

β -Naphtochinon-Chlorphenylhydrazon, $O : C_{10}H_6 : N.NH.C_6H_4Cl$, aus *p*-Chlordiazoniumchlorid, vom Schmp. 163° und β -Naphtochinon-*p*-Nitrophenylhydrazon, $O : C_{10}H_6 : N.NH.C_6H_4.NO_2$, vom Schmp. 216° , sind zwar auch noch in verdünnten Laugen unlöslich, werden aber durch concentrirtes Kali in dunkelfarbige Salze verwandelt, die freilich auch durch Wasser zersetzt werden.

462. R. C. Farmer und A. Hantzsch: α -Oximidoketone und Chinonoxime als Pseudosäuren.

(Eingeg. am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Unter den verschiedenen Gruppen der Pseudosäuren nehmen diejenigen eine besondere Stellung ein, die im festen und undissociirten Zustande farblos sind, aber constitutiv, verschiedene, farbige, feste Alkalisalze und Ionen bilden. Es sind Oxime mit Nachbarstellung negativer Gruppen, nämlich die Nitrolsäuren¹⁾ mit der Gruppe $C(:N.OH).NO_2$ und die Violursäure²⁾, sowie andere ringförmige α -Oximidoketone mit der Gruppe $C(:N.OH).CO$, die trotz ihrer Farblosigkeit im festen und undissociirten Zustande intensiv rothe oder violette Ionen und Alkalisalze erzeugen, welche, wie nachgewiesen wurde, einem anderen Structurtypus angehören. Zu diesen Gruppen von Pseudosäuren gehören aber auch, wie hier gezeigt werden wird, die offenen, einfachsten α -Oximidoketone, wie das Isonitrosoaceton, $CH_3.CO.CH:N.OH$, und die Chinonoxime.

Am durchsichtigsten liegen die Verhältnisse beim Isonitrosoaceton; sie entsprechen völlig denen der Nitrolsäuren. Das Isonitrosoaceton ist wie die Aethylnitrolsäure von minimalem Leitvermögen; es röthet nicht einmal Lakmus, ist also auch in wässriger Lösung ausschliesslich als echtes, kaum dissociirtes Oxim vorhanden. Die Ionisation und damit die Atomverschiebung erfolgt erst unter dem Einflusse des Alkalis. Das Natriumsalz aus Isonitrosoaceton ist nur sehr wenig hydrolysirt. Trotzdem also das Isonitrosoaceton nicht den Namen einer Säure verdient, liefert es doch Alkalisalze, die nicht von einer äusserst schwachen Säure abgeleitet werden können; das Natriumsalz kann nicht³⁾ das constitutiv unveränderte, echte Oximsalz, $CH_3.CO.CH:NONa$, sein. Auch unterscheidet es sich durch seine gelbe Farbe ebenso von der farblosen (scheinbaren) Muttersubstanz, wie die rothen Nitrolate und die violetten Violurate von den zugehörigen farblosen Wasserstoffverbindungen, den Nitrolsäuren und der (Pseudo-)Violur-

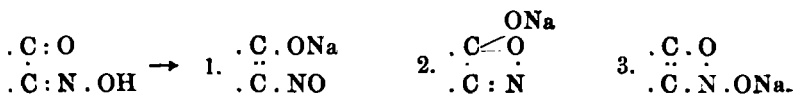
¹⁾ Hantzsch und Graul, diese Berichte 30, 2854.

²⁾ Guinchard, diese Berichte 32, 1723.

säure. Auch offene α -Oximidoketone müssen sich also bei der Salz-
bildung als Pseudosäuren intramolekular verändern.

Etwas complicirter liegen die Verhältnisse bei den Chinonoximen,
und zwar sowohl bei denen der Parareihe, als auch bei denen der
Orthoreihe; sie entsprechen beide als Pseudosäuren der Violursäure:
die festen, undissociirten Verbindungen werden in allen Fällen echte
Oxime sein; da sie aber schon in wässriger Lösung (im Gegensatz
zum Isonitrosoaceton und der Aethylnitrolsäure) woblausgesprochene
Säuren darstellen — die Lösung aus Chinonoxim ist etwa so stark
wie die der Nitrophenole — und da ihre Salze garnicht mehr merk-
lich hydrolysirt sind, so können die Salze und Ionen aus Chinon-
oximen nicht echte Salze und Ionen des Chinonoxims darstellen. Denn
alle echten Oxime sind, so lange sie constitutiv unverändert sind,
selbst bei Nachbarschaft stark negativer Gruppen äusserst schwache
Säuren; so steht die Aethylnitrolsäure, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2):\text{N.OH}$, an Stärke noch
weit hinter dem Phenol. So ist auch das dem Chinonmonoxim, $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N.OH}$, nächststehende Chinondioxim, $\text{HO.N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N.OH}$, wie übrigens
auch das Chinon selbst, ein äusserst schlechter Elektrolyt, dessen
Salze vom unzweifelhaften Oximtypus deshalb auch äusserst stark
hydrolysirt sind. Die Salze und Ionen aus Chinonmonoxim leiten
sich also von einer constitutiv veränderten und dadurch stärker ge-
wordenen Säure ab. Genau wie bei der Violursäure herrscht also
auch bei den Chinonoximen Ionisationsisomerie, die sich durch Bildung
farbiger Ionen und Salze aus farblosen Wasserstoffverbindungen durch
das Auge in beiden Fällen verfolgen lässt. Die freien, undissociirten,
farblosen, echten Oxime werden durch Alkalien total, aber (im Gegen-
satz zum Isonitrosoaceton) auch schon durch Wasser partiell, d. i. ent-
sprechend dem jeweiligen Dissociationsgrade isomerisirt, sodass in
wässriger Lösung der dissociirte (farbige) Antheil und der undisso-
ciirte (farblose) Antheil constitutiv verschieden sind. Ja, da Chinon-
monoxim schon in organischen Lösungsmitteln grünliche Flüssig-
keiten erzeugt, dürfte schon in diesem Zustand eine minimale Um-
wandlung eingetreten sein.

Für die Structur dieser Salze aus Verbindungen von der Form
 $\text{CO}:\text{C}:\text{N.OH}$ kommen drei Formeln in Betracht; am einfachsten er-
scheint ihre Auffassung als Salze von Nitrosophenolen bzw. von
Nitrosoalkoholen (1); doch sind auch die Formeln (2) und (3) möglich.



Ja, es spricht gegen die Nitrosoformel (1) nicht nur der vermuth-
lich besonders gespannte Zustand, in welchem alsdann in der Fettreihe
z. B. das Salz aus Isonitrosoaceton als $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa}):\text{CH.NO}$

existiren würde, sondern noch mehr der Umstand, dass alsdann wohl auch die Salze aus Nitrophenolen wirkliche Nitrophenolsalze, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{ONa}$, sein sollten, was trotz dieser bisher üblichen Auffassung wenig wahrscheinlich ist. Formel (2) wurde früher den Violuraten zu Grunde gelegt¹⁾; doch ist uns inzwischen die Formel (3) deshalb wahrscheinlicher geworden, weil in ihr das Alkalimetall an der negativsten Stelle, die überhaupt construirbar ist, fixirt ist; es erscheint nicht nur, wie auch in Formel (2), an einem Hydroxyl eines aus lauter negativen Elementen zusammengesetzten, sauerstofffreien Ringes gebunden, sondern befände sich ausserdem in nächster Nähe des Stickstoffs, also an der negativsten Stelle des ganzen Complexes.

Bemerkenswerth ist auch die Thatsache, dass die Kalium- und Natrium-Salze aus manchen Chinonoximen je nach ihrem Wassergehalte verschiedenfarbig (roth oder grün) sind; ferner, dass ihre wässrigen Lösungen in concentrirtem Zustande tief roth, in verdünntem aber gelbgrün sind, und alsdann genau dieselbe Farbe und dieselben Absorptionsspectren besitzen, wie die Lösung der partiell ionisirten Wasserstoffverbindung von gleicher Ionenconcentration. Vielleicht sind auch diese Verschiedenheiten der Färbungen durch eine Verschiedenheit bezw. Aenderung der Constitution bedingt; doch wären Speculationen hierüber verfrüht. So ist die Structur aller dieser farbigen (gelben, rothen, violetten Salze) aus α -Ketoximen und Chinonoximen, wie auch aus Violursäure, noch unsicher, und es sollen nur der Einfachheit halber, mit Rücksicht auf die wohl allgemein angenommene Tautomerie zwischen Chinonoximen und Nitrosophenolen, die aus den Oximen gebildeten Salze bis auf Weiteres als Nitrosophenol- (bezw. Nitrosoalkohol)-Salze bezeichnet werden. Sicher ist jedoch die wesentlichste Thatsache, dass alle diese Salze nicht normale Oximsalze sind, sondern dass sich die Gruppen $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ und $\text{NO}_2 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ bei der Ionen- und Salz-Bildung intramolekular verändern.

Experimentelles.

Isonitrosoaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$, vom Schmp. 65° löst sich in Wasser zu einer gegen Lakmus völlig neutralen Flüssigkeit. Es ist, wie auch andere Oxime, nur minimal dissociirt.

Leitfähigkeit bei 25° .

ν	32	64	128	256	512
μ	0.20	—	0.47	—	0.61.

Aus diesen sehr kleinen Werthen liesse sich zwar eine Dissociationsconstante von etwa 0.000001 berechnen, doch ist angesichts der Neutralität gegen Lakmus wahrscheinlicher, dass die sehr geringe

¹⁾ Diese Berichte 32, 1732.

Leitfähigkeit hier, wie bei anderen Oximen, nicht von einer Disso- ciation als Säure, sondern eher von einer Dissociation als Salz her- rührt (vergl. die vorangehende Arbeit von Hantzsch über sehr schwache Säuren).

Das Natriumsalz aus Isonitrosoaceton, das auch in wäs- siger Lösung stark gelb ist, zeigt aber sicher nicht die Eigenschaften eines Oximsalzes. Es ist nämlich, wie auf zweierlei Weise gefunden wurde, trotz seiner alkalischen Reaction auf Lakmus nur wenig hydrolysirbar. Erstens ergab sich durch Bestimmung der Leitfähigkeit, dass die Leitfähigkeitszunahme $\mu_{1024} - \mu_{32}$ den normalen Werth (10—12) nur wenig übertrifft, dass das Salz also einer wohl ausgesprochenen Säure zugehören muss.

Leitfähigkeit von $\text{CH}_3(\text{CO} \cdot \text{CHNO}) \text{Na}$ bei 25° .

ν	32	64	128	256	512	1024	Λ
μ	68.8	73.4	74.2	76.6	80.3	81.2	12.4.

Zweitens wurde die Hydrolyse durch die Verseifungsgeschwin- digkeit von Methylacetat bei drei verschiedenen Verdünnungen quan- titativ bestimmt.

Natriumsalz aus Isonitrosoaceton + Methylacetat bei 25° .

$\nu = 16.$

Zeit (Minuten)	0	1100	1100	1380	2465
$\text{C}_2 - x$	6250	3098	3085	2868	2190
$\text{C} - x$	26216	23064	23051	22834	22156
Constante	—	405	410	393	378

Constante im Mittel = 396.

$K = 4.47 \times 10^{-8}$; $\Lambda = 5.27 \times 10^{-4}$.

Grad der Hydrolyse = 0.84 pCt.

$\nu = 32.$

Zeit (Minuten)	0	720	840	960	1920	2100
$\text{C}_2 - x$	3125	1803	1737	1622	1236	1194
$\text{C} - x$	13108	11786	11720	11605	11219	11177
Constante	—	196	191	205	194	190

Constante im Mittel = 197.

$K = 4.45 \times 10^{-8}$; $\Lambda = 3.71 \times 10^{-4}$.

Grad der Hydrolyse = 1.19 pCt.

$\nu = 64.$

Zeit (Minuten)	0	1135	1135	1420	1420	3260
$\text{C}_2 - x$	1563	557	576	501	523	257
$\text{C} - x$	10486	9480	9499	9424	9446	9180
Constante	—	212	203	201	195	190

Constante im Mittel = 200.

$K = 506 \times 10^{-8}$; $\Lambda = 2.79 \times 10^{-4}$.

Grad der Hydrolyse = 1.78 pCt.

Die Hydrolyse folgt der Gleichung: $\frac{x^2}{v(1-x)} = K$; denn es ergibt sich nach dieser Gleichung:

	bei	$v = 16$	$v = 32$	$v = 64$
Procente der Hydrolyse	Ber.	0.86	1.21	1.71.
•	»	Gef.	0.84	1.19
			1.78.	

Man sieht ferner, dass die Werthe für ein Oximsalz viel zu klein sind, denn alle echten Oximsalze sind äusserst stark hydrolysiert. Das Salz ist aber weit weniger hydrolysiert, als Phenolnatrium und sogar Chlorphenolnatrium; die dem Salz zu Grunde liegende Säure ist also von der Ordnung der stärkeren Phenole, kann also mit dem neutralen Oxim nicht identisch sein. Eine solche Säure müsste auch direct mit trockenem Ammoniak ein Ammoniumsalz bilden; doch war dies, übereinstimmend mit der Natur des reellen Isonitrosoacetons, nicht möglich.

Chinonmonoxim \rightleftharpoons Nitrosophenol (?)

Chinonmonoxim erzeugt in wässriger Lösung, wie schon Trübsbach¹⁾ fand, eine ausgesprochene Säure, doch ergaben seine Leitfähigkeitsbestimmungen eine mit der Verdünnung abnehmende Constante, die zudem fast noch einmal so gross war, als die von uns gefundene. Wahrscheinlich lag ihm ein unreineres Präparat vor. Wir reinigten dasselbe durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Thierkohle, Ausfällen mit Säure und Umkrystallisiren aus heissem Toluol durch rasches Abkühlen; endlich durch nochmaliges Umlösen dieser Krystalle aus Aether unter Zusatz von Thierkohle. Die so erhaltenen gelblich-weissen Krystalle liessen sich fast beliebig lange unverändert aufbewahren.

Leitfähigkeit bei 25°.

v	128	256	512	1024
„	2.1	3.3	4.8	6.4
K	0.000028	0.000034	0.000036	0.000032.

Die Constante (K im Mittel = 0.000033) übertrifft die der Nitrophenole, wird also den Ionen eines Nitrosophenols oder einer ähnlich constituirten Säure zukommen. Da die grünliche Färbung der Lösung dem dissociirten Antheil und nicht der gesammten gelösten Substanz proportional ist, so wird die wässrige Lösung gleich der der Violursäure aus einem Gleichgewichte von undissociirtem, farblosem, echtem Chinonmonoxim und den Ionen der constitutiv verschiedenen, stärkeren Säure (des Nitrosophenols?) bestehen.

Nitrosophenol(?)-Natrium wird am besten frei von Natron durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether zuerst als gelbbraunes Alkoholat gefüllt, das seinen Alkohol an feuchter Luft gegen

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 26, 727.

2½ Mol. Wasser austauscht. Bei 100° wird es wasserfrei und dunkelbraun; an der Luft regeneriert es rasch das heller gefärbte, wasserhaltige Salz.

Ber. für 2½ Mol. H₂O 31.5 pCt. Gef. 31.0 pCt.

Die Lösung dieses Salzes ist völlig neutral, sein Zuwachs der Leitfähigkeit mit der Verdünnung ganz normal.

Leitfähigkeit von C₆H₄NO₂Na bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	∞
μ ₁	67.2	69.7	71.2	73.9	76.2	77.1	9.9
μ ₂	67.3	—	—	—	—	77.6	10.3.

Die völlige Abwesenheit der Hydrolyse durch Verseifungsversuche kann deshalb nicht quantitativ nachgewiesen werden, weil sich das Salz in wässriger Lösung langsam zersetzt.

Nitrosophenol-(?) - Kalium, von ter Meer¹⁾ als grüne Fällung erwähnt, wird auch aus alkoholischer Lösung von derselben Farbe als ein Alkoholat erhalten, das sich an der Luft in das grüne Hydrat mit 1 Mol. Krystallwasser verwandelt und bei 100° unter Entwässerung die braune Farbe des wasserfreien Natriumsalzes annimmt, um an der Luft unter Wasseranziehung wieder grün zu werden.

C₆H₄O₂NK + H₂O. Ber. H₂O 11.18, K 21.79.
Gef. » 11.10, 11.26, » 21.63.

Im Exsiccator blieb das grüne Salz fast unverändert; der Wassergehalt betrug nach 20 Stunden noch 10.9 pCt.

Die Lösung des grünen Kaliumsalses ist gleich der des rothen Natriumsalzes im concentrirten Zustand rothbraun; beide werden beim Verdünnen grünlicher und zeigen von etwa V₃₀₀ an die rein grün-gelbe Farbe und dasselbe Absorptionsspectrum wie die Lösungen der Muttersubstanz. In den völlig dissociirten Lösungen sind also gleichartige Ionen enthalten, in den concentrirteren Lösungen der Alkalisalze bestehen aber wahrscheinlich noch Ionen oder Complexe anderer Art, die dem Zustande des festen Natriumsalzes näher verwandt sind.

Als chemischer Hinweis darauf, dass das Chinonoxim nicht direct Salze bildet, kann sein Verhalten gegen Ammoniakgas dienen, durch das es in benzolischer Lösung garnicht, in ätherischer Lösung nur sehr langsam als Ammoniumsalz gefällt wird, dessen blättrig grüne Krystalle denen des Kaliumsalses gleichen, aber viel unbeständiger sind.

Die Isomerisation des Chinonmonoxims bei der Lösung und Salzbildung geht auch daraus indirect hervor, dass sich Chinondioxim hierbei ganz anders, nämlich als echtes Oxim verhält, das sich nicht umzulagern vermag.

¹⁾ Diese Berichte 8, 623.

Chinondioxim wurde zur Leitfähigkeitsbestimmung durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt; dann wurde der sehr schwer lösliche Rückstand wiederholt mit Wasser in Platingefässen ausgekocht, auf 25° abgekühlt und filtrirt. Diese so erhaltenen Serien von Lösungen wurden durch Einblasen von reiner Luft von Kohlensäure befreit, dann auf ihre Leitfähigkeit untersucht und erst dann der Gehalt durch Zusatz einiger Tropfen Natron und colorimetrischen Vergleich mit einer Lösung des Natriumsalzes von bekannter Concentration geschätzt. So wurden bei v_{800} und 25° für drei auf einander folgende Auskochen gefunden:

$$\mu \quad 1) 0.49 \quad 2) 0.22 \quad 3) 0.27$$

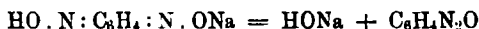
Diese Leitfähigkeit, im Mittel $\mu_{80} = 0.25$, ist verschwindend klein, entsprechend der eines echten Oxims. Die sehr geringe Stärke desselben zeigt sich ferner in der starken Hydrolyse seines Natriumsalzes.

Chinondioximnatrium wurde in Lösung durch Schütteln des Dioxims in der berechneten Menge Natron bis zur völligen Auflösung der festen Substanz erhalten. Die sehr stark alkalisch reagirende, gelbliche Flüssigkeit ergab einen sehr grossen Leitfähigkeitszuwachs, entsprechend sehr grosser Hydrolyse.

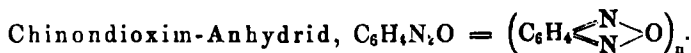
Leitfähigkeit von $\text{HO.N:C}_6\text{H}_4\text{:N.ONa}$ bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	μ
μ	64.5	68.1	72.1	76.3	78.7	82.1	17.6.

Die Lösungen zersetzen sich beim Stehen in eigenthümlicher Weise unter Abscheidung eines rothen Niederschlags und unter Zunahme der Leitfähigkeit, die z. B. bei v_{64} von 68.1 nach 24 Stunden auf 72.3 gewachsen war. Dieser Zuwachs rührt von Bildung freien Alkalis her, denn die neue Substanz entsteht nach der Gleichung:



und kann daher bezeichnet werden als



Chinondioximanhydrid bildet eine hellrothe, amorphe, in allen Lösungsmitteln so gut wie unlösliche und gegen alle Reagentien sehr beständige Substanz, deren Molekulargewicht somit auch nicht bestimmt werden konnte. Bis zu 300° bleibt es unverändert, bei höherer Temperatur verpufft es heftig.

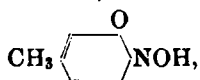
$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 60.00, H 3.33, N 23.33.

Gef. » 59.93, » 3.86, » 23.56.

Da Chinonmonoxim formell zwischen Chinon und Chinondioxim steht, wurde auch durch Leitfähigkeit frisch bereiteter Chinonlösungen constatirt, dass Chinon kein Elektrolyt ist; es ergab sich bei $v = 32$ $\mu = 0.05, 0.03, 0.03$. Die beim Stehen braun werdende Lösung bildet

jedoch Säuren von erheblicher Stärke; denn nach 2 Stunden wurde schon gefunden: $\mu = 6.2$.

Als Repräsentant eines Chinonmonoxims der Orthoreihe wurde das Orthotoluchinonmonoxim,



untersucht; es verhielt sich völlig wie das gewöhnliche Parachinonmonoxim.

Die nach Berton¹⁾ dargestellte Substanz krystallisirte, in der beim Chinonmonoxim beschriebenen Weise gereinigt, aus Aether in fast farblosen, aus Wasser in schwach grünlich-gelben Nadeln, die sich jedoch, wenn völlig rein, nicht nach der bisherigen Angabe zwischen 145–150°, sondern erst zwischen 155–158° zersetzen. Die grüngelbe, wässrige, deutlich saure Lösung ergab:

Leitfähigkeit bei 25°.

ν	128	256	512	1024
μ	2.5	3.2	4.5	6.6
K	0.000039	0.000033	0.000032	0.000034
K im Mittel = 0.000035.				

Das »o-Nitrosokresol« ist also etwa so stark, wie p-Nitrosophenol. Auch die Salze beider Reihen sind sehr ähnlich; doch ist in der Orthoreihe nicht nur das Kaliumsalz grün, sondern auch das Natriumsalz wird im ersten Augenblick grün gefärbt, verwandelt sich aber bald in das dem Nitrosophenolnatrium ähnliche rothe Salz. Alle Alkalisalze sind in concentrirter Lösung roth, in verdünnter grüngelb; sie reagiren neutral und sind nicht merklich hydrolysirt.

Leitfähigkeit von Nitrosokresolnatrium bei 25°.

ν	32	64	128	256	512	1024	λ
μ	65.9	68.5	70.6	72.3	74.9	76.6	10.7.

Sogen. Nitrosoorcin.

Dieser schon von Henrich²⁾ untersuchte Körper lässt sich bekanntlich in zwei Modificationen erhalten. Durch sehr vorsichtiges Ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure haben wir die labile Modification in sehr reinem Zustand erhalten können. Sie bildet prachtvoll rothe, prismatische Krystalle und wandelt sich in diesem Zustande nicht langsam gegen 110°, sondern scharf und ganz unabhängig von der Art des Erhitzens bei 128° in die gelbe Modification um. Die schon von Henrich festgestellte Identität der wässrigen Lösungen und des chemischen Verhaltens beider Modificationen wurde in allen Punkten bestätigt. Als starke Säure zersetzt es sogar

¹⁾ Gazz. chim. 12, 103.

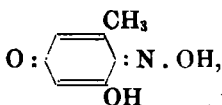
²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 24, 187.

Acetate und lässt sich mit Lakmus titriren. Bei der Leitfähigkeit wurden höhere Werthe als von Henrich gefunden,

v	128	256	512	1024
μ	76.3	102.6	134.7	170.4
K	0.047	0.041	0.046	0.044

während Henrich eine Constante von nur 0.032 fand.

Dieser sehr stark saure Charakter des sogen. Nitrosoorcinis ist auffallend; denn es ist kaum wahrscheinlich, dass diese Substanz wenn sie sich von den Nitrosophenolen nur durch den Mehrgehalt eines Hydroxyls unterscheidet, mehr als 1000-mal stärker wäre als diese. Ob angesichts der Thatsache, dass Verbindungen vom Typus der Oxychinone (z. B. die Anilsäuren) starke Säuren sind, das sogen. Nitrosoorcin umgekehrt, wie die vorher untersuchten Körper, sich als Oxychinonoxim,



ionisirt, bleibe dahingestellt.

463. A. Hantzsch und M. Kalb: Ueber Pseudoammoniumbasen.

(Eingeg. am 6. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Unter Pseudobasen sollen Isomere echter Basen verstanden werden, welche sich von letzteren durch Abwesenheit der eigentlichen Basenreactionen, namentlich also durch elektrische Indifferenz unterscheiden, und die sich somit zu echten Basen und ihren Salzen ähnlich verhalten, wie die sogen. Pseudosäuren zu echten Säuren und ihren Salzen. Beide, Pseudobasen und Pseudosäuren, bilden also nicht direct, sondern nur indirect, d. i. unter Atomverschiebung, Salze von verschiedener Constitution. Pseudoammoniumbasen im Speciellen sind natürlich Isomere echter Ammoniumbasen.

Die Ammoniumhydrate lassen sich nach dem Grade ihrer Beständigkeit und nach der Art ihres Zerfalls in drei Klassen theilen.

1. Stabile Ammoniumhydrate, auch im undissociirten, festen Zustand beständig, also nicht freiwillig zerfallend; in Lösung völlige Analoga des Kaliumhydrats: Tetralkylammoniumhydrate.

2. Labile Ammoniumhydrate mit Tendenz zum Uebergang in Anhydride vom Ammoniaktypus. Ammoniumhydrate