

Günther Harsch, Nina Harsch

18. LIEBIG – Elementaranalyse, Formelsprache, Agrikulturchemie

„Zur Entwicklung der Naturwissenschaft und speziell der Chemie hat Deutschland während des ersten Viertels des 19. Jahrhunderts so gut wie nichts beigetragen. Erst in den zwanziger Jahren erscheinen an dem fast finsternen Himmel der Chemie Deutschlands einige leuchtende Sterne, deren einer bald alle anderen an Glanz überstrahlt und sich zu einer Sonne auswächst, von der nach allen Seiten hin ein belebendes Licht ausstrahlt – Justus Liebig“ [1].

So beginnt VOLHARD, ein Schüler von LIEBIG (1803-1873), seine bis heute maßgeblich gebliebene Biographie. Zwar gab es auch in Deutschland damals beachtliche Chemiker wie z.B. KLAPROTH (1743-1817), HERMBSTÄDT (1760-1833), STROMEYER (1776-1835), KASTNER (1783-1857) und vor allem DÖBEREINER (1780-1849) und GMELIN (1788-1853); aber im Vergleich zu DALTON (1766-1844) und DAVY (1778-1829) in England, BERTHOLLET (1748-1822) und GAY-LUSSAC (1778-1850) in Frankreich sowie BERZELIUS (1779-1848) in Schweden waren die deutschen Chemiker international kaum sichtbar. So gesehen ist die von VOLHARD pathetisch anmutende Hymne durchaus gerechtfertigt. LIEBIGS Leben und Werk ist in der Literatur [1-18] hervorragend dokumentiert. Es ist im Folgenden nur möglich, exemplarisch einige Etappen seines wissenschaftlichen Werdegangs zu diskutieren.

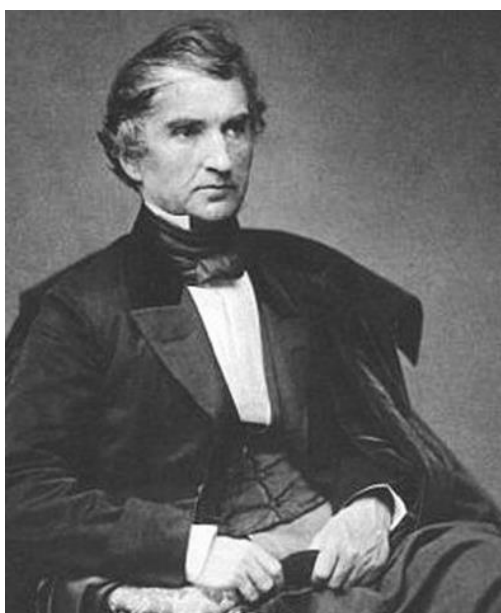


Abb. 18.1: Portrait JUSTUS VON LIEBIG, LIEBIG-Museum in Gießen [29]

18.1 Der junge LIEBIG

JUSTUS LIEBIG wurde am 12. Mai 1803 in Darmstadt als zweiter Sohn von insgesamt zehn Kindern geboren. Seine Eltern, JOHANN GEORG LIEBIG (1775-1850) und MARIA CAROLINE LIEBIG (1781-1855) hatten eine Materialwarenhandlung, in der sie Drogerieartikel, Lacke, Farben, Firnisse, aber auch Wagenschmiere, Schuhcreme, Läusepulver und diverse Alltagsprodukte verkauften. Einige dieser Stoffe wurden in einem zu einem Labor umfunktionierten Gartenhäuschen für den Handel konfektioniert. Die Rohstoffe kamen häufig aus den Kolonien in Übersee. Vom Kolonialwarenhandel profitierten vor allem die Seefahrernationen, allen voran England, das mit Frankreich verfeindet war. Um den englischen Handel mit Europa zu unterbinden, verhängte Kaiser Napoleon 1806 eine Kontinentalsperre, die von Skandinavien bis Gibraltar reichte. Glücklicherweise hatte LIEBIGS Mutter kurz zuvor einen großen Posten Rohrzucker eingekauft, der nun in Zeiten der Zuckerknappheit mit großem Gewinn verkauft werden konnte, was der Familie einen gewissen Wohlstand verschaffte. LIEBIGS Vater versuchte indes, in seinem Labor Ersatzstoffe herzustellen, wobei ihm später auch sein Sohn Justus helfen durfte. Chemische Literatur besorgte er sich in der Hofbibliothek des Großherzogs von Hessen-Darmstadt. So kam auch JUSTUS LIEBIG frühzeitig mit Fachliteratur in Kontakt, die er lernbegierig verschlang. Er schreibt darüber: „Ich las die Bücher, wie sie eben auf den Brettern ausgestellt waren; von unten nach oben, von rechts nach links war mir ganz gleichgültig; für ihren Inhalt war mein vierzehnjähriger Kopf wie der Magen einen Straußes, und es fanden darin die zweiunddreißig Bände von Macquers chemischem Wörterbuch, Stahls phlogistische Chemie, Tausende von Aufsätzen und Abhandlungen in Göttings und Gehlens Zeitschriften, die Werke von Kirwan, Cavendish usw. ganz gemächlich Platz nebeneinander. Ich bin ganz gewiß, daß diese Art zu lesen mir in Beziehung auf den Erwerb von positiven Kenntnissen keinen besonderen Nutzen brachte; allein es entwickelte sich in mir die Anlage, welche den Chemikern mehr als anderen Naturforschern eigen ist – nämlich in Erscheinungen zu denken“ [1, Bd. 1, 8].

Die differenzierte Beachtung von Phänomenen zwecks Unterscheidung und Nutzung von Stoffen und ihren Eigenschaften lernte der junge LIEBIG aber nicht nur aus Büchern kennen, sondern im Geschäft seines Vaters, der wiederum mit anderen Handwerkern kooperierte. LIEBIG saugte alles was er sah begierig auf und entwickelte eine Art photographisches Gedächtnis für chemiebezogene Phänomene. Er schreibt dazu: „Bei einem nahen Seifensieder sah ich das Seifekochen und lernte, was der „Kern“ und das „Schleifen“ sei, und wie man weiße Seife mache, und ich hatte nicht wenig Vergnügen, als es mir gelang, ein Stück Seife

aus meiner Fabrik mit Terpentinöl parfümiert zu präsentieren; in allen Werkstätten der Gerber und Färber, der Schmiede und Messinggießer war ich zu Hause und jeder Handgriff war mir geläufig; auf dem Markte in Darmstadt schaute ich einem Kleinkramhändler ab, wie er Knallsilber zu seinen Knallerbsen machte: An den roten Dämpfen, die sich bildeten, als er sein Silber auflöste, sah ich, daß er Salpetersäure dazu nahm, und dann eine Flüssigkeit, mit der er den Leuten schmutzige Rockkragen reinigte und die nach Branntwein rochen“ [1, Bd. 1, 11].

Die Herstellung von Knallsilber aus Silber, Salpetersäure und Ethanol und viele andere Experimente interessierten den jungen LIEBIG weitaus mehr als das altsprachlich ausgerichtete Gymnasium, das er besuchte. Seine Leistungen in Latein und Altgriechisch waren miserabel. Der Rektor machte ihm bei einer Visitation im Klassenzimmer die ergreifendsten Vorstellungen über seinen Unfleiß und sein Desinteresse, und als er nach strengem Tadel wissen wollte, wie sich der faule Schüler LIEBIG denn seine berufliche Zukunft vorstellte, antwortete dieser, er wolle Chemiker werden. „Da brach die Schule und der gute alte Lehrer selbst in ein unauslöschliches Gelächter aus, denn niemand hatte eine Vorstellung damals davon, daß die Chemie etwas sei, was man studieren könne“ [2, 820].

Der Rektor legte LIEBIGS Vater nahe, seinen fürs Gymnasium leider ungeeigneten Sohn von der Schule zu nehmen. Man schickte ihn nach Heppenheim zu einem Apotheker in die Lehre, wo er in einer Dachkammer seine Versuche mit dem Knallsilber heimlich fortsetzte. Dabei kam es zu einer Explosion, wobei ein Stück Dach mit in die Luft und infolgedessen Justus aus der Apotheke flog. Mit abgebrochener Lehre kehrte LIEBIG wieder nach Hause zurück. Schließlich sah sein Vater ein, dass es doch das Beste sei, ihn Chemie studieren zu lassen. Im Jahre 1820 schickte er seinen Sohn Justus nach Bonn zu Professor KARL WILHELM GOTTLIEB KASTNER (1783-1857), „der damals für den bedeutendsten Chemiker der deutschen Universitäten galt“ [1, Bd. 1, 18].

18.2 Chemiestudent bei KASTNER

Über seinen akademischen Lehrer KASTNER äußert sich LIEBIG rückblickend nicht gerade schmeichelhaft: „Der Vortrag von Kastner, welcher als der berühmteste Chemiker galt, war ungeordnet, unlogisch und ganz wie die Trödelbude voll Wissen beschaffen, die ich in meinem Kopfe herumtrug“ [1, Bd. 1, 19]. Als KASTNER einen Ruf nach Erlangen annahm, folgte ihm LIEBIG dorthin in der Hoffnung, von KASTNER die qualitative und quantitative Analyse der Mineralien zu erlernen – vergeblich: „Prof. Kastner wußte es leider selber nicht, und niemals führte er eine Analyse mit mir aus“ [1, Bd.1, 24].

In dieser Zeit publizierte LIEBIG seine erste Forschungsarbeit in BUCHNERS Repertorium der Pharmazie (Bd. 12, 412): „Einige Bemerkungen über die Bereitung und Zusammensetzung des Knallsilbers. Vom Herrn Liebig, der Chemie Beflissenen aus Darmstadt“. Prof. KASTNER meinte, dem Erstlingswerk LIEBIGS mit einer Anmerkung etwas mehr Gewicht verleihen zu sollen und seinen Schützling fürsorglich in Schutz zu nehmen: „Die Leser mögen diese erste Probe des experimentellen Fleißes eines jungen Chemikers mit Nachsicht aufnehmen. Der Herr Verfasser widmete sich der Chemie bereits in Bonn mit achtungswertem Eifer und setzte in Erlangen seine Studien in gleichem Geiste fort“ [1, 24].

In Erlangen betätigte sich LIEBIG auch politisch und schloss sich moderaten studentischen Protesten gegen die restaurativen Universitätsgesetze an, die der österreichische Staatskanzler METTERNICH mit Unterstützung der deutschen Kleinfürsten in den Karlsbader Beschlüssen im Jahr 1819 angebahnt und in den folgenden Jahren immer restriktiver umgesetzt hat. Wegen Beleidigung der Obrigkeit in der Silvesternacht 1821/22 wurde LIEBIG mit drei Tagen Karzer bestraft. Nach einer weiteren Rauferei der verbotenen Burschenschaft der Rheinländer (Rhenania) mit der Bürgerwehr wurde LIEBIGS Studentenbude durchsucht. Man fand Ordensbänder und verdächtige Briefe. Durch Flucht nach Darmstadt entzog sich LIEBIG einer möglichen Exmatrikulation oder gar Verbannung. LIEBIG konnte froh sein, dass ihm Prof. KASTNER dennoch ein gutes Zeugnis ausstellte und dem Großherzog LUDWIG I. VON HESSEN-DARMSTADT empfahl, diesem vielversprechenden jungen Chemiker ein Auslandsstipendium zu gewähren. Der Großherzog hatte die Güte, dem steckbrieflich Gesuchten eine Brücke zu bauen. Er stellte ihn pro forma unter Hausarrest und ließ ihn per Stipendium nach Paris abschieben. Für LIEBIG kam diese Reise einem Sechser im Lotto gleich.

18.3 Stipendiat in Paris bei GAY-LUSSAC

Im November 1822 traf LIEBIG in Paris ein. An der Sorbonne besuchte er Vorlesungen über Chemie und Physik bei GAY-LUSSAC, THENARD, DULONG, BIOT und AMPERE – und war begeistert: „Die Vorträge von Gay-Lussac, Thenard, Dulong usw. hatten für mich einen unbeschreiblichen Reiz; die Einführung der mathematischen Methode in der Chemie und Physik, welche jede Aufgabe womöglich in eine Gleichung umwandelt und bei jeder gleichförmigen Aufeinanderfolge zweier Erscheinungen einen ganz bestimmten kausalen Zusammenhang annimmt, welcher, nachdem er aufgesucht und aufgefunden ist, „Erklärung“ oder „Theorie“ hieß, hatte die französischen Chemiker und Physiker zu ihren großen Entdeckungen geführt, wozu bei Thenard und Gay-Lussac eine Meisterschaft in der experimentellen Beweisführung

kam. Für mich waren die Versuche ein wahrer Genuß, denn sie redeten zu mir in einer Sprache, die ich verstand; und sie bewirkten mit dem Vortrage, daß die Masse von formlosen Tatsachen, die ungeordnet und regellos in meinem Kopf durcheinander lagen, einen bestimmten Zusammenhang bekamen“ [1, Bd. 1, 34].

Im Labor von GAY-LUSSAC, „dem Entdecker der Gesetze, welchem die Gase unterworfen sind“ [1, Bd. 1, 39], erlernte LIEBIG die Kunst der Elementaranalyse und erforschte gemeinsam mit diesem berühmten Wissenschaftler die Zusammensetzung der Knallsäure und ihrer Salze, der Fulminate.

18.4 Die Elementaranalyse des Knallsilbers

In Anbetracht der Explosionsgefahr erschien eine quantitative Analyse des Knallsilbers unmöglich. Als LIEBIG aber entdeckte, dass sich eine kleine Menge Knallsilber in einer Matrix aus Magnesiumoxid mit Kupferoxid ohne Detonation erhitzen ließ, durfte LIEBIG im Labor von GAY-LUSSAC unter dessen Anleitung eine Elementaranalyse durchführen. Sie erhielten folgende Ergebnisse:

- Massenprozentzahlen: 72 % Silber, 8 % Kohlenstoff, 9 % Stickstoff, 11 % Sauerstoff.
- Volumenverhältnisse: Beim Erhitzen mit Kupferoxid bildete sich ein doppeltes Volumen Kohlenstoffdioxid wie Stickstoff.

Nach den heutigen relativen Atommassen ($C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $Ag = 108$) sind diese Befunde mit der Summenformel $AgCNO$ konsistent:

| | |
|--------------------|--------------------------------|
| Silberanteil: | $108/150 = 72,0 \text{ \% Ag}$ |
| Kohlenstoffanteil: | $12/150 = 8,0 \text{ \% C}$ |
| Stickstoffanteil: | $14/150 = 9,3 \text{ \% N}$ |
| Sauerstoffanteil: | $16/150 = 10,7 \text{ \% O}$ |

Akzeptiert man für Kohlenstoffdioxid und Stickstoff den Satz von AVOGADRO und die Molekülformeln CO_2 und N_2 , dann ist die gefundene Summenformel auch mit den Volumenverhältnissen konsistent: Aus Knallsilber $AgCNO$ können sich nur halb so viele N_2 -Moleküle wie CO_2 -Moleküle bilden, also Volumina im Verhältnis Stickstoff : Kohlenstoffdioxid = 1 : 2.

GAY-LUSSAC und LIEBIG benutzten seinerzeit allerdings Äquivalentmassen nach WOLLASTON ($C = 6$, $O = 8$, $N = 14$, $Ag = 108$), so dass sie im Vergleich zur heutigen Formel $AgCNO$ „die Anzahlen der C-Atome und O-Atome verdoppeln mussten“. Sie ordneten dem „fulminate d'argent“ die Summenformel AgC_2NO_2 zu und gruppieren diese zur binären Summenformel $C_2NO \cdot AgO$, die man nach der Nomenklatur von Berzelius als „knallsaures Silberoxyd“ interpretierte. BERZELIUS fasste nämlich jedes Salz als eine gepaarte Verbindung aus einem Säurepaarling (hier: Knallsäure C_2NO) und einem Basenpaarling (hier: AgO) auf.

Interessant ist auch, dass GAY-LUSSAC, der etwa zwanzig Jahre zuvor gemeinsam mit HUMBOLDT die konstanten Volumenverhältnisse bei Gasreaktionen entdeckt hatte, zwar den Satz von AVOGADRO (1811) akzeptierte, nicht aber die Zweiatomigkeit des Stickstoff-Moleküls. Für ihn bestand Stickstoff nicht aus N_2 -Molekülen sondern aus N-Atomen. Deshalb war die Formel $C_2NO \cdot AgO$ auch mit den Gasgesetzen konsistent. Es mussten sich beim Erhitzen mit Kupferoxid doppelt so viele CO_2 -Moleküle wie N-Atome bilden.

Die Ergebnisse von LIEBIG und GAY-LUSSAC wurden gemeinschaftlich in der sehr renommierten Zeitschrift „Annales de chimie et de physique“ (1824) publiziert und in der Sitzung der Académie Française diskutiert. Dabei lobten GAY-LUSSAC und DULONG ausdrücklich LIEBIGS Experimentalgeschick – sein Talent lasse das Höchste erhoffen.

Zu dieser Zeit weilte auch HUMBOLDT (1769 – 1859) auf einer Durchreise in Paris und war bei der Sitzung anwesend, was LIEBIG aber nicht wusste. LIEBIG schreibt: „Zu Ende der Sitzung mit dem Zusammenpacken meiner Präparate beschäftigt, näherte sich mir aus der Reihe der Mitglieder der Akademie ein Mann und knüpfte mit mir eine Unterhaltung an; mit der gewinnendsten Freundlichkeit wußte er den Gegenstand meiner Studien und alle meine Beschäftigungen und Pläne von mir zu erfahren; wir trennten uns, ohne dass ich aus Unerfahrenheit und Scheu zu fragen wagte, wessen Güte an mir Anteil genommen habe. Diese Unterhaltung ist der Grundstein meiner Zukunft gewesen, ich hatte den für meine wissenschaftlichen Zwecke mächtigsten und liebevollsten Gönner und Freund gewonnen.“ [1, Bd. 1, 47].

18.5 Professor der Philosophie in Gießen

Während LIEBIG in Paris Karriere machte, war auch sein Mentor KASTNER in Erlangen nicht untätig und sorgte dafür, dass LIEBIG in absentia die Doktorwürde zuerkannt wurde. Diese Unterstützung ist umso bemerkenswerter, da sich LIEBIG über seinen Doktorvater zeitlebens nicht gerade schmeichelhaft geäußert hat. Es handelte sich um eine kumulative Promotion auf der Basis von LIEBIGS Knallsäurearbeiten sowie um eine naturphilosophisch orien-

tierte Abhandlung über den gesetzlichen Zusammenhang zwischen dem Mineral-, Pflanzen- und Tierreich. Liebig hat diesen von KASTNER erbetenen Aufsatz in Paris nur unwillig zu Papier gebracht.

Seinem Studienfreund aus Erlangen VON PLATEN (1796 – 1835), der bei SCHELLING Philosophie und Philologie studierte, vertraute er seine Vorbehalte gegen die romantische Naturphilosophie in einem Brief vom Mai 1823 an: „Ich bin soeben (im Auftrag Kastners) mit einem Werk über die neuere Chemie beschäftigt, das mich wohl noch einige Jahre in Atem halten wird. Es ist wahrlich traurig, wie sehr in der neueren Zeit der Ruhm der Deutschen in der Physik, Chemie und den anderen Naturwissenschaften geschwunden ist; kaum ist noch ein Schatten übrig geblieben und um diesen Schatten reißen sie sich wie bissige Hunde. Der jetzige deutsche Chemiker, der genug zu tun hat, wenn er nur seine unerschöpfliche Wissenschaft umfassen will, maßt sich den Philosophen zu spielen an, und darüber geht sein Wirken verloren... Es existieren kaum die nötigen Gesetze, um den ungeheuren Bau dieser Wissenschaft ein wenig zusammenzuleimen, allein dessen ungeachtet wird darauf los systematisiert und Hypothesenkrämerei getrieben, daß einem der Kopf schwindelt“ [1, 42].

LIEBIG lobt die pragmatische, auf Experimente gegründete Forschungsmethode der Franzosen und Engländer und hofft, dass die schwedische Schule (BERZELIUS) den goldenen Mittelweg zwischen Theorie und Empirie einschlägt, von dem die größten Fortschritte zu erwarten seien. Auf Empfehlung KASTNERS wurde LIEBIG am 21. Juni 1823 an der Universität Erlangen in absentia zum Dr. phil. promoviert. Die Gebühr von 66 Gulden wurde von Prof. KASTNER beglichen.

Am 26. Mai 1824 wurde der 21-jährige Dr. LIEBIG auf Empfehlung HUMBOLDTS vom GROßHERZOG VON HESSEN-DARMSTADT zum außerordentlichen Professor der Philosophie an der Universität Gießen ernannt. Die Fakultät war zuvor nicht befragt worden. Ein chemisches Labor stand nicht zur Verfügung. Für die Beschaffung von Reagenzien wurden LIEBIG einmalig 100 Gulden bewilligt. Die wenigen vorhandenen Laborgeräte sollte er sich mit dem Ordinarius für Chemie und Theologie, Prof. ZIMMERMANN, teilen, der begreiflicherweise über LIEBIGS Berufung nicht begeistert war. Da LIEBIG den Anspruch erhob, auch ZIMMERMANN'S Sachmitteleat (200 Gulden jährlich) zu teilen, war der Dauerstreit vorprogrammiert. Als dann im Sommersemester 1825 beide in Konkurrenz zueinander gleichlautend eine 5-stündige Veranstaltung zur Experimentalchemie ankündigten, kam es zum Bruch. Die Studenten zogen die Vorlesung LIEBIGS vor. ZIMMERMANN beantragte ein Forschungsfreisemester im Ausland, das vom Ministerium abgelehnt wurde. Das traurige Ende des Konflikts ist aus einer Aktennotiz des Pfarrers Dr. DIEFFENBACH, mitunterzeichnet vom Unterpedell der Universität Gießen,

ersichtlich: „Im Jahre 1825 am 19. Juni abends nach 7 Uhr ist beim Baden in der Lahn ertrunken: Herr Wilhelm Ludwig Zimmermann, Dr. und Professor der Philosophie, alt 42 Jahre 9 Monate und 2 Tage, und wurde beerdigt den 20. ejusdem abends um 7 Uhr, in Gegenwart des Unterpedellen Wagner, welcher mit dem Pfarrer dieses Protokoll unterschrieben hat.

Dr. Dieffenbach u. Jost Wagner“ [1, Bd. 1, 55].

Es war Selbstmord.

18.6 LIEBIG und WÖHLER – erst Gegner, dann Freunde

Ein ebenso wie LIEBIG (1803 – 1872) begabter und ungefähr gleichaltriger Chemiker, FRIEDRICH WÖHLER (1800 – 1882), der bei GMELIN in Heidelberg 1823 promoviert wurde, absolvierte 1824 ein Forschungsjahr bei BERZELIUS in Stockholm, bevor er 1825 eine Stelle als Chemielehrer an einer Gewerbeschule in Berlin annahm. In seiner Freizeit erforschte er die hochgiftige Blausäure und deren Salze, die Cyanide. Mit Oxidationsmitteln gelang ihm die Synthese eines weißen Feststoffes, den er als Silbercyanat bezeichnete. Die Elementaranalyse des Silbercyanats ergab die Summenformel $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$, die WÖHLER zur Formel $\text{C}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ umgruppierete und gemäß den Vorstellungen seines Mentors BERZELIUS als „cyansaures Silberoxyd“ bezeichnete.

Da WÖHLER für die Ableitung seiner Formel die alten Äquivalentmassen seines Mentors BERZELIUS benutzt hatte ($\text{C} = 6$, $\text{N} = 7$, $\text{O} = 8$, $\text{Ag} = 54$) entspricht seine Formel der folgenden empirischen Zusammensetzung:

| | |
|--------------------|--|
| Silberanteil: | $2 \times 54/150 = 72,0 \text{ \% Ag}$ |
| Kohlenstoffanteil: | $2 \times 6/150 = 8,0 \text{ \% C}$ |
| Stickstoffanteil: | $2 \times 7/150 = 9,3 \text{ \% N}$ |
| Sauerstoffanteil: | $2 \times 8/150 = 10,7 \text{ \% O}$ |

LIEBIGS Knallsilber (Silberfulminat) und WÖHLERS Silbercyanat (cyansaures Silberoxyd) hatten dieselbe empirische Zusammensetzung. Aber das konnte doch nicht sein! Es waren doch ganz unterschiedliche Stoffe – LIEBIGS Stoff war explosiv, WÖHLERS Stoff völlig stabil! Die Brisanz war allen beteiligten Forschern klar.

LIEBIG behauptete zunächst, WÖHLER habe sich schlicht verrechnet, er habe nämlich „für sein Cyanat 77,2 % Ag gefunden, das passe nicht zur Summenformel $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$, sondern viel besser zu $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ mit dem Silberanteil von $2 \times 54/142 = 76 \text{ \% Ag}$ “.

Empört schrieb WÖHLER am 11. Dezember 1825 an seinen Mentor BERZELIUS, LIEBIG habe ihn kürzlich bei einem Vortrag bei der Versammlung deutscher Naturforscher in Berlin „in meiner eigenen Vaterstadt“ bloßgestellt und des Irrtums bezichtigt. LIEBIG habe ihn missverstanden. Tatsächlich hat WÖHLER nicht 77 % *Silber* angegeben, sondern 77,2 % „*Oxyd*“, was sehr wohl zur Formel $C_2N_2O \cdot Ag_2O$ passt: Silberoxydanteil: $116/150 = 77,3\%$ Ag_2O .

Sicherheitshalber wiederholte WÖHLER seine Analyse mehrfach und kam zum gleichen Resultat. Natürlich war das stabile Silbercyanat viel einfacher zu analysieren als das gefährliche Silberfulminat. Deshalb traten im Detail immer wieder Differenzen auf, und es war durchaus unklar, ob die beiden Stoffe tatsächlich exakt dieselbe Zusammensetzung hatten. Man bezichtigte sich gegenseitig, mit unreinen oder feuchten Präparaten gearbeitet zu haben. In den Osterferien 1826 trafen sich die beiden in Frankfurt. WÖHLER händigte LIEBIG hochreines Silbercyanat aus. LIEBIG analysierte es in Gießen, kam zum gleichen Ergebnis wie WÖHLER, und bestätigte dies öffentlich. Damit war der Streit beigelegt. LIEBIG und WÖHLER haben den Isomeriebegriff, den BERZELIUS 1830 prägte, vorweggenommen. Der damalige Erkenntnisstand ließ allerdings keine Erklärungen zu. LIEBIG und WÖHLER haben sich aller Spekulationen enthalten.

Heute wissen wir, dass es sich bei den beiden Stoffen um Ionenverbindungen mit isomeren Anionen handelt (vgl. Abb. 17.2). In Kurzschreibweise hat LIEBIGS Silberfulminat die Formel $Ag(CNO)$, WÖHLERS Silbercyanat $Ag(OCN)$. Die zugehörigen Säuremoleküle sind instabile Knallsäuremoleküle und lassen sich nur spektroskopisch nachweisen, Cyansäure-Moleküle trimerisieren rasch zu stabilen Cyanursäure-Molekülen. Diese wiederum tautomerisieren zu Isocyanursäure-Molekülen. Desweiteren ist zu beachten, dass das Anion der Cyansäure *identisch* ist mit dem Anion der Isocyanursäure infolge einer Mesomeriestabilisierung des Elektronensystems. LIEBIG und WÖHLER hätten sich wahrlich kein komplexeres Beispiel aussuchen können!

Im Frühjahr 1829 war die Polemik zwischen LIEBIG und WÖHLER endgültig vom Tisch, aus Akzeptanz wurde allmählich Hochachtung und lebenslange Freundschaft. Am 8. Juni 1829 schreibt WÖHLER an LIEBIG: „Es muß wirklich ein böser Dämon sein, der uns immer wieder unvermerkt mit unseren Arbeiten in Kollision bringen und das chemische Publikum glauben machen will, wir suchten dergleichen Zankäpfel als Gegner absichtlich auf. Ich denke aber, es soll ihm nicht gelingen. Wenn Sie Lust haben, so können wir uns den Spaß machen, irgendeine chemische Arbeit gemeinschaftlich vorzunehmen, um das Resultat unter unserem gemeinschaftlichen Namen bekannt zu machen.“

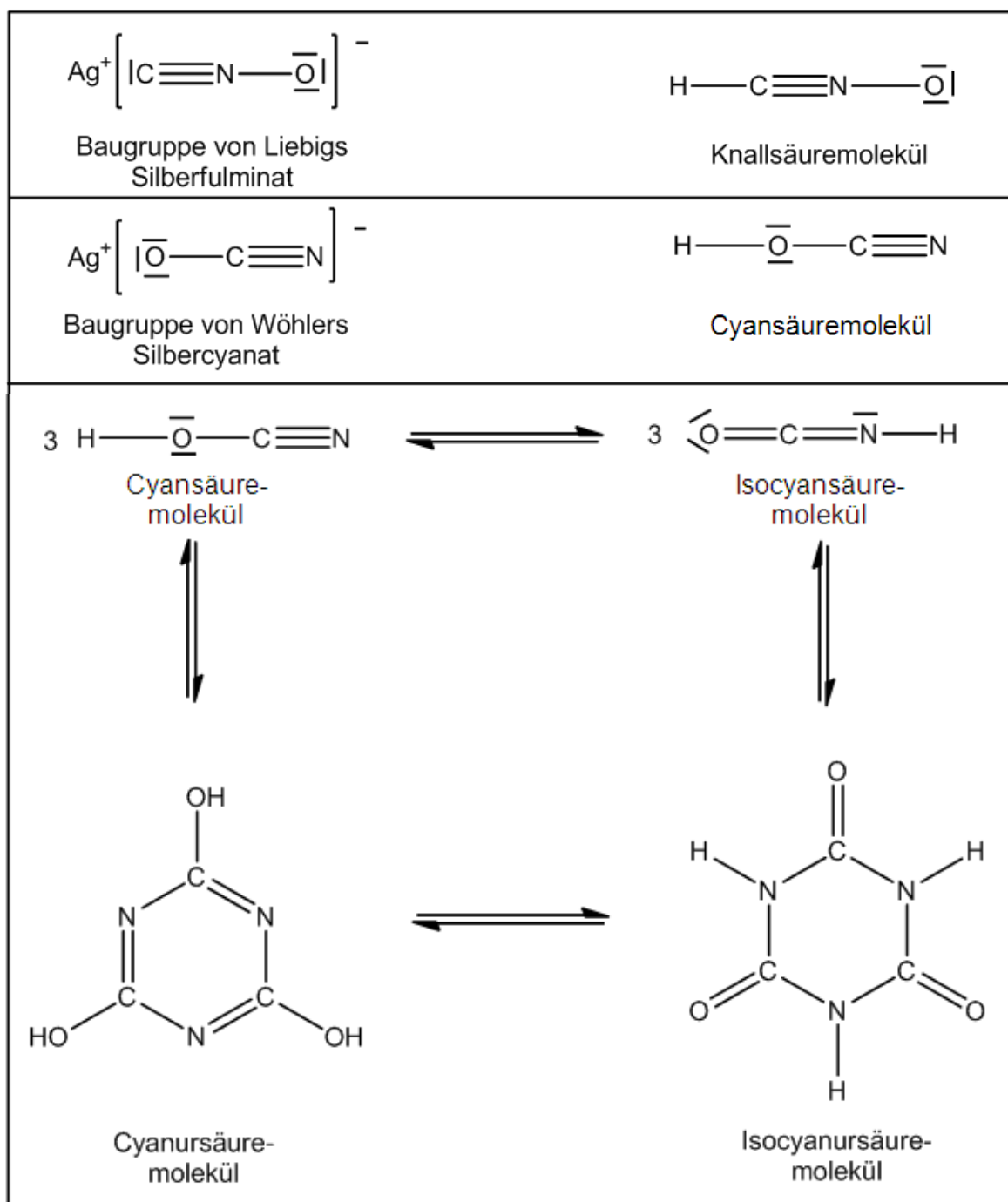


Abb. 18.2: Heutige Namen und Formeln für die von LIEBIG und WÖHLER untersuchten Stoffe

Versteht sich, Sie würden in Gießen und ich in Berlin arbeiten, nachdem wir uns in den Plan eingeteilt und uns von Zeit zu Zeit über den Fortgang Nachricht gegeben hätten. Ich überlasse die Wahl des Gegenstandes ganz Ihnen“ [1, Bd. 1, 406]. LIEBIG nahm das Angebot freudig an. Gemeinsam untersuchten sie Cyansäure/Cyanursäure, deren komplexe Chemie (vgl. Abb. 17.2) damals selbstverständlich nicht aufgeklärt werden konnte, da allen beteiligten Molekülen dieselbe Verhältnisformel CHON zukommt.

An die Knallsäure wollte sich LIEBIG nicht mehr wagen, davon hatte er die Nase voll. Am 18. November 1830 schrieb er an WÖHLER: „Die Knallsäure lassen wir unberührt. Wie Du habe auch ich geschworen, mich mit diesem Zeug ferner abzugeben. Vor einiger Zeit habe ich, in Bezug auf unsere Arbeit, Knallsilber durch Schwefelammonium zersetzen wollen; im Augenblick, wo der erste Tropfen in die Schale fiel, explodierte die Masse unter meiner Nase, ich wurde rücklings niedergeworfen und war vierzehn Tage taub und nahe daran, blind zu werden“ [1, Bd. 1, 407].

18.7 Vereinfachte Elementaranalyse

Die Elementaranalyse organischer Stoffe hat LIEBIG während seines Aufenthalts in Paris bei GAY-LUSSAC erlernt. Diese Methode, die auch BERZELIUS in Stockholm benutzte, war sehr zeitaufwändig. Das lag zum einen an apparativen Mängeln und zum anderen an dem nur schwer realisierbaren Anspruch, die relativen Massenanteile der beteiligten Elemente simultan in einem Arbeitsgang zu ermitteln. Vor allem die Analyse des Stickstoffgehalts machte das Verfahren schwierig. Dennoch erscheint es übertrieben, wenn LIEBIG nachträglich behauptete, BERZELIUS habe mit der Analyse von sieben organischen Säuren achtzehn Monate benötigt, und CHEVREUL (1786 – 1889) für die Analyse der Fette gar dreizehn Jahre [5, Bd. 1, 102]. Da hat LIEBIG wohl flugs den Zeitaufwand der jeweiligen Forschungsprojekte insgesamt mit dem für die Elementaranalyse gleichgesetzt. LIEBIG meinte, mit Hilfe seiner vereinfachten Methode hätte BERZELIUS höchstens vier Wochen und CHEVREUL zwei Jahre nötig gehabt.

LIEBIGS Apparatur (Abb.17. 3) war nur für die Analyse von Stoffen mit der Summenformel $C_xH_yO_z$ geeignet. Eine eingewogene Substanzmenge wurde in einem abschnittsweise erhitzbaren Verbrennungsrohr mit Kupferoxid gemischt und zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserdampf (H_2O) umgesetzt. Wasserdampf wurde an wasserfreies Calciumchlorid gebunden und gewogen, Kohlenstoffdioxid in einem mit Kalilauge gefüllten Fünfkugelapparat absorbiert und ebenfalls vorher und nachher gewogen. Daraus konnten die Massen $m(C)$, $m(H)$ und $m(O)$ in der eingewogenen Probe errechnet werden:

$$m(C) = \frac{6}{22} \times m(CO_2)$$

$$m(H) = \frac{1}{9} \times m(H_2O)$$

$$m(O) = m(\text{Probe}) - m(C) - m(H)$$

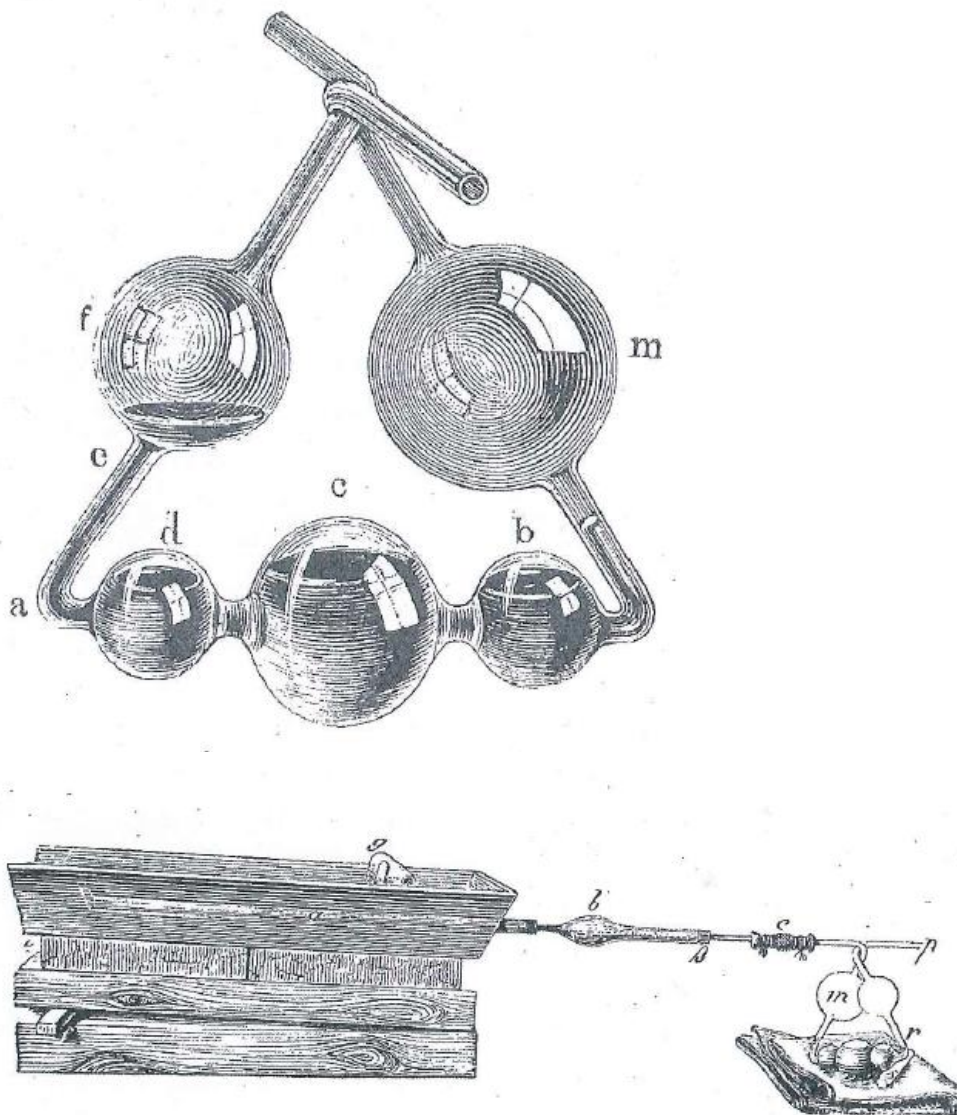


Abb. 18.3: LIEBIGS Kaliapparat (oben) und die gesamte Apparatur (unten) für die quantitative Elementaranalyse ([5], Bd. 1,104)

Da LIEBIG im Vergleich zu heute mit halb so großen Atommassen arbeitete ($H = 0,5$, $C = 6$, $O = 8$) kam er zu Formeln mit der je doppelten Anzahl von Atomen im Molekül. Beispiel: Für Bittermandelöl (Benzaldehyd) fand LIEBIG experimentell folgende prozentuale Zusammensetzung:

$$m(C) = 79,56 \% \quad m(H) = 5,56 \% \quad m(O) = 14,88 \%$$

Durch Division dieser Prozentzahlen mit den jeweiligen Atommassen kam er zu folgenden Proportionen der Atomanzahlen im Molekül:

$$Z(\text{C}) = 13,26 \quad Z(\text{H}) = 11,12 \quad Z(\text{O}) = 1,86$$

Die Umrechnung auf den kleinsten ganzzahligen Wert (durch Multiplikation mit dem Faktor $2,00/1,86 = 1,075$) führte zur folgenden Zusammensetzung des Moleküls:

$$n(\text{C}) = 14,25 \quad n(\text{H}) = 11,85 \quad n(\text{O}) = 2,00$$

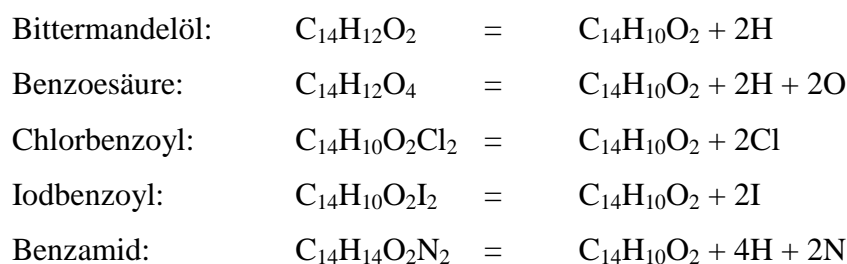
Durch Rundung schlug LIEBIG die Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ vor. Zur Kontrolle berechnete er aus dieser Formel die theoretisch zu erwartende prozentuale Zusammensetzung des Bittermandelöls:

$$m(\text{C}) = 79,25 \% \quad m(\text{H}) = 5,66 \% \quad m(\text{O}) = 15,09 \%$$

Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Prozentzahlen bestätigte im Rahmen der realistischen Messgenauigkeit die Zulässigkeit der vorgenommenen Rundung. Die heutige Summenformel des Benzaldehyd-Moleküls ist $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$.

18.8 Das Benzoyl-Radikal

Eine der grundlegenden Entdeckungen, die LIEBIG und WÖHLER gemeinsam machten, betrifft die Syntheseprodukte, die aus Bittermandelöl entstehen und deren Summenformel sie mit LIEBIGS Apparatur bestimmen konnten:



Sie erkannten, dass sich die Formeln aller dieser Stoffe aus der Atomgruppe $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ und einem variablen Rest zusammengesetzt denken lassen. Diese Atomgruppe nannten sie das „Benzoyl-Radikal“ oder kurz „Benzoyl“. Es hatte die wichtige Eigenschaft, sämtliche Reaktionen, die LIEBIG und WÖHLER untersuchten, um diese Stoffe ineinander umzuwandeln, unbeschadet zu überstehen. Aus heutiger Sicht haben LIEBIG und WÖHLER die in Abbildung 18.4 dargestellten Synthesen experimentell realisiert und als invariantes Strukturelement in allen Verbindungen die Benzoylgruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ erkannt.

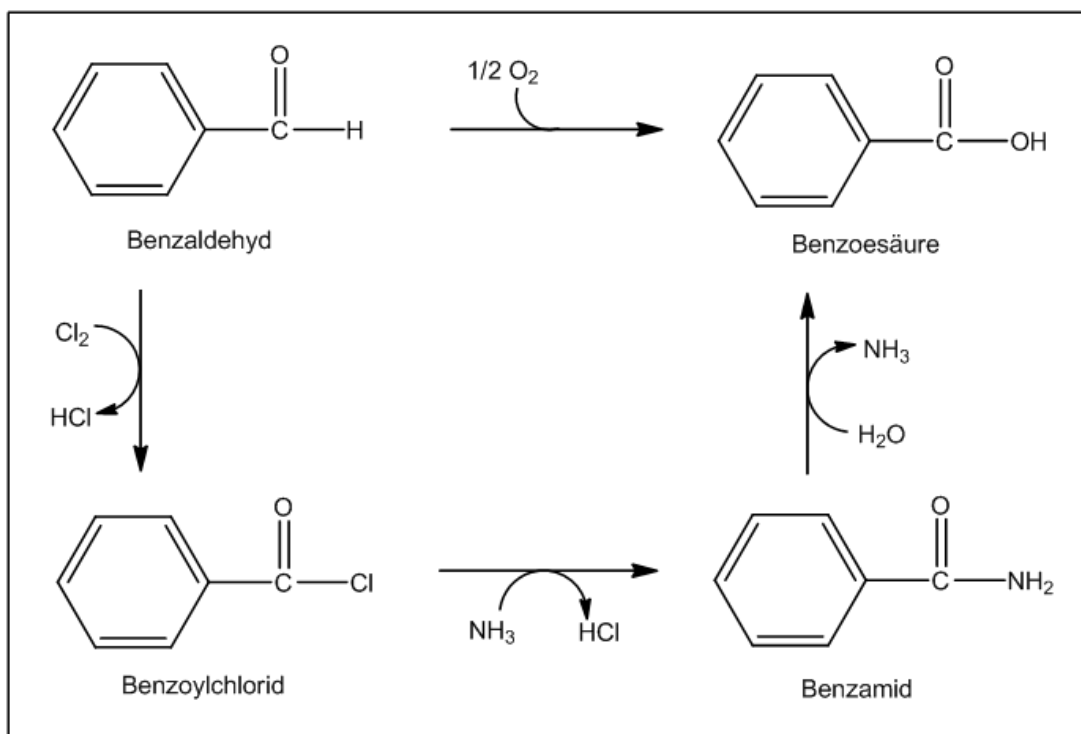


Abb. 18.4: Die von LIEBIG und WÖHLER im Jahr 1832 realisierten Synthesen in der heutigen Nomenklatur

Sie mühten sich vergeblich, das Benzoyl-Radikal als Reinstoff zu isolieren, was nach damaligem Stand der Theorie keineswegs absurd war. Es sei auch angemerkt, dass der heutige Radikalbegriff mit dem damaligen nur noch wenig gemein hat. Der Begriffsinhalt hat sich durch die Struktur- und Elektronentheorie völlig verändert. Heute versteht man unter einem Radikal ein (zumeist instabiles) Molekül mit einem ungepaarten Elektron.

BERZELIUS war von dem neuen Konzept des Benzoyl-Radikals völlig begeistert. Am 2. September 1832 schrieb er an seinen ehemaligen Schüler WÖHLER: „Die Resultate, welche Sie (gemeinsam mit Liebig) aus der Untersuchung des Bittermandelöls gezogen haben, sind gewiss die wichtigsten, die man in der veget. Chemie bis jetzt gewonnen hat, und versprechen über diesen Teil der Wissenschaft ein unerwartetes Licht zu verbreiten, sodaß man das von Ihnen hier dargelegte Factum (des Benzoyl-Radikals) wohl als den Anfang eines neuen Tages in der vegetab. Chemie ansehen kann“ [14, Bd. 1, 457].

Da sich das Benzoyl $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ bei chemischen Reaktionen wie ein unteilbares ternäres Atom verhalte, sei es sinnvoll, es in der Formelsprache mit einem eigenen Symbol zu bezeichnen. Er schlug das Symbol Bz vor, wodurch die Zusammensetzungsidee, die man ausdrücken will, dem Leser gleich mit Klarheit in die Augen fallen soll: Bittermandelöl kann demnach mit dem Symbol BzH_2 , Chlorbenzoyl mit BzCl_2 beschrieben werden.

Für Benzoesäure müsste BERZELIUS konsequenterweise die Formel BzH_2O_2 schreiben. Da er aber Säuren grundsätzlich als wasserfrei auffasst, spaltet er das Symbol H_2O ab und schreibt für Benzoesäure (die er übrigens Benzoinssäure nennt) das Symbol BzO und repräsentiert das Sauerstoff-Atom schließlich durch einen Punkt: $\overset{\cdot}{\text{Bz}}$. Einschränkend fügt BERZELIUS am Ende des Briefes noch hinzu: „Ich glaube aber dabei darauf insistieren zu müssen, dass solche Formeln nur dann einzusetzen sind, wenn die Ideen, welche sie ausdrücken sollen, einigermaßen zu bestätigten Wahrheiten emporgehoben sind, sonst werden sie nur zu Babylonischer Verbiesterung führen“ [14, Bd. 1, 459].

18.9 Von den Formeln zu den Reaktionssymbolen

Nach LIEBIGS vereinfachter Methode konnten angelernte Hilfskräfte und Studenten eine Elementaranalyse pro Tag durchführen. Da LIEBIG eine für damalige Verhältnisse große Anzahl von Chemiestudenten ausbildete und in seine Forschungsprojekte einbezog, hatte er stets genügend Personal, um viele Stoffe mit großer Genauigkeit zu analysieren. Einige Beispiele für grundlegende Stoffe aus LIEBIGS „Handbuch der Organischen Chemie“ [7] zeigt Tabelle 18.1. Offensichtlich arbeitete LIEBIG teils mit den alten und teils mit den heutigen Atommassen. Solche impliziten Systemwechsel erschweren das Lesen historischer Originalarbeiten ungemein.

Tab. 18.1: Einige Beispiele für Namen und Formeln zu LIEBIGS Zeiten

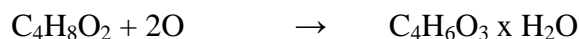
| Damaliger Name | LIEBIGS Summenformel | Heutige Summenformel | Heutiger Name |
|------------------------|--|-----------------------------------|----------------------|
| Alkohol | $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | Ethanol |
| Aldehyd | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ | Acetaldehyd |
| Essigsäure | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | Essigsäure |
| Wasserfreie Essigsäure | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ | Essigsäureanhydrid |
| Essiggeist | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ | Aceton |
| Aether | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ | Diethylether |
| Essigaether | $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | Essigsäureethylester |

Mit diesen Formeln konnte LIEBIG u.a. folgende Reaktionssymbole formulieren:

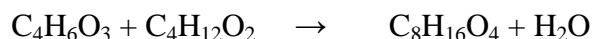
- Dehydrierung von Alkohol zu „Alcohol dehydrogenatus“ (LIEBIG: „Aldehyd“):



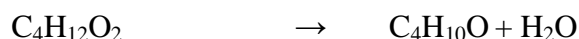
- Oxidation von Aldehyd mit Luftsauerstoff zu Essigsäure:



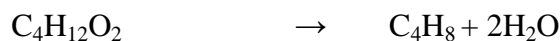
- Reaktion von wasserfreier Essigsäure mit Alkohol zu „Essigäther“ (Liebig: „Ester“):



- Dehydratisierung von Alkohol (mit Schwefelsäure) zu „Schwefeläther“ (Diethylether):



- Dehydratisierung von Alkohol (mit heißer Schwefelsäure) zu „Ölbildendem Gas“ (Ethen):



Die Verknüpfung von Formeln zu Reaktionssymbolen und die Integration von Reaktionssymbolen zu Synthesenetzen waren Meilensteine zur modernen Chemie im Vorfeld der Strukturchemie. LIEBIG betrachtete Formeln als „zusammengezogene Reaktionsgleichungen“.

18.10 Wer ist der Entdecker des Aldehyds?

Im Jahre 1832 beobachtete DÖBEREINER in Jena beim Überleiten von Alkoholdämpfen über Platinmohr ein Aufglühen des Metalls und die Bildung eines eigentümlich riechenden Stoffes, den er „Sauerstoffäther“ nannte. Er schickte eine Probe dieses Stoffes an LIEBIG zwecks Elementaranalyse. LIEBIG erkannte rasch, dass DÖBEREINERS Sauerstoffäther kein Reinstoff sondern ein Gemisch ist, so dass eine Elementaranalyse sinnlos war. Heute wissen wir (vgl. Abb. 17.5), dass sich bei dem Experiment von DÖBEREINER nicht nur Acetaldehyd bildet, sondern auch Essigsäure, Essigsäureethylester und Acetal (Diethoxyethan). Außerdem enthält das Gemisch noch Ethanol.

Durch langwierige Operationen gelang es LIEBIG schließlich, sowohl das Acetal (wasserunlöslich, Siedetemperatur 102 °C) als auch den Acetaldehyd (wasserlöslich, Siedetemperatur 22 °C) auf anderem Weg (durch Oxidation von Ethanol mit Braunstein) darzustellen. Die Elementaranalyse ergab für den Aldehyd die Summenformel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (heute: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). Für das Acetal (heute: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$) fand er allerdings nur Näherungswerte.

Einige Jahre später reklamierte DÖBEREINER die Entdeckung des Aldehyds für sich. Das brachte LIEBIG in Rage. In einer Polemik in LIEBIGS Annalen der Pharmazie stellte er im Jahr 1837 die Eigenschaften der beiden Stoffe einander gegenüber (vgl. Tab. 18.2).

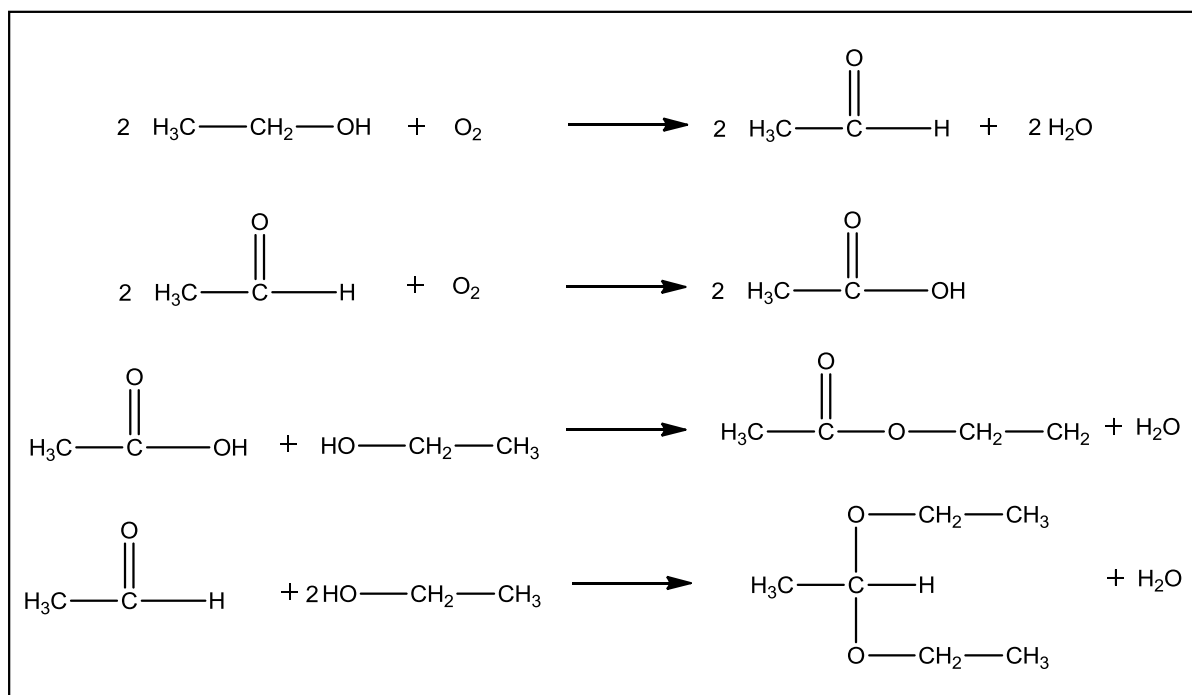


Abb. 18.5: DÖBEREINERS „Sauerstoffäther“ – ein Synthesegemisch aus Ethanol, Acetaldehyd, Essigsäure, Essigsäureethylester und Acetaldehyd-diethylacetal

Tab. 18.2: Gegenüberstellung von Eigenschaften vermuteter Substanzen durch LIEBIG

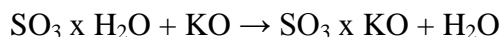
| | DÖBEREINERS Sauerstoffäther | LIEBIGS Aldehyd |
|-----------------|--|--|
| Dichte | 0,84 g/cm ³ | 0,97 g/cm ³ |
| Siedetemperatur | 75 °C | 22 °C |
| Mit Wasser | nicht mischbar | mischbar |
| Formel | - | C ₄ H ₈ O ₂ |

LIEBIGS Kommentar schließt beißend scharf: „Döbereiner hat an der Entdeckung des Aldehyds etwa den Anteil, den Newtons Apfel an der Entdeckung der Schwerkraft und des freien Falls gehabt hat“ [13].

Der 57-jährige DÖBEREINER wird über diese Abfertigung seines 34-jährigen Kollegen LIEBIG nicht gerade glücklich gewesen sein. In der Sache selbst hatte LIEBIG allerdings Recht. Es reicht in der Wissenschaft nicht aus, einen neuen Stoff hergestellt zu haben, man muss ihn auch als Reinstoff isolieren und in seinen wesentlichen Eigenschaften charakterisieren. Dazu gehört vor allem auch eine Formel, die dem jeweiligen Stand der Theorie entspricht.

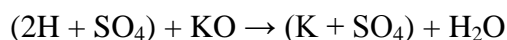
18.11 Die Konstitution der Säuren

Nach der Vorstellung von BERZELIUS, die dieser von LAVOISIER übernommen hatte, waren Säuren „Nichtmetalloxyde, die Wasser binden, und die sich mit Basen unter Austritt dieses Wassers zu Salzen verbinden“, beispielsweise die Schwefelsäure-Kalilauge-Reaktion:



Nach damaliger Auffassung handelt es sich hierbei um eine Substitutionsreaktion: „Ein Atom (Äquivalent) Schwefelsäure reagiert mit einem Atom Kali (Kaliumoxyd) zu einem Atom schwefelsaurem Kaliumoxyd (Salz) und einem Atom Wasser“. Zwischen Atom und Molekül wurde begrifflich nicht unterschieden, man benutzte zunächst noch die alten Äquivalentmassen: „O = 8, S = 16, K = 39“.

Anknüpfend an DAVY war LIEBIG allmählich zu der Auffassung gekommen, dass die Schwefelsäure, analog zur Salzsäure, eine Wasserstoffsäure sei:



LIEBIG war sich der Reichweite dieser kühnen Idee völlig bewusst, als er in einem epochemachenden Artikel über die Konstitution der Säuren im Jahr 1838 schrieb: „Das Hydrat der Schwefelsäure erscheint nach dieser Ansicht als eine Wasserstoffsäure, entsprechend dem Schwefelwasserstoff (und dem Chlorwasserstoff); das schwefelsaure Kali wird danach zu einer Verbindung von ‚K + SO₄‘. Gleich beim ersten Anblick besitzt diese Formel etwas Unnatürliches. Das Kalium zeichnet sich durch eine so eminente Neigung aus, sich mit Sauerstoff zu verbinden, man kann es nicht über sich gewinnen, es in dieser Form sich in dem schwefelsauren Kali zu denken. Hieran ist weiter nichts als Gewohnheit schuld, die uns unbewusst verführt, die Eigenschaften eines Körpers zu übertragen auf die Verbindung, die er eingegangen ist“ [1, Bd. 1, 308].

Für LIEBIG war Schwefelsäure „2 H + SO₄“, also eine zweibasige Wasserstoffsäure; Salzsäure „H + Cl“ eine einbasige und Phosphorsäure „3 H + PO₄“ eine dreibasige Wasserstoffsäure. Mit diesem neuen Konzept wurde der künstliche Gegensatz zwischen Halogensäuren und Sauerstoffsäuren aufgehoben und der Weg für die erst viel später von ARRHENIUS (1859-1927) entwickelte Ionentheorie vorbereitet, der in wässriger Lösung eine Dissoziation der Säuremoleküle HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ in die zugehörigen Ionen H⁺ + Cl⁻, 2 H⁺ + SO₄²⁻ oder 3 H⁺ + PO₄³⁻ postulierte.

LIEBIG blieb mit seinem Säurekonzept nicht bei den anorganischen Säuren stehen, sondern übertrug es auch auf organische Säuren. Aus Citronensäure hatte er mit Silberoxid ein Salz erhalten. Durch Elementaranalyse ermittelte er die Formel „C₁₂H₁₀O₁₁ + 3 AgO“.

Deshalb fasste er ein „Atom/Äquivalent Citronensäure als $C_{12}H_{10}O_{11} + 3 H_2O$ “ auf und bezeichnete diese als eine dreibasige Wasserstoffsäure. Konsequenterweise hätte er dafür die Formel „ $3 H + C_{12}H_{13}O_{14}$ “ schreiben müssen, um den Vergleich mit den anorganischen Säuren zu verdeutlichen.

BERZELIUS hingegen benutzte für ein „Atom/Äquivalent Citronensäure die Formel $C_{12}H_{10}O_{11} + H_2O$ “ und bestimmte diese als eine einbasige Sauerstoffsäure mit der Summenformel $C_{12}H_{12}O_{12}$, die er zu $C_4H_4O_4$ verkürzte.

LIEBIGS Summenformel $C_{12}H_{16}O_{14}$ entspricht doppelten Atomanzahlen gegenüber der heutigen Summenformel $C_6H_8O_7$ des Citronensäure-Moleküls. Daraus ersieht man die Anschlussfähigkeit von LIEBIGS Auffassung an die moderne Theorie. Es bedurfte nur eines Austausches der alten Äquivalentmassen „ $H = 0,5 / C = 6 / O = 8$ “ durch die heute feststehenden Atommassen „ $H = 1 / C = 12 / O = 16$ “. Folglich definierte LIEBIG Säuren wie folgt: „Säuren sind demnach gewisse Wasserstoffverbindungen, in denen der Wasserstoff vertreten werden kann durch Metalle“ [1, Bd. 1, 311]. Als Beispiele nennt LIEBIG folgende Säuren:

- Einbasig: Salzsäure, Salpetersäure, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure
- Zweibasig: Schwefelsäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Weinsäure
- Dreibasig: Phosphorsäure, Arsensäure, Cyanursäure, Citronensäure

Diese Einteilung entspricht vollkommen der heutigen Strukturtheorie und unterstreicht LIEBIGS Weitsicht, zu der er sich nach und nach durchgerungen hat: „Ich wage kaum zu gestehen, daß ich seit Jahren schon mir Mühe gegeben habe, Beweise zur Begründung dieser Hypothese aufzufinden, indem in ihr selbst, so verkehrt und widersinnig sie auch erscheinen mag, eine tiefe Bedeutung liegt, insofern sie alle chemischen Verbindungen überhaupt in eine harmonische Beziehung bringt; insofern sie die Schranke niederreißt, welche von uns zwischen den Verbindungen der Sauerstoff- und der Haloid-Salze (sowie der Salze organischer Säuren) gezogen worden sind“ [1, Bd. 1, 308].

17.12 Agrikulturchemie und Tierchemie

Es ist weder möglich noch beabsichtigt, LIEBIGS gigantisches Lebenswerk auch nur annähernd im Überblick darzustellen, einige Stichworte mögen genügen.

Nachdem LIEBIG durch zahlreiche grundlegende Publikationen (insbesondere in den von ihm redigierten Annalen der Chemie und Pharmazie) zur experimentell gestützten Theoriebildung im Bereich der gesamten damaligen Organischen Chemie beigetragen hatte, wand-

te er sich den Anwendungen der Chemie auf Agrikultur, Pflanzenphysiologie und Stoffwechsel im tierischen Organismus zu. Seine Ergebnisse publizierte er auch in renommierten Büchern [9–11]. Die häufigen Hungerjahre der damaligen Zeit, bedingt durch Bevölkerungswachstum, Missernten, Erschöpfung der Böden und Krieg, sensibilisierten ihn für die gesellschaftliche Relevanz praktisch nutzbarer Forschungsarbeiten. In einem Brief an WÖHLER am 3. Febr. 1862 schreibt er: „Alles, was wir thun und treiben, schaffen und entdecken, scheint mir unbedeutend gegen das gehalten, was der Landwirth erzielen kann. Unsere Fortschritte in Kunst und Wissenschaft vermehren nicht die Bedingungen der Existenz der Menschen, und wenn auch ein kleiner Bruchtheil der menschlichen Gesellschaft an geistigen und materiellen Lebensgenüssen gewinnt, so bleibt die Summe des Elends in der großen Masse die nämliche. Ein Hungernder geht nicht in die Kirche, und ohne ein Stück Brot geht kein Kind in die Schule. Der Fortschritt des Landwirthes hingegen lindert die Noth und die Sorgen der Menschen, und macht sie empfindungsfähig und empfänglich für das Gute und Schöne, was Kunst und Wissenschaft erworben, und gibt unseren Fortschritten erst den Boden und den rechten Segen“ [14, Bd. 2, 110].

LIEBIG analysierte, welche Nährsalze die Pflanzen den Böden in welchen Mengen beim Wachstum entziehen, und erkannte, dass ohne einen Ausgleich dieser Verluste kein nachhaltiges Wirtschaften möglich ist. Er entwickelte Kunstdünger, unterschätzte aber den Bedarf der Pflanzen an Stickstoffverbindungen in Form von Ammoniumsalzen und Nitraten sowie das Rückhaltevermögen des Bodens für wasserlösliche Mineralstoffe. Deshalb bevorzugte er wasserunlösliche Phosphate, die aber eben deshalb von den Pflanzen nicht aufgenommen werden konnten. Auch wenn LIEBIG hie und da Fehler machte und selbst zur Polemik gegen tatsächliche oder vermeintliche Fehler neigte, wird heutzutage niemand daran zweifeln, dass LIEBIG eine wichtige Debatte zur Agrikulturchemie angestoßen und durch seine Forschungsbeiträge vorangebracht hat.

Nach der Pflanzenphysiologie (1840) wandte sich LIEBIG der Tierphysiologie (1842) zu. In einem aufwendigen Projekt analysierte er den Kohlenstoffgehalt in der Nahrung und in den Exkrementen von 856 Soldaten. Er fand, dass ein Soldat täglich im Durchschnitt „27,5 Loth Kohlenstoff metabolisiert“ (den Kohlenstoff der Exkremente abgerechnet). Da sich die Körpermasse der Probanden nicht änderte, „mussten eben diese 27,5 Loth Kohlenstoff in Form von 100,8 Loth Kohlenstoffdioxid ausgeatmet worden sein“, was er aber begreiflicherweise wegen des enormen Aufwandes experimentell nicht verifizierte. Er untersuchte auch den Stickstoffgehalt von Blut, Muskelfleisch, Eiklar etc. und kam zu ähnlichen Werten wie der holländische Physiologe MULDER.

Voller Freude über seine Resultate und überzeugt von der Wichtigkeit seiner praxisnahen Forschungen widmete er sein Buch „Die Organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie“ (1842) „meinem Freunde J.J. Berzelius als ein Zeichen inniger Zuneigung und aufrichtiger Hochachtung“. Eine zuvor etwas blumiger und schwülstiger formulierte Widmung hatte BERZELIUS per Mitteilung an seinen Schüler WÖHLER auf indirektem Wege abgelehnt. Des Weiteren sprach sich BERZELIUS in seinem vielgelesenen Jahresbericht sehr kritisch über LIEBIGS angeblich allzu rasche Schlussfolgerungen aus, beispielsweise über die energetischen Aspekte des Stoffwechsels. Er bedauerte, „dass LIEBIG seine glänzenden Beiträge zur chemischen Grundlagenforschung nicht fortgesetzt, sondern sich einem allzu komplexen, mit den derzeitigen Mitteln nur unsicher zu bearbeitenden Forschungsgebiet verschrieben habe“. BERZELIUS disqualifizierte LIEBIGS Forschungsmethode als „Probabilitätschemie“. Das hat LIEBIG sehr verletzt. Am 22. April 1842 schrieb er an BERZELIUS: „Mein theurer, hochverehrter Freund. Du bist ungerecht gegen mich, und diess thut mir leid, weil Du es gegen keinen Menschen (sonst) bist. Die Dedikation ist aus dem Innersten meiner Seele geflossen, und Du hast Unrecht, meine Empfindungen herabzusetzen. Ich dachte gar nicht daran, Dir eine Schmeichelei zu sagen oder Dich zu bestechen, und Du weisst diess auch. In der Beurteilung meiner Agrikulturchemie hast Du mir auch nicht Gerechtigkeit widerfahren lassen. Ich weiss, daß ich meine Fehler habe und dass ich nicht infallible bin; allein man muss das Falsche und das Gute gegen einander abwägen, und wenn die Wage sich für das letztere neigt, so muss man billig sein“ [17, 204].

WÖHLER, der mit beiden Forschern innig befreundet war, versuchte zu vermitteln – letztlich vergeblich. Der Bruch zwischen LIEBIG und BERZELIUS ließ sich bedauerlicherweise nicht mehr heilen, obwohl sie sich gelegentlich noch bis zum Jahr 1845 sehr höfliche, ja freundschaftliche Briefe schrieben.

18.13 Schluss

LIEBIG hat sich in seinen Gießener Forschungsjahren (1824-1852) ein enormes Image als international anerkannter Chemiker aufgebaut. Sein anfänglich armseliges Labor, seine Sachmittel und sein Gehalt wurden unter dem Eindruck seiner Erfolge nach und nach aufgestockt. Rufe an andere Universitäten (nach Heidelberg als Nachfolger von LEOPOLD GMELIN und nach Wien) hat er abgelehnt. Doch dem sehr verlockenden Angebot der Universität München – verbunden mit einem modernen Forschungslabor, Befreiung von Lehrverpflichtungen, attraktiver Dienstwohnung, großzügigem Gehalt, Kontakt zum bayrischen Königshaus –

konnte und wollte er nicht entsagen. So wurde er 1852 nach München berufen, wo er bis zu seinem Tod im Jahr 1873 in der Forschung, in der Bildungspolitik und in der Publizistik im Sinne einer auch heute noch aktuellen Scientific Literacy vieles bewirkte. Dazu gehören die „Chemischen Briefe“ [13], die erstmals 1844 und danach in vielen aktualisierten Neuauflagen erschienen. In diesen Essays hat er die damals bekannten Grundlagen und Anwendungen der Chemie für Laien allgemeinverständlich dargestellt – sehr lesenswert, auch heute noch!

18.14 Chemiedidaktische Relevanz

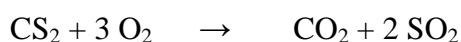
Das Leben und Werk LIEBIGS bietet gute Möglichkeiten, ein Stück Chemiegeschichte in den allgemeinbildenden Unterricht und in die Chemielehrerbildung zu integrieren. Neben den bereits genannten Werken [1-19] sind noch besonders zu empfehlen:

- Eine an der Entdeckungsgeschichte der Aldehyde orientierte Unterrichtskonzeption [20] nach dem historisch-problemorientierten Unterrichtsverfahren von JANSEN und MATUSCHEK, mit vielen integrierten Schülerexperimenten und Ausschnitten von Originaltexten,
- ergänzend dazu eine Kurzbiographie über LIEBIG von JANSEN [21], die sich sowohl zum Einstieg als auch zum Abschluss eines Unterrichtsprojekts über LIEBIG eignet.
- Der streitbare LIEBIG [5, Bd. 2] hat sich nicht nur mit WÖHLER (vgl. Kap. 18.6) und BERZELIUS (vgl. Kap. 18.12) angelegt, sondern auch mit MITSCHERLICH (1794-1863), einem Schüler von BERZELIUS. Es ging dabei um die Beziehung des Benzols zu Benzoesäure, die MITSCHERLICH zu Recht behauptete und LIEBIG leugnete, weil die Summenformel des Benzolmoleküls (C_6H_6) nicht mit dem Benzol-Radikal ($C_{14}H_{10}O_2$) in Einklang zu bringen war. Die Kontroverse LIEBIG-MITSCHERLICH haben JANSEN, MATUSCHEK, FICKENFRERICHs und PEPER [22] mit interessanten Quellentexten sehr schön dokumentiert.
- Ein Artikel von KRÄTZ [23] beleuchtet LIEBIGs Rolle als Gutachter bezüglich der Qualität eines englischen Biers: „Mr. Allsopp wants to have your name associated with his beer“. Es ging um die Frage, ob dem Pale Ale von Mr. ALLSOPP zur Abrundung des bitteren Geschmacks der Giftstoff Strychnin zugesetzt wurde, was Mr. ALLSOPP vehement bestritt. Am 8. Mai 1852 schrieb LIEBIG an seinen Schüler A.W. HOFMANN in London: „Das Bier von Allsopp ist angekommen, ich habe einige Versuche damit gemacht, wirklich nur, um sagen zu können, daß sie gemacht wurden; die Hauptversuche bestanden darin, daß ich mir eine Boulette sehr gut schmecken ließ... Wenn ich dieses unvergleichliche Pale Ale hier wohlfeil haben könnte, würde ich kein anderes Bier trinken, es übertrifft in der That alles, was wir in Deutschland haben“ [23]. LIEBIG war also von vornherein von der Reinheit des Biers und von

der Unschuld des Brauers überzeugt, von dem er nur Gutes gehört hatte, und fügte am 17. Juni 1852 hinzu: „Ich eile, Ihnen den Empfang des Cheques von Allsopp über 100 Pfund anzuzeigen. Dies ist das beste Geschäft, was ich in meinem Leben gemacht habe; es kommt mir beinahe lächerlich vor, für einen solchen Brief eine solche Summe anzunehmen; ich kann mich freilich beruhigen, da Allsopp meint, es sei ihm die Summe wert“ [22, 25].

- BARKE [24] beschreibt ein sehr eindrucksvolles Demonstrationsexperiment „Liebig's königlicher blauer Blitz“. Es handelt sich um die spektakuläre Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit Lachgas: $\text{CS}_2 + 3 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{N}_2 + \text{CO} + \text{SO}_2 + \text{S}$.

LIEBIG zeigte dieses Experiment – bekannt unter dem Namen „bellender Hund“ – am 12. Februar 1853 in München als Showversuch in Anwesenheit der königlichen Familie des bayerischen Hofes. Da das Experiment vorzüglichen Eindruck machte, wurde eine Wiederholung gefordert. Dabei reichte LIEBIGS Assistent dem Demonstrator versehentlich Sauerstoff statt Lachgas, was zu einer heftigen Explosion mit Splitterwirkung führte:



„Die Königin Therese blutete aus einer zolllangen Wunde auf ihrer Wange, Prinz Luitpold war durch einen Glassplitter am Scheitel verwundet“ [23, 7]. LIEBIG selbst kam wie durch ein Wunder mit etlichen Blessuren davon. Wie die Geschichte weitergeht, und welche Regieanweisungen für ein öffentlichkeitswirksames Nachspielen dieser Geschichte im Rahmen einer Showvorlesung zu beachten sind, lese man bei BARKE [24] nach – es lohnt sich!

Da der Chemieunterricht sich nicht nur auf Showexperimente stützen kann und soll, sei auf einige Experimente aus dem PIN-Konzept [25] hingewiesen, die sich vorzüglich mit LIEBIGS Arbeiten zu grundlegenden organischen Stoffen und ihren Reaktionen kombinieren lassen – nicht als direkte Nachstellung historischer Experimente, sondern als „history lift“ zu deren Verständnis im Chemieunterricht:

- Nachweisreaktionen für funktionelle Gruppen [25, 295]: Cernitrattest (Alkoholgruppen), Bromthymolblautest (Carbonsäuregruppen), Rojohntest (Estergruppen), DNPH-Test (Aldehyde, Ketogruppen), Fehlingtest (Aldehydgruppen), auch in Alltagsprodukten [25, 313]
- Oxidation von Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Essigsäureethylester und Acetal mit Kaliumpermanganat [26]
- Synthese und Hydrolyse von Essigsäureethylester [25, 247] und anderen Estern
- Synthese und Hydrolyse von Acetaldehyddiethylacetal [25, 253]
- Synthese von Diethylether und Ethen nach Liebig [25, 255]
- Reduktion von Acetaldehyd und Aceton mit Natriumborhydrid [25, 259]

- Qualitative Elementaranalyse zum Nachweis von C-Atomen, H-Atomen und O-Atomen in organischen Molekülen [25, 317]
- Bestimmung der molaren Masse und der Anzahl von C-Atomen in den Molekülen von Ethanol und Propanol [25, 321], sowie die Ermittlung der molaren Massen von 23 organischen Stoffen (Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Ether, Acetal) und von Wasser unter einheitlichen Bedingungen [27]
- Ein Experiment zur Elementaranalyse organischer Verbindungen nach LIEBIG beschreibt CONRAD [28] am Beispiel von Glucose, Fructose und Galactose.

Literatur

- [1] Volhard, J.: Justus von Liebig. 2 Bde. Leipzig 1909 (Barth)
- [2] Liebig, G. (Hrsg.): Justus von Liebig. Eigenhändige biographische Aufzeichnungen. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 23 (1890), 817
- [3] Winderlich, R.: Justus Liebig. In: Bugge, G.: Das Buch der großen Chemiker. Bd 2. Weinheim 1965 (Chemie)
- [4] Ostwald, W.: Große Männer. Leipzig 1910 (Akad. Verlagsgesellschaft)
- [5] Der Präsident der Justus-Liebig-Universität Gießen (Hrsg.): Justus Liebig (1803-1873). Ausstellungskatalog. Gießen 2003, 3Bde:
Band1: Justus Liebig: Seine Zeit und unsere Zeit
Band2: Justus Liebig: Der streitbare Gelehrte
Band3: Justus Liebig: Die „Chemischen Briefe“
- [6] Liebig, J., Poggendorf, J.C., Wöhler, F.: Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, 10 Bde. Braunschweig 1842-1864 (Vieweg)
- [7] Liebig, J.: Handbuch der Organischen Chemie mit Rücksicht auf Pharmacie. Heidelberg 1843 (Winter)
- [8] Liebig, J.: Anleitung zur Analyse organischer Körper. Braunschweig 1837 (Vieweg)
- [9] Liebig, J.: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie. 9. Aufl. Braunschweig 1849 (Vieweg). Reprint und Ergänzungsband von W. Lewicki (Hrsg.): Holm 1995 (Agrimedia)
- [10] Liebig, J.: Die Organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. Braunschweig 1842 (Vieweg)
- [11] Büttner, J., Lewicki, W.: Stoffwechsel im tierischen Organismus. Historische Studien zu Liebig's „Tierchemie“ von 1842. Seesen 2001 (HisChymia)
- [12] Krätz, O.P., Priesner, C.: Liebig's Experimentalvorlesung und Kekulé's Mitschrift. Weinheim 1983 (Chemie)
- [13] Liebig, J.: Chemische Briefe. Heidelberg 1844 (Winter)
- [14] Hofmann, A.W.: Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829-1873. 2 Bde. Braunschweig 1888 (Vieweg)
- [15] Lewicki, W.: Wöhler und Liebig. Briefe von 1829-1873. Göttingen 1982 (Cromm)
- [16] Carriere, J.: Berzelius und Liebig. Ihre Briefe von 1831-1845, mit erläuternden Einschaltungen aus gleichzeitigen Briefen von Liebig und Wöhler sowie wissenschaftlichen Nachweisen. München 1893 (Lehmann)
- [17] Reschke, T.: Berzelius und Liebig. Ihre Briefe von 1831-1845, mit gleichzeitigen Briefen von Liebig und Wöhler. Göttingen 1982 (Cromm)
- [18] Brock, W. H.: Justus von Liebig und August Wilhelm Hofmann in ihren Briefen (1841-1873). Weinheim 1984 (Chemie)

- [19] Brock, W. H.: Justus von Liebig, Eine Biographie des großen Wissenschaftlers und Europäers. Braunschweig 1999 (Vieweg)
- [20] Matuschek, C., Jansen, W., Peper-Bienzeisler und Fickenfrerichs, H.: Aldehyde – eine an der Entdeckungsgeschichte orientierte Unterrichtskonzeption. PdN-Chemie 34 (1985), H 2, 7
- [21] Jansen, W.: Zum Gedenken. Justus Liebig, 1. Mai 1803-18. April (1873). CHEMKON 10 (2003), Heft 2, 100
- [22] Jansen, W., Matuschek, C., Fickenfrerichs, H., Peper, R.: Über das Verhältnis großer Chemiker zueinander. PdN-Chemie 35 (1986), H 2, 12
- [23] Krätz, O.: Eine Geisterbeschwörung. Liebig und das Strychnin-Gespenst. ChiuZ 24 (1990), 23
- [24] Barke, H.D.: Liebig's königlicher Blitz. - PdN – ChiS 57 (2008), H 4, 6
- [25] Harsch, G., Heimann, R.: Didaktik der Organischen Chemie nach dem PIN-Konzept. Vom Ordnen der Phänomene zum vernetzten Denken. – Braunschweig 1998 (Vieweg)
- [26] Liedel, A., Harsch, G., Heimann, R.: Ersatzstoffüberprüfung in der organischen Schulchemie. Lässt sich das toxische Oxidationsmittel Kaliumdichromat durch Kaliumpermanganat ersetzen? Münster 2011 (Schüling)
- [27] Heimann, R., Harsch, G.: Die Ermittlung molarer Massen organischer Flüssigkeiten unter einheitlichen Bedingungen. CHEMKON 7 (2000), H 2, 73
- [28] Conrad, W.: Die Elementaranalyse organischer Verbindungen nach Justus v. Liebig. MNU 32 (1979), H 3, 165
- [29] Internet – Wikipedia : Liebig