

Untersuchungen in Arsenrichlorid III^{1, 2}.
Dissoziationskonstante einiger Elektrolyte in wasserfreiem
Arsenrichlorid.*

Von
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 3. März 1954.)

Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen hochverdünnter Lösungen in wasserfreiem Arsenrichlorid wird das Verhalten von Tetramethylammoniumjodid, Antimonpentachlorid und Pyridin charakterisiert. Das Solvosalz Tetramethylammoniumjodid verhält sich als starker, praktisch vollständig dissoziierter Elektrolyt, da die *Debye-Hückel-Onsager*-Beziehung erfüllt wird. Pyridin und Antimonpentachlorid sind mittelstarke Elektrolyte. Ihre Dissoziationskonstanten in Arsenrichlorid werden nach der Methode von *Fuoss* ermittelt. Sie betragen für die Solvosäure SbCl_5 $0,936 \cdot 10^{-3}$ und für die Solvobase Pyridin $4,99 \cdot 10^{-5}$ bei 18° . Schließlich wird das Verhalten des Pyridins in Arsenrichlorid gegenüber Solvosäuren gezeigt.

I. Allgemeines.

Obwohl dem Studium von Ionenreaktionen in protonenfreien, ionisierenden Lösungsmitteln in letzter Zeit zahlreiche Arbeiten gewidmet sind³, ist über das physikochemische Verhalten ihrer Elektrolytlösungen nur sehr wenig bekannt. Während in vielen prototropen Lösungsmitteln, namentlich solchen mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie z. B. Wasser⁴,

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ I.: V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **266**, 331 (1951).

² II.: V. Gutmann, Mh. Chem. **84**, 1191 (1953).

³ Siehe z. B. H. Spandau und V. Gutmann, Angew. Chem. **64**, 93 (1952).

⁴ L. Ebert, Hdb. Exp. Phys., Bd. XII, 1. Teil. 1932.

wasserfreie Ameisensäure⁵, flüssiger Cyanwasserstoff⁶ u. a. m., die Gültigkeit der *Debye-Hückel-Onsager*-Theorie der Ionenbeweglichkeit in praktisch vollständig dissoziierten Elektrolytlösungen an verschiedenen Elektrolyten nachgewiesen wurde, sind in protonenfreien Lösungsmitteln mit geringer

Tabelle 1. Eigendissoziation und Dielektrizitätskonstante chloridotroper Lösungsmittel.

Solvens	Produkte der Eigendissoziation	Dielektrizitätskonstante
JCl	J ⁺ , JCl ₂ ⁻	unbekannt
AsCl ₃	AsCl ₂ ⁺ , AsCl ₄ ⁻	12,8 (20°)
SbCl ₃	SbCl ₂ ⁺ , SbCl ₄ ⁻	33,2 (75°)
NOCl	NO ⁺ , Cl ⁻	19,7 (—10°)
SOCl ₂	SOCl ⁺ , Cl ⁻	9,05 (22°)
SO ₂ Cl ₂	SO ₂ Cl ⁺ , Cl ⁻	9,15 (20°)
COCl ₂	COCl ⁺ , Cl ⁻	4,73 (0°)
SeOCl ₂	SeOCl ⁺ , SeOCl ₃ ⁻	46,2 (20°)
POCl ₃	POCl ₂ ⁺ , Cl ⁻	13,9 (22°)

Dielektrizitätskonstante kaum entsprechende Untersuchungen ausgeführt worden.

Diejenigen Lösungsmittel, deren Eigendissoziation, die ja den Charakter der gelösten Elektrolyte als Solvosäuren, Solvobasen und Solvosalze bestimmt, auf einen Chloridionenübergang zurückführbar ist, können in der Gruppe der chloridotropen Lö-

sungsmittel zusammengefaßt werden⁷. Da diese, wie Tabelle 1 zeigt, meist eine geringe Dielektrizitätskonstante besitzen, ist eine Gültigkeit der *Onsager*-Formel nur bei sehr geringen Konzentrationen zu erwarten⁴, für Arsenrichlorid ($\epsilon = 12,8$) unterhalb $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

2. Experimentelles.

Arsenrichlorid. Die Reinigung des käuflichen Präparats der Fa. Riedel de Haën A. G., Seelze bei Hannover, erfolgte durch 2malige fraktionierte Destillation unter Ausschluß von Feuchtigkeit, wobei die zwischen 129,9 und 130,1° übergehende Fraktion aufgefangen wurde, deren Eigenleitfähigkeit bei 20° zwischen 5 und $8 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm schwankte. Um Spuren Wasser oder Chlorwasserstoff zu entfernen, wurde unter trockenem Stickstoff bei 12 Torr über blankem Natrium destilliert (Temp. maximal 45°), wobei ein Produkt mit $\kappa = 3$ bis $4 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm bei 20° übergang. Durch fraktionierte Kristallisation und abermalige Destillation unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden Produkte von $\kappa = 1,8$ bis $2,1 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm erhalten. Eine weitere Leitfähigkeitsabnahme war durch Wiederholung der geschilderten Methoden nicht zu erreichen. Da weder die Größe des Ionenproduktes von AsCl₃ noch Ionenbeweglichkeiten in diesem Solvens bekannt sind, war ein Vergleich mit einer errechenbaren Leitfähigkeitsgröße nicht möglich.

Pyridin wurde über Kaliumhydroxyd aufbewahrt und unmittelbar vor Herstellung der Lösung 2mal fraktioniert destilliert. *Antimonpentachlorid* wurde unmittelbar vor Herstellung der Lösung durch Kondensation im Vakuum der Ölpumpe gereinigt. Um die langsam erfolgende Umsetzung des

⁵ J. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 27 (1940).

⁶ J. Lange, J. Bergå und N. Konopik, Mh. Chem. 80, 708 (1949).

⁷ V. Gutmann und I. Lindqvist, Z. physik. Chem., im Druck.

Tetramethylammoniumjodids mit dem Solvens möglichst auszuschließen, wurden nur frisch zubereitete Lösungen der Messung unterworfen.

Herstellung der Verdünnungen. 180 mg Pyridin wurden in 19 g AsCl_3 gelöst (Lösung I); 283 mg Lösung I wurden mit 26,8 g AsCl_3 verdünnt (Lösung II) und schließlich 2 g Lösung II mit 27,2 g AsCl_3 verdünnt (Lösung III). Diese Lösung enthielt somit $1,82 \cdot 10^{-7}$ Mol Pyridin pro ccm Lösung. Mit Lösung II oder Lösung III wurden dann 26 g AsCl_3 im Leitgefäß aus einer Mikrobürette unter Ausschluß von Feuchtigkeit titriert. Eine Ablesung war auf 10^{-2} ccm einwandfrei möglich⁸. Durch Hinzufügen von 0,50 ccm hatte die entstehende Lösung z. B. eine Konzentration von $8,35 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter. Die übrigen Lösungen wurden analog hergestellt.

Meßanordnung. Zur Aufrechterhaltung der Temperaturkonstanz diente ein mit flüssigem Paraffin gefüllter Thermostat. Die Paraffinfüllung verhinderte die bei Wasser möglichen Nebenschlüsse kapazitiver oder induktiver Natur, wie sie durch seine hohe DEK bzw. durch die hohe Leitfähigkeit etwa verunreinigten Wassers bedingt sein können⁴. Während einer Meßreihe schwankte die Temperatur maximal um $0,05^\circ$. Obwohl für Präzisionsmessungen in Wasser bei Leitfähigkeiten unterhalb 10^{-4} eine Temperaturkonstanz von $5 \cdot 10^{-3}$ Grad erforderlich ist, genügt die erreichte Temperaturkonstanz bei den vorliegenden Messungen, da die Temperaturkoeffizienten von Elektrolytlösungen in AsCl_3 geringer sind als in Wasser⁹. Die Leitfähigkeitszelle ist an anderer Stelle beschrieben worden⁸. Sie war mit zylinderförmigen Platinelektroden ausgestattet, die mit einer dünnen Schicht Platinschwarz überzogen wurden. Eine allfällig absorbierende oder katalytische Wirkung des Platinschwarzes auf die untersuchten Lösungen ist nicht geprüft worden, kann aber möglicherweise dafür verantwortlich sein, daß im Konzentrationsgebiet von 10^{-6} Mol/Liter hier nicht geschilderte eigenartige Leitfähigkeitseffekte beobachtet wurden (Maxima und Minima). Die Reinigung des Leitgefäßes erfolgte stets mit rauchender Salpetersäure und durch anschließendes kräftiges Spülen mit Wasser und Alkohol. Schließlich wurde das Gefäß bei 100° im Vak. der Ölpumpe getrocknet, mit trockenem N_2 gefüllt und als Vorlage bei der letzten Destillation von AsCl_3 angeschlossen. Die Widerstandskapazität des Gefäßes sowie ihre Abhängigkeit vom Füllungsgrad wurde mit 0,01 n KCl-Lösung in Wasser bei 20° ermittelt. Die Meßbrücke bestand aus einem *Philips*-Philoskop, Type GM 4140, für dessen Überlassung Herrn Prof. *Novotny* bestens gedankt wird. Die Messungen erfolgten sowohl bei 50 Hz als auch bei 1000 Hz und zeigten in allen hier angeführten Fällen einwandfreie Übereinstimmung.

3. Auswertung der Ergebnisse.

Die Berechnung des *Onsager*-Koeffizienten a erfolgte durch Einsetzen der für AsCl_3 angegebenen $\text{DEK} = 12,8 (20^\circ)^{10}$ auch für eine Temperatur von 18° und einer Viskosität des Solvens bei 18° von $0,01246^{11}$. Zur Ermittlung des auf die Ionen des gelösten Elektrolyten zurückgehenden Anteiles am Stromtransport wurde die Solvenskorrektur angebracht,

⁸ *V. Gutmann*, Mh. Chem. **85**, 286 (1954).

⁹ *V. Gutmann*, unveröffentlicht.

¹⁰ *P. Walden*, Z. anorg. Chem. **25**, 214 (1900).

¹¹ *G. P. Lucinskij*, nach *Gmelin-Kraut*, Syst. Nr. 17, S. 373 (1952).

selbst da, wo eine solche nicht einwandfrei zulässig ist (Solvosäuren und Solvobasen). Bei Übereinstimmung des theoretischen mit dem experimentell bestimmten α -Koeffizienten wurde vollständige elektrolytische Dissoziation als erwiesen erachtet. War die Neigung der experimentellen

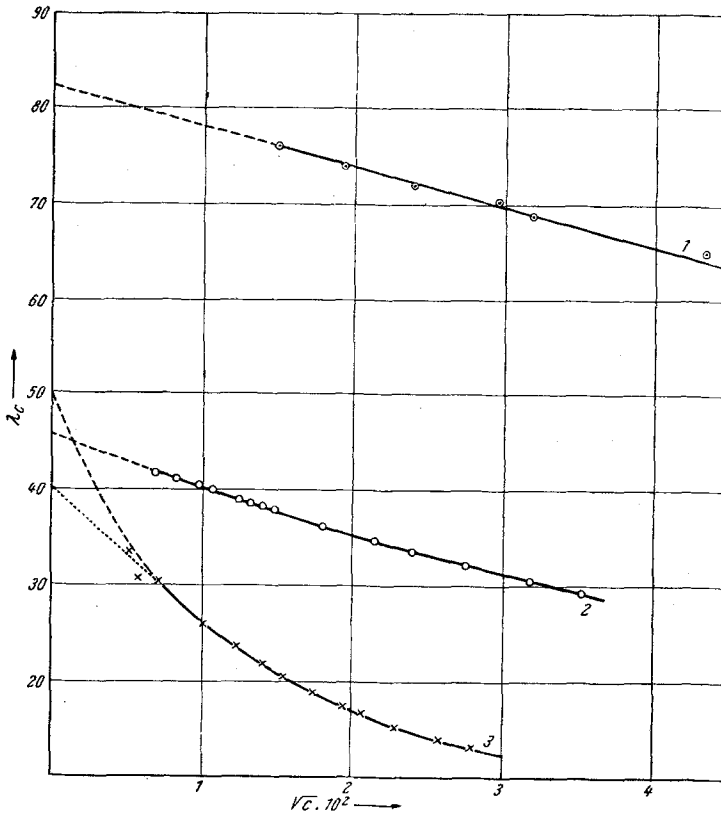


Abb. 1. Leitvermögen einiger Elektrolyte in Arsen trichlorid:

- 1: Tetramethylammoniumjodid;
- 2: Antimonpentachlorid;
- 3: Pyridin.

Geraden größer als die der theoretischen oder die Form einer Geraden nicht eindeutig gegeben, so wurde die Dissoziationskonstante des Elektrolyten aus den Leitfähigkeitsmessungen nach der Methode von Fuoss¹² berechnet, wobei die Gültigkeit der *Debye-Hückel-Onsager*-Theorie in den untersuchten Konzentrationsbereichen vorauszusetzen war. Nach näherungsweise Extrapolation auf unendliche Verdünnung (λ_0') wurden mit Hilfe der sog z -Funktion der Dissoziationsgrad γ' und nach der

¹² R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. 57, 488 (1935).

Tabelle 2. Leitvermögen von Tetramethylammoniumjodid in Arsentrichlorid bei 18°.

c (Mol/Liter)	κ (Ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	λ	\sqrt{c}	α
$2,14 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	76,16	$1,463 \cdot 10^{-2}$	4,868
$3,70 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	74,05	$1,924 \cdot 10^{-2}$	5,002
$5,65 \cdot 10^{-4}$	$4,08 \cdot 10^{-5}$	72,21	$2,377 \cdot 10^{-2}$	4,986
$8,71 \cdot 10^{-4}$	$5,15 \cdot 10^{-5}$	70,61	$2,951 \cdot 10^{-2}$	4,672
$1,01 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-5}$	68,32	$3,170 \cdot 10^{-2}$	5,224
$1,83 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	64,86	$4,278 \cdot 10^{-2}$	4,862

$\lambda_0 = 82,0$; Mittelwert $\alpha = 4,935$; berechnet: 4,832.

Tabelle 3. Dissoziationskonstante von Antimonpentachlorid in Arsentrichlorid bei 18° ($\lambda_0' = 46,0$).

c (Mol/Liter)	κ (Ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_c	γ'	f^2	$F(z)/\lambda_c$	$c \cdot \lambda_c \cdot f^2 / F(z)$	K_0
$5,50 \cdot 10^{-5}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$	42,18	0,9589	0,7667	0,02268	$1,859 \cdot 10^{-3}$	$0,9346 \cdot 10^{-3}$
$7,77 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$	41,18	0,9434	0,7311	0,02305	$2,645 \cdot 10^{-3}$	$0,8892 \cdot 10^{-3}$
$9,95 \cdot 10^{-5}$	$4,06 \cdot 10^{-6}$	40,18	0,9413	0,6950	0,02345	$2,948 \cdot 10^{-3}$	$0,8148 \cdot 10^{-3}$
$1,156 \cdot 10^{-4}$	$4,60 \cdot 10^{-6}$	39,79	0,9217	0,6855	0,02359	$3,359 \cdot 10^{-3}$	$0,8582 \cdot 10^{-3}$
$1,297 \cdot 10^{-4}$	$5,14 \cdot 10^{-6}$	39,63	0,9215	0,6704	0,02359	$3,686 \cdot 10^{-3}$	$0,9415 \cdot 10^{-3}$
$1,590 \cdot 10^{-4}$	$6,20 \cdot 10^{-6}$	38,99	0,9132	0,6435	0,02378	$4,298 \cdot 10^{-3}$	$0,9956 \cdot 10^{-3}$
$1,76 \cdot 10^{-4}$	$6,75 \cdot 10^{-6}$	38,35	0,9014	0,6308	0,02412	$4,603 \cdot 10^{-3}$	$0,9139 \cdot 10^{-3}$
$1,95 \cdot 10^{-4}$	$7,43 \cdot 10^{-6}$	38,10	0,8992	0,6160	0,02418	$4,969 \cdot 10^{-3}$	$0,9623 \cdot 10^{-3}$
$2,04 \cdot 10^{-4}$	$7,74 \cdot 10^{-6}$	37,94	0,8971	0,6096	0,02423	$5,132 \cdot 10^{-3}$	$0,9740 \cdot 10^{-3}$
$2,29 \cdot 10^{-4}$	$8,63 \cdot 10^{-6}$	37,69	0,8956	0,5922	0,02427	$5,588 \cdot 10^{-3}$	$1,0438 \cdot 10^{-3}$
$2,46 \cdot 10^{-4}$	$9,11 \cdot 10^{-6}$	37,03	0,8825	0,5833	0,02464	$5,825 \cdot 10^{-3}$	$0,9492 \cdot 10^{-3}$
$2,61 \cdot 10^{-4}$	$9,59 \cdot 10^{-6}$	36,74	0,8779	0,5722	0,02476	$6,030 \cdot 10^{-3}$	$0,9437 \cdot 10^{-3}$
$2,90 \cdot 10^{-4}$	$1,055 \cdot 10^{-5}$	36,38	0,8737	0,5586	0,02488	$6,511 \cdot 10^{-3}$	$0,9799 \cdot 10^{-3}$
$3,21 \cdot 10^{-4}$	$1,145 \cdot 10^{-5}$	35,67	0,8606	0,5444	0,02526	$6,918 \cdot 10^{-3}$	$0,9288 \cdot 10^{-3}$
$3,37 \cdot 10^{-4}$	$1,192 \cdot 10^{-5}$	35,37	0,8555	0,5373	0,02541	$7,125 \cdot 10^{-3}$	$0,9175 \cdot 10^{-3}$

$\lambda_0 = 46,0$; Mittelwert: $K_0 = 0,936 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 4. Dissoziationskonstante von Pyridin in Arsentrichlorid bei 18° ($\lambda_0' = 40$).

c	κ	λ_c	γ'	f^2	$F(z)/\lambda_c$	$c \cdot \lambda_c \cdot f^2 / F(z)$	K_0
$7,35 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	28,84	0,7567	0,7612	0,03304	$1,693 \cdot 10^{-3}$	$5,194 \cdot 10^{-5}$
$8,85 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$	27,12	0,7137	0,7478	0,03503	$1,889 \cdot 10^{-3}$	$5,028 \cdot 10^{-5}$
$1,11 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$	26,68	0,6791	0,7279	0,03681	$2,195 \cdot 10^{-3}$	$5,222 \cdot 10^{-5}$
$1,20 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-6}$	24,67	0,6531	0,7233	0,03828	$2,268 \cdot 10^{-3}$	$4,962 \cdot 10^{-5}$
$1,29 \cdot 10^{-4}$	$3,11 \cdot 10^{-6}$	24,11	0,6393	0,7173	0,03910	$2,366 \cdot 10^{-3}$	$4,956 \cdot 10^{-5}$
$1,375 \cdot 10^{-4}$	$3,26 \cdot 10^{-6}$	23,71	0,6297	0,7115	0,03970	$2,464 \cdot 10^{-3}$	$5,003 \cdot 10^{-5}$
$1,48 \cdot 10^{-4}$	$3,42 \cdot 10^{-6}$	23,11	0,6147	0,7054	0,04067	$2,567 \cdot 10^{-3}$	$4,968 \cdot 10^{-5}$
$1,57 \cdot 10^{-4}$	$3,56 \cdot 10^{-6}$	22,68	0,6040	0,7003	0,04139	$2,656 \cdot 10^{-3}$	$4,967 \cdot 10^{-5}$
$1,88 \cdot 10^{-4}$	$4,03 \cdot 10^{-6}$	21,44	0,5735	0,6839	0,04359	$2,950 \cdot 10^{-3}$	$5,001 \cdot 10^{-5}$
$2,19 \cdot 10^{-4}$	$4,40 \cdot 10^{-6}$	20,09	0,5393	0,6719	0,04636	$3,174 \cdot 10^{-3}$	$4,816 \cdot 10^{-5}$
$2,54 \cdot 10^{-4}$	$4,87 \cdot 10^{-6}$	19,17	0,5167	0,6576	0,04839	$3,452 \cdot 10^{-3}$	$4,864 \cdot 10^{-5}$

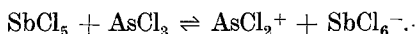
$\lambda_0 = 50,0$; Mittelwert: $K_0 = 4,99 \cdot 10^{-5}$.

Beziehung $-\log f^2 = 2\beta\sqrt{c\gamma'}$ die Aktivitätskoeffizienten des binären Elektrolyten in der Lösung errechnet. Durch Auftragen der Größen $F(z)/\lambda$ gegen $c \cdot \lambda \cdot f^2/F(z)$ wurde eine Gerade erhalten, deren Schnittpunkt mit der Ordinate den Reziprokwert von λ_0 ergab. Schließlich erhielt man die Dissoziationskonstante aus der Steigung dieser Geraden, die gleich $1/K_0 \cdot \lambda_0^2$ ist.

4. Diskussion.

Die Annäherung des theoretisch berechneten *Onsager*-Koeffizienten an $a = 4,832$ an den experimentell ermittelten Wert $a = 4,935$ für Tetramethylammoniumjodid zeigt, daß die *Debye-Hückel-Onsager*-Theorie der elektrostatischen Wechselwirkung vollkommen dissoziierter Elektrolyte auf diese Lösungen bis zu Konzentrationen von 10^{-3} Mol/Liter anwendbar ist.

Antimonpentachlorid stellt in Arsenrichlorid einen ein-ein-wertigen Elektrolyten dar, der solvosäure Funktionen ausübt¹:



Eine vollkommene elektrolytische Dissoziation findet dabei nicht statt, wie der Vergleich der berechneten und gefundenen *Onsager*-Koeffizienten zeigt. Immerhin ist aber Antimonpentachlorid eine mittelstarke Solvosäure in Arsenrichlorid, da seine Dissoziationskonstante zu $K_0 = 0,936 \cdot 10^{-3}$ bei 18° ermittelt wurde. Antimonpentachlorid ist also in Arsenrichlorid eine stärkere Solvosäure als die Flußsäure in Wasser.

Die Dissoziationskonstante des *Pyridins* in Arsenrichlorid ist um mehr als eine Größenordnung geringer als die des Antimonpentachlorids. Während letzteres als Solvosäure fungiert, ist das Verhalten des Pyridins noch nicht beschrieben worden. Pyridin bildet nach *Shirey*¹³ beim Übergießen mit Arsenrichlorid die Verbindung $\text{AsCl}_3 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Die von *Walden*¹⁴ vermutete Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{AsCl}_3$ wird durch Zugabe von Arsenrichlorid zu einer Lösung von Pyridin in Petroläther¹⁵ oder Chlorbenzol¹⁶ erhalten. Auch in der Dampfphase vereinigen sich Pyridin und Arsenrichlorid unter Bildung dichter weißer Nebel, die als Gemisch der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{AsCl}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2 \text{AsCl}_3$ beschrieben worden sind¹⁷.

Entfernt man aus der Lösung von Pyridin in Arsenrichlorid das Solvens im Vakuum, so bleibt ein weißer Rückstand zurück, dessen

¹³ W. B. Shirey, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1720 (1930).

¹⁴ P. Walden, Z. physik. Chem. **43**, 445 (1903).

¹⁵ O. Dajert und Z. A. Melinski, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 788 (1926).

¹⁶ S. Gibson, J. B. A. Johnson und D. C. Vining, J. Chem. Soc. London **1930**, 1710.

¹⁷ E. Montignie, Bull. soc. chim. France (2) **5**, 1365 (1935).

Zusammensetzung zwischen $C_5H_5N \cdot 1,6 AsCl_3$ und $C_5H_5N \cdot 1,8 AsCl_3$ schwankt. Beim Erwärmen über 50° erfolgt weitere Abgabe von Arsen-trichlorid, bis die Zusammensetzung $C_5H_5N \cdot AsCl_3$ erreicht wird. Die

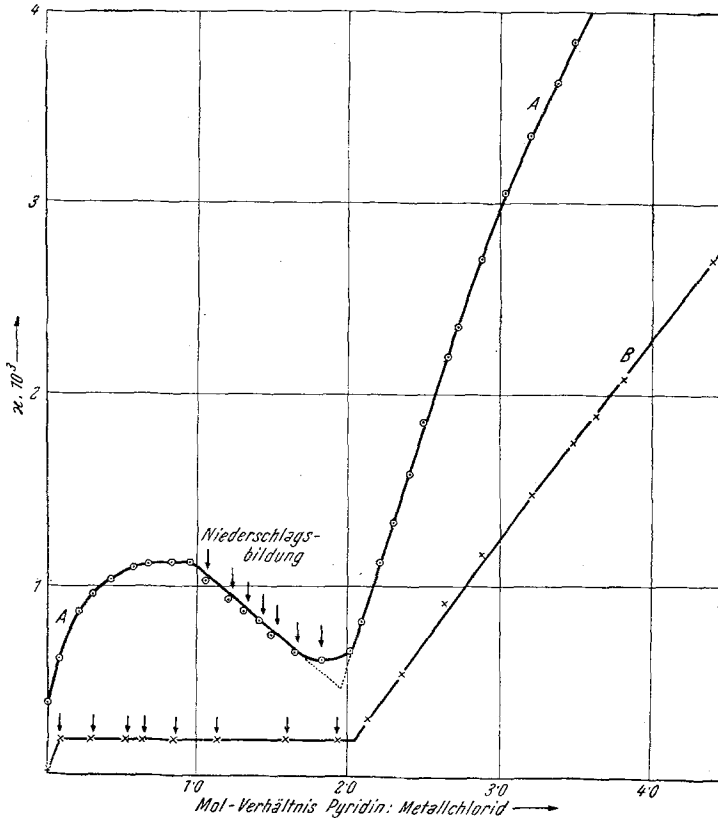
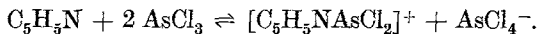
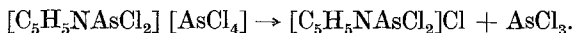


Abb. 2. Leitfähigkeitstitrations in Arsentrichlorid bei 18° :
 Kurve A: Vorgelegt 1,62 g VCl_4 in 32 g $AsCl_3$.
 Titriert mit Pyridin.
 Kurve B: Vorgelegt 0,849 g $SnCl_4$ in 32 g $AsCl_3$.
 Titriert mit Pyridin.

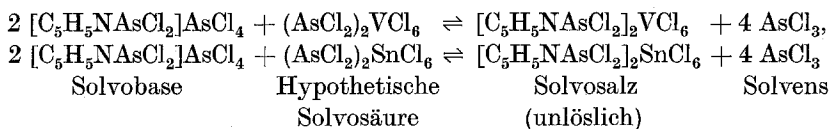
elektrolytische Dissoziation des Pyridins dürfte daher in Arsentrichlorid folgendermaßen vor sich gehen:



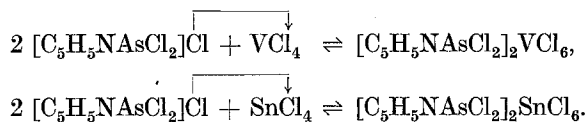
Wie Tetraalkylammoniumtetrachloroarsenit ist auch diese Verbindung thermisch wenig beständig und geht unter Abgabe von Arsen-trichlorid in das entsprechende Chlorid über:



Demnach verhält sich Pyridin in Arsentrichlorid als Solvobase, und zwar als eine etwa 3mal stärkere als Ammoniak in Wasser, da dessen Dissoziationskonstante $1,79 \cdot 10^{-5}$ bei 25° beträgt. Sowohl die solvobasische Funktion des Pyridins als auch die Existenz des Pyridin-dichloroarsenium-Ions ergeben sich aus dem Reaktionsvermögen der Pyridinlösungen mit Solvosäuren des Solvosystems Arsentrichlorid, z. B. mit Zinn-IV-chlorid oder Vanadin-IV-chlorid (Abb. 2). In beiden Fällen entstehen unlösliche Reaktionsprodukte der Zusammensetzungen Pyridin : Arsentrichlorid : Metallchlorid = 2 : 2 : 1. Je Mol Pyridin bleibt also 1 Mol Arsentrichlorid im Reaktionsprodukt enthalten, so daß die Umsetzungen folgendermaßen formulierbar sind:



oder in Termen der Chloridotropie:



Herrn Prof. *A. Klemenc* danke ich für die Förderung der Untersuchung und Herrn Prof. *L. Ebert* für die Diskussion der Ergebnisse.