

102. Kurt H. Meyer und A. van der Wyk: Entgegnung auf Staudingers „Bemerkungen“¹⁾ zu unserer Arbeit: Die Viscosität von Lösungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe²⁾.

(Eingegangen am 24. Januar 1936.)

In seinen „Bemerkungen“ beschäftigt sich Staudinger nicht nur mit unserer in den *Helv. chim. Acta*²⁾ erschienenen Mitteilung, sondern auch mit dem diesbezügl. Referat im Chemischen Zentralblatt. Ohne auf seine Beschwerde über letzteren Bericht eingehen zu wollen, sehen wir uns doch zu einer Antwort auf seine Bemerkungen zur Arbeit selbst veranlaßt, da das meiste, was er über diese berichtet, unrichtig ist, und sogar unsere Zahlen-Resultate falsch wiedergegeben sind.

1. Unrichtig ist Staudingers Behauptung, daß wir die Konzentration in beiden Arbeiten verschieden angeben haben³⁾. Unsere Werte beziehen sich vielmehr beide Male auf 0.886-proz. Lösungen (gewichts-prozentige). Diese Konzentration entspricht fast genau der Staudingerschen Grundmolarität: 14 g Paraffin im *l* Lösung bei 20°. Unrichtig ist daher auch Staudingers „Umrechnung“ unserer Zahlen auf „grundmolare“ Lösungen. Wir verweisen daher auf die Originalarbeit.

Unrichtig sind auch Staudingers Betrachtungen über Präzision; er ist anscheinend nicht darüber informiert, daß „Exaktheit“ und „Reproduzierbarkeit“ zwei verschiedene Dinge sind. Bei letzterer kommen systematische Fehler überhaupt nicht zum Ausdruck.

Wir haben in einer besonderen Arbeit⁴⁾, die Staudinger überhaupt nicht erwähnt, die Methodik studiert, die Fehlerquellen ermittelt und die notwendigen Korrekturen berechnet. Der Unterschied unserer definitiven von den vorläufigen, im Bonner Vortrag⁵⁾ mitgeteilten Werten beruht auf genauerer Berücksichtigung gewisser Korrekturen, was wir ausdrücklich gesagt haben⁶⁾. Das von Staudinger verwendete Ostwaldsche Viscosimeter ist für exakte Messungen unbrauchbar, weil man die Korrekturen nicht ermitteln kann⁷⁾. Keinesfalls ist es erlaubt, einfach die Viscosität proportional dem Produkt aus Ausflußzeit und Dichte anzusetzen.

Daher streuen auch Staudingers mit dem Ostwaldschen Viscosimeter erhaltenen Werte sehr erheblich, sobald man Messungen aus zwei verschiedenen Serien vergleicht. Staudinger und Schwalenstöcker⁸⁾ finden für η_{sp} von Laurinsäure und Myristinsäure in CCl_4 die Werte 0.0372 bzw. 0.0435, während Staudinger und Ochiai⁹⁾ 0.043 bzw. 0.050, also etwa 15% höhere Werte gefunden hatten. Anscheinend sind die oben erwähnten systematischen Fehler in beiden Meßreihen verschieden. Man könnte fast annehmen, daß in den älteren Arbeiten der elementare Fehler gemacht worden ist, die Viscosität einfach den Ausflußzeiten proportional zu setzen und die Dichte überhaupt nicht zu berücksichtigen.

¹⁾ B. 69, 203 [1936].

²⁾ *Helv. chim. Acta* 18, 1067 [1935].

³⁾ Das durch einen Druckfehler in der Überschrift der Tabelle *Ztschr. Elektrochem.* 40, S. 448 oben weggelassene Komma hinter CCl_4 kann zu Zweifeln Anlaß geben, der Text unmittelbar vorher, S. 447, schließt aber jeden Zweifel aus, ebenso wie die ausführlichen Angaben in den *Helv. chim. Acta* 18, 1071, Abs. 4c [1935].

⁴⁾ *Journ. Chim. physique* 32, 549 [1935].

⁵⁾ *Ztschr. Elektrochem.* 40, 448 [1934].

⁶⁾ *Helv. chim. Acta* 18, 1071 [1935], Fußnote 1.

⁷⁾ vergl. die Fachliteratur, z. B. Hatschek: „Die Viscosität der Flüssigkeiten“, Dresden 1929, S. 26.

⁸⁾ B. 68, 729 [1935].

⁹⁾ *Ztschr. physikal. Chem.* [A] 158, 44 [1932].

Unbegründet ist Staudingers Beschwerde¹⁰⁾ darüber, daß wir zum Beleg der Ungenauigkeit seiner Messungen auf das Hexakontan hinweisen, obwohl gerade auf diese Ungenauigkeit von ihm besonders aufmerksam gemacht sei. Denn die gleiche geringe Reproduzierbarkeit findet sich in der gleichen Arbeit auch z. B. beim Äthyliden-hentriakontan¹¹⁾ in Benzol, wo η_{sp} zwischen 405 und 430 variiert, ohne daß darauf besonders hingewiesen wäre.

Die Ansprüche Staudingers an Reproduzierbarkeit und „Konstanz“ sind sehr gering. Die im Buch¹²⁾, S. 60, Tabelle 17, für Pentatriakontan angegebenen und als „annähernd konstant“ bezeichneten Werte schwanken in völlig unregelmäßiger Weise von 0.050—0.062.

Unrichtig ist ferner der Vergleich der viscosimetrischen mit kryoskopischen, ebullioskopischen und osmotischen Messungen, da bei letzteren Methoden im Gegensatz zur Viscosimetrie eine geschlossene Theorie vorliegt. Wir kennen bei den thermodynamischen Methoden von vornherein die Gleichung, aus der wir das Gewicht des kinetisch wirksamen Teilchens berechnen können, während bei der Viscosimetrie eine theoretisch begründete Beziehung noch aufzufinden ist.

Unrichtig ist auch, daß die Übereinstimmung einiger unkorrigierter Werte Staudingers mit unseren korrigierten Werten uns entgangen sei; es fiel uns aber auf, daß bei anderen Zahlen große Abweichungen auftraten und zwar ist die Abweichung die Regel und die Übereinstimmung die Ausnahme.

Bestätigen konnten wir nur Staudingers Angabe, daß Squalen und Perhydro-squalen etwa das gleiche η_{sp} besitzen; in diesem Zusammenhang haben wir auch ausdrücklich Staudinger zitiert¹³⁾, so daß seine diesbezügl. Beschwerde unberechtigt ist; nicht bestätigt haben wir die Angabe, daß beide Verbindungen die gleiche Viscosität wie *n*-Tetrakosan haben¹⁴⁾. Widerlegt haben wir hiermit, sowie mit den Versuchen an verzweigten Ketten und am Oleyl-thapsiat¹⁵⁾, auch Staudingers Behauptung, daß allein die Länge des Moleküls die spez. Viscosität bestimmt.

Nicht bestätigt wurde auch die Regel¹⁶⁾, daß Ester immer eine höhere oder, wie später angegeben wird¹⁷⁾, die gleiche Viscosität aufweisen wie Kohlenwasserstoffe von der gleichen „Länge“ mit gleicher Zahl der Ketten-Atome.

Nicht bestätigt wurde ferner vor allem die Gültigkeit des „Viscositäts-Gesetzes“ $\eta_{sp} = K_m \cdot M$ bei Paraffinen, die im Buch¹⁸⁾ gerade als die Verbindungen angeführt werden, bei denen es ohne Korrekturglied streng gültig sein soll.

Es ist unzulässig, eine Gültigkeit des „Gesetzes“ aus einer mäßigen Übereinstimmung berechneter und gefundener Werte von $C_{28}H_{58}$ bis $C_{34}H_{70}$ herzuleiten¹⁹⁾, denn dieser Bereich ist zu klein, um den quantitativen Einfluß der Kettenlänge, die sich nur um 20% in diesem Bereich ändert, kennen

¹⁰⁾ I. c. Anm. 21.

¹¹⁾ B. 68, 713 [1935].

¹²⁾ „Buch“ bedeutet: Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932.

¹³⁾ I. c. S. 1076.

¹⁴⁾ Ztschr. Elektrochem. 40, 438 [1934].

¹⁵⁾ Das Oleyl-thapsiat mit 54 Atomen in der Kette hat, wie wir angegeben haben, die gleiche spezif. Viscosität, wie man sie aus unseren Werten für *n*- $C_{46}H_{94}$ extrapolieren kann.

¹⁶⁾ Buch, S. 61, Gleich. 11; Ztschr. physikal. Chem. [A] 158, 54 [1932].

¹⁷⁾ B. 66, 373 [1933].

¹⁸⁾ Buch, S. 60.

¹⁹⁾ vergl. Staudingers Bemerkung zu unseren Werten in der Tabelle (B. 69, 205 [1936]).

zu lernen und eine empirische Beziehung aufzustellen. Nach obenhin kann man aus Löslichkeitsgründen die Untersuchung nicht ausdehnen, es ist also notwendig, die niedrigeren Paraffine heranzuziehen, was übrigens Staudinger und Nodzu²⁰⁾ auch getan haben. Staudinger erklärt nun die Abweichungen damit, daß das „Viscositäts-Gesetz“ zwar richtig sei, aber die Stoffe seien nicht richtig gewählt. Bezeichnend für diese Denkweise ist es auch, daß selbst nachgewiesene Abweichungen von über 40% die Brauchbarkeit des „Gesetzes“ zu Molekulargewichts-Bestimmungen nicht erschüttern können²¹⁾.

Der schwerlösliche Anteil von Hartparaffin vom Schmp. 109° von einem kryoskopisch bestimmten Molekulargewicht von etwa 1100 ergibt nach dem Viscositäts-Gesetz ein Molekulargewicht von 1600 entsprechend einer Abweichung von 40%²¹⁾. Die Abweichung wird darauf zurückgeführt, daß dieser „nach viermaligem Umkrystallisieren schwerlösliche Anteil“ noch ein Gemisch sei. Trotzdem wird das „Gesetz“ zur Molekulargewichts-Bestimmung von Polystyrolen, Cellulose usf. empfohlen, die noch viel weniger einheitlich sind als obiges Paraffin. Daß die Abweichung übrigens ebensogut auch nach der anderen Seite liegen kann, hat Signer²²⁾ gezeigt: Polystyrol vom (osmotischen) Molekulargewicht 300000 ergab nach dem „Viscositäts-Gesetz“ $M = 135000$.

Bezeichnend für Staudinger ist ferner, daß er das Viscositäts-Gesetz bei Paraffinen im „Buch“ damit bewiesen zu haben glaubt, daß er eine Gerade durch einen einzigen Punkt legt²³⁾, und daß selbst dieser Punkt (η_{sp} für Pentatriakontan = 0.056) nicht mit dem Werte von 0.059 übereinstimmt, der 2 Seiten vorher in der Tabelle 16 angegeben ist.

Es geht aus dem Vorhergehenden hervor, daß eine Nachprüfung der von Staudinger postulierten Meßergebnisse und Gesetzmäßigkeiten dringend notwendig war, um einer immer größer werdenden Verwirrung durch ungenaue Messungen und voreilige Schlußfolgerungen Einhalt zu gebieten.

2. Genau so unrichtig wie die unsere Viscositäts-Arbeit betreffenden Bemerkungen Staudingers sind diejenigen über frühere Arbeiten des einen von uns. Aus Arbeiten „Über die Konstitution des krystallisierten Anteils der Cellulose“²⁴⁾, in denen die Micellartheorie Nägelis ausgebaut wurde und die sich, wie schon der Titel sagt, mit dem festen Zustand beschäftigen, macht Staudinger eine besondere „Meyersche Micellartheorie der Lösungen“. Über die Lösungen haben wir aber in unseren früheren Arbeiten weder Versuche gebracht noch eine neue Theorie aufgestellt, sondern nur die längst bekannte²⁵⁾, von Staudinger bis zur 129. Mitteilung²⁶⁾ nicht beachtete Tatsache hervorgehoben, daß osmotisches und chemisches Molekulargewicht nicht identisch zu sein brauchen und es bei Hochmolekularen, worunter auch Eiweiß und Stärke verstanden sind, auch in der Regel nicht sind. Erst in der 130. Mitteilung²⁷⁾ nimmt Staudinger von dieser Tatsache Notiz und betont, daß „man“ bei Hochmolekularen sehr häufig nicht die nötige scharfe

²⁰⁾ B. 68, 721 [1930].

²¹⁾ Staudinger u. Staiger, B. 68, 725 [1935].

²²⁾ Transact. Faraday Soc. 32, 296 [1936].

²³⁾ Buch, S. 63.

²⁴⁾ B. 61, 593 [1928] u. spätere Arbeiten.

²⁵⁾ vergl. Samec, Kolloidchemie der Stärke, Leipzig 1927.

²⁶⁾ B. 68, 2351 [1935].

²⁷⁾ B. 68, 2357 [1935]. Man vergl. hierzu die zahlreichen Diskussionen, in denen andere Forscher Staudinger den Unterschied zwischen Teilchengröße und chemischem Molekulargewicht vorhielten, z. B. Biltz u. K. H. Meyer, Ztschr. Elektrochem. 40, 450 [1934] gelegentlich der Bunsen-Tagung und Büchner beim intern. Chemie-Kongreß in Madrid, Kongreßber. Bd. 4, 172 [1934]; s. a. A. v. d. Wyk im Oppenheimer. Handbuch der Biochemie, Erg. Bd. I [A] 290 [1933].

Unterscheidung zwischen dem „physikalischen Teilchengewicht“ und dem „chemischen Molekulargewicht“ gemacht habe. Und über Eiweiß und Stärke sagt Staudinger, daß sich heute noch nicht sagen läßt „ob hier die physikalisch bestimmten Teilchengewichte Molekulargewichte oder Micellgewichte sind“, Worte, die an die „verwirrende Micellartheorie K. H. Meyers“ erinnern.

Noch 1929 hat Staudinger²⁸⁾, der sich immer nur auf eigene Versuchsergebnisse zu stützen pflegt und der bis dahin mit Cellulose überhaupt noch nicht experimentiert hatte, erklärt, daß bei der Cellulose „die Frage noch unentschieden sei, ob die einzelnen Glucose-Reste durch Haupt- oder Nebenvalenzen²⁸⁾ miteinander verknüpft seien“. Denn so sehr er persönlich auch von jeher ein Anhänger der „Hauptvalenzen“ war, und so sehr er dies auch in der gleichen Arbeit zum Ausdruck bringt, so konnten doch seine bedeutenden Untersuchungen über den makromolekularen Bau des Poly-oxy-methylens zwar die Wahrscheinlichkeit, nicht aber die Sicherheit des gleichen Bauprinzips bei der Cellulose erweisen. Wenn er sich seitdem mit der gleichen Bestimmtheit wie früher Ost, Klein²⁹⁾ und andere und später Haworth, Freudenberg, Sponsler und wir zu den Hauptvalenz-Bindungen innerhalb der Kette bekannt und auch unser räumliches Modell ausdrücklich acceptiert hat, so gibt ihm diese an sich erfreuliche Übereinstimmung doch nicht das Recht, nunmehr zu behaupten, daß wir uns in grundlegenden Fragen seinen Auffassungen angeschlossen hätten.

Unrichtig ist weiter, daß unsere Annahmen über die Länge der Hauptvalenzketten sich später als falsch erwiesen haben; falsch ist vielmehr die Staudingersche Darstellung unserer Annahmen.

Die Länge der Krystallite der Cellulose wurde von uns auf Grund des Röntgenbildes in der ersten Arbeit auf 40—60 Glucose-Reste, in der bald folgenden genaueren³⁰⁾ auf „mindestens 60—100“ geschätzt und dabei bereits in der ersten Abhandlung, B. 61, 611 [1928], deutlich gesagt, daß die Ketten selbst „sehr wohl länger sein können“, da das Röntgenbild nur die Länge des geordneten Anteils erfaßt. Es ist also eine Mindestgrenze angegeben, während Staudinger, in einem Bericht über unsere Ansichten im Buch, S. 448, diese Mindestgrenze in eine Höchstgrenze verwandelt.

In zahlreichen Äußerungen über das gleiche Thema behauptet Staudinger³¹⁾ sogar, daß wir ebenso wie M. Bergmann, Karrer, Hess und andere „kleine Moleküle“ in der Cellulose angenommen hätten, während wir stets von großen Molekülen gesprochen und die Ansichten der gemeinsam mit uns zitierten Forscher bekämpft haben. Dieses Verfahren Staudingers, einen anderen Forscher wiederholt unrichtig zu zitieren und ihm das Gegenteil seiner wirklichen Ansichten zu unterschieben, „weicht von dem in der Wissenschaft üblichen“ entschieden ab und verdient eine noch deutlichere Zurückweisung, als seine voreiligen, auf ungeeignetes Versuchsmaterial gestützten Schlußfolgerungen.

²⁸⁾ A. 474, 150 [1929]. An Stelle des Ausdruckes „Nebenvalenzen“ verwendet Staudinger den Ausdruck „coordinative Covalenzen“, womit die Art Bindung verstanden ist, durch die das Doppelmolekül der Essigsäure zusammengehalten wird.

²⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 25, 1409 [1912].

³⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. B. 2, 128 [1929].

³¹⁾ B. 67, 1245 [1934]; Chem.-Ztg. 58, 147 [1934]; Ztschr. Elektrochem. 40, 728 [1934]; Buch, S. 450.