

## Über die Austauschreaktionen der Zentralatome in Lanthanid—Aminopolycarbonsäure-Komplexen, III. Mitt.:

Kinetische Untersuchungen der Isotopen-Austauschreaktionen von  $Tb^{3+}$ -Ionen mit  $TbEDTA$ -,  $TbHEDTA$ - bzw.  $TbDCTA^{**}$ -Komplexen

Von

P. Szarvas\* und E. Brücher

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Kossuth-Universität, Debrecen (Ungarn)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Mai 1970)

Die Geschwindigkeiten der Isotopen-Austauschreaktionen zwischen  $Tb^{3+}$ -Ionen und den  $TbEDTA$ -,  $TbHEDTA$ - bzw.  $TbDCTA$ -Komplexen wurden bei pH-Werten von 2,98 bis 6,8 bestimmt. Auf Grund der erhaltenen Daten wurden die Möglichkeiten für die einzelnen Reaktionsmechanismen ausführlich diskutiert und auch für die Bindungsverhältnisse der  $Tb$ — $APK$ -Komplexe einige Folgerungen gezogen.

*Exchange Reactions of the Central Atoms in Lanthanide—Aminopolycarboxylate Complexes, III: Kinetic Investigation of Isotopic Exchange Reactions of  $Tb^{3+}$  Ions with  $TbEDTA$ ,  $TbHEDTA$ , and  $TbDCTA$  Complexes, resp.*

The kinetics of isotopic exchange reactions between  $Tb^{3+}$ -ions and  $TbEDTA$ ,  $TbHEDTA$  as well as  $TbDCTA$ -complexes, at pH-s between 2,98 and 6,8 has been investigated.

On the basis of the determined rate equations, the possibilities of the exchange mechanisms are in detail discussed and some conclusions about the bonding—and structural—problems of the  $Tb$ — $APK$ -complexes are obtained.

Die Austauschreaktionen zwischen den Lanthanid-Ionen ( $Ln^{3+}$ ) und Lanthanid—Aminopolycarbonsäure-Komplexen ( $LnAPK$ ) laufen in schwachsauren oder neutralen Lösungen ziemlich langsam ab. Dieser

\* Herrn Prof. Dr. Engelbert Broda zum 60. Geburtstag in alter Freundschaft herzlichst gewidmet.

\*\*  $EDTA$  = Äthylendiamin-tetraacetat,  $HEDTA$  = N-Hydroxyäthyl-äthylendiamin-triaacetat,  $DCTA$  = Diaminocyclohexan-tetraacetat,  $APK$  = Aminopolycarbonsäure.

Umstand beeinflußt die Trennung der Lanthanide durch Ionenaustausch und bietet eine Möglichkeit zur Herstellung von Lanthaniden-Isotopen mit hoher spezifischer Aktivität durch die *Szilárd—Chalmers*-Reaktion.

In den letzten Jahren sind mehrere Arbeiten über kinetische Untersuchung von Isotopen-Austausch-Reaktionen dieses Typs erschienen. Es wurde die Kinetik der Zentralionen-Austauschreaktionen von La-, Nd-, Dy- und YbEDTA<sup>1</sup>, HoEDTA<sup>2</sup>, CeEDTA, PrEDTA<sup>3, 4</sup>, CeHEDTA<sup>5, 6</sup>, CeDCTA<sup>5</sup>, NdHEDTA<sup>7</sup>, NdDCTA<sup>7</sup>, LuEDTA, LuHEDTA und LuDCTA<sup>8</sup> ausführlich studiert. Außerdem untersuchten wir auch die Kinetik der Austauschreaktion von LnDCTA und Cu<sup>2+</sup>-Ionen<sup>9</sup>.

Die bisherigen Ergebnisse weisen dahin, daß diese Austauschreaktionen in sauren Lösungen hauptsächlich über die — durch Wasserstoffionen katalysierte — Dissoziation der Komplexe vor sich gehen. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt mit der Zunahme der Ordnungszahl der Lanthanide ungefähr in demselben Maße ab, in welchem die Werte der Stabilitätskonstanten sich erhöhen.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen über die Isotopen-Austauschreaktionen von TbEDTA, TbHEDTA bzw. TbDCTA und Tb<sup>3+</sup>-Ionen mitgeteilt.

### Experimenteller Teil

Die Versuche wurden mit Reagentien p. a. ausgeführt. Die TbCl<sub>3</sub>-Stammlösung wurde aus Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fluka, 99,9%) mit HCl bereitet. Die Konzentration der Lösung wurde durch Titration mit EDTA-Lösung gegen Xylenorange als Indikator bestimmt. Die Reagentien EDTA (Reanal), HEDTA (Fluka) und DCTA (FCB-Feinchem.) wurden durch Umkristallisation gereinigt.

Die Austauschversuche wurden — um die Ionenstärke konstant zu halten — in 0,1M-KNO<sub>3</sub>-Lösungen ausgeführt. Die Essigsäure—Natriumacetatpuffer-Konzentration der Lösungen war 0,01M.

<sup>1</sup> R. H. Betts, O. F. Dahlinger und D. M. Munro, „Radioisotopes in Scientific Research“, Ed. Exterman, R. C., Vol. 2, p. 326 (Pergamon, London, 1958).

<sup>2</sup> Ju. A. Makasev und J. E. Makaseva, Radiochim. [russ.] **8**, 371 (1966).

<sup>3</sup> R. Shiohawa und T. Omori, Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 1892 (1965).

<sup>4</sup> T. Asano, S. Okada und K. Sakamoto, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 2127 (1969).

<sup>5</sup> P. Glentworth, B. Wiseall und C. Z. Wright, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 967 (1968).

<sup>6</sup> P. Szarvas und E. Brücher, Acta Chim. Hung. **50**, 279 (1966).

<sup>7</sup> E. Brücher und P. Szarvas, Magyar Kémiai Folyóirat **73**, 376 (1967).

<sup>8</sup> E. Brücher, P. Szarvas und B. Ivacs, Magyar Kémiai Folyóirat **75**, 139 (1969).

<sup>9</sup> E. Brücher und P. Szarvas, Magyar Kémiai Folyóirat **75**, 405 (1969).

Der Ablauf der Austauschreaktion wurde mit  $^{160}\text{Tb}$  ( $t_{1/2} = 73,5$  Tage) verfolgt. Die freien und die im Komplex gebundenen  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen wurden — wie schon ausführlich beschrieben<sup>7</sup> — an einer  $3 \cdot 10$  mm Dowex  $50 \cdot 12$  Kationenaustauschersäule getrennt. Die Temp. der Lösungen während der Versuche wurde auf  $20,0^\circ \text{C}$  konstant gehalten.

### Versuchsergebnisse

Die Geschwindigkeit der Isotopenaustauschreaktion wurde in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Wasserstoffionen, der Komplex-Verbindungen und der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden nach dem bekannten *McKay—Roginskischen* Zusammenhang<sup>10, 7</sup> berechnet. Die erhaltenen Geschwindigkeiten ( $R$ ) und Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) sind in den Tab. 1—3 dargestellt.

Tabelle 1. Die Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen im  $\text{Tb}^{3+}$ — $\text{TbEDTA}$ -System

Vers.	pH	$[\text{Tb}^{3+}] \cdot 10^4$ Mol. $\cdot$ l $^{-1}$	$[\text{TbEDTA}] \cdot 10^4$ Mol. $\cdot$ l $^{-1}$	$t_{1/2}$ Min.	$R \cdot 10^6$ Mol. $\cdot$ l $^{-1}$ Min. $^{-1}$	$R_x \cdot 10^6$ Ber. Mol. $\cdot$ l $^{-1}$ Min. $^{-1}$	$R_{xx} \cdot 10^6$ Ber. Mol. $\cdot$ l $^{-1}$ Min. $^{-1}$
1	4,22	1,0	1,0	1,08	32,1	36,8	32,8
2	4,37	1,0	1,0	1,94	17,8	19,4	18,8
3	4,69	1,0	1,0	5,05	6,86	6,59	6,36
4	5,22	1,0	1,0	25,0	1,38	1,46	1,36
5	5,35	1,0	1,0	33,6	1,03	1,02	0,96
6	5,73	1,0	1,0	82,5	0,38	0,39	0,37
7	6,06	1,0	1,0	187,0	0,19	0,18	0,20
8	6,44	1,0	1,0	410,0	0,085	0,072	0,074
9	5,35	1,0	0,5	45,0	0,51	0,51	0,48
10	5,35	1,0	3,0	17,0	3,05	3,06	2,88
11	5,35	1,0	7,5	8,0	7,50	7,60	7,20
12	5,73	2,0	1,0	127,5	0,36	0,39	0,37
13	5,73	0,5	1,0	64,0	0,36	0,39	0,37
14	5,73	0,2	1,0	30,5	0,38	0,39	0,37

Die Teilordnungen der Austauschreaktionen, bezogen auf die einzelnen Ionen bzw. Molekelsorten, wurden auf Grund der Beziehung (1)

$$R = k' \cdot [\text{TbAPK}]^x \cdot [\text{Tb}^{3+}]^y \cdot [\text{H}^+]^z \quad (1)$$

aus den Richtungstangenten der Kurven in den Abb. 1—3 ermittelt.

Wie man sieht, sind die Richtungstangenten sämtlicher Kurven auf Abb. 1 gleich  $+1,0$ , die auf Abb. 2 gleich  $0$ . Dies bedeutet, daß die

<sup>10</sup> D. R. Stranks und R. G. Wilkins, Chem. Rev. 57, 743 (1957).

Tabelle 2. Die Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen im  $Tb^{3+}$ - $TbHEDTA$ -System

Vers.	pH	$[Tb^{3+}] \cdot 10^4$ Mol. l <sup>-1</sup>	$[TbHEDTA] \cdot 10^4$ Mol. l <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ Min.	$R \cdot 10^6$ Mol. l <sup>-1</sup> Min. <sup>-1</sup>	$R^x \cdot 10^6$ Ber. Mol. l <sup>-1</sup> Min. <sup>-1</sup>
1	5,32	1,0	1,0	1,40	24,7	24,6
2	5,78	1,0	1,0	3,72	9,27	8,97
3	6,06	1,0	1,0	7,25	4,77	5,27
4	6,32	1,0	1,0	10,2	3,39	3,54
5	6,80	1,0	1,0	19,3	1,79	1,87
6	7,54	1,0	1,0	23,4	1,48	1,34
7	7,86	1,0	1,0	24,4	1,42	1,27
8	6,80	0,5	1,0	11,0	1,65	1,87
9	6,80	2,0	1,0	25,1	1,75	1,87
10	6,80	4,0	1,0	27,3	1,73	1,87
11	6,80	1,0	0,5	23,9	0,966	0,987
12	6,80	1,0	2,0	11,3	4,1	3,95
13	6,80	1,0	5,0	6,1	9,48	9,87

Tabelle 3. Die Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen im  $Tb^{3+}$ - $TbDCTA$ -System

Vers.	pH	$[Tb^{3+}] \cdot 10^4$ Mol. l <sup>-1</sup>	$[TbDCTA] \cdot 10^4$ Mol. l <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ Min.	$R \cdot 10^6$ Mol. l <sup>-1</sup> Min. <sup>-1</sup>	$k$ Mol. l <sup>-1</sup> Min. <sup>-1</sup>
1	2,98	1,0	1,0	8,05	4,20	40,0
2	3,19	1,0	1,0	13,1	2,64	40,8
3	3,53	1,0	1,0	29,25	1,1	40,0
4	3,85	1,0	1,0	60,0	0,58	40,9
5	4,50	1,0	1,0	275,0	0,13	39,8
6	3,05	1,0	0,5	13,0	1,77	39,6
7	3,05	1,0	1,0	9,0	3,85	43,2
8	3,05	1,0	2,0	7,4	6,24	35,0
9	3,05	1,0	5,0	3,8	15,1	33,8
10	3,53	0,5	1,0	21,2	1,09	37,2
11	3,53	2,0	1,0	42,5	1,08	37,2
12	3,53	5,0	1,0	54,0	1,07	36,3
						Mittel: 38,6

Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen in den untersuchten Systemen zur Konzentration des Komplexes proportional, von der Konzentration der freien (hydratisierten)  $Tb^{3+}$ -Ionen aber völlig unabhängig sind.

Auf der Abb. 3 sind die Richtungstangenten der Kurve 1 ( $TbDCTA$ ) auch gleich + 1,0. So ist die scheinbare kinetische Gleichung der Austauschreaktion zwischen dem  $TbDCTA$ -Komplex und den  $Tb^{3+}$ -Ionen folgendermaßen zu schreiben:

$$R_{TbDCTA} = k_1 [TbDCTA]_t [H^+] \quad (2)$$

wo

$$[TbDCTA]_t = [TbDCTA^-] + [HTbDCTA]$$

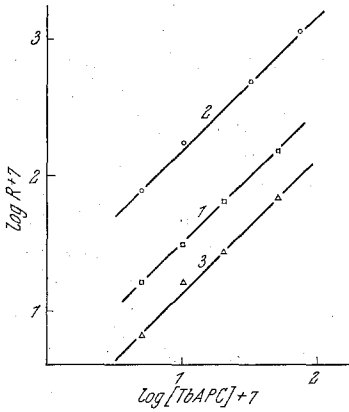


Abb. 1

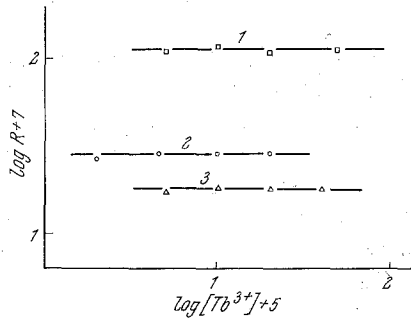


Abb. 2

Abb. 1. Abhängigkeit der Isotopenaustausch-Reaktionsgeschwindigkeiten von den Konzentrationen der Komplexe. 1. *TbDCTA*, 2. *TbEDTA*, 3. *TbHEDTA*

Abb. 2. Abhängigkeit der Austausch-Reaktionsgeschwindigkeiten von den Konzentrationen der  $Tb^{3+}$ -Ionen. 1. *TbDCTA*, 2. *TbEDTA*, 3. *TbHEDTA*

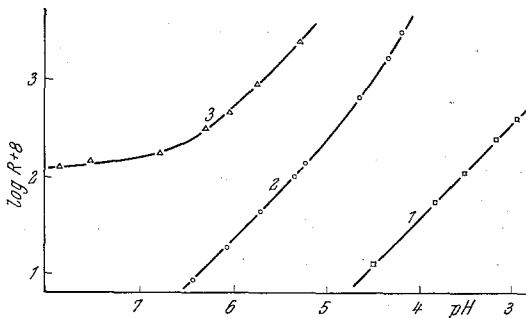


Abb. 3. Abhängigkeit der Austausch-Reaktionsgeschwindigkeiten von den pH-Werten. 1. *TbDCTA*, 2. *TbEDTA*, 3. *TbHEDTA*

die totale Konzentration des Komplexes bedeutet. Die Summe enthält also auch den protonierten Anteil. Die scheinbare Geschwindigkeitskonstante ergibt sich daraus zu:

$$k_1 = 38,6 M^{-1} \cdot l \cdot \text{Min.}^{-1}$$

(s. Tab. 3).

Die Austauschgeschwindigkeit im System  $\text{TbHEDTA—Tb}^{3+}$  ist bei  $\text{pH} < 6$  auch proportional der ersten Potenz der Wasserstoffionenkonzentration (3. Kurve der Abb. 3). Die Teilordnung der Reaktion, bezogen auf die Wasserstoffionen, nimmt aber bei höheren  $\text{pH}$ -Werten stufenweise ab und die Austauschgeschwindigkeit wird zwischen  $\text{pH}$  7 und 8 praktisch schon unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration. Die Ursache dieser Geschwindigkeitsveränderung steht wahrscheinlich mit der Dissoziation des neutralen  $\text{TbHEDTA}$ -Komplexes in Zusammenhang. Es wäre auch möglich, daß  $\text{OH}^-$ -Ionen zur Katalyse befähigt sind (wegen Bildung von Hydroxo-Komplexen). Es ist aber durch magnetische Protonenresonanzversuche<sup>11</sup> bekanntgeworden, daß bei der Hydrolyse von Lanthaniden- $\text{HEDTA}$ -Komplexen der Wasserstoff von der alkoholischen  $\text{OH}$ -Gruppe der Liganden dissoziiert, weshalb keine Bildung von gemischten Hydroxo-Komplexen in diesem  $\text{pH}$ -Bereich zu erwarten ist.

Die scheinbare kinetische Gleichung der Austauschreaktion im  $\text{TbHEDTA—Tb}^{3+}$ -System ist somit:

$$R_{\text{TbHEDTA}} = k_2 \cdot [\text{TbHEDTA}]_t + k_3 [\text{TbHEDTA}]_t \cdot [\text{H}^+] \quad (3)$$

Die Zahlenwerte der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten, auf Grund der Daten der Tab. 2 berechnet, sind

$$k_2 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Min.}^{-1} \text{ und } k_3 = 4,9 \cdot 10^{-4} M^{-1} l \cdot \text{Min.}^{-1}.$$

Die Geschwindigkeit der Austauschreaktion im  $\text{TbEDTA—Tb}^{3+}$ -System bei  $\text{pH} < 5,5$  ist einer höheren Potenz der Wasserstoffionenkonzentration als 1 proportional (s. Kurve 2 in Abb. 3). Die scheinbare kinetische Gleichung dieser Austauschreaktion läßt sich folgendermaßen schreiben:

$$R_{\text{TbEDTA}} = k_4 [\text{TbEDTA}]_t [\text{H}^+] + k_5 [\text{TbEDTA}]_t [\text{H}^+]^2 \quad (4)$$

Auf Grund der Daten in Tab. 1 berechnet man:

$$k_4 = 2,0 \cdot 10^3 M^{-1} l \cdot \text{Min.}^{-1} \text{ und } k_5 = 6,0 \cdot 10^7 M^{-2} \cdot l^2 \cdot \text{Min.}^{-1}.$$

Die in den Tab. 1 und 2 mitgeteilten Geschwindigkeiten  $R^x$  wurden aus den Gl. (3) und (4) ermittelt. Die aus den Versuchsdaten erhaltenen ( $R$ ) und die berechneten  $R^x$ -Werte sind in guter Übereinstimmung.

<sup>11</sup> E. Brücher, N. A. Kosztromina und K. B. Jacimirszkij, Ekszper. Teoret. Kimija, im Druck.

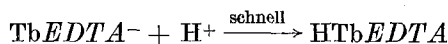
## Diskussion der Ergebnisse

Die Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen der Zentralionen von  $TbEDTA^-$ ,  $TbHEDTA^-$  und  $TbDCTA^-$ -Komplexen sind — nach den Versuchsergebnissen — unabhängig von der Konzentration der freien  $Tb^{3+}$ -aq-Ionen. Demnach führt der unmittelbare Zusammenstoß zwischen den Komplexen und den  $Tb^{3+}$ -Ionen zu keinem Austausch. Die Austauschgeschwindigkeit wird von der Dissoziationsgeschwindigkeit des Komplexes in Metallion und Ligand bestimmt. Die Dissoziation der Komplexe wird aber, nach *Betts et al.*<sup>1</sup>, durch die Wasserstoffionen katalysiert.

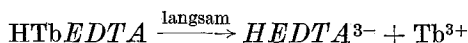
Die katalysierende Wirkung der Wasserstoffionen wurde in unseren früheren Mitteilungen<sup>6-9</sup> mit der Bildung von protonierten Komplexen und deren Dissoziation in Zusammenhang gebracht. Durch die Protonenaufnahme wird nämlich die Reaktionsfähigkeit der Komplexe erhöht.

Die Konzentrationsprodukte in den Gleichungen (2)—(4) können durch die Stabilitätskonstanten der protonierten Komplexe ausgedrückt werden. Die Austauschgeschwindigkeit wird demnach bei den  $TbDCTA^-$ -Komplexen durch die Dissoziationsgeschwindigkeit der einmal protonierten, bei den  $TbEDTA^-$ -Komplexen der einmal und zweimal protonierten, bei den  $TbHEDTA^-$ -Komplexen der nichtprotonierten und einmal protonierten Komplexe bestimmt.

Wir nehmen an, daß die Bildung der protonierten Komplexe schnell vor sich geht, z. B.:



Danach folgt aber der die Austauschgeschwindigkeit bestimmende langsame Dissoziations-Vorgang:



Die freien Liganden reagieren dann wieder schnell mit den freien  $Tb^{3+}$ -Ionen.

Demnach ist die allgemeine kinetische Gleichung für die Austauschreaktionen der Zentralionen von  $Tb$ -Aminopolycarbonsäure-Komplexen ( $TbAPK$ ) folgendermaßen zu schreiben:

$$R = k_0 [TbAPK] + k_1 [HTbAPK] + k_2 [H_2TbAPK] \quad (5)$$

wo  $k_0$  die Dissoziationsgeschwindigkeits-Konstante der nichtprotonierten,  $k_1$  der einfach protonierten und  $k_2$  der zweifach protonierten Komplexe bedeutet.

Mit Hilfe der Stabilitätskonstanten der protonierten Komplexe:

$$K_1 = \frac{[HTbAPK]}{[TbAPK] \cdot [H^+]} \quad K_2 = \frac{[H_2TbAPK]}{[HTbAPK] \cdot [H^+]}$$

läßt sich Gl. (5) in folgender Form schreiben:

$$\frac{R}{[\text{TbAPK}]_t} = \frac{k_0 + k_1 \cdot K_1[\text{H}^+] + k_2 K_1 K_2 [\text{H}^+]^2}{1 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2 \cdot [\text{H}^+]^2} \quad (6)$$

Auf Grund von Gl. (6) und der Daten der Tab. 1 wurden die Stabilitätskonstanten der einfach und zweifach protonierten Komplexe  $\text{HTbEDTA}$  und  $\text{H}_2\text{TbEDTA}$  mit einem ODRÄ 1013 Digital-Computer berechnet.

Die Ergebnisse sind:  $K_1 = 350$ ,  $K_2 = 0,17$ . Mit einer pH-metrischen Methode wurde von *Kolat* u. a.<sup>12</sup> für  $K_1$  ein Wert von 400 erhalten.  $K_2$  wurde damals nicht bestimmt, was leicht zu verstehen ist, denn mit Gleichgewichtsmethoden hätte man Schwierigkeiten wegen der zu kleinen Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{TbEDTA}$ .

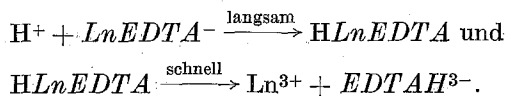
Die gute Übereinstimmung der mit verschiedenen Methoden erhaltenen  $K_1$ -Werte weist darauf hin, daß unsere Annahme über die die Austauschgeschwindigkeit bestimmende Rolle der Dissoziation von protonierten Komplexen richtig ist.

Aus der Gl. (6) wurden auch die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation der einzelnen Komplexe berechnet:

$$\begin{aligned} k_0^{\text{TbH}} &= 0,011 \text{ Min.}^{-1}, & k_1^{\text{TbH}} &= 180 \text{ Min.}^{-1} \\ k_1^{\text{TbE}} &= 5,4 \text{ Min.}^{-1}, & k_2^{\text{TbE}} &= 1,1 \cdot 10^6 \text{ Min.}^{-1} \\ k_1^{\text{TbD}} &= 0,33 \text{ Min.}^{-1} \\ (H &= \text{HEDTA}, E = \text{EDTA}, D = \text{DCTA}). \end{aligned}$$

Auch die  $R^{xx}$ -Werte in Tab. 1 wurden auf Grund der Gl. (6) berechnet. Die Übereinstimmung mit den unmittelbar aus den Versuchsdaten erhaltenen  $R$ -Werten ist ziemlich gut.

Unlängst wurde auch von *Glentworth* et al.<sup>5</sup> gezeigt, daß die Isotopen-Austausch-Reaktionen der Zentralionen von  $\text{LnAPK}$ -Komplexen über die Dissoziation der protonierten Komplexe vor sich gehen. Nach den genannten Verfassern wäre aber die Protonierung der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang:



Diese Annahme steht aber in Gegensatz zu den aus pH-metrischen Methoden gewonnenen Erfahrungen. Nach Zugabe der Säure zu einer neutralen  $\text{LnAPK}$ -Lösung stellt sich nämlich das Protonierungs-

<sup>12</sup> R. S. Kolat und J. E. Powell, *Inorg. Chem.* **1**, 3047 (1962).



Gleichgewicht in einigen Sekunden ein. Die Austauschreaktion ist aber in neutraler Lösung viel langsamer. Somit scheint also unsere Annahme viel mehr wahrscheinlich: die Bildung von einfach protonierten Komplexen geht sehr schnell vor sich und so darf man die einfach protonierten und die nicht-protonierten Komplexe als ein miteinander im Gleichgewicht stehendes System betrachten.

Die Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen nehmen mit der Erhöhung der Komplex-Stabilitätskonstanten in der Reihenfolge  $TbHEDTA > TbEDTA > TbDCTA$  ab.

Die auffallend großen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der protonierten und nicht-protonierten Komplexe weisen auf die wahrscheinlich erhebliche Verschiedenheit in der Konstitution hin.

Das Verhalten der  $DCTA$ -Komplexe ist von dem der analogen  $EDTA$ -Komplexe ziemlich verschieden. Zweifach protonierte  $TbDCTA$ -Komplexe sind auch noch bei höheren Wasserstoffionenkonzentrationen nicht nachweisbar. Diese Tatsache weist darauf hin, daß die  $H_2TbDCTA^+$ -Komplexe entweder kinetisch sehr labil sind oder sich überhaupt nicht bilden.

Die Rotation der Kohlenstoffatome zwischen den zwei Stickstoffatomen im  $TbEDTA$ -Komplex ist ungehindert und es besteht die Möglichkeit zur vollen Umkehr der einen Iminodiacetat-Gruppe. In den  $DCTA$ -Komplexen ist die Rotation wegen der großen Raumbeanspruchung der Cyclohexangruppe behindert und die vorige Möglichkeit besteht nicht mehr.

So ist vom Ausbleiben der Bildung von zweifach protonierten  $H_2TbDCTA^+$ -Komplexen zu folgern, daß in den zweifach protonierten  $H_2TbEDTA$ -Komplexen die Bindung des Liganden an die  $Tb^{3+}$ -Ionen nur durch *eine* Iminodiacetatgruppe erfolgt.