

- [28] a) O. WALLACH, R. MÜLLER & F. HENJES, *Liebigs Ann. Chem.* **397**, 211 (1913): Sdp. 211–212°; $d_D^{18} = 0,919$; $n_D = 1,4729$; $[\alpha]^{18} = -67,46^\circ$ in CH_3OH . b) D. MALCOLM & J. READ, *J. chem. Soc.* **1939**, 1037.
- [29] J. P. SCHAEFER & B. HORVATH, *Tetrahedron Letters* **1964**, 2023.
- [30] T. SUGA, M. SUGIMOTO & T. MATSUURA, *Bull. chem. Soc. Japan* **36**, 1363 (1963) [*Chem. Abstr.* **60**, 1799 (1964)].
- [31] H. J. PETROWITZ, F. NERDEL & G. OHLOFF, *J. Chromatogr.* **3**, 351 (1960); W. HÜCKEL, H. FELTKAMP & S. GEIGER, *Liebigs Ann. Chem.* **637**, 1 (1960).
- [32] M. ITO, SH. WAKAMATSU & H. KAWAHARA, *J. chem. Soc. Japan* **75**, 413 (1954) [*Chem. Abstr.* **48**, 13 172 (1954)]; T. FURUKAWA, *J. Sci. Hiroshima Univ. [A]* **21**, 285 (1958); H. J. PETROWITZ, *Angew. Chem.* **72**, 921 (1960).
- [33] M. ITO, *J. chem. Soc. Japan* **78**, 172 (1957) [*Chem. Zbl.* **1957**, 11 595].
- [34] D. H. R. BARTON, *J. chem. Soc.* **1949**, 2174; D. H. R. BARTON, A. J. HEAD & R. J. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1953**, 1715.
- [35] K. ALDER, H. SÖLL & H. SÖLL, *Liebigs Ann. Chem.* **565**, 73 (1949).
- [36] K. H. SCHULTE-ELTE & G. OHLOFF, *Tetrahedron Letters* **1964**, 1143.
- [37] R. RIENÄCKER & G. OHLOFF, *Angew. Chem.* **73**, 240 (1961).
- [38] G. OHLOFF, *Tetrahedron Letters* **1960**, 10.
- [39] G. OHLOFF, *Helv.* **41**, 845 (1958).
- [40] O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.* **286**, 130 (1895).
- [40a] H. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **88**, 459 (1955).
- [41] O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.* **414**, 203 (1917).
- [42] J. P. WIBAUT, H. C. BEYERMANN & H. B. VAN LEEUWEN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **71**, 1027 (1952).
- [43] D. H. R. BARTON, A. D. S. CAMPO-NEVES & R. C. COOKSON, *J. chem. Soc.* **1956**, 3500, 4262.
- [44] G. OHLOFF, *Chem. Ber.* **93**, 2673 (1960).

3. Die Komplexchemie des Methylquecksilber-Kations

von G. Schwarzenbach und M. Schellenberg

(28. X. 64)

a) Methylquecksilberhydroxid bildet mit starken Sauerstoffsäuren Salze mit dem stabilen Kation CH_3Hg^+ , dessen Komplexchemie von faszinierender Einfachheit ist, indem es wie das Wasserstoff-Ion die Koordinationszahl von nur 1 betätigt.

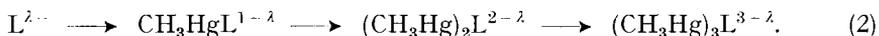


Es ist zwar wahrscheinlich, dass prinzipiell noch ein zweiter und dritter Ligand angelagert werden können [1], weil Hg^{2+} ja die effektiven Koordinationszahlen 2 und 4 betätigt. Die höheren Komplexe haben aber derart kleine Stabilitätskonstanten¹⁾, dass $\text{CH}_3\text{HgL}_2^{1-2}$ und $\text{CH}_3\text{HgL}_3^{1-3}$ erst bei grosser Ligandkonzentration eventuell entstehen. Auch dieses Verhalten entspricht übrigens dem des Wasserstoff-Ions, welches über Wasserstoffbrücken zusammengehaltene Assoziate, wie HF_2^- , bilden

¹⁾ Die Löslichkeit von CH_3HgJ in 0,1M KNO_3 beträgt bei 20° $1,41 \cdot 10^{-3}$ und in 0,1M KJ $1,67 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Wenn angenommen wird, was keineswegs so zu sein braucht, dass diese Löslichkeitszunahme von der Bildung von $\text{CH}_3\text{HgJ}_2^-$ herrührt, so berechnet sich für die Stabilitätskonstante: $K_2 = [\text{CH}_3\text{HgJ}_2^-]/[\text{CH}_3\text{HgJ}] \cdot [\text{J}] = \sim 2$. Im Vergleich hierzu beträgt $K_1 = 4 \cdot 10^8$. Die Komplexe $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{CN})_2^-$ und $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{SR})_2^-$ können nach unseren Befunden Stabilitätskonstanten K_2 von höchstens 3 haben (HSR bedeutet Monothioiglykol).

kann, die aber wegen ihrer geringen Stabilität in wässriger Lösung nur ganz selten berücksichtigt werden müssen. Für das Studium der 1:2- und 1:3-Komplexe von CH_3Hg^+ müsste man ein Medium höherer ionaler Stärke anwenden als wir es für diese Untersuchungen benutzten ($\mu = 0,1$), damit die Ligandkonzentration genügend erhöht werden könnte, ohne die Konstanz der Aktivitätskoeffizienten der am Gleichgewicht teilnehmenden Ionen zu gefährden.

Wichtiger als die höheren Komplexe sind beim Methylquecksilber-Kation die Polynuclearen. Analog wie gewisse Basen mehrere Protonen binden können, gibt es auch zahlreiche Fälle der Anlagerung von 2 oder sogar 3 CH_3Hg^+ an ein und dieselbe Ligandpartikel:



Der Sequenz $\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}_2 \rightarrow \text{OH}_3^+$ entspricht die Bildung von CH_3HgOH und $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$; derjenigen von $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{HS}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ entspricht der Übergang: $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{CH}_3\text{HgS}^- \rightarrow (\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$, der selbst in verdünnt wässriger Lösung noch um einen Schritt weiter, zum Kation $(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{S}^+$ führt. Auch die Anionen von Mercaptanen RS^- vermögen zwei Methylquecksilber in Stufen anzulagern: $\rightarrow \text{CH}_3\text{HgSR} \rightarrow (\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SR}^+$. Thiocyanat, welches in wässriger Lösung nicht einmal einfach protoniert werden kann, bildet über CH_3HgSCN das Kation $\text{CH}_3\text{Hg-SCN-HgCH}_3^+$. Beim Cyanion konnten wir hingegen die Bildung des Binuclearen nicht mit Sicherheit nachweisen ($([(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{CN}]/[\text{CH}_3\text{Hg}] \cdot [\text{CH}_3\text{HgCN}] < 5)$).

Polynucleare entstehen auch beim Methylmercurieren gewisser Komplexe anderer Metalle. Der Pentammin-rhodano-kobalt(III)-Komplex, bei dem die Thiocyanatgruppe mit dem N-Atom am Co sitzt [2], lagert am abstehenden S-Atom CH_3Hg^+ an²⁾: $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}^{2+} \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS-HgCH}_3^{3+}$, analog wie ja auch Hg^{2+} und Ag^+ gebunden werden [3]. Beim Hexacyanokobaltat(III)-Ion konnten wir die Koordination von zwei CH_3Hg^+ nachweisen:



Wir haben zahlreiche Gleichgewichte vom Typus 1 und 2 studiert, und die Tabelle 1 unterrichtet über die Resultate. In der ersten Kolonne ist der Ligand aufgeführt, welcher im Falle der Bildung eines Polynuclearen nach (2) natürlich ein bereits methylmercuriertes Teilchen ist. In der zweiten Kolonne ist angegeben, mit welchem Atom der Ligand sich an Hg koordiniert, und die dritte Kolonne enthält in Fettdruck die Bildungskonstanten der Assoziat. Unsere Resultate stimmen, soweit man es erwarten kann³⁾, befriedigend mit denen von SIMPSON [4] überein.

b) Die Zahlen demonstrieren, dass das Methylquecksilber-Ion dem Wasserstoffion nur in bezug auf die Einfachheit der Stöchiometrie der Assoziationsreaktionen gleicht, dass es aber eine völlig andere Koordinationscharakteristik besitzt. Zum Ver-

²⁾ Das Perchlorat des Assoziates wurde auch präparativ gefasst und das IR.-Spektrum aufgenommen. Die CN-Streckfrequenz findet sich beim Pentammin-rhodano-kobaltkomplex bei 2145 cm^{-1} und beim methylmercurierten Produkt bei 2215 cm^{-1} . Die Steigerung ist typisch für den Übergang einer einfach koordinierten NCS-Gruppe in eine Thiocyanatgruppe in Brückenstellung [5].

³⁾ Die Konstanten von SIMPSON gelten für 25° , und die ionale Stärke ist nicht definiert. Auch wurden bei schwach basischen Liganden Annahmen gemacht, die nur ungefähr richtig sein können.

Tabelle 1. Logarithmen der Bildungskonstanten von Methylquecksilberkomplexen, Protonkomplexen und Silberkomplexen, gültig für 20°C, $\mu = 0,1$ (KNO₃)

Ligand L	Ligandatomb	$\log \frac{[\text{CH}_3\text{HgL}]}{[\text{CH}_3\text{Hg}] \cdot [\text{L}]}$	$\log \frac{[\text{HL}]}{[\text{H}] \cdot [\text{L}]}$	$\log \frac{[\text{AgL}]}{[\text{Ag}] \cdot [\text{L}]}$
F ⁻	F	1,50	2,85	-0,32
Cl ⁻	Cl	5,25	- 7	2,85
Br ⁻	Br	6,62	- 9	4,30
J ⁻	J	8,60	- 9,5	8,1
OH ⁻	O	9,37	15,7	2,3
CH ₃ HgOH	O	2,37	4,59	—
HPO ₄ ²⁻	O	5,03	6,79	—
HPO ₃ ²⁻	O	4,67	6,3	—
S ²⁻	S	21,2	14,2	
CH ₃ HgS ⁻	S	16,3	?	
(CH ₃ Hg) ₂ S	S	~ 7	negativ	
HO-CH ₂ CH ₂ -S ⁻	S	16,12	9,52	13,2
HO-CH ₂ -CH ₂ -S-Hg-CH ₃	S	6,27	negativ	
SCN ⁻	S	6,05	negativ	4,6
CH ₃ HgSCN	S	1,65	negativ	
SO ₃ ²⁻	S	8,11	6,79	5,6
S ₂ O ₃ ²⁻	S	10,90	negativ	8,80
Co(NH ₃) ₅ NCS ²⁺	S	3,20	?	
NH ₃	N	7,60	9,42	3,3
NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ (<i>p</i> -)	N	2,60	3,06	1,14
NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	N	8,25	10,05	4,7
Co(CN) ₆ ³⁻	N	4,15	negativ	
Co(CN) ₅ (CN-HgCH ₃)	N	3,50	negativ	
(C ₆ H ₅) ₂ PC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ (<i>a</i>)	P	9,15	~ 0	8,15
(C ₂ H ₅) ₂ P-CH ₂ -CH ₂ -OH(<i>b</i>)	P	14,6	8,12	12,1
P(C ₂ H ₅) ₃ (<i>c</i>)	P	15	8,8	
CN ⁻	C	14,1	9,14	

^a) SO₃[⊖] in *meta*-Stellung zum P; ^b) $\mu = 1$ (KNO₃); ^c) in 20-proz. Alkohol, $\mu = 0,1$ (KNO₃).

gleich sind in Kolonne 4 die pK-Werte der Protonendonatoren HL¹⁻² aufgeführt, also die negativen Logarithmen der Dissoziationskonstanten der Säuren, die natürlich numerisch identisch sind mit den positiven Logarithmen der Assoziationskonstanten, so dass sie sich ohne weiteres mit den Zahlen der Kolonne 3 vergleichen lassen. Die Addukte mit den Halogen-Ionen ordnen sich in die zwei gegensätzlichen Stabilitätsreihen:



Analog wie F⁻ vor Cl⁻, bevorzugt das Proton OH⁻ vor SH⁻ und allgemein O-Derivate vor den entsprechenden S-Derivaten, während es beim Methylquecksilber-Ion umgekehrt ist. Dieselbe Umkehr der Reihenfolge findet man auch beim Amin-N im Vergleich zum Phosphin-P, indem H⁺ den ersteren und CH₃Hg⁺ den letzteren aus-

wählt. Charakteristisch ist auch die hohe Stabilität des Cyanokomplexes $\text{CH}_3\text{Hg-CN}$, während CN^- das Proton nicht stärker bindet als NH_3 .

In bezug auf die Auswahl der Liganden gleicht CH_3Hg^+ dem Silber-Ion, worauf ERLLENMEYER [6] schon vor langer Zeit aufmerksam gemacht hat. Wie die Kolonne 5 der Tabelle zeigt, bevorzugt auch Ag^+ die schweren Halogene vor den leichten, Schwefel vor Sauerstoff, P vor N, und bildet Cyanokomplexe hoher Stabilität. Kationen, die eine derartige Vorliebe für Ligandatome von Elementen niedriger Elektronegativität zeigen, wurden 1956 in einem IUPAC-Kongressvortrag über analytische Reagenzien als B-Metalle bezeichnet [7], weil dieses Verhalten bei den niedrig geladenen d^{10} -Kationen der Gruppe 1b und ihren Nachbarn im Periodensystem besonders ausgeprägt ist. Es steht im Gegensatz zum A-Kation-Verhalten der d^0 -Ionen (der Metalle der a-Gruppen des Periodensystems), welche in wässriger Lösung nur mit F^- (schwerlösliche Fluoride und Fluorokomplexe) und O-Donatoren (schwerlösliche Hydroxide, Carbonate, Phosphate und stabile Hydroxokomplexe, Tartratkomplexe, Citratkomplexe, Komplexonate usw.) zu reagieren vermögen, während Cl^- selbst in konz. HCl kaum nachweisbar angelagert wird und Alkalisulfid, Alkalicyanid sowie NH_3 lediglich das Metallhydroxid fällen. Nur bei stark ausgeprägtem B-Verhalten ist auch die Metall-Kohlenstoff-Bindung wasserbeständig (wie beim CH_3Hg^+), während die Metallalkyle der A-Metalle und derjenigen mit weniger ausgesprochenem B-Charakter stürmisch zu Metallhydroxid und Alkan hydrolysiert werden.

Zusammenfassend kann man also feststellen, dass die Komplexchemie des Methylquecksilber-Ions stöchiometrisch so einfach ist wie diejenige des Wasserstoff-Ions. Während H^+ aber ein, wenn auch nicht extremes, A-Kation-Verhalten zeigt, hat CH_3Hg^+ einen stark ausgesprochenen B-Kation-Charakter.

Dass es in bezug auf die Koordinationstendenz der Metallionen zwei grundlegend verschiedene Verhaltenstypen gibt, ist offensichtlich. Die Gruppierung in A- und B-Kationen von 1956 entspricht völlig der 1958 von AHLAND, CHATT & DAVIES [8] vorgenommenen Einteilung der Akzeptoren in die Klassen a und b. Mit abnehmendem Radius und steigender Ladung bekommen die Kationen mehr A-Charakter, während andererseits das B-Verhalten bei grossen Kationen niedriger Ladung am ausgeprägtesten ist. A-Kationen sind also wenig und B-Kationen stark polarisierbar, was PEARSON [9] veranlasste, die ersteren als «hard acids» und die letzteren als «soft acids» zu bezeichnen («acids» im Sinne von G. N. LEWIS). Das Wasserstoff-Ion ist somit die stöchiometrisch einfachste harte Säure und das Alkylquecksilber-Ion die stöchiometrisch einfachste weiche Säure.

Die Einteilung in A-Verhalten und B-Verhalten erfolgt nach phänomenologischen Gesichtspunkten. Die Erscheinung hängt aber sicher mit zwei verschiedenen Typen koordinativer Bindungen zusammen, zwischen denen es einen kontinuierlichen Übergang gibt. Unzweifelhaft sind die Bindungen in den Assoziaten der A-Kationen mehr elektrovalent und in denjenigen der B-Kationen mehr covalent im Charakter [10].

c) Bezüglich der Wahl des Ligandatoms in Tabelle 1 ist beim Phosphit-Ion und Sulfid-Ion noch eine Bemerkung notwendig. Man hätte erwarten können, dass sich CH_3Hg^+ an den Phosphor von HPO_3^{2-} koordinieren würde, unter Verdrängung des Protons. Die Assoziation vollzieht sich aber ohne die Eliminierung eines Wasserstoff-Ions, und es entsteht $\text{CH}_3\text{HgHPO}_3^-$ und nicht $\text{CH}_3\text{HgPO}_3^{2-}$. Die Stabilität des

Adduktes ist etwa gleich gross wie diejenige des Phosphatkomplexes $\text{CH}_3\text{HgHPO}_4^-$, so wie ja auch H_2PO_3^- und H_2PO_4^- ähnliche pK-Werte haben.

Der Befund, dass CH_3Hg^+ das Proton am P von HPO_3^{2-} nicht zu verdrängen vermag, zeigt, dass das am P protonierte Teilchen stabiler ist als das methylmercurierte $\text{CH}_3\text{HgPO}_3^{2-}$. Das ist bemerkenswert, denn bei den Phosphinen der Tabelle 1 ist der CH_3Hg -Komplex um einen Faktor von über 10^8 stabiler als der Protonkomplex. P als Ligandatom hat also im PO_3^{3-} einen andern Charakter als in den Phosphinen und gleicht nun eher einem N oder O (es ist im Sinne von PEARSON eine härtere Base geworden). P in der Oxydationsstufe +III hat ja auch ein viel höheres Ionisationspotential als in der Oxydationsstufe -III, und es ist deshalb verständlich, dass sein einsames Elektronenpaar weniger leicht für eine covalente Bindung zur Verfügung steht. Im Zentrum von PO_3^{3-} ist andererseits die negative Ladungsdichte sehr hoch, so dass die elektrovalent stärkere Säure H^+ gegenüber der covalent stärkeren Säure CH_3Hg^+ im Vorteil ist.

Das Sulfit-Ion bildet bei der Protonierung H-SO_3^- und nicht HO-SO_2^- [11], und natürlich geht auch CH_3Hg^+ an den Schwefel und nicht an den Sauerstoff. Der kleine Stabilitätsunterschied der beiden Assoziat H-SO_3^- und $\text{CH}_3\text{Hg-SO}_3^-$ ist bemerkenswert. Im Vergleich zu S^{2-} und dem Mercaptid-Schwefel ist die Nucleophilie des S^{IV} im SO_3^{2-} stark zurückgegangen, aber gegenüber CH_3Hg^+ sehr viel mehr als gegenüber H^+ . Bei Phosphin- PO_3^{3-} vergleichen wir eine ungeladene Partikel mit einer 3fach negativen, und die Basizität gegen H^+ steigt mit der Erhöhung der Ladung gewaltig an, so dass die Reihenfolge $\text{CH}_3\text{Hg}^+ \gg \text{H}^+$ in $\text{CH}_3\text{Hg}^+ \ll \text{H}^+$ übergeht. Beim Vergleich S^{2-} - SO_3^{2-} haben wir es mit Basen derselben Ladung zu tun, und wir stellen fest, dass die Nucleophilie gegenüber H^+ um 7 Einheiten (s. Tabelle 1), gegenüber CH_3Hg^+ aber um 13 Einheiten zurückgeht. Der Koordinationscharakter von S verändert sich also bei der Oxydation im gleichen Sinne wie derjenige von P; der Effekt ist aber weniger gross, so dass keine Umkehr der Reihenfolge $\text{CH}_3\text{Hg}^+ > \text{H}^+$ stattfindet.

d) Interessant ist auch der Stabilitätsunterschied von CH_3HgOH und $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$, der 7,0 Einheiten beträgt, im Vergleich mit demjenigen von H_2O und H_3O^+ (pK = -1,7) von 17,4 Einheiten. Das Proton behindert also den Eintritt eines zweiten Protons viel stärker als eine CH_3Hg^+ -Gruppe die Anlagerung eines zweiten solchen Kations. Auch zwischen CH_3HgS^+ und $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ beträgt der Stabilitätsunterschied nur 4,7 Einheiten gegenüber 7,4 Einheiten zwischen HS^- und H_2S (pK = 6,8). Leider entstehen in wässriger Lösung keine den Assoziaten HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 entsprechenden Komplexe von mono-, di- und tri-methylmercuriertem Orthophosphat. Lediglich $\text{CH}_3\text{HgHPO}_4^-$ ist zwischen pH 6 und 7 beständig, welches mit OH^- in CH_3HgOH und HPO_4^{2-} übergeht, während mit H^+ sich CH_3Hg^+ und H_2PO_4^- bilden. Auch beim Äthylendiamin gelang es lediglich, die Stabilität von $\text{CH}_3\text{Hg-NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ zu bestimmen, so dass die Bis-methylmercurierung nicht mit der Diprotonierung dieser zweibasischen Molekel verglichen werden kann.

e) Einige der Reaktionen mit dem Methylquecksilber-Ion sind auch in einem Kalorimeter untersucht worden, um über die Wärmetönung der Assoziation Aufschluss zu erhalten⁴⁾. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Werte für die

⁴⁾ Herrn PD Dr. G. ANDEREGG danken wir für die Hilfe bei diesen kalorimetrischen Messungen.

Freie Enthalpie ΔG wurden aus den Gleichgewichtskonstanten der Tabelle 1 berechnet und durch Kombination mit ΔH auch die Entropieänderungen ΔS erhalten. Nur für drei der kalorimetrisch untersuchten 7 Liganden kann man auch die thermodynamischen Daten der entsprechenden Protonierungsreaktion experimentell erhalten, da die andern im pH-Bereich verdünnt wässriger Lösungen aprotisch sind. Für diese Protonierungen sind die Ergebnisse am Schluss der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. *Thermodynamische Daten einiger Assoziationsreaktionen in wässriger Lösung, gültig für 20° und $\mu = 0,1$ (KNO₃)*

Reaktion	ΔH kcal	ΔG kcal	ΔS e. u.
$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Hg}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{HgOH}$	- 8,5	- 12,6	+ 13,7
$\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Hg}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{HgCN}$	- 22,1	- 18,8	- 11,4
$\text{SR}^- + \text{CH}_3\text{Hg}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{HgSR}^*$	- 19,8	- 21,6	+ 6,2
$\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Hg}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{HgCl}$	- 6,0	- 7,0	+ 3,6
$\text{Br}^- + \text{CH}_3\text{Hg}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{HgBr}$	- 9,9	- 8,9	- 3,6
$\text{SCN}^- + \text{CH}_3\text{Hg}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{HgSCN}$	- 11,2	- 8,1	- 10,6
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{CH}_3\text{Hg}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{HgS}_2\text{O}_3$	- 11,7	- 14,6	+ 9,9
$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	- 13,7	- 21,3	+ 26,0
$\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCN}$	- 10,9	- 12,3	+ 4,8
$\text{SR}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSR}^*$	- 6,5	- 12,8	+ 21,3

*) $\text{R} = \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

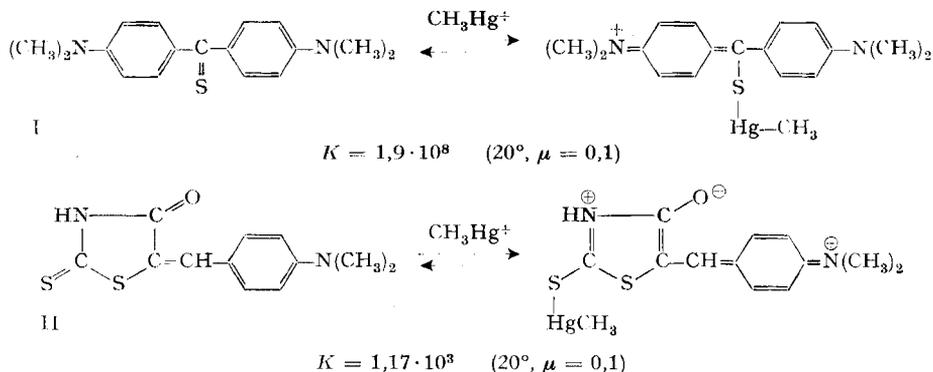
Auffallend an den Zahlen der Tabelle 2 ist der Befund, dass bei der Anlagerung von CH_3Hg^+ das Entropieglied $T \cdot \Delta S$ einen viel kleineren prozentualen Anteil von ΔG ausmacht als bei der Protonierung. Bei der Methylmercurierung sind ΔH und ΔG von ähnlicher Grösse, bei der Protonierung ist ΔH hingegen in der Regel numerisch viel kleiner als ΔG , weil die Reaktionsentropie gross und positiv ist.

Wenn bei einer Reaktion Ladungen kompensiert werden, wie bei denjenigen der Tabelle 2, so ist ein positives ΔS zu erwarten, weil dann eine grössere Zahl von Wassermolekeln frei beweglich werden. Wie die ΔS -Werte zeigen, muss diese Zahl bei der Protonierung stets grösser sein als bei der Anlagerung von CH_3Hg^+ . Das bedeutet, dass das Wasserstoff-Ion die es umgebenden Wassermolekeln stärker ausrichtet, dass H^+ auf das Lösungsmittel also viel stärker «ordnungsproduzierend» wirkt als CH_3Hg^+ . Das Methylquecksilber-Kation muss also eine positivere partielle Ionentropie haben als das Wasserstoff-Ion, und die Differenz dieser beiden Grössen ($S_{\text{CH}_3\text{Hg}}^0 - S_{\text{H}}^0$) bedingt wohl den Hauptanteil der Differenz der Reaktionsentropien ($\Delta S_{\text{HL}} - \Delta S_{\text{CH}_3\text{HgL}}$), welche nicht stark vom Liganden abzuhängen scheint (sie beträgt etwa 14 e.u.), weil die Differenz der partiellen Molentropien der Assoziante ($S_{\text{HL}}^0 - S_{\text{CH}_3\text{HgL}}^0$) immer etwa gleich gross sein dürfte. Die Reaktionsentropie der Protonierung eines Anions ist wohl immer positiv, weil H^+ eines der am meisten ordnungsproduzierend wirkenden Ionen ist. Diejenige der Methylmercurierung kann aber negativ werden, wenn die partielle Ionenentropie des Anions S_{L}^0 stark positiv ist (wenn das Anion wenig ordnungsproduzierend wirkt), wie ein Vergleich der Zahlen der Tabelle 2 mit folgenden S_{L}^0 -Werten der Anionen zeigt: OH^- : - 2,5; CN^- : + 28,2; Cl^- : + 13,2; Br^- : + 19,3; SCN^- : + 36 Entropieeinheiten [12].

Die Stabilität (gemessen in ΔG) der H^+ -Komplexe ist also zu einem wesentlichen Anteil der Aufhebung der ordnungsproduzierenden Wirkung des H^+ -Ions zu verdan-

ken und, da wir diese Wirkung dem Einfluss des elektrischen Feldes von H^+ zuschreiben, zu einem grossen Teil elektrovalenter Natur. Andererseits spielt die Aufhebung der nur kleinen ordnungsbildenden Wirkung von CH_3Hg^+ bei dessen Komplexbildung eine nur untergeordnete Rolle, und die Stabilität der Assoziate ist vornehmlich durch ΔH bedingt, weil sich Bindungen mehr covalenter Natur bilden. Dieser Schluss ist in Übereinstimmung mit den Ausführungen des Abschnittes b).

f) Die Analogie zwischen H^+ und CH_3Hg^+ muss sich natürlich auch auf Farbindikatoren erstrecken. Den pH-Indikatoren entsprechen solche, welche den Wert von pCH_3Hg ($= -\log [CH_3Hg]$) anzuzeigen vermögen. Es müssen Farbstoffe sein, welche Methylquecksilber anlagern können, und entsprechend dem B-Kation-Charakter von



CH_3Hg^+ , wird man solche einsetzen, welche Schwefel als auxo- oder chromophore Gruppe enthalten. Das MICHLER'sche Thioketon I und das *p*-Dimethylaminobenzalrhodanin II sind gute Beispiele [13].

Fig. 1 zeigt das Absorptionsspektrum von I bei verschiedenen pCH_3Hg -Werten, welches erkennen lässt, dass die Konzentrationen der beiden farbigen Stoffe [TM] (= Thio-MICHLER) und $[CH_3Hg-TM]$ leicht spektralphotometrisch bestimmbar sind. Wenn man das Konzentrationsverhältnis der farbigen Teilchen durch die Konzentration $[CH_3Hg^+]$ dividiert, erhält man die Indikatorkonstante $K = 1,9 \cdot 10^8$. Definierte Werte von pCH_3Hg wurden dadurch erzeugt, dass man der Lösung sowohl den Bromokomplex CH_3HgBr als auch freies Bromid zufügte und derart Pufferlösungen erhielt mit genau definierter Konzentration $[CH_3Hg^+]$. Wie die meisten Liganden der Tabelle 1, so kann auch der Farbstoff I nicht nur CH_3Hg^+ , sondern auch H^+ anlagern, und wie bei allen S-Donatoren, ist der CH_3Hg -Komplex viel stabiler als das protonierte Thioketon $H-TM^+$, welches einen pK -Wert von etwa 2 aufweist.

Der CH_3Hg -Komplex vom Indikator II ist viel weniger stabil als der Thio-MICHLER-Komplex, und das Gleichgewicht wurde hier ausgemessen durch Zugabe von CH_3HgClO_4 zu einer mit $HClO_4$ auf $pH = 2$ eingestellten Lösung des Farbstoffes. Der Farbstoff II ist im pH-Bereich wässriger Lösungen aprotisch, so dass auch diesmal der Protonkomplex weniger stabil ist als der CH_3Hg -Komplex.

Solche Indikatoren können für Titrationsen eingesetzt werden. So sind z. B. Mercaptane mit Methylquecksilberhydroxid als Masslösung gegen MICHLER'sches Thioketon als Indikator mit grosser Genauigkeit titrierbar.

Die Bestimmung der Konstanten. – Über die Herstellung der Methylquecksilberverbindungen und Einzelheiten der Durchführung der potentiometrischen, kalorimetrischen und optischen Messungen wird in der Dissertation MATTHIAS SCHELLENBERG [14] eingehend berichtet. Hier sollen nur die Prinzipien erläutert werden, nach denen die Zahlen der Tabelle 1 erhalten worden sind.

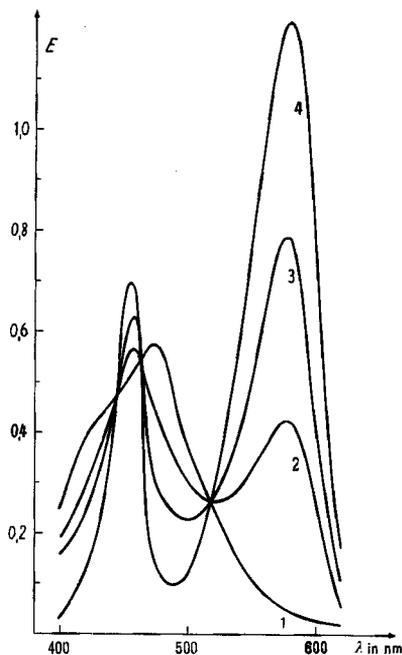


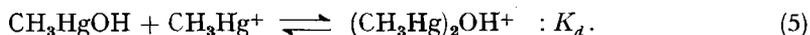
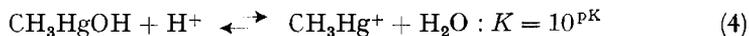
Fig. 1. Die Extinktion des MICHLER'schen Thioketons (Kurve 1) und des methylmercurierten Farbstoffes (Kurve 4)

Die Kurven 2 und 3 zeigen die Lichtabsorption bei den $p\text{CH}_3\text{Hg}$ -Werten von 8,60 und 8,02 in CH_3HgBr -Br-Puffern. Die Totalkonzentration des Farbstoffes beträgt stets $1,75 \cdot 10^{-5}$ Mole/l und der pH-Wert ist etwa 4,5.

1. Die Protonierung von CH_3HgOH . Lösungen von Methylquecksilberhydroxid verschiedener Totalkonzentration $[\text{CH}_3\text{Hg}]_t$ wurden bei mit KNO_3 konstant gehaltener, ionaler Stärke $\mu = 0,1$ mit HNO_3 an der Glaselektrode titriert. Der Messwert liefert die Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}] = h$, und daraus wurde nach (3) der Protonierungsgrad ϕ berechnet⁵⁾:

$$\phi = \frac{[\text{HNO}_3] - [\text{H}] + [\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{Hg}]_t} \quad (3)$$

In Fig. 2 ist pH als Funktion von ϕ aufgetragen. Die Kurven verlaufen etwas steiler, als es die einfache Protonierung verlangt, was vermuten liess, dass CH_3HgOH mit dem Protonierungsprodukt CH_3Hg^+ eine Kondensation eingeht:



⁵⁾ In den Konzentrationszeichen werden die Ladungen der Ionen weggelassen.

Ein einfaches Gleichgewicht nach (4) ergibt: $\text{pH} = \text{pK} + \log(1-p)/p$, also eine Funktion, welche von der Totalkonzentration unabhängig ist. Das Hineinspielen von Reaktion (5) bringt aber die Abhängigkeit von $[\text{CH}_3\text{Hg}]_t$ mit sich, die in Fig. 2 schön

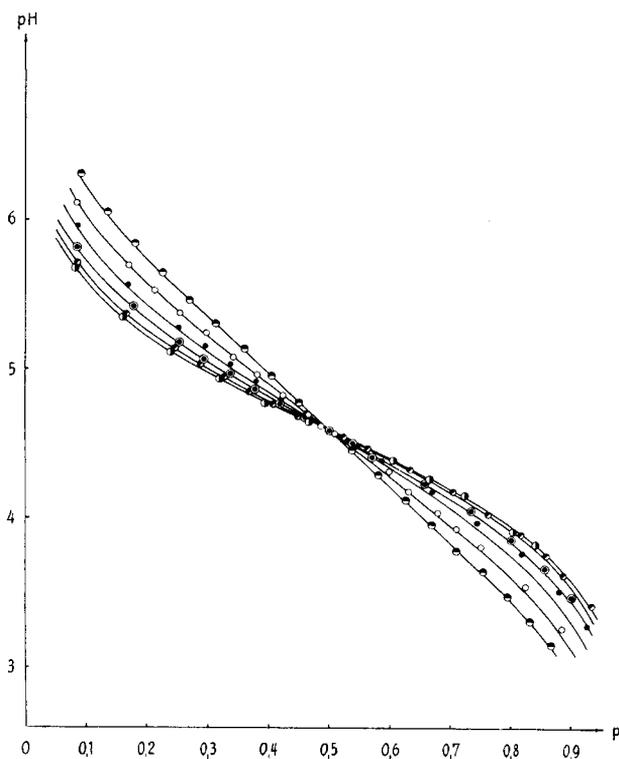


Fig. 2. Die Protonierung von CH_3HgOH bei den Konzentrationen $[\text{CH}_3\text{Hg}]_t = 5,85 \cdot 10^{-4}$; $1,17 \cdot 10^{-3}$; $2,93 \cdot 10^{-3}$; $5,85 \cdot 10^{-3}$; $1,17 \cdot 10^{-2}$ und $2,19 \cdot 10^{-2}$. Die Kurven werden in dieser Reihenfolge steiler. $\mu = 0,1$ (KNO_3).

zum Ausdruck kommt. Die bei verschiedener Totalkonzentration aufgenommenen Kurven gehen alle durch einen gemeinsamen Punkt bei $p = 0,5$ und verlaufen zu diesem symmetrisch. Das muss so sein, wenn $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$ als einziges Polynucleares auftritt. In der Tat lässt sich die Kurvenschar mit den Gleichgewichtskonstanten K und K_d der Vorgänge (4) und (5) exakt wiedergeben. Wenn man die Massenwirkungsausdrücke für (4) und (5) mit den Gleichungen (6) und (7) kombiniert, indem man die Konzentrationen $[\text{CH}_3\text{Hg}]$, $[\text{CH}_3\text{HgOH}]$, $[(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}]$ eliminiert, so erhält man Gleichung (8):

$$c = [\text{CH}_3\text{Hg}]_t = [\text{CH}_3\text{Hg}] + [\text{CH}_3\text{HgOH}] + 2 [(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}] \quad (6)$$

$$p \cdot c = [\text{CH}_3\text{Hg}] + [(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}] \quad (7)$$

$$(1 - 2p)^2 \cdot 2 \cdot c \cdot h \cdot K \cdot K_d + (1 - 2p) \cdot (h^2 \cdot K^2 - 1) = (h \cdot K - 1)^2. \quad (8)$$

Man beachte, dass für $p = 0,5$ die linke Seite von 8 verschwindet, so dass $h \cdot K = 1$, oder $\text{pH} = \text{pK}$ wird. Bei $p = 0,5$ muss also ein allen Kurven gemeinsamer Schnittpunkt

punkt liegen, dessen pH unabhängig ist von c und K_d . Dieser Schnittpunkt liefert den pK-Wert des Methylquecksilber-Ions als Protondonator (die Gleichgewichtskonstante K von 4). Nachdem K so bekannt geworden ist, kann man aus jedem andern Punkt der Kurven durch Einsetzen der experimentellen Daten c , p , h in Gleichung (8) prinzipiell K_d ausrechnen. Aus den bei höherer Konzentration erhaltenen steileren Kurven erhält man dabei genauere Werte, denn bei $c = 10^{-3}$ liegen maximal (bei $p = 0,5$) erst etwa 10% des Methylquecksilbers in Form des Binuclearen vor, bei $c = 10^{-2}$ aber schon etwa 40%. Das wurde bei der Mittelung der Einzelresultate für K_d durch Einführen von Gewichten berücksichtigt. So wurden die Zahlen $K_d = 235$ und $K = 3,89 \cdot 10^4$ (pK = 4,59) erhalten, mit denen die in Fig. 2 durch die Messpunkte gezogenen Linien berechnet worden sind. K_d ist die in Tabelle 1 eingesetzte Bildungskonstante des Assoziates $(CH_3Hg)_2OH^+$, während die Bildungskonstante von CH_3HgOH mit dem reziproken Produkt von K und K_w ($= [H] \cdot [OH] = 10^{-13,96}$) identisch ist.

2. *Die Komplexe mit aprotischen Liganden.* Bei Liganden, die im pH-Bereich wässriger Lösungen nicht protoniert werden, ist die Komplexbildung mit Methylquecksilber besonders leicht durch die Aufnahme einer Protonierungskurve von CH_3HgOH in Gegenwart des betreffenden Liganden zu untersuchen. Es spielt sich dabei anstelle von (4) folgender Vorgang ab:



Die Anwesenheit des Liganden L hat zur Folge, dass nun das Puffergebiet bei höheren pH-Werten durchlaufen wird als bei der Fig. 2, weil L ja durch Komplexbildung den Protondonator CH_3Hg^+ abfängt. Neben CH_3HgL kann sich aus CH_3HgOH bei schwacher Komplexbildung mit L immer noch CH_3Hg^+ und $(CH_3Hg)_2OH^+$ bilden. Man berechnet aus der Konzentration der zugefügten Salpetersäure und dem gemessenen pH mit Gleichung (3) wiederum den Protonierungsgrad p und benutzt dann die Beziehungen (10), (11) und (12):

$$c = [CH_3Hg]_t = [CH_3HgOH] + [CH_3HgL] + [CH_3Hg] + 2 [(CH_3Hg)_2OH] \quad (10)$$

$$\text{Ligandkonz.} = [L]_t = [L] + [CH_3HgL] \quad (11)$$

$$p \cdot c = [CH_3HgL] + [CH_3Hg] + [(CH_3Hg)_2OH]. \quad (12)$$

Wenn man noch die Gleichgewichtskonstanten K und K_d der Vorgänge (4) und (5) hinzuzieht, so stehen 5 Gleichungen zur Verfügung, welche zur Berechnung der Konzentrationen der 4 Teilchen mit Methylquecksilber und von [L] genügen. Aus jedem Punkt einer solchen Protonierungskurve kann man also die Stabilitätskonstante von CH_3HgL erhalten und die Resultate dann mitteln. Liegt das auszuwertende Puffergebiet oberhalb pH 7, so sind die Konzentrationen $[CH_3Hg]$ und $[(CH_3Hg)_2OH]$ vernachlässigbar klein.

Besonders einfache Verhältnisse bekommt man durch Zugabe eines grossen Ligandüberschusses ($[L]_t \gg [CH_3Hg]_t$), da dann [L] praktisch konstant bleibt ($= [L]_t$) und die Protonierungskurve wieder die klassische Form: $pH = pK' + \log (1-p)/p$ erhält, mit folgender Bedeutung für pK':

$$K' = 10^{pK'} = [CH_3HgL] / [CH_3HgOH] \cdot [H]. \quad (31)$$

Wenn man K' durch $[L]$ ($= [L]_f$) dividiert, so erhält man die Gleichgewichtskonstante vom Vorgang (9), und in Kombination mit K (Gleichung 4) ergibt sich die Bildungskonstante von CH_3HgL . Derart wurden die Stabilitätskonstanten folgender Assoziate erhalten: CH_3HgCl , CH_3HgBr , CH_3HgSCN , wobei etwa 15 einzelne Punkte der Neutralisationskurven ausgewertet und ausgezeichnete Konstanz dieser Einzelergebnisse erhalten worden ist [14].

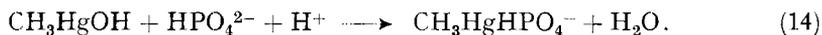
In analoger Weise sind auch die binuclearen Komplexe untersucht worden. Für die Stabilität von $\text{CH}_3\text{HgSCNCo}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ wurde die bei Gegenwart eines Überschusses von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}^{2+}$ aufgenommene Neutralisationskurve von CH_3HgOH ausgewertet und für die Konstante des 2:1-Komplexes $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SCN}^+$ bei Gegenwart eines Überschusses an 1:1-Komplex CH_3HgSCN titriert. In beiden Fällen dürfen in den Gleichungen (10) und (12) die Konzentrationen von CH_3Hg^+ und des binuclearen Hydroxokomplexes $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$ nicht vernachlässigt werden, weil die Assoziate wenig stabil sind, so dass sich das Puffergebiet durch Zugabe des Liganden gegenüber demjenigen in Fig. 2 gezeigten nur wenig nach oben verlagert (im Falle der Titration von 0,001 M CH_3HgOH in Gegenwart von 0,01 M CH_3HgSCN nur um 0,16 pH-Einheiten). Stabiler ist der 2:1-Komplex des Thioglykols $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, für dessen Untersuchung CH_3HgOH in Gegenwart des 1:1-Komplexes $\text{CH}_3\text{HgS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ mit HNO_2 titriert wurde; der sehr stabile 1:1-Komplex ist völlig aprotisch und reagiert weder mit H^+ noch mit OH^- .

Die Komplexe CH_3HgJ , $\text{CH}_3\text{HgS}_2\text{O}_3^-$ und $\text{CH}_3\text{Hg-Phosphin}$ (mit sulfuriertem Triphenylphosphin) sind so stabil, dass die Lösung des Methylquecksilberhydroxides stark alkalisch wird, wenn man den Ligand hinzufügt. Deshalb kann kein Ligandüberschuss verwendet werden, denn durch einen solchen wird das OH^- fast völlig vom CH_3Hg^+ verdrängt, und seine Konzentration wird fast so gross wie $[\text{CH}_3\text{Hg}]_f$; sogar bevor HNO_3 zugefügt wird, ist also β nach Gleichung (3) schon fast 1, so dass die Grösse $(1-\beta)$ und damit $\text{p}K'$ ungenau wird. Bei Verwendung äquivalenter Mengen von L und CH_3HgOH (beide von der Konzentration von etwa 10^{-3}) kann man es aber erreichen, dass alle am Vorgang (9) teilnehmenden Teilchen (mit Ausnahme der Messgrösse $[\text{H}^+]$) in erheblicher Konzentration in der Messlösung vorkommen. Natürlich kann man dann, da $[L]$ eine Variable ist, nicht mit (13) rechnen, sondern man muss (10), (11), (12) benutzen, wobei aber die Konzentrationen von CH_3Hg^+ und $(\text{CH}_3\text{Hg})\text{OH}^+$ vernachlässigbar sind.

Auch die Stabilitätskonstante des 1:1-Assoziates $\text{CH}_3\text{HgNC-Co}(\text{CN})_5^{2-}$ ist leicht aus einer in Gegenwart eines Überschusses von Hexacyanokobaltat aufgenommenen Titrationskurve von CH_3HgOH mit HNO_3 zu erhalten. Bei Überschuss von $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ können keine mehrfach mercurierten Cyanokobaltate auftreten. Wie die mathematische Analyse der Titrationskurve eines äquimolaren Gemisches zeigte, tritt aber $(\text{CH}_3\text{HgNC})_2\text{Co}(\text{CN})_4^-$ in geringer Konzentration auf, wenn 1:1-Gemische von CH_3HgOH und $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ angesäuert werden. Aus solchen Kurven wurde auch die Stabilitätskonstante dieses bis-methylmercurierten Hexacyanokobaltates erhalten. Für die Berechnungsmethode s. Diss. [14].

3. Komplexe mit basischen Liganden. – *Methylquecksilberphosphat*. Wenn man eine Lösung von K_2HPO_4 in Gegenwart von CH_3HgOH mit HNO_3 titriert, findet man, dass ein erstes Mol Säure in einem Puffergebiet um pH 7 und ein zweites Mol bei etwa

pH 4,5 verbraucht wird. Im Vergleich zum Übergang: $\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$ liegt das erste dieser Puffergebiete bei etwas grösseren pH-Werten, wobei folgende Reaktion stattfindet:



Analog zu (10) bis (12) gelten dann folgende Gleichungen:

$$[\text{CH}_3\text{Hg}]_t = [\text{CH}_3\text{Hg}] + [\text{CH}_3\text{HgOH}] + 2[(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}] + [\text{CH}_3\text{HgHPO}_4] \quad (15)$$

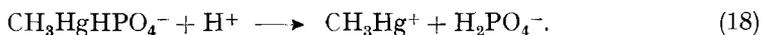
$$[\text{L}]_t = [\text{HPO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4] + [\text{CH}_3\text{HgHPO}_4] \quad (16)$$

$$[\text{HNO}_3] = [\text{CH}_3\text{Hg}] + [(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}] + [\text{H}_2\text{PO}_4] + [\text{CH}_3\text{HgHPO}_4]. \quad (17)$$

Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten von (4) und (5), sowie dem pK-Wert des Protondonators H_2PO_4^- , kann man die Konzentration von CH_3Hg^+ , H_2PO_4^- und des Binuclearen substituieren, und die Gleichungen (15)–(17) enthalten dann nur noch die Konzentrationen der an Reaktion (14) teilnehmenden 3 Spezies, die somit berechnet werden können. Derart sind Titrationskurven von Gemischen ausgewertet worden, welche verschiedene Mengen von Phosphat und Methylquecksilber enthielten ($[\text{L}]_t = 10^{-3}$ mit $[\text{CH}_3\text{Hg}]_t = 10^{-3}$, und $[\text{L}]_t = 10^{-3}$ mit $[\text{CH}_3\text{Hg}]_t = 2 \cdot 10^{-3}$). Die Resultate für die Konzentrationen wurden dann zum Massenwirkungsausdruck von (14) zusammengestellt. Der Befund, dass verschiedene Punkte der zwei Titrationskurven immer denselben Wert für die Gleichgewichtskonstante von (14) ergaben, beweist, dass mit (15) bis (17) alle in wesentlicher Konzentration am Vorgang teilnehmenden Teilchen erfasst worden sind. Es bildet sich beim Vermischen von HPO_4^{2-} und CH_3HgOH also kein $\text{CH}_3\text{HgPO}_4^{2-}$. Das ist auch verständlich, denn diese protonfreie Spezies könnte sich in bemerkbarer Konzentration nur bilden, wenn die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ($\text{CH}_3\text{HgOH} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{CH}_3\text{HgPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$) grösser als 10 wäre, was ein Verhältnis der Stabilitätskonstanten des Proton- und CH_3Hg -Komplexes von weniger als 10^3 verlangt, was offenbar nicht zutrifft, und auch nicht zu erwarten ist. Der protonierte Komplex $\text{CH}_3\text{HgHPO}_4^-$ geht also beim Zugeben von OH^- wieder in CH_3HgOH und HPO_4^{2-} über. Der in Tabelle 1 eingetragene Wert für die Stabilitätskonstante von $\text{CH}_3\text{HgHPO}_4^-$ ist aus dem Mittelwert von 12 Einzelergebnissen der Stabilitätskonstanten von (14) mit Hilfe des pK-Wertes von CH_3Hg^+ berechnet worden.

Da das Kalium-Ion mit HPO_4^{2-} ein Assoziat erheblicher Stabilität bildet (die Konstante: $[\text{KHPO}_4]/([\text{K}] \cdot [\text{HPO}_4])$ beträgt etwa 3 [15]), liegen in der 0,1M KNO_3 -Lösung etwa 20% des nicht an Methylquecksilber gebundenen HPO_4^{2-} in Form des Kaliumassoziates vor, was eine kleine Korrektur der erhaltenen Bildungskonstante von $\text{CH}_3\text{HgHPO}_4^-$ nötig machte.

Das Puffergebiet zwischen pH 4 und 5, welches beim Zugeben des zweiten Mols HNO_3 zum Gemisch von CH_3HgOH und HPO_4^{2-} durchlaufen wird, rührt von der Reaktion (18) her:



Auch für die Lösungen dieses Gebietes gelten die Summen (15) bis (17), und man kann daraus nochmals den Wert der Bildungskonstanten von $\text{CH}_3\text{HgHPO}_4^-$ ausrechnen. Wiederum wird dieselbe Zahl erhalten, das Ergebnis ist aber ungenauer als dasjenige aus dem obern Puffergebiet, weil schon beim Beginn der Zugabe des zweiten

Mols HNO_3 nur noch 30–40% des anwesenden Phosphates als $\text{CH}_3\text{HgHPO}_4^-$ vorliegen, während der Hauptteil zu CH_3HgOH und H_2PO_4^- hydrolysiert ist. (Man kann die Gleichgewichtskonstante von $\text{CH}_3\text{HgHPO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{HgOH} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ aus den Konstanten der Tabelle 1 ausrechnen und erhält dabei $10^{-2.8}$.) Die zugegebene Säure verwandelt also in erster Linie CH_3HgOH in CH_3Hg^+ (was auch die Lage des untern Puffergebietes in der Gegend von pH 4,5 erklärt), und es ist der kleinere Bruchteil, welcher nach (18) reagiert.

Methylquecksilberphosphit. Wenn eine Lösung von K_2HPO_3 bei Gegenwart von CH_3HgOH mit HNO_3 titriert wird, so beobachtet man ein gegenüber dem Übergang $\text{HPO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^-$ etwas ins Alkalische verschobenes erstes Puffergebiet, und dann wird ein zweites Mol Säure wieder bei pH-Werten um 4,5 aufgenommen. Die Verhältnisse sind genau wie beim Phosphat. Analog zu (14) findet während der Zugabe des ersten Mols HNO_3 die Reaktion (19) statt:



mit deren Gleichgewichtsdruck der Verlauf des oberen Puffergebietes beschrieben werden kann. Die Gemische enthalten also das Teilchen $\text{CH}_3\text{HgPO}_3^{2-}$ nicht. Die Berechnung der Stabilitätskonstanten von $\text{CH}_3\text{HgHPO}_3^-$ erfolgt wieder mit den Gleichungen (15) bis (17), in denen lediglich anstelle von PO_4 , PO_3 zu setzen ist. Der Komplex mit Phosphit ist fast genau so weitgehend hydrolytisch gespalten wie der Phosphatkomplex (aus den Zahlen der Tabelle 1 findet man für die Konstante der Reaktion: $\text{CH}_3\text{HgPO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{HgOH} + \text{HPO}_4^{2-}$ den Wert von 10^{-3}). Während der Zugabe des zweiten Mols Säure zum Gemisch von HPO_3^{2-} und CH_3HgOH wird also wieder vor allem CH_3HgOH in CH_3Hg^+ verwandelt, was erklärt, dass das Puffergebiet wieder zwischen pH 4 und 5 liegt.

Methylquecksilbersulfid. Ein gelöstes Gemisch von CH_3HgOH und Na_2SO_3 nimmt beim Titrieren mit HNO_3 die Wasserstoff-Ionen in einem Puffergebiet zwischen pH 9 und 11 auf, wobei sich folgender Vorgang abspielt:



Bei Anwesenheit eines Überschusses von Sulfid ist das Ende des von Reaktion (20) herrührenden Flachgebietes durch einen gut ausgeprägten pH-Sprung zu erkennen, welcher in das Puffergebiet der Protonierung des Sulfidüberschusses: $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{HSO}_3^-$ überleitet. Die Methylmercurierung und Protonierung von SO_3^{2-} finden also, anders als bei Phosphat und Phosphit, in getrennten pH-Gebieten statt. Für die rechnerische Auswertung des obern der zwei beschriebenen Puffergebiete ist dieser Umstand vorteilhaft, indem wiederum die Gleichungen (10), (11), (12) benutzt werden können, denn SO_3^{2-} ist ja im Gebiet der Bildung von $\text{CH}_3\text{HgSO}_3^-$ aprotisch wie die im Abschnitt 2 beschriebenen Liganden.

Amminkomplex $\text{CH}_3\text{HgNH}_3^+$. Ein Komplex kann nur dann pH-metrisch untersucht werden, wenn sich seine Bildung auf den pH-Wert auswirkt. Ein pH-abhängiges Gleichgewicht liegt unterhalb des Puffergebietes $\text{CH}_3\text{Hg}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgOH}$ (pH < 4,5) vor: $\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgNH}_3^+ + \text{H}^+$; doch liegt dieses extrem links. Zwischen den Puffergebieten $\text{CH}_3\text{Hg}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgOH}$ und $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3$, also im Gebiet $4,5 < \text{pH} < 9,4$, ist die Bildung des Amminkomplexes pH-unabhängig:

$\text{CH}_3\text{HgOH} + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgNH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Oberhalb des Puffergebietes $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ kann aber die Bildung des Assoziates von Methylquecksilber und Ammoniak pH-metrisch verfolgt werden, indem man OH^- durch NH_3 verdrängt:



Lösungen von CH_3HgOH wurden mit steigenden Mengen von Ammoniak versetzt und die Konzentration von OH^- über das pH gemessen. Bei einer vorgelegten Konzentration von CH_3HgOH von $2 \cdot 10^{-3} = [\text{CH}_3\text{Hg}]_t$ bewegte sich das pH von 9,92 bis auf 10,87, als die Konzentration von Ammoniak ($= [\text{NH}_3]_t$) von $2 \cdot 10^{-4}$ stetig bis auf $1,2 \cdot 10^{-2}$ erhöht wurde. Für diese Gemische gilt, wenn die Konzentrationen von H^+ , CH_3Hg^+ , $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$ vernachlässigt werden:

$$[\text{CH}_3\text{Hg}]_t = [\text{CH}_3\text{HgOH}] + [\text{CH}_3\text{HgNH}_3] \quad (22)$$

$$[\text{NH}_3]_t = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4] + [\text{CH}_3\text{HgNH}_3] \quad (23)$$

$$[\text{OH}] = [\text{NH}_4] + [\text{CH}_3\text{HgNH}_3] \quad (24)$$

Zusammen mit der Basizitätskonstante von NH_3 ($K_b = [\text{OH}] \cdot [\text{NH}_4]/[\text{NH}_3]$) stehen also vier Gleichungen zur Verfügung, mit denen die Konzentrationen der am Vorgang (21) beteiligten Teilchen berechnet werden können. Es wurde eine ausgezeichnete Konstanz für die Gleichgewichtskonstante von (21) erhalten [14] und aus dieser dann die Bildungskonstante des Amminkomplexes der Tabelle 1 berechnet.

«en»-Komplex: $\text{CH}_3\text{HgNH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$. Die Situation ist beim Äthylendiamin gleich wie beim Ammoniak: zur pH-metrischen Untersuchung steht nur das stark alkalische Gebiet zur Verfügung. Eine Lösung von CH_3HgOH ($[\text{CH}_3\text{Hg}]_t = 2 \cdot 10^{-3}$) wurde mit steigenden Mengen von «en» versetzt (von $9 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$) und der pH-Wert der Gemische bestimmt (er bewegte sich im Gebiet $\text{pH} = 10,53$ bis $10,84$). Wir haben es dabei mit folgendem Gleichgewicht zu tun:



und die Konzentrationen der teilnehmenden Teilchen können wieder mit (22) bis (24) berechnet werden, in denen lediglich NH_3 durch «en» zu ersetzen ist. Die Binuclearen H_2en^{2+} , $\text{CH}_3\text{HgenH}^{2+}$ und $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{en}^{2+}$ werden dabei vernachlässigt, was man sicher tun darf und was auch durch die gute Konstanz der erhaltenen Gleichgewichtskonstanten von Reaktion (22) bewiesen wurde.

Methylquecksilberfluorid. Es war zu erwarten, dass CH_3HgF nur ein schwacher Komplex sein würde. Zu seiner Untersuchung wurde eine Lösung von CH_3HgOH ($c = 10^{-3}$) mit einem grossen Überschuss an Alkalifluorid versetzt ($[\text{L}]_t = 10^{-1}$) und nun mit HNO_3 unter Verfolgung des pH-Wertes titriert. Die Konzentration des Fluorions kann dabei als konstant betrachtet werden, so dass man aus dem abgelesenen pH die Konzentration $[\text{HF}]$ berechnen kann mit dem pK-Wert von Fluorwasserstoff ($\text{pK} = 2,85$). Weiter gelten (23) und (24), welche zusammen mit K und K_d (Gleichungen 4 und 5) benutzt werden, um die Konzentrationen $[\text{CH}_3\text{HgF}]$ und $[\text{CH}_3\text{HgOH}]$ zu finden, womit dann die gesuchte Bildungskonstante erhalten wird.

$$[\text{CH}_3\text{Hg}]_t = [\text{CH}_3\text{Hg}] + [\text{CH}_3\text{HgOH}] + 2 [(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}] + [\text{CH}_3\text{HgF}] \quad (23)$$

$$[\text{HNO}_3] = [\text{H}] + [\text{HF}] + [\text{CH}_3\text{Hg}] + [(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}] + [\text{CH}_3\text{HgF}] \quad (24)$$

Gleichartig wurde der Komplex von *Sulfanilat* untersucht. Der pK-Wert der Sulfanilsäure beträgt 3,06, also fast genau gleich viel wie derjenige von HF. Es wurde CH_3HgOH in Gegenwart eines grossen Überschusses von Sulfanilat mit HNO_3 titriert und die zu (23) und (24) analogen Gleichungen angewandt.

4. *Austauschgleichgewichte*. Liganden, welche sehr stabile Methylquecksilberkomplexe bilden und zugleich Protonakzeptoren sind, kann man mit einem der schweren Halogen-Ionen X^- ($= \text{Cl}^-$, Br^- oder J^-) um CH_3Hg^+ ins Konkurrenzgleichgewicht setzen. Zuerst wird der zu untersuchende Komplex CH_3HgL aus äquivalenten Mengen CH_3HgOH und HL erzeugt. Nun wird das Halogenid X^- , meist im Überschuss, hinzugegeben, wobei CH_3HgL etwas stabiler sein soll als CH_3HgX . Wenn man das Halogen passend gewählt hat, so wechselt beim Zugeben von Säure in einem Puffergebiet das Methylquecksilber von L auf X^- über, gemäss folgender Gleichung:



Für die Gleichgewichtsgemische des Puffergebietes gelten folgende Summen:

$$[\text{CH}_3\text{Hg}]_t = [\text{CH}_3\text{HgL}] + [\text{CH}_3\text{HgX}] \quad (26)$$

$$[\text{X}]_t = [\text{X}] + [\text{CH}_3\text{HgX}] \quad (27)$$

$$[\text{L}]_t = [\text{HL}] + [\text{L}] + [\text{CH}_3\text{HgL}] \quad (28)$$

$$[\text{HNO}_3] = [\text{H}] - [\text{OH}] + [\text{HL}]. \quad (29)$$

Mit dem gemessenen $[\text{H}]$ findet man mit (29) $[\text{HL}]$ und über den pK-Wert von $\text{HL}^{1-\lambda}$ auch $[\text{L}]$; dann wird mit (28) $[\text{CH}_3\text{HgL}]$ und mit (26) und (27) auch $[\text{CH}_3\text{HgX}]$ und $[\text{X}]$ erhalten. Man kann also die Gleichgewichtskonstante K_{25} des Vorganges (25) aus jedem Punkt des Puffergebietes ausrechnen. Mit dem pK-Wert von $\text{HL}^{1-\lambda}$ und der Stabilitätskonstante K_{MX} von CH_3HgX erhält man schliesslich mit (30) K_{ML} , die Stabilitätskonstante von $\text{CH}_3\text{HgL}^{1-\lambda}$:

$$K_{25} \cdot K_{\text{ML}} = K_{\text{MX}} \cdot 10^{\text{pK}_{\text{HL}}}. \quad (30)$$

Derart wurde der 1:1-Komplex des Thioglykols untersucht: **$\text{CH}_3\text{HgS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$** . Das äquimolare Gemisch von CH_3HgOH und Thioglykol, beide in der Konzentration von etwa 10^{-3} , wurde mit KJ auf die ionale Stärke von $\mu = 0,1$ gebracht und nun mit HNO_3 titriert. Dabei tritt ein Puffergebiet in der Gegend von pH 4 auf, innerhalb welchem Methylquecksilber von Mercaptan auf das Jodid hinüberwechselt. 8–12 Punkte dieses Puffergebietes wurden von jeder der drei aufgenommenen Kurven für die Berechnung von K_{25} ausgewertet. Diese Einzelresultate lagen zwischen $0,69 \cdot 10^{-2}$ und $1,05 \cdot 10^{-2}$ und wurden gemittelt.

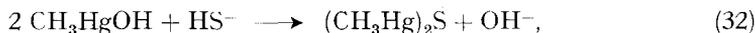
Um die Konstante des sehr stabilen Komplexes **$\text{CH}_3\text{HgPR}_3^+$** mit dem aliphatischen Phosphin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{OH}$ zu erhalten, ist ein äquimolares Gemisch von CH_3HgOH und Phosphin der Konzentration von je 10^{-3} mit einem Überschuss von HNO_3 angesäuert worden. Bei Gegenwart einer grossen Menge KBr ($[\text{Br}]_t = 0,1$) wurde der Säureüberschuss mit NaOH zurücktitriert, wobei das Puffergebiet der Reaktion (25) durchlaufen wurde. Es liegt sehr sauer bei pH-Werten zwischen 3 und 5. Diesmal wurde ionale Stärke $\mu = 1$ gewählt. Triäthylphosphin wurde in 20-proz. Äthanol untersucht, weil es in Wasser zu wenig löslich ist, indem in 0,1M KJ das CH_3Hg^+ mit Säure vom Phosphor verdrängt wurde [16].

5. *Die Sulfidkomplexe.* Die Untersuchung der Methylquecksilberkomplexe mit Sulfid⁶⁾ stellt besondere Probleme, weil $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ nur eine geringe Löslichkeit hat, so dass sehr verdünnt gearbeitet werden muss, wenn die Bildung einer Fällung vermieden werden soll. Ferner scheidet sich beim langen Stehen aus sulfidhaltigen Lösungen von Methylquecksilber HgS aus. Das Sulfid vermag also – in langsamer Reaktion – die C-Hg-Bindung zu sprengen.

Wenn man eine Lösung ansetzt, welche etwa $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ist, sowohl in bezug auf CH_3HgOH als auch NaHS , ($\mu = 0,1$ mit NaNO_3) so erhält man ein Gemisch vom pH-Wert 10. Der nach: $\text{CH}_3\text{HgOH} + \text{HS}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{HgS}^- + \text{H}_2\text{O}$ gebildete Thiokomplex muss offenbar basisch sein wie HS^- , denn sonst müsste der pH-Wert absinken, wenn das basische HS^- verschwindet. Das Gemisch verbraucht in der Tat Säure in einem Puffergebiet 10 bis 8, welches durch einen kleinen pH-Sprung abgeschlossen wird und überleitet in das Puffergebiet $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ (Kurve 1, Fig. 3). Überraschenderweise liegt der pH-Sprung bei $1/2$ Mol H^+ pro Methylquecksilber, was anzeigt, dass ein Binucleares entsteht:



Offenbar setzt sich das primär entstehende CH_3HgSH sofort mit noch unprotoniertem CH_3HgS^- um, weil CH_3HgS^- die stärkere «weiche» Base ist als HS^- . Die Formulierung (31) ist auch mit dem Verhalten eines 2:1-Gemisches von CH_3HgOH und HS^- im Einklang, welches so stark alkalisch ist, wie dem vollständigen Umsatz nach (32) entspricht:



und sich bei der Säuretiterung wie eine Alkalihydroxidlösung verhält (Kurve 2, Fig. 3).

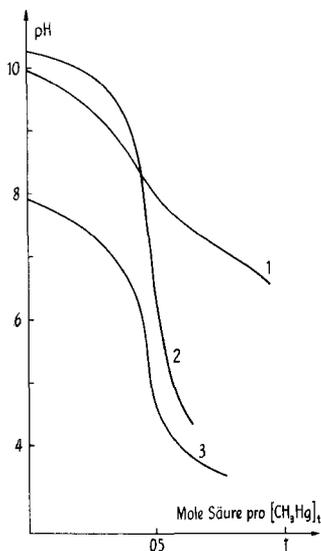


Fig. 3. Acidifizierungskurven

Kurve 1: $4,9 \cdot 10^{-4}\text{M}$ CH_3HgOH mit $6,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$ NaHS ;
 Kurve 2: $4,93 \cdot 10^{-4}\text{M}$ CH_3HgOH mit $2,46 \cdot 10^{-4}\text{M}$ NaHS ;
 Kurve 3: $9,85 \cdot 10^{-4}\text{M}$ CH_3HgOH mit $4,86 \cdot 10^{-4}\text{M}$ NaHS
 und 10^{-2}M Thioglykol.

⁶⁾ Herrn MAX MEIER danken wir für diese Untersuchung.

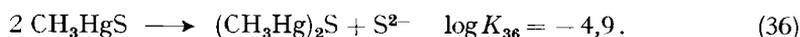
Mit den Gleichungen (33) bis (35) kann man die Konzentrationen der am Vorgang (31) teilnehmenden Teilchen und damit auch K_{31} , die Gleichgewichtskonstante dieses Vorgangs, bekommen:

$$[\text{CH}_3\text{Hg}]_t = [\text{CH}_3\text{HgS}] + 2 [(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}] \quad (33)$$

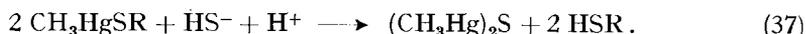
$$[\text{S}]_t = [\text{CH}_3\text{HgS}] + [(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}] + \text{HS}^- \quad (34)$$

$$[\text{Säure}] = [\text{H}] - [\text{OH}] + [(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}]. \quad (35)$$

Aus 10 verschiedenen Punkten des Puffergebietes (31) wurden für $\log K_{31}$ Werte zwischen 9,26 und 9,38 erhalten, wobei kein Gang festzustellen war, sondern ein unregelmässiges Streuen der Resultate aus aufeinanderfolgenden Punkten des Puffergebietes. Im Mittel bekommt man: $\log K_{31} = 9,32$. Wenn man K_{31} mit der Aciditätskonstante von HS^- multipliziert ($\text{pK} = 14,2$ [17]), so erhält man die Gleichgewichtskonstante des Vorgangs (36):



Um über die Stabilität des Sulfidkomplexes Aufschluss zu bekommen, wurde die Konkurrenz zwischen S^{2-} und Thioglykolat RS^- um das Kation CH_3Hg^+ untersucht. Ein Gemisch von CH_3HgSR und HS^- verbraucht bei der Zugabe von Säure Wasserstoff-Ionen in einem Puffergebiet zwischen pH 8 und 7. In diesem pH-Intervall ist vom Sulfidkomplex nur das Binucleare $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ bestandfähig und CH_3HgS^- darf unberücksichtigt bleiben. Neben der Bildung von H_2S aus HS^- geht Reaktion (37) vor sich:



Die Auswertung dieses Puffergebietes erfolgte gemäss der Formulierung mit folgenden Gleichungen:

$$[\text{CH}_3\text{Hg}]_t = 2 [(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}] + [\text{CH}_3\text{HgSR}] \quad (38)$$

$$[\text{S}]_t = [(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}] + [\text{HS}] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (39)$$

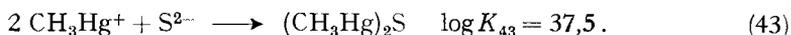
$$[\text{RS}]_t = [\text{CH}_3\text{HgSR}] + [\text{HSR}] + [\text{SR}] \quad (40)$$

$$[\text{Säure}] = [\text{H}] - [\text{OH}] + [(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}] + [\text{H}_2\text{S}] - [\text{SR}]. \quad (41)$$

Wenn man noch die pK -Werte von HSR und H_2S zu Hilfe nimmt, kann man mit den Gleichungen (38) bis (41) aus jedem Punkt des Puffergebietes die Gleichgewichtskonstante K_{37} der Reaktion (37) erhalten. Im Mittel wurde gefunden: $\log K_{37} = 10,14$, und die Einzelergebnisse streuten unregelmässig zwischen 10,08 und 10,23.

Aus K_{37} erhält man mit (42) die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (43); also die Bruttobildungskonstante des Binuclearen $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$:

$$\log K_{43} = \log K_{37} + 2 \cdot \log K_{\text{MSR}} - 2 \cdot \text{pK}_{\text{HSR}} + \text{pK}_{\text{HS}} \quad (42)$$

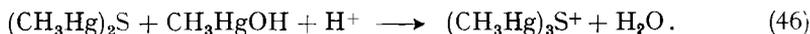


In (42) bedeutet K_{MSR} die Bildungskonstante vom Thioglykolatkomplex CH_3HgSR , und die beiden pK -Werte sind diejenigen von Thioglykol HSR und HS^- . Wenn man hierfür die Zahlen der Tabelle 1 einsetzt, so findet man für die Bildungs-

konstante des Binuclearen: $K_{43} = 37,5$. Diese Grösse kann man schliesslich mit K_{36} kombinieren und erhält so die gesuchte Bildungskonstante von CH_3HgS^- :

$$2 \cdot \log K_{\text{MS}} = \log K_{43} - \log K_{36} = 42,4. \quad (44)$$

Neben CH_3HgS^- und $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ bildet Methylquecksilber mit Sulfid noch den trinuclearen Komplex $(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{S}^+$. Salze mit diesem Kation sind von GRDENIC & MARKUSIC [18] auch präparativ erhalten und röntgenographisch untersucht worden. Um die Stabilitätskonstante des Trinuclearen zu bekommen, titriert man zweckmässig CH_3HgOH in Gegenwart von $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$. Da der ungeladene 2:1-Komplex schwerlöslich ist, sind wir von Alkalisulfid ausgegangen. Standardlösungen von Methylquecksilberhydroxid und NaHS wurden im Verhältnis von etwa 5:1 gemischt ($[\text{CH}_3\text{Hg}]_t = 4,9 \cdot 10^{-4}$; $[\text{S}]_t = 1,0 \cdot 10^{-4}$). Das Gemisch hat $\text{pH} = 10$, weil durch Reaktion (32) das Binucleare und OH^- entstehen. Wenn nun mit Säure titriert wird, so beobachtet man nach der Neutralisation des nach (32) gebildeten OH^- ein sich zwischen $\text{pH} 9$ und $\text{pH} 7$ erstreckendes Puffergebiet, wobei sich folgende Reaktion abspielt:



Die Auswertung kann nach den Gleichungen (10) bis (12) erfolgen, denn es handelt sich um die Komplexierung eines aprotischen Liganden $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$, und Reaktion (46) ist ein Beispiel des allgemeinen Vorgangs (9). Da wegen der Gefahr des Ausfallens von schwerlöslichen $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ sehr verdünnt gearbeitet werden musste, waren nur mässig genaue Resultate zu erreichen. Die 7 Einzelresultate für $\log K_{46}$ streuten zwischen 11,39 und 11,72, und der Mittelwert betrug 11,58. Damit wurde der in Tabelle 1 eingesetzte Wert für die Stabilitätskonstante von $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}^+$ erhalten.

6. Methylquecksilbercyanid. Die Stabilität von CH_3HgCN wurde mit einer Quecksilberelektrode untersucht. In eine Lösung (stets $\mu = 0,1$ mit KNO_3) wurden eingebracht: 10^{-3}M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ CH_3HgOH und $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ KCN , wobei eine äquimolare Lösung von $\text{Hg}(\text{CN})_2$, CH_3HgCN , CH_3HgOH und OH^- entsteht. Dieses Gemisch wurde mit HNO_3 titriert, der pH -Wert mit einer Glaselektrode registriert und die Konzentration des unkomplexierten Hg^{2+} mit einer Quecksilber-Metallelektrode gemessen. Es handelt sich um folgendes Gleichgewicht:



Da dieses Gleichgewicht im ganzen pH -Bereich links liegt, betragen die Konzentrationen von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und CH_3HgCN stets 10^{-3} , entsprechend den eingebrachten Mengen. Die Konzentration von OH^- änderte sich während der Säurezugabe gemäss dem Abfall des pH -Wertes von 11 auf 3,6, und die Konzentration $[\text{CH}_3\text{HgOH}]$ erleidet eine entsprechende Senkung, indem nach der Neutralisation des anfänglich vorhandenen freien OH^- im Puffergebiet $\text{pH} 5,5$ bis $3,5$ daraus CH_3Hg^+ entsteht und sich vorübergehend auch das Binucleare $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$ bildet. Mit dem gemessenen pH kann man mit den Konstanten K und K_d (Gleichungen 4 und 5) für jeden Punkt aus der nicht mit Cyan komplexierten Gesamtkonzentration von Methylquecksilber (stets $[\text{CH}_3\text{Hg}] + 2 [(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}] + [\text{CH}_3\text{HgOH}] = 10^{-3}$) die Konzentration $[\text{CH}_3\text{HgOH}]$ ausrechnen. Die Quecksilberelektrode liefert $[\text{Hg}]$, welches stets eine sehr kleine Grösse ist und bei der pH -Senkung von 11 auf 3,6 von $10^{-22,41}$ auf $10^{-9,06}$ an-

steigt. Die Messresultate kann man dann zum Massenwirkungsausdruck K_{47} von Vorgang (47) zusammenstellen. Für $\log K_{47}$ wurden 18 Einzelresultate erhalten, die alle zwischen $-24,8$ und $-25,5$ lagen, während $[\text{OH}]^2$ und $[\text{Hg}]$ sich je um einen Faktor von etwa 10^{14} änderten. Aus dem Mittelwert: $\log K_{47} = -25,3$ wurde die in der Tabelle 1 aufgeführte Bildungskonstante K_{MCN} von CH_3HgCN berechnet nach (48):

$$2 \log K_{\text{MCN}} = \log K_{47} + 2 \log K_{\text{MOH}} + \log \beta_{\text{Hg}(\text{CN})_2}. \quad (48)$$

In Gleichung (48) bedeutet K_{MOH} die Bildungskonstante von CH_3HgOH , und $\beta_{\text{Hg}(\text{CN})_2}$ diejenige von $\text{Hg}(\text{CN})_2$, welche von ANDEREGG [19] ermittelt worden ist ($\log \beta_{\text{Hg}(\text{CN})_2} = 34,71$).

SUMMARY

The stability constants of the methylmercury complexes $\text{CH}_3\text{HgL}^{1-\lambda}$ with a considerable number of ligands $\text{L}^{\lambda-}$ have been determined (Table 1). Like H^+ , the cation CH_3Hg^+ reveals the coordination number 1 almost exclusively. Some ligands form also binuclear adducts $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{L}^{2-\lambda}$ and sulfide even forms $(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{S}^+$. The coordination behaviours of CH_3Hg^+ and H^+ however are very different concerning the selection of ligands, the former being a soft and the latter a hard acid in the sense of PEARSON. The entropy ΔS of the reaction: $\text{H}^+ + \text{L}^- \rightarrow \text{HL}$ is more positive by about 14 e.u. than ΔS of the reaction: $\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{L}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{HgL}$. The hydrogen ion in aqueous solution has a far greater order producing action on the solvent than CH_3Hg^+ . Two dyes also have been investigated, which may serve as indicators for CH_3Hg^+ and for the determination of pCH_3Hg ($= -\log [\text{CH}_3\text{Hg}^+]$).

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. BARBIERI, G. FARAGLIA, M. GIUSTINIANI & L. RONCUCCI, *J. inorg. nucl. Chemistry* **26**, 203 (1964).
- [2] A. WERNER, *Liebigs Ann. Chem.* **386**, 39 (1912).
- [3] W. C. WAGGENER, J. A. MATTERN, G. H. CARTLEDGE, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2958 (1959).
- [4] R. B. SIMPSON, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4711 (1961).
- [5] P. C. H. MITCHELL & R. J. P. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1960**, 1912.
- [6] H. ERLÉNMEYER & M. LEO, *Helv.* **75**, 1171 (1932).
- [7] G. SCHWARZENBACH, XVth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Lisbon 1956, *Experientia*, Suppl. V.
- [8] S. AHLAND, J. CHATT & N. R. DAVIES, *Quart. Reviews (London)* **12**, 265 (1958).
- [9] R. G. PEARSON, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- [10] G. SCHWARZENBACH, *Advances inorg. Chem. Radiochem.* **3**, 257 (1961).
- [11] A. SIMON & Mitarbeiter, *Z. anorg. Chem.* **281**, 113, 135 (1955); **288**, 131 (1956).
- [12] F. D. ROSSINI *et al.*, «Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties», National Bureau of Standards, Circular 500, Washington 1952; J. C. McCOURBREY, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 743 (1955); J. W. COBBLE, *J. chem. Physics* **21**, 1443 (1953).
- [13] JÜRIG PETER, Diplomarbeit ETH., Zürich 1963.
- [14] M. SCHELLENBERG, «Die Komplexchemie des Methylquecksilberkations», Promotionsarbeit ETH., Zürich 1963.
- [15] R. M. SMITH & R. A. ALBERTY, *J. physic. Chemistry* **60**, 180 (1956).
- [16] E. STOLL, Diplomarbeit ETH., Zürich 1963.
- [17] M. WIDMER & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **47**, 266 (1964).
- [18] D. GRDENIC & B. MARKUSIC, *J. chem. Soc.* **1958**, 2434.
- [19] G. ANDEREGG, *Helv.* **40**, 1022 (1957).