusammen mit OF_2 (1%) im Argonüberschuss. a) $^{16}\text{OF}_2$; b) nach UV-Bestrahlung (10 min); c) nach Tempern bei 20 K; d) nach UV-Bestrahlung (weitere 15 min); e) nach Tempern bei 30 K; f) $^{18}\text{OF}_2$; g)–i) siehe b)–d).

wendung von Neon bei 648.0 und 640.5 cm⁻¹ beobachtet; die Lagen der zugehörigen ¹⁸O-Isotopenbanden sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die neue Absorption bei 631.6 cm⁻¹ ist stärker und verändert sich beim Temperiern und Bestrahlung der Matrix weniger als die oben beschriebene Bande bei 637.6 cm⁻¹. Die stärkere Bande nimmt beim Temperiern auf 20 und 30 K zu, während die schwächere Bande bei 637.6 cm⁻¹ abnimmt. Im Unterschied dazu wird die Bande bei 637.6 cm⁻¹ durch UV-Bestrahlung ($\lambda > 200$ nm) verstärkt, während die Absorption bei 631.6 cm⁻¹ leicht schwächer wird. Die stärkste Bande des zu erwartenden Insertionsproduktes FOHgF, die Hg-F-Streckschwingung, wird kurz unterhalb derjenigen von OHgF vorhergesagt, jedoch führt eine unterschiedlich starke Kopplung der Moden zu einer kleineren Isotopenverschiebung von 8.3 cm⁻¹ [CCSD(T)] bzw. 8.5 cm⁻¹ (B3LYP) für FOHgF (Tabelle 1).

Durch Strukturompflanzung auf DFT- und Coupled-Cluster-Niveau wurden mehrere Energieminimumstrukturen verschiedener Quecksilberoxyfluoridmoleküle gefunden (Abbildung 3). Dabei fällt auf, dass HgOF eine lineare

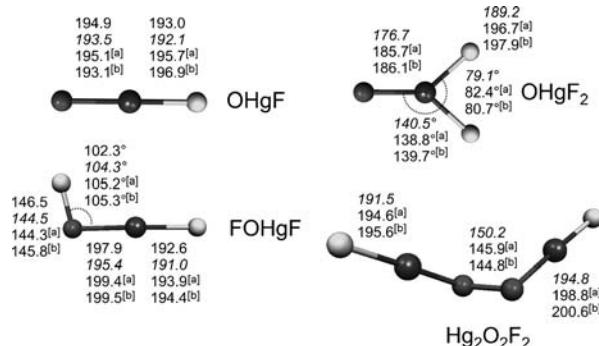


Abbildung 3. Optimierte Strukturen der molekularen Quecksilberoxyfluoride. Normale Schrift: CCSD(T), kursiv: SCS-MP2, [a] B3LYP, [b] BP86. Winkel in Hg₂O₂F₂: Hg-O-O: 102.5, 106.9^[a]/109.0^[b]; Hg-O-O-Hg: -160.1, -130.5^[a]/-111.2^[b].

Struktur mit einer O-Hg-Bindungslänge von 194.9 pm hat, während der Hg-F-Abstand zu 193.0 pm berechnet wurde (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau). Die für die Reaktion OHgF → Hg + OF berechnete Reaktionsenergie von 178 kJ mol⁻¹ auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau zeigt einen endothermen Zerfallsweg an, der die Stabilität der Verbindung im Einklang mit der experimentellen Tieftemperatursynthese in Edelgasmatrizen heraushebt.

Die Schwingungsfrequenzen dieses einfachen OHgF-Oxyfluorids wurden auf DFT- und CCSD(T)-Niveau berechnet, wobei vorhergesagt wurde, dass die intensivste Absorption kurz unterhalb derjenigen von HgF₂ liegen und eine ¹⁶O/¹⁸O-Verschiebung von 12.2 bzw. 12.8 cm⁻¹ zeigen sollte (Tabelle 1). Diese Werte stimmen sehr gut mit der Bande bei 637.6 cm⁻¹ und ihrem ¹⁸O-Analogon bei 625.2 cm⁻¹ überein. Es handelt sich hierbei um die antisymmetrische O-Hg-F-Streckschwingung, und die Isotopenverschiebung von ¹⁸O-Hg-F ist entsprechend kleiner, als sie in einem hypothetischen linearen HgO₂-Biradikal wäre. Die starke Hg-F-Streck-

schwingung des FOHgF-Insertionsproduktes hat eine auf CCSD(T)-Niveau vorhergesagte, um 7.1 cm⁻¹ niedrigere Absorption. Außerdem koppelt sie weniger stark mit der Hg-O-Streckschwingung, wodurch sich eine ¹⁸O-Isotopenverschiebung von nur 8.3 cm⁻¹ ergibt, was wiederum hervorragend mit den experimentellen Werten übereinstimmt.

Auf den ersten Blick scheint es plausibel, das Hg-Atom in OHgF als ein offenschaliges Hg^{III}-Metallatom zu beschreiben, das eine Hg=O-Bindung und eine Hg-F-Bindung bildet. Die formale Oxidationsstufe III des Quecksilberatoms ist jedoch selbst in HgF₃ vermutlich instabil, wie in vorangegangenen quantenchemischen Arbeiten gezeigt wurde.^[19,36] Eine genauere Analyse der elektronischen Struktur des OHgF-Moleküls bestätigt in der Tat die Annahme, dass Quecksilber nicht weiter als bis zur Oxidationsstufe II oxidiert wurde. Zum einen ist die Hg-O-Bindung länger als die Hg-F-Bindung, und ihre Beschreibung als eine Hg=O-Bindung ist schon deswegen zweifelhaft. Zum anderen haben wir außer den Bindungslängen auch die Verteilung der Spindichte im OHgF-Molekül berechnet (Abbildung 4). Die Isoflächen-

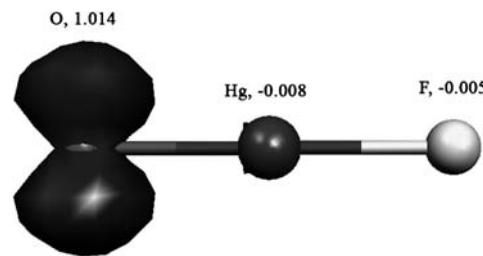


Abbildung 4. Mulliken-Spindichte auf B3LYP-Niveau; Isoflächendarstellung bei ± 0.001 .

darstellung der Spindichte zeigt klar, dass diese hauptsächlich am Sauerstoff- und nicht am Quecksilberatom lokalisiert ist; dieses Verhalten würde jedoch für ein über die Oxidationsstufe II hinaus oxidiertes Quecksilberatom erwartet werden. Wir weisen dem Quecksilberatom daher die formale Oxidationsstufe II zu, und das neue Oxyfluorid kann als ein ·OHgF-Radikal beschrieben werden. Die Dimerisierung zweier ·OHgF-Radikale wurde ebenfalls berechnet (Tabelle 1), und die schwächere Bande bei 611.2 cm⁻¹ gehört wahrscheinlich zu diesem Dimer.

Die Dimerisierung von OHgF wurde auf B3LYP/def2-TZVPP-Niveau zu -168 kJ mol⁻¹ exotherm berechnet, und die Peroxidstruktur in Abbildung 1 ist das stabilste Konstitutionsisomer des Dimers. Die zweifach sauerstoffverbrückte Struktur, die formal Hg^{III} enthält, liegt auf B3LYP/def2-TZVPP-Niveau energetisch 352 kJ mol⁻¹ höher. Die gebildete Peroxidbindung ist auf B3LYP-Niveau 145.9 pm lang (SCS-MP2: 150.2 pm), ein Wert, der gut mit der experimentellen O-O-Bindungslänge von H₂O₂ von 147.5 pm^[37] und der Peroxidbindungslänge in [(η²-O₂)IrO₂] (145.1 pm)^[38] übereinstimmt. Außer dem OHgF-Monomer und -Dimer wurde auch das FOHgF-Molekül betrachtet, das nach der Insertion eines Quecksilberatoms in eine O-F-Bindung des OF₂-Moleküls gebildet wird (Abbildung 1). Wegen des F-O-Hg-Bindungswinkels von 102.3° (auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-

Niveau) hat diese Verbindung nur C_s -Symmetrie (Abbildung 1).

Auch dieses Molekül ist unseren Rechnungen zufolge thermochemisch stabil; die Reaktionsenergie der Zersetzungsreaktion $\text{FOHgF} \rightarrow \text{Hg} + \text{OF}_2$ beträgt 211 kJ mol^{-1} auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau. Somit ist FHgOF noch stabiler als das offenschalige $\cdot\text{OHgF}$ (siehe Tabelle SI1 der Hintergrundinformationen). Die Verbindung enthält Quecksilber in der formalen Oxidationsstufe II, wohingegen das Isomer OHgF_2 (Abbildung 3) ein Beispiel für die formale Oxidationsstufe IV wäre, wie sie von $\text{Hg}^{\text{IV}}\text{F}_4$ bekannt ist.^[7] Allerdings liegt die berechnete Energie des Singulettzustandes von $\text{OHg}^{\text{IV}}\text{F}_2$ 231 kJ mol^{-1} über derjenigen des $\text{FOHg}^{\text{II}}\text{F}$ -Isomers. Des Weiteren wurde für $\text{OHg}^{\text{IV}}\text{F}_2$ auf SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau, das für $\text{Hg}^{\text{IV}}\text{F}_4$ zuverlässige Ergebnisse lieferte,^[39] ein exothermer Zerfall von -109 kJ mol^{-1} in Hg und OF_2 berechnet. Es ist deswegen sehr unwahrscheinlich, dass diese Verbindung bei Tieftemperaturbedingungen in Edelgasmatrices gebildet werden kann. Coupled-Cluster-Rechnungen zu OHgF_2 zeigen einen sehr hohen T_1 -diagnostischen Wert von 0.068, der auf einen Multireferenzcharakter der Wellenfunktion schließen lässt.

Man beachte, dass während des Laserablationsvorgangs sowohl Elektronen als auch harte UV-Strahlung freigesetzt werden.^[40] Dies kann zur Bildung von Anionen führen, die anschließend in der Edelgasmatrix eingefangen und stabilisiert werden; ein Beispiel hierfür ist das kürzlich charakterisierte Trifluoridmonoanion, $[\text{F}_3]^-$.^[41] Aufbauend auf diesen Erkenntnissen haben wir das $[\text{OHgF}]^-$ -Anion mit quanten-chemischen Rechnungen näher untersucht; seine Struktur ist in Abbildung SI1 der Hintergrundinformationen gezeigt. Es handelt sich dabei um ein geschlossenschaliges Molekül mit einer linearen Struktur; auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau ist die Hg-O -Bindung mit 190.1 pm kürzer als die Hg-F -Bindung, deren Länge 203.1 pm beträgt. Die auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau berechnete Reaktionsenergie für den Zerfall des Anions zu Hg und $[\text{OF}]^-$ beträgt $+249 \text{ kJ mol}^{-1}$ (siehe Tabelle SI1 der Hintergrundinformationen). Trotz ihrer Stabilität konnte die Verbindung nicht in der Matrix beobachtet werden, wahrscheinlich wegen der geringen Ausbeute an $\cdot\text{OHgF}$. Des Weiteren wurden die Strukturen (Abbildung SI1 der Hintergrundinformationen) und thermochemischen Stabilitäten (Tabelle SI1 der Hintergrundinformationen) der binären Komplexanionen $[\text{HgF}_5]^-$ und $[\text{HgF}_6]^{2-}$ berechnet.

Angeregte Quecksilberatome mit OF_2 reagieren unter Bildung des ersten Gruppe-12-Oxyfluorids – OHgF mit Hg in der Oxidationsstufe II – und des Insertionsproduktes FOHgF . Hierbei sind Amalgame eine leicht handhabbare Quelle für laserablatierte Hg -Atome. Damit wird eine Alternative zu aus thermisch verdampften Quecksilberatomen hergestellten und anschließend UV-bestrahlten Proben vorgestellt, die eine dazu komplementäre Photochemie ermöglicht. Die Stabilisierung von Gruppe-12-Metallen in der formalen Oxidationsstufe III bleibt ein anspruchsvolles Ziel für die anorganische Chemie.

Methoden

Quantenchemische Rechnungen wurden auf DFT-Niveau (unter Verwendung verschiedener Funktionale) sowie auf den Ab-initio-Niveaus SCS-MP2 und CCSD(T) durchgeführt. Für die DFT- und SCS-MP2-Rechnungen wurde das Turbomole V6.3-Programmpaket^[42] mit den darin implementierten Methoden für analytische Gradienten verwendet. Es wurden das gradientenkorrektierte Funktional BP86^[43,44] und das Hybridfunktional B3LYP^[45–47] in der in Turbomole implementierten Fassung verwendet. Die Wahl des B3LYP-Funktionalen wurde wegen dessen herausragender Beschreibung der Redoxthermochemie von Systemen mit Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen getroffen.^[48] GGA-Funktionale (BP86) und auch Möller-Plesset-Störungsrechnungen (MP2) überschätzen tendenziell die Stabilität hoher Oxidationsstufen.^[39] Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die von Grimme entwickelte SCS-MP2-Methode sehr verlässliche thermochemische Werte für Hg^{IV} -Verbindungen ergibt.^[39] Coupled-Cluster-Rechnungen [CCSD(T)-Niveau] wurden mit dem MOLPRO-2006-Programmpaket durchgeführt.^[49] Alle Verbindungen wurden auf dem angegebenen Rechnenniveau vollständig optimiert.

Eingegangen am 4. Juni 2012

Online veröffentlicht am 18. Juli 2012

Stichwörter: Fluor · Hohe Oxidationsstufen · Matrixisolierung · Oxyfluoride · Quecksilber

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bockman, *Advanced Inorganic Chemistry*, Vol. 6, Wiley, New York, **1999**.
- [2] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**.
- [3] S. Biering, A. Hermann, J. Furthmüller, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12427.
- [4] A. Loewenschuss, A. Ron, O. Schnepf, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 2502.
- [5] A. Givan, A. Loewenschuss, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1851.
- [6] D. E. Tevault, D. P. Strommen, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2997.
- [7] X. Wang, L. Andrews, S. Riedel, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8371.
- [8] E. W. Skinner, *The Science of Dental Materials*, 6. Aufl., Saunders, Philadelphia, **1967**.
- [9] J. L. Ferracane, *Materials in Dentistry: Principles and Applications*, Lippincott, Williams & Wilkins, Philadelphia, **2001**.
- [10] J. A. Soncini, N. N. Maserejian, *J. Am. Dent. Assoc. JADA J. Am. Dent. Assoc.* **2007**, *138*, 763.
- [11] Dent. Assoc. Materials Data Sheet: Zusammensetzung von zahnärztlicher Permite-Legierung: 56% Ag, 28% Sn, 15% Cu, 0.5% In und 0.2% Zn (Gew.-%).
- [12] L. Andrews, R. Withnall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5605.
- [13] T. R. Burkholder, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8697.
- [14] L. Andrews, H.-G. Cho, *Organometallics* **2006**, *25*, 4040.
- [15] R. D. Hunt, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3690.
- [16] D. B. Geohegan in *Laser Ablation: Mechanisms and Applications-II*, AIP Conference Proceedings 288 (Hrsg.: J. C. Miller), American Institute of Physics, Knoxville, **1993**.
- [17] L. Andrews, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 123.
- [18] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- [19] S. Riedel, M. Kaupp, P. Pykkö, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3379.
- [20] P. Zaleski-Ejgierd, P. Pykkö, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12380.
- [21] J. Kim, H. Ihee, Y. S. Lee, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 144309.
- [22] P. Zaleski-Ejgierd, P. Pykkö, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16510.

- [23] S. Knecht, S. Fux, R. van Meer, L. Visscher, M. Reiher, T. Saué, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 631.
- [24] M. L. Huber, A. Laesecke, D. G. Friend, NISTR 6643, Boulder, **2006**.
- [25] L. Brewer, B. Meyer, G. D. Brabson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3973.
- [26] N. Legay-Sommaire, F. Legay, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16945.
- [27] X. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7146.
- [28] X. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 108.
- [29] V. A. Macrae, T. M. Greene, A. J. Downs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4586.
- [30] M. Zhou, L. Andrews, C. W. Bauschlicher Jr., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1931.
- [31] L. Andrews, J. I. Raymond, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 3078.
- [32] J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Mol. Spectrosc.* **1973**, *45*, 420.
- [33] A. Bos, J. S. Ogden, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1513.
- [34] Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [35] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, 4: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- [36] P. Hrobárik, M. Kaupp, S. Riedel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8631.
- [37] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [38] Y. Gong, M. Zhou, M. Kaupp, S. Riedel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7879.
- [39] S. Riedel, M. Kaupp, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 606.
- [40] R. Flesch, M. C. Schurmann, M. Hunnekuhl, H. Meiss, J. Plenge, E. Ruhl, *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 1319.
- [41] S. Riedel, T. Köchner, X. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7156.
- [42] TURBOMOLE V 6.2.
- [43] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [44] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [45] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [46] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [47] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [48] S. Riedel, M. Straka, M. Kaupp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1122.
- [49] MOLPRO 2006.1 a package of ab initio programs.