

aber in Angriff genommen haben. Ausführlichere experimentelle Beschreibungen werden demnächst in dieser Zeitschrift publiziert.

Wir danken Herrn PD. Dr. W. VON PHILIPSBORN für die Aufnahme der NMR.-Spektren, Herrn Dr. M. HESSE für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn H. FROHOFER, Leiter unserer Mikroanalytischen Abteilung, für die Elementaranalysen. Ferner danken wir dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG, der STIFTUNG FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH und der GEIGY-JUBILÄUMSSPENDE für die Unterstützung dieser Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Anhand neuer experimenteller Ergebnisse wird für den Mechanismus der von Tetrahydropterin und Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} katalysierten Hydroxylierung des Phenylalanins zum *o*-, *m*- und *p*-Tyrosin eine neue Hypothese formuliert, wobei zwei wichtige Punkte hervorgehoben werden: 1. Diese Hydroxylierung ist keine «gemischte» Oxydation, wie wir sie selbst früher postulierten; 2. N-Oxide sowie Tetrahydropterin- und HO-Radikale treten vermutlich als Zwischenprodukte der chemischen bzw. enzymatischen Hydroxylierung auf.

Organisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

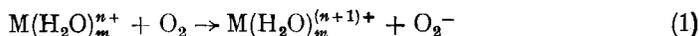
- [1] 16. Mitteilung: M. VISCONTINI & A. BOBST, *Helv.* **49**, 1815 (1966).
- [2] A. BOBST & M. VISCONTINI, *Helv.* **49**, 884 (1966).
- [3] M. VISCONTINI & S. HUWYLER, *Helv.* **48**, 764 (1965).
- [4] M. VISCONTINI & A. BOBST, *Helv.* **48**, 816 (1965).
- [5] H. I. X. MAGER & W. BERENDS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **84**, 1329 (1965); *Biochim. biophys. Acta* **118**, 440 (1966).
- [6] M. VISCONTINI & A. BOBST, *Helv.* **47**, 2087 (1964).
- [7] H. S. MASON, *Advances Enzymol.* **19**, 79 (1957).
- [8] P. KOVACIC & M. E. KURZ, *Tetrahedron Letters* **1966**, 2689.
- [9] R. KREHER & H. PAWELCZYK, *Tetrahedron Letters* **1966**, 2591.

228. Zum Mechanismus der Autoxydation von Vanadium(IV)-Komplexen

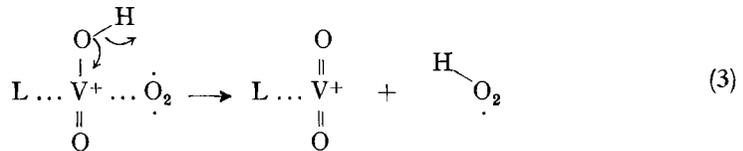
von Th. Kaden

(25. VI. 66)

Nachdem die Untersuchung der Autoxydation von Fe^{II} - und Co^{II} -Chelaten (s. [1] bzw. [2]) gezeigt hat, dass π -Donorliganden den Elektronenübergang vom Metall-Ion in die antibindenden π^* -Zustände der Sauerstoffmolekel zu beschleunigen vermögen, tauchte die Frage auf, ob solchen Reaktionen ein Elektronentransfer oder ein H-Transfer zugrunde liegt, denn man kann ja Elektronentransfer-Reaktionen wie (1) auch als H-Transfer-Reaktionen (2) formulieren. Einige Hinweise auf letztere



Deutung wurden bei der Untersuchung anderer Systeme gefunden. Z. B. scheint es, dass für den Ablauf gewisser Redoxprozesse mindestens eine Wassermolekel in der Koordinationssphäre des Metall-Ions sich befinden muss. So ist die Oxydation von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ mit H_2O_2 nur über den $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ -Komplex möglich [3]. Oder es zeigt sich, dass ein Redoxvorgang besonders schnell abläuft, wenn eine Hydroxogruppe im Komplex eingebaut ist. Man findet z. B. für den Elektronenaustausch zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} eine bimolekulare Geschwindigkeitskonstante von $0,871 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, gegenüber dem Wert von $1,01 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [4] für die Reaktion zwischen Fe^{2+} und FeOH^{2+} . Weiter verlaufen die Elektronenaustauschprozesse zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} und zwischen Fe^{2+} und FeOH^{2+} in D_2O zweimal langsamer als in Wasser [5]. Obschon dieser Isotopeneffekt mit einem H-Transfer in Einklang steht, gibt es energetische Argumente, die in diesem Fall gegen einen solchen Mechanismus sprechen [6]. Diese Tatsachen veranlassten uns nach einer Reaktion zu suchen, bei der sich ein H-Transfer nachweisen liesse. Die Beobachtung, dass V^{3+} und VO^{2+} durch Sauerstoff nur nach partieller Hydrolyse oxydiert werden, wies auf den Mechanismus (3) hin. Um fest-

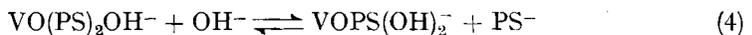


zuhalten, ob bei der Autoxydation von Vanadylkomplexen Elektronentransfer oder H-Transfer ausschlaggebend ist, untersuchten wir die Kinetik dieser Reaktion in Gegenwart von Picolinsäure (PS). Die in diesem System auftretenden Komplexe sind schon studiert worden [7].

Reagenzien. Picolinsäure (FLUKA, purum) wurde nach Entfärbung mit Tierkohle aus Wasser/Äthanol bis zum konstanten Smp. 136–137° umkristallisiert; VOSO_4 (MERCK) wurde in 10^{-1} bis 10^{-2} M HClO_4 (FLUKA, puriss. p. a.) gelöst und nach dem Rücktitrationsverfahren von KINNUNEN & WENNERSTRAND [8] eingestellt. Folgende käufliche Präparate wurden direkt verwendet: NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NH_4VO_4 , NaCl , H_2O_2 , NH_3 konz., H_2SO_4 konz. (alle MERCK p. a.), NaClO_4 , Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS) (beide FLUKA puriss. p. a.), NaCN (UCB, p. a.) und eingestellte NaOH (MERCK, Titrisol). CO wurde durch Zutropfen von konz. H_2SO_4 zu Natriumformiat (SIEGFRIED, purum) hergestellt. D_2O (99,1-proz.) wurde nach einmaliger Destillation für die kinetischen Messungen verwendet. N_2 (99,99-proz.) wurde zur vollständigen Entfernung von O_2 durch zwei Waschflaschen mit saurer Vanadium(II)-Lösung geleitet.

Gleichgewichtsmessungen. Bei der Bestimmung der pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = -d[\text{V}^{\text{IV}}]/dt$ beobachteten wir, dass der Extinktionswert E_{382} für $t = 0$ vom pH-Wert beeinflusst wird. Es wurde früher gezeigt [7], dass nach Ausbildung der Partikel $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ noch ein weiteres Gleichgewicht existieren muss, das sich potentiometrisch nur qualitativ erfassen liess, wobei immerhin festgestellt wurde, dass es von $[\text{PS}^-]$ und $[\text{OH}^-]$ abhängt.

Wir versuchten aus der Veränderung von E_{382} mit dem pH-Wert weitere Information über dieses Gleichgewicht (4) zu gewinnen.



Gemäss dem Massenwirkungsgesetz ist

$$K = [\text{VOPS}(\text{OH})_2^-] [\text{PS}^-] / [\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-] [\text{OH}^-] \quad (5)$$

Ferner kann man aus den stöchiometrischen Gleichungen (6) und (7) für K den Ausdruck (8) ableiten.

$$[V]_t = [VO(PS)_2OH^-] + [VOPS(OH)_2^-], \quad (6)$$

$$[PS]_t = [PS^-] + 2 [VO(PS)_2OH^-] + [VOPS(OH)_2^-], \quad (7)$$

$$K = \frac{(E - \epsilon_1[V]_t) \cdot [(\epsilon_2 - \epsilon_1) [PS]_t - (2\epsilon_2 - \epsilon_1) [V]_t + E]}{(\epsilon_2 - \epsilon_1) (\epsilon_2 [V]_t - E) [OH^-]}. \quad (8)$$

Mit Ausnahme von ϵ_2 sind in (8) alle Grössen bekannt: $[V]_t = 3,15 \cdot 10^{-4}$, $[PS^-]_t = 10^{-2}$ oder 10^{-3} und $\epsilon_1 = 510 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. ϵ_2 wurde aus E_{382} bei tiefen pH-Werten zu $289 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ berechnet. Die Bestimmung von K mittels (8) aus fünf Wertpaaren E_{382} und $[OH^-]$ ergab im Mittelwert $K = (3,33 \pm 0,28) \cdot 10^2$.

Stöchiometrische Messungen

Verfahren: Zu sauerstofffreien Lösungen, die $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ an $VOSO_4$ sowie 10^{-2} M an Picolinsäure waren und mit NH_3 -Puffer auf $\text{pH} = 9,0$ eingestellt wurden, gaben wir eine bestimmte Anzahl ml luftgesättigtes Wasser. Nach Ablauf der für die Redoxreaktion notwendigen Zeit wurde mit Hilfe einer Spritze eine abgemessene Menge der Lösung in eine mit N_2 gespülte Küvette gespritzt und die Extinktion bei 382 nm gemessen. Zur Kontrolle, ob keine weitere Oxydation durch hineindiffundierten Sauerstoff stattfand, wurde die Messung nach 10 Min. wiederholt.

Die gute Übereinstimmung solcher Messungen zeigt, dass nur das durch den im Wasser gelösten Sauerstoff oxydierte Vanadium(IV) gemessen wird. Im Mittelwert aus drei Bestimmungen wurden $(2,07 \pm 0,075) \text{ Mol } V^{IV}$ pro $\text{Mol } O_2$ oxydiert.

Das während der Autoxydation entstandene H_2O_2 (bzw. das entstandene Pervanadat) liess sich durch Umsatz mit J^- bestimmen. Bei geeignetem pH reagiert nur H_2O_2 , nicht aber V^V .

Zu 5 ml der mit Sauerstoff oxydierten Lösung von $VO(PS)_2OH^-$, die mit $20 \text{ ml } 0,6 \text{ M } H_2SO_4$ angesäuert wurde, gab man $1 \text{ ml } 1 \text{ M } KJ$ und als Katalysator eine Spatelspitze $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. Das sich langsam bildende J_2 wurde in Zeitabständen mit Thiosulfatlösung titriert; aus dem nach ca. 2 Std. erreichten Endwert wurde das H_2O_2 berechnet.

Der Mittelwert dreier Bestimmungen betrug $(0,51 \pm 0,02) \text{ Mol } H_2O_2$ pro Mol oxydiertes V^{IV} . Vergleichsmessungen mit V^V in Abwesenheit von H_2O_2 zeigen, dass in der für die Reaktion notwendigen Zeit weniger als 1% J_2 entsteht.

Die Redoxreaktion kann auf Grund dieser Ergebnisse nach (9) formuliert werden,



wobei $V(V)$ eine hydrolysierte Partikel des Vanadiums(V) und $VOOH(V)$ einen nicht weiter untersuchten Peroxokomplex bedeuten. Die Zahl der freigesetzten Protonen schwankt im untersuchten pH-Bereich ($7,5$ – $8,5$) zwischen 1 und 2. Dass bei verschiedenem pH keine ganze Zahl gefunden wird, erklärt sich dadurch, dass Vanadium(V) in alkalischer Lösung leicht höher kondensierte Partikel bildet, die zum Teil als schwache Säuren reagieren [9].

Kinetische Messungen. – a) *Spektrophotometrische Methode:* $VO(PS)_2OH^-$ weist eine relativ starke Charge-Transferbande bei 382 nm auf. Aus der Extinktionsabnahme bei dieser Wellenlänge in Abhängigkeit von der Zeit lässt sich die Anfangsgeschwindigkeit v_0 graphisch ermitteln. Eine Abschätzung der Grössenordnung des Fehlers bei dieser Auswertungsmethode ergab in einer bei $\text{pH} = 9,4$ durchgeführten Reihe von 10 Messungen, die relativ steile Tangenten zeigten, einen Mittelwert $v_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

mit einer Standardabweichung von $0,21 \cdot 10^{-4}$. Der relative Fehler der Einzelmessung beträgt 17,3% und stellt für unsere kinetischen Messungen eine obere Grenze dar, weil alle anderen Versuche bei tieferem pH langsamer vor sich gehen, die Konzentrations-Zeit-Kurve daher am Anfang nur schwach gekrümmt und genauer auszuwerten ist. Die Durchmesser der in den einzelnen Figuren eingezeichneten Kreise bringen den oben abgeschätzten Fehler zum Ausdruck.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem selbstregistrierenden BECKMAN DB-Spektrophotometer mit Zusatzschreiber Varicord 43 in auf $25^\circ \pm 0,02^\circ$ thermostatisierten Glasküvetten OS 76 von 1 cm oder 4 cm Schichtdicke je nach Konzentration aufgenommen. Die Ionenstärke wurde, falls nichts anderes angegeben, auf $I = 0,18$ mit NaClO_4 konstant gehalten. Eine abgemessene Menge von VOSO_4 -Lösung wurde zu einem Gemisch pipettiert, das alle übrigen Reaktionskomponenten enthielt und mit Luft gesättigt war. Nach guter Durchmischung wurde die Lösung in eine Küvette eingefüllt und die Extinktion bei 382 nm in Abhängigkeit von t registriert. Vom Beginn dieser Operationen bis zum Beginn der Messung verfließen ca. 20 bis 30 s.

Eine erste Versuchsserie mit der Anfangskonzentration $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ und mit $[\text{PS}^-]_t = 10^{-2}$ und $\text{pH} = 9,1$, in der $[\text{VO}^{2+}]_t$ von 10^{-4} bis $2 \cdot 10^{-3}$ variiert wurde, ergab Proportionalität zwischen v_0 und $[\text{VO}^{2+}]_t$. In einer zweiten Serie wurde bei wechselnden, durch 0,1M TRIS- oder 0,1M NH_3 -Puffer jeweils konstant gehaltenen pH-Werten der pH-Einfluss auf v_0 bei $[\text{PS}^-]_t = 10^{-2}$ und $[\text{PS}^-]_t = 10^{-3}$ und $[\text{VO}^{2+}]_t = 3 \cdot 10^{-4}$ untersucht. Bei Überschuss von Picolinsäure erhält man strenge Linearität zwischen v_0 und $1/[\text{H}^+]$, während bei kleinerem $[\text{PS}^-]_t$ v_0 vom pH unabhängig wird (Fig. 1).

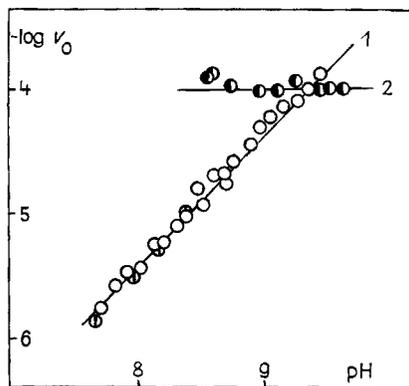


Fig. 1. pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v_0

Spektrophotometrische Messungen in TRIS- und NH_3 -Puffer bei $[\text{VO}]_t = 3 \cdot 10^{-4}$, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$, $[\text{PS}]_t = 10^{-2}$ (1) bzw. 10^{-3} (2). Einige potentiostatische Messungen \odot sind auch noch auf Kurve (1) eingezeichnet

Um die Autoxydationsgeschwindigkeit der Partikel $\text{VO}(\text{PS})_2$ und $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ zu bestimmen, wurden Messungen bei tieferen pH-Werten durchgeführt. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante mit O_2 für $\text{VO}(\text{PS})_2$ ist kleiner als $0,14 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ und für $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ kleiner als $1,4 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

In einer dritten Messungsreihe wurde jeweils bei konstantem pH (pH-Werte: 8,0; 8,7; 9,1; 9,5) und bei $[\text{VO}^{2+}]_t = 3 \cdot 10^{-4}$ mit wechselnder Picolinsäurekonzentration gearbeitet (Fig. 2).

Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration wurde bei konstanten Werten für $\text{pH} = 9,1$, $[\text{VO}_2^+]_t = 3 \cdot 10^{-4}$ und $[\text{PS}^-]_t = 10^{-2}$ an Lösungen gemessen, die mit Sauerstoff-Stickstoffgemischen verschiedener Zusammensetzung gespült wurden. Mittels der bekannten Sauerstoffkonzentration in einer mit Luft im Gleichgewicht stehenden Lösung [10] und dem bekannten Partial-

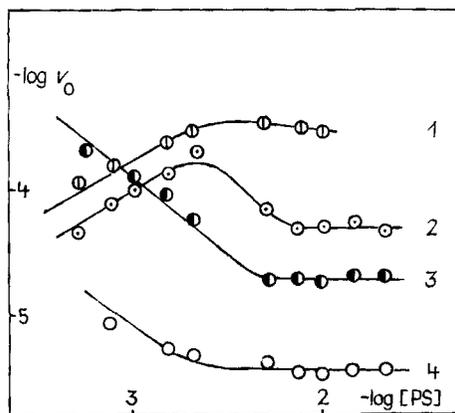


Fig. 2. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v_0 von $[\text{PS}]_t$
 $[\text{VO}]_t = 3 \cdot 10^{-4}$, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$; (1) $\text{pH} = 9,5$, (2) $\text{pH} = 9,1$, (3) $\text{pH} = 8,7$, (4) $\text{pH} = 8,0$

druck des Sauerstoffs unserer Gemische berechneten wir die aktuellen Sauerstoffkonzentrationen. Besonders interessant ist hierbei, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen $[\text{O}_2]$ einen Grenzwert erreicht (Fig. 3), während bei hohen pH-Werten und tiefen $[\text{PS}^-]$ $v_0/[\text{O}_2]$ konstant ist.

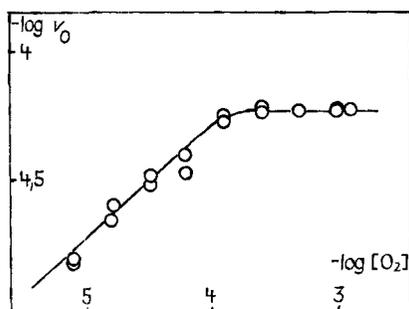


Fig. 3. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v_0 von $[\text{O}_2]$
 $\text{pH} = 9,1$, $[\text{VO}]_t = 3 \cdot 10^{-4}$, $[\text{PS}]_t = 10^{-2}$

Um die Frage beantworten zu können, ob die Reaktion (9) umkehrbar ist, haben wir den Einfluss von $[\text{VO}_4^{3-}]$ auf die Geschwindigkeit untersucht; es zeigte sich, dass sie bis zu einem 30fachen Überschuss an Vanadat von letzterem nicht beeinflusst wird.

Messungen von v_0 in Gegenwart von Cl^- , NO_3^- und ClO_4^- bei konstanter Ionenstärke zeigten, dass v_0 von der Natur dieser Ionen unabhängig und von der Ionenstärke zwischen $I = 0,1$ und $I = 1,0$ nur sehr wenig abhängt.

Aus der Temperaturabhängigkeit unserer Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 15° und 50° berechnet sich eine scheinbare Aktivierungsenergie $\Delta E^* = 4,56$ Kcal/Mol. Besonders interessant sind die Hemmversuche mit Cyanid (Fig. 4). Bei pH = 9,6,

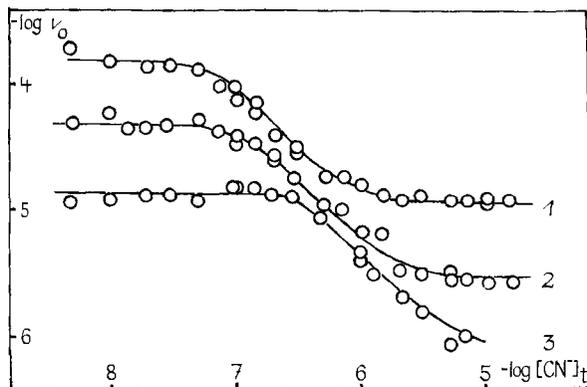


Fig. 4. Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit v_0 durch CN^- mit dem pH-Wert als Parameter $[\text{VO}]_t = 3 \cdot 10^{-4}$, $[\text{PS}]_t = 10^{-2}$, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$; (1) pH = 9,6, (2) pH = 9,1, (3) pH = 8,6

pH = 9,1 und pH = 8,6 wurde v_0 bei $[\text{CN}^-]_t$ -Werten von 10^{-5} bis 10^{-8} M gemessen, mit $[\text{VO}^{2+}]_t = 3 \cdot 10^{-4}$, $[\text{PS}^-]_t = 10^{-2}$ und $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$. Bei pH = 9,6 wird die maximale Hemmung bereits erreicht, wenn $[\text{CN}^-]_t$ ca. 1% von $[\text{VO}^{2+}]_t$ beträgt. In Gegenwart von CN^- erwies sich v_0 als gleichzeitig noch von $[\text{PS}^-]_t^{-1}$ abhängig (Versuche bei pH = 9,5). CO hemmt die Reaktion nicht.

Ferner wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten in H_2O und D_2O verglichen, Unter Bedingungen, bei welchen v_0 von $[\text{O}_2]$ unabhängig und proportional $[\text{OH}^-]$ ist, verläuft die Reaktion in D_2O viermal langsamer als in H_2O ($k_H/k_D = 4,1$ bei 25°).

Unter Bedingungen, bei denen v_0 proportional $[\text{O}_2]$, aber vom pH-Wert unabhängig ist, wurde kein Isotopeneffekt gefunden ($k_H/k_D = 0,92$ bei 25°).

Die Gemische wurden aus D_2O -Lösungen von VOSO_4 mit Picolinsäure und NH_4Cl hergestellt und mit konzentrierter NaOD -Lösung in D_2O auf den gewünschten pD-Wert eingestellt. In beiden Fällen wurden die Anfangsgeschwindigkeiten bei verschiedenen pH- bzw. pD-Werten gemessen. Die letzteren Werte haben wir nach (10) berechnet [11], wobei «pH» den am Potentiometer abgelesenen Wert bedeutet.

$$\text{pD} = \text{«pH»} + 0,40 \quad (10)$$

Es wurde $\log v_0$ als Funktion von pH bzw. pD aufgetragen. Aus dem Abstand der parallel verlaufenden Geraden, welche die pH- bzw. pD-Abhängigkeiten beschreiben, wurden die oben angegebenen Werte für den Isotopeneffekt berechnet.

b) *pH-Stat-Methoden*: Vorversuche zeigten, dass während der Oxydation messbar langsam Protonen entstehen. Falls die Oxydation geschwindigkeitsbestimmend ist und die Protonen in rascher Folgereaktion entstehen, gibt ihre Zunahme die zeitliche Zunahme der Konzentration an Vanadium(V) wieder.

25 ml NaClO_4 ($2 \cdot 10^{-1}$ M), 10 ml PS^- (10^{-2} M), 5 ml VOSO_4 ($4 \cdot 10^{-1}$ M) und 10 ml H_2O wurden in einem Titrationsgefäß unter reinstem Stickstoff gemischt, auf den gewünschten pH-Wert und die Ionenstärke $I = 0,1$ eingestellt und die pH-Stat-Apparatur so kompensiert, dass $d[\text{NaOH}]/dt = 0$ war. Danach wurde bei $25^\circ \pm 0,02^\circ$ durch Einleiten von Sauerstoff die Oxydation in Gang gesetzt.

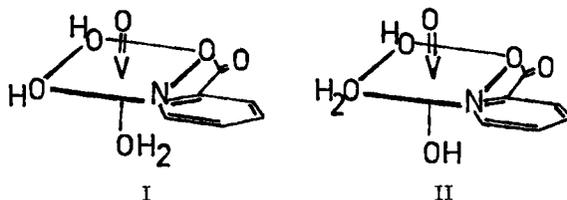
Diese Methode hat den Vorteil, dass keine Puffersubstanzen in die Reaktionslösung gebracht werden, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen könnten. Die Anfangsgeschwindigkeit ist in diesem Fall nach (11) definiert. Falls die Protonen in

$$v_{0,3} = d [\text{H}^+]/dt . \quad (11)$$

rascher Folgereaktion entstehen, kann $v_{0,3}$ auf v_0 umgerechnet werden. Der Proportionalitätsfaktor wird aus dem Gesamtverbrauch an Natronlauge am Ende der Reaktion berechnet. Die Resultate der pH-Abhängigkeit von v_0 sind auch in Fig. 1 eingetragen, die zeigt, wie gut die beiden Messmethoden übereinstimmen.

Diskussion. Bei der Untersuchung der Gleichgewichtsreaktion zwischen VO^{2+} und Picolinsäure fanden wir $\text{VO}(\text{PS})_2$ und $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ als Komplexpartikeln in Lösung. Die neuen spektrophotometrischen Messungen zeigen, dass zusätzlich eine weitere Partikel auftritt, der auf Grund potentiometrischer Messungen die Zusammensetzung $\text{VOPS}(\text{OH})_2^-$ zukommt. Diese Partikel steht mit $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ in einem raschen Gleichgewicht, jedoch ist ihre Lebensdauer kurz, da sie leicht zu höher kondensierten Aggregaten weiterreagiert.

Die Struktur der Komplexe $\text{VO}(\text{PS})_2$ und $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$, die im Hinblick auf die Deutung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten von Interesse ist, wurde schon früher besprochen [7]. Hingegen können wir über die Struktur von $\text{VOPS}(\text{OH})_2^-$ keine genaue Aussage machen. Zwei Möglichkeiten seien hier skizziert (I, II).



Dass der Sauerstoff nur bis zur Stufe des Wasserstoffperoxids reduziert wird, weist darauf hin, dass das gebildete H_2O_2 offenbar vom fünfwertigen Vanadium abgefangen und koordinativ gebunden wird und dass der Peroxokomplex nur äusserst langsam zerfällt. Dies ist in Anbetracht der hohen Stabilität der Pervanadate plausibel. Dass während der Oxydation kein freies H_2O_2 auftreten kann, wurde an Vergleichsmessungen geprüft, bei denen bis zu einem Äquivalent H_2O_2 zugesetzt wurde. In Anwesenheit von H_2O_2 geht die Oxydation bei gleichem pH-Wert ca. fünfzigmal schneller. Würde nun freies H_2O_2 während der Autoxydation auftreten, so sollte es in rascher Reaktion verbraucht werden. Unsere Versuche zeigen also, dass die im Prinzip thermodynamisch mögliche Vielelektronenreduktion von O_2 auf der Stufe eines Zweielektronenprozesses gestoppt werden kann, falls das Peroxid-Anion durch Komplexbildung stabilisiert wird. Die Resultate der kinetischen Untersuchung der Autoxydation von V^{IV} lassen sich, nachdem die Zusammensetzung der in Lösung vorhandenen Partikel bekannt ist, wie folgt beschreiben: Wenn die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass nur der Komplex $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ vorliegt, dann verfolgen wir durch die Messung von $v_{0,1}$ (12) die Abnahme von $[\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-]$.

$$v_{0,1} = - d [\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-]/dt \quad (12)$$

Unsere Resultate lassen sich dann durch (13) wiedergeben mit $k_1' = 5,6 \cdot 10^8$, $k_2' =$

$$v_{0,1} = \frac{[\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-] [\text{OH}^-] \cdot (k_1' [\text{O}_2] + k_3' [\text{CN}^-]_t \cdot K / ([\text{H}^+] + K))}{1 + k_2' [\text{O}_2] + k_4' [\text{PS}^-] [\text{CN}^-]_t \cdot K / ([\text{H}^+] + K)} \quad (13)$$

$4,21 \cdot 10^4$, $k_3' = 2,1 \cdot 10^{11}$, $k_4' = 2,2 \cdot 10^{10}$ und $K = 4,9 \cdot 10^{-10}$, wobei k_1' , k_2' , k_3' und k_4' Geschwindigkeitskonstanten bedeuten und K die Säuredissoziationskonstante der Blausäure ist. Der Term $[\text{CN}^-]_t / ([\text{H}^+] + K)$ kommt dadurch zustande, dass die Konzentration der freien Cyanid-Ionen, die für die Hemmung entscheidend sind, sich aus (14) und (15) zu (16) berechnen lässt¹⁾.

$$[\text{CN}^-]_t = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-], \quad (14)$$

$$K = [\text{H}^+] [\text{CN}^-] / [\text{HCN}], \quad (15)$$

$$[\text{CN}^-] = [\text{CN}^-]_t \cdot K / (K + [\text{H}^+]). \quad (16)$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie für $v_{0,1}$ wurde zu $\Delta E^* = 4,56$ Kcal/Mol und der Isotopeneffekt zu $k_H/k_D = 4,1$ bestimmt.

Bei kleinem $[\text{PS}^-]$ und hohem pH-Wert tritt eine weitere Hydrolysenstufe auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann nach (17) als Abnahme der $[\text{VOPS}(\text{OH})_2^-]$ pro Zeiteinheit definiert.

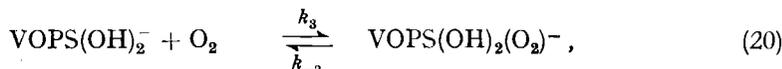
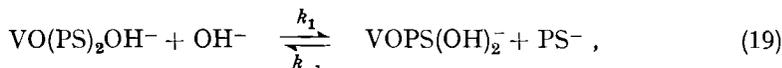
$$v_{0,2} = -d[\text{VOPS}(\text{OH})_2^-] / dt \quad (17)$$

$v_{0,2}$ lässt sich durch (18) wiedergeben, mit $k_5' = 9,3 \cdot 10^{-1}$, $k_6'/k_7' = 8,2 \cdot 10^{-2}$ und

$$v_{0,2} = \frac{[\text{VOPS}(\text{OH})_2^-] (k_5' [\text{O}_2] + k_6' [\text{CN}^-] [K / ([\text{H}^+] + K)])}{[\text{PS}^-] + k_7' [\text{CN}^-]_t [K / ([\text{H}^+] + K)]} \quad (18)$$

$K = 4,9 \cdot 10^{-10}$. $v_{0,2}$ ist im untersuchten Bereich von 8,5 bis 9,8 vom pH-Wert unabhängig und zeigt den Isotopeneffekt $k_H/k_D = 0,92$.

(19) bis (22) beschreiben einen ersten möglichen Mechanismus:



Die Partikel $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ wird hydrolysiert zu $\text{VOPS}(\text{OH})_2^-$, wobei eine PS -Molekel aus der Koordinationssphäre verdrängt wird. $\text{VOPS}(\text{OH})_2^-$ bildet einen Sauerstoffkomplex $\text{VOPS}(\text{OH})_2(\text{O}_2)^-$, der in die Produkte zerfällt. Das Cyanid-Ion reagiert kompetitiv zur Sauerstoffmolekel. Mit Hilfe der «Steady State»-Näherung [12] erhalten wir eine Geschwindigkeit (23), die proportional zu $[\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-]$ und zu

$$v_1 = \frac{k_1 [\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-] [\text{OH}^-] [k_3 k_4 [\text{O}_2] + (k_{-3} k_5 + k_4 k_5) [\text{CN}^-]]}{k_3 k_4 [\text{O}_2] + (k_{-3} + k_4) [k_5 [\text{CN}^-] + k_{-1} [\text{PS}^-]]} \quad (23)$$

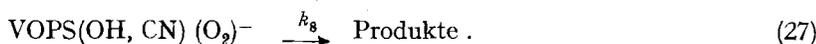
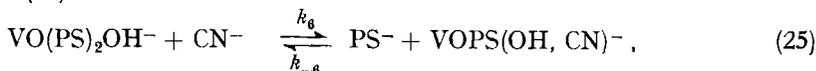
¹⁾ Dabei wird angenommen, dass die Konzentration der für die Hemmung verbrauchten Cyanid-Ionen gegenüber $[\text{HCN}]$ und $[\text{CN}^-]$ vernachlässigbar klein ist.

[OH⁻] und unabhängig von [O₂] ist, falls (24) erfüllt ist. Diese Annahme führt uns

$$k_3 k_4 [O_2] > k_{-1} (k_{-3} + k_4) [PS] \quad (24)$$

zum Schluss, dass die Oxydation, die durch die Konstanten k_3 und k_4 beschrieben wird, viel rascher als die Rückreaktion k_{-1} sein muss. Diese Aussage steht aber in Widerspruch mit dem experimentellen Resultat, dass das Gleichgewicht (19) sich rasch einstellt.

Ein zweites näher untersuchtes Modell wird durch die Reaktionen (19), (20), (21), (25), (26) und (27) charakterisiert.

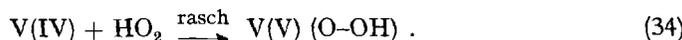
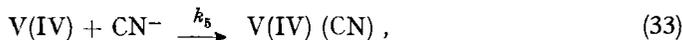
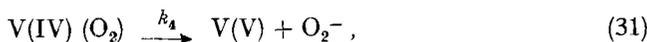
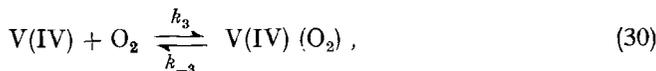
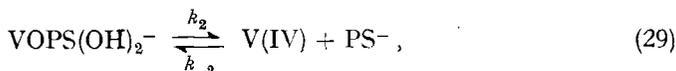


Im Unterschied zum ersten Modell ist die Cyanidhemmung kompetitiv mit der Hydrolyse (19), und die Verbindungen $VOPS(OH)_2^-$ und $VOPS(OH, CN)^-$ weisen verschiedene Aktivitäten gegenüber O₂ auf. Die «Steady State»-Näherung ergibt in diesem Fall

$$v_1 = [VO(PS)_2OH^-] [O_2] \{k_1 k_3 k_4 [OH^-] [k_{-5} (k_{-6} + k_7) [PS^-] + k_6 k_7 [O_2]] + k_5 k_6 k_7 [CN^-] [k_{-1} (k_{-3} + k_4) [PS^-] + k_3 k_4 [O_2]]\} / \quad (28)$$

$$\{k_{-1} k_{-5} (k_{-3} + k_4) (k_{-6} + k_7) [PS^-]^2 + k_3 k_4 k_6 k_7 [O_2]^2 + [k_3 k_4 k_{-5} (k_{-6} + k_7) + k_{-1} k_6 k_7 (k_{-3} + k_4)] [PS^-] [O_2]\} .$$

In (28) ist v_1 proportional zu $[VO(PS)_2OH^-]$ zu $[OH^-]$ und unter bestimmten Bedingungen unabhängig von $[O_2]$. Jedoch erklärt (28) die im Experiment gefundene Cyanidhemmung nicht. v_1 muss, wie aus (28) ersichtlich, bei genügend hohem $[CN^-]$ mit der Cyanidkonzentration zunehmen und kann keinem Grenzwert zustreben. Den beiden Modellen entnehmen wir, dass die Sauerstoffabhängigkeit im Prinzip immer dadurch gedeutet werden kann, dass dem Oxydationsschritt eine langsamere Reaktion vorgeschaltet ist. Dieser langsame Schritt darf aber nicht das Gleichgewicht (19) sein. Eine dritte Möglichkeit besteht in der Reaktionsfolge (19) und (29) bis (34).



Die Partikel $\text{VO(PS)}_2\text{OH}^-$ und VOPS(OH)_2^- stehen im Gleichgewicht miteinander, VOPS(OH)_2^- lagert sich zu V(IV) um, welches über ein Sauerstoffaddukt zu den Produkten oxydiert wird. V(IV) ist eine hydrolysierte Partikel des V^{IV} , deren Struktur unbekannt ist. Die Cyanidhemmung ist kompetitiv mit der Sauerstoffaddition. Mit Hilfe der «Steady State»-Näherung kommen wir zu (35). Die Reaktionsgeschwindigkeit v_1 ist proportional zu $[\text{VO(PS)}_2\text{OH}^-]$ und zu $[\text{OH}^-]$, aber unabhängig von $[\text{O}_2]$, falls $[\text{CN}^-] = 0$ und (36) erfüllt ist.

$$\frac{1}{2} v_1 = \left\{ k_1 k_2 [\text{VO(PS)}_2\text{OH}^-] [\text{OH}^-] [k_3 k_4 [\text{O}_2] + k_5 (k_{-3} + k_4) [\text{CN}^-]] \right\} / \left\{ k_{-1} k_{-2} (k_{-3} + k_4) [\text{PS}^-]^2 + [k_{-1} [\text{PS}^-] + k_2] [k_5 (k_{-3} + k_4) [\text{CN}^-] + k_3 k_4 [\text{O}_2]] \right\} \quad (35)$$

$$k_{-1} k_{-2} (k_{-3} + k_4) [\text{PS}^-]^2 < k_3 k_4 [k_{-1} [\text{PS}^-] + k_2] [\text{O}_2] \quad (36)$$

Aus (35) sehen wir weiter, dass die Geschwindigkeit unserer Reaktion unabhängig von $[\text{CN}^-]$ werden kann, falls die Terme mit $[\text{CN}^-]$ viel grösser werden als die anderen.

Weiterhin können wir Bedingungen schaffen, unter denen hauptsächlich die Partikel VOPS(OH)_2^- vorliegt. Die Geschwindigkeit v_2 wird nach dem Mechanismus (29) bis (34) durch (37) wiedergegeben:

$$\frac{1}{2} v_2 = \frac{k_2 [\text{VOPS(OH)}_2^-] [k_3 k_4 [\text{O}_2] + k_5 (k_{-3} + k_4) [\text{CN}^-]]}{k_{-2} (k_{-3} + k_4) [\text{PS}^-] + k_3 k_4 [\text{O}_2] + k_5 (k_{-3} + k_4) [\text{CN}^-]} \quad (37)$$

(37) entspricht unserer empirischen Gleichung (18), falls (38) erfüllt ist.

$$k_{-2} (k_{-3} + k_4) [\text{PS}^-] > k_3 k_4 [\text{O}_2] \quad (38)$$

Reaktion (29) ist als Umlagerung aufzufassen, bei der die quasi-oktaedrisch koordinierte Vanadium(IV)-Verbindung in eine Struktur anderer Symmetrie übergeht. Die im Reaktionsschritt (31) auftretende Partikel O_2^- oder ihre protonierte Form HO_2 wurde bei ähnlichen Reaktionen schon von HABER & WEISS [13] postuliert. HO_2 reagiert mit grosser Wahrscheinlichkeit mit irgend einer Vanadium(IV)-Partikel rasch weiter. Dabei entsteht eine Peroxoverbindung des fünfwertigen Vanadiums, wie es die Untersuchung der Stöchiometrie unserer Reaktion bewies.

Mit dem Mechanismus (19), (29) bis (34) können nun die Resultate befriedigend gedeutet werden, wie dies aus dem Vergleich von (35) bzw. (37) mit (13) bzw. (18) ersichtlich wird. Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich dann zu

$$k_1 = 6,8 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1},$$

$$k_{-1} = 5,8 \cdot 10 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1},$$

$$k_2 = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

berechnen. Für die weiteren Konstanten können nur folgende Beziehungen angegeben werden:

$$k_3 k_4 = 1,0 \cdot 10^6; \quad (k_{-3} + k_4) k_{-2} = 1,7 \cdot 10^4; \quad (k_{-3} + k_4) k_5 = 3,8 \cdot 10^6.$$

Mit Hilfe der aus den kinetischen Messungen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} können wir die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (19) nochmals bestimmen: $K = k_1/k_{-1} = 1,17 \cdot 10^2$. Diese Zahl ist mit dem Wert $K = 3,33 \cdot 10^2$ zu vergleichen, den wir unabhängig davon durch die Gleichgewichtsuntersuchung be-

stimmt haben. Die Differenz dürfte aus Schwierigkeiten bei der Bestimmung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zurückzuführen sein.

Interessant ist auch der Vergleich zwischen den Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion des Gleichgewichts (19), für die Umlagerungsreaktion (29) und die Oxydationsschritte (30) und (31), die durch das Produkt $k_3 k_4$ beschrieben werden. Die Umlagerung ist sehr langsam, verglichen mit der Einstellung des Gleichgewichts und mit der Oxydation. Über die anderen Teilreaktionen können wir keine Aussage machen, da sich die einzelnen Konstanten nicht berechnen lassen.

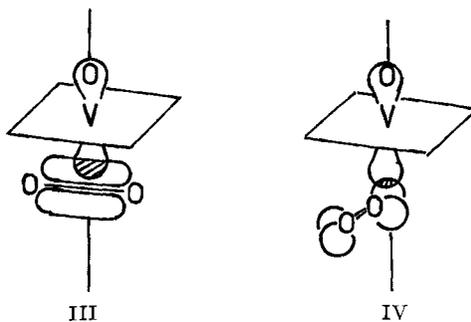
Bei der Formulierung des Reaktionsmechanismus wurde ein Sauerstoffaddukt angenommen, das dann in einem monomolekularen Prozess in die Produkte zerfällt. Ebenso gut könnte die Reaktion als bimolekularer Schritt zwischen V(IV) und O₂ formuliert werden. Auf Grund der Analogie zu früher untersuchten Systemen [1] [2] ist die Formulierung mit einem Sauerstoffaddukt wahrscheinlicher. Hierfür spricht auch die gefundene Hemmung mit CN⁻, die nur dann auftreten kann, wenn CN⁻ in der Koordinationssphäre des Vanadiums gebunden wird. Da die CN⁻-Ionen kompetitiv mit O₂ reagieren, muss gefolgert werden, dass auch O₂ sich wenigstens für kurze Zeit in der Koordinationssphäre des Vanadiums befinden muss, damit eine Oxydation ablaufen kann.

Die Rolle der Picolinsäure bei der Reaktion scheint darin zu bestehen, das Vanadium(IV) in alkalischem Milieu in Lösung zu halten. Wahrscheinlich ist in der reaktiven Partikel gar keine Picolinsäure mehr gebunden.

Weiter stellt sich die Frage, ob die Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Vanadylpartikeln auf Grund ihrer Struktur und ihrer Elektronenkonfiguration gedeutet werden kann. Wir haben folgende Komplexe zu diskutieren:

	VO(PS) ₂	VO(PS) ₂ OH ⁻	VOPS(OH) ₂ ⁻	V(IV) ²⁺
k_{bimol}	< 0,14	< 1,4	10 ⁻²	$\frac{k_3 k_4}{k_{-3}} = \frac{5,2 \cdot 10^5}{k_{-3}}$

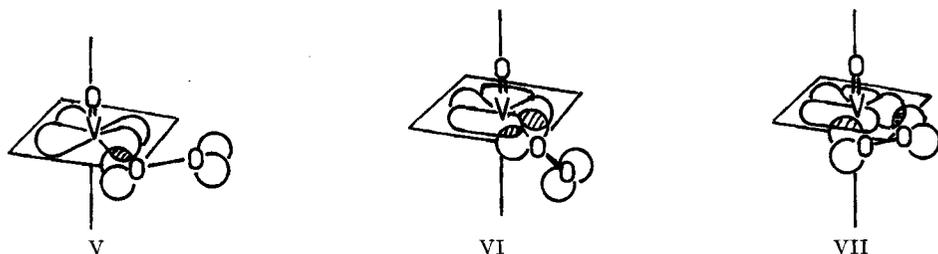
Die Partikel VO(PS)₂ ist im Prinzip in der Lage, ein Sauerstoffaddukt zu bilden. Für solche Sauerstoffaddukte [14] wären die in III und IV skizzierten Anordnungen denkbar. Im ersten Fall besteht zwischen dem 4p_z-Orbital des Vanadiums und einem der σ_{2s}-, σ_{2p_{x,y}}- oder π_{2p_{x,y}}-Orbitale der Sauerstoffmolekel eine σ-Bindung. Dies ergibt die Struktur III, in welcher die Sauerstoffmolekel senkrecht zur VO-Bindungsachse



²⁾ Die reaktive Partikel V(IV) kann nicht diskutiert werden, da weder ihre Struktur bekannt ist noch der Wert k_{-3} bestimmt werden kann.

steht. Eine schwache σ -Bindung im Addukt IV kommt durch Überlappung zwischen $4p_z$ - und dem antibindenden $\pi_{2p_{x,y}}^*$ -Molekelorbital zustande. Zwischen der Vanadylgruppe und der Sauerstoffmolekel haben wir dann einen Winkel zwischen 90° und 180° . Nach dem von BALLHAUSEN & GRAY [15] vorgeschlagenen Modell für das Vanadyl-Ion befindet sich das unpaarige Elektron im b_2 -Zustand (d_{xy} -Orbital). Somit können die antibindenden π^* -Zustände der Sauerstoffmolekel und der b_2 -Zustand des Vanadiums aus Gründen der Symmetrie nicht überlappen. Dies hat zur Folge, dass der Elektronenübertritt in einem solchen Komplex erschwert und die Autoxydationsgeschwindigkeit sehr klein sein muss.

Auch für $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ darf nur eine langsame Oxydation erwartet werden, da infolge der vollständigen Besetzung der sechs Koordinationsstellen sich hier kein O_2 -Addukt bilden kann. Im Komplex $\text{VOPS}(\text{OH})_2^-$ können entweder die zwei Hydroxogruppen in der xy -Ebene gebunden sein (Struktur I), dann haben wir den analogen Fall wie bei $\text{VO}(\text{PS})_2^-$, oder eine Hydroxogruppe kann sich in *cis*-, die andere in *trans*-Stellung zum Vanadylsauerstoff befinden (Struktur II). Im zweiten Fall können Sauerstoffaddukte mit den Strukturen V, VI und VII entstehen. In Struktur



V hält eine schwache σ -Bindung Vanadium und Sauerstoff zusammen, während in VI und VII gleichzeitig σ - und π -Bindungen möglich sind. Die Geometrie von VI und VII erlaubt einen Elektronenübertritt aus dem b_2 -Orbital in ein π^* -Orbital des Sauerstoffs; somit sollten diese Sauerstoffaddukte rasch weiterreagieren. Die langsame Oxydationsgeschwindigkeit von $\text{VOPS}(\text{OH})_2^-$ spricht also entweder für eine dem $\text{VO}(\text{PS})_2$ ähnliche Struktur I, oder für das Addukt V.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Oxydation mit Sauerstoff ein H-Transfer oder ein Elektronentransfer stattfindet, untersuchten wir die Kinetik in D_2O . Unter Bedingungen, da der Komplex $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ vorliegt, ermittelt sich zwar der Isotopeneffekt zu $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 4,1$. Da aber hier nicht die eigentliche Oxydationsgeschwindigkeit, sondern die Einstellung des Gleichgewichts (19) und die Umlagerungsreaktion (29) gemessen werden, muss angenommen werden, dass der gefundene Isotopeneffekt nicht kinetischer Natur ist. Er muss vielmehr auf das Hydrolysegleichgewicht (19) zurückgeführt werden [16]. Liegt hingegen die Partikel $\text{VOPS}(\text{OH})_2^-$ vor, so misst man das Produkt der Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung und der Oxydation. Dabei fanden wir den Isotopeneffekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0,92$ bei 25° . Für einen H-Transfer von einer am Vanadium gebundenen OH-Gruppe auf die Sauerstoffmolekel wäre jedoch ein kinetischer Isotopeneffekt von ca. 10 zu erwarten. Der gemessene Wert spricht also dafür, dass die Redoxreaktion zwischen Vanadium(IV) und Sauerstoff in einem Elektronentransfer und nicht in einem H-Transfer besteht.

Herrn Prof. Dr. S. FALLAB sind wir für sein Interesse und für wertvolle Diskussionsbeiträge zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für die sorgfältige Korrektur des Manuskripts.

SUMMARY

The stoichiometry and the kinetics of the autoxidation of vanadium(IV)-picolinic acid complexes are studied. Oxygen is reduced to H_2O_2 , a stable peroxovanadate being formed as end product.

The autoxidation rate is greatly decreased by cyanide. The inhibition is competitive to the formation of the oxygen complex. The proposed mechanism accounts for all the experimental results. From the investigation in D_2O solution we conclude that the rate determining step can not be a H-transfer; it probably consists in an electron transfer.

Institut für Anorganische Chemie
Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] TH. KADEN, D. WALZ & S. FALLAB, *Helv.* **43**, 1639 (1960); TH. KADEN & S. FALLAB, *Helv.* **44**, 714 (1961); TH. KADEN & S. FALLAB in «Advances in Chemistry of Coordination Compounds», New York 1961, S. 654.
- [2] O. BEKÂROGLU & S. FALLAB, *Helv.* **46**, 2120 (1963); B. ERDEM & S. FALLAB, *Chimia* **19**, 463 (1965).
- [3] W. REYNOLDS & R. LUMRY, *J. chem. Physics* **23**, 2460 (1955).
- [4] J. SILVERMANN & R. DODSON, *J. physic. Chemistry* **56**, 846 (1952).
- [5] J. HUDIS & R. DODSON, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 911 (1956).
- [6] J. HALPERN, *Quart. Rev.* **15**, 207 (1961).
- [7] TH. KADEN & S. FALLAB, *Chimia* **20**, 52 (1966).
- [8] J. KINNUNEN & B. WENNERSTRAND, *Chemist-Analyst* **46**, 92 (1957).
- [9] F. ROSSOTTI & H. ROSSOTTI, *Acta chem. scand.* **10**, 957 (1956); G. SCHWARZENBACH & G. GEIER, *Helv.* **46**, 966 (1963).
- [10] J. KOLTOFF & K. IZUTSU, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1275 (1960).
- [11] D. GLASOE & F. LONG, *J. physic. Chemistry* **64**, 188 (1960).
- [12] A. FROST & R. PEARSON, «Kinetics and Mechanisms», New York 1961, S. 172.
- [13] F. HABER & J. WEISS, *Proc. Roy. Soc. [A]* **147**, 332 (1934).
- [14] L. ORGEL, «An Introduction to Transition Metal Chemistry», New York 1960, S. 146.
- [15] C. BALLHAUSEN & H. GRAY, *Inorg. Chemistry* **7**, 111 (1962).
- [16] R. BELL, «The Proton in Chemistry», New York 1959, S. 189.

229. Nickel- und Palladiumkomplexe mit Phosphinothioäthern

von G. Degischer und G. Schwarzenbach

(20. VII. 66)

In unserem Laboratorium beschäftigen wir uns seit mehreren Jahren mit Mercaptophosphinen $R_{3-x}P(-CH_2-CH_2-SH)_x$ mit $R = H, C_2H_5, C_6H_5$ und $x = 1, 2, 3$. Die Anionen dieser Verbindungen bieten den Metallatomen neben P anionischen Mercapto-S an, und wenn die Ligandatome koordinieren, kommt es zur Ausbildung von Chelat-5-Ringen [1]. Die äusserst stabilen Komplexe der d^8 -Ionen (Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Au^{III}) dieser Liganden sind ohne Ausnahme diamagnetisch und quadratisch