

Silberspiegel, mit denen er sich beschäftigt, bis er nach langen Mühen zeigen kann, wie sie sich im Großbetriebe herstellen lassen. Freilich, der Anschluß an die Entwicklung der chemischen Systematik geht allmählich verloren. Andere Hände bebauen das Feld, das er in jungen Jahren urbar gemacht hat. Aber sein Münchener Wirken hebt die Chemie aus der stillen Nützlichkeit des Spezialfachs zur Stellung und Geltung eines der großen Gebiete menschlicher Kultur. Fortan bedeutet sie viel, weil er selbst viel bedeutet. So geht er, ganz erfüllt vom Denken und Wirken in der Chemie, als ihr Kämpfer und Held mit langsamer werdenden Schritten dem Ende seines Lebens zu.

Wir aber fragen, ehe wir von ihm Abschied nehmen, nachdem wir von seiner Willensstärke und seiner Geisteskraft so viel geredet haben, wie seine Seele war. Denn niemand verdient eine Stelle unter den Unsterb-

lichen, wie groß auch seine Kraft und wie erleuchtet sein Geist sei, wenn ihm die Größe der Seele mangelt. Alle, die ihn gekannt haben, rühmen, daß er wahrhaft war von Grund seiner Seele, grade und treu, dabei stolz und von großem Sinn. Eine Kampfnatur voll leidenschaftlichen Temperamentes und schwer zu anderer Meinung zu bekehren, besonders im Alter! Die Freunde berichten Einzelerlebnisse, die zeigen, daß er von gütigem Herzen war und hilfreich. Aber es scheint mir, daß mehr als solche Einzelzüge, die der Zufall vor der Vergessenheit bewahrt, für die Seele eines Menschen die Liebe zeugt, die er im Leben erworben hat, und die ihm über den Tod hinaus bleibt. Nun denn, ich weiß keinen unter den Streitern des Faches, ja, im ganzen Bereich der Naturwissenschaft, der mehr dankbare Liebe in seinen Lebenstagen erworben hätte, und den mehr dankbare Liebe in die Ewigkeit begleitet hätte. {A. 156.]

Zur Hundertjahrfeier von Wöhlers Harnstoffsynthese.

Von A. WOHL, Danzig.

Vorgetragen bei der Einweihung des Liebig-Hauses in Darmstadt am 7. Juli 1928.

(Eingeg. 10. Juli 1928.)

Wir feiern heute ein glänzendes Doppelgestirn unter den wissenschaftlichen Sternen des vorigen Jahrhunderts, in hochgestimmter geistiger Gemeinschaft eng verbunden durch lange Arbeitseinheit und lebenslängliche Freundschaft. Dem Andenken Justus von Liebig's war der erste Teil dieser Feier gewidmet. Die Verknüpfung seines Erlebens mit der ungeheuren Tragweite seines Schaffens ist uns in beredten Worten lebendig geworden. Nun ist Friedrich Wöhler zu gedenken.

Ihm war nicht die gleiche vorwärtsstürmende Wucht eigen, mit der Liebig über seine ersten Arbeitsgebiete hinaus auf weite Lebenskreise seiner Zeit so stark gewirkt hat. In einem schlichten Gelehrtenleben, fern von jedem Streit des Tages, unermüdlich forschend und lehrend und dabei von Erfolgen zu Erfolgen schreitend, hat Friedrich Wöhler uns Chemikern in aller Stille eine Fülle der schönsten Arbeiten geschenkt, die fortwirken für alle Zeiten. In 275 Abhandlungen sind die Ergebnisse seines 60jährigen Lebenswerkes 1821—1880 niedergelegt. Erstaunlich wie ihre Fülle ist ihre Mannigfaltigkeit, mit gleicher Meisterschaft beherrschte Wöhler alle Gebiete des chemischen Wissens seiner Zeit.

Nur einige der schönsten Blüten aus diesem reichen Kranze seien aufgezeigt. Arbeiten über Cyanverbindungen, mit denen er schon als junger Student der Medizin in Marburg eifrigst und erfolgreich begonnen hatte, führten späterhin zur Entdeckung der Harnstoffsynthese, die Wöhlers Ruhm begründet hat und im Mittelpunkt dessen steht, was uns heute die Erinnerung an ihn wert und lebendig macht. Von ihr wird weiterhin die Rede sein. Von grundlegender Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie waren weiter die gemeinsam mit Liebig durchgeföhrten Benzoylarbeiten, in denen Berzelius die Morgenröte eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie erblickte. Ihnen schlossen sich klassische Untersuchungen über die vielgestaltigen Umwandlungen der Harnsäure an; die so wichtig gewordene Arbeitsweise des Erhitzens im Glasrohr unter Druck hat dabei Wöhler zuerst angewendet. Die Aufklärung der Zusammensetzung des Chinons, die Überführung von Calciumcarbid in Acetylen sind spätere folgenreiche Entdeckungen aus dem Gebiete der organischen Chemie, Keime, die

hochragend und fruchtbeflädet emporgewachsen sind und weite Gebiete der Wissenschaft und Technik mit ihren Früchten nähren.

Unzählige Mineralien und mineralische Stoffe hat Wöhler untersucht und eingeordnet und die analytischen Methoden dafür fortgebildet. Mit St. Claire Deville teilt er den Ruhm, das kristallisierte Bor und Silicium entdeckt zu haben, und eine der denkwürdigsten seiner anorganischen Arbeiten ist die Herstellung des metallischen Aluminiums aus dem Aluminiumchlorid mit Kalium. Im vorigen Jahre war gerade ein Jahrhundert seit der Entdeckung des Aluminiummetalls verflossen; kurz zuvor ist die Erinnerung an drei Jahre ältere, minder gelungene Versuche des großen dänischen Forschers Oerstedt wieder aufgetaucht und hat eine um ein Jahrhundert verspätete Prioritätserörterung zu seinen Gunsten hervorgerufen.

Oerstedts Veröffentlichung läßt keinen Zweifel, daß er reines Aluminium nicht in Händen gehabt hatte. Daß seine Vorschrift ein Jahrhundert später mit den Erfahrungen der Jetzzeit ausgeführt, Aluminium liefern kann, ist, wie mir scheint, kein Beweis dafür, daß sie zu ihrer Zeit mit Erfolg auszuführen war. Dagegen steht das unantastbare Zeugnis Wöhlers und das zustimmende Schweigen Oerstedts. Er hatte zuvor erklärt, daß er die Versuche nicht fortsetzen wolle und hatte selbst Wöhler zur weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes aufgemuntert. Nicht minder wichtig für Wöhlers Priorität ist das Zeugnis von Berzelius, der, mit beiden befreundet, in seinem Lehrbuch die Entdeckung des Aluminiums uneingeschränkt Wöhler zuschreibt und die Versuche Oerstedts als „nur unvollständig geglückt“ bezeichnet. In dem scherzenden Ton seiner Briefe schreibt Berzelius dann 1828 an Wöhler vom Aluminium und künstlichem Harnstoff, „die als Edelsteine in Ihren Lorbeerkrantz eingeflochten werden“.

Es wiederholt sich immer wieder in der Geschichte der Wissenschaften und Gewerbe, daß sich zu wichtigen Fortschritten vor dem Träger des Erfolges, von dem die Wirkung auf die Umwelt ausgegangen ist, Vorgänger finden, die minder ausdauernd oder minder glücklich auf ähnlichen Wegen nicht ganz zum Ziele gekommen sind.

In seiner deutlichen Art hat sich Lessing einmal zu der Frage der Erfindungspriorität ausgesprochen in seiner Abhandlung über das Alter der Ölmalerei:

„Ich weiß sehr wohl, daß alle neueren Erfindungen auf diese Art verdächtig zu machen sind. Auf viele gerät man auf einem Wege, auf welchem man gerade nicht darauf geraten sollte und vielleicht von allen läßt sich mehr oder weniger zeigen, daß irgendeinmal irgend jemand sehr nahe dabei gewesen sein müsse. Von einer, sie sei, welche es wolle, beweisen, daß sie vorlängst hätte gemacht sein können oder sollen, ist nichts als Schikane, man muß unwidersprechlich beweisen, daß sie wirklich gemacht gewesen oder schweigen.“

Wöhler hat seine Arbeitsmethode später noch verbessert, so daß er größere Kugeln des Metalls erhielt, und an seine Vorschrift knüpften unmittelbar die ersten technischen Arbeiten St. Claire Deville's an, der das Verfahren dann bis zur betriebsmäßigen Gewinnung ausbildete; Wöhler bleibt der Ruhm der ersten Herstellung des Metalls, aus der sich über viele Jahrzehnte hinweg und später auf ganz anderen Arbeitswegen die so wichtige Aluminiumindustrie entwickelt hat.

Es ist fast ein halbes Jahrhundert verflossen, seit der große Mann mit 82 Jahren sein langes und reiches Leben 1882 beschlossen hat; nicht groß mehr ist die Zahl derer, die ihn von Angesicht zu Angesicht sahen oder als Schüler zu seinen Füßen saßen, und kaum jemand wird unter uns sein, der ihn in der Fülle seiner Kraft gekannt hat. Aber der Eindruck von dem Wesen der Persönlichkeit ist für alle Zeiten erhalten in einer Festrede, mit der 1890 A. W. v. Hofmann die Enthüllung des Wöhler-Denkmales in Göttingen feierte. Er wiederholt darin, als bestes Bild des Mannes, die Worte, in denen die Schüler, die Freunde, die Fachgenossen ihren Gefühlen Ausdruck liehen, als sie Wöhler auf der Schwelle des 81. Jahres ihre Glückwünsche darbrachten:

„Wir bewundern in ihm den Forscher, wir verehren in ihm den Lehrer; aber es gibt noch einen Ruhm, der selbst über den Ruhm der wissenschaftlichen Tat und der segensreichen Lehrtätigkeit hinausreicht: es ist dies der Ruhm des hochherzigen Mannes. Auch mit diesem Ruhmeskranze ist seine Schläfe umwunden. Die gewonnene Ansicht ohne Rückhalt und ohne Scheu vertretend, aber gleichwohl lieber selber Unbill erduldend als anderen Wunden schlagend, fremdes Verdienst stets über das eigene stellend und fremden Erfolges wie des eigenen sich freuend, Schülern und Freunden mit offener Hand aus dem reichen Schatze seiner Erfahrungen spendend, hat er durch sein Leben das Ideal des erobernden Forschers, des weithin wirkenden Lehrers und des edelsinnigen Mannes verkörpert.“

Aber nicht um seiner verehrungswürdigen Persönlichkeit willen und nicht wegen der Fülle der schönen und mannigfaltigen Arbeiten, die so weite Gebiete der Chemie bereichert haben, ist es, daß wir heute Friedrich Wöhler feiern. Der besondere Anlaß dazu ist eine seiner Taten, aber eine Großtat von stärkster Wirkung für unsere Wissenschaft, die ein Jahrhundert zurückliegt und unvergessen und unvergänglich ist. Bei aller Dankbarkeit für die großen Meister der Vergangenheit, auf deren Schultern unsere Meister stehen, ist ja ein allmähliches Zurücktreten und Vergessenwerden ihrer früheren Einzelleistungen unvermeidliche Wirkung der Zeit und der Häufung. Mehr und mehr wird das Gewordene Bestand des Seienden und seines Werdens nicht mehr gedacht. Nur Gipfelleistungen von weit über ihre Zeit hinausragender Bedeutung bleiben in dem Gedäch-

nis der Nachwelt als Merkmale der Entwicklung langdauernd mit dem Namen des Meisters verknüpft, dem sie zu verdanken sind.

Verkennen wir nicht, dazu müssen sich Glück und Verdienst verketten. Auch wenn wichtige Entdeckungen in ihrer Zeit als Anstieg empfunden und begrüßt waren, dem rückwärts schauenden Blick verflachen sich viele kleinere Erhebungen, und nur vereinzelt treten hier und da steile Stufen hervor, bei denen sich auf die erste Erhebung immer neue dicht aufgebaut haben, so daß sie, aus der Weite eines Jahrhunderts betrachtet, insgesamt emporragen; die erste Schwelle solcher Stufen sind Entdeckungen, denen durch eine glückliche Entwicklung der Umstände der Stempel der Unvergänglichkeit aufgeprägt wurde, weil hier die in ihrer Zeit gereiften Gedanken zum ersten Male greifbaren Ausdruck fanden und für die Mit- und Nachwelt durch das, was sich weiter daran knüpft, in ihrer vollen Tragweite erkennbar und leitend geworden sind.

Und solchen Merkstein der Entwicklung nach einem Jahrhundert zu feiern, in Rückschau auf Errungenes und Ausblick auf die Ziele weiteren Strebens, sind wir hier versammelt.

Friedrich Wöhler war 23 Jahre alt, als er insignium laude den medizinischen Doktorgrad in Heidelberg erworben hatte und davorstand, sich dem praktischen ärztlichen Berufe zuzuwenden. Die schon im Knabenherzen gehegte, oft in der mütterlichen Küche betätigte Liebe zum chemischen Experimentieren war nicht erloschen. Sie war, indem er als Student der Medizin dauernd chemische Versuche betrieb und schöne Beobachtungen der Öffentlichkeit übergeben konnte, zu voller Flamme entfacht. Zum eignen Wollen kam der Rat seines Heidelberger Lehrers Gmelin. Es war in jener Zeit kein ganz leichter Entschluß, statt des ärztlichen Berufes, der eine gesicherte Zukunft eröffnete, sich der Chemie zuzuwenden, die eigentlich nur, wenn sie auf das akademische Katheder führte, irgendwelche bürgerlichen Aussichten bot.

Was in Heidelberg für seine Wissenschaft zu lernen war, hatte Wöhler gelernt, und Gmelin riet ihm, zu dem chemischen Magier des Nordens, zu Berzelius nach Stockholm zu gehen, bei dem auch Mitscherlich und die beiden Rose gearbeitet hatten. Berzelius stand damals auf der Höhe seines Ruhmes; die glänzenden Arbeiten über Fluorverbindungen, Bor und Silicium waren gerade im Werden. Wöhler hat später im Jahrgang 1875 der Berichte unter der Bezeichnung: „Jugenderinnerungen eines Chemikers“ das für seine Entwicklung so wichtige Jahr in Schweden 1823/24 geschildert. Er beschreibt aufs anschaulichste die Reisen zur und innerhalb der nordischen Halbinsel, die Art des großen Mannes, der ihn aufs freundlichste empfing, die beiden schlichten Räume, aus denen mit Hilfe denkbar einfacher Arbeitsmittel so große Entdeckungen hervorgegangen waren, und berichtet über die reiche experimentelle Ausbeute dieser unvergänglich schönen acht Monate; er hat sie in angespanntester Tätigkeit an der Seite des großen schwedischen Forschers verlebt, mit dem ihn fortan eine in regstem Gedankenaustausch niemals getrübte Freundschaft verband.

Was Wöhler hier lernen wollte, waren in erster Reihe quantitative Mineraluntersuchungen, die ihn auch zumeist beschäftigten. Daneben aber fand er Zeit, seine Versuche über Cyanverbindungen fortzusetzen, denen Berzelius großes Interesse entgegenbrachte. Hatten doch die Arbeiten über das Cyanradikal dazu beigetragen,

den hartnäckigen Verteidiger der oxydierten Salzsäure zu Davys Chlor zu bekehren. Bei diesen wieder aufgenommenen Versuchen machte Wöhler die grundlegende Beobachtung, die dann zur Synthese des Harnstoffs geführt hat. Diese erste Arbeit ist zunächst in schwedischer Sprache in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie 1824 erschienen und im folgenden Jahre deutsch in Poggendorffs Annalen veröffentlicht. Es werden drei kleine Abhandlungen aus diesem Gebiet zusammengefaßt, von denen nur die erste uns hier angeht. Wöhler beschreibt die Einwirkung des Cyangases auf liquides, d. i. in Wasser gelöstes Ammoniak; dabei erhält er Ammoniumcyanid, die bekannten dunkelbraunen Zersetzungprodukte der Blausäure, Ammoniumoxalat und „eine eigentümliche kristallisierte Materie, die aber kein cyansaures Ammonium zu sein scheint“. Er hatte die Bildung von cyansaurem Ammonium erwartet nach Analogie des Verhaltens des Cyans wie der Halogene gegen die fixen Alkalien, versucht dementsprechend, dieses Salz zum Vergleich aus Bleicyanat und caustischem Ammoniak wie aus Silbercyanat und Salmiak herzustellen, findet aber statt des erwarteten Ergebnisses auch wieder, nur reiner und ausgiebiger, die eigentümliche neue kristallisierte Materie. Und doch hat er dieses Ergebnis zunächst nicht weiter verfolgt.

Erst vier Jahre später, während seiner Tätigkeit als Lehrer an der Berliner Gewerbeschule, ist er auf diese Untersuchung zurückgekommen. Er schreibt darüber an Berzelius:

„Vielleicht erinnern Sie sich noch der Versuche, die ich in der glücklichen Zeit, als ich noch bei Ihnen arbeitete, anstellte, wo ich fand, daß immer, wenn man Cyansäure mit Ammoniak zu verbinden sucht, eine kristallisierte Substanz entsteht, die sich indifferent verhielt und weder auf Cyansäure noch Ammoniak reagierte. Beim Durchblättern meines Journals fiel mir das wieder auf, und ich hielt es für möglich, daß durch die Vereinigung von Cyansäure mit Ammoniak die Elemente, zwar in derselben Proportion, aber auf eine andere Art zusammen treten könnten.“

Wöhler findet jetzt, daß dieser bequem zugängliche Stoff mit Salpetersäure ein schwer lösliches wohlkristallisiertes Salz bildet, aus dem es mit Basen unverändert wieder erhalten werden kann, und diese Ähnlichkeit mit dem wohlbekannten Verhalten des Harnstoffs führt ihn zu der überraschenden Erkenntnis, daß aus der Vereinigung von Cyansäure und Ammoniak Harnstoff entstanden sei.

Wöhler ist sich einer besonderen Bedeutung dieser Entdeckung nach mehr als einer Richtung hin wohl bewußt. Seine zweite, gerade vor einem Jahrhundert in Poggendorffs Annalen erschienene Abhandlung, die das neue Ergebnis beschreibt, bringt das schon in der Überschrift „Über künstliche Bildung des Harnstoffs“ zum Ausdruck, und er kennzeichnet das Ergebnis in seiner schlichten Art, ohne daran weitere Befrachtungen zu knüpfen, als „ein Beispiel von der künstlichen Erzeugung eines organischen, und zwar sogenannten animalischen Stoffes aus anorganischen Stoffen“. Das Hauptgewicht seiner Erörterungen aber legt er sichtlich auf die andere Überlegung, daß Ammoniumcyanat und Harnstoff ja auch ein weiteres Beispiel dafür seien, wie Cyansäure und Knallsäure oder Faraday's flüssiger Kohlenwasserstoff und das ölbildende Gas, daß bei gleicher elementarer und quantitativer Zusammensetzung Verbindungen von sehr verschiedenen Eigenschaften vorliegen können.

Diese schon von Alexander v. Humboldt vorausgesagte Mannigfaltigkeit, die zwei Jahre nach Wöhlers Arbeit Berzelius unter dem Namen Isomerie aus der Taufe hob, stand damals im Mittelpunkt des Interesses, und so war ein neuer Fall dieser Art für Wöhler zunächst das Bemerkenswerteste seiner Entdeckung. Das tritt auch mit voller Deutlichkeit aus seinem Briefe vom Februar 1828 an Berzelius hervor, in dem er, wie in der Abhandlung selbst, diese Isomeriefrage eingehend erörtert. Erst am Schluß dieses Briefes heißt es dann:

„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 hervorzubringen ist.“

Hier also wird die Frage, ob die künstliche Darstellung des Harnstoffs eine Elementarsynthese, ein Aufbau aus den Elementen mineralischen Ursprungs sei, nicht ganz ohne Zweifelsmöglichkeit zur Erörterung gestellt. Berzelius ist auf diese Frage nicht eingegangen. Nach einigen scherhaften Bemerkungen berührt er in seiner Antwort ernsthaft nur eine Frage, die ihm näher liegt:

„Es ist eine recht wichtige und hübsche Entdeckung, die Herr Doktor gemacht hat, und es macht mir ein 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.“

Höchst anerkennend, aber auch ohne auf die grundsätzliche Bedeutung einzugehen, spricht sich Berzelius über die Entdeckung Wöhlers in dem Jahresbericht für die Schwedische Akademie aus. Hier heißt es:

„Eine der am wenigsten erwarteten und interessantesten Entdeckungen auf dem Gebiete der Tierchemie ist zweifellos die künstliche Darstellung von Harnstoff.“

Wie eine nähere Prüfung zeigt, waren die von Wöhler ins Auge gefaßten Bedenken gegen das Vorliegen einer Elementarsynthese nicht begründet. Cyan-Kalium war 1783 von Scheele nicht nur aus tierischer Kohle, sondern auch aus Graphit mittels Salmiak und Pottasche dargestellt worden. Ammoniak entsteht, wie man wußte, durch Reduktion von Salpetersäure, die selbst durch den elektrischen Funken aus Luft und Wasser erhalten worden war. Es lag in der Tat eine Elementarsynthese mit Ausgangsstoffen rein mineralischen Ursprungs vor, und je länger die Entdeckung nun bekannt war, um so stärker wurde ihre befriedende Wirkung von den chemischen Forschern empfunden. Rückschauend kennzeichnet A. W. Hoffmann 1882 die, wie er sagt, „epochemachende Arbeit Wöhlers“ mit den Worten:

„Alle Versuche, organische Körper aus ihren Elementen zusammenzufügen, wie dies für eine große Anzahl von Mineralsubstanzen bereits gelungen war, hatten sich bisher als erfolglos erwiesen. Die Chemiker jener Periode hatten gleichwohl das Vorgefühl, das auch diese Schranke fallen müsse, und man begreift daher den Jubel, mit welchem die Botschaft einer neuen einheitlichen Chemie von den Geistern begrüßt ward.“

Allerdings so ganz unmittelbar, wie es nach Hoffmann erscheint, traten diese Wirkungen nicht ein. Wie

bei chemischen Reaktionen gibt es bei der Ausbreitung neuer Erkenntnisse eine Anstiegperiode, die sich erst allmählich, je nach der Intensität des Reaktionswiderstandes und den Bedingungen des Mediums, mehr oder minder rasch autokatalytisch beschleunigt. Hier erstreckte sich diese Periode über Jahrzehnte.

Berzelius hat in seinem 1827 erschienenen Lehrbuch über die Frage der organischen Synthese ausgeführt:

„Die Kunst vermag nicht die Elemente der unorganischen Natur nach Art der lebenden Natur zu vereinigen; bei unseren Versuchen bringen wir nur binäre Vereinigungen und Zusammensetzungen derselben hervor.“

In der nächsten, lange nach Wöhlers Harnstoffsynthese erschienenen, Auflage seines Lehrbuches hat er seinen Standpunkt noch nicht geändert. Der Harnstoff steht für ihn „auf der äußersten Grenze zwischen organischer und anorganischer Zusammensetzung“, und die künstliche Darstellung organischer Verbindungen ist ihm noch „unvollkommene Nachahmung der organischen Produkte“. Auch andere Forscher haben, wie Berzelius, den neuen Gedanken nur zögernd aufgenommen. Gerhardt, der mit Laurent zusammen einen so großen Einfluß auf die Entwicklung der organisch chemischen Systematik ausgeübt hat, bezeichnet noch 1842 die Chemie als die Scheidekunst, die lediglich vom Komplizierten zum Einfachen führt:

„Ich sage es nochmals, die chemischen Kräfte sind der Lebenskraft entgegengesetzt. Der Chemiker macht daher ganz das Gegenteil von der lebenden Natur, er verbrennt, er zerstört, er operiert durch Analyse. Die Lebenskraft allein operiert durch Synthese, sie führt das von den chemischen Kräften niedergebrissene Gebäude wieder auf.“

Schneller sind andere führende Chemiker zu der Überzeugung gelangt, daß die Scheidewand zwischen anorganischen und organischen Stoffen gefallen sei, so Dumas und Liebig, dann Mitscherlich, Gmelin, Kolbe u. a. m. Besonders bestimmt spricht sich Mitscherlich in der 1844 erschienenen vierten Auflage seines Lehrbuches der Chemie über die Entstehungsumstände der organischen und anorganischen Substanzen aus:

„Teils werden sie durch den Lebensprozeß in Pflanzen und Tieren herbeigeführt; teils fanden diese Umstände bei der Bildung der Mineralien statt, bei den Veränderungen nämlich, welche die Erdoberfläche erlitt; stets ist es aber dieselbe Kraft, und stets sind diese Verbindungen nach denselben allgemeinen Gesetzen gebildet und zusammengesetzt. Sehr viele Verbindungen werden sowohl in den Pflanzen und Tieren, als willkürlich durch den Chemiker gebildet, wie Harnstoff, Oxalsäure, Kohlsäure, Ammoniak und verschiedene Salze; bei manchen ist es dem Scharfsinn desselben noch überlassen, die Bedingungen, unter welchen er sie darstellen kann, aufzusuchen.“

Hier ist also die durch Wöhlers Entdeckung begründete Erkenntnis voll zum Ausdruck gekommen und an Wöhlers Beobachtungen erläutert.

Erst in dem *Traité de chimie organique* vom Jahre 1853 wird erkennbar, daß sich inzwischen auch Gerhardt zu diesem Standpunkt bekehrt hat. Es heißt dort:

„Die natürlichen Verbindungen und die künstlichen Produkte unserer Laboratorien sind die Glieder derselben Kette, welche dieselben Gesetze zusammenhalten, wie dies genügend die zahlreichen künstlichen Bildungen, die wir der modernen Wissenschaft verdanken, beweisen.“

Inzwischen war ja die Zahl der chemischen Darstellungsmethoden stark gewachsen, bei denen unzweifel-

haft der Schritt vom Einfacheren zum Komplizierteren gelungen war, so die Herstellung der Mandelsäure aus Bittermandelöl und Blausäure, von Hippursäure aus Glycocol und Benzoylchlorid, die Gewinnung des ersten Fettes aus Glycerin und Buttersäure u. a. m. Auch weitere Elementarsynthesen waren hinzugekommen. 1831 hatte Pelouze die Bildung der Ameisensäure aus Blausäure beobachtet. 1845 gelangte Kolbe vom Schwefelkohlenstoff zur Trichloressigsäure, für die schon zuvor die Überführung in Essigsäure aufgefunden war.

In der Mitte der fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts griffen dann die glänzenden Arbeiten Berthelots in die Entwicklung ein. Er hat das Verdienst, in ausgedehnten Experimentaluntersuchungen planmäßig die künstliche Darstellung der einfachsten organischen Verbindungen aus den Elementen durchgeführt zu haben; von der Kohlensäure aus kam er zu Athylen und Äthylalkohol, vom Schwefelkohlenstoff aus zum Methan und Methanol u. a. m.; sein berühmtes Buch „La chimie organique, fondée sur la synthèse“ vom Jahre 1860, das diese Arbeiten zusammenfaßt, bedeutet den Abschluß der ersten von Wöhler eröffneten Anstiegzeit der synthetischen Chemie, die sich nun in breitem Strome zu dem überwältigenden Reichtum weiter entwickelt hat, dessen wir uns heute erfreuen. Höhepunkte der synthetischen organischen Chemie, wie die Farbstoff- und Alkaloidsynthesen, den Aufbau der Zuckerarten und Blütenfarbstoffe, haben wir Älteren noch als neue Errungenschaften erwachsen sehen.

Lebendige Gegenwart ist das überraschende Eindringen der chemischen Synthese in die Technik im Gebiet der einfachsten Zwischenprodukte. Ameisensäure und Essigsäure, Methanol, Spiritus und höhere Alkohole werden jetzt in größtem Maßstabe statt aus dem Holz des Waldes und aus der Stärke der Kartoffel von der Kohle aus gewonnen. Und auch der Harnstoff selbst, der an der Schwelle dieser Entwicklung stand, ist zum synthetischen Produkt der Großindustrie geworden; nach einer grundsätzlich der Wöhlerschen Synthese verwandten Reaktion aus Kohlensäure und Ammoniak zusammengefügt, letzten Endes aus Luft, Wasser und Kohle gewonnen, wird der „künstliche Harnstoff“ jetzt der Pflanzenwelt als Stickstoffquelle dargeboten.

Gräbe bemerkte in seiner Lebensbeschreibung Berthelots 1908, eigentlich habe bereits vor dem künstlichen Harnstoff die eigene Arbeit Wöhlers vom Jahre 1824, die Überführung des Cyans in Oxalsäure, eine volle Elementarsynthese gebracht. In demselben Sinne könnte man dann auch in der obenerwähnten Entdeckung von Scheele vom Jahre 1783, in der Bildung des Cyankaliums aus Graphit, Salmiak und Kaliumcarbonat und der Überführung des Cyankaliums in Blausäure eine noch frühere Elementarsynthese erblicken, auf der die Synthesen von Wöhler und von Pelouze beide beruhen.

Das ist aber weder von Wöhler noch von einem seiner Zeitgenossen irgendwie in Betracht gezogen worden, und zwar mit Recht. Die Grenze zwischen dem, was man als organische und als anorganische Verbindung ansehen will, ist ja durchaus fließend. Es sei an die Eingangsworte zu Van 't Hoff's Vorlesungen erinnert:

„Bei der Willkür, welche jeder Einteilung anklebt, kommt es wesentlich darauf an, die Wahl so zu treffen, daß es leicht ersichtlich ist, wo alles hingehört.“

Gerade im Sinne dieser klassischen Einteilungsregel kann man auch heute noch verschiedener Meinung sein, ob es wirklich zweckmäßig ist, wie üblich, die organische

Chemie schlechthin als die Chemie des Kohlenstoffs abzugrenzen. Ich sehe dabei ganz davon ab, daß dies ja niemals folgerichtig durchgeführt wird; stets findet man die wasserstoffreien Kohlenstoffverbindungen, die Oxyde, Sulfide, Halogenverbindungen, die Carbide, die Metallcyanide von alters her dort, wo sie nicht übergegangen werden können, bei der anorganischen Chemie. Aber auch grundsätzlich läßt sich wohl einiges für eine andere Grenzziehung anführen:

Die gemeinsame chemische Eigenart der meisten organischen Verbindungen läßt sich sehr viel besser, als auf die Natur des Kohlenstoffs allein, auf die besonderen Bedingungen zurückführen, die durch die Bindung von Wasserstoff und Wasserstoff haltenden Atomgruppen an Kohlenstoff gegeben werden. Das ist es, was im Gegensatz zu dem Verhalten anderer sehr beständigen Kohlenstoffverbindungen die so kennzeichnende Hitzeunbeständigkeit organischer Stoffe bedingt. Die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Atomgruppen zeigen weiter in höherem Maße den chemischen Charakter des Wasserstoffs als den des Kohlenstoffs. Richtung und Verlauf von Umsetzungen werden überwiegend durch die Bindungsfestigkeit des Wasserstoffs, d. i. durch den räumlichen Abstand des Wasserstoffkerns von der Elektronenschale, bestimmt, und so gibt es der Gesichtspunkte noch mehr, die die organische Chemie zum mindesten ebenso als Wasserstoff- wie als Kohlenstoffchemie kennzeichnen.

Ich führe dies nur an, um daran zu erinnern, daß es für solche Beziehungen keine an sich gegebene Begriffsbestimmung gibt. Im vorliegenden Falle aber, für die Würdigung der Harnstoffsynthese als Schwelle einer neuen Begriffsentwicklung, kommt es überhaupt nur darauf an, wie man zu ihrer Zeit die Grenze zwischen den einfachen, den anorganischen und den zusammengesetzten, den vegetativen oder animalischen, Stoffen gezogen hat.

Die Cyanverbindungen galten als Mineralstoffe, denn die Beziehung auf das Organische kam für einen Stoff nicht mehr in Betracht, der wie das Cyankalium durch einen Glühprozeß hindurchgegangen war. Die Blausäure wurde dementsprechend mit den anderen einfachen Säuren des Wasserstoffs — Salzsäure, Flußsäure, Schwefelwasserstoff — zusammen behandelt. Da man weiter die Sauerstoffsäuren als wasserfreie Verbindungen, also wie heute die Säureanhidride, formulierte, so war Oxalsäure, mit jetzt üblichen Atomgewichten geschrieben, C_2O_4 . Sie galt also wie die Salpetersäure, Schwefelsäure und Kohlensäure als Sauerstoffsäure mit einem Radikal, im Gegensatz zu den wasserstoffhaltigen Säuren mit zusammen gesteztem Radikal, wie Essigsäure, Ameisensäure und den anderen als organische Säuren aufgefaßten Verbindungen.

Also weder die eigene Synthese der Oxalsäure durch Wöhler, noch die um fast ein halbes Jahrhundert ältere Synthese der Blausäure durch Schelle bedeutet so eine Vorwegnahme der schöpferischen Bedeutung, die der Harnstoffsynthese zukommt.

Der wichtigste geistige Fortschritt, der sich an Wöhlers Entdeckung knüpfte und auch in immer steigendem Maße zur Geltung kam, war die damit eingeleitete Klärung des Begriffs der Lebenskraft. Dieses Wort ist in unserer Erinnerung mit einer gewissen Abwehrempfindung verknüpft, dank der scharfen Stellungnahme Liebigs gegen die grobe naturphilosophische Deutung des Begriffs zu seiner Zeit. Er schreibt in seinen biographischen Aufzeichnungen:

„Es galt beinahe für eine erniedrigende und einem Gebildeten unanständige Gesinnung, zu glauben, daß in dem Leibe eines lebendigen Wesens die rohen und gemeinen unorganischen Kräfte eine Rolle spielten.“

Wir haben gesehen, daß ein Zeitraum von ein bis zwei Jahrzehnten nach Wöhlers Entdeckung dazu gehörte, um die so verstandene Lebenskraft aus der Chemie zu verbannen. Es trat an ihre Stelle mehr und mehr die klare Erkenntnis, daß die für die mineralischen Vorgänge geltenden Gesetzmäßigkeiten auch für die Bildung der Stoffe im lebenden Körper notwendige Bedingungen seien. Aber waren diese Gesetzmäßigkeiten auch die zu reichen den Bedingungen für ein bestimmtes biologisches Entstehen, behielt nicht der Begriff der Lebenskraft in einem geläuterten Sinne seine Bedeutung? Liebigs klarer Blick hat hier zunächst nach der Richtung des Stofflichen hin Grenzen gezogen. Er sagt 1840 in seinen chemischen Briefen:

„Unter dem Einflusse einer nicht chemischen Ursache (Leben, Lebenskraft) wirken in dem Organismus auch chemische Kräfte. Nur infolge dieser beherrschenden Ursache und nicht von selbst ordnen sich die Elemente und treten zu Harnstoff, zu Taurin zusammen, wie der intelligente Wille des Chemikers sie außerhalb des Körpers zwingt, zusammenzutreten. Und so wird es gelingen, Chinin, Coffein, die Farbstoffe der Gewächse und alle Verbindungen zu erzeugen, welche keine vitalen, sondern nur chemische Eigenschaften besitzen, deren Form und Gehalt eine nicht organische Kraft bestimmt. Aber nie wird es der Chemie gelingen, eine Zelle, eine Muskelfaser, einen Nerv, mit einem Worte einen der wirklich organischen, mit vitalen Eigenschaften begabten Teile des Organismus in ihrem Laboratorium darzustellen.“

Diese Auseinandersetzung, der wir auch heute nichts entgegensetzen können, verbannt zwar die Lebenskraft aus dem Reich der chemischen Stoffe, denn wir betrachten die organisierten Gebilde nicht als Stoffe im chemischen Sinne, aber sie bringt andererseits aufs schärfste zum Ausdruck, daß für die Bildung bestimmter Stoffe und Stoffgemeinschaften, aus denen sich die geförmten Elemente der Organe zusammensetzen, noch ein anderes als das Wirken der rein chemischen Kräfte als ordnendes Prinzip gegeben sein müsse. In der Tat, das Leben ist auch für uns noch, wie Rubner es ausdrückt, „ein Gebiet der Erfahrung für sich“. Ohne Zweifel ist das Leben ein chemisches Geschehen, und dies die unserer wissenschaftlichen Forschung zunächst zugängliche Seite, aber das Wesen der Vorgänge ist damit nicht erschöpft; der Begriff der zweckmäßigen Organisation ist für die Darstellung des Zusammenhangs von Formen und Vorgängen der belebten Welt bisher nicht entbehrlich. Natürlich wird mit der Benutzung dieser Zweckvorstellung nicht die Ansicht ausgedrückt, daß eine dem menschlichen Willen ähnliche Vorstellung des zukünftigen Erfolges dabei wirksam sei. Naturgesetze sind Verallgemeinerungen, in denen gemeinsame Merkmale für eine große Zahl tatsächlicher Beobachtungen zum Ausdruck kommen. Die Schwerkraft ist kein Objekt, sondern eine Objektivierung, eine Erfindung, die einen allgemeinen Zustand unbekannter Wesensart in zurzeit einfachster Form zu beschreiben gestattet. In diesem Sinne, und nur in diesem Sinne, ist die Lebenskraft die Vorstellung von der erhaltensgemäßen Organisation alles Lebenden, das zurzeit allgemeinst biologische Prinzip, das allein eine einheitliche Einordnung des tatsächlich beobachteten und seine zusammenhängende Darstellung gestattet.

Der Gedanke der Lebenskraft, von Wöhler aus dem Reiche der chemischen Stoffe verbannt, findet so eine neue Zuflucht als Ordnungsprinzip der chemischen Vorgänge des belebten Körpers.

Auch diese Festung wird von allen Seiten belagert. Die Erweiterung unserer Kenntnis von der Verteilung wirksamer Flächen im Raum durch die Wissenschaft der Kolloidchemie hat das Verständnis für die Baubedingungen der Zellelemente vertieft. Schon in den Anfängen dieser Entwicklung hatte Hofmeister 1901 in einem Vortrage über die chemische Organisation der Zelle dargelegt, daß Aufbau- und Abbauvorgänge nebeneinander verlaufen, ohne sich zu stören, weil die kolloidale Natur, der wabige Bau der Zellflüssigkeit, unzählig getrennte Punkte bietet, an denen wirksame Katalysatoren festwurzeln; das Material, auf das sie wirken, wird ihnen durch Bewegungen in der Zellflüssigkeit zugeführt.

Bedenkt man, daß die ungeheure Oberflächenentwicklung kolloidalen Gebilde einen überaus vielseitigen Aufbau im kleinsten Raum gestattet, so erscheint die Zelle als eine höchst komplizierte, chemische Fabrik, die, aus zahllosen selbst gebauten Spezialmaschinen zusammengesetzt, in regelmäßiger Folge chemische Produkte bildet und umwandelt.

Die Klärung unserer Kenntnisse vom Verlauf katalytischer Vorgänge ist auch dem Studium der Zellkatalysatoren, der Enzyme, zugute gekommen, und führende Forscher unserer Wissenschaft setzen ihre Kraft daran, dem Wesen des Enzymbegriffs näher zu kommen, in erster Reihe festzustellen, was der Enzymwirkung stofflich zugrunde liegt.

Auch das Wie in der allgemeinen Richtung des biologischen Geschehens erscheint nicht ganz unzugänglich. Man kann verstehen, daß zur Wirkung der Enzyme auch die Bildung neuer Enzyme gehört, um so chemische Vorgänge auszulösen und zu hemmen, wie es die erhaltensgemäße Richtung des Geschehens erfordert. Während sonst eine gegebene Anordnung unter dem Einfluß eines Katalysators zu einer stabileren Anordnung führt, ohne daß darüber hinaus zwischen dem Vorgang und dem Katalysator eine naturgesetzliche Verknüpfung bestände, wird hier das Werkzeug, indem es wirkt, umgebildet. Die Auseinandersetzung der Umbildungen, die Epigenese der Enzyme, enthält den Richtungsbegriff der Lebensvorgänge, ohne aber bisher die Vorstellung der auf die Erhaltung von Einzelwesen und Art gerichteten Zweckmäßigkeit entbehrlich zu machen.

Wir können nicht wissen, was spätere Zeiten an Erkenntnis und Erkenntnismitteln erwerben werden, und so ist es wohl wesentlich Sache des Temperaments, wie weit man in dieses Unbekannte hinein seine Hoffnungen und Erwartungen ausspielen mag. Aber immer breiter quillt der Strom der Forschungsarbeit, in der sich viele zu einer natürlichen Einheit zusammengefäßt sehen. Aus hundert Gedanken geboren, geht ein neuer Gedanke in hundert Köpfe über, in denen er, aus eigener Erfahrung befruchtet, ein wenig anders wird und weiter wirkt. So wollen wir der Hoffnung nicht ganz entsagen, daß ein späteres Jahrhundert den Gedenktag eines Mannes feiern wird, der die Vorgänge der belebten Welt auf die der unbelebten Welt zurückzuführen lehrte, wie wir heute den Gedenktag unseres Friedrich Wöhler feiern, der die Stoffe der belebten und der unbelebten Welt zu einer Einheit zusammenfaßte. [A. 155.]

Über Misch- und Volldünger.

Von Direktor Dr. A. MITTASCH, Ludwigshafen a. Rh.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Landwirtschaftschemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.
(Eingeg. 4. Juli 1928.)

Wenn ich es unternehme, als Fabrikatoriumschemiker und als Mann ohne Ar und Strohhalm einen Vortrag über Misch- und Volldünger zu halten, so ist es von vornherein klar, daß die chemisch-technische Seite des Themas im Vordergrund stehen wird, während die landwirtschaftliche Seite erst an zweiter Stelle und nur kurz behandelt werden soll.

I.

Verstehen wir unter Misch- und Volldüngern solche zusammengesetzte Handelsdünger, die mehr als einen der drei für die Düngung von Kulturpflanzen in erster Linie in Betracht kommenden Nährstoffe: Stickstoff, Phosphor und Kali, enthalten¹⁾, so weiß jeder Agrikulturchemiker, daß derartige Mischdünger, historisch genommen, in die Anfänge der künstlichen Düngung zurückreichen.

So kann man in gewissem Sinne die Knochenmehle mit ihren 2–6% N neben 18–30% P₂O₅ sowie namentlich die Guanos, die bekanntlich von ihrer Entstehung her neben 5–16% N 8–13% P₂O₅ und 1–3% K₂O enthalten, und die in der Düngepraxis schon vor etwa 80 Jahren eine bedeutende Rolle spielten, als Vorbild oder Vorläufer der

¹⁾ Aus der Beschränkung der Definition auf N, P und K ergibt sich, daß die kalkhaltigen Düngemittel, wie Thomasmehl, Kalkstickstoff, Kalksalpeter usw., obwohl sie im Grunde auch zwei Nährstoffe enthalten, nicht ohne weiteres als Mischdünger aufgefaßt werden; dem entspricht, daß ihr Kalkgehalt im Preise keine Bewertung findet.

späteren Mischdünger ansehen, die durch besondere Mischverfahren (bzw. Umsetzungsverfahren) aus Einzeldüngern hergestellt werden. Auch der Liebig'sche Patentdünger von 1845, der bekanntlich Kali, Phosphor und Kalk enthielt, kann hier genannt werden²⁾.

In bezug auf die Entwicklung der Herstellung und Verwendung zusammengesetzter Dünger können wir drei Linien unterscheiden:

a) Die an die Superphosphat- (und in beschränktem Umfange auch an die Kali-) Industrie anknüpfende Mischdüngerfabrikation.

b) Die insbesondere in Amerika sich an die Verwendung organischer Abfälle anschließende Entwicklungsreihe.

c) Die neuerdings von der Industrie des synthetischen Ammoniaks ausgehende Volldüngerbewegung.

a) Auf der Superphosphatebasis bauen sich folgende, etwa seit 1890 in den Handel gebrachte Mischdünger auf:

1. Ammoniak-Superphosphat, hergestellt durch Zusammenmischen von Superphosphat und Ammonsulfat.

²⁾ Engl. Pat. 10 616/1845. Schon vorher (1843) war in England, und zwar in Rothamsted, von Lawes und Gilbert ein Mischdünger (complete fertilizer) zusammengestellt worden, der Superphosphat und Ammonsulfat sowie Aschenbestandteile (Kali) enthielt (Russell, Vortrag vom 7. Kalistag, Berlin 1927; siehe auch Honcamps, Ztschr. angew. Chem. 1928, 463).