

291. Der Chelateffekt

von G. Schwarzenbach.

(7. X. 52.)

I.

Schon die präparative Komplexchemie fand, dass Chelatkomplexe im allgemeinen erheblich stabiler sind als die entsprechenden Komplexe mit einfachen Liganden¹⁾. So erwiesen sich Komplexe mit Äthylendiamin hydrolysebeständiger als die entsprechenden Ammoniakkomplexe, und Oxalat ist dem Acetat als Komplexbildner weit überlegen. Zu den Beispielen gehört auch die bekannte besondere Stabilität sog. innerer Komplexe, welche spezielle Chelatkomplexe sind.

Die präparativen Untersuchungen zeigten auch, dass 5 gliedrige Chelatringer besonders bevorzugt sind. Äthylendiamin „en“ ist als Komplexbildner besser als Propylendiamin „pn“, Oxalat ist besser als Malonat und eine α -Aminocarbonsäure bildet beständigere Komplexe als eine β -Aminosäure. Metallkomplexe mit Tetramethyldiamin und seinen höhern Homologen, solche höherer Dicarbonsäuren oder solche von γ - und δ -Aminosäuren, erwiesen sich als präparativ nicht herstellbar. Es existiert eine einzige Ausnahme von dieser Regel, indem Pfeiffer²⁾, wenige Jahre vor seinem Tod, Kupferkomplexe von Tetramethyldiamin „tn“ und Hexamethyldiamin „hn“, kristallin gewinnen konnte. Es wurde nicht bewiesen, ob diese Kristallisate von der Zusammensetzung $\{\text{Cu}(\text{tn})_2(\text{ClO}_4)_2\}$ und $\{\text{Cu}(\text{hn})_2(\text{ClO}_4)_2\}$ wirklich komplexe Kationen mit 7 bzw. 9 gliedrigen Chelatringeren enthalten, so wie es Pfeiffer annahm. Sie hydrolysieren sofort beim Einbringen in Wasser und verhalten sich in dieser Beziehung wie der einfache Ammoniakkomplex $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$. Es steht also fest, dass diese vielgliedrigen Chelatringer, wenn sie in diesen Salzen vorhanden sind, keine wesentliche Stabilitätserhöhung bewirken.

II.

Die quantitativen Untersuchungen der vergangenen 12 Jahre haben die erwähnten Befunde der präparativen Komplexchemie mit Zahlen belegt. Die Bildungskonstante eines Chelatkomplexes MZ , des Metallkations M mit dem bifunktionellen Partner Z , ist im allgemeinen viel grösser als die Bildungskonstante von MA_2 , wobei A ein einfacher Ligand bedeutet, der in Z zweimal vorkommt. Das zeigt die Tab. 1.

¹⁾ P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke & T. Tsumaki, A. 503, 86 (1933).

²⁾ P. Pfeiffer, Naturw. 35, 190 (1948).

Tabelle 1.

Logarithmen der Komplexbildungskonstanten, gültig für 25° und $\mu = 1,0$.

Kation	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Lit.
log K_{MA}	2,08	2,77	4,17 [^]	2,31	2,62	1)
log K_{MA_2}	1,60	2,22	3,51 [^]	2,38	2,07	1)
log K_{Men}	5,99*	7,77*	10,73 [^]	5,92	5,63	2)
log K_{Mpn}		6,38	9,8			3)
Chel für „en“	2,31	2,78	3,05	1,23	0,94	
Chel für „pn“	—	1,39	2,1	—	—	

Anmerkungen: * umgerechnet auf 25° mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten aus der Annahme: $\Delta H = \Delta F = RT^2 \cdot \ln K/dT$. [^] = gültig für $\mu = 1,3$.

K_{MA} und K_{MA_2} sind die Bildungskonstanten des Monoammin- und des Diamminkomplexes $M(NH_3)_2$. Die Summe der beiden Logarithmen ist somit proportional der bei der Anlagerung zweier Ammoniakmolekeln an das Metallkation zu gewinnenden freien Energie. Man erkennt, dass diese Summe wesentlich kleiner ist als log K_{Men} bzw. log K_{Mpn} , Zahlen, die der bei der Anlagerung von „en“ und „pn“ zu gewinnenden Energie proportional sind. Die Differenz:

$$\text{Chel} \equiv \log K_{MZ} - \log \bar{K}_{MA_2}$$

wollen wir den Chelateffekt nennen. Die Tab. 1 zeigt, dass dieser erhebliche Beträge annimmt und dass er beim Äthylendiamin wesentlich grösser ist als beim Propylendiamin. Der 5 gliedrige Chelatring ist also stabiler als der 6 gliedrige.

Leider kennt man von den Kationen der Tab. 1 die Bildungskonstanten der Addukte mit den höhern Homologen der Diamine nicht. Ihre Bestimmung stösst nämlich auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten. Während sich in den Gleichgewichtsgemischen von Metallsalz und Äthylendiamin bzw. Propylendiamin nur die Teilchen MZ , MZ_2 und MZ_3 vorfinden, müssen bei den höhern Homologen auch Hydrogenkomplexe MHZ und mehrkernige Teilchen M_2Z berücksichtigt werden. Eben wegen der Kleinheit des Chelateffektes kann eine Diaminmolekel auch zwei individuelle Metallkationen oder gleichzeitig ein Metallkation und ein Proton binden. Solch komplizierte Gleichgewichte kann man aber nur dann aufklären, wenn Messungen bei Gegenwart eines Überschusses an Metallsalz ausgeführt werden können⁴⁾. Im Falle der höheren aliphatischen Diamine ist diese Methode hingegen nur bei dem sich in bezug auf den Chelateffekt aus-

1) J. Bjerrum, „Metall Ammine Formation in Aqueous Solution“, Kopenhagen 1941.

2) J. Bjerrum & E. J. Nielsen, Acta chem. scand. **2**, 297 (1948); Dansk Videnskab. Selskab **22**, 1 (1945).

3) Privatmitteilung von J. Bjerrum und, für Kupfer, von H. Irving, „Symposium on Coordination Chemistry“, Welwyn 1950. Vgl. Nature **167**, 434 (1951).

4) G. Schwarzenbach, Helv. **33**, 947 (1950).

nehmend verhaltenden Silber anwendbar¹⁾). Bei den andern Metallen tritt nämlich Hydroxydfällung auf, bevor die Komplexbildung mit dem Diamin einsetzt.

Eine vollkommene Messreihe liegt beim Calcium vor²⁾). Allerdings wurden dabei nicht Ammoniak und Alkylendiamin als Komplexbildner verwendet, sondern Iminodiacetat „Im“ und Alkylen-bis-iminodiacetat „Y“:

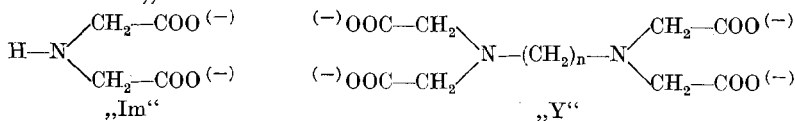


Tabelle 2.
gültig für 20° und bei $\mu = 0,1$.

		n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
log $K_{\text{CaIm}} = 3,4$ ³⁾	log $K_{\text{CaY}} =$	10,6	7,1	5,5	4,6
log $K_{\text{CaIm}_2} = (2)^*$	Chel =	5,2	1,7	0,1	-0,8
log $K_{\text{FeIm}} = 5,8$ ⁴⁾	log $K_{\text{FeY}} =$ ⁵⁾	14,0			
log $K_{\text{FeIm}_2} = 4,3$	Chel =	3,9			
log $K_{\text{ZnIm}} = 7,1$ ⁴⁾	log $K_{\text{ZnY}} =$ ⁵⁾	16,0			
log $K_{\text{ZnIm}_2} = 5,1$	Chel =	3,8			

Bei diesen Beispielen (Tab. 2) wird der Effekt des Ersatzes von zwei trifunktionellen Gruppen „Im“ durch einen hexafunktionellen Komplexpartner „Y“ angegeben. Wahrscheinlich ist deshalb der Chelateffekt besonders gross. Er sinkt aber sehr rasch ab, wenn wir den durch die beiden Stickstoffatome und die Alkylenkette mit dem Metallkation gebildeten Ring vergrössern. Das Beispiel zeigt, dass der Chelateffekt sogar negativ werden kann, indem die Bruttobildungskonstante des Bis-iminodiacetatokomplexes vom Calcium grösser ist als diejenige des Adduktes von Ca^{+2} mit dem Cadaverin-tetraacetat ($n = 5$).

III.

Zur Erklärung des Chelateffektes ist von verschiedener Seite⁶⁾ darauf hingewiesen worden, dass dieser wahrscheinlich von einem vergrösserten Entropieglied der Gleichung (1) herrührt, während die Wärmetönung ΔH bei der Bildung des gewöhnlichen und derjenigen des Chelatkomplexes unverändert sein würde.

$$\Delta F = -R \cdot T \cdot \ln K = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (1)$$

¹⁾ G. Schwarzenbach, H. Ackermann & B. Maissen, *Helv.* **35**, 2333 (1952).

²⁾ G. Schwarzenbach & H. Ackermann, *Helv.* **31**, 1029 (1948).

³⁾ G. Schwarzenbach, E. Kampitsch & R. Steiner, *Helv.* **28**, 1133 (1945). Die zweite Konstante (*) wurde geschätzt.

⁴⁾ Unveröffentlichte Messungen mit P. Ruckstuhl.

⁵⁾ G. Schwarzenbach & Elsi Freitag, *Helv.* **34**, 1503 (1951).

⁶⁾ Z. B. M. Calvin and R. H. Bailes, *Am. Soc.* **68**, 949 (1946).

Dieser Vermutung liegt der Gedanke zugrunde, dass bei der Bildung eines Komplexes in wässriger Lösung die Wassermolekeln der Hydrathülle des Metallkations durch andere Liganden ersetzt werden. Handelt es sich um monofunktionelle Liganden, so werden also ebenso viele Wassermolekeln frei wie Ligandmolekeln aus der Lösung verschwinden, so dass sich während der Komplexbildung die Zahl der frei beweglichen Teilchen nicht ändert. Anders ist es bei einem polyfunktionellen Komplexbartner, welcher mehrere Wassermolekeln der Hydrathülle ersetzt, so dass die Anzahl frei beweglicher Teilchen während der Reaktion anwächst. Dieser Umstand erhöht aber die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktion abläuft, d. h. wir bekommen ein grösseres Entropieglied. Die Wärmetönung ΔH sollte hingegen keine wesentliche Veränderung erfahren, da ja die Natur der sich lösenden und sich wieder neu knüpfenden koordinativen Bindungen in den beiden Fällen des Chelatkomplexes und des einfachen Komplexes dieselbe ist.

Man hat diese Vermutung auch experimentell zu bestätigen versucht. Aus dem Temperaturgang der Komplexbildungskonstanten kann ΔH und darauf mit Hilfe von Gleichung (1) das Entropieglied erhalten werden. Die Messungen haben aber ein widersprechendes Bild ergeben¹⁾. Wahrscheinlich rührt das aber einfach davon her, dass es sehr schwierig ist, ΔH mit genügender Genauigkeit zu erhalten. Ein Beispiel hierfür zeigt Tab. 3, wo die Bildungskonstanten der Kupferkomplexe von Ammoniak und Äthylendiamin aufgeführt sind, die mit ganz besonderer Sorgfalt gemessen wurden²⁾. Der Autor hat keine Angaben über die Fehler gemacht, mit denen seine pK-Werte behaftet sind. Die Logarithmen von Komplexbildungskonstanten sind jedoch kaum besser zu erhalten als mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ Einheiten, was mit der Kompliziertheit der zu untersuchenden Gleichgewichte zusammenhängt. Berücksichtigen wir

Tabelle 3.

Die Zahlen wurden umgerechnet auf 20° und eine ionale Stärke von 1.

Reaktion: $\text{Cu}^{+2} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$				
$\log \bar{K}_{\text{MA}_4}$	$d(\log K)/dT^*$	ΔF (Cal)	ΔH (Cal)	$T \cdot \Delta S$ (Cal)
$12,09 \pm 0,05$	$-0,052 \pm 0,08$	$-16,5 \pm 0,1$	$-21,0 \pm 3,4$	$-4,5 \pm 3,5$
Reaktion: $\text{Cu}^{+2} + 2 \text{en} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{en})_2^{+2}$				
$\log \bar{K}_{\text{MZ}_2}$	$d(\log K)/dT^{**}$	ΔF (Cal)	ΔH (Cal)	$T \cdot \Delta S$ (Cal)
$20,07 \pm 0,05$	$0,064 \pm 0,014$	$-27,4 \pm 0,06$	$-25,8 \pm 5,6$	$+1,6 \pm 5,6$

* Verwendetes Temperaturintervall = 12°.

** Verwendetes Temperaturintervall = 7°.

¹⁾ H. Irving am „Symposium on Coordination Compounds“, Welwyn 1950.

²⁾ J. Bjerrum & E. J. Nielsen, Acta chem. scand. **2**, 297 (1948); J. Bjerrum, „Metal Ammine Formation in Aqueous Solution“, Kopenhagen 1941.

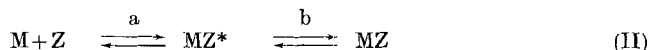
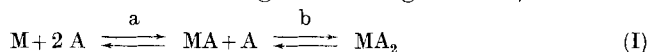
diese Unsicherheit im pK , so finden wir sehr grosse Fehler für ΔH , da die Messungen nur über einen kleinen Temperaturbereich ausgeführt werden können.

Genau so wie mit denjenigen der Tab. 3 steht es mit andern Daten der Literatur. Die Wärmetönung ist stets mit einem Fehler von 10 und mehr Prozenten behaftet, was wiederum eine grosse Unsicherheit im Entropieglied bedingt. Oft wurde in der Tat, wie beim Beispiel der Tab. 3, beim Chelatkomplex ein grösseres Entropieglied gefunden, so wie es die Theorie verlangt. Die Unterschiede sind aber im Vergleich mit den Fehlern klein, und es ist keineswegs sicher, ob die Wärmetönung beim Chelatkomplex gleich gross ist wie beim einfachen Komplex.

Diese Sachlage ermuntert nicht zu einer theoretischen Untersuchung des Entropiegliedes. Eine solche wäre auch keine leichte Aufgabe, da es sich bei der Metallkomplexbildung um eine Ionenreaktion in einem polaren Lösungsmittel handelt, so dass Polarisierungseffekte, Elektrostriktion und die dielektrischen Verhältnisse sowie deren Temperaturgang berücksichtigt werden müssten. Die Entropie der Dissoziationsreaktion einer Protonsäure gibt für eine solche Interpretation ein Beispiel¹⁾.

IV.

Der Verfasser glaubt, dass man für eine theoretische Betrachtung des Chelateffektes besser direkt von der genau messbaren freien Energie ausgeht²⁾. Zu diesem Zwecke wollen wir die Anlagerung eines bifunktionellen Komplexpartners an das Metallkation mit der stufenweisen Anlagerung zweier einfacher Liganden vergleichen³⁾:



Bei der Reaktion (II) denken wir uns die Bindung des bifunktionellen Partners ebenfalls stufenweise vor sich gehend, indem wir von den beiden Ligandatomen der Partikel Z vorerst nur eines und dann erst auch das andere an das Metallkation anlagern. Der Komplex MZ^* ist also eine Zwischenstufe, bei welcher Z nur mit einem einzigen seiner beiden Ligandatome am Metall haftet, so wie es die Skizze Fig. 1 deutlich macht. Das andere Ligandatom ist also bis zu einem gewissen Grad, infolge der freien Drehbarkeit um die Bindungen, frei beweglich. Diese Beweglichkeit ist allerdings auf eine kleine Enklave beschränkt, welche in der Skizze durch einen dünnen

¹⁾ Hammett, J. Chem. Physics **4**, 613 (1936); Gurney, J. Chem. Physics **6**, 499 (1938).

²⁾ Dasselbe ist ja auch bei der Interpretation von Substitutionseinflüssen auf die Acidität von Säuren der Fall, siehe z. B. Kirkwood & Westheimer, J. Chem. Physics **6**, 506 (1938).

³⁾ Die folgende Interpretation des Chelateffektes bildete den Gegenstand eines Vortrages am „Symposium on Coordination Compounds“, Welwyn 1950.

Kreis angedeutet ist. Die Wahrscheinlichkeit, mit der MA bei der Reaktion I_b mit einer zweiten Molekel A zusammentrifft, können wir also mit derjenigen vergleichen, mit der eine noch unbesetzte Koordinationsstelle des Metalls in MZ^* mit dem zweiten Ligandatom der Enklave zusammentrifft. Dadurch wird ein Vergleich der bimolekularen Reaktion I_b mit der Tautomerisierung II_b möglich.

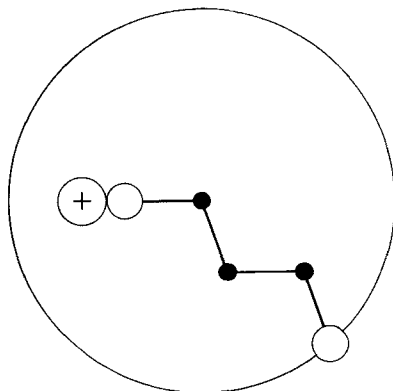


Fig. 1.

Der Zwischenkomplex MZ^* mit Enklave. Die leeren Kreise sind die Ligandatome.

Um möglichst einfache Gleichungen zu erhalten, wollen wir folgende Annahmen machen;

- a) Das Metallkation besitzt n völlig gleichartige Koordinationsstellen.
- b) Durch die Besetzung einer oder mehrerer Koordinationsstellen des Metalls werden die übrigen in keiner Weise beeinflusst.
- c) Die beiden Ligandatome des bifunktionellen Partners Z haben genau dieselben Eigenschaften wie der einfache Ligand A.
- d) Gäbe es ein Metallkation mit nur einer einzigen genau solchen Koordinationsstelle, von denen das Metall M deren n besitzt, so hätte dessen Addukt mit A die Bildungskonstante K .

Es lassen sich nun zunächst die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen I_a und I_b durch K ausdrücken. Da das Metallkation n Koordinationsstellen besitzt, ist die Wahrscheinlichkeit der Hinreaktion vom Schritt I_a n mal grösser als beim Kation mit nur einer einzigen Koordinationsstelle, während die beiden Rückreaktionen dieselbe Geschwindigkeit besitzen, also:

$$\text{Reaktion } I_a: K_{MA} = n \cdot K, \quad (2)$$

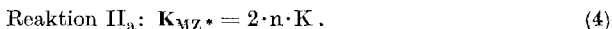
und durch eine analoge Überlegung findet man:

$$\text{Reaktion } I_b: K_{MA_2} = \frac{1}{2} \cdot (n-1) \cdot K, \quad (3)$$

so dass sich für die Bruttobildungskonstante ergibt:

$$\text{Reaktion I: } \bar{K}_{MA_2} = K_{MA} \cdot K_{MA_2} = \frac{1}{2} \cdot n(n-1) \cdot K^2. \quad (3)$$

Leicht ist ebenfalls die Gleichgewichtskonstante von Π_a zu finden, denn die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Koordinationsstelle von M auf ein Ligandatom stösst, ist im Falle des bifunktionellen Reaktionspartners einfach doppelt so gross wie im Falle von A, also:



Um nun schliesslich die Tautomerisierungskonstante K_T , also das Gleichgewicht von Π_b zu finden, ist es notwendig, sich zu vergegenwärtigen, dass für die Ringbildung mit der in MZ^* bereits besetzten Koordinationsstelle sich die noch verfügbaren Stellen des Kations M im allgemeinen voneinander unterscheiden werden. Die Stelle, an welcher Z im Zwischenprodukt MZ^* haftet, wird eine gewisse Anzahl Nachbarstellen besitzen, die mit n' bezeichnet sei, und einige entferntere Stellen, n'' an der Zahl, so dass wir bekommen:

$$n = n' + n'' + 1.$$

Im Falle eines Koordinationsoktaeders ist z. B. $n = 6$, $n' = 4$, $n'' = 1$, und im Falle eines Tetraeders haben wir: $n = 4$, $n' = 3$, $n'' = 0$ usw.

Es handelt sich nun darum, die Aktivität des noch freien Ligandatoms des Zwischenkomplexes MZ^* in unmittelbarer Nähe der noch unbesetzten Koordinationsstellen anzugeben. Innerhalb der kleinen Enklave, in der sich diese Gruppe, ohne Energie aufwenden zu müssen, bewegen kann, sei ihre Aktivität a_L . Dann beträgt ihre Aktivität in unmittelbarer Nähe einer unbesetzten Koordinationsstelle des Metalls:

$$a_L \cdot e^{-E/RT}, \quad (5)$$

wobei E/N_L ($N_L = \text{Loschmidt'sche Zahl}$) die Energie bedeutet, welche notwendig ist, um das freie Ligandatom aus der Enklave in unmittelbare Nähe der Koordinationsstelle zu bringen.

Vergleichen wir nun die Koordinationsstelle, bei welcher die Aktivität der Ligandgruppe durch (5) gegeben ist, mit einer freien Koordinationsstelle des Teilchens MA, dann ist es klar, dass die Wahrscheinlichkeiten der Ringbildung einerseits ($MZ^* \rightarrow MZ$) und der Anlagerung von A andererseits ($MA \rightarrow MA_2$) sich zu einander verhalten wie die durch (5) gegebene Aktivität zu der Aktivität von A im Gemisch von MA und A. Andererseits soll die Abspaltung eines Ligandatoms bei MZ (d. h. die Ringöffnung $MZ \rightarrow MZ^*$) genau so wahrscheinlich sein wie die Abspaltung eines Liganden von MA_2 . Dann bekommen wir als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, also für die Gleichgewichtskonstante, den folgenden Ausdruck:

$$\text{Reaktion } \Pi_b: K_T = \frac{1}{2} \cdot K \cdot \{n' \cdot a_L \cdot e^{-E'/RT} + n'' \cdot a_L \cdot e^{-E''/RT}\}. \quad (6)$$

Die beiden Energiebeträge E' und E'' dürfen wir als die freien Spannungsenergien der zu den Nachbarstellen bzw. den entfernteren Koordinationsstellen geschlagenen Ringe interpretieren. Der Faktor

$\frac{1}{2}$ entspricht demjenigen von Gleichung (3) und berücksichtigt die Tatsache, dass die Ringöffnung auf zwei Arten erfolgen kann.

Bei einer Gleichgewichtsuntersuchung kann man natürlich nicht zwischen den beiden Teilchen MZ^* und MZ unterscheiden. Die gemessene Gleichgewichtskonstante hat infolgedessen die folgende Bedeutung:

$$K_{MZ} = \frac{[MZ^*] + [MZ]}{[M] \cdot [Z]} = K_{MZ^*} (1 + K_T). \quad (7)$$

Wenn man das berücksichtigt, so erhält man schliesslich mit Hilfe von (4) und (6):

$$K_{MZ} = 2 \cdot n \cdot K \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot K \cdot \left\{ n' \cdot a_L \cdot e^{-E'/RT} + n'' \cdot a_L \cdot e^{-E''/RT} \right\} \right). \quad (8)$$

Diese Gleichung sei für drei Fälle diskutiert:

1. Der Chelatring ist klein und spannungsfrei. Ein kleiner Chelatring kann natürlich nur dann spannungsfrei sein, wenn er zu den Nachbarstellen geschlagen wird, d. h. lediglich E' wird null, nicht aber E'' . Dadurch wird das letzte Glied in der $\{ \}$ -Klammer von (8) vernachlässigbar. Weiter bedingt eine kurze Atomkette zwischen den beiden Ligandatomen von Z einen grossen Wert für a_L , so dass auch die Eins vernachlässigbar ist in der $()$ -Klammer (denn K ist selbstverständlich viel grösser als 1). Dann erhalten wir aus (8):

$$K_{MZ} = n \cdot n' \cdot K^2 \cdot a_L \quad (8a)$$

und für den Chelateffekt bekommen wir:

$$\text{Chel} = \log K_{MZ} / \bar{K}_{MA_2} = \log \frac{2 \cdot n'}{(n-1)} + \log a_L. \quad (9)$$

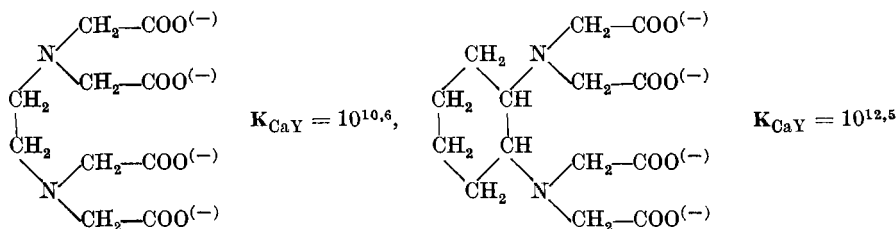
Bemerkenswert an Gleichung (9) ist einmal die Unabhängigkeit des Chelateffektes von der Konstanten K , welche ja die Haftfestigkeit eines einzelnen Liganden an einer Koordinationsstelle misst. Das bedeutet, dass der Chelateffekt die Beständigkeit loser Addukte genau so stark erhöht wie diejenige stabiler Komplexe. Bei der Betrachtung der Zahlen der Tab. 1 scheint dem nicht so zu sein. Die allgemeine Erfahrung zeigt aber eine Bestätigung der Schlussfolgerung. Die losen Assoziate der Erdalkalitionen mit Ammoniak und Acetat werden enorm stabilisiert, wenn man diese Liganden zu den polyfunktionellen Komplexbildnern der Komplexone zusammenfügt, und zwar etwa in demselben Ausmass wie die entsprechenden Komplexe von Kupfer, Nickel, Chrom(III) oder Kobalt(III). Die Ammin-komplexe von Co^{II} und Co^{III} , die sich um einen Faktor von etwa 10^{30} in ihren Stabilitätskonstanten voneinander unterscheiden, erfahren etwa dieselbe Stabilisierung, wenn die 6 Ammoniakmolekeln durch 3 „en“ ersetzt werden. Solche Beispiele gibt es noch mehr. Der Chelateffekt ist also in der Tat unabhängig, oder doch weitgehend unabhängig, von der Haftfestigkeit der einzelnen Ligandengruppe. Dieses Merkmal hat der Chelateffekt deshalb, weil er ein Entropie-Effekt ist.

Das erste Glied rechts in Gleichung (9) ist ein unwesentlicher Zahlenfaktor, der im Falle eines Oktaeders den Wert 0,2, im Falle des Tetraeders den Wert 0,3 und im Falle eines quadratischen Komplexes den Wert 0,1 annimmt. Abgesehen von diesem Glied ist also der Chelateffekt identisch mit der Potenz für a_L , der Ligandaktivität in der kleinen Enklave, die in Fig. 1 angedeutet ist. Eine Berechnung dieser Aktivität ist leider nicht möglich ohne mehr oder weniger willkürliche Annahmen. Nehmen wir als Beispiel einmal Äthylen-diamin, das wir mit einer seiner beiden NH_2 -Gruppen am Metallkation befestigen. Wenn wir nun die Bindungen, die einen Winkel von 109° einschliessen, umeinander frei drehen, so entsteht ein Rotationskörper mit einem Volumen von ungefähr 150 \AA^3 . Die Ligandgruppe am Ende der viergliedrigen, mit dem Metallkation verbundenen Atomkette, hat aber nicht diesen ganzen Raum zur Verfügung, sondern nur dessen Peripherie mit vielleicht 10 % seines Volumens. Dann hätten wir also eine Ligandgruppe in einem Raum von 15 \AA^3 oder 1 Mol in etwa 9 cm^3 , was einer Konzentration von 110 Molen pro Liter entspricht. Der Logarithmus dieser Zahl beträgt etwas über 2, also etwa so viel wie der gemessene Chelateffekt für Co^{+2} (s. Tab. 1). Bei Nickel und besonders bei Kupfer ist der Chelateffekt aber noch wesentlich grösser. Vielleicht hängt das damit zusammen, dass die Bindung der ersten Aminogruppe an das Metall im Zwischenkomplex MZ^* starrer ist, was die Beweglichkeit des abstehenden Schwanzes verringert. Berechnen wir umgekehrt mit (9) aus dem experimentellen Wert für „Chel“ die Grösse a_L , so erhalten wir für Kupfer etwa 10^3 , was der enormen Zahl von 1 Mol pro cm^3 entspricht. Sehr wesentlich ist sicher auch der Umstand, dass bei derartig gewaltigen Konzentrationen grosse Abweichungen zwischen Konzentration und Aktivität zu erwarten sind. Die abstehende Aminogruppe in MZ^* wird sich in einem andern Hydratationszustand befinden als eine gewöhnliche Ammoniakmolekel und wird deshalb aktiver sein als diese. All diese Überlegungen zeigen, dass wir von Gleichung (9) höchstens erwarten dürfen, etwa die richtige Grössenordnung zu erhalten, wenn a_L mit der Konzentration in der kleinen Enklave identifiziert wird.

Bemerkenswert an dem beschriebenen Bild über das Zustandekommen des Chelateffektes ist ferner die Konsequenz, dass man diesen dadurch vergrössern kann, dass man die Beweglichkeit der Ligandatome im polyfunktionellen Komplexpartner einschränkt. Natürlich dürfen dabei keine Spannungen in den zu bildenden Chelatringen auftreten. Die Auswirkung einer derartigen Einschränkung der Beweglichkeit haben wir wahrscheinlich beim Anion der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure vor uns, welches einen wesentlich stabileren Calciumkomplex bildet als das Äthylen-diamintetraacetat-Ion¹⁾, während sich die beiden Magnesiumkomplexe (mit den pK-

¹⁾ G. Schwarzenbach & H. Ackermann, Helv. **32**, 1682 (1949).

Werten 8,7 und 10,3) und die beiden Bariumkomplexe (pK-Werte 7,8 und 8,0)¹⁾ weniger stark voneinander unterscheiden. Offenbar ist die Enklave des Diaminocyclohexantetraacetates gerade richtig für die Grösse des Calciumions, passt aber weniger gut für das kleinere Mg^{+2} und das grössere Ba^{+2} .



Ein starrer bifunktionseller Komplexpartner ist auch das Anion des Brenzcatechins. Sein Disulfonation „Tiron“ bildet 1:1-Komplexe von erstaunlicher Stabilität. Bezeichnen wir das Anion $(O_3S)_2C_6H_2O_2^{-4}$ mit Bz, dann bekommen wir folgende Werte²⁾ für $\log K_{MBz}$: Mg: 7,2; Ca: 6,4; Sr: 4,5; Ba: 4,1; Co: 9,5; Ni: 10,6; Cu: 14,5; Zn: 12,4. Die Bildungskonstanten der 1:1-Komplexe mit Phenol oder einer Phenolsulfosäure sind nicht bekannt. Aber sicher handelt es sich dabei nur um ganz lockere Assoziate, so dass der Chelateffekt enorm gross ist.

Ideal ist ein Komplexpartner, bei welchem mehr als zwei Ligand- atome derart starr an einem Gerüst befestigt sind, dass das Metall- kation gerade in die Koordinations-sphäre hineinsitzen kann. Einen derartigen Fall haben wir offenbar bei den Phtalocyaninen und Porphyrinen³⁾ vor uns. Ohne besondere Annahmen lässt sich also die hervorragende Stabilität dieser Komplexe verstehen.

Natürlich ist es leicht, eine Erklärung für auffallend kleine Chelateffekte zu geben, wie sie etwa bei Zink und Cadmium mit Äthylendiamin gefunden worden sind (Tab. 1). Hier dürften z. B. die für die Ableitung gemachten Annahmen a und b (S. 2349) nicht zutreffen. Ähnlich wie beim in derselben Triade stehenden Hg^{+2} ⁴⁾ werden bei Cd^{+2} und Zn^{+2} vielleicht die beiden ersten Ammoniak- molekeln zu einem linear gebauten Teilchen $M(NH_3)_2^{+2}$ angelagert. Das Diamin „en“ kann aber natürlich zwei einander gegenüber liegende Koordinationsstellen nicht besetzen, was sich in einer Ver- kleinerung des Chelateffektes auswirken muss.

¹⁾ Unveröffentlichte Messungen mit G. Anderegg.

²⁾ Unveröffentlichte Messungen mit A. Willi.

³⁾ Solche Komplexe sind nicht nur sehr stabil, sondern auch „robust“, d. h. sie bilden und dissoziieren langsam, weil die Wahrscheinlichkeit des Aufbrechens von gleich- zeitig allen Haftstellen sehr klein geworden ist. Vgl. Ruben, Kamen, Allen & Nahinsky, Am. Soc. **64**, 2297 (1942), und Atkins & Gawer, Am. Soc. **74**, 3527 (1952).

⁴⁾ J. Bjerrum, „Metal Ammine Formation in Aqueous Solution“, Kopenhagen 1941.

2. Der Chelatring ist vielgliedrig. Auch hier wollen wir annehmen, dass er spannungsfrei sei, was bei grossen Chelatringen ohnehin der Fall sein wird. Die Gleichung (8) lässt voraussehen, dass die grossen Ringe eine viel kleinere thermodynamische Stabilität haben als die kleinen. Mit zunehmender Gliederzahl zwischen den beiden Ligandatomen sinkt nämlich a_L rasch ab. Wir bekommen einen Begriff davon, wenn wir den Inhalt der Kugel berechnen, die wir, mit ausgestreckter Atomkette als Radius, um das eine Ligandatom schlagen können:

Tabelle 4.

n in der Formel $A-(CH_2)_n-A$.	2	3	4	5	6	7	9	11	13
Gliederzahl des Chelatrings .	5	6	7	8	9	10	12	14	16
Kugelinhalt in \AA^3 : $J =$. .	200	460	920	1600	2500	3800	7500	13000	20500
$(1000/N_L \cdot J) \cdot 10^{+24}$ (Mol/Liter)	8,2	3,5	1,8	1,0	0,66	0,43	0,22	0,13	0,08
a_L experimentell und geschätzt	1000	80	5	1,8	1	0,6	0,25	0,14	0,08

Wie oben ausgeführt, ist dieser Kugelinhalt J grösser als der Raum, welcher dem frei beweglichen Ligandatom im Zwischenkomplex MZ^* tatsächlich zur Verfügung steht, und die mit J in der vierten Zeile der Tab. 4 berechnete Konzentration ist deshalb kleiner als a_L . Mit wachsendem n wird sich aber der Kugelinhalt dem Volumen der Enklave immer mehr annähern. Der in die Gleichung (8) einzusetzende Betrag für a_L wird also für kleines n viel grösser sein als die Konzentration, die einem Teilchen pro Volum J entspricht. Sie wird aber von dieser Konzentration mit wachsendem n immer weniger abweichen. So begreift man, dass der Chelateffekt rasch absinkt, wenn die Gliederzahl des Chelatringes ansteigt. Schliesslich wird er null (bei $a_L = 1$) und dann sogar negativ. Voraussichtlich wird diese Umkehrung des Vorzeichens etwa beim Hexamethylderivat eintreten. Die unterste Zeile von Tab. 4 gibt Werte für a_L , die auf Grund dieser Überlegung und mit Hilfe der experimentellen Zahlen der Tab. 1 und 2 geschätzt worden sind.

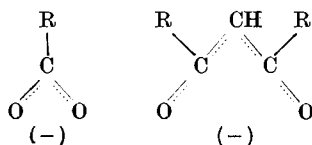
Ist unser bifunktioneller Komplexpartner eine äusserst lange, an ihren Enden die Ligandatome tragende Atomkette, so wird a_L sehr klein sein, und wir dürfen dann in Gleichung (8) den $\{ \}$ -Ausdruck vernachlässigen, trotzdem E' und E'' ebenfalls null, die Ringe also spannungsfrei sind. Damit bekommen wir für K_{MZ} den Wert $2 \cdot n \cdot K$ und ein Vergleich mit (4) zeigt, dass das sich dann bildende Addukt der offene Komplex MZ^* sein wird, der bis auf den Faktor 2 dieselbe Bildungskonstante besitzt wie der Komplex MA . Bei einem derartig langkettigen bifunktionellen Komplexpartner reagieren also die beiden Ligandatome völlig unabhängig voneinander.

3. Der Chelatring ist gespannt. Bei diesem Fall haben wir in Gleichung (8) für E die Ringspannungen einzusetzen, und zwar mit

$E'' > E'$. Ist die Spannung erheblich, so wird der $\{\}$ -Ausdruck wieder vernachlässigbar, trotz einem sehr grossen Wert für a_L , bewirkt durch den kleinen Abstand zwischen den beiden Ligand-atomten der Partikel Z. Für den pK-Wert von MZ ergibt sich dabei wiederum ein lediglich um $\log 2$ grösserer Betrag als für den Komplex MA, da ja Z nur als monofunktioneller Partner fungieren kann.

Ein gutes derartiges Beispiel sind die Hydrazinkomplexe¹⁾, die von etwa derselben Stabilität sind wie die Ammoniakkomplexe. Wahrscheinlich ist nicht nur der dreigliedrige Chelatring stark gespannt, sondern auch der viergliedrige. Jedoch gibt es hiefür keine guten Beispiele, da ja mit Methylen-diamin keine Messungen ausgeführt werden können.

Ein Hinweis auf die Unstabilität eines viergliedrigen Chelatringes ist die geringe Tendenz zur Bildung von Acetatokomplexen, während diejenigen mit Acetylacetonat sehr beständig sind. Carboxylat und die Enolate von β -Diketonen enthalten den Sauerstoff in demselben Zustand mit der Ladung von $-\frac{1}{2}$ und sind deshalb miteinander vergleichbar:



Andererseits weiss man, dass die Anionen CO_3^{-2} und SO_4^{-2} in einigen Fällen dem Metallkation zwei Sauerstoffatome für die Koordination zur Verfügung stellen können. Viergliedrige Ringe trifft man auch bei polynuclearen Komplexen an, z. B. in der Molekel Al_2Cl_6 .

V.

Analoge Überlegungen wie diejenigen, welche zu den Ausdrücken (8) und (9) geführt haben, können auch auf solche Komplexpartner angewandt werden, welche einem Metallkation mehr als zwei Ligand-atomte zur Verfügung stellen. Den Chelateffekt definieren wir dann derart, dass wir die Stabilitätskonstante von MZ bei einem trifunktionellen Partner mit derjenigen von MA_3 , diejenige bei einem tetrafunktionellen Partner mit derjenigen von MA_4 vergleichen usw. So kommen wir zu der folgenden allgemeinen Definitionsgleichung für den m-funktionellen Partner Z:

$$\text{Chel} \equiv \log \cdot K_{\text{MZ}} - \log \bar{K}_{\text{MA}_m}. \quad (10)$$

Zur Ableitung der Gleichungen denken wir uns den Chelatkomplex wieder stufenweise gebildet. Den polyfunktionellen Partner lagern wir zuerst mit einem einzigen seiner Ligand-atomte an das Metallkation, dann addieren wir ein zweites, dann ein drittes Ligand-

¹⁾ G. Schwarzenbach & A. Zobrist, *Helv.* **35**, 1291 (1952).

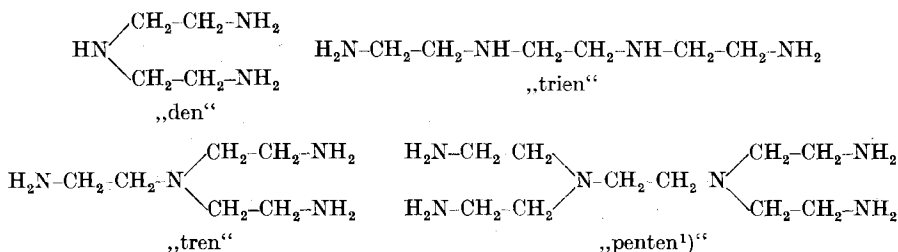
atom usw. Im Falle eines trifunktionellen Partners erhalten wir also zwei Zwischenstufen MZ^* und MZ^{**} , bei einem tetrafunktionellen deren drei usw.

Berücksichtigt man, wie es bei der Ableitung für den Ausdruck (8) geschehen ist, alle denkbar möglichen Arten der Zusammenlagerung, so erhält man sehr komplizierte Gleichungen. Da eine numerische Auswertung aber nicht möglich ist, hat es keinen Sinn, diese hier wiederzugeben. Die exakten Ausdrücke vereinfachen sich wieder, wenn wir alle energetisch weniger günstigen Konstellationen, wie Ringe zwischen trans-Koordinationsstellen des Metalls und solche zwischen nicht benachbarten Ligandatomen von Z, vernachlässigen. Dann bekommen wir analog zu (9) bei Nichtberücksichtigung der Ringspannungen folgendes:

$$\text{Chel} = \text{stat. Glied} + \sum_2^m \log a_L. \quad (11)$$

Die Grösse a_L bedeutet wieder die Aktivität desjenigen freien Ligandatoms, welches zu dem am Metallkation sitzenden benachbart ist, in seiner von ihm umschriebenen Enklave. Wie erwähnt, befestigen wir ein erstes Ligandatom von Z am Metall und erzeugen die Enklave mit dem Nachbaratom, dann befestigen wir auch dieses am Metall und umschreiben die Enklave mit dem dritten Ligandatom von Z usw. Die Summation in Gleichung (11) hat sich also über $(m-1)$ Glieder zu erstrecken. Sind alle Ligandatome durch eine Äthylenbrücke zusammengehalten wie bei den Polyaminen „den“, „tren“, „trien“ und „penten“, so sollte a_L bei jedem dieser Schritte wieder etwa gleich gross sein. Dann erhalten wir aus (11):

$$\text{Chel} = \text{stat. Glied} + (m-1) \cdot \log a_L. \quad (11')$$



Das statistische Glied von (11)' ist wieder nicht ausschlaggebend. Es hängt sowohl von der Geometrie der Koordinationssphäre des Metallkations als auch von der Struktur des polyfunktionellen Partners Z ab und ist stets kleiner als 0,5. Gleichung (11') besagt also, dass der Chelateffekt bei einem trifunktionellen Partner ($m = 3$) etwa doppelt so gross ist wie bei einem bifunktionellen, und bei einem tetrafunktionellen ($m = 4$) etwa dreimal so gross. Ein hexafunk-

¹⁾ Unveröffentlichte Messungen mit P. Moser.

tioneller Partner wie „penten“ sollte sogar den fünffachen Chelat-effekt aufweisen. Es ist interessant, diese Behauptung mit der Erfahrung zu vergleichen, da uns die Abweichungen über Ringspannungen oder das Nichterfülltsein der Voraussetzungen a bis d (S. 2349) Aufschluss geben.

Die Tab. 5 ermöglicht einen solchen Vergleich. Die Daten der Literatur¹⁾ wurden alle umgerechnet auf 20° und eine ionale Stärke von 0,1, den Bedingungen, für welche unsere eigenen Messungen²⁾ gelten. Deshalb sind die Zahlen nicht mit den entsprechenden der Tab. 1 identisch. Diese Umrechnung ist bei den Äthylendiamin-komplexen³⁾ nicht ohne Willkür möglich, da diese nur für 25° bzw. 30° und bei ionalen Stärken von 1 bzw. 1,3 bekannt sind. Es wurde deshalb wieder angenommen, dass ΔF und ΔH gleich gross seien, und weiter, dass $\log K$ beim Übergang von $\mu = 1$ auf $\mu = 0,1$ um 0,05 abnehme. Diese Abhängigkeit von der ionalen Stärke entspricht derjenigen, welche bei den Ammoniakkomplexen experimentell festgestellt worden ist. Die Korrekturen sind so klein, dass ihre Unsicherheit nicht ins Gewicht fällt.

Tabelle 5.

Logarithmen der Bildungskonstanten, gültig für 20° und $\mu = 0,1$.

	Mn ⁺²	Fe ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²
MA . . .			2,05	2,75	4,13	2,27	2,60
MA ₂ . . .			1,57	2,20	3,48	2,34	2,05
MA ₃ . . .			0,99	1,69	2,87	2,40	1,39
MA ₄ . . .			0,70	1,15	2,11	2,05	0,88
MA ₅ . . .			0,12	0,71			-0,32
MA ₆ . . .			-0,14	-0,01			-1,66
M(en) . .	2,8	4,4	6,0	7,9	10,8	6,0	5,7
M(en) ₂ . .	2,1	3,3	4,9	6,6	9,4	5,2	4,6
M(en) ₃ . .	0,9	2,0	3,2	4,7	0,1	1,8	2,1
M(den) . .			8,1	10,7	16,0	8,9	8,4
M(den) ₂ . .			6,0	8,2	5,3	5,5	5,4
M(tren) . .	5,8	8,8	12,8	14,8	18,8	14,6	12,3
M(trien) .	4,9	7,8	11,0	14,0	20,4	12,1	10,7
M(penten) .	9,4	11,2	15,8	19,3	22,4	16,2	16,8

Am experimentellen Material der Tab. 5 scheinen mir folgende Tatsachen bemerkenswert.

1. Beim Ersatz der 3. und 4. sowie der 5. und 6. Ammoniakmolekel durch Äthylendiamin ist der Energiegewinn wesentlich grösser als beim Ersatz der ersten beiden einfachen Liganden. Zink bildet dabei eine Ausnahme.

¹⁾ Siehe Anm. ¹⁾, Seite 2345.

²⁾ G. Schwarzenbach & J. E. Prue, Helv. 33, 947—1005 (1952).

³⁾ Siehe Anm. ²⁾, Seite 2345.

Tabelle 6.

	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
$\log K_{M(en)} - \log \bar{K}_{MA_2} \dots \dots \dots$	2,4	2,9	3,2	1,4	1,0
$\log K_{M(en)_2} - \log \bar{K}_{MA_4} + \log \bar{K}_{MA_2} \dots$	3,2	3,9	4,4	0,7	2,3
$\log K_{M(en)_3} - \log \bar{K}_{MA_6} + \log \bar{K}_{MA_4} \dots$	3,2	4,0	—	—	4,1

Diese Erscheinung könnte mit dem Symmetriebestreben der Elektronenhülle der Metallkationen zusammenhängen. Die beiden Aminogruppen in $M(en)$ können sich natürlich nicht symmetrisch anordnen, wie die beiden Ammoniakmolekeln in MA_2 . Deshalb ist der Chelateffekt der ersten Reihe vielleicht kleiner als er sein sollte. Dieser kommt erst voll zur Auswirkung bei der Bildung von $M(en)_2$ und $M(en)_3$, Komplexen, die natürlich völlig symmetrisch gebaut sein können.

2. Der Chelateffekt mit dem Triamin „den“ erreicht meistens nicht den doppelten Wert des Effektes mit „en“.

Tabelle 7.

	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
$\log K_{M(den)} - \log \bar{K}_{MA_3} \dots \dots \dots$	3,5	4,1	5,5	1,9	2,4
$\log K_{M(den)_2} - \log \bar{K}_{MA_6} + \log \bar{K}_{MA_3} \dots$	5,3	6,3			6,5

Das dürfte wieder mit dem Symmetriebestreben der Metallkationen zusammenhängen, denn auch hier beobachtet man den grösseren Energiegewinn bei Ersatz der zweiten Hälfte der Ammoniakmolekeln durch „den“ gegenüber dem Ersatz der ersten Hälfte (s. zweite Zeile).

3. Das Tetramin „tren“ überschreitet bei Co^{+2} , Zn^{+2} und Cd^{+2} den dreifachen Chelateffekt von „en“ und erreicht ihn bei Ni^{+2} beinahe. Das kettenförmig gebaute „trien“ ist aber weniger günstig als „tren“, ausgenommen beim Kupfer, dessen quadratische Koordinationssphäre die Anlagerung von „tren“ nicht spannungsfrei erlaubt.

Tabelle 8.

	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
$\log K_{M(tren)} - \log \bar{K}_{MA_4} \dots \dots$			7,5	7,0	6,2	5,5	5,4
$\log K_{M(trien)} - \log \bar{K}_{MA_4} \dots \dots$			5,7	6,2	7,8	3,0	3,8
$\log K_{M(tren)} - \log \bar{K}_{M(en)_2} \dots \dots$	0,9	1,1	1,9	0,3	-1,4	3,4	2,0
$\log K_{M(trien)} - \log \bar{K}_{M(en)_2} \dots \dots$	0,0	0,1	0,1	-0,5	0,2	0,9	0,4

In den beiden letzten Zeilen von Tab. 8 wird die Anlagerung des Tetramins mit der Anlagerung zweier Molekeln Diamin verglichen. Beim Ersatz von zweimal „en“ durch „tren“ ist der Chelateffekt recht klein, ausgenommen beim Zn^{+2} , wo er die normale Höhe erreicht. Der Effekt bei Cu^{+2} ist wegen der Spannung im $Cu(tren)$ natürlich negativ. Beim Ersatz von zweimal „en“ durch „trien“ ist der Chelateffekt praktisch null.

4. Das Hexamin „penta“ ist nicht ganz ein so guter Komplexbildner, wie man es eigentlich erwartet hätte. Der Chelateffekt erreicht zwar sehr grosse Beträge, denn die „penta“-Komplexe sind um einen Faktor von über 10^{10} stabiler als die Ammoniak-Komplexe. Aber der Stabilitätsgewinn erreicht den 5fachen Betrag vom Chelateffekt des Äthylendiamins keineswegs, ausgenommen beim Cd.

Tabelle 9.

	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
$\log K_{M(\text{penten})} - \log \bar{K}_{MA_4}$. . .			10,5	10,8			11,9
$\log K_{M(\text{penten})} - \log \bar{K}_{M(\text{en})_3}$. .	3,6	1,5	1,7	0,1	2,1	3,2	4,4
$\log K_{M(\text{penten})} - \log \bar{K}_{M(\text{den})_4}$. .			1,7	0,4	1,1	1,8	3,0

Die Anlagerung des Hexamins können wir mit derjenigen von 3 Molekeln Diamin oder von 2 Molekeln Triamin vergleichen. Das ist in der zweiten und dritten Zeile von Tab. 9 geschehen. Der Chelateffekt erreicht hier bei weitem nicht mehr die Beträge, die man nach Gleichung (11) erwarten sollte, wenn man für m 2 und 3 einsetzt. Offenbar herrschen in dem kondensierten Ringsystem der Metall-„penten“-Komplexe schon erhebliche Spannungen, was eigentlich nicht verwunderlich ist.

SUMMARY.

The chelate effect has been defined as the stability difference between a chelate complex and the corresponding complex with simple ligands. Starting from a simple picture, comprising the chelate effect as a gain in „translational entropy“, equations have been derived allowing to predict its magnitude. Most important are the size of the chelate ring and its strain. Complexes with tridentate, quadridentate- and hexadentate agents are also discussed.

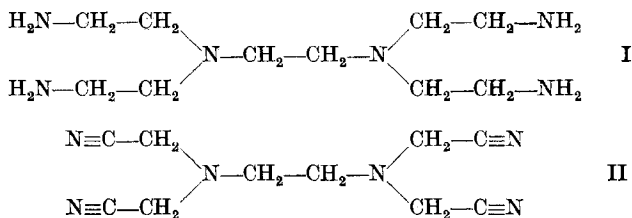
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

292. N,N,N',N'-Tetrakis-(β -aminoäthyl)-äthylendiamin

von W. Gauss¹⁾, P. Moser und G. Schwarzenbach.

(7. X. 52.)

Das im Titel genannte Hexamin mit der Konstitution I, welches befähigt sein sollte, einem Metallkation 6 basische Stickstoffatome als Koordinationspartner zur Verfügung zu stellen, interessierte uns als Komplexbildner.



¹⁾ Bayer-Werk, Leverkusen.