



Doctoral Thesis

## Die Komplexchemie des Methylquecksilberkations

**Author(s):**

Schellenberg, Matthias

**Publication Date:**

1963

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089166> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3408

# Die Komplexchemie des Methylquecksilberkations

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

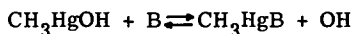
vorgelegt von  
MATTHIAS SCHELLENBERG  
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.  
von Winterthur

Referent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach  
Korreferent: Herr P.-D. Dr. W. Schneider

Juris-Verlag Zürich  
1963

### III. ZUSAMMENFASSUNG

1. Methylquecksilberbromid wurde über eine Grignardreaktion aus  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Br}$  hergestellt und mit methanolischer Kalilauge zu Methylquecksilberhydroxid umgesetzt. Wässrige Lösungen des Hydroxides erwiesen sich als über Monate unverändert haltbar.
2. Das Kation  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ist eine Säure vom  $\text{pK} = 4,59$ . Bei der Protonierung von  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  tritt als Zwischenprodukt ein binukleares Teilchen  $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$  auf, dessen Bildungskonstante  $[(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}]/[\text{CH}_3\text{Hg}][\text{CH}_3\text{HgOH}] = 235$  beträgt.
3. Um die Stabilitäten der Methylquecksilberkomplexe von aprotischen Liganden zu erhalten, wurde das folgende Austauschgleichgewicht untersucht:



Nach dieser Methode wurden die Bildungskonstanten der Methylquecksilberkomplexe von folgenden Liganden bestimmt:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-S-HgCH}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ .

4. Bei den Untersuchungen der Komplexbildungen mit den basischen Liganden  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ , en,  $\text{F}^-$  und  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  war deren Protonierung zu berücksichtigen. Im allgemeinen wurde auch hier das oben erwähnte Austauschgleichgewicht untersucht und aus der Austauschkonstante die Bildungskonstante des betreffenden Komplexes berechnet.
5. Monothioäthylenglycolat, Sulfid und Cyanid bilden extrem stabile Methylquecksilberkomplexe. Ihre Bildungsgleichgewichte konnten nur untersucht werden, indem man den Lösungen einen Hilfskomplexbildner zusetzte, um die Konzentration des freien  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  zu erniedrigen. Der Cyanokomplex wurde nach der pHg-Methode untersucht.
6. Die violetten Methylquecksilberkomplexe von p,p'-Dimethylaminothiobenzophenon (Thiomichler'sches Keton) und p-Dimethylaminobenzalrhodanin wurden spektrophotometrisch untersucht.
7. Für einige Komplexe anionischer Liganden wurden die Wärmetönungen  $\Delta H$  der Assoziationsreaktion  $\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{B}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{HgB}$  gemessen. Aus den Komplexbildungskonstanten wurden die  $\Delta G$ -Werte berechnet, womit man auch die Reaktionsentropien  $\Delta S$  erhielt. Der Vergleich mit den analogen Protonassoziaten zeigt, dass  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  eine wesentlich grössere Ionenentropie besitzt, also viel weniger stark "ordnungsproduzierend" auf die Molekeln des Lösungsmittels wirkt, als das Proton.

8.  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  besitzt nur eine Koordinationsstelle, denn in keinem Falle war die Anlagerung eines zweiten Liganden nachzuweisen. Ein Vergleich mit dem Proton liegt deshalb nahe. Da sich  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  aber wie ein B-Metallion verhält, spielt für die Stabilität seiner Komplexe nicht nur die Basizität des Liganden, wie bei den Protonassoziaten, eine Rolle, sondern die Komplexstabilität wächst stark mit sinkender Elektronegativität des Ligandatoms. Die gemessenen Komplexbildungskonstanten werden mit den Konstanten für die Assoziation eines Liganden B an die Ionen  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{HgB}^+$  und  $\text{HgY}^{2-}$  verglichen, die ein zu  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  paralleles Verhalten zeigen.
9. Sulfid bildet mit Methylquecksilber einen mono-, einen bi- und einen trinuklearen Komplex. Ein protonierter Thiokomplex  $\text{CH}_3\text{HgSH}$  tritt nicht auf, da die Affinität von  $\text{CH}_3\text{HgS}^-$  zu einem weiteren  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  viel grösser ist als dessen Basizität. Beim Ansäuern einer Lösung von  $\text{CH}_3\text{HgS}^-$  bildet sich daher  $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ .