

## Die Akzeptoreigenschaften von $\text{AsCl}_3$ , $\text{AsBr}_3$ , $\text{AsJ}_3$ , $\text{SbCl}_3$ , $\text{SbBr}_3$ und $\text{SbJ}_3$

Von

V. Gutmann und H. Czuba

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Januar 1969)

Es wurden die Enthalpien der Reaktionen von  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{AsJ}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{SbJ}_3$  mit Tributylphosphat, N,N-Dimethylacetamid und Hexamethylphosphorsäuretriamid bestimmt. Das Verhalten der Addukte bei Gegenwart eines Überschusses der Donoren wird beschrieben.

*Acceptor Properties of  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{AsI}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ , and  $\text{SbI}_3$ .*

The enthalpies of the reactions of  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{AsI}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  and  $\text{SbI}_3$  with tributylphosphate, N,N-dimethylacetamide and hexamethylphosphoric acid triamide were measured. The behavior of the adducts in the presence of excess donor molecules is described.

### Einleitung

Die Trihalogenide des Arsens und Antimons zeigen schwache Akzeptoreigenschaften. Arsen(III)chlorid gibt keine Addukte mit Diäthyläther oder *n*-Dibutyläther<sup>1</sup>, wohl aber mit dem stärkeren Donor Tributylphosphat, in dessen Lösungen auf Grund der Ramanspektren 1 : 2-Addukte pseudooktaedrischer Struktur vorliegen. In diesen nimmt das einsame Elektronenpaar des Trichlorids eine äquatoriale Position ein, während die Donormoleküle an den Spitzen des Oktaeders koordiniert sind<sup>2</sup>. Des weiteren ist die Komplexbildung mit stärkeren Donoren, wie Halo-

<sup>1</sup> J. E. D. Davies und D. A. Long, J. chem. Soc. (A) **1968**, 1761.

<sup>2</sup> J. E. D. Davies und D. A. Long, J. chem. Soc. (A) **1968**, 1757.

genidionen, möglich, wobei u. a. 1:1-Komplexe<sup>3-8</sup>, wie  $\text{AsF}_4^-$ ,  $\text{AsCl}_4^-$ ,  $\text{AsBr}_4^-$ ,  $\text{SbCl}_4^-$  und  $\text{SbBr}_4^-$ , aber auch zahlreiche andere bekannt sind<sup>9, 10</sup>.

Kalorimetrisch wurden die  $\Delta H$ -Werte der Adduktbildung von Antimon(III)chlorid und Antimon(III)bromid gegenüber Phenylphosphoroxychlorid, Trimethylphosphat, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Pyridin gemessen<sup>11, 12</sup>. Im folgenden wird das Verhalten der Trichloride, Tribromide und Trijodide von Arsen und Antimon gegenüber stärkeren Neutraldonoren verschiedener Donorzahlen<sup>9, 11, 13</sup>, welche als nichtwäßrige Lösungsmittel Bedeutung erlangt haben, nämlich Äthylensulfit (*ES*), Tributylphosphat (*TBP*), N,N-Dimethylacetamid (*DMA*) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (*HMPA*)<sup>14</sup> beschrieben, wozu kalorimetrische, konduktometrische und präparative Versuche durchgeführt wurden. Die kalorimetrische Untersuchung der Adduktbildung sollte bei hoher Verdünnung und in einem möglichst inerten Medium durchgeführt werden, wozu sich Dichloräthan<sup>13</sup> anbot. Allerdings konnten damit die Reaktionen der schwer löslichen Trifluoride nicht untersucht werden. Auch Äthylensulfit erwies sich wegen zu schwacher Wechselwirkung mit den Akzeptoren als ungeeigneter Bezugsdonor.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem  $\text{N}_2$  ausgeführt. 1,2-Dichloräthan (Riedel de Haën AG.) wurde über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, destilliert, 24 Stdn. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  am Rückfluß erhitzt, dann 2mal über eine 80 cm hohe Füllkörperkolonne bei einem Rücklaufverhältnis 25:1 fraktioniert destilliert;  $\kappa = 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Für spektrophotometrische Untersuchungen wurde anschließend über  $\text{CaO}$  und  $\text{CaH}_2$  fraktioniert, um die vorhandenen Spuren  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu binden.

$\text{AsCl}_3$  wurde durch Destillation im Vak. gereinigt,  $\kappa = 10^{-7} \cdot \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .  $\text{AsBr}_3$  wurde aus den Elementen hergestellt und durch zweimalige

<sup>3</sup> A. A. Woolf und N. N. Greenwood, J. chem. Soc. **1950**, 2200.

<sup>4</sup> V. Gutmann, Z. anorg. allgem. Chem. **266**, 331 (1951).

<sup>5</sup> I. Lindqvist und L. H. Andersson, Acta Chem. Scand. **8**, 128 (1954).

<sup>6</sup> G. Jander und K. Günther, Z. anorg. allgem. Chem. **297**, 81 (1958).

<sup>7</sup> G. Jander und K. H. Swart, Z. anorg. allgem. Chem. **299**, 252 (1959).

<sup>8</sup> G. Jander und J. Weis, Z. Elektrochem. **61**, 1275 (1957).

<sup>9</sup> V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Springer-Verlag Wien, New York 1968.

<sup>10</sup> L. Kolditz, in: „Halogen Chemistry“, Ed. V. Gutmann, Vol. II, p. 152ff., Academic Press, London-New York 1968.

<sup>11</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Rev. Chim. Min. **3**, 941 (1966).

<sup>12</sup> R. C. Paul, S. C. Ahluwalia und S. S. Pahl, Indian J. Chem. **3**, 300 (1965).

<sup>13</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. **2**, 257 (1966).

<sup>14</sup> V. Gutmann und A. Scherhauser, Mh. Chem. **99**, 335 (1968).

Destillation über As-Pulver gereinigt.  $\text{AsJ}_3$  wurde mehrmals aus  $\text{CS}_2$  umkristallisiert.  $\text{SbCl}_3$  wurde zuerst über Sb und dann ohne Zusätze destilliert.  $\text{SbBr}_3$  wurde aus den Elementen gewonnen<sup>9</sup> und durch Destillation gereinigt.  $\text{SbJ}_3$  wurde im  $\text{CO}_2$ -Strom sublimiert.

N,N-Dimethylacetamid wurde wie vor kurzem beschrieben, ebenfalls in polarographischer Reinheit verwendet<sup>15</sup>.

Hexamethylphosphorsäuretriamid (Aldrich Chem. Co., Milwaukee/Wisc.) wurde 48 Stdn. über Linde A 4-Molekularsieben aufbewahrt, dann 8 Stdn. im Vak. über geglühtem BaO am Rückfluß gekocht, fraktioniert destilliert, über im Ölpumpenvak. bei  $350^\circ$  regenerierten Linde A 4-Molekularsieben abermals gekocht und schließlich mit einem Rücklaufverhältnis 25 : 1 abdestilliert.

Tributylphosphat (Fluka AG.) wurde über CaO 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, über eine 80 cm hohe Kolonne fraktioniert, mit Linde A 4-Molekularsieben 6 Stdn. erhitzt und schließlich fraktioniert destilliert. Da kein geeignetes Leitsalz gefunden werden konnte, war eine polarographische Reinheitsprüfung nicht möglich.

Für die kalorimetrischen Messungen wurde das vor kurzem beschriebene Adiabatenkalorimeter verwendet, welches die Ausführung der Messungen unter Feuchtigkeitsausschluß ermöglicht<sup>14, 16</sup>.  $\text{AsJ}_3 \cdot \text{HMPA}$ : 0,85 g (1,86 mMol)  $\text{AsJ}_3$  wurden in 60 cm<sup>3</sup> Benzol mit 1,51 g (8,4 mMol)  $\text{HMPA}$  versetzt. Das beim Einengen unter vermindertem Druck anfallende Addukt wurde aus 1,2-Dichloräthan umkristallisiert, mit  $\text{CCl}_4$  gewaschen und bei  $50^\circ$  dem Ölpumpenvak. ausgesetzt. N wurde nach *Dumas* und J nach *Pregl* bestimmt.

Ber.  $\text{AsJ}_3 \cdot \text{HMPA}$ . C 11,35, H 2,86, N 6,63, J 60,0.  
Gef. C 11,02, H 3,02, N 6,94, J 58,8.

$\text{SbCl}_3 \cdot \text{HMPA}$ : 4,53 g (19 mMol)  $\text{SbCl}_3$  wurden in 20 ml Dichloräthan gelöst und unter Kühlung 6,90 g (38,5 mMol)  $\text{HMPA}$  hinzugefügt. Anschließend wurde im Ölpumpenvak. zunächst auf  $60^\circ$ , später auf  $120^\circ$  erwärmt. Die farblose, viskose Flüssigkeit erstarrte langsam zu einer weißen Kristallmasse, die mit Äther gewaschen und von diesem im Vak. befreit wurde.

$\text{SbCl}_3 \cdot \text{HMPA}$ . Ber. C 17,91, H 4,45, N 10,3, Cl 26,1.  
Gef. C 18,27, H 4,81, N 10,55, Cl 25,3.

$\text{SbBr}_3 \cdot \text{HMPA}$  wurde analog aus 4,28 (11,8 mMol)  $\text{SbBr}_3$  und 4,69 g (26,1 mMol)  $\text{HMPA}$  gewonnen. Das Produkt wurde mit  $\text{CCl}_4$  gewaschen.

$\text{SbBr}_3 \cdot \text{HMPA}$ . Ber. C 13,30, H 3,36, N 7,80, Br 44,3.  
Gef. C 13,50, H 3,64, N 7,95 (nach *Kjeldahl*),  
N 8,05 (nach *Dumas*),

Br 43,7 (nach *Wurzschnitt*),  
Br 44,3 (nach *Pregl*),

$\text{SbJ}_3 \cdot \text{HMPA}$  wurde analog erhalten.

$\text{SbJ}_3 \cdot \text{HMPA}$ . Ber. C 10,55, H 2,66, N 6,16, J 55,8.  
Gef. C 11,02, H 2,77, N 6,38, J 54,2.

<sup>15</sup> V. Gutmann, M. Michlmayr und G. Peychal-Heiling, Anal. Chem. **40**, 619 (1968).

<sup>16</sup> V. Gutmann, F. Mairinger und H. Winkler, Mh. Chem. **96**, 574 (1965).

$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMA}$ : 6,73 g (37 mMol)  $\text{AsCl}_3$  wurden unter Kühlung mit 7,25 g (82 mMol)  $\text{DMA}$  versetzt. Nach dem Absaugen an der Ölpumpe bei  $70^\circ$  blieb eine farblose Flüssigkeit zurück.

$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMA}$ . Ber. C 17,9, H 3,38, N 5,22, Cl 39,7.  
Gef. C 18,77, H 3,76, N 5,52, Cl 38,4.

$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA}$  wurde mit überschüss.  $\text{DMA}$  in 1,2-Dichloräthan hergestellt und bei  $80^\circ$  im Ölpumpenvak. bis zur Gewichtskonstanz der zurückbleibenden gelben, viskosen Flüssigkeit belassen.

$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA}$ . Ber. C 11,90, H 2,26, N 3,48, Br 59,6.  
Gef. C 11,38, H 2,12, N 3,25, Br 60,3.

$\text{AsJ}_3 \cdot \text{DMA}$  entstand analog wie die  $\text{AsJ}_3 \cdot \text{HMPA}$ -Verbindung in Form orangeroter Kristalle.

$\text{AsJ}_3 \cdot \text{DMA}$ . Ber. C 8,85, H 1,67, N 2,58, J 70,2.  
Gef. C 8,69, H 1,59, N 2,36, J 71,1.

$\text{SbCl}_3 \cdot \text{DMA}$  wurde aus Lösungen von Dichloräthan als gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten.

$\text{SbCl}_3 \cdot \text{DMA}$ . Ber. C 15,2, H 2,88, N 4,44, Cl 33,75.  
Gef. C 14,25, H 3,01, N 4,31, Cl 33,90.

Aus  $\text{TBP}$  und  $\text{AsBr}_3$  konnte ein außerordentlich hygroskopisches Produkt, mit  $\text{AsJ}_3$  jedoch kein Addukt, erhalten werden. Hingegen wurde die Verbindung  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{TBP}$  erhalten.

$\text{SbCl}_3 \cdot \text{TBP}$ . Ber. C 29,1, H 5,51, Cl 21,5.  
Gef. C 29,37, H 6,05, Cl 20,9.

Die Infrarotuntersuchungen erfolgten an einem Perkin-Elmer 237, entweder mit Hilfe der Kapillartechnik oder als Anreihung mit Nujol.

## Ergebnisse

### a) Kalorimetrische Untersuchungen

Tabelle 1. Molare Lösungswärmen der verwendeten Donoren in 1,2-Dichloräthan

Donor	$\Delta H$ [kcal/Mol]
Hexamethylphosphorsäuretriamid	— 2,0
N,N-Dimethylacetamid	— 0,9
Tributylphosphat	— 0,5

### b) Konduktometrische Untersuchungen

Bei Zugabe von  $\text{HMPA}$  zu Lösungen von  $\text{AsCl}_3$  oder  $\text{AsBr}_3$  in 1,2-Dichloräthan steigt die Leitfähigkeit steil und fast linear bis etwa zu einem molaren Verhältnis  $\text{Akz.} : \text{HMPA} = 1 : 1$  an, um sich bei weiterem Donorzusatz zu verflachen und ab einem Molverhältnis von 1 : 2

Tabelle 2.  $\Delta H$ -Werte der Reaktionen Donor + Akzeptor<sub>(gel)</sub> in 1,2-Dichloräthan

Donor	<i>HMPA</i>	<i>DMA</i>	<i>TBP</i>
Akzeptor	$\Delta H$ -Werte [kcal/Mol]		
AsCl <sub>3</sub>	— 3,5	— 1,3	— 0,2
AsBr <sub>3</sub>	— 6,0	— 4,0	— 0,2
AsJ <sub>3</sub>	— 10,2	— 6,9	— 0,5
SbCl <sub>3</sub>	— 13,5	— 8,6	— 4,8
SbBr <sub>3</sub>	— 15,0	— 7,4	— 3,6
SbJ <sub>3</sub>	— 23,1	— 7,6	— 0,3

kaum weiter anzusteigen (Abb. 1). Bei AsJ<sub>3</sub> erfolgt der steile Leitfähigkeitsanstieg nach Durchschreiten des Molverhältnisses 1 : 1, was bei SbCl<sub>3</sub>, SbBr<sub>3</sub> und SbJ<sub>3</sub> stärker ausgeprägt ist (Abb. 1).

Mit *DMA* als Donor werden geringe Leitfähigkeitsanstiege beobachtet, welche mit zunehmender *DMA*-Menge immer flacher werden, ohne daß charakteristische Knickpunkte abzulesen sind.

Mit *TBP* ist praktisch kein Leitfähigkeitsanstieg festzustellen (geringe *DEK* des Lösungsmittels).

### c) Spektrophotometrische Untersuchungen

Arsen(III)jodid zeigt ein Spektrum mit zwei Maxima im UV, ein stärkeres bei 280 nm und ein schwaches bei 373 nm. Bei Zugabe von *HMPA* im molaren Verhältnis von 1 : 1 verschiebt sich das erste nach 295 nm und das zweite nach 365 nm, wobei die Extinktionen sehr stark ansteigen. Bei weiterer Zugabe von *HMPA* tritt bei 1 : 2 keine weitere Verschiebung auf. Weitere Zugabe von *HMPA* bewirkt keine Änderung des Spektrums (Abb. 2).

Die Maxima im Spektrum von Arsen(III)jodid verschieben sich bei AsJ<sub>3</sub> : *DMA* = 1 : 1 unter Extinktionszunahme nach 293 nm und 366 nm. Bei 1 : 2 liegen die Maxima bei 394 nm und 365 nm, bei 1 : 3 bei 395 nm und 365 nm. Bei weiterer *DMA*-Zugabe steigt nur die Extinktion an, um beim Molverhältnis AsJ<sub>3</sub> : *DMA* von 1 : 20 den Endwert zu erreichen (Abb. 3).

AsJ<sub>3</sub>—*TBP*: Die Veränderung der Spektren ist bei Zusatz von *TBP* im Prinzip dieselbe, doch tritt das Endspektrum erst bei einem 200fachen molaren Überschuß von *TBP* auf.

Im Spektrum SbJ<sub>3</sub>—*HMPA* wird das SbJ<sub>3</sub>-Spektrum (Maximum bei 284 nm, Schulter bei 340 nm) unter Extinktionsanstieg bei 1 : 1 zu einem solchen mit verbreitetem Maximum bei 290 nm unter Verschwinden der Schulter verschoben (Abb. 4). Bei 1 : 2 wird das Maximum zu zwei

Maxima aufgespalten, bei 1 : 4 liegen diese bei 269 nm und 305 nm, zu denen ein drittes bei 234 nm hinzutritt.

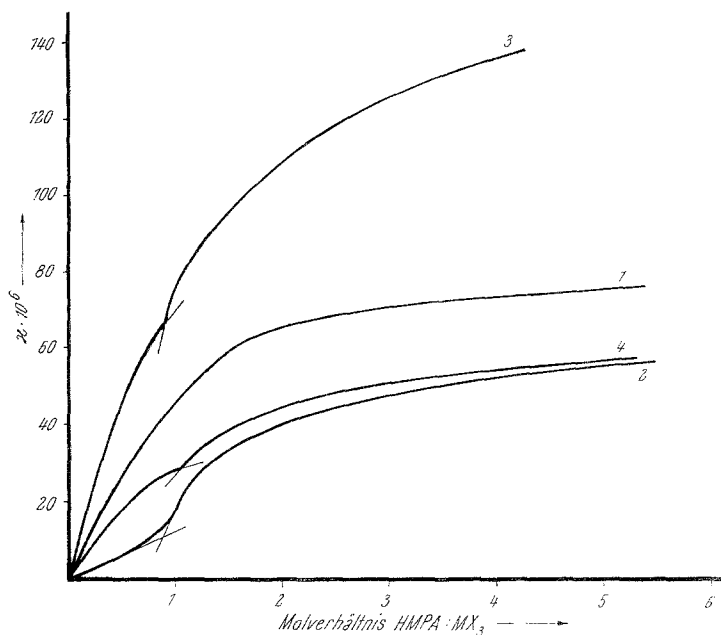


Abb. 1. Konduktometrische Titrations in 1,2-Dichloräthan; (1) vorgelegt  $\text{AsCl}_3$ , titriert mit *HMPA*, (2) vorgelegt  $\text{SbCl}_3$ , titriert mit *HMPA*, (3) vorgelegt  $\text{AsJ}_3$ , titriert mit *HMPA*, (4) vorgelegt  $\text{SbJ}_3$ , titriert mit *HMPA*

Die Veränderungen bei Zugabe von *DMA* sind weniger stark ausgeprägt (Abb. 5) und mit *TBP* wird auch bei hohem Donorüberschuß keine Veränderung des  $\text{SbJ}_3$ -Spektrums in Dichloräthan beobachtet.

#### Infrarotspektren der Addukte

Tabelle 3. Lagen der  $X=O$ -Banden in  $\text{cm}^{-1}$  in *HMPA* ( $\text{P=O}$ ), *DMA* ( $\text{C=O}$ ) und *TBP* ( $\text{P=O}$ ) und deren Addukten

	<i>HMPA</i> $\text{P=O}$	<i>DMA</i> $\text{C=O}$	<i>TBP</i> $\text{P=O}$
Donor ( <i>D</i> )	1210	1645—1635	1280
$\text{AsCl}_3 \cdot D$		1635—1610	
$\text{AsBr}_3 \cdot D$		1590	
$\text{AsJ}_3 \cdot D$	1180		
$\text{SbCl}_3 \cdot D$		1595	1210
$\text{SbBr}_3 \cdot D$	1190		

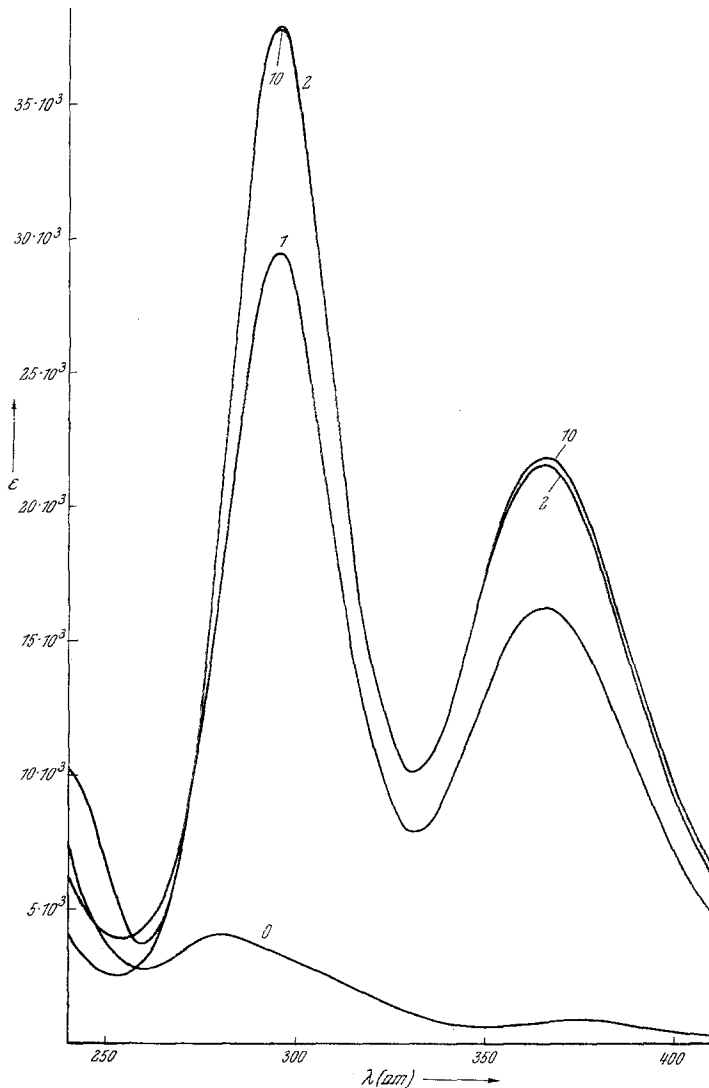


Abb. 2. Spektrum im System  $\text{AsJ}_3$ — $\text{HMPA}$  (die Zahlen bei den Kurven geben die Molverhältnisse  $\text{HMPA} : \text{AsJ}_3$  an)

### Diskussion der Ergebnisse

Aus den Lösungen werden 1 : 1-Addukte isoliert, deren Infrarotspektren die erfolgte Koordination über die  $\text{X}=\text{O}$ -Gruppen der Donormoleküle anzeigt. In den Lösungen von 1,2-Dichloräthan liegen jedoch

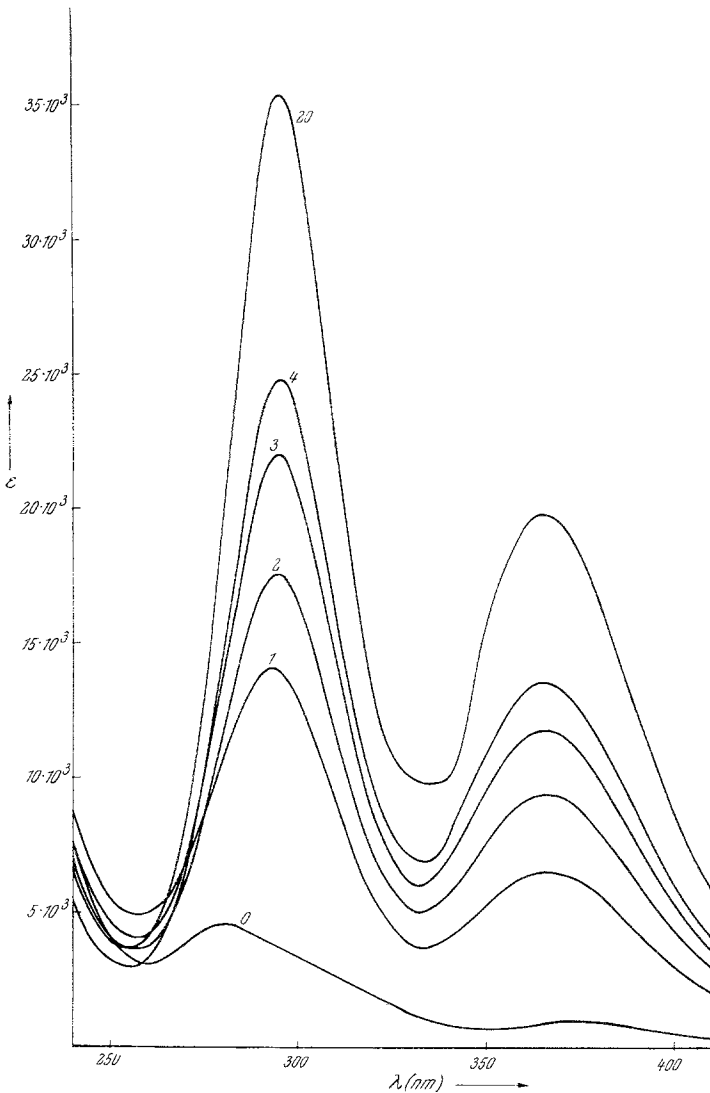


Abb. 3. Spektren im System  $\text{AsJ}_3$ — $\text{DMA}$  (die Zahlen bei den Kurven geben die Molverhältnisse  $\text{DMA} : \text{AsJ}_3$  an)

bei Gegenwart eines Überschusses von Donormolekülen 1:2-Addukte vor, wie sich zunächst aus den konduktometrischen Ergebnissen ergibt, welche außerdem ihre teilweise elektrolytische Dissoziation verraten. Das Vorliegen solcher Addukte wurde vor kurzem auch in  $\text{TBP}$ -Lösungen auf Grund der Ramanspektren gezeigt<sup>2</sup>.



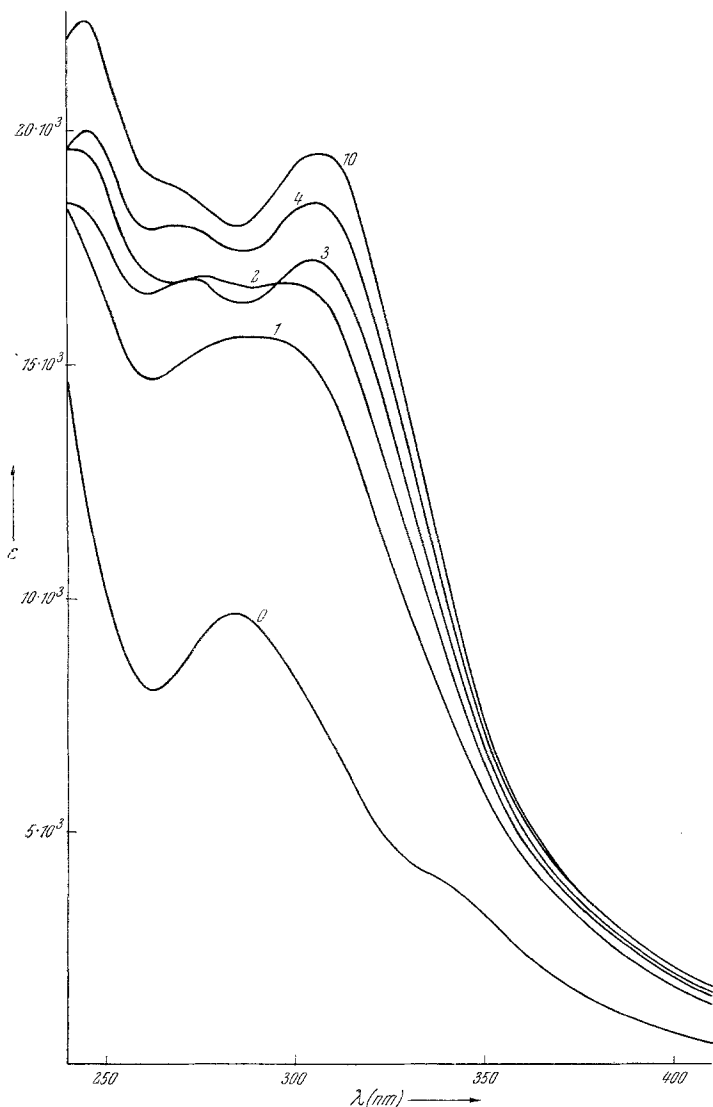


Abb. 4. Spektren im System  $\text{SbJ}_3$ — $\text{HMPA}$  (die Zahlen bei den Kurven geben die Molverhältnisse  $\text{HMPA} : \text{SbJ}_3$  an)

Die spektralphotometrischen Untersuchungen von  $\text{AsJ}_3$  in Dichloräthan zeigen, daß das Endspektrum mit  $\text{HMPA}$  ( $DZ_{\text{SbCl}_5} = 38,8$ ) bei der Zusammensetzung  $\text{AsJ}_3(\text{HMPA})_2$  erreicht wird. Mit dem schwächer donierenden  $\text{DMA}$  ( $DZ_{\text{SbCl}_5} = 27,8$ ) ist hierzu ein mehrfacher Überschuß und mit  $\text{TBP}$  ( $DZ_{\text{SbCl}_5} = 23,7$ ) ein hundertfacher Überschuß erforderlich.

Die wesentlich stärkere Wechselwirkung mit *HMPA* als mit *DMA* oder gar *TBP* zeigt sich auch beim Vergleich der kalorimetrischen Ergebnisse (waagrechte Linien in Tab. 2).

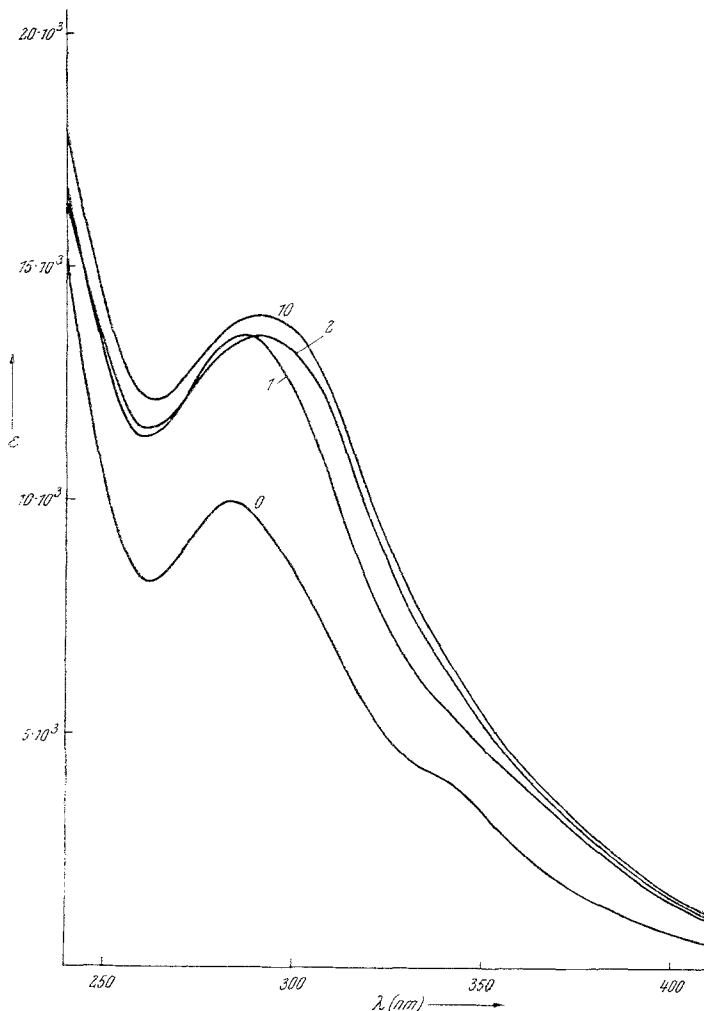
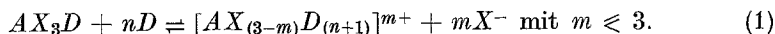


Abb. 5. Spektren im System  $\text{SbJ}_3$ —*DMA* (die Zahlen bei den Kurven geben die Molverhältnisse *DMA* :  $\text{SbJ}_3$  an)

Die kalorimetrischen Ergebnisse zeigen, daß die Antimon(III)-Verbindungen stärker mit den Donoren in Wechselwirkung treten als die Arsen(III)halogenide. Gegenüber den drei untersuchten Donoren nehmen die  $\Delta H$ -Werte von Arsen(III)chlorid zum Arsen(III)jodid zu:  $\text{AsCl}_3 < < \text{AsBr}_3 < \text{AsJ}_3$ . Bei den Antimon(III)halogeniden ist die analoge

Reihung  $\text{SbCl}_3 < \text{SbBr}_3 < \text{SbJ}_3$  nur gegenüber *HMPA* festzustellen, während gegenüber *DMA* keine deutliche Differenzierung und gegenüber *TBP* die umgekehrte Reihung  $\text{SbCl}_3 > \text{SbBr}_3 > \text{SbJ}_3$  anzutreffen ist (Tab. 2).

Die in der angegebenen Reihe beobachtete zunehmende Wechselwirkung zwischen Arsen(III)halogenid und Donor geht mit der Zunahme der Donorzahl des Donors Hand in Hand. Dabei kommt es mit zunehmender Donorzahl des Donors und abnehmender Donorzahl des Halogenidions (die Donorzahl des Jodidions liegt etwa zwischen 12 und 14<sup>17</sup>, diejenige des Bromidions etwa bei 20 und diejenige des Chloridions in der Gegend von 28<sup>17</sup>) zu zunehmendem Austausch von Halogenatomen gegen Donormoleküle unter Ionisation:



Diese erfolgt um so leichter, je größer die Donorzahl des Solvens und je kleiner diejenige des Konkurrenzliganden  $X^-$  ist. Daher ist, wie sich aus

Tabelle 4. Molare Leitfähigkeiten in den Systemen  $AX_3$ —*HMPA*,  $AX_3$ —*DMA*,  $AX_3$ —*TBP* ( $A = \text{As, Sb}$ ;  $X = \text{Cl, Br, J}$ ) bei den molaren Verhältnissen  $AX_3/\text{Donor}$  von 1:1, 1:2 und 1:5 in 1,2-Dichloräthan

	System $AX_3$ — <i>HMPA</i>		
	1:1	1:2	1:5
AsCl <sub>3</sub>	6,2	9,0	9,8
AsBr <sub>3</sub>	13,3	21,0	32,6
AsJ <sub>3</sub>	18,0	26,2	34,1
SbCl <sub>3</sub>	2,9	6,7	9,3
SbBr <sub>3</sub>	7,8	13,5	15,7
SbJ <sub>3</sub>	11,4	17,7	22,0
	System $AX_3$ — <i>DMA</i>		
	1:1	1:2	1:5
AsCl <sub>3</sub>	0,6	1,1	2,2
AsBr <sub>3</sub>	2,1	4,0	7,6
AsJ <sub>3</sub>	18,0	26,1	33,6
SbCl <sub>3</sub>	2,2	3,3	4,5
SbBr <sub>3</sub>	4,0	5,7	8,3
SbJ <sub>3</sub>	10,4	15,8	20,0
	System $AX_3$ — <i>TBP</i>		
	1:1	1:2	1:5
AsJ <sub>3</sub>	0,6	1,2	2,8

<sup>17</sup> V. Gutmann und U. Mayer, Mh. Chem. **99**, 1383 (1968).

den Leitfähigkeiten ergibt (Tab. 4), die Ionisation des Arsen(III)jodids in *HMPA* (größte Donorzahl) am stärksten, diejenige von Antimon(III)-chlorid in *TBP* sehr gering. Sie ist schwächer beim  $\text{AsBr}_3$  und am schwächsten beim  $\text{AsCl}_3$ .

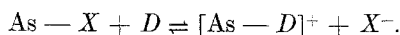
Analoge Überlegungen gelten für die Antimon(III)halogenide. Die Reihung der Ionisation nach den molaren Leitfähigkeiten lautet demnach: Jodid > Bromid > Chlorid. Vergleicht man die entsprechenden Arsen- und Antimonhalogenide, so sind die Leitfähigkeiten  $\text{AsJ}_3 > \text{SbJ}_3$ ;  $\text{AsBr}_3 > \text{SbBr}_3$  und  $\text{AsCl}_3 > \text{SbCl}_3$ .

Die Leitfähigkeitskurven (Abb. 1) stehen im Einklang mit der Erklärung, daß sich mehrere Gleichgewichte überlagern.

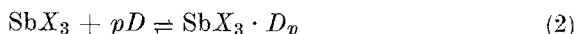
An sich sind die Antimon(III)halogenide stärkere Akzeptoren als die entsprechenden Arsen(III)verbindungen, wie sich schon aus dem Vergleich der Reaktionsenthalpien mit Donoren ergibt (Tab. 2). Die Antimon-Halogenverbindungen sind stärker als die entsprechenden As—X-Bindungen. Dementsprechend ist der Austausch



schwieriger als derjenige



*HMPA* ist als Donor stark genug, um einen teilweisen Austausch (unter teilweiser Ionisation) hervorzurufen, und zwar in zunehmendem Maße  $\text{SbCl}_3 < \text{SbBr}_3 < \text{SbJ}_3$ . Diese Reaktion ist mit *DMA* weniger ausgeprägt und tritt mit dem schwächeren Donor *TBP* praktisch überhaupt nicht mehr in Erscheinung. Dementsprechend zeigt die Akzeptorstärke der Antimon(III)halogenide gegenüber *TBP* den erwarteten Gang für die Bildung von Addukten:

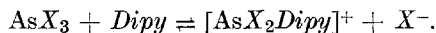


mit  $\text{SbCl}_3 > \text{SbBr}_3 > \text{SbJ}_3$ .

Die kalorimetrische Verfolgung der Reaktionen ergibt daher für  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{SbJ}_3$  gegenüber *TBP* vorwiegend die  $\Delta H$ -Werte der Adduktbildung (2), aber für  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$  und  $\text{AsJ}_3$  gegenüber *TBP*, *DMA* und *HMPA* und für  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{SbJ}_3$  gegenüber *HMPA* jedoch in beachtlichem Ausmaß die  $\Delta H$ -Werte für die Ionisation (1).

Eine derartige Ionisation von Arsen- und Antimonhalogeniden ist bekannt, wenn ein starker zweizähniger Donorligand (entsprechend zwei einzähnigen Liganden, wie in vorliegender Untersuchung) koordiniert wird, z. B.  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl<sup>18</sup>. Die 1 : 1-Addukte sind fest und geben in Nitrobenzol gut leitende Lösungen.

<sup>18</sup> W. R. Roper und C. J. Wilkins, Inorg. Chem. **3**, 500 (1964).



Auch die Dissoziation des Arsen(III)jodidkomplexes mit o-Phenylen-bisdimethylarsin in Nitrobenzol erfolgt in derselben Weise<sup>19</sup>.

Daraus ergibt sich die Bedeutung des Wechselspieles zwischen Akzeptor einerseits, Solvensmolekülen und Konkurrenzliganden andererseits, für den Zustand von Akzeptoren in Lösungen, wie schon vor kurzem an anderen Beispielen erläutert wurde<sup>9</sup>.

Die größere Akzeptorstärke der Antimon(III)halogenide erklärt auch, warum Antimon(III)chlorid<sup>7</sup> ein besser ionisierendes Lösungsmittel ist als Arsen(III)chlorid<sup>4</sup>.

---

<sup>19</sup> G. J. Sutton, Austral. J. Chem. **11**, 420 (1958).