

# Ligandenaustausch in Alkoxo/Halogenostiban-Systemen

R. Greiner, B. Detampel und A. Schmidt\*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Federal Republic of Germany

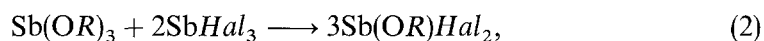
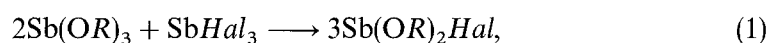
## Exchange of Ligands in Alkoxo/Halogenostibane Systems

**Summary.** In  $\text{Sb}(\text{OR})_3/\text{SbHal}_3$  systems ( $R = \text{Et}, \text{Pr}, {}^i\text{Pr}, \text{Bu}, {}^i\text{Bu}, {}^{neo}\text{Pent}$ ;  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) a rapid exchange of ligands takes place. It is shown by ebullioscopic data that there is a random distribution in a system containing 7 different particles. The mixed alkoxohalogenostibanes are associated. The total association is estimated comparing the averaged experimental and statistical molecular masses. An ebullioscope of high precision is described.

**Keywords.** Alkoxo/Halogenostibanes; Ebullioscope; Ligand exchange.

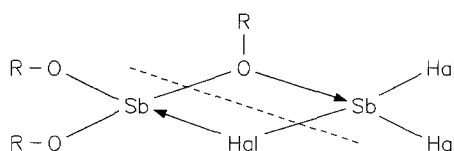
## Einleitung

Trialkoxostibane und Antimon(III)-halogenide reagieren in wasserfreien Lösungsmitteln spontan unter Austausch der Alkoxogruppen und Halogenatome zu den Alkoxohalogenostibanen

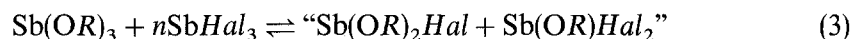


die in reiner Form isoliert werden können [1–9]. Für  $R = {}^t\text{Bu}$  erfolgen dagegen Weiterreaktionen [10].

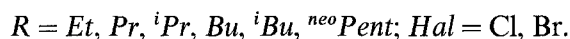
Der Austausch läuft im System  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3/\text{SbCl}_3$  über einen Vierring-Übergangszustand, wie auf Grund der negativen Aktivierungsentropie gezeigt wurde [11]. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von Ethoxochlorostibanen [6], in denen die Antimonatome durch intermolekulare Sauerstoff- und Chlorbrückenbindungen in  $\text{Sb}_2\text{O}_2$ - und  $\text{Sb}_2\text{Cl}_2$ -Ringen 6-fach koordiniert sind, legen nahe, daß auch der Austausch von Alkoxogruppen und Halogenatomen über einen Vierring-mechanismus erfolgt.



Wie kernresonanzspektroskopische Untersuchungen zeigen, werden die Partner der Antimonatome bei Raumtemperatur so schnell ausgetauscht, daß in Lösung einzelne Individuen nicht nachgewiesen werden können. Sowohl in den  $^1\text{H}$ - wie in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird für die an O-Atomen gebundenen CH-Gruppierungen nur ein einziges Signal beobachtet, das mit zunehmendem Anteil an  $\text{SbHal}_3$  (Gl. (3)) erwartungsgemäß nach tieferem Feld verschoben wird,



$$0 < n < \infty$$



Die in dieser Arbeit eingesetzten Trialkoxostibane, Antimontrichlorid und Antimontribromid sind, wie ebullioskopische Molmassenbestimmungen zeigen, in Dichlormethan monomer löslich. Das gemischte Diethoxochlorostiban ( $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Hal} = \text{Cl}$  für  $n = 0.5$  nach Gl. (3)) scheint dagegen in siedendem Tetrachlorkohlenstoff dimer zu sein [3], wobei offen ist, ob die Assoziation über Sauerstoff- oder/und Chlorbrückenbindungen erfolgt. Die Verhältnisse der SbO- bzw. SbCl-Bindungsabstände in den  $\text{Sb}_2\text{O}_2$ - und  $\text{Sb}_2\text{Cl}_2$ -Vierringen in den Festkörpern legen aber nahe, daß die  $\text{Sb} \cdots \text{O}$ -Brückenbindungen begünstigt sind [6, 9]. In den Systemen  $\text{Sb}(\text{OR})_3/\text{SbHal}_3$  dürften deshalb Assoziate nicht nur im Übergangs- sondern auch im Grundzustand vorliegen.

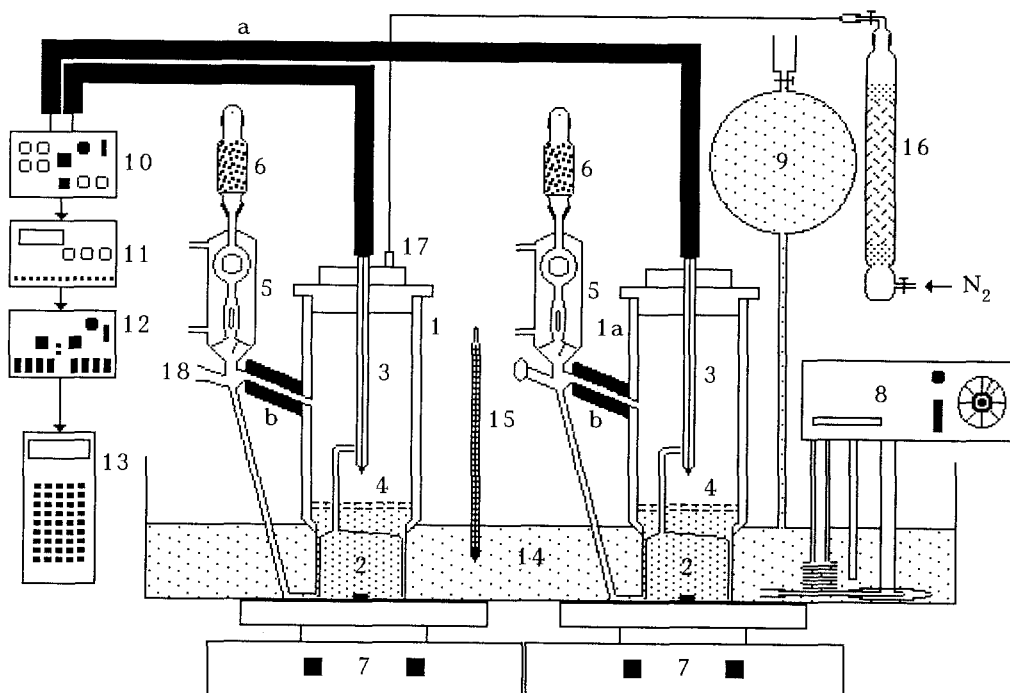
Da die Komponenten der Gl. (3) als Individuen in Lösung nicht erfaßt werden können (NMR: zu schneller Austausch von OR und Hal im zugänglichen Temperaturbereich; IR: stark verbreiterte Banden im Bereich der SbO-Valenzschwingungen lassen keine Identifizierung einzelner Komponenten zu), wurde versucht, mit Hilfe des klassischen Verfahrens der Siedepunktserhöhung Information zum Ausmaß der Assoziation von Alkoxohalogenostibanen in Dichlormethanlösung, in Abhängigkeit von R und Hal, zu erhalten. Wegen der dem Verfahren zugrundeliegenden Teilchenzahlbestimmung läßt sich über die Anzahl bestimmter Dimerer in Lösung keine Aussage machen. Es kann nur die Summe aller assoziierten Teilchen erfaßt werden.

## Experimenteller Teil

### Apparat

Zur Durchführung ebullioskopischer Messungen an den  $\text{Sb}(\text{OR})_3/\text{SbHal}_3$ -Systemen sind bekannte Ebullioskope [12–14] aus meßtechnischen Gründen und damit verbundener Ungenauigkeiten nicht einsetzbar. Auch ein in neuerer Zeit beschriebenes, sehr leistungsfähiges Gerät [15] ist für die Problematik nicht geeignet.

Eine von uns entwickelte Meßeinheit, die in Abb. 1 gezeigt ist, besteht aus zwei Ebullioskopen (Meß- und Referenzzelle) um äußere Druckschwankungen zu kompensieren. Die mit 60 ml Lösung bzw. reinem Lösungsmittel gefüllten Zellen werden durch ein thermostatisiertes Bad ( $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ), mit stets gleichbleibender Füllhöhe, von außen beheizt. Zur Vermeidung von übermäßigen Konzentrationsänderungen in der Lösung sind die Volumina der Gasräume über der Lösung und im Intensivkühler, der mit thermostatisiertem Wasser ( $8 \pm 0.3^\circ\text{C}$ ) gekühlt wird,



- |                                                          |                                      |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 1: Meßzelle mit Vakuumisolierung                         | 10: Widerstandsmeßgerät              |
| 1a: Referenzzelle mit Vakuumisolierung                   | 11: Digitalmultimeter                |
| 2: modifizierte Cottrell-Pumpe<br>mit Magnetrührstäbchen | 12: Interface                        |
| 3: Thermistor                                            | 13: Rechner TI 59                    |
| 4: Teflonring                                            | 14: Heizbad                          |
| 5: Rückflußkühler                                        | 15: Thermometer                      |
| 6: Trockenrohr mit $\text{CaCl}_2$                       | 16: Trockenturm mit Phosphorpentoxid |
| 7: Magnetrührer                                          | 17: Stickstoffanschluß zur Meßzelle  |
| 8: Heizung und Umwälzung                                 | 18: Anschluß zum Dosimaten           |
| 9: Vorratsgefäß für Wasser                               | a: Isolierschlauch                   |
|                                                          | b: Styroporisolierung                |

**Abb. 1.** Meßeinrichtung zur Bestimmung der Siedepunkterhöhungen

minimal gehalten (Gasräume ca. 100 ml; ca. 0.5% des eingesetzten Lösungsmittels). Das Kondensat wird im Heizbad vorgewärmt, bevor es in die Ebullioskope zurückfließt. Intensives und völlig gleichmäßiges Rühren in der modifizierten Cottrell-Pumpe [14] unterbindet Siedeverzüge (innere Druckschwankungen) und örtliche Überhitzungen der Flüssigkeiten.

Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe von Präzisionsthermistoren (Firma Sascio; Widerstandsänderung 400 Ohm/°C), die in einem Glasrohr, zur besseren Wärmeübertragung in Paraffinöl eingebettet, in die Zellen eingeführt sind. Die Cottrell-Pumpen erzeugen auf der Oberfläche dieses Glasrohres einen dünnen Flüssigkeitsfilm, der mit dem Dampf im Gleichgewicht steht. Die Widerstandswerte werden über eine elektronische Meßeinrichtung in die Temperaturdifferenz zwischen Meß- und Referenzzelle verarbeitet, in einen Rechner übertragen und dort aufgearbeitet. Zur Eliminierung von zeitlichen Temperaturschwankungen werden aus jeweils 50 Meßwerten (Meßwertübertragung im Zeitabstand von 2 s) die Mittelwerte

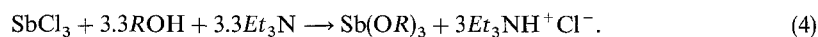
gebildet. Nach der Einstellung des thermisches Gleichgewichtes, was etwa 5 min nach Zudosierung der  $SbHal_3$ -Lösungen der Fall ist, zeigen die Mittelwerte innerhalb der Meßgenauigkeit ( $0.001\text{ }^\circ\text{C}$ ) keine Schwankungen mehr. Damit Messungen, die zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführt werden, vergleichbar werden, ist zum Betrieb der Meßeinrichtung ein klimatisierter Raum erforderlich.

Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit aller eingesetzten Antimonverbindungen wurde mit sorgfältig getrocknetem Dichlormethan gearbeitet. Die Apparaturen wurden zum Ausschluß von Feuchtigkeit evakuiert und mit trockenem Stickstoff belüftet.

#### Trialkoxostibane

Käufliches Antimontrichlorid und Antimontribromid wurden vor dem Einsatz durch Sublimation im Hochvakuum hochgereinigt.

Zur Darstellung der Trialkoxostibane wurde eine Vorschrift von Carbonneau [16] modifiziert. Anstelle von Ammoniak als Hilfsbase wurde, wegen der besseren Dosierbarkeit, Triethylamin eingesetzt. Da das nach Gl. (4) gebildete Triethylammoniumchlorid in Dichlormethan löslich ist, muß mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und *n*-Hexan im Volumenverhältnis 1:1 gearbeitet werden,



Zur Umsetzung wurde so verfahren, daß  $SbCl_3$ , das im Lösungsmittelgemisch nicht löslich ist, in  $CH_2Cl_2$  (1 Vol.-Teil) gelöst wurde. Dazu wurde zunächst unter Rühren bei  $0^\circ$  eine Lösung von ROH in *n*-Hexan (0.5 Vol.-Teile) und anschließend eine Lösung von  $Et_3N$  in *n*-Hexan (0.5 Vol.-Teile) entsprechend den Koeffizienten der Gl. (4) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt, das unlösliche  $Et_3NH^+Cl^-$  abfiltriert, mehrmals mit  $CH_2Cl_2/n$ -Hexan (1:1) gewaschen und das Lösungsmittelgemisch abdestilliert. Nach fraktionierter Destillation im Vakuum wurden die Trialkoxoverbindungen in Ausbeuten zwischen 50 und 85% erhalten.

Typischer Ansatz: 0.25 mol  $SbCl_3$  in 100 ml  $CH_2Cl_2$ , 0.83 mol ROH in 50 ml *n*-Hexan und 0.83 mol  $Et_3N$  in 50 ml *n*-Hexan.

**Tabelle 1.** Konzentrationen der Reaktionslösungen in mmol/l bzw. mol/l

$Sb(OR)_3$ R	$SbHal_3$ Hal	$Sb(OR)_3$ [mmol/l]	$SbHal_3$ [mol/l]
<i>Et</i>	Cl	69.7	1.54
<i>Pr</i>	Cl	84.2	1.44
<i>iPr</i>	Cl	86.2	2.15
<i>Bu</i>	Cl	60.7	1.54
<i>iBu</i>	Cl	80.4	2.44
<i>neo Pent</i>	Cl	68.3	1.52
<i>Et</i>	Br	74.7	0.98
<i>Pr</i>	Br	39.4	0.81
<i>iPr</i>	Br	94.2	1.12
<i>Bu</i>	Br	52.9	0.81
<i>iBu</i>	Br	79.7	1.23
<i>neo Pent</i>	Br	54.8	0.90

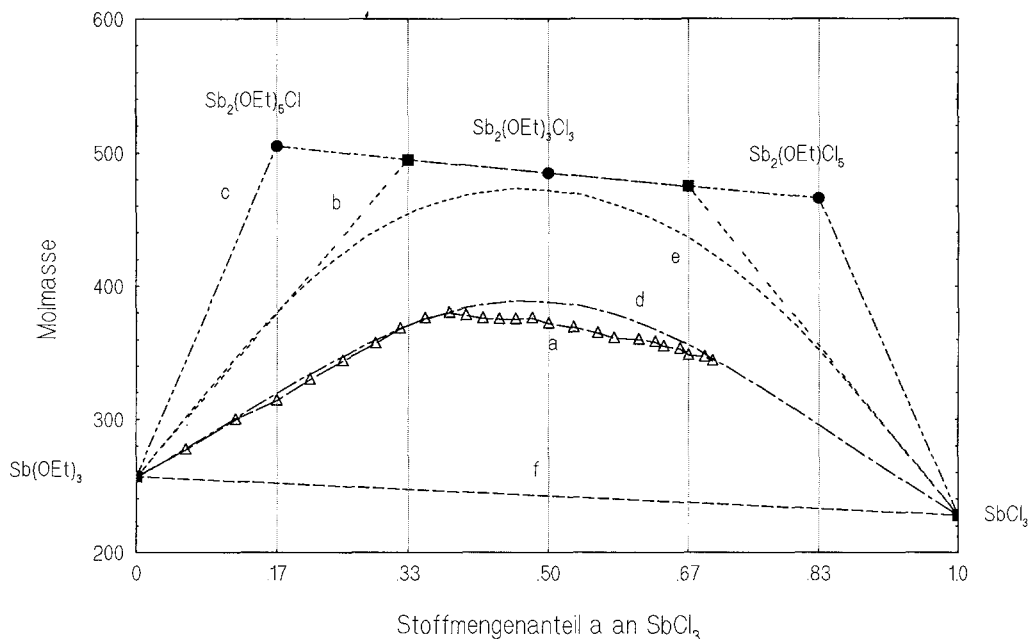
*Durchführung der Messungen*

In der Meßzelle wurden 60 ml der Lösungen der Trialkoxostibane in hochgereinigtem Dichlormethan vorgelegt und, um die Volumenänderungen im Ebullioskop möglichst gering zu halten, hochkonzentrierte Lösungen der Antimontrihalogenide in Dichlormethan mit einem Dosimat 655 der Firma Metrohm (Zugabegenauigkeit  $1 \mu\text{l}$ ) in immer gleichen Volumenanteilen so zugegeben, daß nach 15 Zugaben ein Stoffmengenanteil an  $\text{SbCl}_3$  von  $a = 0.5$  erreicht war. Die Siedepunkterhöhungen pro Zugabe an  $\text{SbHal}_3$ -Lösung lagen zwischen  $0.01$  und  $0.003^\circ\text{C}$  (Meßgenauigkeit  $0.001^\circ\text{C}$ ). Die Konzentrationen der Trialkoxostiban- und Antimontrihalogenidlösungen sind in Tab. 1 aufgeführt.

**Ergebnisse und Diskussion**

In Abb. 2 gibt die Kurve *a* den Verlauf der experimentell ermittelten Molekülmasse für das System  $\text{Sb(OEt)}_3/\text{SbCl}_3$ , aufgetragen über dem Stoffmengenanteil  $a$  an  $\text{SbCl}_3$  ( $a = n/(n+1)$ ;  $n =$  Koeffizient der Gl. (3); Stoffmengenanteil  $\text{Sb(OEt)}_3 = (1-a)$ ), wieder.

Der Vergleich mit Kurve *f*, der dem Gang der Molekülmasse für monomere Einheiten entspricht, zeigt, daß die Assoziation deutlich ausgeprägt ist. Wenn eine Mischung aus  $\text{Sb(OEt)}_3/\text{SbCl}_3$  mit zunehmendem Anteil an  $\text{SbCl}_3$  jeweils nur die Komponenten  $\text{Sb(OEt)}_3$  und  $[\text{Sb(OEt)}_2\text{Cl}]_2$  (für  $a < 0.33$ ),  $[\text{Sb(OEt)}_2\text{Cl}]_2$  und  $[\text{Sb(OEt)Cl}_2]_2$  (für  $0.33 < a < 0.67$ ) bzw.  $[\text{Sb(OEt)Cl}_2]_2$  und  $\text{SbCl}_3$  (für  $a > 0.67$ )



**Abb. 2.** Verlauf der Molekülmassen für das System  $\text{Sb(OEt)}_3/\text{SbCl}_3$  in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil  $a$  an  $\text{SbCl}_3$ . *a* Experimentell ermittelte Molekülmasse  $M(\text{exp})$ . Durchschnittliche Molekülmasse *b* im 4-Teilchensystem mit jeweils nur 2 Komponenten.  $\text{Sb(OEt)}_3/\text{Sb}_2(\text{OEt})_4\text{Cl}_2$ ;  $\text{Sb}_2(\text{OEt})_4\text{Cl}_2/\text{Sb}_2(\text{OEt})_2\text{Cl}_4$ ;  $\text{Sb}_2(\text{OEt})_2\text{Cl}_4/\text{SbCl}_3$ . *c* im 7-Teilchensystem mit jeweils nur 2 Komponenten.  $\text{Sb(OEt)}_3/\text{Sb}_2(\text{OEt})_5\text{Cl}$ ;  $\text{Sb}_2(\text{OEt})_5\text{Cl}/\text{Sb}_2(\text{OEt})_4\text{Cl}_2$ ; usw. *d*  $M(\text{stat}4)$  für statistische Verteilung im 4-Teilchensystem. *e*  $M(\text{stat}7)$  für statistische Verteilung im 7-Teilchensystem. *f* für monomere Edukte und monomere Produkte

enthalten würde, dann entspräche der Verlauf der Molekülmasse der Kurve *b* der Abb. 2.

Auf Grund des schnellen Ligandenaustausches, der wegen der ähnlichen SbO- und SbCl-Bindungsenergien (SbO 298 kJ/mol ( $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ); SbCl 311 kJ/mol ( $\text{SbCl}_3$ )) im wesentlichen entropiebedingt sein dürfte, kann angenommen werden, daß die Alkoxogruppen und die Halogenatome statistisch auf die vorhandenen Antimonatome verteilt sind. Diese Annahme scheint begründet, da die Kurvenformen der experimentell gefundenen und der für eine statistische Verteilung berechneten Molekülmassen (Kurve *d*), auch in bezug auf die Kurvenmaxima, gut übereinstimmen.

Für die jeweiligen Stoffmengenanteile *a* an  $\text{SbHal}_3$  wurden die durchschnittlichen

**Tabelle 2.** Gemessene ( $M(\text{exp})$ ) und statistische ( $M(\text{stat})$ ) Molekülmassen für die Systeme  $\text{Sb}(\text{OEt})_3/\text{SbCl}_3$  und  $\text{Sb}(\text{O}^{\text{neo}}\text{Pent})_3/\text{SbCl}_3$

$a^* \text{SbCl}_3$	$\text{Sb}(\text{OEt})_3/\text{SbCl}_3$				$\text{Sb}(\text{O}^{\text{neo}}\text{Pent})_3/\text{SbCl}_3$			
	$M(\text{exp})$	$M(\text{stat4})$	$\Delta^{**}$	$M(\text{stat7})$	$M(\text{exp})$	$M(\text{stat4})$	$\Delta^{**}$	$M(\text{stat7})$
0	257	257	0	257	383	383	0	383
0.06	277	280	3	304	384	409	25	442
0.12	300	300	0	345	379	432	53	498
0.17	314	319	5	378	370	451	81	538
0.21	330	334	4	404	364	467	103	564
0.25	344	348	4	424	362	479	117	585
0.29	357	358	1	439	360	488	128	599
0.32	368	367	1	450	356	495	139	606
0.35	376	374	2	458	353	499	146	611
0.38	380	380	0	463	349	501	152	612
0.4	378	383	5	467	348	502	154	611
0.42	376	386	10	469	345	501	156	610
0.44	375	388	13	471	341	499	158	607
0.46	375	389	14	471	340	496	156	603
0.48	376	388	12	471	337	493	156	598
0.5	372	388	16	470	335	489	154	593
0.53	369	386	17	468	331	480	149	583
0.56	365	382	17	464	325	471	146	571
0.58	361	378	17	460	322	461	139	562
0.61	360	373	13	455	318	451	132	547
0.63	358	369	11	450	315	441	126	536
0.64	355	364	9	445	313	432	119	530
0.66	353	359	6	439	310	424	114	518
0.67	348	354	6	434	307	416	109	512
0.69	347	350	3	429	305	408	103	498
0.7	344	346	2	423	303	401	98	491

\*  $a$  = Stoffmengenanteil  $\text{SbCl}_3$

\*\*  $\Delta = M(\text{stat4}) - M(\text{exp})$

Molekülmassen  $M(\text{stat}4)$  für  $a$ -Werte  $0 < a < 1$  folgendermaßen errechnet:

$$M(\text{stat}4) = \frac{\sum_{i=1}^4 z(i)M(i)}{\sum_{i=1}^4 z(i)}$$

Dabei bedeuten  $z(i)$  die statistische Teilchenzahl der Komponenten mit den Molekülmassen  $M(i)$  für monomere Edukte und vollständig dimerisierte Produkte,

$$\text{Sb}(\text{OR})_3 \quad [M(1)]: z(1) = 2 \cdot (1 - a)^3,$$

$$\text{Sb}_2(\text{OR})_4 \text{Hal}_2 \quad [M(2)]: z(2) = 3a(1 - a)^2,$$

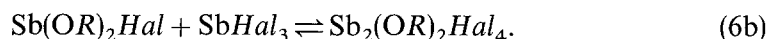
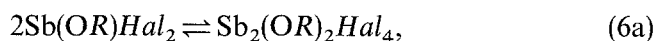
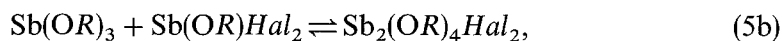
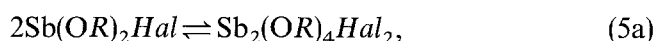
$$\text{Sb}_2(\text{OR})_2 \text{Hal}_4 \quad [M(3)]: z(3) = 3a^2(1 - a),$$

$$\text{SbHal}_3 \quad [M(4)]: z(4) = 2 \cdot a^3.$$

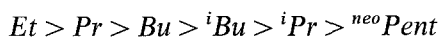
Die Ergebnisse der ebullioskopischen Molekülmassenbestimmungen sind für die Systeme Cl/OEt und Cl/O<sup>neo</sup>Pent in Tab. 2 wiedergegeben. Die für  $M(\text{exp})$  angeführten Werte sind Mittelwerte der Molekülmassen aus jeweils drei Messungen für  $0 < a < 0.7$  bei gleicher Konzentration an  $\text{Sb}(\text{OR})_3$ . Meßwerte für ca. 20% höhere bzw. niedrigere  $\text{Sb}(\text{OR})_3$ -Konzentrationen lagen im Schwankungsbereich der üblichen Messungen. Eine Abhängigkeit der Assoziation in diesen Konzentrationsbereichen kann daher nicht festgestellt werden. Da Alkoxodihalogenostibane relativ schwer löslich sind, konnten die Messungen nur bis zum Stoffmengenanteil von maximal  $a = 0.7$  durchgeführt werden.

Aus Tab. 2 ist zu entnehmen, daß  $M(\text{exp})$  und  $M(\text{stat}4)$  des 4-Teilchensystems bei statistischer Verteilung für  $R = \text{Et}$  gut übereinstimmen, für  $R = \text{neoPent}$  aber stark voneinander abweichen. Die Maxima der Regressionskurven aus  $M(\text{exp})$  und die Maxima der Kurven für  $M(\text{stat}4)$ , die von den Massen der Alkoxogruppen und Halogenatome abhängen, sind für diese beiden sowie alle anderen Systeme sehr ähnlich, was die Annahme einer statistischen Verteilung unterstützt.

Die Abweichung von  $M(\text{exp})$  und  $M(\text{stat}4)$  für  $R = \text{neoPent}$  wird dadurch bedingt, daß die Gleichgewichtslagen der Gln. (5) und (6), wegen des größeren Raumbedarfs von <sup>neo</sup>Pent, nach links verschoben werden. Die Gln. (5) und (6) zeigen außerdem, daß die beiden Alkoxohalogenostibane aus den Komponenten der Gl. (3) in unterschiedlicher Weise entstehen können.



Ein Vergleich der entsprechenden Werte der <sup>n</sup>Pr-/<sup>i</sup>Pr- bzw. der <sup>n</sup>Bu-/<sup>i</sup>Bu-Verbindungen zeigt, daß die iso-Verbindungen immer weniger stark assoziiert sind. Die Reihenfolge des Assoziationsverhaltens



macht es wahrscheinlich, daß eine Dimerisierung, wie auf Grund der Struktur im festen Zustand erwartet, über einen  $\text{Sb}_2\text{O}_2$ -Vierring erfolgt.

Die gleiche Reihenfolge für  $R$  wird auch bei den Bromverbindungen beobachtet, jedoch ist der Assoziationsgrad geringer als bei den Chlorverbindungen. Dies belegt, daß die Gleichgewichtslagen der Gln. (5) und (6) durch größere Bindungspartner der Antimonatome auch dann nach links verschoben werden, wenn diese, wie die Bromatome, nicht an der Verknüpfung zu Dimeren beteiligt sind. Aus den Meßergebnissen lassen sich allerdings keine Aussagen zu den Gleichgewichtskonstanten der Gln. (5) bzw. (6) machen.

Die Tatsache, daß in den Lösungen monomere  $\text{Sb}(\text{OR})_2\text{Hal}$  und  $\text{Sb}(\text{OR})\text{Hal}_2$  Einheiten neben monomeren  $\text{Sb}(\text{OR})_3$  und  $\text{SbHal}_3$  Molekülen vorliegen, macht es wahrscheinlich, daß beim Zusammentreffen dieser Bausteine zusätzliche Dimere wie  $\text{Sb}_2(\text{OR})_5\text{Hal}$ ,  $\text{Sb}_2(\text{OR})_3\text{Hal}_3$  und  $\text{Sb}_2(\text{OR})\text{Hal}_5$  entstehen. Daß Verbindungen dieser Zusammensetzungen als Feststoffe bisher nie isoliert werden konnten, bedeutet aber nicht, daß sie in Lösung nicht existent sein können. Die Systeme  $\text{Sb}(\text{OR})_3/\text{SbHal}_3$  sind deshalb besser als 7-Teilchensysteme zu betrachten.

Die durchschnittliche statistische Molekülmasse  $M(\text{stat7})$  für die Stoffmengenanteile  $a$  ergibt sich dann über

$$\begin{array}{ll} \text{Sb}(\text{OR})_3 & [M(1)]:z(1) = 2*(1-a)^6, \\ \text{Sb}_2(\text{OR})_5\text{Hal} & [M(2)]:z(2) = 6a(1-a)^5, \\ \text{Sb}_2(\text{OR})_4\text{Hal}_2 & [M(3)]:z(3) = 15a^2(1-a)^4, \\ \text{Sb}_2(\text{OR})_3\text{Hal}_3 & [M(4)]:z(4) = 20a^3(1-a)^3, \\ \text{Sb}_2(\text{OR})_2\text{Hal}_4 & [M(5)]:z(5) = 15a^4(1-a)^2, \\ \text{Sb}_2(\text{OR})\text{Hal}_5 & [M(6)]:z(6) = 6a^5(1-a), \\ \text{SbHal}_3 & [M(7)]:z(7) = 2*a^6 \end{array}$$

und

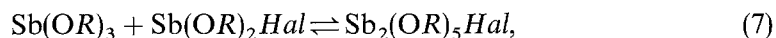
$$M(\text{stat7}) = \frac{\sum_{i=1}^7 z(i)M(i)}{\sum_{i=1}^7 z(i)}.$$

Den Molekülmassenverlauf für ein 7-Teilchensystem zeigt Kurve  $e$  der Abb. 2. Da die berechnete mittlere Molekülmasse wegen des größeren Anteils dimer angenommener Zwischenglieder höher ist, wird der Gesamtassoziationsgrad im Vergleich zum 4-Teilchensystem erheblich verringert.

In Tab. 3 wird die Fläche ( $F(\text{exp})$ ) zwischen der Geraden  $M[\text{Sb}(\text{OR})_3]/M[\text{SbHal}_3]$  und der  $M(\text{exp})$ -Kurve in Relation gesetzt zu den entsprechenden Flächen ( $F(\text{stat4})$  bzw.  $F(\text{stat7})$ ) unter den  $M(\text{stat4})$ - bzw.  $M(\text{stat7})$ -Kurven der Abb. 2.

Der Wert von 0.97 für das System  $\text{Sb}(\text{OEt})_3/\text{SbCl}_3$  bedeutet für das 4-Teilchensystem, daß 97% der Dimerisierungsmöglichkeiten realisiert sind. Beim 7-Teilchensystem dagegen wären dies nur 56%.

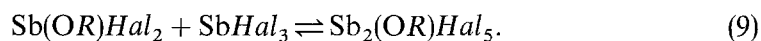
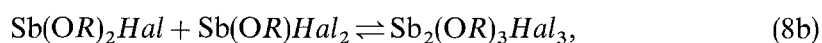
Dies erklärt sich daraus, daß die Gleichgewichte der Gln. (7) bis (9), an denen alle Monomere der Gl. (3) beteiligt sind, von Gl. (8b) vielleicht abgesehen, im wesentlichen auf der linken Seite liegen,





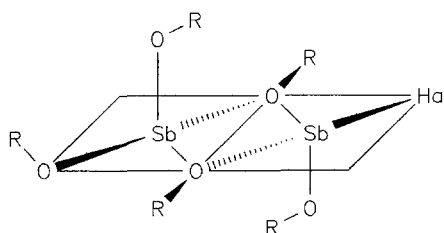
**Tabelle 3.** Assoziation in den Systemen  $\text{Sb}(\text{OR})_3/\text{SbHal}_3$ .  $F(\text{exp})$  = Fläche unter der experimentellen Kurve.  $F(\text{stat}x)$  = Fläche unter der Kurve für die statistische Molmasse

	$F(\text{exp})/F(\text{stat}4)$	$F(\text{exp})/F(\text{stat}7)$
$\text{Sb}(\text{OEt})_3/\text{SbCl}_3$	0.97	0.56
$\text{Sb}(\text{O}^n\text{Pr})_3/\text{SbCl}_3$	0.92	0.54
$\text{Sb}(\text{O}^i\text{Pr})_3/\text{SbCl}_3$	0.41	0.24
$\text{Sb}(\text{O}^n\text{Bu})_3/\text{SbCl}_3$	0.72	0.42
$\text{Sb}(\text{O}^i\text{Bu})_3/\text{SbCl}_3$	0.64	0.37
$\text{Sb}(\text{O}^{\text{neo}}\text{Pent})_3/\text{SbCl}_3$	0.18	0.11
$\text{Sb}(\text{OEt})_3/\text{SbBr}_3$	0.63	0.37
$\text{Sb}(\text{O}^n\text{Pr})_3/\text{SbBr}_3$	0.61	0.36
$\text{Sb}(\text{O}^i\text{Pr})_3/\text{SbBr}_3$	0.25	0.15
$\text{Sb}(\text{O}^n\text{Bu})_3/\text{SbBr}_3$	0.42	0.25
$\text{Sb}(\text{O}^i\text{Bu})_3/\text{SbBr}_3$	0.43	0.25
$\text{Sb}(\text{O}^{\text{neo}}\text{Pent})_3/\text{SbBr}_3$	0.13	0.07



Aus der Reihe der Trialkoxostibane ist das Trimethoxostiban bei Raumtemperatur ein Feststoff. Alle anderen sind flüssig und, wie schwingungsspektroskopische Untersuchungen nahelegen, nicht assoziiert [1–5]. Für die letzteren scheinen Schichtstrukturen wie bei  $\text{Sb}(\text{OMe})_3$  [9],  $\text{Sb}(\text{OEt})_2\text{Cl}$  [6] und  $\text{Sb}(\text{OEt})\text{Cl}_2$  [6] mit Antimon in der Koordinationszahl 6 wegen des größeren Raumspruches von  $R$  nicht möglich zu sein.

Für das dimere  $\text{Sb}_2(\text{OR})_5\text{Hal}$  gibt es Strukturmöglichkeiten mit  $\text{Sb}_2\text{O}_2$ - bzw.  $\text{SbOSbHal}$  Vierringen. Da Antimontrihalogenide in siedender Dichlormethanlösung monomer sind, wird angenommen, daß  $\text{Sb} \cdots \text{Hal}$ -Brückenbindungen höchstens unwesentlich zur Dimerenbildung beitragen. Unabhängig davon, ob in den Dimeren die axialen Bindungspartner der Antimonatome *cis* oder *trans* [17] angeordnet sind, werden die Reste  $R$  der axialen  $\text{OR}$ -Gruppen der Ausbildung eines  $\text{Sb}_2\text{O}_2$ -Vierringes entgegenstehen. Dies versteht sich auch aus der Tatsache, daß die



Alkoxobromostibane, mit nicht brückengebundenen Bromatomen, niedrigere Gesamtassoziationsgrade aufweisen als Alkoxochlorostibane.

Für  $\text{Sb}_2(\text{OR})\text{Hal}_5$ , bei dem nur ein  $\text{SbOSbHal}$ -Vierring möglich ist, liegt unter den gemachten Annahmen das Gleichgewicht (Gl. (9)) noch weiter auf der linken Seite. (Denkbar ist, daß auch ein offenes Dimer mit  $\text{SbOSb}$ -Brücke existent sein kann.)

$\text{Sb}_2(\text{OR})_3\text{Hal}_3$  kann in der Lösung nach den Gln. (8a) und (8b) beim Zusammenreffen verschiedener Monomere gebildet werden. Über einen nach Gl. (8a) entstehenden  $\text{SbOSbHal}$ -Vierring wird der spontane Ligandenaustausch eingeleitet. Bei Zusammenstoßen von  $\text{Sb}(\text{OR})_2\text{Hal}$  und  $\text{Sb}(\text{OR})\text{Hal}_2$  nach Gl. (8b) gibt es von neun Kombinationsmöglichkeiten zwei, bei denen  $\text{Sb}_2\text{O}_2$ -Vierringe resultieren und bei denen die dritte Alkoxogruppe equatorial angeordnet sein kann. Derartige Konfigurationsisomere werden, vom sterischen Aspekt betrachtet, stabil sein.

Die größte Anzahl von Dimerisierungsmöglichkeiten ist mit vier Kombinationsmöglichkeiten zu  $\text{Sb}_2\text{O}_2$ -Vierringen beim  $\text{Sb}_2(\text{OR})_4\text{Hal}_2$  gegeben, bei denen außerdem die axialen Positionen immer durch Halogenatome besetzt sind. Wenn davon ausgegangen wird, daß die Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion klein ist, dann dürfte  $\text{Sb}_2(\text{OR})_4\text{Hal}_2$  den größten Beitrag zur Gesamtassoziation leisten.

Für  $\text{Sb}_2(\text{OR})_2\text{Hal}_4$  gibt es von neun Kombinationsmöglichkeiten nur eine, die zum  $\text{Sb}_2\text{O}_2$ -Vierring führt. Da die axialen Positionen ausschließlich von Halogenatomen eingenommen werden, führt dies zu einer günstigen Voraussetzung für ein Dimer.

Für das Auftreten von Dimeren in den Systemen  $\text{Sb}(\text{OR})_3/\text{SbHal}_3$  scheinen neben den sterischen Gegebenheiten auch die Anzahl von Kombinationsmöglichkeiten, die zu  $\text{Sb}_2\text{O}_2$ -Ringern führen, von Bedeutung zu sein.

Die gemessenen Molekülmassen für alle anderen untersuchten Systeme können vom Korrespondenzautor angefordert werden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

## Literatur

- [1] Arbusov B. A., Somailova O. D. (1953) Dokl. Akad. Nauk SSSR **91**: 531; Arbusov B. A., Somailova O. D. (1954) Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.: 830
- [2] Arbusov B. A., Vinogradova V. S., Shagidullin R. R., Mareev Y. M., Shakirov I. K. (1976) Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.: 390
- [3] Arbusov B. A., Mareev Y. M., Vinogradova V. S. (1977) Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.: 901
- [4] Arbusov B. A., Mareev Y. M., Vinogradova V. S. (1979) Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.: 170
- [5] Arbusov B. A., Shagidullin R. R., Vinogradova V. S., Shakirov I. K., Mareev Y. M. (1980) Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.: 1788
- [6] Binder G. E., Schwarz W., Rozdzinski W., Schmidt A. (1980) Z. Anorg. Allg. Chem. **471**: 121
- [7] Ensinger U., Schmidt A. (1983) Z. Anorg. Allg. Chem. **502**: 233
- [8] Binder G. E., Ensinger U., Dorsch W., Schmidt A. (1983) Z. Anorg. Allg. Chem. **507**: 163
- [9] Ensinger U., Schwarz W., Schrutz B., Sommer K., Schmidt A. (1987) Z. Anorg. Allg. Chem. **544**: 181
- [10] Detampel B., Schmidt A. (1992) Z. Anorg. Allg. Chem. **609**: 35
- [11] Weingarten H., van Wazer J. R. (1966) J. Am. Chem. Soc. **88**: 2700

- [12] Menzies A. W. C. (1921) *J. Am. Chem. Soc.* **43**: 2314
- [13] Swietoslowski W., Romer W. (1925) *Roczniki Chem.* **5**: 96
- [14] Cottrell, F. G. (1919) *J. Am. Chem. Soc.* **41**: 721
- [15] de Oliveira W. A., de Azevedo F. G. (1980) *Chem., Biomed. and Environ. Instrumentation* **10**: 189
- [16] Carbonneau L. J., Downing D. C. (1956) *Can. J. Chem.* **34**: 184
- [17] Ensinger U., Schwarz W., Schmidt A. (1982) *Z. Naturforsch.* **37B**: 1584

*Eingegangen 5. Oktober 1992. Angenommen 8. November 1992*