

Über die Natur der chemischen Verwandtschaft.

Von

W. Ostwald.

Aus der Thatsache, dass die *p*-Oxybenzoesäure schwächer ist, als die Benzoesäure, während doch sonst der Ersatz von Wasserstoff durch Hydroxyl die sauren Eigenschaften verstärkt, habe ich ¹⁾ bereits früher den Schluss gezogen, dass die Affinitätswirkungen der Atome nicht nur von ihrer Natur und relativen Entfernung allein abhängen, sondern auch von der Richtung beeinflusst werden. Sie sind also nicht von der Beschaffenheit, dass sie sich einfach addieren lassen, wie z. B. zwei Massen, sondern ihre Summe ist von ihrer relativen Richtung abhängig, wie bei Kräften oder Geschwindigkeiten.

Zu derselben Zeit hat A. v. Baeyer ²⁾ die Hypothese, dass die Verwandtschaftseigenschaften der Elemente gerichtete Grössen sind, auf Grundlage ganz anderer Beobachtungen über die relative Stabilität der „Kohlenstoffringe“ entwickelt, und hat gezeigt, wie sie mit der Erfahrung gut übereinstimmt.

Bei dem grossen Interesse, welches der Frage anhaftet, habe ich nach weiteren Beweisen für die erwähnte Annahme gesucht und gebe zunächst ein neues Beispiel derartiger Richtungsverschiedenheiten von Affinitätswirkungen.

Wenn man Salicylsäure mit einer äquivalenten Menge Salpeter fein verreibt und portionenweise in gekühlte Schwefelsäure einträgt, so erhält man nach dem Ausfällen mit Wasser in quantitativer Ausbeute ein Gemenge zweier isomerer Nitrosalicylsäuren, die sich durch die sehr verschiedene Löslichkeit ihrer Barytsalze leicht trennen lassen. ³⁾ Die Säuren schmelzen bei 140° und 228°, und haben nach den Untersuchungen von Hübner ⁴⁾ die Konstitution $COOH:OH:NO^2 = 1:2:3$ und $1:2:5$.

¹⁾ J. pr. Ch. (2) 32, 346. 1885. ²⁾ B. B. 18, 2277. 1885. ³⁾ Herr Dr. P. Schoop hat freundlichst die Reindarstellung der beiden Säuren für mich ausgeführt.
⁴⁾ L. A. 195, 1. 1879.

Die Nitrogruppe steht jedes Mal in der Meta-Stellung zum Carboxyl, und daher ist die Entfernung der beiden Substituenten Nitril und Hydroxyl vom Carboxyl in beiden Säuren die gleiche. Ist nun die Affinitätsgrösse nur von der Natur und der Entfernung der Substituenten abhängig, so müssen beide Säuren gleich stark sein, kommt aber auch die Richtung in Betracht, so werden sie verschieden sein. Der Versuch hat im letzteren Sinne entschieden.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Werte der molekularen Leitfähigkeiten μ in Quecksilbereinheiten; unter v stehen die Verdünnungen in Litern pro Gramm-Molekel.

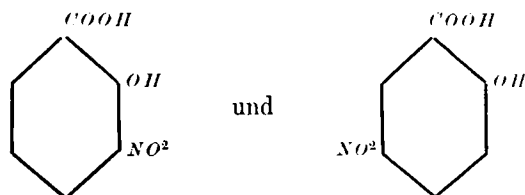
o-Nitrosalicylsäure, 1 : 2 : 3.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
128	254.6	255.4	255.0
256	287.0	288.0	287.5
512	310.4	311.6	311.0
1024	328.0	329.4	328.7
2048	336.2	338.4	337.3

p-Nitrosalicylsäure, 1 : 2 : 5.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
256	262.0	262.0	262.0
512	294.0	293.2	293.6
1024	316.2	316.0	316.1
2048	328.0	330.6	329.3

Die „benachbarte“ Säure ist merklich stärker als die unsymmetrische; die entsprechende Anordnung ist somit für die Affinitäten günstiger zum Zusammenwirken. Das Ergebnis stimmt mit dem überein, was sich auf Grund des Sechseckschemas des Benzols voraussuchen liess, wie die beiden Formeln



unmittelbar ersehen lassen.

Riga, Polytechnikum, Dezember 1886.