

2. Kinetik sehr schneller Methylquecksilber-Übertragungsreaktionen zwischen pyridinhaltigen Chelatliganden und dem Hydroxid-Ion¹⁾

von Gerhard Geier, Isidor Erni und René Steiner
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich

(18. X. 76)

Kinetics of very fast Methylmercury-Transfer Reactions between Pyridine-containing Chelating Ligands and the Hydroxide Ion

Summary

The kinetics of the reactions between methylmercury hydroxide and bipyridine, terpyridine, phenanthroline and pyridine-2-azo-4-dimethylaniline have been studied by means of the temperature jump relaxation method. These bi- and tridentate ligands form methylmercury chelates. Their formation is faster than the formation of the pyridine complex. The chelate complexes show an unusually high reactivity. Their reaction rates with hydroxide ions reach almost the diffusion controlled limit.

1. Einleitung. – Die von Hg(II) bevorzugte lineare Zweierkoordination ist bei Methylquecksilberkomplexen ganz besonders ausgeprägt. Während von zahlreichen (1:1)-Komplexen des CH_3Hg^+ mit einzähnigen Liganden die Stabilität bekannt ist, sind (1:2)-Komplexe im allgemeinen nicht nachweisbar [1]. Chelatkomplexe des Methylquecksilbers wurden erstmals mit Dithioäthern festgestellt [2]. Mit entsprechenden flexiblen Polyaminen, z.B. Äthylendiamin, sind Chelatbildungen nicht nachweisbar [1]. Falls jedoch die N-Atome mit einem hinreichend starren Gerüst verknüpft sind, kann eine koordinative Erweiterung des CH_3Hg^+ und damit eine Chelatbildung erzwungen werden. Anhand von Komplexstabilitätsdaten konnte dies beim Pyridin-2-azo-4-dimethylanilin (2-pada) [3] sowie 1,10-Phenanthrolin (phen) und 2,2'-Bipyridyl (bipy) [4] gezeigt werden. Inzwischen wurde mit einer Röntgenstrukturanalyse die Chelatstruktur von $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{bipy})\text{NO}_3$ bewiesen [5]. Auch NMR.-Studien in Lösung zeigen den Chelatcharakter der bipy- und phen-Komplexe auf [6].

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über das kinetische Verhalten von CH_3Hg^+ -Chelatkomplexen mit *N*-Donoren. Bei CH_3Hg^+ -Übertragungsreaktionen zwischen unidentaten Liganden hatten wir eine frappante Ähnlichkeit mit Protonenübertragungsreaktionen festgestellt [3].



Für CH_3Hg^+ -Übertragungen nach (1) erhält man formal dieselbe Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten wie für sehr

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Aarau, 3. 10. 75.

schnelle H^+ -Übertragungen nach (2). Für letztere ist es wesentlich, dass im Übergangszustand eine stabile Wasserstoffbrücke, $Y-H \dots X$, vorliegt [7]. Befindet sich jedoch das H-Atom in einem Wasserstoffchelate, YH , so ist dessen Übertragung auf X erheblich langsamer [8]. Man hätte erwarten können, dass CH_3Hg -Chelate, in Analogie zu Wasserstoff- oder auch anderen Metallchelaten, weniger reaktiv sind als CH_3Hg -Komplexe mit unidentaten Liganden. Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, dass CH_3Hg -Chelate aussergewöhnlich reaktiv sind.

2. Experimenteller Teil. – *Substanzen.* CH_3HgOH -Lösung: Methylquecksilberchlorid (*Merck*, zur Synthese) enthält $HgCl_2$. Die Reinigung erfolgte durch Umsetzung mit *ca.* 1 M KOH. Das ausfallende HgO wurde abfiltriert, das Filtrat angesäuert und unter kräftigem Rühren mit überschüssigem KI versetzt. Der letzte Rest des nichtmethylierten Hg blieb als HgI_4^{2-} in Lösung. Das ausgefallene CH_3HgI wurde abfiltriert, ausgewaschen und anschliessend mit Ag_2O versetzt. Nach dem Filtrieren erhielt man eine reine CH_3HgOH -Lösung, welche, nach Zugabe von überschüssigem KI, acidimetrisch standardisiert wurde. Übereinstimmende Resultate ergaben Titrationen mit $Na_2S_2O_3$ in Methanol/Wasser 1:1 und *Michler'schem* Thio Keton als Indikator.

2-pada wurde nach [9] und Pyridin-4-azo-4-dimethylanilin (4-pada) nach [10] dargestellt.

Gleichgewichtskonstanten. Die Ermittlung der Stabilitätskonstanten der CH_3HgX -Komplexe erfolgte spektrophotometrisch oder durch pH-Titrationen [11]. K_{CH_3HgX} wurde für $X = phen$ und Pyridin pH-metrisch [12], für $X = 2-pada$ und 4-pada spektrometrisch bestimmt. Die Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung der Spektren von *pada*, *padaH⁺* und *padaCH₃Hg⁺*. Für $X = bipy$ und 2,2',6',2''-Terpyridyl(*terpy*) erfolgte die Auswertung unter Berücksichtigung der Spektren von X , XH^+ und XCH_3Hg^+ , wobei die Lösungen variable Konzentrationen des Konkurrenzliganden Cl^- enthielten. Für die Ermittlung der Stabilität des (2:1)-Komplexes *terpy*(CH_3Hg) $_2^{2+}$ wurde der Konkurrenzligand 8-Hydroxy-chinolin-5-sulfonsäure (*oxs*) zugesetzt. Die Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung der Spektren von *oxsH₂*, *oxsH⁺*, *oxs²⁻*, *oxs*(CH_3Hg) $^-$ und *oxsH*(CH_3Hg).

Die eingesetzten Totalkonzentrationen von $[CH_3Hg]_t$ und $[X]_t$ variierten im Bereich von 10^{-5} – $2 \cdot 10^{-3}$ M. Die Ionenstärke (*I*) wurde mit KNO_3 oder $NaClO_4$ auf $I = 0,1$ M eingestellt ($T = 20^\circ$).

Kinetische Messungen. Sämtliche kinetische Messungen wurden mit einem Temperatursprung-Relaxationsspektrometer der Firma *Messanlagen Studiengesellschaft*, Göttingen, durchgeführt. Die untersuchten Lösungen wurden jeweils derart thermostatisiert, dass nach erfolgtem Temperatursprung von *ca.* 4° die Temperatur $20 \pm 0,2^\circ$ betrug. Die Untersuchungen umfassten den Konzentrationsbereich, wie er in Tab. 1 zusammengefasst ist.

Tabelle 1. Konzentrationsbereiche bei den kinetischen Messungen

| Ligand X | $[X]_t$ M · 10 ⁴ | $[CH_3Hg]_t$ M · 10 ⁴ | pH | τ [μ s] |
|----------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------|-------------------|
| py | 7 – 30 | 7 – 30 | 8,5 – 8,7 | 15 – 35 |
| bipy | 6 – 50 | 1 – 6 | 8,7 – 9,0 | 20 – 110 |
| terpy | 2 – 10 | 8 – 12 | 8,7 – 8,8 | 40 – 100 |
| phen | 1 – 5 | 1 – 5 | 8,7 – 9,3 | 20 – 100 |
| 2-pada ^{a)} | 1 – 5 | 0,4 – 4 | 8,0 – 9,0 | 60 – 250 |
| b ^{b)} | 0,05 – 0,8 | 0,1 – 1,2 | 5,3 – 6,3 | 40 – 200 |

a) Reaktionssystem (8).

b) Reaktionssystem (12).

Der relevante Relaxationsvorgang konnte stets mit der Beziehung (3) beschrieben werden. $\delta[i]$ bedeutet die Abweichung von der Gleichgewichtskonzentration $[i]$. Die Relaxationszeit, τ , wurde mit einem Exponentialkurvensimulator ermittelt²⁾.

$$\frac{d\delta[i]}{dt} = -\frac{\delta[i]}{\tau} \quad (3)$$

²⁾ Für Einzelheiten vgl. [11].

3. Resultate. – *Gleichgewichte.* CH_3Hg - und H -Komplexe ergeben für unidentate Liganden mit einem bestimmten Ligandatome jeweils lineare Korrelationen zwischen den Logarithmen der Stabilitätskonstanten

$$K_{\text{CH}_3\text{HgX}} = \frac{[\text{CH}_3\text{HgX}]}{[\text{CH}_3\text{Hg}][\text{X}]}$$

der Methylquecksilberkomplexe und den $\text{p}K$ -Werten ($\equiv \log K_{\text{HX}}$) der protonierten Liganden [3]. Fig. 1 zeigt eine solche Korrelationsgerade unter Berücksichtigung von 10 verschiedenen N -Liganden. Die Werte für bipy, terpy, phen und 2-pada (vgl. Tabelle 2) liegen ganz deutlich oberhalb der Geraden. Die erhöhte Komplexstabilität, gegenüber einzähligen Liganden gleicher Basizität, zeigt, dass es sich um Chelatkomplexe handelt. Die bidentate Koordination des 2-pada lässt sich auch durch Vergleich mit dem 4-pada erkennen. Die Basizität von 2-pada ist kleiner ($\text{p}K = 4,50$) als diejenige von 4-pada ($\text{p}K = 5,60$). Hingegen ist die CH_3Hg -Komplexstabilität des ersteren grösser ($\log K_{\text{CH}_3\text{HgX}} = 5,75$) als diejenige mit 4-pada ($\log K_{\text{CH}_3\text{HgX}} = 4,76$), welches natürlich nur mit dem Pyridinstickstoffatom und ohne Mitwirkung der Azogruppe koordiniert werden kann. Die beiden N -Donoren des 2-pada sind nicht starr miteinander verknüpft, so dass sich keine optimale Komplexstabilität ergibt. Ähnliche Verhältnisse liegen beim bipy vor. Die bessere Fixierung der N -Atome im phen ermöglicht die Bildung eines deutlich stabileren Komplexes. Der Stabilitätsvergleich ergibt, dass terpy sicherlich bidentat ist; ob allenfalls auch das dritte

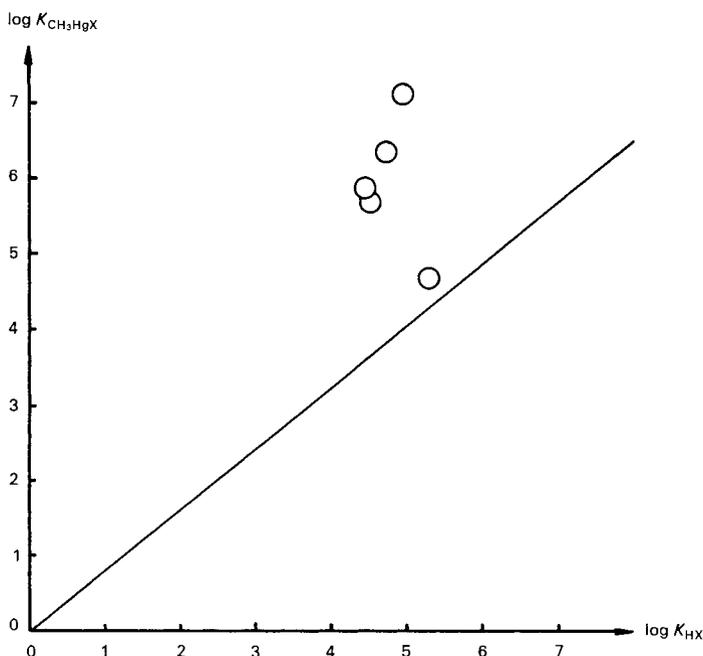
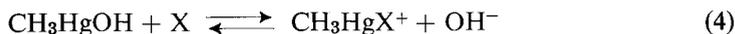


Fig. 1. *Methylmercurierung vs. Protonierung.* Von unten nach oben: Pyridin, 2-pada, 2,2'-Bipyridyl, 2,2',6',2''-Terpyridyl, 1,10-Phenanthrolin.

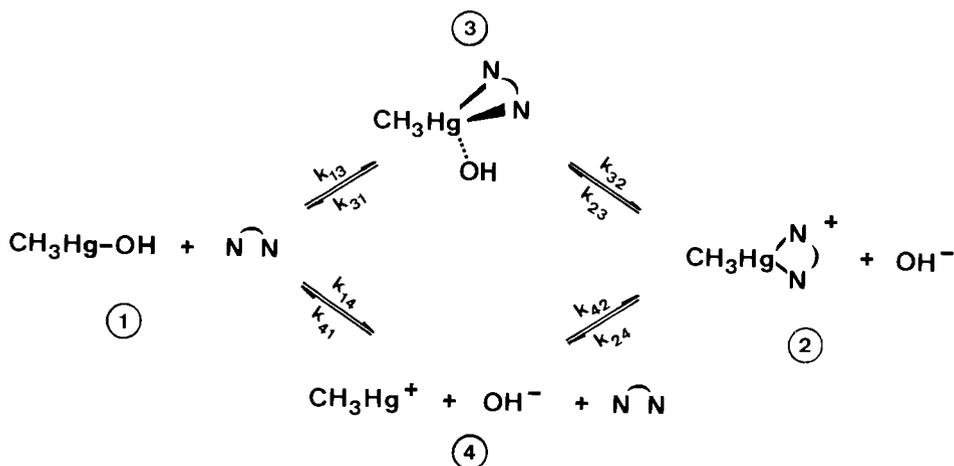
N-Atom mit Hg in Wechselwirkung tritt, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Nicht erstaunlich ist es, dass terpy sehr leicht zwei CH_3Hg^+ zu binden vermag:

$$\frac{[(\text{CH}_3\text{Hg})_2 \text{ terpy}]}{[\text{CH}_3\text{Hg terpy}][\text{CH}_3\text{Hg}]} = 1.8 \cdot 10^3.$$

Kinetik. Mit der Temperatursprungmethode haben wir die Kinetik der CH_3Hg^+ -Übertragung vom Hydroxid auf die erwähnten Chelatbildner untersucht. Unter den



angewandten Versuchsbedingungen (leicht alkalisches Milieu, verdünnte wässrige Lösungen) erfolgt die CH_3Hg^+ -Übertragung (4) nach folgendem Schema:



Die Zustände ③ und ④ sind stationäre Zwischenzustände, so dass diese Reaktion als quasi-einstufig betrachtet werden kann. Die reziproke Relaxationszeit ergibt sich dann zu ³⁾

$$\begin{aligned} \tau^{-1} = \tau_{\text{③}}^{-1} + \tau_{\text{④}}^{-1} = & \left(\frac{k_{13} k_{32}}{k_{31} + k_{32}} + \frac{k_{14} k_{42}}{k_{41}[\text{OH}] + k_{42}[\text{X}]} \right) ([\text{CH}_3\text{HgOH}] + [\text{X}]) \\ & + \left(\frac{k_{23} k_{31}}{k_{31} + k_{32}} + \frac{k_{24} k_{41}}{k_{41}[\text{OH}] + k_{42}[\text{X}]} \right) ([\text{CH}_3\text{HgX}] + [\text{OH}]) \end{aligned} \quad (5)$$

Für $\text{X} = 2\text{-pada}$ konnte der Relaxationsvorgang direkt spektrophotometrisch beobachtet werden. Für $\text{X} = \text{bipy}$, phen und terpy wurde ein pH-Indikator, $[\text{I}]_t = 1 - 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, an das Reaktionssystem gekoppelt. Bei den angewandten Versuchsbedingungen hat die Indikatorreaktion immer hinreichend schneller den Gleichgewichtszustand erreicht als die Komplexbildungsreaktion. Deshalb können in (5) die Terme mit $[\text{CH}_3\text{HgX}]$ durch den einfachen Korrekturfaktor, F_1 ,

$$F_1 = \frac{1}{\frac{[\text{HI}][\text{I}]}{[\text{I}]_t[\text{OH}]} + 1} \quad (6)$$

³⁾ Die Ausdrücke für τ^{-1} können nach den in [13] angegebenen Verfahren erhalten werden.

modifiziert werden ⁴⁾, mit $pK_{HI} = 8,86$ für Thymolblau. Bei Phenolphthalein überlappen sich im relevanten pH-Bereich zwei Puffergebiete [14]; in diesem Fall wurde der Korrekturfaktor F_2 (7) verwendet (mit $pK_1 = 9,34$ und $pK_2 = 9,04$):

$$F_2 = \frac{1}{\frac{[I][HI] + [HI][H_2I] + 4[I][H_2I]}{[I]_t[OH]} + 1} \quad (7)$$

Für hinreichend hohe pH-Werte und kleine Ligandkonzentrationen kann der Beitrag von $\tau_{\textcircled{4}}^{-1}$ vernachlässigt werden, so dass (5) zu (8) vereinfacht werden kann:

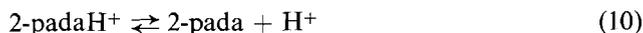
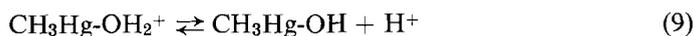
$$\tau^{-1} = k_{21} \left\{ [\text{CH}_3\text{HgX}] \cdot F_1 + [\text{OH}] + \frac{k_{12}}{k_{21}} ([\text{CH}_3\text{HgOH}] + [\text{X}]) \right\} = k_{21} \cdot a \quad (8)$$

mit

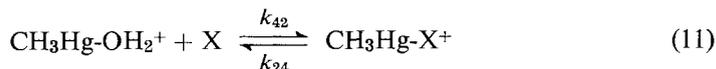
$$\frac{k_{13} k_{32}}{k_{31} + k_{32}} = k_{12}, \quad \frac{k_{23} k_{31}}{k_{31} + k_{32}} = k_{21}, \quad \frac{k_{12}}{k_{21}} = \frac{K_{\text{CH}_3\text{HgX}}}{K_{\text{CH}_3\text{HgOH}}}$$

(8) stellt eine durch den Nullpunkt gehende Gerade mit der Steigung k_{21} dar. In einer früheren Arbeit [15] sind die Versuchsbedingungen so gewählt worden, dass der Beitrag von $\tau_{\textcircled{4}}^{-1}$ nie mehr als 1% in (5) ausmachte und somit k_{12} und k_{21} in einfacher Weise ermittelt werden konnten. In der vorliegenden Untersuchung war diese Vereinfachung aus experimentellen Gründen nicht immer möglich. $\tau_{\textcircled{4}}^{-1}$ musste deshalb separat ermittelt und für die Auswertung nach (8) in Abzug gebracht werden. Für die benötigten Konstanten, k_{41} und k_{42} , können obere Grenzwerte recht gut abgeschätzt werden. Das X-unabhängige k_{41} ist unter bestimmten Voraussetzungen aus T-Sprung-Messungen direkt erhältlich, $k_{41} = 2,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [11]⁵⁾.

Im Falle des 2-pada gelang es auch k_{42} in saurem Milieu direkt zu bestimmen. Die Versuchsbedingungen konnten dabei so gewählt werden, dass die protolytischen Reaktionen (9), mit $pK = 4,59$, und (10) als eingestellte Gleichgewichte betrachtet



werden konnten. Die reziproke Relaxationszeit für die Komplexbildung in saurem Milieu (11)



wird dann:

$$\tau^{-1} = k_{42} \left\{ [\text{CH}_3\text{Hg}] \cdot m + [\text{X}] \cdot n + \frac{1}{K_{\text{CH}_3\text{HgX}}} \right\} = k_{42} \cdot b \quad (12)$$

⁴⁾ Die Konzentrationen wurden stets so gewählt, dass die direkte Protonenübertragung zwischen Indikator und Methylquecksilber vernachlässigt werden konnte.

⁵⁾ Für Äthylquecksilber erhielt *F. P. Cavasino*, Universität Palermo, denselben Wert (private Mitteilung).

mit

$$m = \frac{[H] \cdot q + [HX] + [CH_3HgOH]}{[H] \cdot p \cdot q + [HX] \cdot q + [CH_3HgOH] \cdot p};$$

$$n = \frac{[H] \cdot p + [HX] + [CH_3HgOH]}{[H] \cdot p \cdot q + [HX]q + [CH_3HgOH] \cdot p}$$

$$p = 1 + \frac{[HX]}{[X]}; \quad q = 1 + \frac{[CH_3HgOH]}{[CH_3Hg]}$$

Aus Fig. 2 ergibt sich k_{42} als Neigung der Geraden zu $1,46 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der berechnete relative Anteil von τ_{41}^{-1} an τ^{-1} im alkalischen Milieu ist in Fig. 3 für 2-pada für die verschiedenen pH-Werte in Abhängigkeit von $[X]$ dargestellt. Damit können aus den experimentellen τ^{-1} die τ_{31}^{-1} -Werte erhalten werden, welche in Fig. 4 in Abhängigkeit von a , Gleichung (8), aufgetragen sind. Für die andern Chelatliganden war der Anteil von τ_{41}^{-1} kleiner und konnte im Falle des phen sogar vernachlässigt werden ($< 1\%$), so dass hier unmittelbar die experimentellen τ^{-1} -Werte gegen a aufgetragen werden konnten (vgl. Fig. 5).

In Tab. 2 sind die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten zusammengestellt.

Tabelle 2. *Bruttogeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen* $CH_3HgOH + X \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{12}} CH_3HgX^+ + OH^-$
und Bildungskonstanten von CH_3HgX ($I = 0,1 \text{ M}, 20^\circ$)

| X | $\log k_{12} [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$ | $\log k_{21} [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$ | $\log K_{CH_3HgX} [\text{M}^{-1}]$ |
|------------------|--|--|------------------------------------|
| py ^{a)} | $4,6 \pm 0,3$ | $9,3 \pm 0,3$ | 4,72 |
| bipy | 5,4 | 8,9 | 5,93 |
| terpy | 5,6 | 8,6 | 6,35 |
| phen | 6,7 | 8,9 | 7,05 |
| 2-pada | 5,4 | 9,0 | 5,75 |

a) Für die Auswertung der Relaxationsmessungen mit py musste aus experimentellen Gründen eine erweiterte Form von Gleichung (5) verwendet werden, weil die direkte Protonenübertragung von Hpy^+ und HI^- auf CH_3HgOH nicht vernachlässigt werden kann. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind dementsprechend mit einer grösseren Unsicherheit behaftet.

4. Diskussion. – Es ist erstaunlich, dass die untersuchten CH_3Hg -Chelatkomplexe eine derart hohe Reaktivität aufweisen. Die CH_3Hg^+ -Übertragung auf das OH^- -Ion erfolgt durchwegs mit nahezu maximaler Geschwindigkeit, so dass k_{21} weitgehend diffusionskontrollierten Reaktionen entspricht. Dies gilt sogar für den phen-Komplex, dessen Reaktion mit OH^- nur noch schwach exergonisch ist. Die extreme Labilität dieser CH_3Hg^+ -Komplexe kommt besonders deutlich in der Fig. 6 zum Ausdruck. Hier sind die $\log k_{12}$ bzw. $\log k_{21}$ vs. $\Delta \log K \equiv \log K_{CH_3HgX} - \log K_{CH_3HgOH}$ aufgetragen. Die gestrichelten Kurven zeigen den Verlauf der Koeffizienten

$$\alpha = \frac{d \log k_{12}}{d \Delta \log K} \quad \text{bzw.} \quad \beta = \frac{d \log k_{21}}{d \Delta \log K},$$

für den Fall, dass exergonische CH_3Hg^+ -Übertragungsreaktionen diffusionskontrolliert sind. Die Grenzwerte sind approximativ, da eine theoretische Berechnung kugelförmige Reaktionspartner in einem strukturlosen Dielektrikum voraussetzt [16].

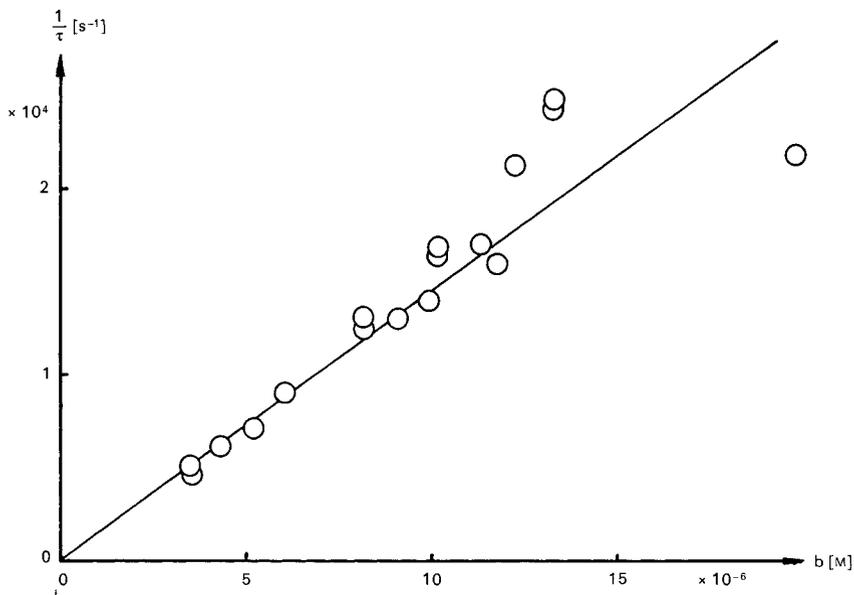


Fig. 2. Reziproke Relaxationszeit τ^{-1} für 2-pada in Abhängigkeit der durch Gleichung (12) gegebenen Funktion b

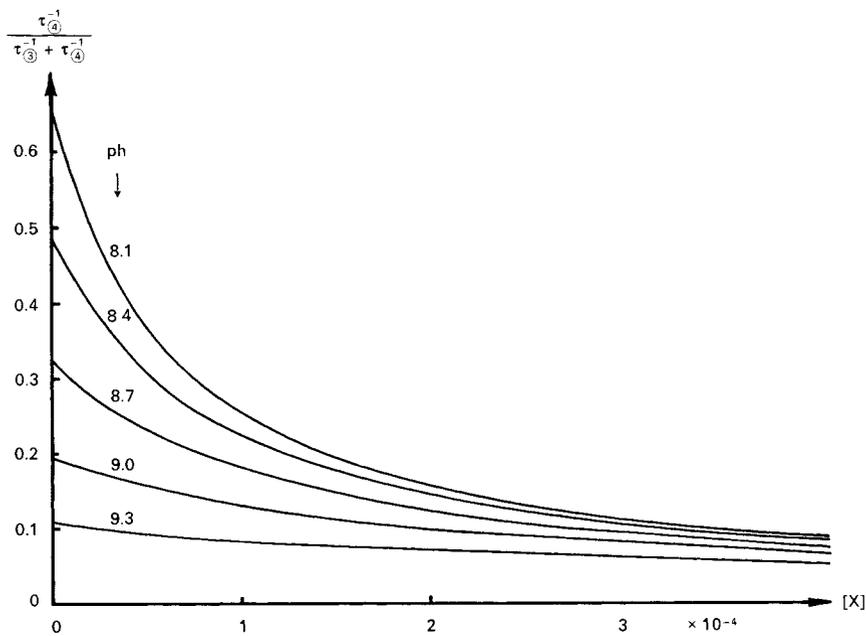


Fig. 3. Relativer Beitrag des Reaktionswegs ④ an τ^{-1} (Gl. 5) für $X=2$ -pada bei verschiedenen pH-Werten

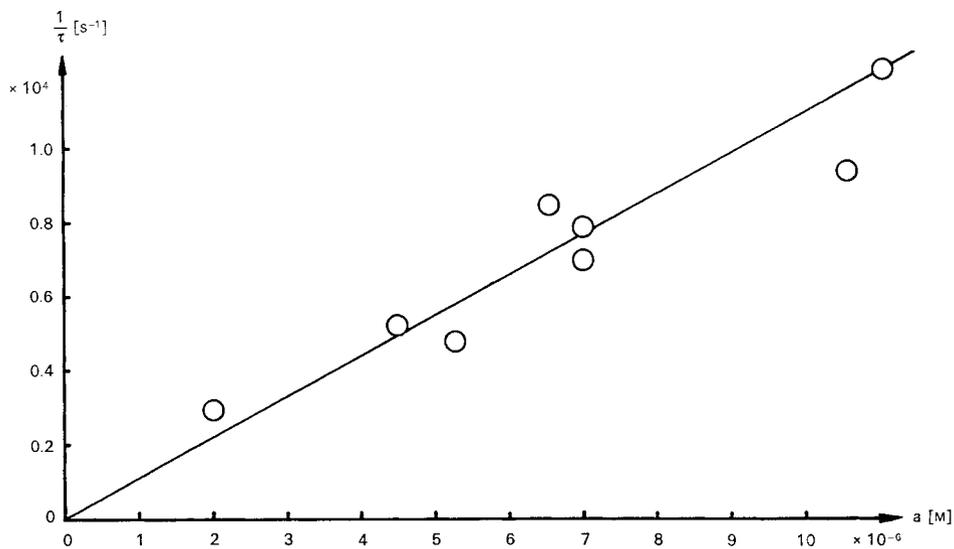


Fig. 4. Reziproke Relaxationszeit τ^{-1} für 2-pada in Abhängigkeit der durch Gleichung (8) gegebenen Funktion a

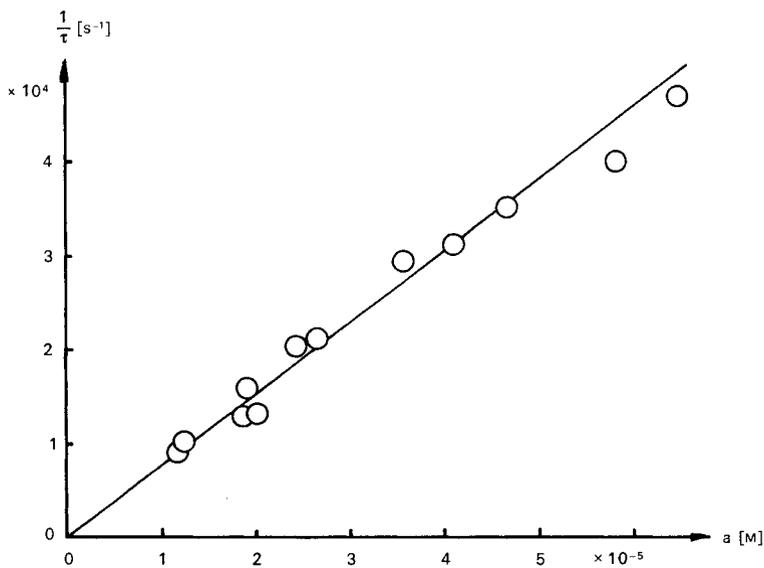


Fig. 5. Reziproke Relaxationszeit τ^{-1} für 1,10-Phenanthrolin in Abhängigkeit der durch Gleichung (8) gegebenen Funktion a

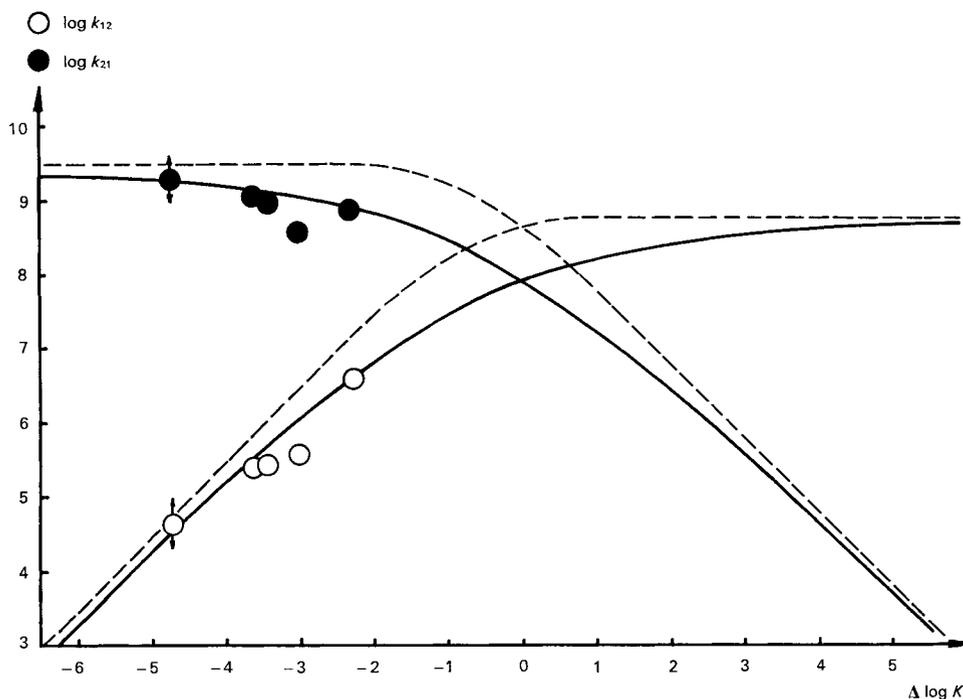


Fig. 6. ($\log k - \Delta \log K$)-Abhängigkeit für $X = \text{Pyridin, 2-pada, 2,2'-Bipyridyl, 2,2',6',2''-Terpyridyl}$ und $1,10\text{-Phenanthrolin}$ (k_{12} und k_{21} in $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Anders als bei Ligandaustauschreaktionen nach dissoziativem Mechanismus, wo in dem durch Diffusion hervorgegangenen Begegnungskomplex noch mindestens eine H_2O -Schicht zwischen Metall und Ligand vorliegt, müssen für den CH_3Hg^+ -Austausch die Reaktanden bis zum gegenseitigen Kontakt diffundieren. Der Reaktionsabstand im Begegnungskomplex ist deshalb klein, und damit die Maximalwerte für k_{12} und k_{21} relativ niedrig. Die unterschiedlichen Grenzwerte für k_{12} und k_{21} und damit die unsymmetrische Lage der α - und β -Kurven resultieren vom unsymmetrischen Ladungstyp des untersuchten Austauschprozesses (4), bei dem in einer Richtung Ladungsneutralisation stattfindet. Es ist bemerkenswert, dass die Werte der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten derart gut mit den theoretischen Kurven übereinstimmen und insbesondere dem sehr scharfen Übergang von $\alpha = 1$ nach $\alpha = 0$ bzw. $\beta = -1$ nach $\beta = 0$ bei $\Delta \log K \approx 0$ entsprechen. Dies dürfte vor allem auf die günstige Struktur des Begegnungskomplexes mit Koordinationszahl (KZ.) = 4 zurückzuführen sein. Offenbar ist die CH_3Hg^+ -Übertragung im Bereich dieses Komplexes und damit der KZ.-Wechsel $4 \rightleftharpoons 3$ schnell im Vergleich zum Diffusionsprozess.

In $\Delta \log K$ -Bereichen, wo die CH_3Hg -Übertragung zum stärkeren Akzeptor OH^- mit maximaler Geschwindigkeit erfolgt, muss der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante der Umkehrreaktion, $\log k_{12}$, linear von $\Delta \log K$ abhängen, denn es gilt:

$$\log k_{12} - \log k_{21} = \Delta \log K$$

Dementsprechend nimmt die Geschwindigkeit der CH_3Hg -Komplexbildung von Pyridin bis Phenanthrolin zu. Die relativ schnellen Chelatkomplexbildungen, insbesondere mit phen, sind verständlich, wenn man bedenkt, dass beide *N*-Atome simultan das lineare CH_3HgOH angreifen, was zu einem Übergangszustand führt, in welchem Hg(II) die KZ. 4 besitzt.

Es ist schon wiederholt auf Analogien zwischen dem Proton («einfachste harte Säure») und CH_3Hg^+ («einfachste weiche Säure») im Koordinationsverhalten hingewiesen worden [1], [2] [17]. Die Art der ($\log k - \Delta \log K$)-Diagramme hat eine frappante Ähnlichkeit im kinetischen Verhalten aufgezeigt, was mit der relativen Stabilität der H- bzw. CH_3Hg -Brücken zwischen Donor und Akzeptor im Begegnungskomplex [3] im Zusammenhang steht. Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass sich H^+ und CH_3Hg^+ gegenüber chelatbildenden Liganden verschieden verhalten. Interne Wasserstoffbrückenbildung senkt die Geschwindigkeit der Deprotonierung erheblich, etwa linear mit zunehmender Stabilität ($\log K_{\text{HX}}$) des H^+ -Chelates [8]. Da das Proton keine höhere KZ. als zwei betätigen kann, ist jeweils nur der Bruchteil der offenen Form für Basen zugänglich. Beim CH_3Hg^+ hingegen sind die Chelate reaktiver als einfache Komplexe, weil koordinative Erweiterung leicht möglich ist, und insbesondere die Geometrie des Grundzustandes (KZ. = 3) die Erreichbarkeit des assoziativen Übergangszustandes begünstigt. Die aussergewöhnliche Reaktivität der CH_3Hg^+ -Chelate hebt sich auch stark ab von der relativen Robustheit anderer Metallchelate.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt (Projekt Nr. 2.804-0.73 und 2.332-0.75).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Schwarzenbach & M. Schellenberg, *Helv.* 48, 28 (1965).
- [2] G. Schwarzenbach, *Pure appl. Chemistry* 24, 307 (1970).
- [3] G. Geier & I. Erni, *Chimia* 27, 635 (1973).
- [4] G. Anderegg, *Helv.* 57, 1340 (1974).
- [5] A. J. Canty, A. Marker & B. M. Gatehouse, *J. organometal. Chemistry* 88, C 31 (1975).
- [6] A. J. Canty & A. Marker, *Inorg. Chemistry* 15, 425 (1976).
- [7] M. Eigen, *Angew. Chem.* 75, 489 (1963).
- [8] M. Eigen & W. Kruse, *Z. Naturforsch.* 18b, 857 (1963).
- [9] R. W. Faessinger & E. V. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4606 (1951).
- [10] R. W. Faessinger & E. V. Brown, *Chem. Abstr.* 60, 14465g (1964).
- [11] I. Erni, *ETH-Dissertation* 1977, in Vorbereitung.
- [12] H. Hohl, *Diplomarbeit* ETH Zürich (1968).
- [13] M. Eigen & L. de Maeyer in: 'Technique of Organic Chemistry', 2nd Edition (ed. by A. Weissberger), John Wiley and Sons, New York 1963.
- [14] G. Schwarzenbach & O. Hagger, *Helv.* 20, 1591 (1937).
- [15] M. Eigen, G. Geier & W. Kruse, *Essays in Coordination Chemistry, Experimentia-Supplementum IX*, Birkhäuser, Basel 1964.
- [16] P. Debye, *Trans. electrochem. Soc.* 82, 265 (1942); M. Eigen, *Z. physikal. Chem. N.F.* 1 154 (1954).
- [17] R. G. Pearson (Editor), *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson and Ross, Inc., Stroudsburg 1973.