

Tabelle 1. Ionisierungsenergien [eV] der Elemente der Gruppe 12.

	I	II	III	IV
Zn exp. [a]	9.391	17.96	39.7	59.4
ber. [b]	9.2	17.7	39.3	59.2
Cd exp. [a]	8.991	16.904	37.47	
ber. [b]	8.8	16.6	37.2	53.4
Hg exp. [a]	10.43	18.751	34.2	
ber. [b]	10.2	18.3	34.7	48.0

[a] Vgl. Lit. [15]. [b] Diese Arbeit: Averaged-coupled-pair-functional-Ergebnisse (ACPF, vgl. Lit. [12b]) mit quasirelativistischen 20-Valenzelektronen-Pseudopotentialen [8e, 16] und 6s5p3d2f-Valenzbasissätzen. Spin-Bahn-Kopplung wurde nicht berücksichtigt.

gen legen nahe, daß dieses ungewöhnliche Molekül auch existenzfähig sein könnte. Zum Vergleich wurde KrF_2 , eine der wenigen bekannten und wohluntersuchten^[7] endothermen Fluorverbindungen, ebenfalls berechnet.

Abbildung 1 zeigt die auf HF-^[8a], MP2-^[8a, b] und QCISD-Niveau^[9, 10] optimierte Struktur von HgF_4 (in D_{4h} -Symmetrie). Eine Analyse der harmonischen Schwingungen auf HF-Niveau^[8a] (siehe unten) bestätigt, daß die quadratisch-planare Struktur einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht, wie für einen Low-spin-5d⁸-Komplex mit vierfach koordiniertem Zentralatom erwartet^[11] und bereits früher für das isoelektronische AuF_4^- gefunden^[6c].

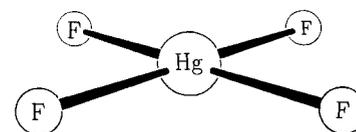


Abb. 1. Struktur von HgF_4 . Berechnete Hg-F-Abstände [Å] (D_{4h} -Symmetrie): 1.886 (HF, vgl. Lit. [8a,b]); 1.962 (MP2, vgl. Lit. [8a,b]); 1.923 (MP2, mit einer zusätzlichen f-Funktion am Metall); 1.904 (ANO-MP2, vgl. Lit. [8a,b,9,10]); 1.884 (ANO-QCISD, vgl. Lit. [9,10]).

Die Ergebnisse aufwendiger ANO-QCISD- und ANO-QCISD(T)-Berechnungen^[9, 10] der Energien mehrerer wichtiger Reaktionen von HgF_4 oder KrF_2 ^[11] sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Experimentelle Daten für KrF_2 wurden ebenfalls mit aufgenommen. Der wahrscheinlichste Zerfallsweg für HgF_4 in der Gasphase, zumindest bei niedrigen Konzentrationen, ist die reduktive Eliminierung von F_2 [Tabelle 2, Gl. (a)]. Diese Reaktion wird zwar auf QCISD-Niveau noch als exotherm (mit $\Delta E = -12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$), jedoch bei Berücksichtigung der Beiträge von verbundenen Dreifachanregungen zur Wellenfunktion (QCISD(T)) und von Nullpunktschwingungsenergie-Korrekturen (ZPE) sogar als etwas endotherm (mit $\Delta H_0 = +11.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) berechnet. Im Gegensatz dazu ist die F_2 -Abspaltung von KrF_2 [Tabelle 2,

Tabelle 2. Reaktionsenergien [kJ mol^{-1}] für HgF_4 oder KrF_2 [a].

Reaktion	ZPE [b]	QCISD [c]	QCISD(T) [c]	exp.
(a) $\text{HgF}_4 \rightarrow \text{HgF}_2 + \text{F}_2$	-7.1	-12.5	+18.7	
(b) $\text{KrF}_2 \rightarrow \text{Kr} + \text{F}_2$	-3.8	-93.3	-75.5	-60.2 [d]
(c) $\text{HgF}_2 + \text{KrF}_2 \rightarrow \text{HgF}_4 + \text{Kr}$	+3.3	-80.8	-94.2	
(d) $\text{F}_2 \rightarrow 2 \text{F}$	-7.1	+114.5	+142.9	+159.7 (+154.2) [e,f]
(e) $\text{KrF}_2 \rightarrow \text{Kr} + 2 \text{F}$	-10.9	+21.3	+67.4	+99.5 [d]
(f) $\text{HgF}_4 \rightarrow \text{Hg} + 4 \text{F}$	-23.4	+562.2	+642.7	
(g) $\text{HgF}_2 \rightarrow \text{Hg} + 2 \text{F}$	-9.2	+460.2	+481.2	
(h) $\text{HgF}_4 \rightarrow \text{HgF}_2 + 2 \text{F}$	-14.2	+102.9	+161.6	

[a] Berechnungen an den QCISD-optimierten Strukturen. [b] Unskalierte HF-Nullpunktschwingungskorrekturen. [c] QCI-Ergebnisse [9,10] ohne Schwingungsbeiträge. [d] Vgl. Lit. [7c]. [e] Vgl. Lit. [17]. [f] $D_e(D_0)$ -Werte.

Molekulares Quecksilber(IV)-fluorid, HgF_4 : eine ab-initio-Untersuchung**

Von Martin Kaupp* und Hans Georg von Schnering

Die Elemente der Gruppe 12 werden üblicherweise als Hauptgruppen- und nicht als Übergangsmetalle betrachtet, da sich die Elektronen der vollständig gefüllten $(n-1)$ -d-Schale nicht an der chemischen Bindung beteiligen^[1, 2]. Die bekannte Chemie dieser Elemente ist daher auf Oxidationsstufen $Q \leq \text{II}$ beschränkt^[2]. Generell steigt der maximal erreichbare Oxidationszustand innerhalb einer Übergangsmetallreihe von links nach rechts zunächst an (bis Mn^{VII} , Ru^{VIII} und Os^{VIII}), fällt jedoch in der zweiten Hälfte der Reihe wieder ab. Zwar förderte die Entdeckung von Cu^{IV} in Cs_2CuF_6 ^[3a] und von Au^{V} in CsAuF_6 ^[3b] das Interesse an höheren Oxidationsstufen als II für die Elemente der Gruppe 12, doch wurde bislang nur über eine kurzlebige, elektrochemisch generierte Hg^{III} -Verbindung in Lösung^[4] berichtet.

Die ersten vier Ionisierungsenergien von Zn, Cd und Hg (Tabelle 1) zeigen deutlich, daß Quecksilber der aussichtsreichste Kandidat zur Erreichung höherer Oxidationsstufen als II ist, was mit der Beteiligung von d-Orbitalen an der Bindung einhergeht. Zumindest teilweise ist dies auf relativistische Effekte zurückzuführen, welche das 6s-Orbital stabilisieren und kontrahieren, aber die 5d-Orbitale destabilisieren und expandieren (Spin-Bahn-Kopplung spaltet zusätzlich die d-Niveaus auf)^[5]. Daher wird für Hg die Ionisierung aus d-Orbitalen leichter und außerdem die sd-Hybridisierung energetisch günstiger als für Zn. Aus ähnlichen Gründen treten die Oxidationsstufen III oder V in der Chemie des Goldes wesentlich häufiger auf als bei Kupfer oder Silber^[6].

Wir haben Struktur, Stabilität und Schwingungsfrequenzen von molekularem, gasförmigem HgF_4 auf hohem ab-initio-Niveau berechnet. Die Ergebnisse unserer Untersuchun-

[*] Dr. M. Kaupp, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80
Telefax: Int. + 711/689-1562

[**] Wir danken Prof. Dr. H. Stoll und Dr. H. Borrmann für hilfreiche Diskussionen.

Gl. (b)] deutlich exotherm (mit $\Delta H = -75.5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Daher ist auch die Gasphasenoxidation von monomerem HgF_2 durch KrF_2 [Gl. (c)] bemerkenswert exotherm (mit $\Delta H_{\text{O}} = -94.2 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Auf ANO-QCISD(T)-Niveau stimmen die Atomisierungsenergien für F_2 und KrF_2 , deren genaue Bestimmung rechenstechnisch sehr anspruchsvoll ist^[7d, 12], bereits innerhalb von ca. 17 bzw. 40 kJ mol^{-1} mit den experimentellen Werten überein [Tabelle 2, Gl. (d), (e)], d. h. die durchschnittlichen Bindungsenergien werden nur um ca. 17 bzw. 20 kJ mol^{-1} unterschätzt. Die Genauigkeit der berechneten Atomisierungsenergien für HgF_4 und HgF_2 [Gl. (f), (g)] ist etwas schwieriger abzuschätzen, da z. B. die Spin-Bahn-Kopplung in den QCI-Rechnungen nicht berücksichtigt wurde. Leider gibt es keine genauen experimentellen Daten für gasförmiges HgF_2 . Jedoch sind die verbleibenden Korrelationsenergie-Fehler für HgF_4 sicher größer als für HgF_2 , wie bereits am größeren Beitrag der Dreifachanregungen zur durchschnittlichen Bindungsenergie (Tabelle 2) zu sehen ist. Daher unterschätzen wir vermutlich die Stabilität von HgF_4 bezüglich HgF_2 ! Als Folge von Fehlerkompensation sind die Energien für die F_2 -Eliminierungsreaktionen sicherlich mit kleineren Fehlern behaftet als die Atomisierungsenergien. So beträgt z. B. die Abweichung der QCISD(T)-Energie für die F_2 -Abspaltung aus KrF_2 [Gl. (b)] vom Experiment nur ca. 19 kJ mol^{-1} . Vermutlich ist der Fehler in der berechneten Energie für die Oxidation von HgF_2 durch KrF_2 [Gl. (c)] ebenfalls kleiner als ca. 20–30 kJ mol^{-1} . Die Leistungsfähigkeit verschiedener theoretischer Ansätze sowie den Einfluß relativistischer Effekte auf die Reaktionsenergien werden wir an anderer Stelle genauer diskutieren^[13].

Die in Tabelle 2 [Gl. (e)–(g)] angegebenen Atomisierungsenergien zeigen, daß die durchschnittliche Hg-F-Bindungsenergie in HgF_4 (ca. 160 kJ mol^{-1}) zwar deutlich kleiner ist als die in HgF_2 (ca. 240 kJ mol^{-1}), aber erheblich größer als die durchschnittliche Kr-F-Bindungsenergie in KrF_2 (50 kJ mol^{-1} [7c]). Die beiden zusätzlichen Hg-F-Bindungen in HgF_4 führen zusammen zu einem Energiegewinn von ca. 160 kJ mol^{-1} , verglichen mit $\text{HgF}_2 + 2 \text{F}$ [Gl. (h)]. Die Bildung von HgF_4 aus HgF_2 und atomarem Fluor in der Gasphase wäre also ebenfalls deutlich exotherm. Im Festkörper wird HgF_2 durch seine Gitterenergie begünstigt: Erste Ergebnisse von Rechnungen zeigen, daß HgF_4 durch Aggregation oder anionische Komplexierung nicht signifikant stabilisiert wird^[13]. HgF_4 sollte daher recht flüchtig sein.

Die Ergebnisse der Analyse der harmonischen Schwingungen (auf HF-Niveau^[8a]) für HgF_4 sind in Tabelle 3 aufgeführt. Aufgrund der hohen Symmetrie werden in den IR-

und experimentellen Schwingungsfrequenzen für HgF_2 ^[14] und AuF_4^- ^[6c], erwarten wir eine ähnliche Genauigkeit (ca. 10–20 cm^{-1}) für HgF_4 .

Aufgrund der Ergebnisse unserer Rechnungen sollte also Quecksilber(IV)-fluorid herzustellen und zu charakterisieren (z. B. durch Matrixisolationsspektroskopie) sein. Selbst wenn der Zerfall in $\text{HgF}_2 + \text{F}_2$ [Gl. (a)] etwas exotherm wäre, würden wir aufgrund der erheblichen Reorganisation des Kerngerüsts (zwei Hg-F-Bindungen werden gebrochen und eine F-F-Bindung gebildet) und der kleinen Reaktionsenergie eine signifikante Aktivierungsbarriere für diese Reaktion erwarten. Unsere bisherigen Bemühungen, eine genaue Schätzung der Aktivierungsenergie zu erhalten, waren jedoch erfolglos: Die Wellenfunktion in der Nähe des Übergangszustandes hat erheblichen Multireferenz-Charakter (d. h. es sind große nichtdynamische Elektronenkorrelationseffekte zu berücksichtigen), und die internen Kernkoordinaten sind stark voneinander abhängig. Spin-Bahn-Kopplung könnte die Situation ebenfalls komplizieren.

Die Gasphasenreaktion $\text{HgF}_2 + \text{KrF}_2 \rightarrow \text{HgF}_4 + \text{Kr}$ [Gl. (c)] ist deutlich exotherm. Möglicherweise könnten Varianten dieser Reaktion in Lösung und bei tiefen Temperaturen den Weg in die Hg^{IV} -Chemie öffnen. Die berechneten Schwingungsfrequenzen sollten die Charakterisierung von HgF_4 erleichtern.

Eingegangen am 29. Januar 1993 [Z 5480]

Tabelle 3. Berechnete harmonische Schwingungsfrequenzen für HgF_4 [a].

Symmetrie	ω [cm^{-1}]	Charakter	IR [b]	Raman [b]
B_{2u}	179	out of plane	ja	nein
A_{2u}	233	out of plane	ja	nein
B_{2g}	252	in plane	nein	ja
E_u	261	in plane	ja	nein
B_{1g}	650	stretch	nein	ja
A_{1g}	652	stretch	nein	ja
E_g	721	stretch	ja	nein

[a] Vgl. Lit. [8a]. [b] Infrarot- und Raman-Aktivität.

und Ramanspektren nur vier bzw. drei Banden erwartet. Es sollte also möglich sein, HgF_4 schwingungsspektroskopisch zu charakterisieren (die für HgF_2 berechneten^[14] Wellenzahlen sind deutlich verschieden). In Anbetracht der guten Übereinstimmung zwischen auf HF-Niveau berechneten

- a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1984; *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988.
- Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1987.
- a) W. Harnischmacher, R. Hoppe, *Angew. Chem.* 1973, 85, 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 582; b) K. Leary, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 903.
- R. L. Deming, A. L. Allred, A. R. Dahl, A. W. Herlinger, M. O. Kestner, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 4132.
- Siehe beispielsweise: P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 1988, 88, 563.
- a) P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 7261; b) P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd *J. Chem. Phys.* 1989, 91, 1762. c) P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, A. K. Burrell, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3481. Siehe auch Lit. [5].
- Siehe beispielsweise: a) F. Schreiner, J. G. Malm, J. C. Hindman, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 25; b) W. Harshberger, R. K. Bohn, S. H. Bauer, *ibid.* 1967, 89, 6466. c) S. R. Gunn, *J. Phys. Chem.* 1967, 71, 2934. d) P. S. Bagus, B. Liu, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 6635, zit. Lit.
- a) Strukturoptimierungen auf dem Hartree-Fock-Niveau (HF) und mit der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2, vgl. Lit. [8b]) sowie harmonische Schwingungsanalysen auf HF-Niveau wurden mit den Gaussian-90- und Gaussian-92-Programmen durchgeführt (vgl. Lit. [8c, d]). Quecksilber wurde als 20-Valenzelektronen-System behandelt; die 60 Rumpfelektronen wurden durch ein quasirelativistisches Multi-electron-fit-Pseudopotential ersetzt (Lit. [8e]). Es ist bekannt, daß skalar-relativistische Effekte berücksichtigt werden müssen, um verlässliche Daten für Quecksilberverbindungen zu erhalten. (siehe beispielsweise Lit. [5]). Ähnliche Pseudopotentiale wurden für Kr (8 Valenzelektronen, Lit. [8f]) und F (7 Valenzelektronen, Lit. [8g]) verwendet. Beiträge durch Spin-Bahn-Kopplung wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Die HF- und MP2-Rechnungen verwendeten einen (8s7p5d)/[6s5p3d]-GTO-Valenzbasisatz für Hg (Lit. [8e]), eine (6s6p1d)/[4s4p1d]-Valenzbasis auf Kr (Lit. [8f]) sowie (5s5p1d)/[3s3p1d] inklusive diffuser Funktionen auf F (Lit. [8h]). b) Erklärungen der verwendeten ab-initio-Standardniveaus, beispielsweise HF und MP2, sind zu finden in: W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986. c) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. I. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian 90, Revision F, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1990. d) M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. I. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Revision A, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992. e) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 1990, 77, 123. f) A. Nicklaß, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1990. g) M. Dolg,

- Dissertation, Universität Stuttgart, **1989**. h) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6012.
- [9] Zur Erklärung der Quadratic-configuration-interaction-singles + doubles (QCISD)-Methode und ihrer Erweiterung durch störungstheoretische Berücksichtigung von Dreifachanregungen (QCISD(T)) siehe beispielsweise J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [10] a) QCISD- und QCISD(T)-Rechnungen benutzten 8s7p5d2f-, 6s6p5d3f- und 7s7p3d1f-Valenzbasen auf Hg, Kr bzw. F, die in einem General-contraction-Verfahren auf 4s3p3d2f, 2s2p3d2f bzw. 3s3p2d1f kontrahiert wurden. Die Kontraktionskoeffizienten wurden aus den entsprechenden natürlichen Atomorbitalen (atomic natural orbitals, ANO, vgl. Lit. [10b]) erhalten. Alle Elektronen außerhalb der Pseudopotentialrümpfe wurden korreliert. Die QCI-Rechnungen wurden mit den MOLPR092- (vgl. Lit. [10c]) und Gaussian-Programmen (vgl. Lit. [8c, d]) durchgeführt. b) J. Almlöf, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4070. c) Ab-initio-Programmpaket MOLPRO von H.-J. Werner und P. J. Knowles. Siehe beispielsweise H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 1 (vgl. C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 1, zit. Lit. (QCI-Programm)).
- [11] Der ANO-QCISD (vgl. Lit. [9,10])-optimierte Kr-F Abstand in KrF_2 beträgt 1.873 Å, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Lit. [7b]).
- [12] Siehe beispielsweise a) G. E. Scuseria, T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 568; b) R. J. Gdanitz, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *143*, 413.
- [13] M. Kaupp, H. Stoll, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [14] HF-harmonische Schwingungsfrequenzen für HgF_2 : $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 159$ (Π_u), 577 (Σ_g), und 648 (Σ_u); experimentelle IR- und Raman-Schwingungsfrequenzen (Matrixisolation): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 170$, 568 bzw. 642 (vgl. A. Given, A. Loewenschuss, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 3809).
- [15] C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analysis of Optical Spectra (Nat. Stand. Ref. Data Ser. US Natl. Bur. Stand.* **1970**, *34*).
- [16] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866.
- [17] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frunip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1985**, *14*, 695.