

Günther Harsch, Nina Harsch

19. WÖHLER – Aluminium, Harnstoff, Isomerie, Katalyse

„Für alle Zeiten werden die Namen Liebig und Wöhler miteinander verknüpft sein und in der Wissenschaft leuchten wie Sterne in der Natur“ [1]. So beginnt ein Pionier der Chemiedidaktik, RUDOLF WINDERLICH, seine Kurzbiographie über FRIEDRICH WÖHLER (1800-1882). Er ist der Entdecker des Elements Aluminium (1827), dem kurz darauf die Harnstoffsynthese (1828) gelang, und der zeitlebens mit BERZELIUS (1799-1848) und LIEBIG (1803-1873) wissenschaftlich kooperierte und persönlich befreundet war.

WÖHLER hat mit zahlreichen Publikationen die anorganische, organische und analytische Chemie seiner Epoche entscheidend mitgeprägt. Gemessen an dem überragenden Einfluss von BERZELIUS und LIEBIG auf die Scientific Community und auf die Entwicklung der Chemie blieb der ruhige, besonnene, stets auf Ausgleich bedachte und kaum zur Polemik neigende WÖHLER eher im Hintergrund, was seine Leistungen aber nicht schmälert. WÖHLERS Leben und Werk [1-6] sind in der Literatur im Vergleich zu BERZELIUS und LIEBIG deutlich schmaler, aber dennoch ausreichend dokumentiert.



Abb. 19.1: Portrait FRIEDRICH WÖHLER und Denkmal in Göttingen [2]

19.1 Der junge WÖHLER

FRIEDRICH WÖHLER wurde am 31.07.1800 in der Nähe von Frankfurt als Sohn wohlhabender, gebildeter Eltern geboren. Sein Vater war Stallmeister, landwirtschaftlicher Berater und Hoftheaterintendant des Herzogs von Meiningen, 1812 zog die Familie nach Frankfurt, wo FRIEDRICH WÖHLER das Gymnasium besuchte. Ab 1820 studierte er Medizin, zunächst in Marburg, dann in Heidelberg, wo er 1823 unter Anleitung von LEOPOLD GMELIN (1788-1853), Professor der Medizin und Chemie, zum Dr. med. promovierte. Sein besonderes Interesse für die Experimentalchemie wurde von GMELIN erkannt und gefördert. Dem Rat GMELINS folgend, schrieb WÖHLER am 17. Juli 1823 an BERZELIUS in Stockholm: „Durch das Studium Ihrer Schriften von der größten Hochachtung für Sie durchdrungen, hielt ich es von jeher für ein großes Glück, unter der Leitung eines solchen Mannes diejenige Wissenschaft treiben zu können, die immer meine Lieblingsneigung war. Ich wage es daher, besonders durch den Rath des Herrn L. Gmelin aufgemuntert, unter dessen Leitung ich seither die Chemie betrieb, anzufragen, ob mir das Glück zu Theil werden kann, künftigen Winter in Ihrem Laboratorium arbeiten zu können. Mit der größten Hochachtung F. Wöhler“ [5, Bd. 1, 1-2].

Am 1. August 1823 antwortete BERZELIUS: „Wer unter der Leitung des Herrn Leopold Gmelin Chemie studiert hat, findet gewiss bey mir sehr wenig zu lernen. Demungeachtet will ich mir nicht die glückliche Gelegenheit, Ihre persönliche Bekanntschaft zu machen, versagen, und werde Sie daher herzens gern als mein Arbeits-Camerade annehmen. Nur wünsche ich, dass Sie nicht bekannt machen, dass Ihre Reise nach Stockholm durch ein zwischen uns getroffenes Übereinkommen bedingt wird, weil ich ein par andere, die ich entweder für ganz Anfänger oder solche die sich, durch seine ausländische Studien, geltend machen wollten, zu halten Ursach habe, ein abneigendes Antwort gab. Haben Sie die Güte Hrn. Hofrath Gmelin mein Respect zu melden. Ganz ergebenst Jac. Berzelius“ [5, Bd. 1, 2-3].

Die Anreise dauerte länger als gedacht, da in Travemünde nur ein einziges in Betracht kommendes Segelschiff für Stockholm im Hafen lag. In seinen „Jugenderinnerungen eines Chemikers“ schreibt WÖHLER als 75-jähriger: „Der Capitän verstand sich dazu, mich mitzunehmen, aber erst in drei Wochen, weil er nicht früher volle Ladung habe. Indessen wurden nach und nach 6 Wochen daraus. Diesen Zeitverlust würde ich wohl nicht ertragen haben, hätte ich hier nicht den durch seine Reisen auf Island und im Ural bekannten originellen Mineralienhändler namens Menge gefunden, in dessen Lager ich meine mineralogische Liebhaberei täglich befriedigen konnte“ [3, 838].

Ende Oktober 1823 betrat er schwedischen Boden und freute sich bei der Passkontrolle, dass er keine Einreisegebühren zu entrichten hatte. Der alte Kommandant der Zollstation ließ den 23-jährigen Dr. med. wissen, „dass er für die Wissenschaft und seinen berühmten Landsmann Berzelius eine zu hohe Achtung habe, als dass er Einem etwas nehmen sollte, der seiner Studien wegen eine so weite Reise mache“ [5, Bd. 1, 839].

WÖHLER machte sich auf den Weg zum Hause der Akademie der Wissenschaft in Stockholm, wo BERZELIUS wohnte: „Mit klopfendem Herzen stand ich vor Berzelius‘ Thür und zog die Schelle. Ein sauber gekleideter, stattlicher Mann von blühendem Aussehen öffnete. Es war Berzelius selbst. Er hiess mich freundlichst in deutscher Sprache willkommen, derer er so mächtig war, wie der französischen und englischen“ [5, Bd. 1, 840].

BERZELIUS verfügte über ein sehr schlichtes aber zweckmäßig eingerichtetes Labor, in dem WÖHLER fortan täglich mit dem großen Meister experimentieren durfte und dabei nicht nur den Umgang mit Apparaturen, Reagenzien, Lötrohr, Quecksilberwanne und Glasblasetisch erlernte, sondern auch die Herstellung von Kalium, um reine Kalilauge für die Analytik durch Reaktion mit Wasser zu erzeugen. Für die Sauberkeit im Labor war „die gestrenge Anna, die Köchin“, zuständig, die täglich die Gefäße zu reinigen hatte. Als Anna einmal beim Reinigen eines Gefäßes bemerkte, es rieche stark nach „oxydierter Salzsäure“, sagte BERZELIUS: „Hör‘ Anna, Du darfst nun nicht mehr sagen: oxydierte Salzsäure; sondern musst sagen: Chlor; das ist besser“ [3, 841].

Das überraschte WÖHLER, da BERZELIUS bislang immer die Ansicht vertreten hatte, das heutige Chlorgas sei kein Element, sondern das Oxyd eines bis dato unbekannten Elements namens Muriaticum. Um weder "elementares Chlor" noch „Muriaticumoxyd“ sagen zu müssen, was ja beides spekulativ war, nannte er das Gas „oxydierte Salzsäure“, da es so gewöhnlich mit Hilfe von Braunstein hergestellt wurde. BERZELIUS hatte sich nunmehr also der Theorie von HUMPHRY DAVY (1778-1829) angeschlossen, der seit eh und je die Ansicht vertreten hatte, dass Chlor ein Element sei.

In den langen Winterabenden saß WÖHLER häufig mit BERZELIUS am Kamin, wo der Meister ihm von seinen Reisen nach Frankreich und England erzählte, von den neuesten Forschungsarbeiten und Anekdoten der damaligen Notabilitäten in der Wissenschaft – GAY-LUSSAC, THENARD, DULONG, WOLLASTON, DAVY – die er alle persönlich kannte. „Am höchsten in seiner Achtung und Verehrung standen bei ihm GAY-LUSSAC und HUMPHRY DAVY, von welchem letzteren er stets mit Bewunderung seines großen Genies sprach. Mit allen stand er in Correspondenz. Ihre Briefe verwahrte er wohl geordnet in Mappen. Mit Vergnügen benutz-

te ich die Erlaubnis, sie zu lesen. Auch das Besehen seiner Mineralien-Sammlung stand mir frei“ [3, 842-843].

WÖHLER wurde von BERZELIUS in jeder Hinsicht gefördert und zum gewandten, sicheren Analytiker erzogen. Er erlernte auch die Herstellung schwieriger Präparate und vertiefte seine mineralogischen Kenntnisse durch Exkursionen, z.B. zu den Kupfergruben von Fahlun, wo er Kupfer- und Schwefelkies, silberhaltigen Bleiglanz und schöne Zinkspinelle sammelte.

Im Sommer 1824 erhielt BERZELIUS überraschende Post aus Göteborg mit der Anrede: „My dear Sir and very honoured brother in science“ [3, 846]. Es war HUMPHRY DAVY, der auf der Durchreise einen Freundschaftsbesuch machen wollte.

WÖHLER fieberte dem Besuch des berühmten Entdeckers der Alkalimetalle entgegen, aber DAVY erschien zum vereinbarten Termin nicht, und als BERZELIUS schon alle Hoffnung fuhren ließ und verdrießlich wurde, kam er doch, und entschuldigte sich in seiner charmanten Art mit entwaffnender Offenheit, er habe in Halmstadt so viele Lachse gefangen, dass er sich unmöglich von seiner Leidenschaft, dem Angeln von Wildfischen, habe losreißen können. Das fand der stets korrekte BERZELIUS nicht besonders respektvoll und hat es DAVY auch übelgenommen. BERZELIUS war in der Regel ausgeglichen und heiter. War er aber schlechter Laune und hatte gerötete Augen, dann war ein Anfall seiner periodischen Migräne vorauszu- sehen, bei der er sich dann einschloss und sich Tage lang nicht sehen ließ. Diese Migräneanfälle verschlimmerten sich im Laufe der Jahre, was zwanzig Jahre später vielleicht auch zum Bruch mit LIEBIG beigetragen hat.

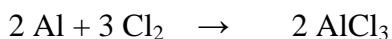
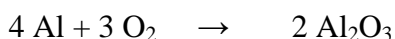
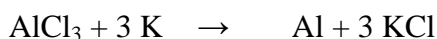
19.2 Chemielehrer in Berlin

Nach seiner Rückkehr nach Deutschland wurde WÖHLER eine Stelle als Chemielehrer an der neugegründeten Gewerbeschule in Berlin angeboten. WÖHLER zögerte, da er eigentlich die Habilitation in Heidelberg anstrebte. Er bat BERZELIUS um Rat, und dieser schrieb ihm am 30. Nov. 1824: „Was die Berliner Stelle betrifft, so rathe ich, sie anzunehmen, wenn der Gehalt nicht zu knapp ist. Der Bedarf an guten Chemielehrern in Preußen ist gross, und der Stellen sind viele; man hat es hier stets in erster Hand, eine gute Stelle zu bekommen. Gruss und Freundschaft, Jac. Berzelius“ [4a, 3147-3148].

WÖHLER unterschrieb einen Einjahresvertrag „auf gegenseitige Probe“, der dann einvernehmlich unbefristet verlängert wurde. Er erhielt eine Dienstwohnung, in der gut hundert Jahre vorher der Alchemist GRAF RUGGIERO untergebracht war, bevor ihn der KURFÜRST VON BRANDENBURG wegen Misserfolgs und Betrugs hinrichten ließ.

19.3 Aluminiumsynthese

Unter demselben Dache wie einst der Alchemist, versuchte nun WÖHLER zwar nicht Gold, doch Aluminium zu machen, was bislang noch keinem gelungen war. An seinen Mentor BERZELIUS schrieb er am 10. Okt. 1827: „Das Chloraluminium zersetzt sich mit Kalium unter Explosion, so dass die Glasröhren zerschmettert werden. Ich legte dann Kaliumstücke in einen Platintiegel, bedeckte sie mit Chloraluminium und erhitze, bey aufgelegtem Deckel, gelinde, bis die Zersetzung vorbey war. Das Resultat war ein graues, nicht sehr schweres Pulver. Unter dem Polirstrahl nimmt es vollkommen eisengrauen Metallglanz an. In die Lichtflamme [Kerzenflamme] gestreut, verbrennt es äußerst brillant, ähnlich wie Eisen, und die herunterfallenden Partikelchen sind schneeweiß. In Chlorgas gelinde erhitzt, verbrennt es sehr lebhaft zu Chloraluminium. – Ich habe nur erst einen Versuch gemacht, aber es sieht doch aus, als ob dies Aluminium sey“ [5, Bd. 1, 196-197]. Aus heutiger Sicht hat WÖHLER folgende Reaktionen realisiert:



Diese ersten Experimente und Schlussfolgerungen erwiesen sich als reproduzierbar [7] und damit wurde WÖHLER zum Entdecker des Elements Aluminium. Nach demselben Verfahren gelang ihm ein Jahr später auch die Isolierung der Elemente Beryllium und Yttrium [8] aus dem Mineral Gadolinit, das ihm BERZELIUS geschenkt hatte. Er musste allerdings zuvor bei seinem Mentor um Nachschlag bitten, „denn die geringen Stoffmengen, die er besaß, warf ihm eines Tages seine dumme, unchemische Magd zum Fenster hinaus“ [1, S. 37]. Nach Empfang des kostbaren Minerals kostete es dem Mineralienliebhaber WÖHLER nach eigenem Bekunden „einige Überwindung, die schönen Stückchen zu pulvern“ [1, 37].

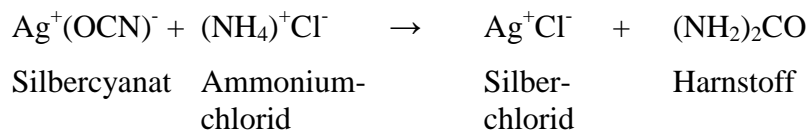
19.4 Harnstoffsynthese und Isomeriebegriff

Etwa zur gleichen Zeit gelang WÖHLER im Grenzgebiet zwischen der anorganischen und organischen Chemie eine weitere wichtige Entdeckung – die Synthese von Harnstoff aus Ammoniumcyanat. Aus heutiger Sicht ist es folgende Reaktion (vgl. Abb. 19.2):

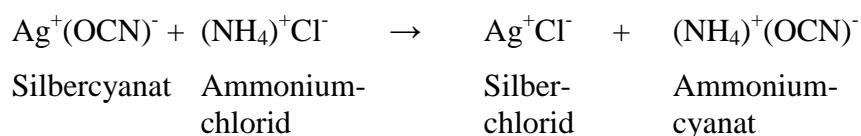


Da die Summenformel für Edukt und Produkt gleich ist ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), handelt es sich um eine der historisch ersten Isomerisierungsreaktionen. Das Wort „Isomerie“ wurde allerdings erst zwei Jahre später von BERZELIUS in seinen „Jahresberichten“ von 1830, die WÖHLER regelmäßig aus dem Schwedischen ins Deutsche übersetzte, geprägt. Den Begriffsinhalt hat WÖHLER bereits zwei Jahre früher vorweggenommen.

Er veröffentlichte seine Entdeckung sofort in POGGENDORFS Annalen [9]. Aus dieser Publikation geht hervor, „daß man die oben erwähnte krystallisierte, weiße Substanz [Harnstoff] am besten erhält, wenn man cyansaures Silberoxyd durch Salmiak-Auflösung zersetzt“ [9, S. 253]. Aus heutiger Sicht hat WÖHLER folgende Synthese durchgeführt:



Erwartet hatte er hingegen die Bildung von „cyansaurem Ammoniak“. Aus heutiger Sicht:



Beim Eindampfen der Lösung zersetzte sich das instabile Ammoniumcyanat zu Harnstoff, den WÖHLER leicht vom schwerlöslichen „Chlorsilber“ abtrennen konnte: „Ich bekam diese Substanz zu farblosen, klaren, oft mehr als zolllangen Krystallen angeschossen“ [9, 253]. Durch Vergleich mit authentischem, aus Urin abgeschiedenem Harnstoff konnte er die Identität von „Cyansäure-Harnstoff“ und „Pisse-Harnstoff“ nachweisen.

Da der Engländer WILLIAM PROUT (1786-1850) – nicht zu verwechseln mit dem Franzosen PROUST (1755-1826) – zehn Jahre zuvor eine Elementaranalyse für authentischen Harnstoff publiziert und daraus die Summenformel $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (heute: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) abgeleitet hatte, konnte WÖHLER seine Idee der Isomerie durch ein Reaktionssymbol ausdrücken:



Man beachte aber, dass er für die Reaktion ein Wassermolekül postulieren musste, das in der Formel des Salzes nicht enthalten ist! Man beachte auch, dass WÖHLER die alten Äquivalenzmassen seines Mentors BERZELIUS benutzte: „H = 0,5 / C = 6 / N = 7 / O = 8“.

Das ist wohl der Grund dafür, dass er die Isomerisierungsidee am Schluss seines Artikels nur vorsichtig andeutet: „Ich enthalte mich aller Betrachtungen, die sich in Folge dieser Thatsachen so natürlich darbieten, besonders in Beziehung auf die Zusammensetzungsverhältnisse organischer Stoffe, in Beziehung auf gleiche elementare und quantitative Zusammensetzung bei Verbindungen von sehr verschiedenen Eigenschaften, wie es unter andern von der Knallsäure und Cyansäure angenommen wird, und es muß erweiterten Erfahrungen über mehrere ähnliche Fälle überlassen bleiben, welche allgemeine Gesetze sich davon ableiten lassen“ [9, 256].

In seinem Brief an BERZELIUS vom 22. Februar 1828 äußerte er sich diesbezüglich sehr viel entschiedener: „Nach Prout’s Analyse ist Harnstoff = (4N + 2C + 8H + 2O), das heißt, cyansaures Ammoniak mit einem Atom Wasser. Dieser Wassergehalt ist freilich nur supponiert, aber doch wohl so gut als gewiss. – Dies wäre also ein unbestreitbares Beispiel, dass zwei ganz verschiedene Körper dieselbe Proportion von denselben Elementen enthalten können, und dass nur die ungleiche Art der Vereinigung die Verschiedenartigkeit in den Ei-

genschaften hervorbringt. Dies wäre dann auch eine Bestätigung von Gay-Lussacs Ansicht von der Cyansäure (heute: HOCN) und der Knallsäure (heute HCNO) und von Faraday's zwei Kohlenwasserstoff-Arten (heute: Ethen C_2H_4 und Buten C_4H_8)“ [5, Bd 1, 207].

WÖHLER schließt seinen Brief mit einer naturphilosophisch-spekulativen Anmerkung: „Diese künstliche Bildung von Harnstoff, kann man sie als ein Beispiel von Bildung einer organischen Substanz aus unorganischen Stoffen betrachten? Es ist auffallend, dass man zur Hervorbringung von Cyansäure (und auch von Ammoniak) immer doch ursprünglich eine organische Substanz haben muss, und ein Naturphilosoph würde sagen, dass sowohl aus der tierischen Kohle, als auch aus den daraus gebildeten Cyanverbindungen, das Organische noch nicht verschwunden, und daher immer noch ein organischer Körper daraus wieder hervorzu-bringen ist“ [5, Bd.1, 208].

19.5 Rezeption der Harnstoffsynthese

BERZELIUS war von WÖHLERS Harnstoffsynthese begeistert und stellte sie auf eine Stufe mit der Synthese des Elements Aluminium. Am 7. März 1828 schrieb er an WÖHLER: „Aluminium und künstlicher Harnstoff, freilich zwei sehr verschiedene Sachen, die so dicht aufeinander folgen, werden, mein Herr! als Edelsteine in Ihren Laborkranz eingeflochten werden, und sollte die Quantität des artifiellen nicht genügen, so kann man leicht mit ein wenig aus dem Nachttopf supplieren ... Aber nun genug mit Raillerie. Es ist eine recht wichtige und hübsche Entdeckung, die Hr. Doktor gemacht hat, und es macht mir ein ganz unbeschreibliches Vergnügen, davon zu hören. Es ist ein ganz sonderbarer Umstand, daß die Salznatur so vollständig verschwindet, wenn die Säure und das Ammoniak sich vereinigen, was für künftige Theorien sicher sehr aufklärend sein wird. Aber lassen Sie um alles in der Welt von der Reduktion der Beryllerde und der Yttererde nicht ab ...“ [5, Bd. 1, 208-209].

Das klingt anerkennend, aber doch nicht so grundstürzend, wie es später im Zusammenhang mit der Vitalismus-Debatte dargestellt wurde. BERZELIUS rät, WÖHLER solle sich nur ja nicht wegen dieser „wichtigen und hübschen“ Harnstoffsynthese von wichtigeren Forschungsarbeiten – der Synthese der Elemente Beryllium und Yttrium – abbringen lassen. Von Vitalismus, Lebenskraft und dem Axiom, dass Wöhler mit seiner Synthese die Kluft zwischen der anorganischen und organischen Welt überbrückt habe, kann keine Rede sein.

Die Überhöhung der Harnstoffsynthese als epochemachende Entdeckung, die dem Vitalismus und der Lebenskraft mit einem Schlag den Todesstoß versetzt habe, wird von Chemiehistorikern, z.B. MCKIE [10], LIPMAN [11] und WEYER [12] einhellig als eine „chemische

Legende“ eingestuft: „Allerdings setzten die überschwänglichen Berichte über die Bedeutung der Harnstoffsynthese erst mit Wöhlers Tod – im Zusammenhang mit den Nachrufen – in größerem Umfang ein und erreichten zur Hundertjahrfeier 1928 noch einmal einen Höhepunkt. Je weiter man dagegen in Richtung auf das Jahr 1828 zurückgeht, um so schweigsamer werden die Zeugnisse in Bezug auf die Bedeutung der Harnstoffsynthese“ [12, 564].

AUGUST WILHELM VON HOFMANN, ein berühmter Schüler LIEBIGS, hat mit seinem Nachruf auf WÖHLER [4] sicherlich maßgeblich zu dieser Legendenbildung beigetragen.

Es ist an dieser Stelle nicht möglich, auf die Bedeutung der Begriffe „Vitalismus“ und „Lebenskraft“ näher einzugehen, zumal der Vitalismus eine Vielzahl unterschiedlicher Anschauungen bündelte, denen ein Aspekt gemeinsam war: Für die Erzeugung „organischer Körper“ betrachtete man eine Lebenskraft als erforderlich, die nicht auf die damals bekannten physikalischen und chemischen Prinzipien rückführbar war.

Die Anhänger des Vitalismus verstanden aber unter einem „organischen Körper“ nicht einfach eine Kohlenstoffverbindung im heutigen Sinne, sondern „organisierte Materie“, d.h. lebende Substanz, die man eben nicht auf chemischem Wege in der Retorte herstellen könne. Diese Vorstellung wurde durch die Harnstoffsynthese selbstverständlich nicht erschüttert, WÖHLERS Harnstoff war tote Materie und daher für das zentrale Dogma des Vitalismus irrelevant. Die Gleichsetzung organischer Verbindungen mit Kohlenstoffverbindungen geschah erst ab ca. 1860 unter dem Einfluss von KEKULÉ (1829-1896) und seinem Lehrbuch [13], später auch durch SCHORLEMMER (1834-1892), von dem die bekannte Definition stammt: „Die Organische Chemie ist die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate“ [14, 8].

Selbst wenn man den Begriff „organischer Körper“ nicht als lebende Substanz auffasst, kann von einem schlagartigen Verschwinden des Begriffs „Lebenskraft“ als Folge von WÖHLERS Harnstoffsynthese keine Rede sein. Sogar LIEBIG schrieb noch im Jahre 1844 in der ersten Auflage seiner chemischen Briefe: „Wir können einen Alaunkrystall aus seinen Elementen, aus Schwefel, Sauerstoff, Kalium und Aluminium zusammensetzen ... allein ein Zuckerteilchen können wir aus seinen Elementen nicht zusammensetzen, weil zu ihrem Zusammentreten in der dem Zuckeratom [heute: Zucker-Molekül] eigenthümlichen Form die Lebenskraft mitwirkt, die unserem Willen nicht in gleicher Weise wie Wärme, Licht, Schwerkraft ec. zu Gebote steht. Sind aber die Elemente in einem Organismus einmal zu organischen Atomen zusammengetreten, so gehören sie in die Klasse der übrigen chemischen Verbindungen, wir sind im Stande, die in ihren Atomen [Molekülen] thätige Kraft, welche sie zusammenhält, nach mannichfaltigen Richtungen hin zu lenken, zu ändern, zu erhöhen und zu vernichten ... aus Holz und Amylon können wir Zucker, aus Zucker können wir Oxalsäure,

Milchsäure, Essigsäure, Aldehyd, Alkohol, Ameisensäure, wiewohl keine einzige dieser Verbindungen aus ihren Elementen hervorbringen“ [15, 146-147].

Dieselbe Aussage findet sich auch noch in der „Wohlfeilen Ausgabe“ (1865) der Chemischen Briefe [15a, S. 141], nur das Wort „Zuckeratom“ ist durch „Stärkekorner“ ersetzt. An der „Lebenskraft“ wird explizit festgehalten.

Im Übrigen hat auch WÖHLER nie behauptet, er habe Harnstoff aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff hergestellt; ja er war sich selbst nicht sicher, ob seine Ausgangsstoffe als unorganisch, organisch oder latent organisiert zu betrachten seien. Wöhler sagte nur, dass er für die Harnstoffsynthese nicht die Niere eines Hundes brauchte; doch diese Aussage war keineswegs mit dem Leugnen der Lebenskraft verbunden, sondern wurde von ihm (wie auch von BERZELIUS) als ein Beispiel für die Existenz isomerer Verbindungen betrachtet, nicht aber als ein schlagendes Gegenbeispiel, das den Vitalismus und die Lebenskraft vom Sockel stürzt. Für solche Folgerungen war die Harnstoffsynthese nahezu irrelevant, und dies wurde auch von den damaligen Chemikern so gesehen.

Mit ihrer posthumen Glorifizierung der Harnstoffsynthese haben berühmte Chemiker wie AUGUST WILHELM VON HOFMANN, ADOLF VON BAYER und andere aus der Sicht des Historikers JUST WEYER zwei Kardinalfehler gemacht: „Sie haben sich nicht die Mühe gemacht, die entsprechenden Originalquellen zu lesen, und sie haben die Vorstellungen ihrer eigenen Zeit auf die Zeit um 1830 übertragen“ [12, 568]. Damit haben sie zur Legendenbildung beigetragen, die noch heute bis in die Lehrbücher der Organischen Chemie und vor allem der Schulbücher nachwirkt.

19.6 Chemielehrer in Kassel

Im Jahre 1830 – WÖHLER hatte gerade seine Nichte Franziska geheiratet – brach in Berlin die Cholera aus. WÖHLER brachte seine junge Frau samt Kind 1831 zu ihren Eltern nach Kassel in Sicherheit. Bei dieser Gelegenheit wurde ihm eine Professur an der geplanten Gewerbeschule für Hessen-Kassel angeboten. Er nahm an. Doch das Glück währte nicht lange, 1832 starb seine Frau nach einer weiteren Schwangerschaft im Kindbett. In dieser Zeit hat sich LIEBIG rührend um ihn gekümmert. Am 15. Juni 1832 schrieb er: „Mein armer, theurer Wöhler, wer hätte dieses entsetzliche Unglück nach so glücklicher Niederkunft ahnen können; mein armer Freund, wie leer ist jeder Trost gegen einen solchen Verlust. Ich kann Dir nichts sagen, ich kann Dir das schmerzliche Gefühl nicht ausdrücken, welches mich beim Empfang dieser Nachricht ergriff. Komme zu uns, lieber Wöhler, wenn wir Dir auch keinen Trost ge-

ben können, so sind wir vielleicht doch im Stande, Dein Leid Dir tragen zu helfen; Dein Aufenthalt in Cassel in diesem Augenblicke ist Deiner Gesundheit nur nachtheilig. Wir wollen uns mit etwas beschäftigen, Amygdalin habe ich von Paris kommen lassen, auch will ich so gleich 25 Pfund bittere Mandeln verschreiben [bestellen], Du mußt Dich beschäftigen, aber nicht in Cassel. Komme zu uns, ich erwarte Dich zu Ende dieser Woche“ [6, 53-54].

WÖHLER folgte LIEBIGS Rat, und in Gießen entstand nun die Arbeit „Über das Radikal der Benzoessäure“ (siehe Kapitel 17.8), die Berzelius als „den Anfang eines neuen Tages“ in der organischen Chemie ansah. 1834 heiratete WÖHLER die Freundin seiner verstorbenen Franziska und fand ein neues Glück.

19.7 Professor der Chemie und Pharmazie an der Universität Göttingen

Im August 1835 war FRIEDRICH STROMEYER (1776-1835) in Göttingen gestorben. Der vakante Lehrstuhl wurde WÖHLERS Doktorvater GMELIN (1788-1853) angeboten, der auf dem Rückweg von seinen Berufungsverhandlungen in Göttingen bei WÖHLER in Kassel Rast machte. WÖHLER schrieb am 23. Nov. 1835 an BERZELIUS: „L. Gmelin hat den Ruf nach Göttingen bekommen. Er ist mit seiner Frau dort gewesen, um sich die Verhältnisse anzusehen. Auf der Rückreise habe ich ihn hier gesprochen. Er hat sich noch nicht zur Annahme entschieden. Er hat unterdessen seiner Regierung Bedingungen gestellt, unter denen er in Heidelberg bleiben wolle, worauf er noch keine Antwort hatte. Er fragte mich, ob ich gesonnen sei, die Göttinger oder die Heidelberger Stelle anzunehmen. Ich habe ihn gebeten, er möge sich in jedem Fall für mich verwenden. Seine Frau ist wenig disponiert, das schöne Heidelberg, ihre Vaterstadt, mit Göttingen zu vertauschen, u. darum glaube ich, wird Gmelin in Heidelberg bleiben“ [5, Bd. 1, 636].

Am 4. Dezember 1835 antwortete BERZELIUS aus Stockholm: „Dank, bester Wöhler, für Deinen Brief vom 23. Nov. Es freut mich herzlich, daß Frau Leopold Gmelin sich in Heidelberg so wohl befindet. Sie wird es wohl also sein, der wir es zu verdanken haben, wenn Du nach Göttingen kommst. Was macht Liebig? Ich habe ihm kurz nach meiner Rückkehr geschrieben, habe aber keine Zeile als Antwort erhalten“ [5, Bd. 1, 638-639].

Der inzwischen 56-jährige BERZELIUS war verweist gewesen, um sich mit einer jungen Frau auf dem Landgut ihrer Eltern zu verloben. Am 29. Januar 1836 schreibt er: „Ja, lieber Wöhler, nun bin ich seit bald 6 Wochen ein Ehemann. – Ich habe eine Seite des Lebens kennen gelernt, von der ich vorher gar keine oder falsche Begriffe hatte. Meine Frau ist noch nicht 25 Jahre alt. Ich bin also mehr als 30 Jahre älter wie sie“ [5, Bd. 1, S. 642-643].

Der König von Schweden, KARL XIV. JOHANN BERNADOTTE (1763-1844), ein ehemaliger General des Kaisers NAPOLEON, den das schwedische Königshaus seinerzeit adoptiert hatte, erwies ihm am Hochzeitstag per Handschreiben die Ehre, ihn für alle seine Verdienste um die Wissenschaft zum Baron zu ernennen.

So waren alle glücklich, nur einer nicht – LIEBIG. Am 1. Februar 1836 schrieb LIEBIG an WÖHLER: „Es ist schwer, ja beinahe unmöglich, Deinen freundlichen Brief von gestern [in dem er ihm mitteilte, dass er den Ruf nach Göttingen erhalten und angenommen habe] zu beantworten, ohne mich lächerlich zu machen, ich will es aber auf diese Gefahr hin thun, und zwar mit der unumwundensten Offenheit, deren ich fähig bin. Es ist mir sehr unangenehm, daß die Vocation nach Göttingen nicht an mich gelangt ist, doppelt und dreifach, da sich damit Sachen gekreuzt haben, die mich aufs Aeüßerste verstimmen. Um mich ganz aussprechen zu können, erkläre ich Dir aber im Voraus, und zwar nicht als der Fuchs in der Fabel, sondern als ein Mann, der nie sein Wort verletzt hat, daß ich nicht, und zwar bestimmt nicht, nach Göttingen gegangen wäre. Demungeachtet hätte ich die Vocation als ein sehr erfreuliches Ereignis betrachtet, denn ich war gewiß, daß sie mir eine ansehnliche jährliche Zulage gebracht haben würde. Ich kenne den ganzen Gang der Verhandlung, die Dich nach Göttingen ruft; nach den Briefen, die Gmelin in Heidelberg erhielt (die ich vorgestern gelesen habe), war meine Berufung gewiß, man wollte aber vorsichtshalber in Beziehung auf meinen Charakter und Vortrag noch Erkundigungen einziehen, und man wandte sich deshalb an einen Schurken, der ganz in meiner Nähe wohnt, mit dem ich mich voriges Jahr überworfen hatte, und der in seiner Antwort sagte, daß ich mit meinen Collegen in Unfrieden lebe und eine schwankende Gesundheit habe. Diese Verleumdung war die Ursache, daß von mir keine Rede mehr war. Niemand ist würdiger als Du; ich war keinen Augenblick in Zweifel, daß Du sie erhalten würdest. Ich denke, wir verstehen uns; ich komme nächstens zu Dir nach Göttingen, wir werden wieder zusammen arbeiten, und das alte Verhältniß, was du zu vermissen scheinst, wird in schönerem Licht wieder auftauchen“ [6, Bd. 1, 84-85].

19.8 Amygdalin und Emulsin

Schon im folgenden Jahr (1837) publizierten sie eine gemeinsame Arbeit über das Bittermandelöl [16], mit der sie ihre epochemachende Untersuchung von 1832 über das Benzoyl-Radikal (vgl. Kap. 18.8) wieder aufgriffen und vertieften.

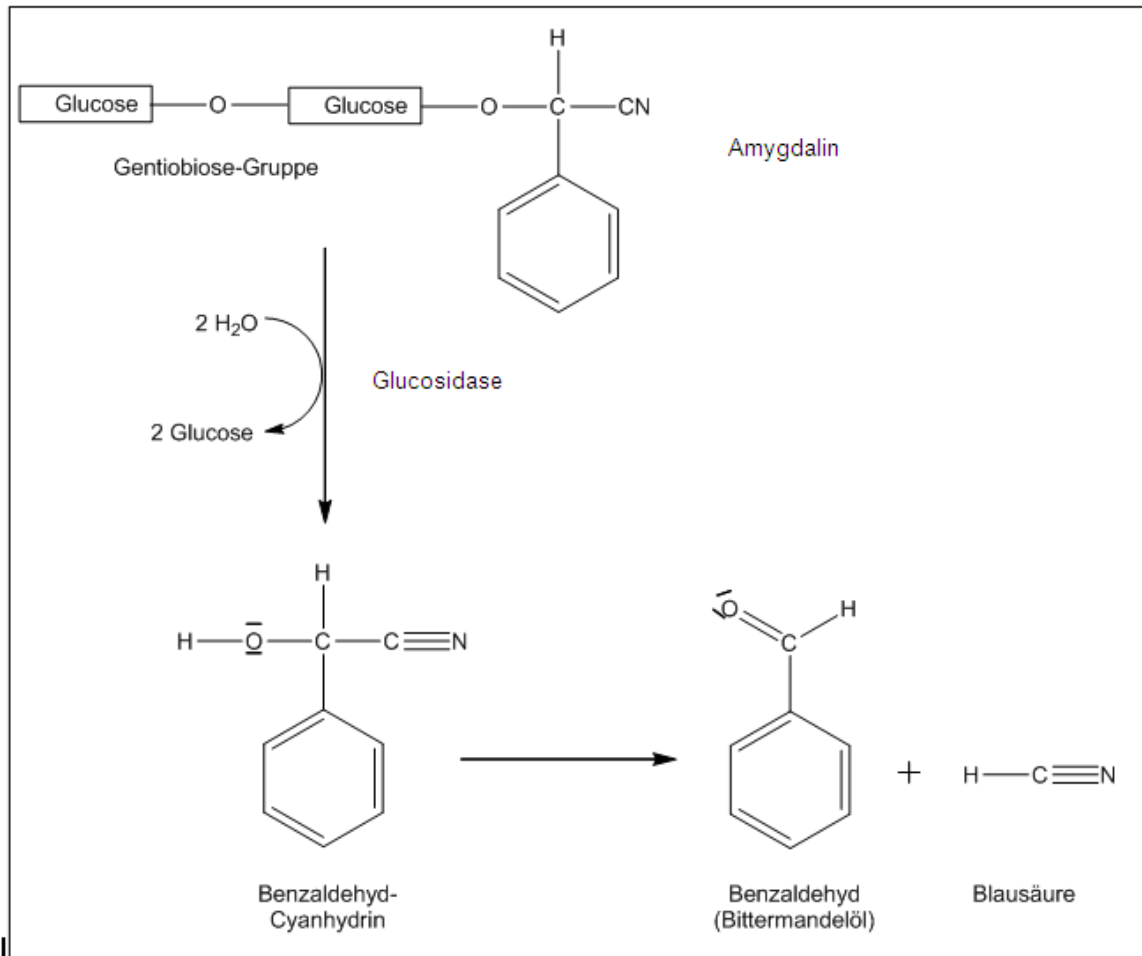


Abb. 19.3: Freisetzung von Bittermandelöl und Blausäure aus Amygdalin aus heutiger Sicht [18, 263-265]

Diesmal ging es um die seinerzeit [17] offen gelassene Frage, wie das Bittermandelöl (heute: Benzaldehyd) aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalin entsteht. Aus heutiger Sicht handelt es sich dabei um eine enzymkatalysierte Reaktion, in deren Verlauf das Glucosid Amygdalin durch das Enzym Beta-Glucosidase gespalten wird unter Freisetzung von Glucose, Blausäure und Benzaldehyd (vgl. Abb. 18.3). Bittere Mandeln enthalten ca. 2-3 Massenprozent Amygdalin, das Emulsin ist ein Proteingemisch, das u.a. das Enzym Beta-Glucosidase enthält. Diese katalysiert die Hydrolyse bei Raumtemperatur.

Das Amygdalin hatten bereits 1830 die französischen Chemiker ROBIQUET und BOUTRON-CHARLARD aus Bittermandelkleie durch Extraktion mit Alkohol isoliert. Durch Elementaranalyse ermittelten LIEBIG und WÖHLER die Summenformel des kristallinen Amygdalins. Mit den damaligen Äquivalentmassen (H = 0,5 / C = 6 / N = 7 / O = 8) kamen sie zu folgendem Ergebnis:

1 Atom Bittermandelöl:	$C_{14}H_{12}O_2$
1 Atom Blausäure:	$C_2H_2N_2$
1 Atom Traubenzucker:	$C_{12}H_{24}O_{12}$
1 Atom Amygdalin:	$C_{28}H_{38}O_{14}N_2$

Ihre experimentellen Werte stimmten mit dieser Hypothese erstaunlich gut überein, indem sie dieser vermuteten Summenformel noch „3 Atome Wasser“ (heute: 3 Moleküle Kristallwasser) hinzufügten [19, Bd. 1, 434].

WÖHLER und LIEBIG fanden auch, dass sich aus der nativen Bittermandelkleie mit kaltem Wasser eine weißlich trübe Emulsion extrahieren ließ, aus der sie durch Fällern mit Alkohol und Trocknen einen weißen Feststoff erhielten, den sie Emulsin nannten und als eiweißartigen Stoff erkannten. Dieses Emulsin hatte die erstaunliche Eigenschaft, reines, wasserlösliches Amygdalin augenblicklich zu (u.a.) Bittermandelöl zu zersetzen; es verlor aber diese Wirkung, wenn sie das Emulsin mit heißem Wasser oder siedendem Alkohol extrahierten. Dies ist das erste Beispiel einer Enzymdenaturierung durch Koagulation, auch wenn sie diese Termini so nicht benutzten. Sie verglichen die Aktivität des nativen Emulsins begrifflich mit der Wirkung der Hefe auf Zucker, „welche Berzelius einer eigentümlichen Kraft, der katalytischen Kraft, zuschreibt“ [19, Bd. 1, S. 435]. Auf diese vorsichtige Formulierung bezüglich des Katalysebegriffs hatten sie sich nach einer brieflichen Kontroverse verständigt, in der WÖHLER seinem Freund LIEBIG vorwarf, er gehe mit dem Katalysebegriff seines Mentors BERZELIUS unangemessen schroff um. LIEBIG hatte nämlich zuvor in den (gemeinsam mit dem Apotheker GEIGER herausgegebenen) Annalen der Chemie und Pharmazie BERZELIUS vorgeworfen, er führe mit dem Katalysebegriff durch die Hintertüre die Lebenskraft in die Chemie ein, die aber außerhalb lebender Organismen nichts zu suchen habe.

19.9 Kontroverse über den Katalysebegriff

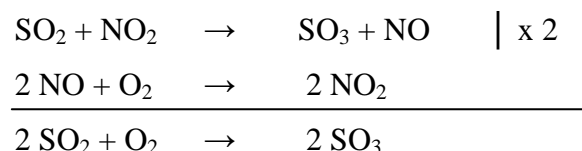
Am 30. Mai 1837 schrieb WÖHLER an LIEBIG in Erwartung der Druckfahnen für den gemeinsamen Artikel: „Ich habe bis jetzt vergeblich auf den Schluss unserer Abhandlung gewartet, denn ich wollte sehen, was Du in der Abhandlung über Katalyse gesagt hast, und mich gegen derartige Aeusserungen wie die in Deinem Geiger, Seite 84, durchaus verwahren, für den Fall sie in unserer Abhandlung wiederholt wären. Ich meine, dass die Art, wie Du hier deine Meinungsverschiedenheit zu erkennen giebst, einem Manne gegenüber, wie Berzelius, der zudem dein persönlicher Freund ist, durchaus unangemessen ist. Nimm es mir nicht übel,

dass ich es Dir gerade heraus sage und dadurch fast in denselben Fehler ver falle, den ich Dir vorwerfe. Niemand wird verlangen, dass man in allem der Meinung eines Andern sei, wenn er auch sonst die grösste Autorität wäre, das versteht sich. Aber so schroff sollte man doch, denke ich, seinen Widerspruch nicht äussern, am allerwenigsten gegen einen Mann, der so viel zur Entwicklung der Wissenschaft beigetragen hat, und dessen Arbeiten das Fundament gelegt haben zu dem Weiterbau, mit dem die jetzige jüngere Generation beschäftigt ist, - einem solchen Manne gerade zu sagen, dass er jetzt für die Entwicklung der Wissenschaft nachteilig wirke, wird demjenigen, der es sagt, weder als Höflichkeit noch als eine Art, die Wissenschaft zu fördern, ausgelegt. Zudem bin ich überzeugt, dass, wenn Du noch einmal im Jahresbericht Berzelius Aufsatz über die Katalyse aufmerksam durchliesest, Du finden wirst, dass er damit nicht mehr meint und will, als wir auch, dass er nur eine Bezeichnung für eine Gruppe von Erscheinungen geben wollte, die uns bis jetzt unerklärlich sind, und dass er so wenig wie wir an eine neue besondere Kraft glaubt. Ich halte es gerade wieder für einen Verdienst von ihm, dass er diese ganzen Geschichten unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu bringen und dadurch um so mehr die Aufmerksamkeit, die Begierde, ihre wahre Natur zu erforschen, zu erregen gesucht hat. Nach meiner Ansicht hat er dadurch also keineswegs „den weiteren Forschungen Grenzen gesetzt“, wie Du ihm vorwirfst.... Das, was er mit Katalyse bezeichnet, jetzt in hypothetischer Voraussetzung wie die gewöhnlichen Zersetzungsercheinungen durch wechselweise Zersetzungen erklären zu wollen, wäre meines Erachtens vollkommen so voreilig, als wie die Annahme einer neuen Kraft“ [6, Bd. 1, 101-102].

Darauf antwortete LIEBIG am 2. Juni 1837: „Ich hätte über Deinen Brief lachen mögen, wäre die Sache nicht so ernsthaft. Lieber Wöhler, es giebt auf der Welt vielleicht keinen Lebenden, der die Verdienste eines Mannes wie Berzelius mehr zu würdigen weiss und anerkennt als ich; ich habe dies überall ausgesprochen, nicht etwa, um ihn mir zum Freunde zu machen, sondern als Ausdruck der wahrhaften und tiefgefühltesten Hochachtung. Ich verehere ihn als Mensch, als Chemiker gibt es Niemand, den ich höher stelle; allein wenn der Mann, wie es meinen vielleicht trüben Augen scheint, einen falschen Weg einschlägt, der mir unbedingt schädlich scheint, soll ich deshalb meine Meinung nicht ebenso offenherzig aussprechen, soll ich weniger wahr sein und fürchten, ihm wehe zu thun? Ich kann das nicht, es ist meinem ganzen Wesen entgegen. Weissst Du denn nicht, dass die Esel, welche in Deutschland Bücher schreiben, seine Idee, ohne zu prüfen, annehmen und unseren Kindern in den Kopf setzen werden, weil sie bequem und Faulheit begünstigend ist? Giebst Du nicht zu, dass, wenn das Salpetergas mit der Luft keine rothen Dämpfe bildete, und die salpetrige Säure unbekannt wäre, dass der Process der Schwefelsäure-Bildung zu den katalytischen gerechnet

werden müsste; gibst Du nicht zu, dass die ganze Idee von der katalytischen Kraft falsch ist? Und ich soll etwa nicht reden, wo das Reden eine Pflicht ist, und das Zurückhalten eine Niederträchtigkeit an mir selbst wäre?“ [6, Bd. 1, 103-104]

Interessanterweise fasste LIEBIG also die Oxidation von SO_2 zu SO_3 mit Luftsauerstoff unter Vermittlung von Stickoxiden nach dem Bleikammerverfahren *nicht* als einen katalytischen Prozess auf, sondern als eine ganz normale „wechselseitige Zersetzung“:



Würde sich Stickstoffdioxid nicht intermediär durch seine rotbraune Farbe verraten, hätte man überhaupt keinen Anhaltspunkt für die Beteiligung der Stickoxide an dieser Reaktion. Das stöchiometrische „Herauskürzen“ eines Reaktionspartners sei nichts Ungewöhnliches und rechtfertige nicht die Annahme einer dubiosen katalytischen Kraft. Heutzutage zählt gerade diese Reaktion zu den Musterbeispielen einer Überträgerkatalyse mit dem für Katalysezyklen typischen Ein- und Ausschalten des Katalysators NO/NO_2 (vgl. Abb. 19.4).

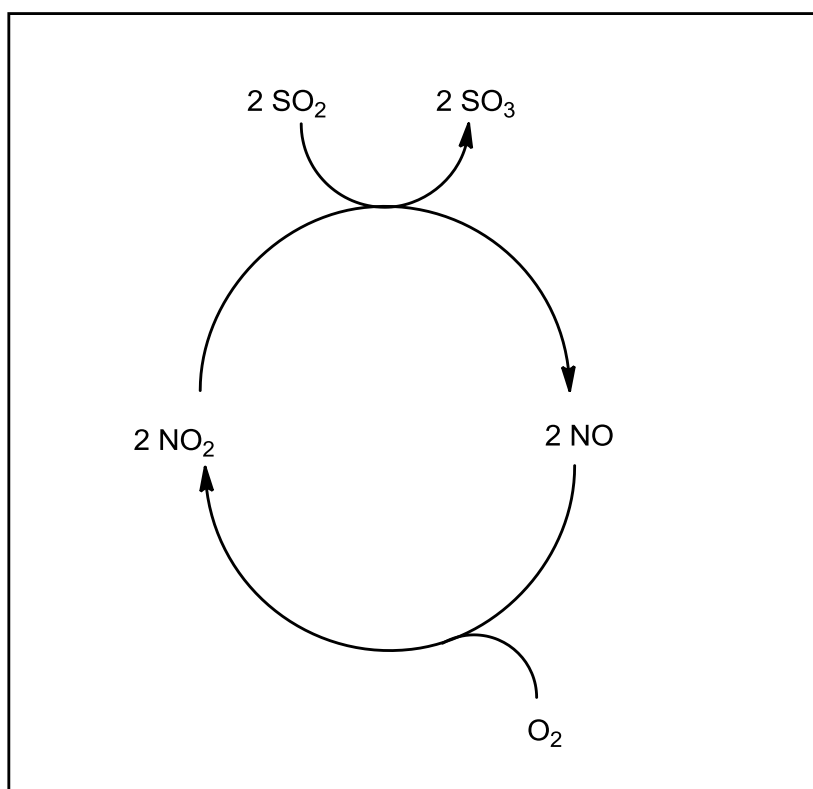


Abb. 19.4: Katalysezyklus für die Oxidation von SO_2 zu SO_3 (Bleikammerverfahren)

Dennoch hatte LIEBIG in der Sache Recht, nicht aber in der Form, und nur darum ging es WÖHLER, der am 5. Juni 1837 antwortete: „Du hast mich missverstanden. Ich habe ja nicht gemeint, dass Du Deine Ansichten, wenn sie von denen Anderer abweichen, zurückhalten sollst, das wäre ja verrückt von mir, sondern ich habe nur gewünscht, dass Du Deinen Widerspruch in eine etwas andere, minder verletzende Form einkleiden mögest. Denn gerade weil Du dies bisweilen versäumst und Deine Meinung mit derben, oft feindselig aussehenden Worten aussprichst, so kann Niemand wissen, wie eigentlich Deine persönliche Gesinnung für den, gegen welchen Du Dich aussprichst, beschaffen ist, ob Du ihn achtest oder verachtest, ob Du seine sonstigen Verdienste anerkennst oder als Dreck betrachtest“ [6, Bd. 1, 104-105].

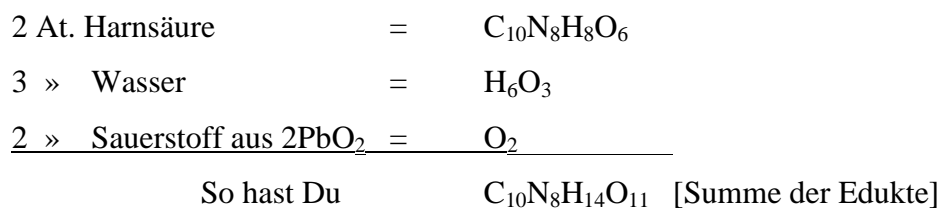
Damit war die Kontroverse beigelegt. Die Amygdalin-Publikation wurde einvernehmlich so abgefasst, dass auch BERZELIUS sich nicht zu beklagen hatte.

19.10 Harnsäure und Allantoin

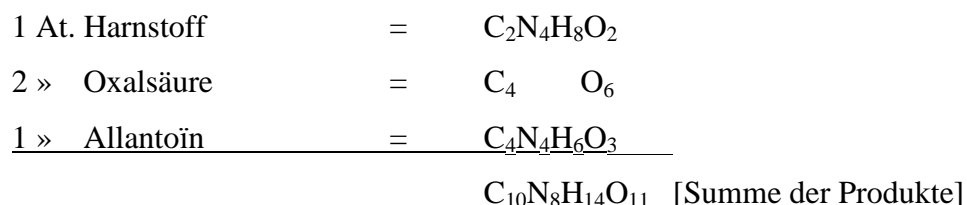
Über die Harnsäure hatten WÖHLER und LIEBIG schon früher gemeinsam geforscht, aber die Ergebnisse waren noch nicht zufriedenstellend, da ihnen das Material ausgegangen war. Die Isolierung von Harnsäure aus dem Urin war beschwerlich und nicht sehr ergiebig, Harnsteine waren auch selten zu bekommen, am besten waren Schlangenexkreme geeignet, die aber teuer waren und nur von Spezialhändlern vertrieben wurden.

1837 hatte WÖHLER wieder eine Lieferung erhalten und eine interessante Entdeckung gemacht: Beim Erhitzen von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd erhielt er einen „schön krystallisierten, farblosen Körper“, den er sofort an LIEBIG schickte mit der Bitte um eine Elementaranalyse. Er teilte LIEBIG noch mit, in der Mutterlauge habe er noch Harnstoff und Oxalsäure gefunden, was offensichtlich weitere Zersetzungsprodukte der Harnsäure und/oder des neuen Stoffes sein mussten. Er habe auch eine starke Gasentwicklung, „ohne Zweifel Kohlensäure“, beobachtet.

Sofort nach Empfang machte sich LIEBIG an die Arbeit, und schon am 25. Juni 1837, gut drei Wochen nach WÖHLERS Brief, konnte er das Ergebnis mitteilen: „Der wunderschöne Körper aus Harnsäure mit Bleisuperoxyd ist analysiert; er ist Allantoin. Das Resultat von zwei wohl stimmenden Analysen giebt die Formel $C_4N_4H_6O_3$. Ich bin im Begriff, eine grosse Menge davon darzustellen, und werde namentlich den Silberniederschlag untersuchen. Addiere zu:



Ist gleich:



Die Entwicklung von Kohlensäure beruht auf der Zersetzung von Oxalsäure durch überschüssiges Bleisuperoxyd“ [6, Bd. 1, 107].

LIEBIGS Analyseergebnisse waren so genau und seine Interpretation so genial kurz und bündig, dass er mit einem Schlage die Summenformel der Harnsäure $C_{10}N_8H_8O_6$ und des Allantoins $C_4N_4H_6O_3$ fand. Die heutige Formel für Harnsäure ist $C_5N_4H_4O_3$, zeigt also halb so viele Atome pro Molekül; die heutige Formel für Allantoin ist identisch $C_4N_4H_6O_3$. Da LIEBIG sicherlich nicht nach der ersten Hälfte seiner Analysen das Koordinatensystem gewechselt und zu anderen Atommassen übergegangen ist, kann man nur von einer genialen kombinatorischen Intuition sprechen, die sämtliche experimentellen Befunde unter einen Hut brachte, und die zugleich den stöchiometrischen Ausgleich zwischen den Edukten und Produkten beachtete. Aus heutiger Sicht hat WÖHLER die in Abbildung 19.5 dargestellte Synthese realisiert.

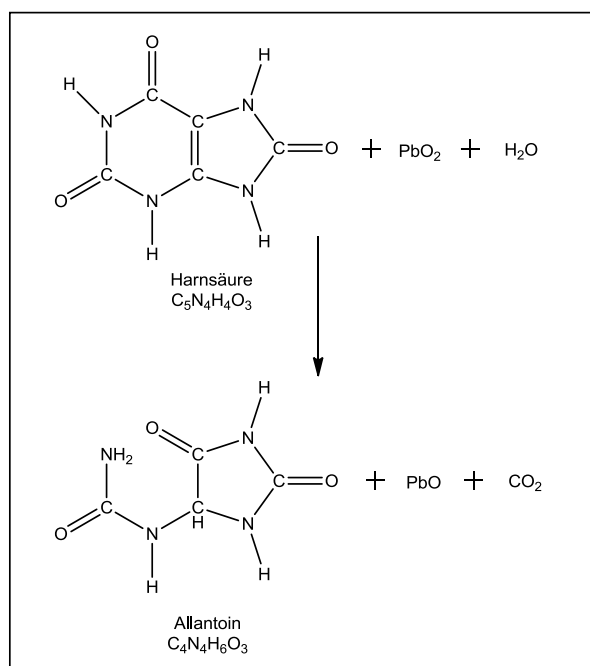


Abb. 19.5: WÖHLERS Allantoin-Synthese (1837) aus heutiger Sicht

Die von LIEBIG in seine Bilanz einbezogenen zusätzlichen Produkte (Harnstoff und Oxalsäure) sind oxidative Zersetzungsprodukte des Allantoins. Allerdings müssten aus 1 Allantoin-Molekül 2 Moleküle Harnstoff und 1 Molekül Oxalsäure entstehen. LIEBIG benutzte aber für den stöchiometrischen Ausgleich das umgekehrte „Atomverhältnis: 1 At. Harnstoff, 2 At. Oxalsäure“. Durch diesen Kunstgriff gelang es ihm, aus damaliger Sicht zu konsistenten und überzeugenden Ergebnissen zu kommen – eine bewundernswürdige Leistung.

19.11 Ein Königreich für Schlangendreck

Im Frühjahr 1838 erkannten WÖHLER und LIEBIG, dass Harnsäure ein idealer Ausgangsstoff für die Synthese vieler neuer Stoffe ist und daher als Modell für die Simulation möglicher Stoffwechselprozesse genutzt werden kann. Das ganze Forschungsprogramm konnte aber nur in Angriff genommen werden, wenn genügend Harnsäure zur Verfügung stand.

Am 16. Januar 1838 schrieb LIEBIG an WÖHLER: „Ich habe seither gearbeitet mit der verfluchten Harnsäure wie ein Pferd. Wenn du aber keine Harnsäure mehr [be]schaffst, verzweifle ich. Schreibe doch sogleich nach Hamburg oder sonst wohin, irgendwo muß doch eine Menagerie sein, nach Frankfurt habe ich geschrieben, Esel sind da, aber keine Schlangen, sie waren beleidigt wegen dem Wort Exkrement, als ob dort in den Apotheken noch Exkremente verordnet würden“ [19, Bd.1, S. 415].

Am 27. Januar 1838 bat LIEBIG den Apotheker KNAPP (der sich damals in Paris aufhielt), ihm doch einige Pfund Harnsäure zu beschaffen: „Ich bin in der größten Not und habe keine Hoffnung, die angefangene Arbeit über Harnsäure zu beenden, wenn ich nicht von irgendeinem Schlangenexkrement bekomme. Gehen Sie zu allen Chemikern, die Sie kennen, und bitten Sie sie, wenn sie welche haben, mir Harnsäure zu überlassen, ich will den Wert davon vergüten. Wir haben sehr sonderbare Sachen gefunden, aber alles ist noch unentwickelt, und ich weiß nicht, ob ein Resultat, was ich heute mitteile, morgen noch richtig ist; wir haben eine Menge neuer Körper über deren Zusammenhang aber noch alle Versuche fehlen. Schaffen Sie mir nur, ich bitte Sie, alles was in Paris aufzutreiben ist. Gehen Sie zu Herrn Dulong, Thenard, Dumas, Chevreul, Robiquet, gehen Sie auf den „Boulevard des Italiens“, wo sich des öfteren [Schausteller mit] Schlangen befinden“ [19, Bd. 1, 415-416].

Im Februar 1838 traf eine Lieferung Harnsäure aus London ein, von der LIEBIG vier Unzen an WÖHLER abgab mit der Anmerkung: „Du erhältst hierbei 4 Unzen Harnsäure aus London, sie kostet so viel Transport, daß Du ganz gut noch fünf Bouteillen Burgunder zu dem Preis hinzufügen kannst, den Du für mich bestimmt hast. Andere 4 Unzen habe ich in Arbeit

genommen; diese Woche bekomme ich noch von Paris 8 Unzen. Schwerlich ist je eine Arbeit der Art ausgeführt worden, welche schwieriger und reicher an Resultaten war; um alles ins Klare zu bringen, dazu gehört ein Menschenleben“ [6, Bd. 1, 119].

Noch über ein Jahr zog sich die Not mit der Harnsäurebeschaffung hin, sodass WÖHLER dem drängenden LIEBIG am 23. Juni 1839 stöhnend schrieb: „Bin ich denn eine Boa constrictor, Du Koprophage [Exkrementfresser], daß Du nicht aufhörst, von mir Harnsäure zu verlangen? Glücklicherweise erhalte ich soeben von Erdmann eine Schachtel mit Excrement, das Du haben sollst“ [6, Bd. 1, 134].

In Tag- und Nachtarbeit synthetisierten und analysierten WÖHLER und LIEBIG im Frühjahr 1838 aus Harnsäure nicht weniger als 13 neue Stoffe, sodass WÖHLER am 27. Mai 1838 an BERZELIUS das Neueste über die „Teufels-Harnsäure-Untersuchung“, die ihn nicht zum Atmen kommen lasse, berichten konnte: „Ich will nur so viel bemerken, dass wir nicht weniger als 13 neue Nahmen zu machen genöthigt waren, was hier keine leichte Sache war, da nur in wenigen Fällen der Nahme von der Zusammensetzung abgeleitet werden konnte. Auch geben wir [in der Abhandlung, die demnächst erscheinen wird] gar nicht an, auf welche Art die Nahmen gebildet sind. Ein griechisches Wort, Wohllaut, eine ausgezeichnete Eigenschaft oder Zusammensetzung – waren im Ganzen die Prinzipien [für die Benennung], die wir dabei zu Grunde legten. Folgendes ist die Liste unserer Körper: Alloxan, Alloxantin, Alloxansäure, Oxalursäure, Uramyl, Sulfuramylsäure, Eudialursäure, Mesoxalsäure, Murexid, Parabansäure, Purpursäure, Uramylsäure, Mykomelinsäure.

Was nun die Betrachtung der Zusammensetzungsweise dieser Körper, also ihrer rationalen Formeln betrifft, so wollen wir wünschen, dass wir uns nicht in Deinen Augen blamiert haben. Es sind nur Ideen, nur Vorstellungen; nur die Götter können wissen, was eigentlich dieses Zeug alles ist“ [5, Bd. 2, 30-32].

Die Riesenarbeit „Untersuchungen über die Natur der Harnsäure“ [20] erschien gemeinschaftlich in den von LIEBIG redigierten Annalen der Pharmazie. Aus heutiger Sicht waren die angegebenen Summenformeln erstaunlich gut, aber nicht fehlerfrei. Für Alloxan fanden sie beispielsweise durch Elementaranalyse die Summenformel $C_8N_4H_6O_9$, die mit der heutigen Formel nur in Einklang zu bringen ist, wenn man zuvor „1 At. H_2O “ abzieht und die Atomzahlen dann halbiert. Auch lässt sich die heutige Summenformel des Alloxans (vgl. Abb. 19.6) nicht aus einem Molekül Allantoin (vgl. Abb. 19.5) und aus zwei Molekülen Oxalsäure zusammengesetzt denken.

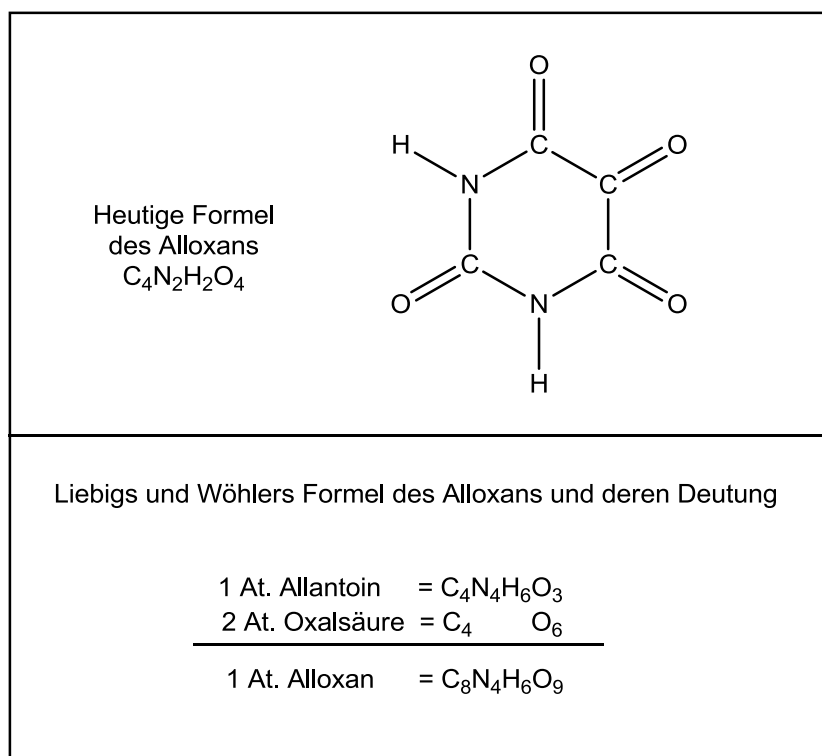


Abb. 19.6: Formel des Alloxans nach LIEBIG und WÖHLER (1838) und aus heutiger Sicht

Dennoch kann die Leistung von LIEBIG und WÖHLER nicht hoch genug eingeschätzt werden. Auf die Elementaranalyse allein war angesichts der großen Anzahl von Atomen im Molekül trotz optimaler Messgenauigkeit kein sicherer Verlass. Die Methode, die gesuchte Formel aus plausiblen kleineren, bereits bekannten Formeln kombinatorisch aufzubauen, war ein sinnvolles Regulativ, aber eben auch spekulativ. LIEBIG bezeichnete Formeln deshalb gern auch als „zusammengezogene Reaktionsgleichungen“.

19.12 BERZELIUS und die Probabilitäts-Physiologie

Die „Untersuchungen über die Natur der Harnsäure“ [20] wurden von BERZELIUS sehr wohlwollend aufgenommen. Am 28. Juni 1838 schrieb er an WÖHLER: „Ich danke Dir herzlich für die drei Bogen von Deiner und Liebig's Abhandlung, die Du mir geschickt hast. Dass *Du* der Verfasser bist, habe ich durch die große Klarheit der Exposition und durch das Fehlen allen bombastischen Schwulstes erkannt. Seit der Abhandlung über das Bittermandelöl habe ich nichts von so außerordentlichem Interesse wie diese gelesen. Die Recherche ist sicher die interessanteste, die jemals in der organischen Chemie gemacht worden sind“ [5, Bd. 2, 35].

Er schickte auch Schlangenexkrement, wofür sich WÖHLER am 30. Juli 1838 bedankte und klarstellte: „In Beziehung auf das Compliment, welches Du so gütig bist, mir zu machen, muß ich mir erlauben, es abzulehnen und es Liebig zuzuwenden, da er es ist, welcher den ersten Hauptentwurf der Abhandlung [die Exposition] gemacht hat. Übrigens sind in dieser Untersuchung, theils durch das persönliche Zusammenarbeiten, besonders aber durch unsere beständige Correspondenz, unsere Arbeiten, Resultate und Ideen so sehr verwischt und verschmolzen worden, dass es uns selbst bei vielen Puncten jetzt schwer halten möchte zu sagen, wer von uns beiden der Urheber ist. Eine Thatsache erzeugte die andere, eine Idee die andere. Wir beide hatten seit Weihnachten fast jede Stunde, die nicht notwendig durch unsere Berufsgeschäfte besetzt war, auf diese Arbeit verwendet. Unsere Beobachtungen, Resultate und Ideen waren in unseren Briefen, derer wir uns fast in jeder Woche zwei schrieben und die unser Laboratoriumsjournal ausmachten, enthalten. Die Analysen sind alle in Liebig's Laboratorium gemacht“ [5, Bd. 2, 43-46].

Im Laufe der nächsten Jahre distanzierte sich BERZELIUS aber zunehmend von LIEBIG, dessen Forschungsinteresse sich immer stärker in den Bereich der Pflanzenphysiologie und der Tierchemie verschob. BERZELIUS sprach in seinem Jahresbericht für 1843 von einer „falschen Richtung der Wissenschaft, von einer Probabilitäts-Physiologie“ [6, Bd. 1, 201] – und damit war eindeutig LIEBIG gemeint: „Er lasse in seiner Thier-Chemie Hypothesen als Tatsachen erscheinen. Die Reaktionsgleichungen seien voreilig, da die zugrunde liegenden Daten nicht genau genug seien, um zu solchen Rechnungen zu dienen“.

Im Frühjahr 1844 entschloss sich LIEBIG zu einer scharfen Gegendarstellung [21], Punkt für Punkt rechnete er mit BERZELIUS ab und schickte WÖHLER am 6. Mai 1844 einen Vorabdruck zur Kenntnissnahme: „Die Einlage sende ich Dir zur vorläufigen Kenntnissnahme, sie wird im nächsten Heft der Annalen gedruckt. Vier Jahre habe ich den Mißmuth und die Ungnade von Berzelius ertragen, ich habe alles gethan, um ihn zu versöhnen, aber gegen seine Hartnäckigkeit ist nichts zu machen. Er soll uns gehen lassen auf unseren Wegen und uns nicht aufhalten. Wie traurig ist es, daß die schönste und hellste Flamme so ausgehen muß. Giebt es einen anderen Weg, diese Geschichte zu vermitteln, so schlage ihn vor, ich nehme alles im Voraus an“ [6, Bd. 1, 240].

Zwei Tage später antwortete WÖHLER: „Es ist mir höchst schmerzlich zu sehen, dass zwischen Dir und Berzelius das alte, freundschaftliche Verhältniss, dass jede Annäherung zwischen Euch, jede Versöhnung unmöglich geworden ist. Ich habe das Meinige gethan, dass es nicht so weit kommen möge, ich weiss nun nichts weiter zu thun. Ich verdenke es Dir nicht, wenn Du Dich vertheidigst, wo Dir Unrecht geschieht; ich finde es natürlich, und Ber-

zelius selbst kann es nicht anders finden. Aber ich bin sehr betrübt, dass es so weit kommen musste, dass dies alles vor das Publicum kommt. Ich könnte genau den Entwicklungsgang dieses ganzen fatalen Verhältnisses angeben, er ist leicht zu verfolgen. Jeder von Euch hat seinen Antheil Schuld; doch ich will in keine Einzelheiten gehen. Ich bitte Dich nur, meine Stellung zwischen Euch nicht zu verkennen, nicht zu verlangen, dass ich Partei nehmen soll. Wenn Ihr Euch wie Todfeinde hasst und bekämpft, so werde ich doch Jeden von Euch nach wie vor achten und lieben, es wird Euer Zwiespalt meine Anhänglichkeit an Euch um nichts vermindern, er ist für mich von nun an nicht da“ [6, Bd. 1, 241].

19.13 Schluss

WÖHLER blieb bis zum Tode von BERZELIUS (1848) und LIEBIG (1873) beiden Kollegen treu verbunden, bevor auch er im Jahr 1882 den vorangegangenen Freunden folgte. Es hat ihn sehr geschmerzt, dass er den Bruch zwischen diesen großen Wissenschaftlern nicht verhindern konnte. Dem oft aufbrausenden aber dann auch wieder rückstandlos versöhnlichen Freund LIEBIG schrieb er einmal beschwichtigend: „Versetze Dich einmal in das Jahr 1900, wo wir wieder zu Kohlensäure, Ammoniak und Wasser aufgelöst sind, und unsere Knochen-erde vielleicht wieder Bestandtheil der Knochen von einem Hund ist, der unser Grab verunreinigt – wen kümmert es dann, ob wir in Frieden oder in Ärger gelebt haben; wer weiß dann von Deinen wissenschaftlichen Streitigkeiten, von der Aufopferung Deiner Gesundheit und Ruhe für die Wissenschaft? – Niemand! Aber Deine guten Ideen, die neuen Thatsachen, die Du entdeckt hast, sie werden, gesäubert von all dem, was nicht zur Sache gehört, noch in den spätesten Zeiten bekannt und anerkannt sein“ [1, 52].

19.14 Chemiedidaktische Relevanz

Die Biographie WÖHLERS bietet – insbesondere in Kombination mit den Biographien von LIEBIG (Kap.17) und BERZELIUS (Kap.16) gute Möglichkeiten, im allgemeinbildenden Unterricht und in der Chemielehrausbildung aufzuzeigen, dass Wissenschaft von Menschen gemacht wird, die im Kontext ihrer Zeit auch mit ihren persönlichen Interessen, Stärken und Schwächen agieren. Ihre wissenschaftlichen Leistungen sind so groß und unbestritten, dass sie keiner kritiklosen Überhöhung bedürfen. Vielmehr können und sollen sie auch als ganz normale, fehlbare Menschen wahrgenommen werden. Die Berücksichtigung des „human ele-

ment“ im Sinne von MAHAFFY [22] kommt gerade im naturwissenschaftlichen Unterricht oft zu kurz. Die in Schulbüchern häufig zu findenden Abbildungen mit den Köpfen der betreffenden Wissenschaftler, unterfüttert durch einige Schlagwörter und Zahlen, sind selbstverständlich kein Ersatz für MAHAFFYS Bildungsanspruch. Deshalb sollten wir uns hin und wieder die Zeit nehmen, das „human element“ zu berücksichtigen. Das Trio BERZELIUS-WÖHLER-LIEBIG, mit dem vermittelnden WÖHLER dazwischen, ist dafür sehr gut geeignet, zumal auch die Quellenlage vorzüglich ist. Über die bereits genannten Literaturstellen [1-22] hinaus sind noch besonders zu empfehlen:

- Die historisch-problemorientierte Unterrichtskonzeption von R. HEIMANN und K. SCHUCKMANN zum Thema „Am Anfang war der Harnstoff“ [23] mit vier optimierten Schülerexperimenten: Harnstoffnachweis mit dem Biuretttest; Harnstoffsynthese aus Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat im Reagenzglas; Reaktion von Harnstoff mit Natriumhydroxid – qualitativ (mit Nachweis der Produkte: Ammoniak und Natriumcarbonat); dieselbe Reaktion – quantitativ (durch einfache Wägungen).
- In dem Artikel „Harndiagnostik“ von HEIMANN, BECKMANN, GÖBE, SCHUCKMAN und HARSCH [24] wird eine experimentelle Unterrichtssequenz beschrieben, die der Förderung grundlegender Kompetenzen dienen soll. Dazu gehört die Fähigkeit, einem Text die benötigten Informationen zu entnehmen und diese sinnvoll im Überblick darzustellen, einen Untersuchungsplan für das experimentelle Vorgehen zu erstellen, vollständige Schlüsse aus den analytischen Befunden zu ziehen und die Ergebnisse hinterher im Plenum darzustellen und zu verteidigen. Diese Aktivitäten sind in den biologischen Kontext der Harnuntersuchung eingebettet.
- D. KUHLE und K. SOMMER beschreiben eine „Experimentelle Zeitreise durch die Anfänge der Organischen Chemie“ [25]. Die Zeitreise reicht von SCHEELE über LAVOISIER, BERGMANN, BERZELIUS, WÖHLER, LIEBIG bis KEKULÉ. Es geht um einen chronologischen Überblick zur Geschichte der Organischen Chemie, gestützt auf Experimente und Medien, u.a. zur Harnstoffsynthese von WÖHLER.
- Ergänzend sei noch auf einige englischsprachige Artikel über WÖHLERS Harnstoffsynthese [26-28] und über die LIEBIG-WÖHLER-Kontroverse zum Isomeriebegriff [29] hingewiesen.

Literatur

- [1] Winderlich, R.: Friedrich Wöhler. In: Bugge, G.: Das Buch der Großen Chemiker. Bd. 2. Weinheim 1965 (Chemie)

- [2] Internet Wikipedia: Wöhler
- [3a] Schwedt, G.: Friedrich Wöhler. – Nachdruck von zwei Aufsätzen aus den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin von 1882 und 1875. Göttingen 1982 (Goltze)
- [3b] Wöhler, F.: Jugenderinnerungen eines Chemikers. – Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 8 (1875), 838-852
- [4a] Hofmann, A.W. v.: Zur Erinnerung an Friedrich Wöhler. – Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 15 (1882), 3127-3290
- [4b] Remane, H.: Zum Gedenken. Friedrich Wöhler (31. Juli 1800-23. Sept. 1882). – CHEMKON 7 (2000), Heft 4, 219
- [5] Wallach, O.: Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler. – Neudruck der Ausgabe von 1901. 2 Bde. Wiesbaden 1966 (Sändig)
- [6] Lewicki, W.: Wöhler und Liebig. Briefe von 1829-1873. Ungekürzte Neuausgabe, Bd.1 und 2 im Sammelband. Göttingen 1982 (Cromm)
- [7] Wöhler, F.: Ueber das Aluminium. – Annalen der Physik und Chemie 11 (1827), 146
- [8] Wöhler, F.: Ueber das Beryllium und Yttrium. Annalen der Physik und Chemie 13 (1828), 577
- [9] Wöhler, F.: Ueber die Bildung des Harnstoffs. Annalen der Physik und Chemie 12 (1828), 253
- [10] McKie, D.: Wöhler's syntethic Urea and the rejection of Vitalism: a chemical Legend. Nature 153 (1944), 608
- [11] Lipman, T.O.: Woehler's preparation of urea and the fate of vitalism. J. Chem. Educ. 41 (1964), 452
- [12] Weyer, J.: 150 Jahre Harnstoffsynthese. Nachr. Chem. Tech. Lab. 26 (1978), 564
- [13] Kekulé, A.: Lehrbuch der Organischen Chemie oder der Kohlenstoffverbindungen. Bde 1 und 2. Erlangen 1861 und 1866 (Enke)
- [14] Schorlemmer, C.: Der Ursprung und die Entwicklung der Organischen Chemie. Braunschweig 1889 (Vieweg). Reprint: Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 259, Leipzig 1984 (Geest und Portig)
- [15] Liebig, J.: Chemische Briefe. Heidelberg 1844 (Winter)
- [15a] Liebig, J.: Chemische Briefe. Leipzig, Heidelberg 1865 (Winter)
- [16] Liebig, J., Wöhler, F.: Ueber die Bildung des Bittermandelöls. Annalen der Pharmazie 22 (1837), 1
- [17] Liebig, J., Wöhler, F.: Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure. Annalen der Pharmazie 3 (1832), 249
- [18] Baltes, W., Mattisek, R.: Lebensmittelchemie. 7. Aufl. Heidelberg 2011 (Springer)
- [19] Volhard, J.: Justus von Liebig. 2 Bde. Leipzig 1909 (Barth)
- [20] Liebig, J. u. Wöhler, F.: Untersuchungen über die Natur der Harnsäure. Annalen der Pharmazie 26 (1838), 241
- [21] Liebig, J.: Berzelius und die Probabilitätstheorien. Annalen der Pharmazie 50 (1844), 295
- [22] Mahaffy, P.: Moving Chemistry Education into 3D: A Tetrahedral Metaphor for Understanding Chemistry. J. Chem. Educ. 83 (2006), Heft 1, 49
- [23] Heimann, R., Schuckmann, K.: Am Anfang war der Harnstoff. Eine historisch orientierte Einführung in die organische Chemie. Unterricht Chemie 19 (2008) Nr. 103, 25
- [24] Heimann, R., Beckmann, M., Göbe, M., Schuckmann, K., Harsch, G.: Harndiagnostik. Anwendung organischer und anorganischer Analytik. MNU 61 (2008), Heft 1, 35
- [25] Kuhl, D., Sommer, K.: Experimentelle Zeitreise durch die Anfänge der organischen Chemie. Unterrichtlich erprobte Bausteine für den Chemieunterricht. NiU-Chemie 11 (2000) Nr. 57, 13
- [26] Kurzer, F., Sanderson, P.: Urea in the History of Organic Chemistry. J. Chem. Educ. 33(1956), Nr. 9, 452
- [27] Hoor, Marten: The Formation of Urea. Controversies and Confusion. J. Chem. Educ. 73 (1996), Nr. 1, 42
- [28] Cohen, P.S. u. Cohen, S.M.: Wöhler's Synthesis of Urea: How Do the Textbooks Report it? J. Chem. Educ. 73 (1996), Nr. 9, 883
- [29] Soledad, Esteban: Liebig-Wöhler Controversy and Concept of Isomerism. J. Chem. Educ. 85 (2008), Nr. 9, 1201