

GEIST UND GESTALT

BIOGRAPHISCHE BEITRÄGE ZUR GESCHICHTE
DER BAYERISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
VORNEHMLICH IM ZWEITEN JAHRHUNDERT
IHRES BESTEHENS

ZWEITER BAND
NATURWISSENSCHAFTEN

C. H. BECK'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
MÜNCHEN 1959

CHEMIE

Von Rudolf Pummerer

Die Pflege der Chemie in München wurde sehr gefördert im Rahmen der von der Bayerischen Akademie der Wissenschaften im Jahre 1807 gegründeten Sektion für Chemie. Aber erst dem zweiten Professor für Chemie, HEINRICH AUGUST VOGEL*, wurde nach dem Tode des zunächst berufenen ADOLPH FERDINAND GEHLEN* ein ziemlich mißglückter Hörsaal und ein kleines Laboratorium gebaut, wo er ab 1820 chemische Vorlesungen und analytische Übungen abhalten konnte.

1845 schrieb Liebig's großer Freund FRIEDRICH WÖHLER an Berzelius, „daß man in München wohl die herrlichsten Kunstschatze, aber die schlechtesten Laboratorien sehen könnte.“ Dagegen konnte der Baseler Chemiker, CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN, der Entdecker des Ozons, im Jahre 1855 rühmend hervorheben: „München ist wohl die Stadt in Europa, welche die meisten gelehrten Chemiker hat, denn irre ich nicht, so leben dort nicht weniger als sieben Professoren, welche ihre eigenen Laboratorien besitzen.“ Welch ein Umschwung in zehn Jahren! Er war der Berufung Justus von Liebig zu verdanken, die 1852 auf dringende Empfehlung MAX VON PETTENKOFERS, des großen Hygienikers und Gießener Schülers Liebig's, von KÖNIG MAXIMILIAN II.* veranlaßt worden war.

JUSTUS VON LIEBIG

Jugendentwicklung und Gießener Professur

JUSTUS LIEBIG* (1803–1873; Akademiemitglied 1838) wurde als zweiter Sohn des Darmstädter Drogisten und Farbwarenhändlers Georg Liebig und seiner Frau, Marie Karoline, geb. Moser, im Jahre 1803 geboren. Der Sohn hatte schon als Schüler Gelegenheit, dem Vater in dessen Laboratorium zu helfen und auch selbst nach chemischen Büchern, die er wahllos verschlang, Versuche anzustellen. Einem Jahrmarktsgaukler zuschauend, erriet er auf Grund seiner Kenntnisse, wie dieser das von Howard entdeckte Knallquecksilber für seine Knallerbsen herstellte, und erarbeitete bald selbst eine gute Methode für dessen Darstellung. Als Liebig

in der Schule erklärte, Chemie studieren zu wollen, ein damals unbekanntes Fach, wurde er ausgelacht. Man kannte höchstens das Fach der Pharmazie.

Ohne Abitur konnte er dennoch bei Professor Kastner in Bonn und Erlangen (1820–1822) studieren. Von Erlangen schreibt er nach Hause: „Seit zwei Monaten ist mein Frühstück Butterbrot und Wasser, mein Abendessen Butterbrot und Bier.“ Mit eisernem Fleiß, in steter Geldknappheit, bewältigt er sein Studium, wobei er auch die Gymnasiallücken in Mathematik und in Sprachen ausfüllt. Vom väterlichen Geschäft her gingen seine Interessen sehr nach der technischen Chemie, aber KASTNER, der Liebig sofort zu Sonderarbeiten heranzog, bestimmte ihn dazu, sich dem Lehrberuf und damit der Wissenschaft zu widmen. Er verschaffte „seinem durch Fleiß und Experimentierfertigkeit ausgezeichneten Schüler“ zu diesem Zweck ein halbjähriges hessisches Staatsstipendium für Paris, wo zu systematischem Studium bei den dortigen Physikochemikern bessere Gelegenheit war. Aber das Stipendium von 330 fl., das später noch verlängert wurde, reicht nicht aus, Liebig wird „Werkstudent“ und schließt mit einer Farbenfabrik einen Vertrag zur Entwicklung eines „Pariser Grün“ aus Arsenik, Kupfersalz und Essigsäure.

Wissenschaftlich setzt er dort (1822/23) seine Arbeit über Knallquecksilber und andere Salze der Knallsäure erfolgreich fort. Als sie Gay-Lussac in der Akademie vorgetragen hatte, nahm ALEXANDER VON HUMBOLDT großes Interesse an Liebig und brachte ihn in das Privatlaboratorium von Gay-Lussac, wo die Untersuchung gemeinsam beendet und mit der Analyse des knallsauren Silbers gekrönt wurde. Sie brachte das aufsehenerregende Ergebnis, daß dieses explosive Salz dieselbe Bruttozusammensetzung hatte wie das harmlose cyansaure Silber von FRIEDRICH WÖHLER (1800–1882; Akademiemitglied 1839). Humboldt empfahl dann den Einundzwanzigjährigen als Professor nach Gießen: „Ce sera un professeur qui honorera notre patrie“.

Das Stoffpaar Knallsäure-Cyansäure war das erste Paar „isomerer“ Verbindungen, die bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht durch die verschiedene Anordnung der Atome ganz verschiedene Eigenschaften zeigen – eine in der organischen Chemie vielfach anzutreffende Erscheinung.

Liebigs großartige Leistung in Gießen war zunächst die Schaffung eines Unterrichtslaboratoriums. „Die ersten Jahre meiner Laufbahn in Gießen verwendete ich fast ausschließlich auf die Verbesserung der Methoden der organischen Analyse, und mit den ersten Erfolgen begann jetzt an dieser kleinen Universität eine Tätigkeit, wie sie die Welt noch nicht gesehen.“ Begabte Schüler aus aller Herren Ländern strebten zu ihm, weil hier ein hervorragender praktischer Unterricht im Laboratorium gegeben wurde,

dessen Gang Liebig ersonnen und sorgfältig erprobt hatte. Das gab es auch in Paris noch nicht. Die organische Chemie als Unterrichtsfach war begründet. Der Analyse und Untersuchung von Naturprodukten wie der Harnsäure, verschiedener Alkaloide und des Bittermandelöls folgte bald der Aufbau, die Synthese neuer organischer Verbindungen. Acetaldehyd, Chloral, Chloroform wurden entdeckt. Das Chloroform ermöglichte die spätere Entwicklung der Narkose. Alle Ergebnisse Liebigs wurden – genau reproduzierbar – in den von Liebig herausgegebenen „Annalen der Pharmacie und Chemie“ beschrieben, so daß ein großes Material anwuchs.

Damit war die Aufgabe der Ordnung des neuerschlossenen Gebietes gegeben. Liebig bahnte sie an in der berühmten gemeinsamen Arbeit mit seinem Freund Wöhler „Über das Radikal der Benzoesäure“ (1831 und 1837), das Benzoyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, das zwar nicht selbständig existierte, von dem sich aber eine Reihe zusammengehöriger Verbindungen durch Vereinigung mit einfachen Gruppen wie H, OH, NH_2 , Cl, Br, CN ableitete. (Man denke in grobem Vergleich an den Stamm eines Zeitworts, aus dem durch Konjugation zahlreiche Personen- und Zeitformen hervorgehen können.) Dieses Ordnungsprinzip bildet noch heute einen wichtigen Bestandteil der Denkweise der Organiker, der Theorie, Nomenklatur und Registratur der Kohlenstoffverbindungen. Zunächst wurde freilich von I. B. A. Dumas in Paris das Prinzip der Substitution entwickelt, nach dem in einer organischen Verbindung wie der Essigsäure z. B. Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden könne ohne wesentliche Änderung der Eigenschaften der Verbindung. Damit wurde der dualistischen (elektrochemischen) Theorie der organischen Verbindungen von J. J. BERZELIUS der Todesstoß versetzt. Von dem Elsässer K. Gerhardt wurde die Typentheorie erfunden, nach der die organischen Verbindungen schematisch auf die drei anorganischen Typen ClH , OH_2 und NH_3 zurückgeführt wurden. Hier knüpft dann Kekulé's Strukturlehre an (S. 156). So trat Liebig's Radikaltheorie in dem Streit der Theorien zunächst in den Hintergrund.

Bei der Klassifikation der organischen Säuren, die Liebig in ein, zwei- und dreibasische einteilte, bewährte sich wieder seine besondere Fähigkeit, vielfach zerstreutes Material in einer klaren Theorie zu ordnen, in der auch der Unterschied zwischen Molekular- und Äquivalentgewicht im Wesen, wenn auch mit anderen Worten, erfaßt war.

Der Streit um die theoretischen Entwicklungen in der organischen Chemie wurde Liebig allmählich unleidlich, auch die gigantische, mit Mitarbeitern aller Nationen geleistete Experimentalarbeit hatte ihn dermaßen erschöpft, daß er sich 1840 von der reinen Chemie ab- und ihren Anwendungen zuwandte. Seine Schüler besetzten damals die chemischen Lehrstühle Europas. 1838 wurde Liebig zum korr. Mitglied unserer Akademie gewählt.

Berufung nach München (1852)

Liebig stand mit neunundvierzig Jahren bereits auf der Höhe seines Ruhms, als er sich 1852 entschloß, seine achtundzwanzigjährige Tätigkeit in Gießen aufzugeben und nach München zu übersiedeln. Vorausgegangene Rufe nach Wien (1840) und Heidelberg (1851) hatte er abgelehnt. Daraus kann man entnehmen, wie eindringlich und verständnisvoll Pettenkofer und Maximilian II. um Liebig werben mußten, um ihn für München zu gewinnen. Liebigs schwere Hauptbedingung war, daß er sich in München auf den theoretischen Unterricht und sein Privatlaboratorium beschränken durfte und keinem großen Unterrichtslaboratorium mehr vorstehen mußte wie in Gießen. Aus den obigen Ausführungen geht hervor, was ihn dazu bewogen hatte, diese schwere Forderung zu stellen. Mancher spätere begeisterte Hochschullehrer – auch sein Nachfolger – hat das Liebig sehr verübelt. Tiefere Gründe für das frühe Nachlassen seiner wissenschaftlichen Schöpferkraft auf organischem Gebiet kann man in seiner überaus impulsiven Arbeitsweise, in seiner Kämpfernatur und in literarischer Überanstrengung suchen, die mit viel Streit verbunden war. Auch gesundheitliche Störungen haben mitgewirkt.

Liebigs noch heute überall wirksames Vermächtnis und seine unvergänglichen Verdienste um die chemische Wissenschaft sind zur Ehren seines 150. Geburtstages von Richard Kuhn und Rolf Huisgen in Festvorträgen gewürdigt worden (s. Literatur S. 152). In diesem Aufsatz soll daher vor allem seine Münchner Arbeitsrichtung und seine Wirksamkeit als Präsident unserer Akademie geschildert werden.

Agrikulturchemie

Ab 1840 und in München richtet sich Liebigs Hauptinteresse auf die Anwendungen der Chemie. „Alles was wir tun und treiben, schaffen und entdecken, scheint mir unbedeutend gegen das gehalten, was der Landwirt erzielen kann. Unsere Fortschritte in Kunst und Wissenschaft vermehren nicht die Bedingungen der Existenz der Menschen. Ein Hungernder geht nicht in die Kirche, und ohne ein Stück Brot geht kein Kind in die Schule. Der Fortschritt der Landwirtschaft hingegen lindert die Not und die Sorgen der Menschen und macht sie empfänglich für das Gute und Schöne, was Kunst und Wissenschaft erworben.“

1840 erschien Liebigs Aufsehen erregendes Buch „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“ (Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig), das bis 1846 schon die sechste Auflage erlebte. Die siebente, stark erweiterte Auflage, die mir vorliegt, ist ein zweibändiges Werk von 900 Seiten und wurde 1862 in München geschrieben, die achte Auflage erschien

1865. Von dem brennenden Interesse und riesigen Beifall, den Liebigs Werk sofort in aller Welt fand, zeugt die große Zahl von Ausgaben in fremden Sprachen (vier englische, eine amerikanische, je eine französische, holländische, italienische, polnische und russische). R. Kuhn hat von dem Botaniker Professor Goddard gehört, daß Liebigs Buch um die Mitte des vorigen Jahrhunderts das meist verkaufte, der „Bestseller“ in den Vereinigten Staaten war. So wurde Liebig zum erfolgreichsten Herold der wissenschaftlichen Bodenpflege und der Pflanzenernährung mit Mineraldünger. Dadurch nimmt er eine Ausnahmestellung als Gelehrter ein, da er so erfolgreich wie kein anderer der Not des Hungers und damit namenlose menschlichem Elend gesteuert hat. Noch 1838 erschien ein Lehrbuch, das die Entbehrlichkeit der Mineralstoffe behauptete, und im gleichen Jahr stellte die Universität Göttingen die Preisfrage, ob der vegetabilische Organismus unorganische Elemente zu seiner völligen Ausbildung brauche. So wenig waren die diesbezüglichen Ansichten von Saussure, Sprengel und Lampadius durchgedrungen.

Liebigs Buch stellt die Probleme lebendig, oft spekulativ, aber immer anregend dar, zieht auch die Verhältnisse anderer Kontinente wie des Ozeans heran und stützt sich auf eine ungeheure Zahl eigener und fremder kritisch gesichteter Analysen der Pflanzensubstanz, der Samen und des Bodens.

Liebigs Buch rief manche Prioritätsreklamationen hervor. Für diese Fragen sei auf Max Trénels Aufsatz „Zur Frühgeschichte der Agrikulturchemie“ in einer Festschrift der Humboldt-Akademie (s. Seite 152 unten) verwiesen.

Liebig baute mehr auf ältere Naturforscher wie Senebier, de Saussure, Ingen-Housz auf als auf die deutsche landwirtschaftliche Literatur der dreißiger Jahre. So hat er sicher manches unabhängig und gleichzeitig mit anderen gefunden, weil die Zeit für solche Erkenntnisse reif war. Seit Lavoisier die quantitative Methode in die Chemie eingeführt hat, mußten derartige Betrachtungen allmählich auch in die Pflanzenernährungsprobleme und die Landwirtschaft eindringen. Schon um 1800 äußert sich G. Rückert, Direktor der K. K. Salmiak- und Salzfabrik, sehr verständig über den Nutzen der Erden (= Metalloxyde) für die Pflanzenernährung und deren empfehlenswerte Nachschaffung, wenn der Acker fruchtbar bleiben soll. Joh. Rud. Glauber kennt schon 1656 die Bedeutung des Salpeters für die Pflanzenernährung, H. DAVY 1812 auch die anderer Salze.

Von Liebigs deutschen Vorgängern, denen er in späteren Auflagen auch durchaus gerecht wurde, mögen hier zwei genannt sein: Der Arzt Albrecht Thaer aus Celle, der dort 1806 eine Landwirtschaftliche Akademie gründete und 1810–12 ein vierbändiges Werk „Grundsätze der rationellen Landwirtschaft“ geschrieben hat. Ferner dessen Schüler Carl Sprengel, der auf Thaer

erfolgreich aufbauen konnte und einige wichtige agrikulturchemische Bücher verfaßt hat. Beide kannten wie Saussure die Bedeutung der Erden für die Pflanzenernährung und die Assimilation der atmosphärischen Kohlensäure wie der Bodenkohlensäure, die durch Verwesung des Humus entsteht. Die Bezeichnung Humus für die organische Substanz des Bodens stammt von Thaer.

Zwei Hauptsätze aus Liebigs Buch seien hervorgehoben:

1. „Die Nahrungsmittel aller grünen Gewächse sind unorganische oder Mineralsubstanzen. Die Pflanze lebt von Kohlensäure, Ammoniak (Salpetersäure), Wasser, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Kalk, Bittererde, Kali (Natron), Eisen, manche bedürfen Kochsalz.

Der Mist, die Exkremente der Tiere und Menschen wirken nicht durch ihre organischen Elemente auf das Pflanzenleben ein, sondern indirekt durch die Produkte ihres Fäulnis- und Verwesungsprozesses, infolge also des Überganges ihres Kohlenstoffs in Kohlensäure und ihres Stickstoffs in Ammoniak (oder Salpetersäure). Der organische Dünger, der aus Überresten von Pflanzen und Tieren besteht, läßt sich demnach ersetzen durch die unorganischen Verbindungen, in welche er im Boden zerfällt.“

Liebig betonte also – vereinfachend und über seine Vorgänger hinausgehend – die ausschließliche Wirkung der anorganischen Nährstoffe. Gegen jede beträchtliche oder ausschließliche unmittelbare „Humusernährung“ bringt er mancherlei Gründe vor. In späteren Auflagen wird die Bedeutung des Stalldüngers stärker hervorgehoben, er wird bei entsprechender Zusammensetzung als Volldünger gewertet, der die Fruchtbarkeit eines Feldes erhalten kann.

2. „Dem Boden muß das an Nährsubstanzen wiedergegeben werden, was ihm die Ernte der Nutzpflanzen jährlich entzieht. Da nicht alle Ernteprodukte verfüttert werden und als Dünger auf das Feld zurückkehren, muß man mit natürlichen (Guano, Knochenmehl) oder künstlich hergestellten Düngemitteln (Superphosphat, Ammonsulfat, Chilesalpeter, Kalisalze) den Ausgleich herstellen.“

Die Forderung des Nährstoffersatzes findet sich auch bei Sprengel, ist auch schon bei Rückert (s. o.) angedeutet.

Für die Frage der Nachlieferung von Stickstoff war Liebigs alte Beobachtung (1827) wichtig, daß die Atmosphäre Spuren von Ammoniak und Salpetersäure enthält, die mit dem Regen herunterkommen, ein Faktor, den er allerdings überschätzte. Über die Wirkung von Ammoniak auf die Düngesalze und umgekehrt wie über die Ernährung durch Humus hielt der Streit der Parteien noch über zwei Jahrzehnte an, doch hatten sich die anfangs extremen Standpunkte wesentlich genähert. Aber beiden Parteien fehlte ja damals noch die Kenntnis der Bodenbiologie (s. Anmerkung S. 153).

Das Gesetz vom Minimum

Eine besonders wichtige und prägnante Formulierung gelang Liebig in einem Gesetz, das er selbst später das Gesetz vom Minimum genannt hat. „Für eine jede Culturpflanze besteht ein solches Gesetz. Dieser Zustand der Erschöpfung tritt unabwendbar ein, auch wenn in einer Reihenfolge von Culturen dem Boden nur ein einziger von allen den verschiedenen für die Ernährung der Gewächse notwendigen mineralischen Nahrungsstoffen entzogen worden ist, denn der eine, welcher fehlt oder mangelt, macht alle anderen wirkungslos oder nimmt ihnen ihre Wirksamkeit.“ (Von Liebig gesperrt).

Wie bedeutungsvoll gerade das Gesetz vom Minimum im Lauf der letzten Jahrzehnte für die Erklärung der Mangelkrankheiten bei Mensch, Tier und Pflanze, bei Vitaminen und den für die Pflanzen noch nötigen „Spurenelementen“ (B, Co, Cu, J, Mg, Mn, Mo, Zn) für die Ausbildung von Testverfahren geworden ist, hat RICHARD KUHN (korr. Mitglied der Akademie seit 1938) in seiner Münchener Festrede 1953 „Das Vermächtnis Justus von Liebig“ eindrucksvoll auseinandergesetzt. Ich verdanke ihm dazu noch folgende weitere Ausführungen:

„Was Liebig erstmals ausgesprochen hat, ist der Nachsatz in seinem oben angeführten Zitat ‚Denn der eine, welcher fehlt oder mangelt, macht alle anderen wirkungslos, oder nimmt ihnen ihre Wirksamkeit.‘ Diese erstmalige Erkenntnis ist nicht nur für die Entwicklung der Agrikulturchemie, sondern weit darüber hinaus für die Entwicklung der physiologischen Chemie d. h. für die wissenschaftliche Bearbeitung sämtlicher Probleme, bei denen sogen. Wirkstoffe im Spiel sind, grundlegend geworden und wirkt ganz stark auch heute noch in der Wissenschaft weiter.

Ein Amerikaner (ich weiß nicht mehr welcher) hat einmal gesagt: ‚Die größte Entdeckung der Menschen sei es gewesen, entdeckt zu haben, wie man Entdeckungen macht.‘ Im Fall der Wirkstoffe – unabhängig davon, ob es sich um Düngemittel, Vitamine, bakterielle Wachstumsstoffe usw. handelt – beruht nahezu jede Entdeckung der letzten Jahrzehnte auf der Formulierung des Minimumgesetzes, wie Liebig sie vorgenommen hat.

Ich selbst habe dies im Laufe der Jahre immer wieder persönlich neu erkennen müssen. Wenn man z. B. vor der Aufgabe stand, das Vitamin B₂ zu isolieren zu einer Zeit, als man der Meinung war, es gäbe nur 2 Vitamine der B-Gruppe (B₁ und B₂), da konnte man schon hochaktive Konzentrate von B₂ in der Hand haben, die sich aber sowohl im Tierversuch als auch in bakteriologischen Testen als völlig unwirksam erwiesen haben, weil eben die weiteren, noch unbekannten Faktoren der B-Gruppe fehlten. Erst wenn

diese reichlich bzw. im Überschuß zugesetzt wurden, wurde die Wirksamkeit der B-Konzentrate klar. Solche Phasen haben viele Dutzende von Untersuchungen im Laufe der letzten Jahrzehnte durchlaufen. Immer wieder traten Situationen auf, in denen man sich fragen mußte, ob die gesuchte Substanz, die einem unter den Händen zu entweichen schien, nicht so labil war, daß man sie gar nicht fassen konnte. Und es lag doch immer wieder nur daran, daß man die kompletierenden Faktoren noch nicht genügend kannte und sie nicht in den erforderlichen Mengen zusetzen konnte, um den Bedingungen des Minimumgesetzes gerecht zu werden. Man darf behaupten, daß Liebig als erster und einziger das klar erkannt hat, worauf alle Isolierungen von Wirkstoffen der angeführten Art letztlich beruhen; daß also Liebig entdeckt hat, wie Entdeckungen auf solchen Gebieten zu machen sind.“

Gerade das hat Liebig noch durch weitere Beiträge zur Wissenschaft der organischen und physiologischen Chemie erreicht. Er hat erkannt, daß es nicht genügt, pro Woche ein bis zwei organische Analysen machen zu können wie bisher, sondern daß ein Massenbedarf an diesen Bestimmungen auftreten wird, wenn sich die Gebiete weiterentwickeln. Seine Rationalisierung der organischen Elementaranalyse vergrößerte die Kapazität eines Analytikers auf das etwa Zehnfache. Auch seine Radikaltheorie (siehe S. 135) war eine praktisch zweckmäßige Betrachtung bei Umsetzungen innerhalb einer Familie verwandter Substanzen und stellt eine Ökonomie des Geistes dar, um die es ihm immer besonders zu tun war (siehe Seite 148).

*Die Bedeutung Liebigs für die Begründung der Kunstdüngerindustrie
(und indirekt auch der Farbenindustrie) in England*

Ein jüngstes englisches Urteil zu dieser Frage gibt L. F. Haber in einem Artikel „The chemical industry in the nineteenth century: A short survey of its growth“ (Proceedings of the Chemical Society, September 1958, S. 243 ff.). Aus ihm sei auszugsweise folgendes entnommen: “The most important results of these changes in the field of applied chemistry during the second half of the century were the establishment of the fertilizer and dyestuffs industries.

Justus von Liebig (1803–1873), more than any other chemist, gave both their original impetus: directly by his sustained interest in agricultural chemistry and his numerous writings on the subject, indirectly by establishing at Gießen a systematic laboratory course on organic chemistry. The energy and enthusiasm of the professor was imparted to his students, and they, in turn, disseminated the new teaching methods far and wide. Liebig's

work on agricultural chemistry, though incomplete owing to his underestimating the rôle of nitrogen, and controversial, since he relied on laboratory demonstrations rather than on extended field tests, was nevertheless epoch-making. In particular he drew attention to the importance of phosphatic fertilizers. Bone meal had been used for many years, but now Liebig and one of his students, I. H. Gilbert, recommended the employment of mineral phosphates. These were rendered soluble by treatment with sulphuric acid, and the first work to prepare superphosphate was started at Deptford in 1843. Eleven years later, there were six fertilizer works in Britain and several on the Continent, the first being opened in Germany in 1850. Later, large deposits of phosphate rock were found in Florida and towards the end of the century those in North-Africa began to be mined. In 1900 superphosphate was quantitatively the most important fertilizer, world production being about 4, 5 million tons.

The third important fertilizer was potash. Liebig strongly recommended the use of wood ash on light soil, but in later editions of his book on agricultural chemistry this was altered to potash salts. These had been discovered in enormous quantities in the Duchy of Anhalt and were worked commercially from 1861 onwards: production increased from 2200 tons in that year to 288 000 tons in 1870 and rose further to about 3 million tons in 1900. Potash remained a German monopoly throughout the period.

Amongst Liebig's students several were to become closely connected with the dyestuffs industry. In particular A. W. Hofmann transplanted the Gießen tradition to the College of Chemistry in London, where C. B. Mansfield isolated the principal constituents of coal tar and W. H. Perkin (1838 to 1907) prepared the first anilin dye, mauvein, in 1856."

In Bayern hat Liebig 1857 bei der Gründung der „Bayerischen Aktiengesellschaft für chemische und landwirtschaftliche Fabrikate“ in Heufeld bei Rosenheim durch Beratung mitgewirkt und dem Verwaltungsrat bis 1866 angehört. Diese Fabrik, heute Süd-Chemie, Werk Heufeld, hat zuerst Superphosphat aus Knochenmehl (bone meal s. o.), später aus mineralischem Calciumphosphat hergestellt.

In der Industrie der Kalidünger hat Liebig ein einfaches Verfahren ausgearbeitet, um den Hauptbestandteil der Staßfurter Kalisalzlagern, den Carnallit, in reines Kalisalz überzuführen.

Mit seinem „Patentdünger“, der gegen die Gefahr der Regenauswaschung in den Untergrund absichtlich schwerlöslich gemacht war, hatte Liebig jahrelang Mißerfolge, da er zu langsam wirkte. Aber 1858 erkannte er durch Nacharbeitung und Bestätigung wenig beachteter Arbeiten (Bronner 1836, Huxtable u. Thompson 1848, Th. Way 1859), daß die Ackerkrume die

„wunderbare“ Fähigkeit besitzt, die wichtigsten Mineraldünger wie Phosphorsäure, Kali, Ammoniak festzuhalten, zu adsorbieren, wie wir heute sagen. Die daraufhin hergestellten leichtlöslichen Dünger wirkten nun vorzüglich.

Liebig war wie jeder richtige Chemiker durch eine große Experimentierfreudigkeit ausgezeichnet. Er ließ der Erkenntnis des Zweckmäßigen die Tat auf dem Fuße folgen und sorgte mit seiner Dynamik für die weltweite Verbreitung der Lehre und ihrer Anwendung.

Im ersten Drittel des 19. Jahrhunderts gingen die Erträge des Ackerbaues in Deutschland stark zurück, mehrfach traten Hungersnöte auf. In England schmälerte die zunehmende Industrialisierung den Ackerbau, so daß dort das Interesse an höheren Erträgen auch besonders groß war.

Die von Liebig so energisch empfohlene Verwendung des Mineraldüngers hat die weitgehende Ernährung der wachsenden deutschen Bevölkerung aus eigenem Boden ermöglicht. Freilich ist dazu die durch die Mikrobiologie neu begründete Humuslehre und die Fruchtwechselwirtschaft mit der Mineraldüngung kombiniert worden. In Deutschland sind von 1871 bis 1914 acht Millionen ha Ödland und nahezu vier Millionen ha Brache unter den Pflug genommen worden. Bei der Armut der Heide- und Moorböden an Kali- und Phosphorsäure wäre das ohne diese Zusätze unmöglich gewesen. Zum Vergleich: Die heutige landwirtschaftliche Nutzfläche der deutschen Bundesrepublik beträgt etwa vierzehn Millionen ha. Auch besonders anspruchsvolle Kulturen wie die der Zuckerrübe hätten ohne Kunstdünger nicht mit solchem wirtschaftlichem Erfolg entwickelt werden können. Die Düngung von Almen soll im Allgäu eine Verdreifachung des Ertrages bewirkt haben.

Wenn heute Reformbestrebungen im Gange sind, wie man die Chemikalienverwendung im Feld- und Gartenbau einschränken kann, so bleiben die von Liebig vertretenen Grundsätze der Hauptsache nach doch für den landwirtschaftlichen Erfolg in Großbetrieben maßgebend. Es handelt sich mehr um die Form, in der die unentbehrlichen stofflichen Rückgaben an den Acker am besten vollzogen werden. Die Bedeutung von Stallmist, Humus und Kompost für die Bedingungen des Bakterien- und Kleintierlebens im Boden, die Mikro-Biologie, der Säuregehalt (p_H) des Bodenspielen heute zusätzlich eine wichtige Rolle.

Hellriegel und Willfahrt machten ihre große Entdeckung der Bindung des Luftstickstoffs durch die Knöllchenbakterien, die an den Wurzeln der Leguminosen leben, erst 1886 – dreizehn Jahre nach Liebig's Tod – und lenkten damit die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung der Bodenbiologie. Sie klärten damit auch auf, wieso die Einschaltung von Leguminosen (wie Klee und Lupinen) in den Fruchtwechsel die Felder wieder mit Stickstoff anreichern

konnte. Neben Hellriegels Entdeckung tritt 20 Jahre später die technische katalytische Bindung des Luftstickstoffs an Wasserstoff zu Ammoniak durch FRITZ HABER (unser damaliges korr. Mitglied), die durch Carl Bosch und Alwin Mittasch in der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik zur Weltindustrie entwickelt worden ist.

In zwei Reden vom 28. 3. und 28. 11. 1861, denen einige Sätze hier entnommen seien, hat Liebig vor der Bayerischen Akademie der Wissenschaften als deren Präsident das Thema „Wissenschaft und Landwirtschaft“ behandelt: „Nach der Stiftungsurkunde vom Jahr 1759 sollte die Akademie der Ausbreitung aller nützlichen Wissenschaften und freien Künste in Bayern dienen. In der Organisationsurkunde vom 21. 3. 1827 finden sich besondere, den Mitgliedern empfohlene Aufgaben nicht mehr eingeschlossen. Früher glaubte man an den direkten Einfluß, jetzt an den indirekten durch Erhöhung der intellektuellen Kräfte des Menschen, der sich dann auch auf Landwirtschaft, Industrie und Gewerbe auswirkt.

Die einzige durch einen Verein von Gelehrten lösbare Aufgabe ist die Vermehrung des Wissens. Der Nutzen, den dieses der Bevölkerung oder dem einzelnen im Lande bringt, ist Sache der Bevölkerung oder des einzelnen.

Kein Gewerbe war von den Fortschritten der Zeit weniger berührt worden als die Landwirtschaft; in keinem war das Althergebrachte fester gewurzelt und die Hindernisse, welche einer Verbesserung entgegenstanden, größer.

Es liegen Fälle genug vor, wo Landwirte von Bildung es ablehnten, auf ihren Feldern Versuche mit Kunstdünger anzustellen, die ihnen landwirtschaftliche Vereine zum halben Handelspreis anboten. Sie wollten sie umsonst und dann noch besonderen Dank, und als man ihnen die Düngemittel umsonst gab, machten sie keinen Gebrauch davon.

Die Behörden in den Städten wenden jährlich große Summen auf, um die Exkremente von Tieren und Menschen, die sich darin ansammeln, unerreikbaar für den Landwirt zu machen, und dieser sieht mit dem Städter gleichmütig zu.

Die große Masse der Menschen hat keinen Begriff davon, mit welchen Schwierigkeiten Arbeiten verknüpft sind, die das Gebiet des Wissens tatsächlich erweitern; ja man kann sagen, daß der in den Menschen liegende Trieb nach Wahrheit nicht ausreichen würde die Hindernisse zu überwältigen, wenn dieser Trieb sich nicht in einzelnen zur mächtigen Leidenschaft, die ihre Kräfte spannt und vervielfältigt, steigerte. Alle diese Arbeiten werden unternommen ohne Aussicht auf Gewinn und ohne Anspruch auf Dank. Der, welcher sie vollbringt, hat selten das Glück, ihre nützliche Anwendung zu erleben. Er kann das, was er errungen hat, auf dem Markt des

Lebens nicht verwerten, es hat keinen Preis und kann nicht bestellt und nicht erkauft werden.“

Aus den Sätzen dieser Rede geht deutlich der Anteil und schwere Kampf Liebig's um die Anerkennung seiner Düngerlehre hervor. Besonders schlimm lagen die Verhältnisse in Bayern trotz der klugen Anordnungen von Maximilian II., der Liebig ja auf Veranlassung Pettenkofer's besonders auch wegen der Förderung der bayerischen Landwirtschaft berufen hatte. Das veranlaßte Liebig 1864 zur Abfassung eines Zeitungsartikels:

„Die bayerische Landwirtschaft und das technische Schulwesen in Bayern“

Dieser wirkte wie eine Fanfare, und Liebig durfte noch den Umschwung auch in Bayern in den folgenden Jahren erleben. Einige Sätze des Artikels:

„Wir müssen steigende Ernten haben . . . sonst sind die Gefahren, die unsere Zukunft bedrohen, mit Händen zu greifen. Ohne Übertreibung läßt sich behaupten, daß der Feldbau, diese Hauptquelle des Reichtums, in keinem Lande auf einer tieferen Stufe steht als in Bayern. Der Grund hierfür liegt nicht in einer geringeren Begabung des Volkes. . . Als Universitätsprofessor . . . kann ich behaupten, daß kein anderer Volksstamm den bayerischen an natürlichen Anlagen und Fähigkeiten übertrifft; wenn man Unterschiede bemerkt, so beruhen diese lediglich auf dem mangelhaften Schulunterricht.“

Liebig macht das in Bayern (wie in mehreren deutschen Staaten) übliche bürokratische Regiment dafür verantwortlich, daß die Wünsche des vor trefflichen Königs bezüglich des Unterrichts in der Düngerlehre so wenig erfüllt worden sind. Der „baumwollene“ Widerstand der Bürokratie hätte den Fortschritt vereitelt. Ein unwissender Ratgeber werde immer nur einen unwissenden Lehrer empfehlen.

Angriffe der ultramontanen Presse und eine Ergebenheitserklärung von 800 Münchener Bürgern waren die unmittelbaren Folgen dieses Artikels für Liebig.

Physiologisch-chemische Studien

Seit dem Erscheinen des obenerwähnten Buches über die Anwendung der Chemie auf Agrikultur und Physiologie beschäftigt sich Liebig mit der Anwendung der Chemie auf Physiologie und Pathologie in neuen Auflagen (meist „Tierchemie“ genannt) und zahlreichen Abhandlungen. Ihn interessiert die Rolle der verbrennlichen Nahrungsmittel im Organismus, deren Wirkung zur Aufrechterhaltung unserer Körpertemperatur er mit der des Heizmaterials in einem Ofen vergleicht. Die Atmung liefert den dazu nötigen

Sauerstoff, den das Blut überträgt. Carl Gotthelf Lehmann erkennt in seinem „Lehrbuch der physiologischen Chemie“, Leipzig, Engelmann 1853, beim Kapitel Respiration, tierische Wärme die hervorragende Pionierarbeit Liebig's an. Jedenfalls entwickelt sich ab 1840 die Physiologie rapide, was zum großen Teil den vielseitigen, freilich oft spekulativen Anregungen von Liebig's Studien zu danken ist. Man darf hier auch daran erinnern, daß die grundlegende Arbeit über die Äquivalente und die gegenseitige Umwandlung der Energien von ROBERT MAYER (siehe den Beitrag „Physik“ S. 82) im Jahre 1842 erschien, und daß es Liebig war, der diese von einer physikalischen Stelle abgelehnte Arbeit weitblickend in seine Annalen aufnahm.

Liebig hat den Kreislauf des Kohlenstoffs im Pflanzen- und Tierreich erkannt. Biologisch denkwürdig ist Liebig's Entdeckung des Vorkommens der Milchsäure in der Flüssigkeit des Muskelfleisches (1846), bis heute ein Kernpunkt in der Energiebilanz der Muskelarbeit. Im Fleischsaft hat er auch die Inosinsäure entdeckt – eine wichtige Modellsubstanz-, die mit Stoffen analogen Bauplans (aus Purin-Zucker-Phosphorsäure) in den Nukleinsäuren der Zellkerne, in Cofermenten und neuerdings auch in Viren festgestellt worden ist.

Liebig's Ansicht über die Entstehung der Fette im tierischen Organismus hat sich gegenüber J. B. DUMAS und Payén durchgesetzt. Tierisches Fett könne wohl aus Nahrungsmittelfett entstehen, aber die Kohlenhydrate der Nahrung seien die Hauptlieferanten des Fetts. Liebig hat frühzeitig die den einzelnen Nährstoffgruppen zukommenden Funktionen erkannt und hiermit die wissenschaftlichen Grundlagen für den weiteren Ausbau der Tierernährungslehre geschaffen. Der Mineralstoffwechsel des tierischen Organismus, der trotz Liebig's Hinweisen bis in die jüngste Zeit stark vernachlässigt wurde, steht heute wieder im Mittelpunkt agrikulturchemischer und physiologischer Forschungen.

Lebensmittelchemie und Technologie

Auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie hat Liebig ab 1865 wichtige Anregungen gegeben. Am berühmtesten wurde Liebig's Fleischextrakt, in Fray Bentos, Uruguay, hergestellt; Pettenkofer's Doktorarbeit hat dafür einen Anstoß gegeben (s. S. 154); auch er übte mit Liebig die Kontrolle der Handelsprodukte aus. Der Fleischextrakt war zwar kein Nahrungsmittel und Fleischersatz, wie Liebig ursprünglich glaubte, aber bald ein beliebtes, die Sekretion des Magensaftes anregendes Genußmittel, das Liebig auch endlich finanzielle Erfolge brachte. Besonders auch Teilnehmer von Forschungsexpeditionen hoben seine nachhaltige und vorzüg-

liche Wirkung hervor. Auch Liebig in München entwickelte Kindersuppe, sein Kaffee-Extrakt und die Bestrebungen zur Verbesserung des Brotbackens zeigen sein vielseitiges Bestreben, die Wissenschaft „gemeinnützig“ zu machen, eine grundsätzliche, charakteristische Einstellung, die ihn von vielen Forschern unterschied und in den letzten Jahrzehnten seines Lebens vollkommen vorherrschte. Im Jahre 1867 beschäftigte ihn die beste Ernährung im Felde. Liebig sah schon vor hundert Jahren Probleme, die heute in wichtigen Industrien der Lebensmittelchemie gelöst sind.

Auch zur chemischen Technologie hat Liebig in seiner Münchener Zeit noch manche beachtliche Erfindung gemacht, so den Ersatz der wenig haltbaren und giftigen Zinnamalgam-Spiegel durch die heute noch benutzten Silberspiegel. Deren technisch vollkommene Herstellung ist allerdings erst viel später gelungen. Er arbeitete auch über Kieselsäure und Wasserglas und über die Entfärbung von gelblichem Glas durch Brauneisen (MnO_2), die für die Glasindustrie grundlegende Bedeutung besitzt.

Vortragstätigkeit und Chemische Briefe

In seiner Münchener Zeit hat Liebig aus den erwähnten Gründen keine Experimentalarbeiten zur Förderung der reinen Chemie und chemischen Theorie mehr ausgeführt. Sein umfassendes allgemein-naturwissenschaftliches Wissen verlieh aber seinen Vorlesungen und Vorträgen auch hier noch ungeheure Bedeutung, die weit über das Fach der Chemie hinausreichte. Er fühlte sich als Herold und Hohepriester der Chemie und der naturwissenschaftlichen Forschung.

Darum begnügte er sich nicht mit dem Kolleg für seine Studenten, sondern suchte in Abendvorlesungen für Hof und Bürgerschaft chemisches Verständnis und Wissen zu verbreiten. Demselben Zweck dienten seine „Chemischen Briefe“ – fünfzig umfangreiche Aufsätze –, die, schon in Gießen begonnen, in München fortgesetzt wurden. Wie stark sie sogar auf einen der besten Chemiker der Zeit wirkten, ersieht man aus einem begeisterten Brief Wöhlers (1859): „Ich lese Deine chemischen Briefe – ich kann Dir nicht ausdrücken, mit welchem Vergnügen, mit welcher Belehrung. Ich hätte bei einzelnen Stellen, bei einzelnen Gedanken, die wie Blitze mein Gehirn erleuchteten, Dir um den Hals fallen mögen. Noch nie ist der Welt klarer gesagt worden, was Chemie ist, in welchem Zusammenhang sie mit den physiologischen Vorgängen in der Natur steht, in welchem Zusammenhang mit Medizin, Landwirtschaft, Industrie und Handel. Diese Beziehungen in so klarer Weise dargelegt zu haben, daß sie ein Kind verstehen kann, ist allein schon ausreichend, dieses Werk zu einem klassischen zu stempeln.“

Der Einfluß, den es ausüben muß oder schon ausgeübt hat, ist gar nicht abzusehen. Tausende werden davon zehren und, auf Deinen Schultern stehend, die darin angeregten Ideen verwerten. Es ist eine wahre Philosophie der Chemie.“

Diese heute noch anregenden Briefe vor allem wie seine Reden und Zeitungsartikel lassen Liebig auch als einen Klassiker der deutschen Sprache erkennen. Jacob Grimm bezeugt: „Die Chemie kauderwelscht in Latein und Deutsch, aber in Liebig wird sie sprachgewaltig“. Dadurch fanden Liebigs Schriften einen großen Leserkreis. Selten wirkte ein Hochschullehrer so stark ins Volk hinaus, wie das jetzt immer von der Universität verlangt wird. Seine weitgespannten geistigen und praktischen Interessen befähigten ihn auch ganz besonders zu einer derartigen Tätigkeit, wie uns seine Münchener Antrittsvorlesung 1852 und einige Akademiereden zeigen. Schon seine erste Vorlesung

„Über das Studium der Naturwissenschaften“

greift weit über die Fachwissenschaft hinaus und bemüht sich, seine Hörer zu Forschern zu erziehen, wie seine Bemerkung über die Kunst der Beobachtung erkennen läßt: „Die Ermittlung der Bedingungen einer Erscheinung ist das erste und nächste Erfordernis zu ihrer Erklärung. Sie müssen aufgesucht und durch Beobachtung festgestellt werden. In dem Aufsuchen und Beobachten beruht die Kunst, die geschickte Stellung der Fragen beurkundet den Geist des Naturforschers.

Es gibt keine Kunst, die so schwierig ist wie die Kunst der Beobachtung: es gehört dazu ein gebildeter, nüchterner Geist und eine wohlgeschulte Erfahrung, welche nur durch Übung erworben wird; denn nicht der ist der Beobachter, welcher das Ding vor sich mit seinen Augen sieht, sondern der, welcher sieht, aus welchen Teilen das Ding besteht und in welchem Zusammenhang die Teile mit dem Ganzen stehen. Mancher übersieht die Hälfte aus Unachtsamkeit, ein anderer gibt mehr als er sieht, indem er es mit dem, was er sich einbildet, verwechselt, ein anderer sieht Teile des Ganzen, oder er wirft Dinge zusammen, die getrennt werden müssen . . . so liegt es in der Natur der Sache, daß Personen, deren Nervensystem sich nicht in vollkommen gesundem Zustande befindet, sich zum Beobachten durchaus nicht eignen. . .“

Im Jahre 1859 ernannte Maximilian II. Liebig als Nachfolger Fr. v. Thierschs zum Präsidenten unserer Akademie und erneuerte diese Ernennung jeweils bis zum Todesjahr Liebigs 1873. Dieser erfüllte den Sinn der Akademie in hohem Maße und nahm seine Tätigkeit für diese Gemeinschaft sehr ernst. Jährlich hatte er zwei Vorträge zu halten.

Von den beiden über „Wissenschaft und Landwirtschaft“ (1861) haben wir bereits Seite 143 berichtet. Seine Antrittsrede in der Akademie vom 18. 3. 1860 trägt den Titel:

Die Ökonomie der menschlichen Kraft

Was Liebig darunter versteht, mögen einige Sätze dieser Rede dartun. „Der menschliche Verstand verfährt in seinen Operationen mit unklaren und unrichtigen Begriffen in ganz gleicher Weise wie mit richtigen; während ihn aber die einen zu irrigen und unbestimmten Schlüssen führen, leiten ihn die anderen zu feststehenden Wahrheiten. . .

Darum besteht in der Klarheit und Richtigkeit der Ideen und Begriffe die Ökonomie der geistigen Kräfte, und alle Erfolge der Arbeiten des Geistes hängen davon ab, daß seine Auffassung der Dinge und ihre Beziehungen zu den Ideen geläutert sind von allem, was ihrem Wesen nicht angehört.

Die Naturwissenschaften der gegenwärtigen Zeit sind Folgen der großen Entdeckungen der Astronomie im fünfzehnten und sechzehnten Jahrhundert, welche durch Verpflanzung ihrer Forschungsmethode in andere Gebiete zur Erkenntnis führten, daß auch die irdischen Erscheinungen . . . durch Gesetze geregelt seien.

Die Naturwissenschaften befinden sich in dieser Beziehung in einer günstigeren Lage, insofern die Erscheinungen, deren Gesetze erforscht werden sollen, entweder regelmäßig oder häufiger wiederkehren, und der Forscher meistens über die Mittel verfügt, sie nach Willkür hervorzurufen und die Richtigkeit seiner Vorstellungen durch Versuche zu prüfen; dies sind Hilfsmittel der Forschung, welche dem Philosophen, Historiker, Sprachforscher und Nationalökonom in der Regel abgehen und die deren Aufgabe schwieriger und verwickelter machen. . .

Tatsache ist, daß durch den ganzen ungeheuren Zuwachs von Arbeitskraft in unserer Zeit, welcher dem von vielen Millionen Menschen und Pferden gleichgesetzt werden kann, die menschliche Kraft an Wert nicht ab-, sondern stetig zugenommen hat; der Arbeiter für Haus und Feld ist mehr gesucht und teurer als je, und ein mäßiger Grad von Fleiß und Geschicklichkeit verschafft ihm heute Annehmlichkeiten des Lebens, die im Mittelalter selbst den Reichsten nicht zugänglich waren, und diese Fülle von Reichtum, von menschlichem Glück und von Macht ist die Folge der Aufgabe rerum cognoscere causas, an deren Lösung sich seit einem Jahrhundert unsere Akademie tätig und wirksam beteiligt hat.“

Ist die von Liebig in den letzten Sätzen gezeichnete Entwicklung seither nicht in atemraubender Geschwindigkeit und Breite fortgeschritten? Klin-

gen diese – mit starker Reserve bezüglich seines Optimismus – nicht mächtig in Probleme unserer Tage herein?

In der Rede vom 25. 7. 1866 „Über die Entwicklung der Ideen in der Naturwissenschaft“ bemerkt Liebig, er fände in der Geschichte der Naturforschung, daß man, um eine Tatsache zu verstehen, bestimmte Ideen bereits im Kopf haben muß, und daß die Augen nichts sehen, was im Geist nicht vorher gedacht worden ist. Tausende von Menschen sähen eine Erscheinung vor sich gehen, ohne daß ihnen dadurch eine Idee erweckt wird. Ganz ähnlich äußert sich später Liebigs größter Schüler AUGUST KEKULÉ in der Berliner Festrede anläßlich der Fünfundzwanzig-Jahr-Feier seiner Benzolformel.

Mit seinen Forschungen über Bacon hat Liebig eine bedeutende kritische Leistung für die Geschichte der Naturwissenschaft vollbracht.

Francis Bacon von Verulam und die Geschichte der Naturwissenschaften

Auszug aus Liebigs Rede in der Öffentlichen Sitzung der K. Akademie
der Wissenschaften am 28. 3. 1863

Noch zu Liebigs Zeit – nach dreihundert Jahren – galt Bacon (1560–1626) als Reformator der Naturwissenschaften und wird in alten Geschichtswerken der Chemie als Wegbereiter und Lobredner des Experiments gepriesen. Er hatte bereits die Umwälzung des Weltbildes durch die Lehre des Copernicus erlebt, war Zeitgenosse von Galilei, Kepler und des Physikers Gilbert, der die Lehre von der Reibungselektrizität begründet hat, lebte also in einer Zeit der großartigen Entwicklung der Naturwissenschaft. Liebig untersucht, ob er mit diesen bedeutenden Forschern Kontakt hatte, ihre Entdeckungen verstand, und ob er an den großen Fragen der Zeit Anteil hatte.

Bacon sagt am Ende seiner *Historia Naturalis*, diese sei die Welt, wie sie Gott und nicht die Menschen gemacht, und daß die Phantasie keinen Teil daran habe. Hiemit steht der Anfang der Einleitung in einem höchst komischen Widerspruch. Denn deren Verfasser, der Theologe Rawley, erzählt ganz harmlos, daß er die Ehre gehabt habe, bei der Compilation dieses Werkes, mit welcher er beschäftigt worden sei, beständig mit seiner Lordschaft zusammen zu sein. Er mußte wohl am besten wissen, daß das Werk nicht die Welt enthalten könne, wie sie Gott erschaffen, da er es ja selbst aus Büchern zusammengetragen hatte.

Bacon suchte sich gewissermaßen als der Aristoteles seiner Zeit aufzuspielen und behauptete im *Novum Organum*, daß vor ihm alles Wissen hohl, leer und unfruchtbar gewesen sei.

Er lehrte, „die wahre Methode gehe nicht von unbestimmten, nach der Hand gemachten Erfahrungen aus, sondern von wohlverstandenen geordneten Tatsachen“. Bacon fügte jeder Tatsache einen Grund oder eine Erklärung bei, die er vom Hörensagen oder aus Büchern schöpfte. Sehr wenige kannte er aber aus eigener Anschauung, und bei manchen von diesen erläuterte er seine Erklärung durch Experimente.

Wie falsch er beobachtete, geht aus folgenden Angaben hervor: „Wasser in Brunnen ist wärmer im Winter als im Sommer und so Luft in Kellern. Es ist von den Alten beobachtet worden, daß Salz, welches man in Salzwasser wirft, sich in weniger Zeit löst als im frischen Wasser. Der Grund mag sein, weil das Salz, welches bereits im Wasser ist, das neu hinzugefügte hineinzieht.“ Behauptungen und Erklärungen sind falsch. Bacon macht sich eine Erklärung von einem Vorgange, dann denkt er sich einen beweisenden Versuch dafür aus, und läßt uns dann glauben, sein erdachtes Experiment sei ein wirkliches. Er erklärt, Eisen wird im Feuer heiß, dehnt sich aber nicht aus. Die Luft dehnt sich beim Erwärmen aus, wird aber nicht warm.

Bacon meint, es sei wichtig zu beachten, welche Körper der Bewegung der Schwere, welche der Leichtigkeit fähig, welche weder schwer noch leicht seien. Er versteht also Copernicus gar nicht und erklärt ihn für einen Schwindler, bestreitet die Bewegung der Erde um die Sonne. Er schreibt: „Die empirische Forschungsmethode ist die monströseste und ungestaltete von allen . . . ist für andere unglaubwürdig und leer. Dahin gehören beispielsweise die chemischen Methoden und die Gilberts.“

Es ist sicher, daß Bacon die geistige Bewegung seiner Zeit bemerkt, wenn auch nicht in ihrem Wesen verstanden hat. Er besaß aber die Gabe, die Richtung zu seinem persönlichen Nutzen auszubeuten. Durch Schmeichelei stieg er unter Jakob I. zu den höchsten richterlichen Würden auf, wurde dann aber wegen Bestechung verurteilt und fiel in Ungnade.

Die nämlichen Ziele, die Bacon im Leben anstrebte, das war Nutzen, Macht und Herrschaft, stellte er auch als Ziele des Geistes wie der Wissenschaft hin. Das Wort Wahrheit kommt in seinem wissenschaftlichen Vokabularium nicht vor. Aber die Tatsache, daß Wissenschaft Macht verleiht, war ihm klarer als den meisten seiner Zeitgenossen und ließ ihn durch „Aufregen, Aufmuntern, Verheißen“ für die Wissenschaft – freilich mit falschen Methoden – eintreten. Liebig hat in gründlichem Studium die Figur Bacons ihres Nimbus eines Naturforschers und Experimentators entkleidet. Feine Geistigkeit hat er dem charakterlosen Mann nicht abgesprochen. Sie wird bewiesen durch die Essays von Bacon, die L. L. Schücking 1940 auch in deutscher Sprache herausgegeben hat und die Bacons ungemeine

Belesenheit in der klassischen Literatur und der Bibel dartun, aber auch seine scharfe Beobachtung der menschlichen Schwächen zeigen.

Liebigs Persönlichkeit

Liebig, der Darmstädter Mittelbürgersohn, war schon in jungen Jahren von großem Selbstgefühl getragen, weil er sich bewußt war, ein weites Gebiet der chemischen Forschung erschlossen zu haben. Er duldete keinen Widerspruch, wo er sich als Autorität fühlte, und haßte jede Mittelmäßigkeit. Seine scharfen und temperamentvollen Kritiken der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Ansichten anderer Forscher gingen oft zu weit, waren gelegentlich auch ungerecht und verschafften ihm viele Feinde. Aber sein fanatischer Wahrheitsdrang kannte da keine Rücksicht. Wenn er überzeugt wurde, konnte er bescheiden einlenken, wie die Entstehung seiner Freundschaft mit Wöhler zeigt, die aus einem wissenschaftlichen Streit über das Kaliumcyanat geboren wurde. Solange er persönlich noch nicht überzeugt war, konnte er aber hartnäckig und rechthaberisch an einer überfälligen Meinung festhalten.

Liebig war eine strahlende Persönlichkeit, ein begeisterter Kündler seiner Wissenschaft, die er auch in den „Chemischen Briefen“ und in Zeitungsartikeln populär darzustellen nicht verschmähte. Seine Münchener Zeit stand aber zweifellos im Zeichen literarischer Überanstrengung, die sogar schon in Gießen begonnen hatte.

Nach Mitteilungen seines Schwagers F. KNAPP lagen ihm Fakultätsgespräche und Neuigkeiten fern. Nur wenn es wichtige Stellen zu besetzen gab, wahrte er seinen Einfluß und trat dann mit Nachdruck auf. Seine abendliche Unterhaltung mit Gästen war sehr lebhaft, aber ganz eigentümlich: von Gegenseitigkeit war nicht die Rede, er wollte weniger hören als verstanden werden.

Paul Heyse schreibt von Liebig in seinen Jugenderinnerungen: „In meinem langen Leben sind mir wenig Menschen begegnet, die so wie er in ihrer Erscheinung ‚Anmut und Würde‘ vereinigt hätten. In der Schönheit seiner Züge konnte er den Vergleich mit Rauch aushalten; doch war sein Blick feuriger, sein Habitus der eines herrschenden Geistes, dessen Übergewicht über seine Helfer und Genossen sich gelegentlich mit gebieterischer Lebhaftigkeit fühlbar machte. . . . In seinen späteren Jahren, wo ich ihn kennen lernte, fesselte überdies die vornehme Gelassenheit, mit der er seinen Weltruhm ertrug, während er leidenschaftlich fortarbeitete, als ob es gelte, sich jetzt erst einen Namen zu machen. Der Aufschwung, den die

Naturwissenschaften an Universität und Polytechnikum nahmen, war ausschließlich sein Werk.“

Liebig lebte mit seiner Frau Jettchen seit 1826 in glücklichster Ehe, der zwei Söhne und drei Töchter entsprossen. Auch seine Fähigkeit zu treuer Freundschaft bereicherte sein Leben ungemein, sein umfangreicher Briefwechsel zeugt von großer Herzenswärme und gibt am besten Auskunft über seine reiche Persönlichkeit voll Saft und Kraft.

Während seines Erlanger Studiums war Liebig einige Zeit unter den Einfluß von Schellings Naturphilosophie geraten, über die er später bei jeder Gelegenheit nur das abfälligste, bitterste Urteil fällte: ein Irrweg der Naturforschung, der mit Spekulationen statt mit Experimenten arbeitete.

Liebig hatte Anerkennungen und Orden aus aller Welt erhalten und war schon in Gießen in den Freiherrenstand erhoben worden. Die größten Chemiker und Begründer unserer Wissenschaft wie Lavoisier, Gay-Lussac, Berzelius hatten nicht den Weltruhm Liebigs erreicht, der nicht nur als genialer Chemiker, sondern als Wohltäter der Menschheit gefeiert wurde.

Dem Tod sah er ohne Bangen entgegen. Am 18. April 1873, wenige Wochen vor dem siebzigsten Geburtstag, schloß er seine leuchtenden Augen für immer.

Literatur

- ¹ Justus Liebig: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie, 6. Auflage. Vieweg Braunschweig 1846.
- ² Justus von Liebig: Chemie und Ackerbau, 7. Auflage von [1] 1. Bd. Der chemische Prozeß der Ernährung der Vegetabilien. – 2. Bd. Die Naturgesetze des Feldbaues. Vieweg 1862.
- ³ Justus von Liebig, Reden und Abhandlungen – herausgegeben von Carriere. C. F. Wintersche Verlagsbuchhandlung, Heidelberg 1874.
- ⁴ Dr. Herta von Dechend: Justus von Liebig in eigenen Zeugnissen und solchen seiner Zeitgenossen. Verlag Chemie, Weinheim 1953.
- ⁵ Otto Lemmermann: Die Agrikulturchemie und ihre Bedeutung für die Volksernährung. Vieweg 1940.
- ⁶ J. v. Liebig im Lichte der Forschung des 20. Jahrhunderts. 3. Sonderheft zur Zeitschrift „Landwirtschaftliche Forschung“, J. D. Sauerländers Verlag, Frankfurt/M. 1953.
- ⁷ Scheffer-Welte: Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde. II. Teil: Pflanzenernährung, 3. Auflage. Ferdinand Enke, Stuttgart 1955.
- ⁸ Richard Kuhn: Das Vermächtnis Justus v. Liebigs. Festrede in der Universität München am 28. 5. 1953.
- ⁹ Justus von Liebig, Chemische Briefe (Wohlfeile Ausgabe 1865, C. F. Winter'sche Verlagsbuchhandlung, Leipzig und Heidelberg).
- ¹⁰ Jacob Volhard: Justus von Liebig. Zwei Bände.
- ¹¹ Paul Walden: Justus Liebig und die Technik. Eine psychoanalytische Studie. Die Naturwissenschaften 41, 197–202 (1954).
- ¹² Max Trénel: Zur Frühgeschichte der Agrikulturchemie. S. 86–102 der Festschrift zur 75-Jahr-Feier der Landwirtschaftlich-Gärtnerischen Fakultät der Humboldt-Universität und zur Erinnerung an die Gründung der Landwirtschaftlichen Akademie in

Möglin durch Albrecht D. Thaer im Jahre 1806. Herrn Professor Trénel wie Herrn Professor Noack danke ich für freundliche Auskünfte.

¹³ Rolf Huisgen, Liebigs unvergängliches chemisches Werk, Angewandte Chemie 65, 361 [1953]

Zu Seite 138: Erst jetzt, 100 Jahre nach Liebig, ist die Aufnahme kleiner Mengen organischer An-regungsstoffe durch die Wurzeln exakt nachgewiesen worden (W. Flaig, H. Otto, Christschewa). Herrn Professor Flaig danke ich vielmals für die Überlassung zahlreicher Sonderdrucke.

JAKOB VOLHARD

JAKOB VOLHARD (1834–1910; Akademiemitglied 1871) stammt aus einer Familie, die mit Liebig, Hofmann und Kekulé befreundet war, hörte noch Liebigs Vorlesung und promovierte dann bei dessen Nachfolger HEINRICH WILL (1812–1890; Akademiemitglied 1873). Hierauf war er zwei Jahre Vorlesungsassistent bei Liebig in München und kehrte nach vorübergehender Arbeit bei Hofman in London und H. KOLBE in Marburg auf Liebigs Wunsch nach München zurück, um ihm die organische Vorlesung abzunehmen.

Es ist Volhard hoch anzurechnen, daß er nach erfolgter Habilitation (1863) auf eigene Rechnung Räume mietete, um ein chemisches Praktikum abhalten zu können, wozu Liebig damals keine Lust mehr hatte. Ein staatliches Laboratorium bekam Volhard erst 1867 als Adjunkt am pflanzenphysiologischen Institut der Akademie bei dem Botaniker C. W. NÄGELI*, womit er endlich in eine besoldete Stellung einrückte. Er übernahm auch noch die Leitung einer landwirtschaftlichen Versuchsstation, wurde 1869 ao. Professor mit Lehrauftrag für organische Chemie und 1871 Mitglied der Akademie, der er in so vielfacher Weise diente.

Volhard war eine eindrucksvolle künstlerische Persönlichkeit mit vielseitigen Interessen und hatte nahe persönliche Beziehungen zu den ersten Münchner Künstlern wie Lenbach, der ihn porträtiert hat.

Seine wissenschaftlichen Arbeiten auf organischem Gebiet betrafen einfache physiologisch interessante Stickstoffverbindungen wie Guanidin, Cyanamid, Sarkosin und Kreatin. Besonders bekannt wurden seine analytisch-anorganischen Arbeiten wie die Bestimmung des Mangans und die maßanalytischen Methoden unter Verwendung von Rhodanammonium. So war es berechtigt, daß ihm Liebigs Nachfolger Baeyer die Leitung der anorganisch-analytischen Abteilung des neuen Laboratoriums übertrug. Auf seinen vorzüglichen Leitfaden der qualitativen Analyse wird dort eingegangen.

Er verfaßte später eine zweibändige Biographie seines Lehrers und Freundes.

MAX V. PETTENKOFER

Ein weiterer, besonders bedeutender Schüler Liebig's war MAX V. PETTENKOFER* (1818–1901; Akademiemitglied 1846; vgl. den Beitrag „Hygiene“ S. 239). Er wurde in der „Einöde“ Lichtenheim bei Neuburg a. d. Donau als Sohn eines Landwirts geboren. Mit zehn Jahren kam er zu seinem kinderlosen Onkel Dr. Franz Xaver Pettenkofer, dem Hof- und Leibapotheker, nach München, der in der Residenz wohnte. 1837 absolvierte er das humanistische Gymnasium mit Auszeichnung und studierte an der Universität Pharmazie und Naturwissenschaften, hörte den tüchtigen Mineralogen und Chemiker J. N. v. FUCHS* und technische Chemie bei Kaiser. Nach einem Seitensprung als Schauspieler wählte er auf Veranlassung des Onkels Medizin als Hauptfach und legte 1843 die pharmazeutische und medizinische Staatsprüfung mit Auszeichnung ab. Seine Liebe galt aber der Chemie, doch gelang es ihm erst 1844, bei Liebig in Gießen anzukommen, dessen Hochschätzung und Freundschaft er bald gewann.

Er kam dahin mit einer bei Liebig's Schüler JOHANN J. SCHERER (1814 bis 1869; Akademiemitglied 1858) in Würzburg begonnenen Arbeit über einen neuen Harnbestandteil, das Kreatinin. Es stellte sich als Zersetzungsprodukt des Muskeleiweiß heraus, womit erstmalig die Zurückführung eines Harnbestandteils auf einen Körperstoff geglückt war. Liebig interessierte sich außerordentlich dafür und wurde so zu seiner Arbeit über das Fleisch (1847) angeregt, aus der dann später die Gewinnung des Fleischextrakts erwuchs.

Wegen Geldmangels konnte Pettenkofer nur ein Semester bei Liebig bleiben und nahm dann eine Assistentenstelle am Königlich Bayerischen Münzamt an, um seine Cousine Helene Pettenkofer heiraten zu können, mit der er in glücklichster Ehe verbunden war. Drei Kinder gingen ihnen beiden im Tod voran, seine Frau starb zehn Jahre vor ihm.

Im Münzamt entdeckte er das Verfahren, aus 97%igem Gold 100%iges Feingold zu machen durch Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Natrium. Vorher hatte er schon eine Verbesserung des forensischen Arsennachweises gefunden, auch lehrte er die deutsche Industrie bessere Zemente durch stärkeres Brennen zu machen, so daß sie mit der englischen konkurrieren konnte. Die Gunst König LUDWIGS I.* errang er durch die Wiederherstellung des antiken, von Plinius beschriebenen Hämatinon, eines purpurfarbigen Glases, das Kupfer enthält. Auch über Kupferamalgam hat er gearbeitet.

1847 erhielt er die außerordentliche Professor für medizinische Chemie, wurde schon 1846 ao. und 1852 o. Mitglied der Akademie, erst 1865 erhielt

er die ordentliche Professur des in Deutschland von ihm geschaffenen Faches der Hygiene. Von 1890–1899 war er Präsident der Akademie und ermahnte in einer Festrede wie Liebig die Gelehrten, „rerum cognoscere causas“ als höchstes Ziel anzustreben. Bloßes Wissen, bloße Kenntnis von Dingen und Tatsachen sei noch keine Wissenschaft. Erst der treibe Wissenschaft, der etwas über den ursächlichen Zusammenhang der Dinge erforscht. 1850 wurde er Hof- und Leibapotheker, wobei ihn sein Bruder als Oberapotheker vertrat.

Seine bedeutendste theoretisch-chemische Arbeit trug er 1850 in der Akademie vor: „Über die regelmäßigen Abstände der Äquivalenzzahlen der sog. einfachen Radikale“, eine Arbeit, die, im „Münchener Gelehrten-Kalender“ versteckt, von den Chemikern erst bemerkt wurde, als der berühmte Franzose Dumas 1858 denselben Sachverhalt hervorhob. Jetzt mußte Pettenkofer in Liebig's Annalen um seine Priorität kämpfen. (Später hatte dieser Gedanke die Auswirkung, daß man auch die Eigenschaften der Elemente als periodische Funktionen ihrer Atomgewichte erkannte. Im Jahre 1900 ließ die Deutsche Chemische Gesellschaft zum fünfzigjährigen Gedächtnis der ihrer Zeit weit vorauseilenden Arbeit Pettenkofer's eine goldene Medaille für ihr Ehrenmitglied prägen.)

Enttäuscht hatte Pettenkofer von da ab ähnlich Liebig nur mehr für praktisch chemische Fragen Interesse. Seine chemischen Kenntnisse leisteten ihm aber beim Aufbau des Faches der Hygiene und bei physiologischen Untersuchungen hervorragende Dienste, z. B. bei seiner genialsten Leistung, der Schaffung des Respirationsapparates, der den Gasaustausch einer Person beschwerdelos registrierte.

Auch auf entlegenen Gebieten bewährte sich sein chemischer Spürsinn. So arbeitete er über Beleuchtung mit Holzgas und erfand eine milde, ausgezeichnete „Bilderhygiene“ zur Restaurierung und Erhaltung wertvoller alter Gemälde, eine für München brennende Frage, zu deren Lösung eine Kommission eingesetzt worden war, in der er Liebig vertrat. Wer irgend chemischen Rat brauchte, wandte sich an Pettenkofer, dessen schlichte, hilfsbereite Art dem Volke verwandt war. Seine allgemein anerkannten Verdienste um die Hygiene, von denen hier nur die Schaffung der Mangfall-Wasserleitung und die Schwemmkanalisation genannt seien, und seine aufopfernde und mutige Arbeit während der Choleraepidemie München 1854 verschafften ihm bei hoch und niedrig Hochachtung und Liebe. In der Energie und Uneigennützigkeit, mit der Pettenkofer weite Reisen (nach Calcutta u. a.) an die Ursprungsherde der Seuchen unternahm, um sie dort zu studieren, erinnert er an seinen großen Vorgänger Paracelsus.

Die bittere Enttäuschung, die ihm die Widerlegung seiner Ansichten über die Cholera-Verbreitung durch Robert Kochs Entdeckung des Cholera-vibrio bereitete, hat er nie verwunden. Auch sein mutiger Versuch, Cholera-vibrionen zu trinken, konnte ja den Gang der Erkenntnisse nicht aufhalten, wenn er seinen persönlichen Ruhm auch steigerte. Es ist tragisch, daß er trotz seiner ungeheuren Verdienste, deren Anerkennung und trotz seiner Beliebtheit nicht befriedigt und glücklich auf sein Lebenswerk zurückzublicken vermochte, so nachdrücklich ihm sein Schüler und Freund H. Buchner das auch klarzulegen suchte. Gegenüber solchen Vorstellungen hatte er nur betrübte Ablehnung und sehnte schließlich den Tod herbei als Erlöser aus dem bedrückenden Gefühl seiner Unterwertigkeit. Dem Mann, dessen ganzes Ringen dem Lebensglück der Menschen galt, war die abgeklärte Ruhe am Lebensabend versagt trotz körperlicher und geistiger Frische. Er trug eine unsichtbare Dornenkrone, die ihm schließlich zu schwer wurde, so daß er freiwillig aus dem Leben schied.

Literatur: Otto Neustätter, Max Pettenkofer. Meister der Heilkunde Bd. VII. Verlag Julius Springer 1925.

ADOLF VON BAEYER

Der Ausbau von Kekulé's Strukturlehre

AUGUST KEKULÉ (1829–1896; Akademiemitglied 1872), wie Liebig in Darmstadt geboren und dessen großer Schüler, bildet das Bindeglied zu Liebig's Nachfolger ADOLF BAEYER* (1835–1917; Akademiemitglied 1870). Kekulé ist der Schöpfer der organischen Strukturlehre, die auf der Konzeption der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs gründet und auf der Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich zu Ketten (Fettsubstanzen) oder Ringen von Kohlenstoffatomen (z. B. Benzol) zusammenzulagern. Dabei verbinden sich die Kohlenstoffatome mit ihresgleichen und außerdem mit anderen Atomen, vorwiegend Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff, bis die vier Wertigkeiten (Valenzen) der Kohlenstoffatome abgesättigt sind. Die Kekulé'sche Strukturtheorie, die von ihm erschaut, ja, wie er sagt, fast erträumt wurde, ist eine der großartigsten geistigen Leistungen in der Naturwissenschaft, weil sie – jetzt einhundert Jahre alt – bis heute gestattet, die wichtigsten Erscheinungen des riesigen Gebietes der organischen Chemie darzustellen; auch bildlich in Modellen aus Kugeln mit vier Haftstellen zur Bindung anderer Atome, die nach van 't Hoff und Le Bel an den Ecken eines Tetraeders stehen, dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom einnimmt. In den letzten

Jahrzehnten ist vor allem die Deutung der Atombindung durch je zwei Valenzelektronen dazugekommen, die räumlichen Vorstellungen konnten im ganzen bleiben, doch mißt man heute feinste Änderungen der Atomabstände mit großem Interesse.

Kekulé's Strukturtheorie, von ihm in seinen Vorlesungen mit hinreißender Begeisterung entwickelt und in seinem Lehrbuch zusammengefaßt, ist in Deutschland rascher angenommen worden als im Ausland, wodurch auch die deutsche chemische Industrie in der Lage war, den Vorsprung der französischen und englischen einzuholen und in der Folge selbständig voranzugehen.

Wenn das in den drei letzten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts glücklich ist, so hat Baeyers Lebenswerk einen Hauptanteil daran, der die Strukturtheorie seines Lehrers zu raschen Erfolgen geführt und durch vielseitige Forschungen experimentell begründet hat. Dabei galt es zunächst noch bedeutende Widerstände zu überwinden.

Baeyer faßt in seiner öffentlichen späteren Akademierede vom 25. 7. 1878 „Über Synthese“ auch die Quintessenz der Strukturlehre folgendermaßen zusammen: „Die Materie besteht aus baumförmig verzweigten Atomsystemen, Moleküle genannt, welche in gasförmigem Zustand isoliert, im flüssigen und festen dagegen einander genähert sind. Die analytische Chemie befaßt sich mit der Zerlegung größerer Systeme in kleinere, die synthetische baut dagegen aus kleineren größere auf und verfährt dabei wie der Architekt, nur daß statt des Mörtels die Anziehungskraft der Atome benützt wird. Je größer diese ist, desto fester wird das Gebäude sein, und desto mehr neue Teile werden sich ohne Gefahr des Zusammensturzes mit den alten vereinigen lassen. Durch eine solche Festigkeit der Bindung zeichnet sich vor allen Elementen der Kohlenstoff aus, und deshalb hat sich auch die chemische Synthese durch das Studium der Kohlenstoffverbindungen vorzugsweise entwickeln können. . . .

In der Geschichte der Pflanze haben wir ein abgerundetes Bild der chemischen Synthese vor Augen.

Das leicht beschwingte Grubengasmolekül besteht aus einem Atom Kohlenstoff und vier Atomen Wasserstoff.“

Jugend und Berliner Zeit

Baeyer ist 1835 in Berlin als Sohn des Hauptmanns im Generalstab Jakob Baeyer, des späteren Generalleutnants und Begründers der europäischen Gradmessung, geboren. Seine Mutter Eugenie war die Tochter des Kriminaldirektors Hitzig, dessen Haus der literarische Mittelpunkt Berlins war. Dafür zeigte der Sohn später gar kein Interesse. Dagegen lassen sich seine Experi-

mentierneigungen bis ins achte Lebensjahr zurückverfolgen, mit neun Jahren erhielt er Stöckhardts „Schule der Chemie“ geschenkt, mit dreizehn Jahren entdeckte er ein neues Doppelsalz und kaufte sich für einen Geburtstagstaler ein Stück Indigo, um damit Versuche anzustellen.

Da es in Berlin kein Unterrichtslaboratorium für Chemie gab – sechzehn Jahre nach Liebigs Mahnschrift „Über den Zustand der Chemie in Preußen“! –, begann er einundzwanzigjährig das Studium der Chemie bei Großmeister ROBERT W. BUNSEN (1811–1899; Akademiemitglied 1854) in Heidelberg. Die ersten Forschungen führte er in Kekulés Privatlaboratorium in Heidelberg durch, dem er auch bei dessen Berufung nach Gent folgte. 1860 kehrte er nach Berlin zurück und habilitierte sich mit einer Arbeit über Harnsäure. Zu dieser war er durch den Industriellen Adolf Schlieper, einen Schüler Liebigs, angeregt worden, der ihm ein Kästchen mit Harnsäurederivaten eigener Darstellung überlassen hatte. Synthetisch suchte er Zwischenglieder zwischen Harnstoff und Harnsäure und fand u. a. die „Barbitursäure“ auf, die er nach seiner damaligen Liebe „Barbara“ so nannte. Diese Säure diente später Emil Fischer zum Aufbau des Veronals und ist noch heute Baustein vielbenützter Schlafmittel, eine Goldgrube der pharmazeutischen Industrie.

Bald bekam Baeyer in Berlin am Gewerbeinstitut eine neugegründete Lehrstelle für organische Chemie und damit ein Laboratorium. In diesem entwickelte er während zwölf Jahren mit zahlreichen Schülern eine Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der organischen Chemie, die sich sehr erfolgreich neben der A. W. v. HOFMANNs, des Schwiegersohns und Schülers von Liebig, in dessen viel größerem Universitätslaboratorium behauptete. Indigo und Krappfarbstoff (Alizarin) wurden hier bereits bearbeitet. Baeyers Schülern GRAEBE und Liebermann gelang mittels der Baeyerschen Methode der Zinkstaubdestillation die Zurückführung des Alizarins auf dessen Stammsubstanz Anthracen und die folgende Synthese des Alizarins aus dem Anthracen des Steinkohlenteers. Diese Entdeckung begründete den Ruhm des Laboratoriums am Gewerbeinstitut und eroberte Neuland für die deutsche Farbenindustrie, die bis dahin in schwerem Anfang gegen die ausländische stand.

1868 hatte Baeyer die Tochter Lydia des Geheimrats Bendemann geheiratet, die ihm zuerst eine Tochter, dann zwei Söhne schenkte, die beide später Hochschullehrer wurden.

Die Straßburger Jahre

1872 erhielt Baeyer den Ruf als Ordinarius der Chemie an die neugewonnene deutsche Universität Straßburg, wo ihm ein schönes Laboratorium ge-

baut wurde. Dort stießen die nachmals berühmten Vettern Emil und Otto Fischer, zwei Rheinländer, zu ihm als Schüler, die ihn dann nach München begleiteten. Von später bedeutenden Industriechemikern sind aus jener Zeit E. ter Meer, J. Weiler, E. Hepp und C. Schraube, der nachmalige Entdecker der stabilisierten Diazoverbindungen und bedeutende Azochemiker der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, zu nennen. Mit Direktor H. Caro dieser Fabrik verbanden Baeyer in Freundschaft gemeinsame Arbeiten über Nitrosoverbindungen der Benzolreihe.

In der Straßburger Zeit wurden die schon in Berlin begonnenen Arbeiten über „Kondensationen“ fortgesetzt, von Baeyer so benannte Reaktionen, die unter Wasseraustritt zur Verkettung von Kohlenstoffverbindungen führen, wenn einerseits eine Carbonylgruppe ($\text{C}=\text{O}$), andererseits eine Methylen-
gruppe (H_2C) miteinander reagieren. Die ersten derartigen Reaktionen wurden beim Aceton aufgefunden, beim Formaldehyd hat Butlerow eine ähnliche Fähigkeit beobachtet. Das veranlaßte Baeyer 1870, die interessante Hypothese aufzustellen, daß bei der Assimilation des Kohlendioxyds (CO_2) in den grünen Pflanzen der Formaldehyd (CH_2O) als primäres Reaktionsprodukt durch Reduktion auftrete.

Besonders fruchtbar für die Industrie wurden die Kondensationen von Aldehyden und von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen wie das Fluorescein und sein Tetrabromderivat, das Eosin, ein Woll- und Seidenfarbstoff, der die natürlichen an Brillanz übertraf. Der industrielle Ausbau lieferte dann die ebenso farbprächtigen Rhodamine.

Kaum war Baeyer drei Jahre in Straßburg, da erreichte ihn 1875 der Ruf nach München. Liebig hatte zu Fakultätskollegen anerkennend über Baeyers Harnsäurearbeiten gesprochen.

Das Münchener Laboratorium Adolf Baeyers

Baeyers erste Arbeit in München war die Schaffung eines großen chemischen Unterrichtslaboratoriums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zusammen mit dem Architekten Professor Geul von der Technischen Hochschule München, da ja Liebig in München nur ein Privatlabor gehabt hatte. Liebigs Wohnung wurde für Baeyer großzügig umgebaut. Im Laborneubau wurde eine anorganisch-analytische und im Erdgeschoß eine organische Abteilung geplant, die Arbeitsräume sollten nur eine mäßige Größe erhalten, von kleineren Räumen für Geübtere wurde abgesehen, um den Verkehr unter den Praktikanten zu fördern. Dieses Laboratorium, in der Folge der weltberühmte Rahmen für viele Generationen von Chemikern, blieb jahrzehntelang das Muster für andere. Es wurde 1877 eröffnet.

Liebigs Schüler, der Extraordinarius Jakob Volhard (vgl. S. 153), der auf analytischem Gebiet Bedeutendes leistete, erhielt die Leitung der anorganisch-analytischen Abteilung, die der organischen übernahm Baeyer selbst, bis er sich mit siebenundfünfzig Jahren – 1892 – mehr ins Privatlaboratorium zurückzog und dort mit wenigen Mitarbeitern, darunter elf Jahre mit dem getreuen Schweizer Viktor Villiger, seine Forschungen durchführte. Damals wurde ein Extraordinariat für spezielle organische Chemie geschaffen, dessen Inhaber Baeyer jeweils die Leitung der organischen Abteilung des Laboratoriums übertrug. Als erster übernahm sie Professor Eugen Bamberger, ein Schüler A. W. v. Hofmanns, der 1883 zu Baeyer gekommen war. Ihm folgte 1893 der aus Halle berufene Volhard-Schüler JOHANNES THIELE, 1902 der aus der Münchner Schule hervorgegangene RICHARD WILLSTÄTTER, 1905 OTTO DIMROTH, ein Schüler Thieles wie dessen Nachfolger (1914) HEINRICH WIELAND.

Als Volhard zum Ordinarius in Erlangen berufen wurde, folgte ihm in der Leitung der anorganischen Abteilung 1879 EMIL FISCHER* (1852–1919; Akademiemitglied 1880), der 1882 nach Erlangen berufen und durch Volhards Schüler Clemens Zimmermann ersetzt wurde. Ihm folgte 1885 Hans Freiherr von Pechmann, neben dem Gerhard Krüss ab 1887 einen selbständigen Teil der anorganischen Abteilung führte. Pechmanns Nachfolger wurde 1895 WILHELM MUTHMANN (1861–1913; Akademiemitglied 1903), der 1899 als Ordinarius für anorganische Chemie an die Technische Hochschule München ging. Er hatte ursprünglich als Assistent und Mitarbeiter von P. Groth kristallographisch über Schwefel und Selen gearbeitet, dann selbständig über chemische Verbindungen der gleichen Elemente, später über Cererden, über Auersche Glühkörper, über Absorptions- und Reflexionspektren seltener Erden. Auch die damals hochaktuelle Verbrennung des Luftstickstoffs zu Stickoxyden im Hochspannungsflammenbogen hat er bearbeitet. Sein Schüler E. Baur löste das Problem des Hochofengleichgewichts. Muthmann wurde 1903 ao., 1909 o. Mitglied unserer Akademie und starb schon 1913 nach langer Krankheit.

Muthmanns Nachfolger im Extraordinariat für analytische Chemie an der Universität wurde Baeyers Schwiegersohn Oskar Piloty. Auf Krüss folgte 1895 dessen Schüler Karl Andreas Hofmann, ein gebürtiger Ansbacher, dann Hofmanns Schüler Wilhelm Prandtl, als Hofmann 1910 Ordinarius an der Technischen Hochschule Charlottenburg wurde. Prandtl hat 1952 die Geschichte des Chemischen Laboratoriums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in ausgezeichnete Weise geschrieben (Verlag Chemie, Weinheim 1952), die auch hier vielfach als Quelle gedient hat.

Den größten Unterrichtserfolg im anorganischen Bereich hatte K. A. HOFMANN (1870–1940; Akademiemitglied 1906) durch seine intensive, fast täg-

liche Beschäftigung mit jedem Praktikanten, durch seine den Lehrauftrag des Extraordinariats für spezielle anorganische Chemie erfüllende Experimentalvorlesung, die vierstündig durch zwei Semester ging, und durch sein Lehrbuch der anorganischen Chemie. Hofmann sagte: „Bei der qualitativen Analyse sehe ich unbedingt, wer ein richtiger Chemiker wird.“ Hier zeigt sich nämlich, ob ein Student in Erscheinungen denken, sie scharf unterscheiden und sich an solche genau erinnern kann. Bei der späteren quantitativen Arbeit folgt dann die Erziehung zur peinlichen Präzision, das Sehen und Erfassen der Bruchteile von Milligrammen als Tröpfchen und Stäubchen.

Diese Einteilung der chemischen Erziehung stammt von Liebig. Der qualitative Lehrgang wurde in einem trefflichen Buch von Volhard dargestellt, von Prandtl noch ausgebaut, der quantitative von Pechmann. Die vielen Fragezeichen, die im „Volhard“ die Studenten zum Nachdenken anregten, sind heute bei uns als zu schulmäßig leider nicht mehr so beliebt, um so mehr in USA, wo sie sogar in den Lehrbüchern am Schluß der Abschnitte als theoretische Fragen und Aufgaben auftauchen.

Auf die anorganisch-analytische Ausbildung folgte die organisch-präparative und die Unterweisung in der Liebigschen Methode der Verbrennungsanalyse organischer Substanzen.

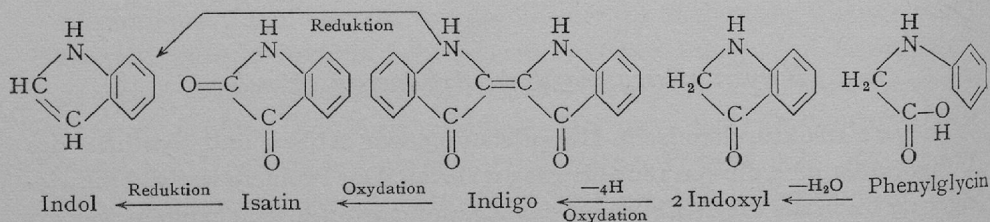
Es war ein großes Verdienst von Baeyer, in die chemische Ausbildung zwei Zwischenexamina eingebaut zu haben, das erste nach der anorganisch-analytischen, das zweite nach der organischen Ausbildung. Baeyer gründete 1897 den „Verband der Laboratoriumsvorstände“ und erreichte, daß diese beiden „Verbandsexamina“ an allen deutschen Universitäten eingeführt wurden. – Das zweite – vor der Doktorarbeit – führte den Namen „Doktorandum“, die Doktorarbeit galt immer als der wichtigste Teil des Unterrichts und wurde in engster Fühlung mit dem Doktorvater durchgeführt. Dadurch und durch das vorgeschaltete Doktorandum gab es bei den Doktorprüfungen fast nie unangenehme Überraschungen; in kaum einem anderen Fach kannte der Doktorvater seine Mitarbeiter so gut wie in der Chemie.

Baeyers wissenschaftliche Arbeiten in München

Baeyers strukturchemische Hauptleistung war Abbau und Synthese des Indigofarbstoffes, die von 1865 bis 1883 währten. Das Problem war viel schwieriger zu lösen als die Aufklärung des Krappfarbstoffes. Seit langem war als Oxydationsprodukt des Indigos das Isatin bekannt, dessen Eigenschaften Baeyer an das Alloxan seiner Harnsäurearbeiten erinnerte. In Berlin hatte Baeyer zur Herausschälung der Stammsubstanz des Indigos die Methode der Destillation über hochoerhitzten Zinkstaub entwickelt, die sowohl aus

Isatin wie aus Indigo durch Sauerstoffentzug das Indol lieferte, ein heterocyclisches Ringsystem, das außer acht Kohlenstoffatomen Stickstoff als Ringglied enthielt. Darüber berichtete Baeyer in der ersten Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft, die er 1867 mit A. W. Hofmann gründete. Schon 1869 schrieb er: „Man muß um zum Indigo zu kommen eine zweigliedrige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom in den Benzolkern einführen und die beiden dann miteinander verbinden.“ Einige Jahrzehnte früher waren schon Anilin und Anilin-o-carbonsäure (Anthranilsäure) aus Indigo gewonnen worden, so daß die Anwesenheit eines Benzolkerns und eines Stickstoffatoms feststanden.

1870 gelang Baeyer und Emmerling die Partialsynthese des Indigos aus Isatin über das Isatinchlorid mit Phosphortrichlorid und gelbem Phosphor. In München folgten dann höchst elegante Totalsynthesen des Indigos nach obigem Gedanken aus o-Nitrozimtsäure, ferner aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton mittels Alkali, der schönste, bei Raumtemperatur gangbare Weg zum damaligen „König der Farbstoffe“. Baeyers Erfindungen auf diesem Gebiet hatten nur vorübergehend technischen und daher keinen finanziellen Erfolg, weil die Zwischenprodukte zu teuer waren. Aber sie regten weitere Erfinder an, die Synthese andersherum zu versuchen, nämlich zuerst eine Zweikohlenstoffkette mit dem Stickstoff der Anthranilsäure bzw. des Anilins zu verbinden und dann den Ringschluß zum Indoxyl zu bewirken. So entstanden die erste technische Synthese (Heumann, Badische Anilin- und Soda-Fabrik) vom Naphthalin über Phthalsäure, Anthranilsäure und Phenylglycin-o-carbonsäure und die zweite (Heumann, Pfleger und Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning) über Anilidoessigsäure (Phenylglycin) zum Indoxyl. Zwei Indoxylmoleküle wurden dann mittels Luftsauerstoff unter Aboxydation von 4 Atomen Wasserstoff zum Indigo zusammengeschweißt. Im Anschluß an das Indol stellte Baeyer auch für das als Nebenring im Indol enthaltene Pyrrol und für das Furan die noch heute gültigen Formeln auf.

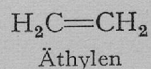
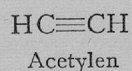


Von Kolbe in Leipzig wurde die Baeyersche Indigoformel als „Indigo à la Regenschirm“ verspottet, auch Wilhelm Ostwald, der große Physikochemiker, stand der Strukturlehre lange skeptisch gegenüber.

Die Baeyersche Indigosynthese hat die Lehre von der Ringschließung, sein Studium des Isatins die Lehre von der Desmotrop-Isomerie, die Erscheinung der reversiblen Umlagerung einer Verbindung in eine andere unter Wanderung eines Wasserstoffatoms begründet. Daraus geht die allgemeine Bedeutung der Baeyerschen Indigoarbeiten für die organische Chemie und der auch heuristische Wert der Strukturlehre klar hervor.

In der Folge wurde der Indigo zur Stammsubstanz einer großen Farbstoffklasse, besonders als Baeyers Schüler Paul Friedlaender in Wien die Synthese des blauroten Thioindigo glückte, in dem die zwei NH-Gruppen des Indigos durch Schwefelatome ersetzt sind.

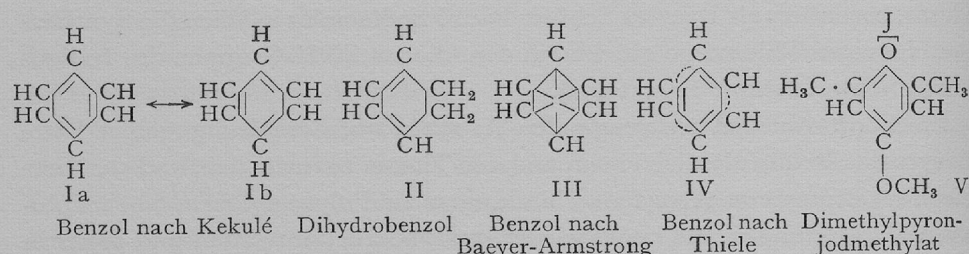
Erschöpft von den anstrengenden Arbeiten auf dem Indigogebiet hatte Baeyer das Bedürfnis, sich einem anderen Thema zuzuwenden, und studierte die Verkettung von Acetylenverbindungen zu Polyacetylenen, hochexplosiven Verbindungen, die heute wieder stark bearbeitet werden und sogar in der Natur aufgefunden worden sind. Der Energiereichtum der Diacetylene führte Baeyer dazu, in Verbindungen mit dreifacher und doppelter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung wie Acetylen und Äthylen eine besondere Spannung anzunehmen.



Die sogenannte „Spannungstheorie“ von Baeyer fußte auf dem Tetraedermodell des Kohlenstoffs. Die vier Kohlenstoffvalenzen wirken auf andere Atome in der Richtung der Ecken eines Tetraeders, in dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom steht. Zwei solche Richtungen schließen einen Winkel von $109^\circ 28'$ ein. Wenn zwischen zwei Kohlenstoffatomen wie im Äthylen eine doppelte Bindung entsteht, dann werden nach Baeyer beide Bindungen von der natürlichen Lage um $54^\circ 44'$ abgelenkt. Dadurch entsteht eine Spannung, die erhöhte Reaktionsfähigkeit der Verbindung zur Folge hat. Auch in Ringsystemen von drei oder vier Kohlenstoffatomen besteht noch eine, wenn auch geringere Spannung als bei der Kohlenstoffdoppelbindung (dem Kohlenstoffzweiring). Erst beim Kohlenstoff-Fünfring kann sich der normale Tetraederwinkel betätigen, daher dessen große Bildungstendenz und Beständigkeit.

In den Jahren 1888–1893 führte Baeyer neun große Arbeiten über die „Konstitution des Benzols“ durch. Er studierte an Dicarbonsäuren des Benzols, besonders der Terephthalsäure, mittels Natriumamalgams die schrittweise Aufnahme von Wasserstoff an den Doppelbindungen dieses Ringsystems. Das Benzol, das nach Kekulé drei Doppelbindungen enthält, die gemäß den Formeln Ia und Ib oszillieren, war als verhältnismäßig reaktionsträge – ver-

glichen mit dem Äthylen – bekannt. Baeyer lenkte die Aufmerksamkeit darauf, daß bei dem um zwei Wasserstoffatome reicheren Dihydrobenzol (II) ein „Sprung in den Eigenschaften“ bemerkbar ist, weil dann die verbleibenden zwei Doppelbindungen genau so leicht Brom addieren wie Äthylen. Dieser Befund veranlaßte ihn, wie Armstrong im Benzol eine zentrische Absättigung der vierten Wertigkeiten der sechs Kohlenstoffatome innerhalb des Ringes anzunehmen (III).



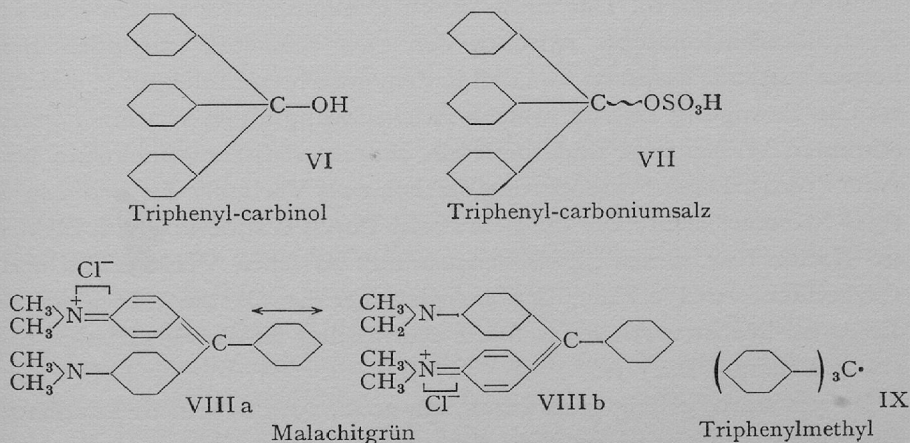
Thiele hat später in Baeyers Laboratorium ohne solche Spezialannahme eine ausgezeichnete Erklärung (IV) für die Reaktionsträgheit des Benzols gegeben, auf die wir später zurückkommen. Sie war nicht zuletzt durch Baeyers Arbeiten vorbereitet.

In den Jahren 1893–1899 veröffentlichte Baeyer gemeinsam mit Victor Villiger fünfundzwanzig „vorläufige Mitteilungen“ über Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Die Kenntnis der ätherischen Öle wurde dadurch beträchtlich erweitert. Die Konstitution des Terpinolens wurde geklärt, in dem bicyclischen Ringsystem des Pinens (Terpentinöl) wurde ein dem Sechsring verbundener Kohlenstoff-Vierring nachgewiesen. Auch Übergänge zum Dreiring und Siebenring wurden aufgefunden. Im Kohlenstoff-Sechsring wurde die cis-trans-Isomerie aufgefunden, wie sie bei Äthylenderivaten schon bekannt war. Allgemein methodische Bedeutung hat die Ringaufspaltung cyclischer Carbonylverbindungen wie des Ketons Menthon zu Lactonen durch Carosche Säure (HOOSO_3H) gewonnen.

Die Beschäftigung mit der Caroschen Säure hat Baeyer zu der analog gebauten Benzopersäure ($\text{HOOCOC}_6\text{H}_5$), ebenfalls einem Abkömmling des Hydroperoxyds, geführt, die auch als Primärprodukt der Autoxydation des Bittermandelöls (Benzaldehyd) gefaßt wurde. Die Äthylierung des Hydroperoxyds führte zu dessen Mono- und Diäthylderivat.

Um die Jahrhundertwende wurden zwei valenzchemisch bedeutsame Entdeckungen gemacht: Gomberg fand ein in Lösung zum Teil freies organisches Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff, das gelbe luftempfindliche Triphenylmethyl (IX), das mit dem farblosen dimolekularen Hexaphenyläthan im Gleichgewicht steht. Collie und Tickle entdeckten im Dimethylpyronhydro-

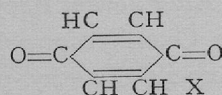
chlorid ein Salz des vierwertigen Sauerstoffs, der bisher als streng zweiwertig galt. Die Annahme des vierwertigen Sauerstoffs behagte Baeyer zunächst gar nicht. Bei einer anderen Frage äußerte er zu Thiele: „Das ist unmöglich. Das wird niemand glauben, außer vielleicht Herr Willstätter. Der glaubt aber auch an die Vierwertigkeit des Sauerstoffs.“ Sehr bald aber fesselte Baeyer die Frage so, daß er sie mit Villiger auf breiter Basis bearbeitete. Es zeigte sich, daß der Sauerstoff in allen seinen organischen Verbindungen (mit Ausnahme der Peroxyde) basische Eigenschaften besitzt, die sich durch die Bildung schwerlöslicher Salze mit komplexen Säuren wie Ferrocyanwasserstoff- oder Cobaltcyanwasserstoffsäure nachweisen lassen. Damit war die Theorie der Oxoniumverbindungen mit vierwertigem Sauerstoff breit begründet. Noch im höchsten Alter bewies Baeyer, daß dem Dimethylpyronjodmethylat eine benzolartige Oxoniumformel (V) zukommt, weil es sich durch Ammoniak in 4-Methoxy-2,6-dimethyl-pyridin überführen läßt. V ist das einfachste Modell für die damals von Willstätter bereits als Oxoniumsalze erkannten Blütenfarbstoffe (S. 181).



Eine groß angelegte Arbeitsreihe begann Baeyer mit Villiger über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe unter dem Titel „Triphenylcarbinol und Dibenzalacetone“. Er bewies damit die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs. Gombergs Radikal Triphenylmethyl betrachtete er als „zusammengesetztes Metall“, seine Hydroxylverbindung, das farblose Triphenylcarbinol (VI) als verkappte potenzielle Base. Chlorwasserstoff bildet damit ein farbloses Chlorid, das aber durch Aluminium- oder Quecksilberchlorid in gelbe Doppelsalze übergeht. Die Sauerstoffsäuren wie Schwefelsäure oder Überchlorsäure bilden an sich schon gelbe „Carboniumsalze“ und enthalten nach Baeyer eine „ionogene Bindung“, die er durch eine Zickzacklinie andeutete (VII). Die Erscheinung der Farbvertiefung durch Salzbildung nannte

er „Halochromie“. Die drei Benzolkerne verleihen dem zentralen Kohlenstoff die basischen Eigenschaften, die durch den Eintritt p-ständiger Methoxygruppen noch gewaltig gesteigert werden (Potenzengesetz).

Für die wichtigsten und ältesten basischen Farbstoffe der Triphenylmethanreihe nahm Baeyer im Gegensatz zu Rosenstiel (Paris) keine Carboniumstruktur an, sondern blieb bei der ursprünglichen chinoiden Formulierung, bei der das Halogenion dem doppelt gebundenen Imoniumstickstoff zugehört (VIII). Das Chinon (X) war von Graebe und später Nietzki als wichtige farbgebende Komponente z. B. im Alizarin und anderen Farbstoffen angenommen worden. Baeyer griff aber der theoretischen Entwicklung um fünfundzwanzig Jahre vor, indem er im Malachitgrün ein abwech-



selndes Chinoid werden der zwei Stickstoffatome tragenden Benzolringe annahm (VIIIa und b). Das sollte durch Oszillation der vierten Valenz des Zentralkohlenstoffatoms zwischen den zwei Stickstoff tragenden Benzolkernen zustande kommen, so „daß in dem gefärbten Molekül . . . eine rhythmische Bewegung eintritt, welche Ätherschwingungen von einer ganz bestimmten Wellenlänge und somit ein charakteristisches Spektrum hervorruft“ (1904). Diese Formulierung erscheint als Vorläufer der heute so wichtigen Mesomerielehre, die die tiefe Farbe durch Wanderung von Elektronen im Kation bzw. einem „Zwischenzustand“ zwischen VIIIa und b und der Carboniumformel erklärt, der energieärmer ist als die „Grenzformeln“. Diese im höchsten Alter geschaute Auffassung ist eine großartige theoretische Leistung Baeyers.

Baeyer starb, geistig ganz frisch, am 20. 8. 1917 in seinem Landhaus am Starnberger See in einem Schwächeanfall, bis zuletzt umsorgt von seiner Tochter Eugenie Piloty, die noch zuletzt ein vorzügliches Porträt des greisen Forschers gemalt und unserer Akademie geschenkt hat.

Baeyers Persönlichkeit

Baeyer hat sich als Nachfolger des Gießener, nicht des Münchener Liebig gefühlt, weil Forschung und Unterricht im Laboratorium seine Lebenserfüllung war. Seine Forschungsweise stand in schärfstem Gegensatz zu der von Liebig und Kekulé, die meist mit fertig geformten Vorstellungen an die Natur herantraten. Kekulé interessierte, ob das Verhalten der Stoffe seinen Ideen entsprach. War das nicht der Fall, dann wurden die Stoffe, nicht die

Ideen verworfen. Dagegen sagte Baeyer: „Was macht den großen Naturforscher aus? Er soll nicht herrschen, sondern horchen, er soll sich dem Gehorchten anpassen und sich nach ihm ummodelln. . . . So haben es schon die alten Empiriker gehalten: sie haben ihr Ohr an die Natur gelegt. Das Gleiche tut der moderne Naturforscher, und auch ich habe es versucht. Es übt eine ganz besondere Wirkung auf die Menschen aus, wenn sie sich der Natur nähern. Sie entwickeln sich dann ganz anders als jemand, der mit einer vorgefaßten Idee der Natur gegenübertritt. . . . Meine Versuche habe ich nie angestellt, um zu sehen, ob ich recht hatte, sondern um zu sehen, wie die Körper sich verhalten. Aus dieser Veranlagung stammt auch meine Gleichgültigkeit gegen Theorien. . . . Ich bin niemals eigensinnig auf einem bestimmten Standpunkt geblieben, wenn er sich mit den Tatsachen nicht mehr vereinigen ließ.“

Über fünfzig Hochschullehrer sind aus Baeyers Laboratorium hervorgegangen, wessen sich keine andere Schule rühmen kann. Wo liegt das Geheimnis dieser Schule? Geniale Gedanken wie die Kekulés lassen sich nicht übertragen. Man hat sie oder man hat sie nicht. Kekulés Gedanke reichte für Jahrzehnte und setzte Baeyer instand, die organische Chemie vierzig Jahre lang zu führen. Wenn er sich trotzdem mehr als Autodidakt denn als Schüler Kekulés fühlte, so liegt das in der oben geschilderten anderen Einstellung gegenüber der Natur, in der Forschungsmethode Baeyers begründet. Diese ließ sich sehr wohl auf Schüler übertragen, man konnte die Mitarbeiter zu dieser Einstellung erziehen und sie damit die Kunst der unvoreingenommenen Beobachtung, des geduldigen Experiments lehren. Baeyer konnte einen Reagenzglasversuch durch eine halbe Stunde oder noch viel länger fortführen und hat viele seiner Entdeckungen im Reagenzglas gemacht.

Als einmal Professor Anschütz aus Bonn kam und Baeyers letzte Arbeit bewunderte mit der Bemerkung: „Sie haben aber auch ganz besonderes Glück!“, da antwortete Baeyer: „Ich habe nicht mehr Glück wie Sie, aber ich probiere mehr wie Sie.“ Als Fittig, Baeyers Nachfolger in Straßburg, einmal Baeyer besuchte, klagte ihm dieser, daß er gerade so viel Versuche mache, die alle negativ verlaufen. Darauf Fittig: „Wie, Sie machen negative Versuche? Ich habe nie einen negativen Versuch gemacht.“

Es war Baeyer gegeben, die Begabten ausfindig zu machen, auch wenn einer, wie von Pechmann, zeitweise wenig im Laboratorium erschien und dann im Zylinder ankam. Er ermahnte dazu, nicht leichte Arbeiten zu machen, sondern gerade auch schwierige Fragen anzupacken, wie sein Beispiel es lehrte. Dabei ließ er sich von zufälligen Anregungen, interessanten Naturprodukten, rätselhaften Reagenzglasbeobachtungen für die Wahl seiner Themen leiten. Er war Empiriker, kein großer Planer am Schreibtisch oder

Organisator der Forschung mit vielen Mitarbeitern, worin Emil Fischer, Richard Willstätter, Heinrich Wieland und Hans Fischer hervorragten. Ihm lag daran, einfache chemische Vorgänge an zugänglichen Produkten des Handels zu erforschen. Baeyer war wie viele große Naturforscher nach Phantasie und Temperament ein Künstler. Baeyer hat nie ein Buch geschrieben und schätzte das auch in seiner Umgebung nicht.

In seiner Vorlesung war ihm GUSTAV DIRICHLET, der Berliner Mathematiker, den er im ersten Semester gehört hatte, Vorbild in der Einfachheit und Ruhe seines Vortrags, dem die Hörer ebensogut folgen konnten wie den Experimenten. Die Vorlesung war auch von Humor gewürzt, doch verzog er dabei kaum eine Miene, um den Hörern wenigstens die geistige Arbeit zuzuschieben, die das Bemerken des Witzes bedeutet.

In seiner Rektoratsrede am 26. 11. 1892 gibt Baeyer den „teueren Kommilitonen“ folgendes zu bedenken, was heute erst recht aktuell erscheint: „Das Schwierigste ist die Wahl des Berufes“, hört man die Eltern immer klagen. Ich glaube, der Fehler liegt in unseren Lebensgewohnheiten, an dem Umstand, daß die Menschen viel zu häufig beisammen sind. Das junge Gehirn muß Ruhe haben, wenn es Interesse an etwas gewinnen soll, das ältere Kind muß möglichst viel allein sein. Wenn man die Jugendgeschichte fast aller bedeutenden Gelehrten verfolgt, wird man finden, daß sie die Einsamkeit gesucht haben; sollte das nicht ein Fingerzeig sein, wie man überhaupt bei der Erziehung für den gelehrten Beruf zu verfahren hat?“ Dann teilte Baeyer die Selbstbeobachtungen von HELMHOLTZ mit, unter welchen Umständen ihm gute Gedanken kamen. Völlig freie Beherrschung des Stoffes und nach dessen Erwerb eine Stunde vollkommener körperlicher Frische – am Morgen oder bei einem Spaziergang – sind gute Voraussetzungen für wissenschaftliche Einfälle.

Noch mehr als der Gelehrte Baeyer wirkte seine Persönlichkeit, er war ein wirklich großer Mann von imponierender Erscheinung mit eindringenden leuchtenden blauen Augen. Darin spiegelten sich wie in einem ruhigen Havelsee alle Erscheinungen unverfälscht wider. Er wirkte durch seine Ruhe, Einfachheit, Klarheit und Tiefe. Menschenkenntnis und Strenge war ihm eigen, aber Wohlwollen gegenüber jüngeren Gelehrten, denen er ihren künftigen Beruf als leuchtendes Beispiel vorlebte in der Hingabe an Forschung und Unterrichtspflichten. Die Zurückhaltung Baeyers bezüglich der Annahme von Doktoranden und sein Rat haben die jüngeren Forscher sehr gefördert. Dieser Rat konnte beim jungen Baeyer sehr intensiv sein: „Graebe, Sie sind mein Assistent, ich befehle Ihnen, Alizarin über Zinkstaub zu destillieren.“ Graebe hatte zuerst keine Lust gezeigt, weil die Methode ja Baeyers Eigenstes war, womit er aus Indigo Indol erhalten hatte. Baeyer sah man nie

in Eile. Er konzentrierte sich auf das ihm Gemäße, auf das Wesentliche und Wichtige. Daher war er auch mit achtzig Jahren noch nicht verbraucht, den Ferien ließ er ihren Zweck der Erholung und Sammlung. Verletzende Polemik wie Liebig kannte er nicht, er war immer zurückhaltend und vornehm. Die großen Geselligkeiten seiner Frau nach Berliner Muster schätzte er nicht, darüber existieren lustige Anekdoten. Im Labor war er zusammen mit seinem Inspektor Fehl streng auf Ordnung bedacht, im Hause ließ er aber seine Frau Lydia regieren. Nach sechs Uhr abends und in den Ferien herrschte auch für die Doktoranden Arbeitsruhe.

Im Baeyerschen Laboratorium lebte immer, wie auch später, ein kameradschaftlicher fröhlicher Arbeitsgeist, der sich auch außerhalb der Laborzeit in Geselligkeit und – bei Berufungen von Dozenten nach auswärts – in umfangreich vorbereiteten Festakten mit Aufführungen auswirkte, bei uns Kommerse genannt. Dabei wurden die zu Feiernden manchmal kräftig auf Korn genommen. Professor Koenigs wirkte als Protektor solcher Unternehmungen und lud vorher die produktiven Kräfte zu einem guten Abendessen und trefflichem Wein ein, damit der Humor auch Nahrung und Sammlung finde und gegenseitige Anregung und Ergänzung der Einfälle Platz greife.

Die jüngeren Forscher um Baeyer

haben zum Teil wesentlich die Atmosphäre des Laboratoriums und die Entwicklung der Chemie mitbestimmt. Hier können nur einige herausgegriffen werden, eine vollständige Übersicht findet man in Prandtls Geschichte des Laboratoriums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften. Bei den Mitgliedern der Akademie ist die Jahreszahl ihrer Wahl in Klammern beige setzt.

WILHELM KOENIGS* (1851–1906; Akademiemitglied 1896), ein wohlhabender Rheinländer, Schüler Kekulés, kam 1876 zu Baeyer, habilitierte sich 1881 und blieb jahrzehntelang Baeyers Freund und Berater, der gute Geist des organischen Laboratoriums. Er war außerplanmäßiger Professor, nahm kein Amt an, sein Spezialgebiet waren die Alkaloide, besonders Chinin. 1905 zu Baeyers siebzigstem Geburtstag stiftete er 100000 Mark, deren Zinsen die Akademie zur Unterstützung der Forschungen am Staatslaboratorium vergeben konnte.

Die Vettern Emil und Otto Fischer setzten einen Markstein in der Chemie der basischen Triphenylmethanfarbstoffe, indem sie das Rosanilin, die Stammsubstanz des in Frankreich entdeckten Fuchsins, über die dreifache Diazoverbindung zum Triphenylmethan abbauten und so das Kohlenstoffskelett dieser Farbstoffklasse sicherten. OTTO FISCHER (1852–1932; Akademiemitglied 1884) fand 1877 die Synthese der Leukoverbindung des

Bittermandelölgrüns, heute Malachitgrün (S. 165 Formel VIII), aus Benzaldehyd und Dimethylanilin, des damals tiefstgefärbten künstlichen Farbstoffs, der die deutsche Farbenindustrie mächtig anregte.

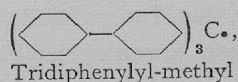
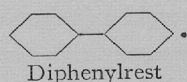
EMIL FISCHER* (1852–1919; Akademiemitglied 1880) hatte in Straßburg das Phenylhydrazin entdeckt, das Reagenz, mit dem er in der Folge in Würzburg die Systematik der Zuckergruppe in umfassenden Forschungen begründen konnte. Bei der Harnsäure glückte ihm die Vollendung der Synthese und die Reduktion zur Stammsubstanz, dem Purin. Seine biochemische Arbeitsrichtung setzte sich später in Berlin fort in bahnbrechenden analytischen und synthetischen Arbeiten über Eiweiß und über Gerbstoffe.

Gerhard Krüss las erstmalig in München über Physikalische Chemie und führte das Studium der seltenen Erden in München ein, das sich über K. A. Hofmann und Wilhelm Prandtl bis in die jüngste Vergangenheit erhalten hat. HOFMANN (1870–1940; Akademiemitglied 1906) beteiligte sich um die Jahrhundertwende erfolgreich an der Erforschung der Radioaktivität, indem er das Radium D in der Pechblende entdeckte. Auch arbeitete er über seltene Erden und stellte erstmals das Erbium rein dar. Ein Lieblingsgebiet von ihm waren Komplexverbindungen (s. S. 172). Er klärte den Zusammenhang zwischen Berlinerblau und Turnbullblau und studierte die Anlagerung von Quecksilbersalzen an ungesättigte organische Verbindungen. 1906 wurde er Mitglied der Bayerischen, 1925 Mitglied der Preußischen Akademie der Wissenschaften.

W. Prandtl wurde nach zwei Industriejahren in Aussig Assistent am Institut für Angewandte Chemie in München, das zuerst Albert Hilger, dann THEODOR PAUL unterstand, der die lebensmittelchemische Forschung sehr vorantrieb (s. S. 217). Prandtls wissenschaftliche Arbeiten galten zunächst dem Vanadin und seiner Atomgewichtsbestimmung, ferner heteropolysauren Salzen und dann jahrzehntelang der Reinstdarstellung seltener Erden in vielen hundert Kristallisationen. Sein Schüler Benno Bleyer kam zur Habilitation und wurde später der verdiente Direktor des Universitätsinstituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie.

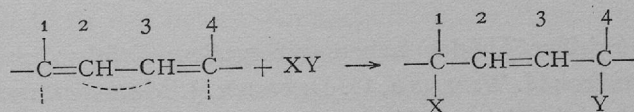
Oskar Piloty, als Sohn des berühmten Historienmalers 1866 in München geboren, hat bald nach der Promotion Baeyers Tochter Eugenie geheiratet, sich dann bei Emil Fischer in Berlin habilitiert mit bemerkenswerten Arbeiten über Nitrosoverbindungen. Seine Synthese des ersten Radikals mit 4wertigem Stickstoff (1903) wird bei Wielands einschlägigen Arbeiten besprochen. Sein Hauptarbeitsgebiet war die Aufklärung des Blutfarbstoffs durch reduktive Spaltung mit naszierendem Wasserstoff. Dabei gelang ihm die Isolierung der beiden Pyrrolkerne, die Propionsäurereste tragen (siehe auch Hans Fischer Seite 212).

Selbständige Saalleiter in der analytischen Abteilung Pilotys waren der Konservator Ludwig Vanino, ein trefflicher Pädagoge, ursprünglich Apotheker, der sehr erfolgreiche Forschungen über sulfidische Leuchtfarben durchführte, und Pilotys Schüler WILHELM SCHLENK, der die Chemie des dreiwertigen Kohlenstoffs in hervorragender Weise ausbaute. Im Triphenylmethyl Gombergs (S. 165 Formel IX) ersetzte er schrittweise die drei Benzolreste durch solche des Diphenyls



wobei Farbvertiefung über Rot bis Violett eintrat. Das Tri-diphenylmethyl erwies sich als ein violetter, höchst sauerstoffempfindlicher monomolekularer Kohlenwasserstoff mit dreiwertigem Kohlenstoff, der kaum mehr Assoziationsneigung zum Hexa-diphenyläthan zeigt. In der kalten Benzollösung des Triphenylmethyls waren dagegen nur 3% als freies Radikal, 97% als Hexaphenyläthan im Gleichgewicht enthalten. Auch Schlenks Entdeckung der Metallketyle bereicherte und befestigte die Chemie des dreiwertigen Kohlenstoffs, ein damals höchst aktuelles Gebiet.

Eine der stärksten wissenschaftlichen Persönlichkeiten der Baeyer-Zeit war JOHANNES THIELE (1865–1918; Akademiemitglied 1901), der sich bei Volhard in Halle habilitiert hatte und von Baeyer als Nachfolger Bambergers nach München geholt wurde. Durch die Darstellung des Nitramids, des Nitro- und Amino-guanidins besaß er bereits einen Ruf als hervorragender Experimentator. Es war ein besonders großes Verdienst Baeyers, die Berufung dieses Forschers nach München veranlaßt zu haben; denn ab 1899 entwickelte er, auf umfangreiche feine Experimentalarbeiten mit vielen Mitarbeitern gestützt, seine Theorie der „Partialvalenzen“ an konjugierten, d. h. nachbarständigen Kohlenstoffdoppelbindungen und zeigte, daß solche Systeme an den Endatomen 1 und 4 Wasserstoff, Halogenwasserstoff oder Halogen aufnehmen können.



Am System zweier konjugierter Doppelbindungen deutete Thiele die freien Partialaffinitäten durch punktierte Gerade in 1,4-Stellung an, während sich die benachbarten Partialaffinitäten der Kohlenstoffatome 2 und 3 gegeneinander absättigen können (punktierter Bogen). Die Addition eines Addenden XY erfolgt dann meist in 1,4-Stellung unter Entstehung einer neuen Doppelbindung in 2,3-Stellung, die durch die vorher schon be-

stehende mehr als einfache Bindung (Bindestrich und punktierter Bogen) vorbereitet war. Das Wesentliche bei Thieles Theorie war die Annahme der Teilbarkeit der Kohlenstoffvalenz. Durch eine Kohlenstoffdoppelbindung ist keine doppelt so starke Bindung erzielt wie durch eine einfache, ein Restbetrag bleibt unabgesättigt. Damals, als man noch nicht wußte, was die chemische Bindung zwischen Kohlenstoffatomen ist, war das eine vorwärts weisende Tat. Fünfundzwanzig Jahre später gelang es auch auf thermochemischem Weg, den Unterschied zwischen zwei einfachen und einer Doppelbindung numerisch festzulegen (Fajans). Heute weiß man, daß die erste Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen durch σ -Elektronen, die zweite durch π -Elektronen bewerkstelligt wird. Thiele verglich ein System konjugierter Doppelbindungen noch grob mit einem Magnetstab, der auch nur an den Polen Eisenfeilspäne anzieht. Später hat R. Kuhn Systeme von vielen konjugierten Doppelbindungen kennen gelehrt, die sich ebenfalls Thieles Additionsregeln fügen.

Thiele konnte mit seiner Theorie auch eine vorzügliche Erklärung für die verhältnismäßige Beständigkeit des Benzols gegen Brom geben, indem er die Kekulé'sche Benzolformel mit drei Doppelbindungen durch Annahme der peripheren Absättigung der Partialvalenzen vervollkommnete (s. S. 164 Formel IV). Einen Schritt weiter machte er noch mit der Vorstellung, daß alle sechs C-Atome des Benzols gegen ihre Nachbarn gleich (und zwar eineinhalbfach) gebunden sind, eine Auffassung, die in der Ramanspektroskopie des Benzols bestätigt worden ist.

Johannes Thiele war eine verhältnismäßig einfach konstituierte Persönlichkeit von enormer Arbeitskraft, fähig, seine Schüler in hohem Maße zu begeistern. Als er 1902 als Ordinarius nach Straßburg ging, zeigte sich bald, daß er in der unerhört intensiven Münchner Arbeitsleistung seine Kräfte weitgehend verbraucht hatte. Auch war er enttäuscht darüber, daß konjugierte Doppelbindungen nicht unbedingt nach seiner Theorie in 1,4-Stellung addieren müssen, sondern manchmal auch in 1,2-Stellung addieren können.

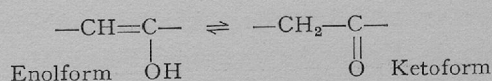
Zahlreiche Schüler Thieles haben mit großem Erfolg die akademische Laufbahn ergriffen: H. WIELAND, O. DIMROTH, J. MEISENHEIMER, W. MANCHOT, Fr. Straus, E. Weitz und St. Gambarjan.

Auf anorganischem Gebiet entwickelte parallel mit Thiele um 1900 Alfred Werner in Zürich zur Erklärung der sog. Komplexverbindungen seine stark räumlich betonte Theorie der Nebenvalenzen. Nach ihr verfügen heteropolar gebaute Verbindungen wie die Salze, z. B. Kupfer (II)-chlorid $\text{Cu}^{++} \text{Cl}^- \text{Cl}^-$ am Metallion noch über ein additionsfähiges Zentrum. Auch hier ist also wie bei den homöopolaren Kohlenstoffverbindungen

Thieles noch kein völliger Valenzausgleich zustande gekommen. Die Metallionen können noch fertige Moleküle wie Wasser, Ammoniak, Harnstoff durch „Nebenvalenzen“ zu Komplexverbindungen binden, wobei diese Liganden bevorzugt in den Zahlen 2, 4, 6 und 8 auftreten und räumlich regelmäßig um das metallische „Zentralatom“ gelagert sind. Die Theorien von Thiele, Werner und Gombergs freies Radikal-Triphenylmethyl mit dreiwertigem Kohlenstoff leiten eine neue valenz-theoretische Forschungsperiode der Chemie ein. Baeyer und die bisherigen Forscher um ihn hatten sich vor allem dem Ausbau und der Bestätigung der Kekulé'schen Strukturlehre gewidmet. – Als dritte große Arbeitsrichtung der organischen Chemie entwickelt sich – etwas breiter ab 1910 – der Vorstoß in das Gebiet der Biochemie. Er wurde zuerst von Emil Fischer (s. oben S. 140) geführt, dann von R. Willstätter, H. Wieland und O. Warburg.

Von Thieles Nachfolgern im Extraordinariat für spezielle organische Chemie werden Richard Willstätter und Heinrich Wieland später besprochen, da sie als Nachfolger Baeyers nach München zurückkehrten. Zwischen beiden steht als Extraordinarius

OTTO DIMROTH (1872–1940; Akademiemitglied 1929), ein gebürtiger Münchner. Ihm war bei R. E. Schmidt in den Farbenfabriken vorm. Bayer die Darstellung grüner Farbstoffe der Anthrachinon-Reihe gelungen, später als Assistent und Dozent in Tübingen die Einführung von Quecksilber als Substituent in den Benzolkern, die später für Saatbeizen Bedeutung gewann. Seine Münchner Arbeiten klärten den damals noch vielbenützten Farbstoff der Cochenille, die Carminsäure, und die Kermessäure weitgehend als Naphthalinderivate auf. Als physikalisch-chemisch besonders begabten Organiker interessierte ihn die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von sich ineinander umlagernden (desmotropen) Keto-Enol-Systemen



von der Löslichkeit der beiden Komponenten, die er in einer einfachen Funktion darstellen konnte. Auch drang er mit wichtigen Ergebnissen in das noch sehr dunkle Gebiet der Beziehungen zwischen chemischer Verwandtschaft und Reaktionsfähigkeit vor. Dimroth wurde 1913 Ordinarius in Greifswald, 1918 in Würzburg, 1929 korrespondierendes Mitglied unserer Akademie. Drei seiner Schüler sind heute als Ordinarien tätig: sein Sohn Karl Dimroth, Stefan Goldschmidt und Rudolf Criegee.

Alfred Einhorn, vorübergehend Dozent in Aachen und Darmstadt, blieb ohne Dozententätigkeit jahrzehntelang am Laboratorium Baeyers als privater Forscher in Fühlung mit den Farbwerken Hoechst tätig und beschäf-

tigte eine sehr große Zahl von Mitarbeitern auf dem Gebiet der natürlichen (Cocain) und künstlichen Lokalanaesthetica. Seine größte Leistung war die Erfindung des noch heute vielbenutzten unentbehrlichen Novocains, in dem einige Strukturmomente des Cocains in einfacher, sinnreicher Weise vom Benzol aus verknüpft sind.

Unter Baeyer habilitierten sich noch drei Schüler Willstätters: Rudolf Pummerer (1911), Ludwig Kalb (1912) und Jean Piccard (1914), ferner Kurt H. Meyer (1911), ein Schüler von Zincke und Hantzsch. Da außerdem noch Schlenk, die außerplanmäßigen Professoren Dieckmann und Wieland sowie die Extraordinarien Dimroth und Piloty und Altmeister Baeyer selbst auf organischem Gebiet arbeiteten, zeigten gerade die letzten Jahre von Baeyers Laboratoriumsleitung noch ein unerhört reiches wissenschaftliches Leben, das zu vielfacher wechselseitiger Anregung Anlaß gab, an der auch die greise „Excellenz“ da und dort tätigen Anteil nahm. Es war für jeden Beteiligten eine unvergeßliche Zeit.

Literatur

A. v. Baeyer, Erinnerungen aus meinem Leben, S. VII–LV.

R. Willstätter, Aus meinem Leben: Adolf Baeyer, S. 105–146. Verlag Chemie, Weinheim 1953.

W. Prandtl, Geschichte des Chemischen Laboratoriums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften. Verlag Chemie, Weinheim 1952.

RICHARD WILLSTÄTTER

Jugend und erste Professur in München 1872–1905

RICHARD WILLSTÄTTER* (1872–1924; Akademiemitglied 1914) ist als Sohn eines Tuchhändlers in Karlsruhe geboren. Seine Mutter war eine hochgebildete, strebsame Frau, der fast ausschließlich die vorzügliche Erziehung ihres Sohnes zu verdanken ist. Denn der Vater übernahm 1883–1900 die Leitung einer Kleiderfabrik in New York, weshalb die Mutter – in knappen Verhältnissen – 1883 nach Nürnberg übersiedelte. Hier besuchte der Sohn Lateinschule und Realgymnasium und war schon mit zwölf Jahren entschlossen, Chemie zu studieren. Jüngere Mitschüler betrachteten den klugen Richard mit respektvoller Scheu. Latein lag ihm nicht. Als er triumphierend einmal ein „Gut“ in Latein brachte, sagte die Mutter „Gut ist schlecht“, bald herrschten überall die Einser vor.

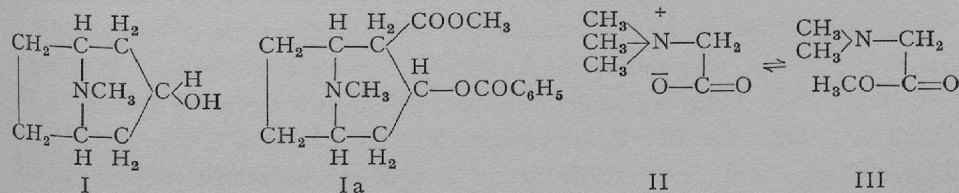
Das Studium der Chemie bei Baeyer begann Willstätter 1890, seine ersten Veröffentlichungen mit Einhorn erschienen 1893–94, wo er summa

cum laude promovierte. Als seinen über alles verehrten Lehrer hat er immer ausschließlich Baeyer anerkannt, der schon teilweise die Leitung der Doktorarbeit Einhorn abgenommen hatte und sich auch für die weiteren Forschungen Willstätters intensiv interessierte.

Nach der Promotion wählte er als Arbeitsthema die Konstitutionsaufklärung des natürlichen, in den Cocablättern vorkommenden Lokalanästhetics Cocain auf dem Umweg über das im Atropin enthaltene Tropin. In wenigen Jahren (in sechszwanzig klassischen Arbeiten) erreichte er das gesteckte Ziel, zum Teil in angespanntester, erfolgreicher Wettarbeit mit den Bologneser Forschern CIAMICIAN und Silber. Damit errang er sofort einen bedeutenden Ruf als Alkaloidforscher. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten von Merling erkannte Willstätter mittels zum Teil neuer Methoden das bicyclische Ringsystem des Tropins als einen siebengliedrigen Kohlenstoffring mit Stickstoffbrücke, die eine Methylgruppe trägt (I). Der entscheidende Reagenzglasversuch, über den sich Willstätter lebenslänglich freute, war die leichte Erwärmung von Tropinester-jodmethylat mit Kaliumcarbonatlösung, wobei unter Aufspaltung der Stickstoffbrücke ein Öl entstand. Der Aufklärung des Tropins und seiner α -Carbonsäure, des dem Cocain (Ia) zugrunde liegenden Ecgonins, ließ Willstätter bald die erste Synthese folgen, die er zwanzig Jahre später, als im ersten Weltkrieg Cocain knapp wurde, durch eine viel elegantere aus Acetondicarbonestersäure über das Ecgonin ersetzte (siehe Seite 184).

1896 erfolgte die Habilitation, nach der ihm Baeyer den nie befolgten Rat gab, sich taufen zu lassen. Der Übertritt erschien ihm unanständig, wenn er ohne religiöse Gründe erfolgte, und besonders, wenn er mit Vorteil verquickt war.

Nun wendete sich Willstätter anderen Alkaloiden und der Körperklasse der Betaine zu. Er entdeckte die Umlagerung des Betains (II) durch Destillation in Dimethylamino-essigsäure-methylester (III), die durch Wanderung einer Methylgruppe vom Stickstoff an den Sauerstoff zustande kommt und umkehrbar ist. Auf Grund dieser Beobachtung sprach Willstätter die Aminosäuren, die als Bausteine des Eiweißes wichtig sind, als Betaine an, in dampfförmigem Zustand – soweit sie destillierbar sind – aber als echte Aminosäuren.



Zum Wintersemester 1902/03 wurde Richard Willstätter Nachfolger Thieles und Extraordinarius für spezielle organische Chemie. Der junge, erst dreißigjährige Professor führte 1903 Sophie Leser, die Tochter des Heidelberger Professors der Nationalökonomie Emanuel Leser, als Gattin heim. Sie war eine geistvolle Frau, voll Interesse für die Forschungen ihres Mannes und ihm in außergewöhnlich glücklicher Ehe verbunden. Sie schenkte ihm einen Sohn und eine Tochter. Leider währte das Eheglück nur fünf Jahre, da sie in Zürich 1908 gestorben ist. Ein weiterer Schicksalschlag traf Willstätter 1915, als sein Sohn in Berlin im coma diabeticum verschied.

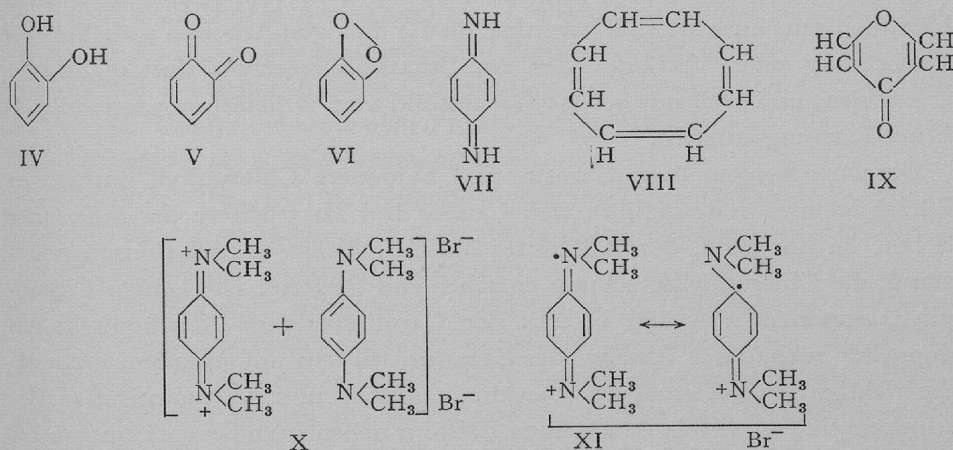
In den drei Jahren, die Willstätter das Münchner Extraordinat bekleidete, entwickelte sich eine bis dahin unerhörte Vielseitigkeit der Forschung. Neben der Fortführung der Alkaloidarbeiten wurden im Privatlaboratorium biologisch grundlegend wichtige Pflanzenfarbstoffe wie das Carotin und Chlorophyll angegangen und bereits das Magnesium und der hochmolekulare Alkohol Phytol als Bestandteile des Chlorophylls entdeckt. „Beim Abschied vom Institut Baeyers gehörte mir schon das eigentliche Geheimnis des Chlorophylls. Herrlicher als anderen leuchtete mir das Grün der Wiesen. Jetzt lag der Weg der Forschung offen.“

Die Doktoranden in den Arbeitssälen hatten zum Teil Arbeiten auf dem Chinongebiet (vgl. S. 166, X), die für die Farbstoffchemie wichtige Aufschlüsse versprachen: durch Wegnahme von zwei Atomen Wasserstoff (Dehydrierung) aus Brenzkatechin (IV) mittels reinsten Silberoxyds wurde das rote o-Benzochinon (V), das grüne Lösungen gibt, als Zwischenprodukt später dessen isomere hochinteressante farblose Peroxydform (VI) in Zürich gefunden. An experimenteller Schwierigkeit nicht geringer war die Gewinnung des überraschend farblosen p-Chinondiimins (VII) und blaßgelben -monimins, die nur kurz beständig sind. Auch das braune Diphenochinon wurde durch Dehydrierung von Diphenol dargestellt.

Zur Prüfung der Thieleschen Benzolformel mit peripherer Absättigung der Partialvalenzen (S. 164, IV) versuchte Willstätter die Darstellung von Cyclobutadien und Cyclooctatetraen, der Vierring- und Achtring-analogen des Benzols. Die Gewinnung des letzteren gelang später in Zürich, das erstere ist erst 1959 als Additionsverbindung gefaßt worden. Das gelbe Cyclooctatetraen (VIII) verhielt sich gar nicht benzolähnlich, was als Bestätigung der zentralen Benzolformel gedeutet wurde. Heute sieht man in der Abweichung des Achtrings (wie anderer höherer Ringe) von der Ebene die wahrscheinliche Ursache für den mangelhaften Ausgleich der Partialvalenzen. Während Willstätter den Achtring auf mühsamstem langwierigem Weg aus dem Alkaloid Granatnin der Granatwurzelsrinde herauschälen mußte, gelang Walter Reppe lange nach Willstätters Tod die technische Synthese durch

Zusammenlagerung von vier Molekülen Acetylen unter Druck. Die Beschreibung der Substanz, die Willstätter mit nur kleinsten Substanzmengen gegeben hatte, stimmte trotzdem in allen Einzelheiten. Cyclooctatetraen hat technische Bedeutung gewonnen.

Großes Interesse hatte Willstätter für die eben entdeckten Oxoniumsalze des Dimethylpyrons (vgl. S. 164, 165) und ließ daher dessen Stammsubstanz, das Pyron (IX), auf seine Salzbildung untersuchen.



Von physiologisch-chemischem Interesse war eine andere Arbeit, die zeigte, daß dem im Gehirn und in den Nerven vorkommenden Lecithin der Glycerin- α -phosphorsäureester zugrunde liegt, während zwei Fettsäuremoleküle mit den anderen Hydroxylgruppen des Glycerins verestert sind.

Die Neigung des Cyclooctatetraens und seiner ungesättigten Vorprodukte zur Brückenbildung innerhalb des Rings machte es nötig, das Vorhandensein der noch intakten Doppelbindungen durch mildeste katalytische Hydrierung zu kontrollieren. Dazu benützte Willstätter das Verfahren mit Platinmohr und Wasserstoff, das der Russe Fokin für die Hydrierung von Olivenöl patentiert hatte. Daraus entwickelten sich langdauernde, methodisch wichtige Arbeiten, die Willstätter in Zürich und später wieder in München auf das Benzol und Naphthalin ausdehnte. Sehr bemerkenswert war die Möglichkeit, den ermüdeten Platinkatalysator durch Schütteln mit Sauerstoff wieder zu aktivieren.

Nach dreijähriger, so fruchtbarer Tätigkeit als Leiter der organischen Abteilung am Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften nahm Willstätter einen Ruf als Ordinarius an das Eidgenössische Polytechnikum in Zürich an. Beim Abschiedskommers, der ihm gegeben wurde, zierten den Hof des Künstlerhauses zahlreiche Lampions, auf denen indiskreterweise

die erreichten und die nicht erreichten Ziele seiner Doktorarbeiten (im Verhältnis 1:1) in Formeln dargestellt waren. Willstätter pflegte hier wie später das in Baeyers Laboratorium bevorzugte Prinzip, gerade auch das Schwierigste zu probieren (siehe Seite 167).

Zehn Jahre Zürich und Berlin

stehen zwischen den beiden Münchner Professuren Willstätters und sollen hier auch ganz kurz behandelt werden, da die dortigen Arbeiten zum Teil als Fortsetzung oder Vorläufer der am Staatslaboratorium durchgeführten erscheinen, und weil nur so das Gesamtbild von Willstätters wissenschaftlicher Leistung entsteht.

Die Forschungen über Carotin und besonders Chlorophyll wurden in Zürich intensiv weitergeführt, wobei außer drei Mitarbeitern der Münchner Schule Arthur Stoll, der Willstätter bald als Assistent und Freund nahestand, die Chlorophyllforschung entscheidend förderte. Die beiden Chlorophyllkomponenten a und b, und der Carotinbegleiter Xanthophyll, ein doppelter sekundärer Alkohol des Carotins, wurden aufgefunden, erstmals die richtige Bruttoformel des Carotins ermittelt und die quantitative Bestimmung dieser vier in den grünen Blättern nebeneinander vorkommenden Farbstoffe ausgearbeitet. Das war nötig, um die Vorgänge im assimilierenden Blatt genau verfolgen zu können. Auch der nahe Zusammenhang des Chlorophylls mit dem Blutfarbstoff wurde durch Abbau bis zu einer dem Aetioporphyrin aus Blutfarbstoff entsprechenden Stufe klargestellt. 1913 veröffentlichten Willstätter und Stoll ein Buch über Chlorophyll, 1918 wieder in München, wo Stoll noch drei Semester mitarbeitete, eines über die Assimilation der Kohlensäure. Es berichtet über sieben Hauptpunkte: Konstanz des Chlorophyllgehaltes während der Assimilation. Verhältnis zwischen der assimilatorischen Leistung der Blätter und ihrem Gehalt an Chlorophyll. Absorption von Kohlensäure durch das unbelichtete Blatt. Verhalten des Chlorophylls gegen Kohlensäure. Konstanz des assimilatorischen Koeffizienten $\frac{\text{aufgenommen CO}_2}{\text{abgegeben O}_2}$ bei gesteigerter Assimilation lebender Blätter, bei hoher Konzentration von Licht und CO₂. Abhängigkeit der Assimilation von der Anwendung kleiner Sauerstoffmengen. Untersuchungen über Zwischenstufen der Assimilation.

Der konstante Wert 1 des assimilatorischen Koeffizienten wurde für die verschiedensten Bedingungen und Pflanzenarten – mit Ausnahme der Succulenten – festgestellt. Auf der von Willstätter und Stoll geschaffenen Grundlage sind später weitere Arbeiten über die Assimilation entstanden, so die Bestimmung der Quantenausbeute durch Otto Warburg und ameri-

kanische Forschungen mit radioaktivem Kohlenstoff des Kohlendioxyds, die das Assimilationsproblem als sehr kompliziert erscheinen lassen.

Die Chemie des Carotins wurde zu einer Chemie der Carotinoide ausgebaut. Dieselbe Bruttozusammensetzung wie das Carotin, $C_{40}H_{56}$, zeigte der schön kristallisierte, auch recht verbreitete Tomatenfarbstoff Lycopin, der noch stärker ungesättigt ist als Carotin, aber nicht den hohen biologischen Wert für uns hat wie letzteres, das spätere Forschungen als pflanzliche Vorstufe des Vitamin A erkannt haben. In den Braunalgen wurde das Fucoxanthin $C_{40}H_{56}O_6$ als maßgebendes Pigment aufgefunden. Schon Willstätter hat die terpenähnliche Konstitution des Carotins und die Verwandtschaft der Carotinoide mit dem Phytol $C_{20}H_{39}OH$ vermutet, eine Prognose, die sich später als richtig erwiesen hat.

Die Verbreitung von Carotinoiden auch im Tierreich wurde festgestellt, Carotin im corpus luteum der Kuh aufgefunden, ein Isomeres des Xanthophylls, das Lutein, im Eidotter entdeckt.

Die in München begonnenen Arbeiten über Chinonimine wurden in Zürich auf das technisch wichtige Konstitutionsproblem des Anilinschwarz ausgedehnt. Willstätter erkannte im Polymerisationsschwarz eine lineare, durch Stickstoff paraständig verknüpfte Kette von acht Anilinkernen, von denen drei chinoid gebaut sind. Durch Hydrolyse und Oxydation ließ sich dieses Polymerisationsschwarz restlos in unsubstituiertes p-Benzochinon überführen, womit die Konstitution dieses Anilinschwarz bewiesen und der Mechanismus der Darstellung von Chinon aus Anilin geklärt war.

Auf dem Chinongebiet glückte Willstätter in Zürich die schwierige Darstellung des amphi-(2,6)-Naphthochinon, die jahrzehntelang niemand nachmachen konnte, bis es vor einigen Jahren R. Kuhn mit einem besonders reaktionsfähigen Bleidioxyd (aus Bleitetraacetat) wieder gelungen ist.

Da die einfachen Chinonimine (S. 177, VII) farblos waren und entgegen der Erwartung also für die Farbtheorie nichts Positives aussagten, studierte Willstätter die Oxydation des Di- und Tetraalkyl-p-phenylendiamins zu den tieffarbigem Wursterschen Salzen, die er erstmals rein isolierte und als „merichinoide“ (= teilchinoide) Verbindungen erkannte, die aus einer chinoiden und einer benzoiden Komponente bestehen (X). Auch ein Alternieren der beiden Zustände in den beiden Molekülen des alkylierten p-Phenylendiamins hielt er schon für möglich. Später zeigte sich mit dem Fortschritt der Radikalchemie, daß beide Komponenten als Salze freier Radikale monomolekular und tieffarbig in Lösung existieren (A. Hantzsch, E. Weitz, J. Michaelis). Solche Radikalsalze (XI) nennt man jetzt Semichinone.

Ein technisch bedeutsames Verfahren zur restlosen Überführung von Cellulose in Traubenzucker gelang Willstätter mittels in der Kälte über-

konzentrierter Salzsäure von 41%. Es wurde später von Bergius fabrikatorisch ausgewertet.

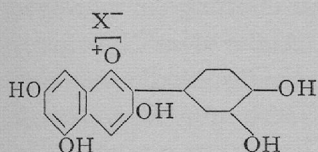
1911 trat die neugegründete Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften an Willstätter mit dem Ruf heran, seine Forschungen an das neu zu erbauende Institut für Chemie in Berlin-Dahlem zu verlegen und gleichzeitig eine Professur an der Universität Berlin zu übernehmen, die früher J. H. VAN 'T HOFF innegehabt hatte.

Emil Fischer erschien persönlich in Zürich und bewog Willstätter zur Annahme des Rufs. Er bemerkte: „Sie haben uns das Beispiel gegeben, die Pflanzen selbst zur Untersuchung ins Laboratorium zu holen“. Wie notwendig das war, hatte Willstätter bei den ersten Münchner Versuchen mit Chlorophyll erfahren müssen, das in der Technik durch Extraktion von Brennesselpulver mit Alkohol gewonnen worden war. Es zeigte sich kupferhaltig (vom Kupferkessel) wie auch sonst verändert. Die grünen Blätter enthalten nämlich ein Enzym Chlorophyllase, das sogar in alkoholischer Lösung imstande ist, das natürliche Chlorophyll umzuestern, indem der hochmolekulare Alkohol Phytol ($C_{20}H_{39}OH$) durch Äthylalkohol verdrängt wird. Die zwei Carbonsäuregruppen des natürlichen, amorphen wachsartigen Chlorophylls sind gegen Methylalkohol und Phytol verestert. Durch die Umesterung entsteht ein Methyläthylester-chlorophyll, das kristallisiert erhalten wurde.

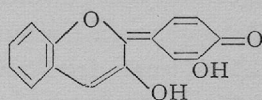
In Berlin begann Willstätter 1912 noch viel umfangreicher die Pflanzen ins Laboratorium zu holen bei seinen Arbeiten über die Blütenfarbstoffe (Anthocyane). Neben dem Dahlemer Institut und in seinem Garten entstanden herrliche Blumenfelder von Rosen, gefüllten rotvioletten Kornblumen, rotbraunen Dahlien, Mohn und schwarzvioletten Stiefmütterchen. Während das erste pharmazeutische Handelsprodukt von getrockneten Kornblumenblüten nur $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ % Farbstoff enthielt, lieferten die braun-roten gefüllten Dahlien bis 20% reines Cyanin vom Trockengewicht, die Stiefmütterchen sogar 33% Violanin.

Willstätter erkannte, daß der blauen Farbe der Kornblume und der roten Farbe der Rose oder Dahlie dieselbe Stammsubstanz Cyanin zugrunde liegt, die je nach der basischen oder sauren Reaktion des Zellsaftes blaue bzw. rote Farbe annehmen könne. (Erst 1958 wurde von E. Bayer erkannt, daß die blaue Farbe durch die Bildung von Eisen-Aluminium-Komplexen, nicht durch verschiedenes p_H des Zellsaftes bedingt ist. Dies ist nämlich beide Male 3,4–3,9.) Das rote Farbsalz ist ein stickstofffreies Oxoniumsalz, gehört also einem Verbindungstypus an, für den sich Willstätter und Baeyer schon früh interessierten (S. 164, 165 V). Pelargonidin, Cyanidin und Delphinidin sind die Grundsubstanzen vieler Blüten- und Fruchtfarbstoffe, die in den Pflanzen

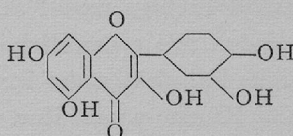
als Glykoside an verschiedene Zucker gebunden vorkommen. Pelargonidin enthält im rechts angegliederten Benzolkern eine OH-Gruppe weniger als Cyanidin, Delphinidin aus Rittersporn eine mehr. XII zeigt die rote Oxoniumsalzform des Cyanidins, wobei X ein Säureion bedeutet (vgl. das einfache Dimethylpyrongsalz S. 164, V). Die blauen Aluminium- und Eisensalze leiten sich von der Oxychinonform XIIb ab, die durch Abspaltung von HX aus dem Oxoniumsalz entsteht.



XII rot



XIIb als Eisensalz blau



XIII gelbbraun

Die Blütenfarbstoffe sind den lange bekannten gelbbraunen Pflanzenfarbstoffen der Flavonolgruppe nahe verwandt. Das konnte Willstätter durch Reduktion des Quercetins (XIII) zu Cyanidin mit Magnesium und Säure zeigen. Auch die Synthese aus einfachsten Bausteinen ist gelungen.

Die Bearbeitung der Anthocyane ist später, als Willstätter das Gebiet verließ, noch mit großem Erfolg von SIR ROBERT ROBINSON und Lady Robinson fortgeführt und abgeschlossen worden, wobei besonders die Synthese der verschiedensten in der Natur vorkommenden Glykoside der obigen Stammsubstanzen Bewunderung verdient und von Willstätter freudig und neidlos begrüßt wurde.

Schon zwei Jahre nach Willstätters Übersiedlung nach Berlin brach der erste Weltkrieg aus, die Mitarbeiter stoben auseinander, die Blumen wanderten in die Lazarette. Wie Haber im Nachbarinstitut hatte auch Willstätter den Wunsch, mit seinem Wissen und Können dem Vaterland zu dienen. Er erfand den wesentlichsten Teil der deutschen Gasmaske, indem er als Schutz gegen Phosgen das Hexamethylentetramin einführte. Ein Anerkennungsschreiben des preußischen Kriegsministers bestätigte ihm im Februar 1917, daß bereits dreißig Millionen Gasmasken mit dem Willstätter-Einsatz dem Heere trefflich gedient hatten. Einige Jahre später trug Willstätter in der Münchner Chemischen Gesellschaft über die Gasmaske vor. Ein nicht zum Institut gehöriger Dozent fragte ihn nachher, was ihn veranlaßt habe, eine so ausgefallene Substanz als Maskeneinsatz zu prüfen. Darauf Willstätter mit bedeutungsvollem Ernst: „Ein Gedanke, Herr Kollege“.

Das Münchner Ordinariat (1915–1924)

Im Jahre 1915 erhielt Willstätter gleichzeitig zwei Berufungen als Ordinarius – nach Göttingen und München. Der Präsident der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, ADOLF VON HARNACK, besuchte Willstätter, um ihn zum Bleiben zu bewegen. Während des Gespräches erblickte er ein schönes Portrait Justus v. Liebig und sagte: „Wissen Sie, daß ich ein Enkel Liebig bin?“ „Ich weiß es, Exzellenz“, antwortete Willstätter „Und ich will ein anderer Enkel von Liebig werden“. Er ist im vollen Sinn und Umfang ein würdiger Enkel Liebig und Nachfolger Baeyers geworden. Außer dem Nobelpreis wurden alle erdenklichen Ehrungen von neunundzwanzig Akademien und sechs Fakultäten auf ihn gehäuft, auch der Pour le mérite für Wissenschaft und Künste wurde ihm verliehen.

Auf Willstätter geht eine wesentliche räumliche und fachliche Erweiterung des Staatslaboratoriums und des Unterrichts zurück. Trotz der ungeheuren Schwierigkeiten der folgenden Kriegsjahre, des Zusammenbruchs und der Inflation ist es Willstätter gelungen, seine Pläne durchzusetzen.

Ein neuer Hörsaal für fünfhundertsechzig Hörer wurde erbaut, darunter ein kleinerer für die Spezialvorlesungen und der Raum für eine technologische Schausammlung, darunter im Keller ausgedehnte allgemeine Arbeitsräume, die nach der Zerstörung des Laboratoriums im Jahr 1944 am frühesten wieder ein Arbeiten ermöglichten. Die technologische Schausammlung, die wie andere Staatssammlungen zu bestimmten Zeiten zu besichtigen war, wurde auf Willstätters Wunsch 1919/20 von R. Pummerer begründet, dann ab 1921 von L. Kalb weiterentwickelt und bis zu ihrer Zerstörung als Hilfsmittel des Unterrichts in der Chemischen Technologie betreut. Kalbs Entdeckung des Dehydroindigo und besonders des Anthanthrons haben die Farbenindustrie mächtig angeregt, seine Arbeiten über Lignin die Zellstoffindustrie.

Zwischen dem alten und neuen Hörsaal entstand ein Verbindungsbau, der unten einen Saal für Doktoranden der organischen Arbeitsrichtung enthielt, also damit einen dritten organischen Saal darstellte. Das obere Stück des Verbindungsbaus wurde die Heimat der von Willstätter neugeschaffenen physikalisch-chemischen Abteilung. Zu Baeyers Zeit war die physikalische Chemie sehr stiefmütterlich behandelt worden – auch aus Rummangel. 1916 im Krieg konnte die Fakultät trotz des Wunsches von Willstätter beim Ministerium keine planmäßige Professur für physikalische Chemie erreichen. So berief dieser Kasimir Fajans von Karlsruhe als nicht-planmäßigen ao. Professor und Abteilungsvorstand mit Lehrauftrag für physikalische Chemie und finanzierte die neue Abteilung aus Praktikum- und Kolleggeldern.

KASIMIR FAJANS, 1887 in Warschau geboren, hatte bei Wilhelm Ostwald in Leipzig, bei E. RUTHERFORD in Manchester, bei G. BEDIG in Heidelberg gearbeitet. Er habilitierte sich 1913 in Karlsruhe. Ihm waren in diesem Jahr mit der Einreihung der radioaktiven Elemente ins Periodensystem („Plejaden“ von Atomen gleicher Kernladung, aber verschiedenem Atomgewicht, setzte er in dieselbe Zelle des Systems) und in der Auffindung der „Verschiebungssätze“, die die Veränderung der Wertigkeit radioaktiver Elemente durch α - oder β -Strahlung regeln, große wissenschaftliche Leistungen gelungen – gleichzeitig mit Soddy, dem er mit der Veröffentlichung vierzehn Tage zuvorkam. Er hatte 1913 auch das Element 91, Brevium, entdeckt, dessen fünf Jahre später von O. HAHN und L. MEITNER aufgefundenes langlebiges Isotop Protactinium dann der Zelle 91 des Systems den Namen gab. Die ersten Präparate von stabilem Uranblei 206 ließ Fajans durch seinen Mitarbeiter M. LEMBERT in Amerika bei T. RICHARDS untersuchen, da die Atomgewichtsbestimmung damals in Deutschland nirgends gepflegt wurde.

1923 wurde ein planm. Extraordinariat, 1927 ein Ordinariat für Physikalische Chemie bewilligt, 1932 wurde Fajans Direktor des neuen Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität München, das auf dem vom Bayerischen Staat zur Verfügung gestellten Grundstück mit den von der Rockefeller Foundation gestifteten und von der deutschen chemischen Industrie erweiterten Mitteln erbaut worden ist. Die Tätigkeit von Fajans kam Ende 1935 aus politischen Gründen zum Abschluß, 1936 nahm er einen Ruf an die University of Michigan in Ann Arbor an. Das zentrale Problem seiner Forschungen war und ist die physikalische Natur der chemischen Kräfte oder Bindungen und umfaßt auch die Elektronenstruktur der Molekeln, Kristalle und Lösungen. Fajans wurde 1927 Mitglied unserer Akademie.

Um der Atomgewichtsforschung auch in Deutschland eine Stätte zu bereiten, veranlaßte Willstätter, daß OTTO HÖNIGSCHMID* (1878–1945; Akademiemitglied 1919), Ordinarius an der Deutschen Prager Technischen Hochschule, der bei Goldschmidt promoviert, dann aber noch bei MOISSAN und RICHARDS gelernt hatte, als Professor für analytische Chemie – die vorher Piloty vertreten hatte – nach München berufen wurde. Der alte Liebigsche Hörsaal wurde zu einem Laboratorium für Atomgewichtsforschung umgebaut, anschließende Räume zu einem biochemischen Laboratorium für Willstätters eigene Arbeiten umgestaltet, daneben eine große Bibliothek geschaffen.

Hönigschmid wurde persönlicher Ordinarius und hat in seinem Forschungslaboratorium eine große Zahl maßgebender Atomgewichtsbestimmungen (47) mit experimenteller Meisterschaft in selbstentworfenen Apparaturen persönlich durchgeführt, die jetzt im Deutschen Museum stehen. Vor allem ist

die besonders wichtige des Radiums zu nennen, deren Bewältigung mit persönlicher Gefahr verbunden war, und die der beiden Endprodukte der radioaktiven Zerfallsreihen, des Uran- und Thoriumbleis – letztere an einem von Fajans isolierten Präparat. Hönigschmids Ziel dabei war, den Einfluß der Abgabe von α -Teilchen zu prüfen, die in jeder Zerfallsreihe auftreten.

Hönigschmid war lange Jahre Mitglied der Internationalen Atomgewichtskommission, er war auch Inhaber der Liebigdenkmünze und der Goethemedaille. Er hat auch mehrere Schüler herangebildet, die die akademische Laufbahn einschlugen: Lothar Birkenbach, Eduard Zintl, Josef Goubeau, Martin Lienhard und Alwin Meuwsen. Seine mit Humor und großem Charme in Vorträgen gezeigten analytischen Kunstgriffe, z. B. bei der „Celebrierung“ einer Chlorbestimmung, haften noch heute im Gedächtnis der dankbaren Zuhörer. Beim Einzug der Amerikaner 1945 war Hönigschmid krank und zutiefst deprimiert und schied mit seiner lebenswerten, viel jüngeren Gattin Lia Dagmar, geb. Giebisch aus Gablonz, freiwillig aus dem Leben, als ihn auch der Verlust der Wohnung bedrohte.

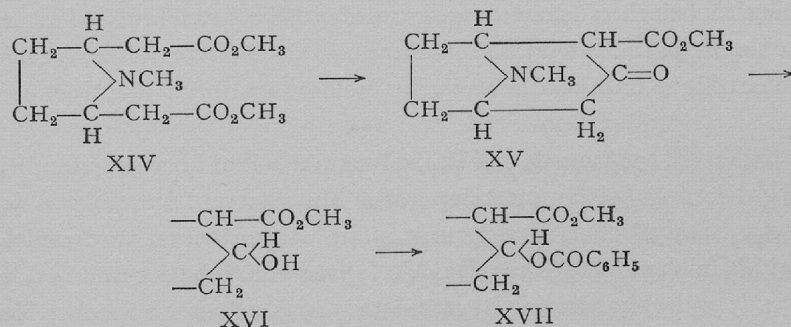
Die Leitung der organischen Abteilung hatte bei Willstätters Ankunft zunächst noch H. Wieland, der nach einem Jahr Ordinarius für organische Chemie an der T. H. München wurde. Nun beantragte Willstätter die Berufung von KURT H. MEYER (1883–1952; Akademiemitglied 1949) (vgl. S. 174) auf die freigewordene Stelle. Dieser hatte im Staatslaboratorium Aufsehen erregende Arbeiten über Keto-Enol-Desmotropie ausgeführt. Nach Vorstudien am leichter untersuchbaren Anthron $\rightleftharpoons$ Anthranol-Gleichgewicht ermittelte er in grundlegender Arbeit das Gleichgewicht des Acetessigesters, indem er die Möglichkeit der Titration der Enolform mit Brom entdeckte und so auch andere Gleichgewichte von β -Ketonestern und β -Diketonen bestimmen konnte. Auch die Darstellung der reinen Ketoform des Acetessigesters durch Abdestillieren der Enolform im Quarzkolben ist ihm gelungen. Schon 1921 nahm er einen Ruf als Leiter des Hauptlaboratoriums in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik an, kam dann in den Vorstand und ging nach zehn Jahren als Ordinarius nach Genf.

Willstätters wissenschaftliche Arbeiten ab 1915

In den organischen Sälen gab Willstätter einfachere Themen aus, die nicht so viel apparative Zurüstung erforderten. In seinen frühesten Arbeiten hatte er durch die Aufklärung und Synthese des Cocains der Lokalanästhesie wichtige Dienste geleistet. Damals hat er auch durch Reduktion des Tropinons das Pseudotropin, ein geometrisch Isomeres, dargestellt, dessen Benzoyl ester in

einem geschätzten Nebenalkaloid des Cocains, dem Tropacocain, vorkommt, das nun viel leichter zugänglich war.

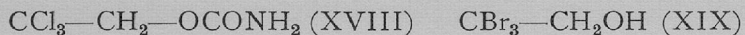
Die glänzendste Leistung auf diesem Gebiet war die Cocainsynthese von Willstätter, Pfannenstiel und Bommer (1918/21). Acetondicarbon-estersäure wurde durch Elektrolyse in den Diketokorksäure-dimethylester verwandelt, aus dem durch Umsatz mit Methylamin, Wasserabspaltung und Hydrierung der Methyl-pyrrolidin-diessigsäure-dimethylester (XIV) zu erhalten war. Durch innermolekulare Kondensation nach Dieckmann lieferte dieser den Tropinoncarbonsäureester (XV), dessen Reduktion zum Ekgonin-methylester (XVI) und über dessen Benzoylierung zum Cocain (XVII) führte (vgl. auch S. 175):



In Zusammenarbeit mit der Firma E. Merck in Darmstadt gelang es, die bei der Synthese entstehenden vier Raumisomeren rein darzustellen, eine pharmakologisch hochinteressante Leistung. Es zeigte sich nämlich bei der Prüfung durch R. Gottlieb, daß das Linkscocain der Synthese (identisch mit dem der Blätter aus Erythroxylon Coca) in doppelter Hinsicht von einem synthetischen Rechtscocain (d-ψ-Cocain, nachher Psikain genannt) übertroffen wurde. Dieses wirkt lokalanästhetisch stärker auf die Nervenendigungen und weniger giftig auf das Zentralnervensystem, weil es im Organismus rascher abgebaut wird.

Neue Münchner Arbeiten förderten jetzt schmerzstillende Mittel auf ganz anderer Grundlage zutage. Damals war der Trichloräthylalkohol noch nicht bekannt. Willstätter erwartete auf Grund der Chloralwirkung narkotische Wirkung gerade auch von dessen Reduktionsprodukt. Um dieses zu gewinnen, mußte ein mildes Reduktionsmittel gefunden werden, das die drei Chloratome des Chlorals intakt ließ. Willstätter fand es in der phytochemischen Reduktion durch gärende Hefe. Die uralte, seit Jahrhunderten in Indien geübte Verküpfung des Indigo beruht auf demselben Prinzip, das 1911 von C. J. Lintner und H. v. Liebig wieder auferweckt wurde. Das Urethan des Trichloräthylalkohols (XVIII) wurde zunächst als mildes Schlafmittel in den

Arzneischatz aufgenommen und von Carl Duisberg, dem Generaldirektor der Farbenfabriken Bayer, nach Willstätter „Voluntal“ getauft (von volo: ich will). Später erschien es nur mehr als Komponente des schmerzstillenden Mittels „Compral“.



Auf analoge phytochemische Reduktion geht die Gewinnung des Tribrom-äthylalkohols (XIX) zurück, der als „Avertin“ wechselnde Schicksale als Narkosemittel durchmachte. Anfangs abgelehnt, wurde er wegen seiner hervorragenden Wirkung bei Rektalnarkose 1928 von F. Eichholtz warm empfohlen. Kirschner prägte den Ausdruck „rückwärtiger Zaubertrank“, in den angelsächsischen Ländern gewann das Mittel rascher Bedeutung als in Deutschland, da es die wunderbare Amnesie als neues erweitertes Narkoseprinzip hinzufügte und so die seelische Belastung durch die Narkose verringerte.

Schon früher (S. 177) wurde auf Willstätters Arbeiten über schonende katalytische Hydrierung bei Zimmertemperatur hingewiesen. Sie sind aus der Geschichte der katalytischen Hydrierung nicht wegzudenken und wurden in Zürich und München fortgesetzt. Das Verfahren von Sabatier und Senderens, das die katalytische Hydrierung begründete (1899), arbeitet bei hohen Temperaturen im Dampfzustand, die Zersetzungen und die Aufspaltung eines Drei- oder Vierringes nicht ausschließen. Die Hydrierung des Benzols bei Zimmertemperatur gelang erst nach quantitativer Entfernung des Katalysatorgiftes Thiophen, das dem Teerbenzol immer zu 1/2% beigemischt ist. Willstätter fand weiter, daß die Aktivität des Platins durch Sauerstoffzufuhr bedeutend gesteigert werden kann, ja daß gänzlich sauerstofffreies Platin überhaupt keinen Wasserstoff überträgt. Der Sauerstoffgehalt ist auch von wesentlicher Wirkung auf den Reaktionsverlauf, wie sich am Naphthalin erwies. Mit sauerstoffreicherem Platin wurde nur ein Benzolkern des Naphthalins zu Tetrahydronaphthalin hydriert, mit sauerstoffärmerem dagegen ohne nachweisbare Zwischenstufe beide Benzolkerne zu Perhydronaphthalin. Die beiden Arten von Platinmohr verhalten sich geradezu wie zwei verschiedene Katalysatoren.

Willstätters Forschungen über Enzyme

(Auszug aus einem unveröffentlichten Aufsatz von Professor W. Graßmann)

Willstätters Hauptarbeit über Enzyme, die sich im biochemischen Laboratorium vollzog, wird folgendermaßen von Professor Wolfgang Grassmann, einem seiner berufensten Mitarbeiter auf diesem Gebiet, geschildert:

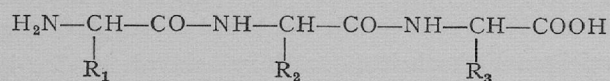
Das Grundmotiv für die Inangriffnahme der Enzymarbeiten Willstätters war die Überzeugung, daß das Wesen des Lebens in einem geordneten Zusammenwirken enzymatischer Prozesse bestehe. Das Verlassen der noch offenen Strukturprobleme bei Anthocyanen und Chlorophyll fiel Willstätter keineswegs leicht. Aber er hielt es für wichtiger, die „Chemie von übermorgen“ zu treiben. Wie recht er mit der Wahl dieses Arbeitsgebietes hatte, zeigen die gewaltigen Fortschritte der Enzymchemie in den letzten dreißig Jahren.

Da normale Fällungsreaktionen mit Alkohol oder Aceton nicht spezifisch genug für die Reinigung und Trennung von Enzymen waren, wählte Willstätter die denkbar schonendste Methode der selektiven Adsorption an – in ihren Eigenschaften genau reproduzierbare – verschiedene Aluminiumhydroxyde, die er als α , β , γ bezeichnete. Ein bedeutender Nebenerfolg dieser anorganischen Arbeiten war die Gewinnung einer wäßrigen Lösung von monomolekularer Kieselsäure durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid.

Die durch Adsorption erzielten Reinheitssteigerungen von Enzymen waren sehr beträchtlich, bestimmt oft größer als die bei der Reindarstellung kristallisierter Enzyme, die wir heute in Händen haben, deren Einheitlichkeit aber auch jetzt noch in vielen Fällen nicht völlig gesichert erscheint. Die Konzentration der Peroxydase aus Meerrettig von den frischen Wurzeln bis zum besten Präparat ist von Willstätter auf das Zwölftausendfache gesteigert worden, die von Invertase (= Invertin) aus Hefe auf das Dreitausendfünfhundertfache. Die besten Invertasepräparate vermochten in zehn Minuten das achttausendfache Gewicht an Rohrzucker zu spalten, die reinsten Präparate von Pankreasamylase in der gleichen Zeit das fünfundzwanzigtausendfache Gewicht an Stärke. Diese Wirkungen liegen durchwegs in den Größenordnungen, wie wir sie heute für kristallisierte Enzyme kennen. Die Invertase und andere von Willstätter untersuchte Enzyme sind bis heute noch nicht kristallisiert erhalten worden.

Den größten Erfolg hatte die Adsorptionsmethode bei Trennungen von Enzymgemischen, wodurch ein Tor zu einem großen und wichtigen Arbeitsgebiet aufgestoßen wurde. Es gelang (mit Bamann), die Pankreasenzyme Lipase, Amylase und „Trypsin“ voneinander zu trennen. Willstätters Schüler erzielten mit seiner Methode weitere Erfolge. Die Trennung von Invertase und Maltase war wesentliche Grundlage für die Unterscheidung und Spezifitätsabgrenzung der drei wichtigsten Glucosidasentypen: der β -Fructofuranosidase (Invertase), der α - und β -Glucosidase (R. Kuhn). Die Trennungsversuche im Bereich der Proteasen hatten zunächst zur Unterscheidung einer Eiweiß spaltenden (Trypsin, Proteinase) und einer niedere Peptide spaltenden Komponente (Erepsin) geführt. Der nächste Schritt war dann die Auf-

teilung des Erepsins (sowohl der Hefe wie der Pankreasdrüse) in eine Anzahl von Peptidasen verschiedener Spezifität und Angriffsweise (Dipeptidase, Aminopolypeptidase, Carboxypolypeptidase, Prolinase u. a. – E. Waldschmidt-Leitz, W. Grassmann). Bei den Peptiden, z. B. einem Tripeptid,



das 2 Peptidbindungen $-\text{CO}-\text{NH}-$ enthält, unterscheidet man ein Amino-Ende (links) und ein Carboxyl-Ende (rechts) und lernte durch die Trennung Enzyme kennen, die das Molekül vom einen, und solche, die es vom anderen Ende aus durch Lösung der Peptidbindungen abzubauen beginnen. Für die Proteinase, vertreten durch die tierischen Verdauungsenzyme Pepsin und Trypsin und das pflanzliche Papain, wurde klargelegt, daß auch ihre Wirkung, entgegen Auffassungen von anderer Seite, ausschließlich in der Lösung von Peptidbindungen besteht. Alle diese Enzyme von scharf abgegrenzter Spezifität sind inzwischen zu den wichtigsten Werkzeugen für die Konstitutionsermittlung der Eiweißkörper geworden.

Willstätters Auffassung, daß das Molekül eines Enzyms aus einem kolloiden Träger und einer chemisch wirkenden aktiven Gruppe besteht, hat sich bis heute bewährt, nur daß der Ausdruck „Träger“ nicht im Sinn eines chemisch indifferenten Vehikels aufgefaßt werden darf. Die Erkenntnis der letzten Arbeiten Willstätters, daß sich fast in allen biologischen Ausgangsmaterialien neben den mehr beachteten löslichen „Lyoenzymen“ auch große, oft überwiegende Mengen von an die Zellstruktur gebundenen „Desmoenzymen“ finden, ist von grundsätzlicher Bedeutung.

Willstätters Persönlichkeit

Pflicht und Leistung waren die Leitsterne in Willstätters Leben. So sehr er sonst mit seiner Zeit für die wissenschaftliche Arbeit geizte, hatte er für die Familie doch genug Zeit. Als seine Frau gestorben war, widmete er sich den beiden Kindern täglich zu Spiel- und Lesezeiten. Charakteristisch ist seine Äußerung zu Frau Sommerfeld: „Wir Mütter haben große Sorgen.“

Daß er von sich als Forscher und Lehrer das Höchste verlangte, geht aus dem Umfang seiner Leistung als Naturforscher und vielen Äußerungen in seinem Buch hervor: „Aus meinem Leben. Von Arbeit, Muße und Freunden. Meinen treuen Schülern gewidmet.“ Als jung ernannter Extraordinarius sagte er 1903 zum Verfasser: „Worüber soll man arbeiten? Was ist die wich-

tigste organische Reaktion? Die Assimilation der Kohlensäure in den grünen Pflanzenteilen. Dazu muß man das Chlorophyll kennen. Also dieses anpacken!“ Eine nach den Sternen greifende, großartige Planung, die konsequent in München, Zürich und Dahlem durchgeführt wurde. Denn bei der Rückkehr nach München waren die Arbeiten mit Stoll über Assimilation schon nahe dem Abschluß, so daß die Resultate bald in einem stattlichen Band erscheinen konnten.

Als Ordinarius in München ließ Willstätter viele strukturchemische Probleme seiner bisherigen Arbeitsgebiete liegen, um das weitaus schwierigere Neuland der Enzyme zu erforschen, an das ihn die Chlorophyllase herangeführt hatte.

Schulebildung. „Es war nach dem Kriege wichtiger, Dozenten hervorzubringen als Forschung zu treiben und Abhandlungen zu schreiben. In der Forschung kommen die großen Leistungen selten von ungeschulten genialen Jünglingen. Es ist wenig Aussicht, daß der originelle oder selbst geniale Anfänger imstande sein wird, den Gipfel zu erklimmen, ohne daß der gereifte Führer ihm Stetigkeit und Ausdauer, Hingebung und Uneigennützigkeit als selbstverständliche Eigenschaften des Forschers und Lehrers alltäglich vor Augen stellt. . . .

Verlockender als die systematische Arbeit schien mir die Möglichkeit, neuartige Probleme in Angriff zu nehmen, auf neuen Wegen den Schülern Lebensaufgaben zu stellen. Wir müssen uns mehr und mehr mit unserer Methodik den Bedingungen der lebenden Zelle nähern, wovon wir noch sehr weit entfernt sind.“

Auch hier fesselt uns die Größe von Willstätters Planung, das selbstlose Ziel, den Schülern Lebensaufgaben zu stellen. Hierin ging er viel weiter als Baeyer, der nur in jungen Jahren gelegentlich ein Gebiet abgab. Später wünschte er, daß der junge Forscher sein Thema selbständig fand und vor der Habilitation wenigstens schon deren zwei bearbeitet hatte. Willstätter sagt auch: „Das Beste, was ein Lehrer erreicht, ist Fortwirken seiner Methodik in einer Schule, die seine Absichten weiterentwickeln und seine Leistungen übertreffen kann.“

Sein Lehrbestreben beschränkte sich nicht auf das Laboratorium, sondern setzte sich bei der Veröffentlichung der Ergebnisse fort, wobei er in Anwesenheit eines oder mehrerer Mitarbeiter die ganze Publikation in vielstündiger Tages- und Nachtarbeit abfaßte, um ihnen die Gründlichkeit der Überlegung und Darstellung sowie die abwägende Kritik der Ergebnisse zu demonstrieren. Das ging weit über die Gepflogenheit anderer Professoren hinaus. Sein Arbeitsethos und seine Lauterkeit leuchten auch aus folgendem Satz: „Wissenschaftliche Arbeit soll nicht käuflich sein. Es genügt nicht,

eine Untersuchung zu veranlassen und sich Resultate vorlegen zu lassen, sondern gemeinsame Arbeit muß geleistet werden. . . . Das Beispiel des Forschers erzieht Forscher.“

Nach all dem wundert es uns nicht, daß in den zehn Jahren von Willstätters Münchener Ordinariat zehn Habilitationen von Chemikern und Physikochemikern stattfanden. Speziell auf dem Enzymgebiet waren es die folgenden jungen Forscher: der spätere Nobelpreisträger RICHARD KUHN, Direktor des Max-Planck-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg; Ernst Waldschmidt-Leitz, früher Professor für Biochemie in Prag, jetzt an der Technischen Hochschule München; Wolfgang Grassmann, Leiter des Max-Planck-Instituts für Lederforschung und Eiweißchemie, München; Heinrich Kraut, heute Leiter der Abteilung für Ernährungsphysiologie am Max-Planck-Institut für Arbeitsphysiologie, Dortmund; Eugen Bamann, Direktor des Instituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie, Universität München. Später habilitierten sich Malyoth und Willstätters langjährige Mitarbeiterin M. Rohdewald. Außerdem habilitierten sich noch folgende junge Forscher während Willstätters Institutsleitung: Hans Lecher, Schüler Wielands (1920), Hans Heinrich Schlubach, Schüler L. Knorrs (1924), und KARL JOHANN FREUDENBERG, Schüler E. Fischers (1920), der bereits in Kiel habilitiert war.

Arbeitsweise Willstätters. „Wohl dem, der von seinem Meister die Hingabe an die Arbeit lernen durfte, den Sinn für das Wichtige, den Drang zum Tieferschürfen, die Begeisterung für den nächsten ausführbaren Schritt, vielleicht dessen Überschätzung . . . Um Arbeit oder sich in der Arbeit durchzusetzen tut es not die Bedeutung dessen, was wir anstreben, zu überschätzen, solange es vor uns liegt. Dem Belesenen und kritisch Begabten mangelt oft diese Fähigkeit des Überschätzens. Dann fehlt der Reiz und der Mut zum Versuch. Röntgens Entdeckung, das Große, bedroht mein bescheidenes Problem. Lassen wir uns nicht entmutigen unser Öl aus dem Jodmethylat zu lieben (vgl. S. 175), uns daran zu begeistern.“ In seinem großen Optimismus gleicht Willstätter Baeyer.

Willstätters Fleiß, Gedächtnis und Arbeitsintensität waren ganz außerordentlich und erstreckten sich ebenso sorgfältig auf Amtsgeschäfte wie auf die Forschung. Seine Dienstwohnung in der Sophienstraße verließ er eigentlich nur zu offiziellen Anlässen. Eine Zusage zu einem Spaziergang, die ihm Sommerfeld abgerungen hatte, wollte er zurückziehen, als es in den Englischen Garten ging, das sei ja ein „Ausflug“. Ferien kannte er nicht, die waren zum Publizieren da. Aber gute Gedanken kamen ihm doch nur nach einer Pause, im Bad oder beim Kämmen, auch in Muße am Schreibtisch, nie in der Abspannung nach der Vorlesung. „Der Chemiker ist darin benachteiligt, daß er sich am Schreibtisch so fühlt wie der Fisch auf trocke-

nem Strand . . . Die Fähigkeit Auserwählter ist produktive Faulheit. Man muß Zeit haben, um darauf zu warten, daß es in uns denkt, und daß uns etwas einfällt . . .“ Dann aber die Prüfung im Experiment: „Die Widerlegung meines Einfalls, dieses Klügersein des Experiments ist das Beste, was uns vorkommen kann, wenn wir uns nur über keinen widersprechenden oder abweichenden Wert hinwegsetzen . . . Was ich selbständig und zwar auch gegen Baeyer zu lernen hatte, war die Erkenntnis, daß einmalige Beobachtungen nicht gelten, war die Pflicht, die Beobachtungen, die Experimente unbedingt zu wiederholen. Der Irrtümer bleiben auch dann noch immer genug . . .“

Willstätter war die künstlerische Freude an schönen Farben und Formen eigen, die sich an Blumen, Früchten, Bäumen, aber auch an besonders wohlgebildeten Kristallen seiner Pflanzenfarbstoffe und hochwertigen Gemälden entzünden konnte.

Freiwilliger Rücktritt und Ausklang

Diese Einblicke in Willstätters geistige Werkstatt vermittelt uns sein bewundernswertes Buch. Leider ahnt man darin auch, an welchen Widerständen sich sein Wille und seine Kraft vom Schulbesuch an gestählt haben: am Antisemitismus. Wir begreifen dann, daß er trotz der lebenerfüllenden Hingabe an Forschung und Unterricht schließlich im freiwilligen Rücktritt eine weithin sichtbare Demonstration gegen die antijüdischen Tendenzen durchgeführt hat. Am Abend des 24. Juli 1924, nachdem die Fakultät den besten verfügbaren Mann, den berühmten Mineralogen V. M. Goldschmidt, Oslo, von der Berufungsliste gestrichen hatte, erklärte Willstätter seinen Rücktritt. Auch hier war es wieder eine Pflicht, die er unter dem denkbar größten persönlichen Opfer erfüllen wollte: die, das Los seiner Stammesgenossen zu teilen und ihnen durch sein Warnungssignal an Deutschland vielleicht zu helfen – achteinhalb Jahre vor Hitlers Machtübernahme. Die wärmsten Vertrauenskundgebungen von Universität, Akademie, Ministerium und Studentschaft vermochten Willstätters Entschluß ebensowenig zu ändern wie zwölf auswärtige Rufe, die er ausschlug. Er lebte noch bis 1939 in München, ein deutscher Patriot, bis er, immer mehr bedrängt von der Gestapo, mit spärlichstem Besitz in die Schweiz auswandern mußte. Dort schuf ihm sein langjähriger Mitarbeiter und Freund Stoll in Locarno-Muralto ein freundliches Asyl „Eremitaggio“ für die dreieinhalb letzten Jahre seines Lebens, wo ihn das treue Fräulein Elise umsorgte, bis er am 3. 8. 1942 einem Herzleiden erlag. Dort schrieb er seine Lebenserinnerungen, die Stoll 1949 im Verlag Chemie, Weinheim, herausgeben konnte.

In der Zeit der Verfolgung zeigte sich erst besonders deutlich, was für ein Mann Willstätter war, mit welcher Würde, seelischen Kraft und Bescheidenheit er alle Unbill ertrug. „Während der Rhinostrikt der Moira die Schicksale von Millionen Menschen zerstampft, während die Humanität um Jahrhunderte und Jahrtausende zurücksinkt, wird das Erleben des einzelnen . . . bedeutungslos oder nur als ein Mosaiksteinchen zu einem Kulturbild beachtlich.“

Ein Kulturbild von großartiger persönlicher Schau vermitteln uns seine Erinnerungen, wo akademisches Leben von Berlin, München und Zürich, Judentum und Persönlichkeiten der Chemie von einem Mann geschildert werden, der an hervorragender Stelle inmitten dieses kulturellen Milieus gewirkt hat.

Literatur

- R. Willstätter, Aus meinem Leben, herausgegeben von A. Stoll, Verlag Chemie 1949,
 R. Kuhn, Richard Willstätter, Die Naturwissenschaften 1949.
 W. Graßmann, Willstätters Arbeiten über Enzyme (unveröffentlicht).

HEINRICH WIELAND

Lebensweg und Persönlichkeit

HEINRICH WIELAND* (1877–1957; Akademiemitglied 1916) wurde als zweiter Sohn des Dr. Theodor Wieland in der Goldschmiedestadt Pforzheim geboren, wo der Vater Inhaber einer Scheideanstalt für Edelmetalle war. So standen schon Säureflaschen an der Wiege des Knaben Heinrich. Die Schule und das humanistische Gymnasium besuchte er in der Vaterstadt. Die ersten Semester des Chemiestudiums verbrachte er in München, Stuttgart und Berlin, um dann endgültig im Sommer 1899 nach München zurückzukehren, wo er mit vierundzwanzig Jahren als Mitarbeiter Joh. Thieles promoviert. Drei Jahre später habilitiert er sich und heiratet am 31. 3. 1908 Josephine Bartmann, die ihm in glücklichster Ehe drei Söhne und eine Tochter geschenkt hat. Nach neun Jahren Dozentenzeit, in deren letzten er auch die chemische Technologie mit einem Lehrauftrag vertritt, wobei er u. a. sogar Metallurgie und technische Gasreaktionen liest, wird er planmäßiger Extraordinarius (1913) und Vorstand der organischen Abteilung des Laboratoriums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Es war charakteristisch für die Verhältnisse im Laboratorium Baeyers, mit seinem Mangel an Nebenräumen, daß Wieland bis zu seinem sechsunddreißigsten Jahr, als hochangesehener Dozent und außerplanmäßiger Professor, noch einen einfachen Arbeitsplatz im Saal IV innehatte, den er auch

bezahlen mußte. Erst als planmäßiger Extraordinarius erhielt er das für die Abteilung zuständige „Privatlaboratorium“. 1916 wurde Wieland Mitglied unserer Akademie.

Die Habilitationsschrift von Wieland behandelte das Thema: „Über Additionen mit den höheren Oxyden des Stickstoffs an die Kohlenstoffdoppelbindung“. Diese Arbeit wurde von einem sarkastischen Kollegen als „Fingerübungen am stummen Klavier“ bezeichnet. Ja, in der Tat, das waren äußerst schwierige Fingerübungen mit Reagenzglas und Glasstab, um die widerstrebendsten Substanzen und Gemische, die bei der Anlagerung der nitrosen Gase entstehen, zum Kristallisieren und damit zur Reinheit zu bringen, experimentelle Übungen, die sich später reichlich lohnten. Es folgten aber dann bald Sonaten über die Knallsäure, über Derivate des Hydroxylamins, Konzerte über freie Radikale, über Alkaloide und Pterine, Symphonien über die enzymatische Dehydrierung organischer Verbindungen und über die Gallensäuren, welche letztere 1927 mit dem Nobelpreis gekrönt wurde.

Baeyer wurde von seinen Mitarbeitern immer der „Geheimrat“ genannt, Willstätter der „Chef“, Wieland der „Meister“. Dieser Ehrentitel geht zum Teil auch auf die erfolgreichen Fingerübungen zurück, die man von ihm lernen konnte, vor allem aber auf die Meisterschaft und Energie, eine steckengebliebene Arbeit durch persönliches geistiges und experimentelles Eingreifen wieder flott zu kriegen. Bekannt war auch seine scharfsinnige, messerscharfe Kritik, in der er wohl seine Vorgänger – mit Ausnahme von Liebig – übertraf. Allerdings folgte dem primären absoluten „Nein“ später manchmal ein begütigendes: „Hano, es könnte ja doch etwas dran sein“. Wielands Kritik zwang häufig die jüngeren Kollegen im Saal IV, ihre Schlüsse experimentell noch stärker zu unterbauen. Sein Rat war daher sehr geschätzt und produktiv; Wieland war – ohne auch nur einen Augenblick seine fleißige Laborarbeit zu unterbrechen – unendlich geduldig im Anhören der Jüngeren.

Der Verfasser kann als langjähriger Laboratoriumsnachbar bezeugen, mit welcher Zähigkeit und welchem Mut Wieland seinen Problemen nachging. Bei der Umsetzung von Bromcyan mit Hydroxylamin sah man den jungen Forscher wochenlang mit hochgeschwollenem Gesicht experimentieren. Bei der Knallsäurearbeit stand er einmal vor seinem eben beschickten Exsiccator und ging dann einen Augenblick aus dem Saal, den die im Exsiccator verwahrte Substanz glücklicherweise abwartete, um zu explodieren. Genau in der Richtung, wo Wieland eben gestanden war, flog ein dickes gläsernes Sprengstück, das in drei Meter Entfernung eine Reagenzflasche glatt durchschnitt.

¹³ Akademie-Festschrift II

Im ersten Weltkrieg sehen wir Wieland in Berlin-Dahlem am Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, wo ihm Haber – nach Willstätters Weggang nach München – dessen Laboratorium als Forschungsabteilung für organische Kampfstoffe übertrug. Zahlreiche Kollegen wie L. Kalb, H. Lecher, W. Madelung, K. H. Meyer, W. Prandtl, R. Pummerer werden alsbald in diese Abteilung kommandiert. Wieland stand schon dem ersten Weltkrieg von Anfang an äußerst skeptisch gegenüber – vom zweiten gar nicht zu reden.

1917 erhält Wieland den Ruf als Ordinarius für organische Chemie an die Technische Hochschule München und pendelt zwischen hier und Dahlem; ab 1921 sehen wir ihn als Institutsdirektor in Freiburg, wo er vier seiner glücklichsten und produktivsten Jahre in der badischen Heimat verbringt. Nach Willstätters Freiresignation gibt es keine Frage, daß Wieland 1925 seine Nachfolge antritt. Das biochemische Laboratorium wird pietätvoll in Willstätter-Laboratorium umbenannt, eine Willstätterbüste neben der Liebigs und Baeyers aufgestellt.

Zu Beginn des Rechnungsjahres 1938/39 geht das Staatslaboratorium aus der Verwaltung der Akademie in die der Universität über. Die historische Forschungsstätte, in der auch Wieland unvergängliche rein chemische und biochemische Arbeiten vollbracht hat, versinkt in den Jahren 1943/44 durch Bombenangriffe in Schutt und Asche. In den oberen Stockwerken des Zoologischen Instituts und in Weilheim sucht und findet Wieland mit seinen Getreuen behelfsmäßige Unterkunft. Beim Einzug der Amerikaner blieb es selbst einem Wieland nicht erspart, aus seinem behaglichen Heim auf der Höhe über dem Starnberger See auf einige Zeit ins Nebenhaus seines Schwiegersohnes Lynen vertrieben zu werden.

1952 tritt Wieland zurück, um einer jüngeren Kraft die verantwortungsreiche und anstrengende Aufgabe des Neubaus zu übergeben.

Von Wielands Schülern hat sich eine stattliche Anzahl (fünfzehn, außer dem Seite 190 erwähnten Hans Lecher) habilitiert und wirkt heute an deutschen Hochschulen fort. Vorweg seien die vier heutigen Ordinarien mit ihren Habilitationsjahren genannt: CLEMENS SCHÖPF (1927), GOTTWALT FISCHER (1929), FEODOR LYNEN (1942) und Rolf Huisgen (1947). Ferner die Meisterin der Gallensäuren Elisabeth Dane (1934), Wilhelm Franke (1934), Friedrich Klages und Karl Meinel (1935), Günther Endres (1936), Franz Wille (1942), Rudolf Hüttel (1943), Robert Purmann und Werner Schmitt (1944), Bernhard Witkop (1946), Hans Behringer (1951). Alfred Bertho hat sich von Heidelberg nach München umhabilitiert und teils mit Wieland, teils selbständig den Kreis durch biochemische Arbeiten bereichert.

Wie auf seine Vorgänger wurden auch auf Wieland vielerlei Ehrungen gehäuft. Außer dem Nobelpreis zierten ihn die Ehrenmitgliedschaften der

berühmtesten auswärtigen chemischen Gesellschaften, drei Ehrendoktorwürden, der Friedensorden Pour le mérite und der Otto-Hahn-Preis für Chemie und Physik.

Am 5. August 1957 verließ uns Heinrich Wieland für immer. Am 8. August nahm sein Freund Walther Gerlach am Grabe das Wort zum Abschied von dem Menschen und Kollegen: „... Ich habe ihn bewundert und geliebt wie Tausende es taten, von denen viele, viele hier stehen würden, wenn unser Heinrich Wieland nicht so still, wie er durchs Leben ging, auch aus diesem scheiden wollte. Der Mann, dessen Ruhm als einer der ganz großen Chemiker in aller Welt erklang, blieb bis zum Ende seiner Tage der die Öffentlichkeit, alle Publicity scheuende Mensch.

Bescheidenheit und Stolz waren in wunderbarem Gleichgewicht – Stolz auf die Leistung, hinter der die Person zurückzutreten hat; das verlangte er von anderen, wofür er selbst das Beispiel gab. Stets bereit zur Diskussion, blieb er hartnäckig bei seiner Meinung, wenn die Gegenargumente nicht überzeugten – in Fragen der Wissenschaft wie in Fragen des Lebens. Hier lag die Wurzel für sein Rechtsempfinden, in gleicher Weise aber auch für die ungewöhnlichen Erfolge seiner wissenschaftlichen Arbeit. Denn für solchen Stolz ist unabdingbare Voraussetzung ein selbständiges Denken. ‚Ich löste mich sehr bald vom Arbeitsgebiet meines Lehrers, um nach eigenen Ideen zu arbeiten‘, sagte er einmal zu mir, als wir vor Jahren über die richtige Anleitung des wissenschaftlichen Nachwuchses sprachen.

... In seinem Institut, in seiner Fakultät blieb er jahraus, jahrein der gleiche: der unendlich fleißige, stille, solide akademische Lehrer der alten Schule – verehrt und gefürchtet ob seiner unbestechlichen Strenge – und letzten Endes doch geliebt, wenn eine falsche Antwort zu einer der berühmten humorvollen Ausdeutungen führte und die Bitterkeit des Durchfalls in der Prüfung nahm. Soviel er sich auch bemühte, eine rauhe Schale um das Herz zu legen – überquellend von Wohlwollen und Sorge für alle, die ihm anvertraut waren, sprengte es sie.

Alle Unklarheit, gar Unoffenheit waren ihm verhaßt – hier konnte er ernstlich ungemütlich werden. Wenn er in der Fakultät mit den Worten anfang ‚Ich verstehe das gar nicht, das ist doch Unsinn‘ – Unwillen und immer etwas Spott in den Augen –, dann wußte jeder, daß nun bald Klarheit herrschte! In den schweren Jahren des Dritten Reiches gehörte er zu den festen, zuverlässigen Stützen des Rechts. Wie vielen, die in Not waren, half er innerhalb und außerhalb seines Instituts und seines Hauses; wie vielen war er hier auch, wo es nottat, Vorbild für menschliche und akademische Würde. Mir steht noch eine Sitzung vor Augen, zu welcher die Institutsvorstände befohlen waren; Wieland sagte etwas – der Parteigewaltige frug:

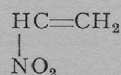
„Wer ist das denn, Wieland? – kenne ich nicht“, worauf unser Heiner sagte: „So, dann kann ich ja gehen“ – er nahm in aller Ruhe seinen Hut von der Wand und ging – und die Sitzung wurde geschlossen. Es ist unmöglich, an Wieland zu denken, ohne den fröhlichen geselligen Genossen vor Augen zu haben, den Freund der Künste, insbesondere der Musik und der Malerei, und den auch helfenden Freund der Künstler . . .“

Wissenschaftliche Arbeiten

I. Anlagerungsreaktionen

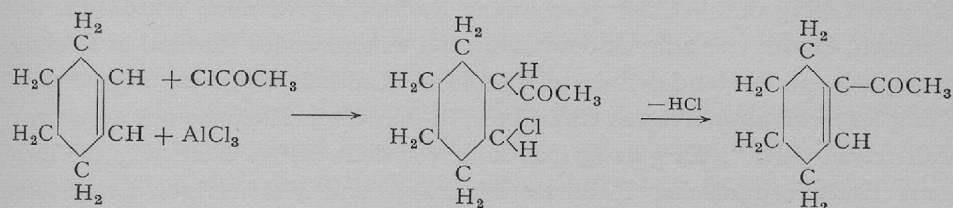
Bei einzelnen Olefinen und bei Terpenen war die Anlagerung von Cl-NO und N_2O_3 an die Doppelbindung zur Charakterisierung untersucht worden und hatte Nitrosochloride und Nitros(onitr)ite ergeben. Wieland studierte bei aromatischen Verbindungen, die in der Seitenkette eine Doppelbindung oder eine β -Diketongruppierung trugen, systematisch die Anlagerungsmöglichkeiten von N_2O_3 und N_2O_4 und fand, daß von den zehn Möglichkeiten der Anlagerung sieben realisiert werden können. Davon kommt den Pseudonitrositen und Dinitrüren das größte Interesse zu. Bei der Anlagerung der beiden Stickoxyde weist Wieland auf die Analogie mit den Halogenen hin, da beide in Lösung als Moleküle und nicht als Radikale NO und NO_2 reagieren. Die damals noch ziemlich gebräuchlichen Anhydridformeln ON-O-NO und ON-O-NO_2 lehnt er ab und tritt für ON-NO_2 und $\text{O}_2\text{N-NO}_2$ ein, zumal auch die blaue Farbe des N_2O_3 für eine Nitrosoverbindung spricht. Beim Butadien konnte er im Thieleschen Sinn 1,4-Addition von 2 NO_2 -Gruppen nachweisen, während es mit Br_2 zu Thieles großer Enttäuschung auch in 1,2-Stellung reagiert hatte.

Besonderen pädagogischen Wert hatte Wielands Eintreten für die Benzolformel Thieles und seine Herausarbeitung der Parallelen zwischen der Benzoldoppelbindung und der aliphatischen des Äthylens. Eine Zusammenfassung darüber brachte er in der Festrede zu Kekulés hundertstem Geburtstag 1928 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Wielands Isolierung des Nitroäthylalkohols aus der Kekulé'schen Reaktionsmischung von Äthylen und Salpeterschwefelsäure wurde als Anlagerung von NO_2/OH an die Doppelbindung mit nachfolgender Veresterung gedeutet. Abspaltung von Wasser mittels Kaliumhydrogensulfat lieferte das hochaggressive Nitroäthylen



Ähnlich versuchte Wieland auch die Anlagerung von rauchender Schwefelsäure an Äthylen in Parallele zu setzen zur Sulfonierung des Benzols. Ein

Modellversuch für die Friedel-Crafts'sche Reaktion war die Anlagerung von Acetylchlorid an die olefinische Doppelbindung des Cyclohexens, die teilweise von einer Abspaltung von Chlorwasserstoff gefolgt ist, so daß analog dem Verlauf beim Benzol das Acetylcyclohexen entsteht. In Gegenwart des Katalysators Aluminiumchlorid wird aller Chlorwasserstoff zu Acetylcyclohexen abgespalten.

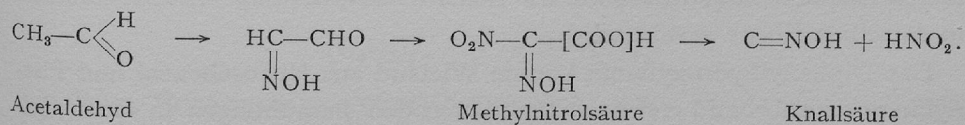


Im Gegensatz zu Äthylen addiert Benzol nicht ohne weiteres Brom, sondern nur in Gegenwart eines Katalysators (AlCl_3 oder FeCl_3).

Die primäre Anlagerung eines Brommoleküls an eine der latenten Doppelbindungen des Benzols unter Bildung von Dibromcyclohexadien, bevor die Abspaltung von Bromwasserstoff zu Monobrombenzol erfolgt, hielt Wieland allerdings nicht für streng bewiesen. Der Katalysator beschleunigt zweifellos die Abspaltung des Halogenwasserstoffs. Heute sieht man seine Wirkung nach P. Pfeiffer vor allem in der Polarisation des Brommoleküls zu Br^+ , Br^- bzw. des Acetylchlorids zu Cl^- und $\text{O}=\text{C}^+-\text{CH}_3$ und nimmt einen Ionenmechanismus der Substitution an, in dem diese positiven Ionen mit den Kernelektronen des Benzols reagieren. Zwischenverbindungen aus Katalysator und beiden reagierenden Komponenten sind wahrscheinlich.

Enthält der Benzolkern eine stickstoff- oder sauerstoffhaltige Gruppe, so lassen sich Zwischenprodukte der Bromaddition fassen. So hat Wieland blaue Tribromide des Tritolylamins und Trianisylamins isoliert, die für Ernst Weitz später ein Ausgangspunkt für die Annahme von Radikalsalzen des Stickstoffs (Aminiumverbindungen) wurden.

Wielands meisterhafte Arbeit über den Mechanismus der Knallsäurebildung bei der von Liebig ausgearbeiteten Reaktion zwischen Salpetersäure und Alkohol in Gegenwart von Quecksilber führt über Acetaldehyd, dessen Isonitrosoverbindung und nach Nitrierung, Oxydation und Decarboxylierung über Methylnitrolsäure zur Knallsäure



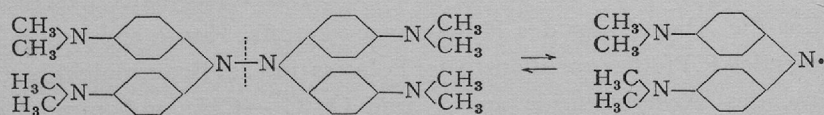
Die Formel der Knallsäure ist hier noch die damals von Wieland benützte.

Die verschiedenartige Polymerisation der Knallsäure zu zwei Fulminursäuren wurde aufgeklärt.

II. Freie organische Radikale

Seit der Entdeckung des Triphenylmethyls (S. 165, IX) durch Gomberg hat der von Liebig und Wöhler geschaffene Radikalbegriff neue Aktualität bekommen. Damit war zum erstenmal ein frei existierendes Radikal in Lösung nachgewiesen. Wieland definierte organische Radikale als „freie ungesättigte Komplexe von atomartigem Charakter, in denen ein Element mit abnormer Valenzzahl wirkt“. Es gelang ihm kurz vor dem ersten Weltkrieg, die Existenz freier organischer Radikale des zwei- und vierwertigen Stickstoffs nachzuweisen, die er mit dem Stickstoffmonoxyd und -dioxyd in Parallele stellte.

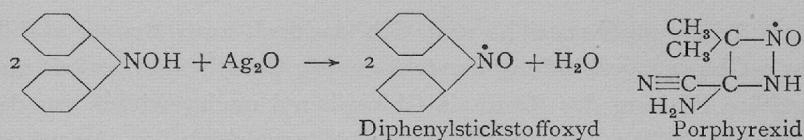
Das farblose Tetraphenylhydrazin zeigt beim Erwärmen grüne Lösungen, die sich im Sinne von Radikallösungen zersetzen. Aber der kryoskopische Nachweis, daß tatsächlich Radikaldissoziation eines Tetraarylhydrazins im Sinne des Gleichgewichts



eintritt, konnte erst beim Tetra(p-dimethylaminophenyl)-hydrazin erbracht werden. Es zeigt in der gelben gefrierenden Nitrobenzollösung 20% Radikaldissoziation im Sinne der rechten Gleichungsseite.

Zum Unterschied von den Radikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff reagieren die Diphenylstickstoffradikale nicht mit dem Sauerstoff der Luft. Wohl aber addieren sie Stickoxyd unter Bildung vom Nitrosamin des betreffenden Diphenylamins. Beim Erwärmen der Tetraarylhydrazine tritt Disproportionierung ein, indem sich wasserstoffreicher Diarylamin und wasserstoffärmeres Diarylazin bildet. Überraschend war die Tatsache, daß die Einführung von Diphenylresten statt der Phenylreste in das Tetraphenylhydrazin die Dissoziation keineswegs vermehrt, wie es Schlenk beim Triphenylmethyl gezeigt hatte (S. 171). Dagegen bewirkten o-ständige Methylgruppen im Benzolkern diesen Effekt, weil dadurch, wie wir heute wissen, die Lage der Benzolkerne in derselben Ebene gestört wird.

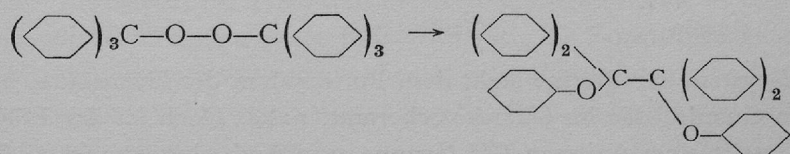
Das Diphenylhydroxylamin konnte Wieland aus Nitrosobenzol und Phenylmagnesiumbromid erst nach langdauernden Bemühungen in einer Grignard-Synthese darstellen.



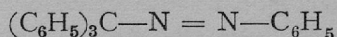
Mit Silberoxyd ließ es sich zum rotbraunen Diphenylstickstoffoxyd dehydrieren, einem Radikal mit vierwertigem Stickstoff, das ein ähnlich charakteristisches Absorptionsspektrum wie das Stickstoffdioxid zeigt, aber im Gegensatz zu diesem auch bei tiefen Temperaturen keine Neigung zur Entfärbung durch Dimerisierung erkennen läßt.

Das erste Radikal mit vierwertigem Stickstoff hat O. Piloty schon 1903 in seinem roten Porphyrexid beschrieben, aber erst Wieland konnte mit seiner übersichtlichen einfacheren Verbindung zur allgemeinen Anerkennung durchdringen. Nachträglich zeigte R. Kuhn, daß auch Porphyrexid den für freie Radikale charakteristischen Paramagnetismus besitzt, der auf dem Vorhandensein eines unverbundenen Elektrons beruht, das in den Radikalformeln jetzt durch einen Punkt angedeutet wird. Durch Dehydrierung des Porphyrexids an der NH-Gruppe hat Piloty durch N-N-Verkettung das blaue Porphyrindin erhalten, ein Doppelradikal mit zwei vierwertigen Stickstoffatomen, deren freie Elektronen nach Kuhn nicht kompensiert sind.

Auf dem Gebiet der Kohlenstoffradikale verdanken wir Wieland den in Lösung geführten Nachweis, daß das Radikal des Kristallvioletts auch nur orangegelb gefärbt ist wie Triphenylmethyl. Hier besitzen also die drei Dimethylaminogruppen keinerlei farbverstärkende Wirkung wie in den polaren Farbsalzen. Im Triphenylmethangebiet ist die Darstellung von Triphenylmethansulfinsäure und die Aufklärung der Aldehydreaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure noch bemerkenswert. Eine interessante Umlagerung des Triphenylmethylperoxyds beim Erhitzen führte Wieland zum Tetraphenyl-symm. diphenoxyäthan, was als primäre Dissoziation an der Peroxybrücke mit folgender Umlagerung gedeutet wurde:



Aus Triphenylchlormethan und Phenylhydrazin erhielt Wieland das Phenylhydrazo-triphenylmethyl, hieraus durch Dehydrierung die Azoverbindung



Bei deren Erwärmen in Petroläther entsteht unter Stickstoffentwicklung Triphenylmethyl und intermediär das Radikal Phenyl, das dem Petroläther

ein Atom Wasserstoff entzieht und sich dadurch zum Benzol stabilisiert. Aus der p-Chlorazoverbindung entsteht analog Chlorbenzol, womit auch die intermediäre Bildung des Radikals Chlorphenyl nachgewiesen wurde.

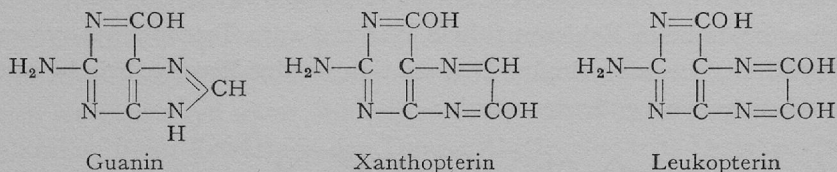
In anderen Fällen konnte Wieland die damals häufige Annahme von Radikalen als Reaktions-Zwischenprodukte scharf widerlegen, so bei der Benzidinumlagerung, der Umlagerung von aromatischen Nitrosaminen in p-Nitrosoverbindungen und bei der Hitzezersetzung (korrelative Hydrierung und Dehydrierung) von Hydrazobenzol zu Anilin und Azobenzol.

III. Alkaloide

Schon in der Zeit des Extraordinariats begann Wieland Arbeiten im Alkaloidgebiet, das ihm durch verwandtschaftliche Beziehungen zur Familie Boehringer, Ingelheim, nahe lag. Die Knorr-Hörleinsche Formel des Morphins konnte in einem wichtigen Punkt korrigiert werden, der auch in R. Robinsons endgültigem Konstitutionsbild erhalten blieb.

Pharmazeutisch besonders wertvoll wurde die Strukturaufklärung und Synthese der Lobeliaalkaloide, da das Lobelin zur Erregung des Atemzentrums, besonders bei Neugeborenen, große Bedeutung erlangt hat. Auf die pharmakologische Wirkung der Lobeliaalkaloide hatte Wielands jüngerer Bruder Hermann, der leider so früh verstorbene hochbegabte Pharmakologe, aufmerksam gemacht.

Als eine wichtige neue Klasse von Naturstoffen wurden die „Pterine“ erschlossen, Leukopterin und Xanthopterin, ein weißes und gelbes Flügelstaubpigment der Schmetterlinge, für deren Untersuchung mehrere Zehntausende von Kohlweißlingen und Zitronenfaltern ihr Leben lassen mußten.



Das Ringsystem der Pterine steht dem Purinsystem der Harnsäure, besonders dem Guanin, das im Guano vorkommt, nahe. Doch ist der Fünfring durch Eintritt einer weiteren CH-Gruppe zum Sechsring erweitert. Außer Wielands Namen ist bei der Aufklärung dieses Gebietes noch der seiner Schüler R. Purmann, der auch die Synthese durchführte, und C. Schöpf zu nennen. Das Pteringebiet ist ein Musterbeispiel dafür, wie eine ursprünglich ganz ausgefallen erscheinende Stoffklasse große Aktualität gewinnen kann. Denn das Pterinsystem ist später als Bestandteil eines wichtigen Wirkstoffs, der Folsäure, und einiger Wachstumsfaktoren erkannt worden. In der

Natur ist selten etwas von vereinzelter Bedeutung, darum lohnt es sich immer, neuartigen Stoffen nachzuspüren, auch wenn sie zunächst äußerst schwer erreichbar sind.

Eine große Zahl von Arbeiten (34) widmete Wieland der Erforschung der bereits vieluntersuchten giftigen Strychnosalkaloide Strychnin und Brucin, die eines der kompliziertesten Strukturprobleme der Alkaloidchemie darstellen. Erst vor wenigen Jahren konnte R. Robinson unter Verwendung eigener und der Wielandschen Arbeiten wie der über 100 vorangegangenen von K. Leuchs die richtige Konstitutionsformel erschauen.

Auch der Gruppe der Calebassen-Curare galten Wielands Bemühungen und der Isolierung der heimtückischen Giftstoffe des grünen Knollenblätterpilzes, dem Phalloidin und den Amanitinen. Ihre Aufklärung wurde von Theodor Wieland in einer Reihe von sehr schwierigen Arbeiten erst kürzlich vollendet. Wie die Wirkung ist auch die Konstitution dieser Gifte ganz eigenartig, da sie eine zum Ring geschlossene Oligopeptid-Gruppe, gebunden an ein Alkaloid, enthalten.

IV. Die Gallensäuren

Das Jahr 1912 ist ein Markstein in der Geschichte der Wielandschen Forschungen. Es werden zwei große biochemische Gebiete sichtbar, denen er sich zugewandt und denen er in der Folge je etwa fünfzig Arbeiten gewidmet hat. Sein Griff nach den Gallensäuren muß als besonders gescheit und glücklich bezeichnet werden. Denn das Ringsystem der Cholsäure hielt man schon wegen des gemeinsamen Vorkommens in der Galle ($\chiολή$) als irgendwie dem Cholesterin und damit der weitverbreiteten Klasse der Tier- und Pflanzensterine nahestehend. Es erwies sich dann, daß auch die Herzgifte von Digitalis und Meerzwiebel, ferner die neutralen Saponine, das als Provitamin D erkannte Ergosterin der Hefe und die Keimdrüsenhormone in diese riesige Gruppe von Naturstoffen gehören. Darum hatte die Konstitutionsaufklärung der Gallensäuren so weittragende chemische und physiologische Bedeutung. Als Ausgangsmaterial waren sie aus der Rindergalle in Massen zugänglich, viel bequemer als die Sterine.

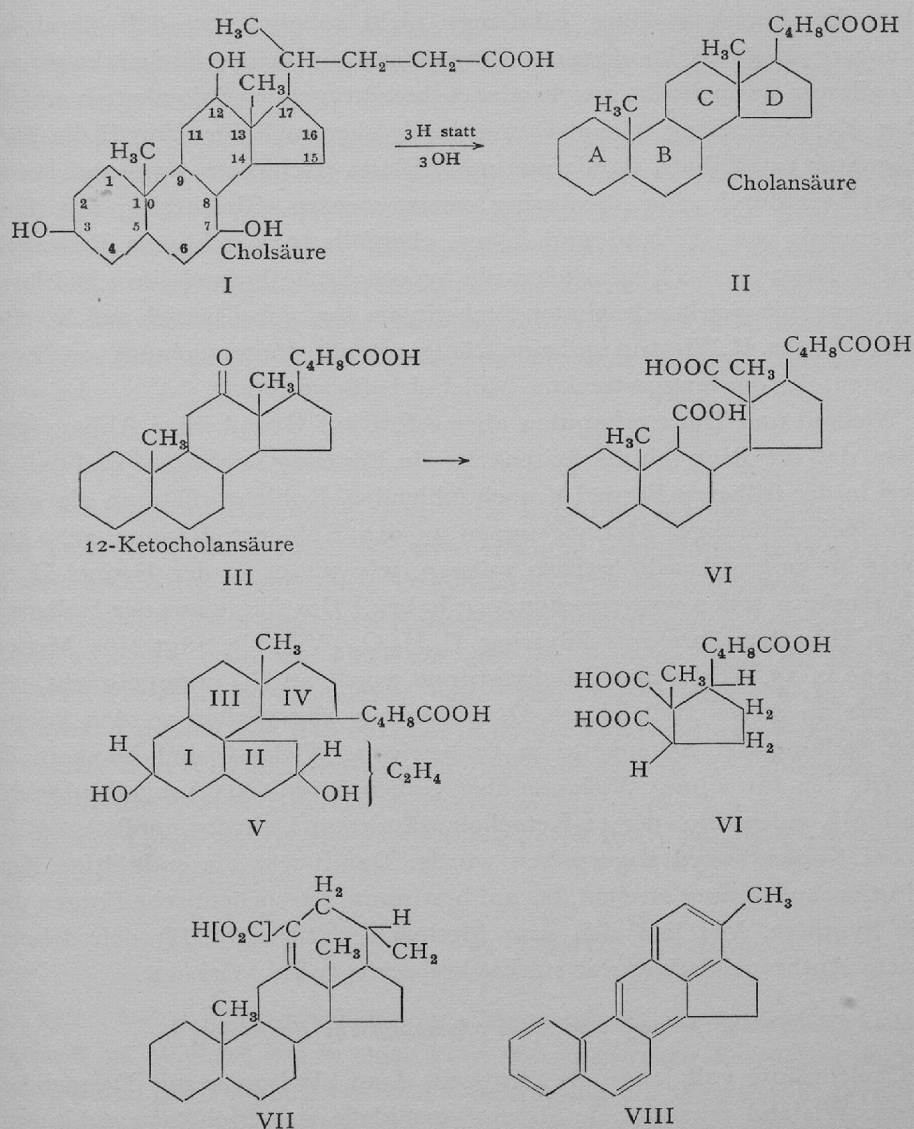
Wielands Arbeit geht von der Cholsäure aus, deren Formel I vorweggenommen sei. Ihr aus vier Kohlenstoffringen bestehendes Kohlenstoffskelett bietet in drei verschiedenen Ringen in Form von Hydroxylgruppen Einfallspforten für den Abbau dar, der große Vorteil gegenüber dem Cholesterin. Als erstes wird durch Abspaltung von drei Molekülen Wasser die dreifach ungesättigte Cholatriensäure und dann durch deren Hydrierung die Stamm-

substanz der Gallensäuren, die Cholansäure (II), dargestellt. 1919 gewinnt Windaus die gleiche Säure aus Pseudocholestan, dem nur räumlich vom Grundkohlenwasserstoff Cholestan verschiedenen Isomeren, durch oxydative Abspaltung einer Isopropylgruppe am Ende der Seitenkette. Damit war die lange vermutete konstitutionelle Zusammengehörigkeit der Sterine und Gallensäuren experimentell gesichert.

ADOLF WINDAUS (Akademienmitglied seit 1927) hatte seit 1903 das Cholesterin nach den verschiedensten Richtungen untersucht, die Seitenkette als verzweigten Octylrest aufgeklärt, den Ring mit der Hydroxylgruppe als Sechsring, den benachbarten mit der Kohlenstoffdoppelbindung als Fünfring aufgefaßt. Diese Schlüsse waren durch oxydative Aufspaltung der beiden Ringe zu Dicarbonsäuren und deren Erhitzung mit Essigsäureanhydrid nach Blanc gezogen worden. Dicarbonsäuren mit sechs und mehr Kohlenstoffatomen geben dabei Ringketone, solche mit fünf oder vier Kohlenstoffatomen Anhydride. Diese Blancsche Methode wurde von Wieland wesentlich abgeändert und vereinfacht, indem er den Gewichtsverlust der Dicarbonsäuren beim Erhitzen im Hochvakuum feststellte, der nur von H_2O - oder außerdem auch von CO_2 -Verlust herrühren konnte. Sie ist die beherrschende Methode des Gallensäureabbaus geworden, die die Aufarbeitung der Brenzprodukte sehr erleichterte.

Die Cholsäure wurde als 3,7,12-Trioxycholansäure, die Desoxycholsäure der Galle als 3,12-Dioxycholansäure, die Lithocholsäure als 3-Oxycholansäure erkannt. Die Oxysäuren konnte man zu Ketosäuren dehydrieren oder direkt die Ringe oxydativ aufspalten. Eine große Schar von Abbauprodukten dieser Gallensäuren hat Wieland mit zahlreichen Mitarbeitern dargestellt und ihre gegenseitigen Beziehungen geordnet. Er ist dabei unter schrittweisem Abbau der Kohlenstoffatome bis zur Solanellsäure vorgedrungen, die nur mehr ein Ringsystem enthält. Die Auswertung der komplizierten Erhitzungsergebnisse der Di- und Polycarbonsäuren erforderte sehr viel Scharfsinn.

Entscheidend war die Möglichkeit, in Tri- und Diketocholansäuren schrittweise die $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppen in $>\text{CH}_2$ -Gruppen zu verwandeln und so zu der 12-Ketocholansäure und isomeren Säuren vorzustoßen. Bei der Verleihung des Nobelpreises (1927) gerade wegen der Forschungen über die Gallensäuren bekam Wieland zunächst einen gewaltigen Schreck. Denn er hatte wohl eine gigantische Abbau- und Aufklärungsarbeit geleistet, aber es war noch keine endgültige Konstitutionsformel gesichert. 1928 stellte er die hypothetische Formel V auf, bei der die Unterbringung von 2 Kohlenstoffatomen noch fraglich war.



Die Gruppierung der Ringe I und II war von Windaus, der 1928 ebenfalls den Nobelpreis erhielt, auf Grund seiner Cholesterinarbeiten (s. oben) vorgeschlagen worden, weil die Dicarbonsäure, die durch Aufspaltung des Rings II entsteht, nach Blanc nur ein Anhydrid und kein Ringketon liefert, so daß II als Fünfring angesprochen wurde. Wieland und Dane zeigten 1932, daß die 12-Ketocholansäure (III), die ihre Ketogruppe im Ring III trägt, bei der oxydativen Aufspaltung eine Tricarbonsäure (IV) liefert, die beim Erhitzen auch ein Anhydrid und kein Ringketon liefert. Für Ring III war

aber die Annahme eines Fünfrings nicht möglich, so daß damit die Blancsche Regel für kondensierte Ringsysteme als unzuverlässig erkannt war. Sie gilt nur, wenn die Carboxyle oder carboxyltragenden Seitenketten am gleichen Kohlenstoffring stehen. Damit wurde aber auch für Ring II die Fünfringnatur zweifelhaft, da sie nur nach Blanc erschlossen war, und konnte vorteilhaft durch einen Sechsring ersetzt werden. Gleichzeitig mit dieser Erkenntnis von Wieland und Dane, ebenfalls 1932, schlugen Rosenheim und G. KING für das Sterinskelett die hypothetische Formel eines hydrierten Chrysens mit vier kondensierten Sechsringen vor, wobei sie sich auf Arbeiten von O. DIELS, H. Wieland und eine Röntgenstrukturuntersuchung von Bernal stützten, der ein langgestrecktes Molekül befürwortete.

Wieland und Dane erkannten aber sofort auf Grund ihrer Abbauergebnisse, daß der Ring mit der Seitenkette ein Fünfring sein müsse und daß die zwei in der früheren Formel V noch fehlenden Kohlenstoffatome als quartäre (achselständige) Methylgruppen an den Kohlenstoffatomen zehn und dreizehn untergebracht werden müssen, wie wir es in der Formel II der Choleinsäure schon vorweggenommen haben.¹ Das folgte aus der Isolierung einer Tricarbonsäure mit Fünfring $C_{13}H_{20}O_6$ (VI); sie trägt eine Methylgruppe in 13. Die andere Methylgruppe wurde an C_{10} untergebracht, weil sie nur an dieser Stelle durch Dehydrierung abgespalten werden konnte. Die Stellung der Seitenkette in 17 bewiesen Wieland und Dane in der fünfzigsten Mitteilung Wielands über Gallensäuren (1933) mit der inneren Perkin-Kondensation der 12-Ketocholeinsäure zum Dehydro-norcholen (VII), wobei Kohlendioxyd abgespalten wurde. Damit war die endgültige Konstitutionsaufklärung erreicht, bis auf bestimmte stereochemische Fragen und die Synthese. VII ließ sich zum Methylcholanthen (VIII) dehydrieren, einem Anthracenderivat mit stärkst krebserregender Wirkung.

Das Choleinsäureprinzip und seine physiologische Bedeutung

Choleinsäure galt lange als identisch, dann als isomer mit Desoxycholsäure. Wieland erkannte sie als eine wohldefinierte Molekularverbindung aus acht Mol Desoxycholsäure und einem Mol Stearin-(Palmitin-, oder Öl-)säure. Alle Fettsäuren mit Ausnahme der Ameisensäure geben solche Choleinsäuren, wobei die Kettenlänge der Fettsäure die Zahl der gebundenen Desoxycholsäuremoleküle bestimmt.

Nicht nur wasserlösliche Säuren treten mit Desoxycholsäure zusammen, auch wasserunlösliche Stoffe wie Naphthalin, Azobenzol, Campher, Benzaldehyd. Die Choleinsäuren mit riechenden Komponenten sind völlig ge-

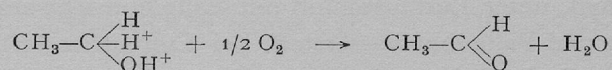
¹ Die Ringe werden jetzt mit A-D bezeichnet, ihre Reihenfolge ist nicht mehr mit I-IV identisch.

ruchlos, ein Beweis für die Festigkeit der Bindung. Cholsäure liefert keine derartigen Additionsprodukte. Camphercholeinsäure wurde als Cadechol in den Handel gebracht.

Wieland begründete die Ansicht, daß die Löslichmachung unlöslicher, per os eingeführter Stoffe mit eine wichtige Funktion der Galle darstellt, die sie mittels der Desoxycholate erfüllt. Die rasche Wirkung von Chinin oder Strychnin wird so verständlich, während man bisher erwarten mußte, daß sie im alkalischen Darmsaft als freie unlösliche Basen zur Fällung kommen müßten. Die Erscheinung der Fettlösung durch Desoxycholat läßt sich an der Milch sehr schön demonstrieren, die mit dem Reagenz durchsichtig klar wird.

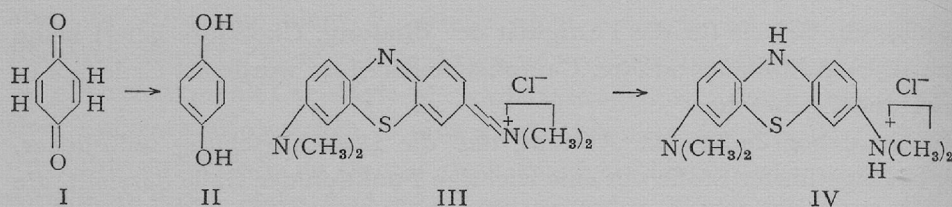
V. Die Dehydrierungstheorie

Als Wielands umfassendste allgemeine Leistung, die am stärksten bis heute nachwirkt und in ihrer Weiterentwicklung jetzt Dutzende von Laboratorien beschäftigt, muß seine Dehydrierungstheorie bezeichnet werden. Der Wasserstoff der organischen Nahrungsstoffe wird in den Zellen in einer Kette von Substanzen von einer zur anderen weitergegeben, bis ihn der Sauerstoff der Atmung aufnehmen kann. Die Theorie ging von der lange bekannten Tatsache aus, daß Alkohol unter der katalytischen Wirkung von Palladium- oder Platinschwarz durch Luftsauerstoff zu Acetaldehyd oxydiert (dehydriert) wird. Al(cohol)dehyd(rogenatus) ist der Name, den Liebig dem Aldehyd gegeben hat, der aus Alkohol durch Wegnahme von 2 Atomen Wasserstoff (+) entsteht:

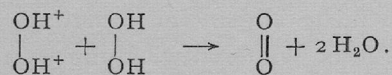


Man schrieb den Platinmetallen eine aktivierende Wirkung auf den Luftsauerstoff zu. Wieland hat in einer Fülle von klassischen Versuchen nachgewiesen, daß der Vorgang auf einer Übertragung des Wasserstoffs beruht.

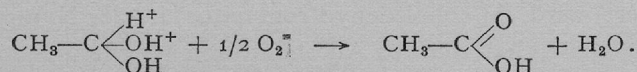
Schon 1912 war Wieland auf die Wasserstoff übertragende Wirkung von Palladiumschwarz aufmerksam geworden. Dihydronaphthalin wurde durch diesen Katalysator in Naphthalin und Tetrahydronaphthalin dismutiert, Hydrazobenzol in Azobenzol und Anilin. Bei der Alkoholdehydrierung zu Aldehyd hat der Sauerstoff der Luft nach Wieland nur die Funktion, die zwei Wasserstoffatome des Alkohols aufzunehmen. Der Beweis dafür wurde dadurch erbracht, daß man ihn durch andere Wasserstoffakzeptoren wie Chinon oder den chinoiden Farbstoff Methyleneblau ersetzen kann. Chinon (I) geht dabei in Hydrochinon (II), Methyleneblau (III) in das farblose Leukomethyleneblau (IV) (Dihydromethyleneblau) über.



Genau so wird auch das Sauerstoffmolekül $\text{O}=\text{O} \rightarrow \text{HO}-\text{OH}$ zu Hydroperoxyd hydriert, das weiter zu Wasser hydrierend gespalten wird oder katalytisch durch Platinmetall zu Sauerstoff und Wasser dismutiert werden kann. In der Zelle besorgt dies das überall vorhandene Ferment Katalase. Denn Hydroperoxyd ist ein Zellgift und darf sich daher nicht anhäufen. Die katalytische Zersetzung des Peroxyds faßt Wieland auch als Dehydrierung eines Moleküls durch ein weiteres auf



Bei Vergärung des Alkohols zu Essigsäure wird der Acetaldehyd weiter durch Luftsauerstoff und das Ferment Aldehyd-(dehyd)rasedes Essigbakteriums (Essigmutter) in Essigsäure verwandelt. Wieland formuliert das ganz analog wie die Alkohol-dehydrierung, indem er zwei Wasserstoffatome (+) des Aldehydhydrats der Dehydrierung anheimfallen läßt.

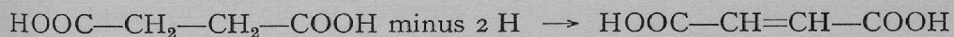


Feuchter Aldehyd, unter Luftausschluß mit Palladiumschwarz geschüttelt, gibt Essigsäure und Palladiumwasserstoff. Bei Luftzutritt verbrennt dieser Wasserstoff und die Reaktion geht weiter. Früher hatte man einen Eintritt des „aktivierten Sauerstoffs“ in das Aldehydmolekül zwischen C und H der Aldehydgruppe angenommen. Daß wasserfreie Aldehyde Sauerstoff in dieser Weise zu Persäuren anlagern können, hat Wieland nie bestritten und Baeyer am Benzaldehyd nachgewiesen (S. 164). Auch in diesem Fall konnte Wieland den Sauerstoff durch Chinon oder Methylenblau als Wasserstoffakzeptoren ersetzen. Die chinoiden Akzeptoren zeigen sichtbar den Vorgang der Hydrierung (Reduktion) durch den auf sie übertragenen Wasserstoff, der mit dem Dehydrierungsprozeß des Aldehydhydrats zu Essigsäure gekoppelt ist. In seinem Vortrag auf jener der Enzymchemie gewidmeten Naturforscherversammlung in Leipzig 1922 formuliert Wieland folgende grundlegende Sätze: „Es ist eine wichtige experimentell begründete Folgerung aus der hier vertretenen Theorie, daß die im Leben der Zelle zahlreich beobachteten Reduktionsvorgänge, die man unter die Wirkung besonderer reduzierender Enzyme

gestellt hat, sich als korrespondierende Erscheinungen der zellularen Oxydation darstellen. Die Hypothese der Sauerstoffaktivierung muß hier zwei Enzyme von ganz heterogener Wirkung ins Feld führen und ist völlig außerstande, den Vorgang der sauerstofflosen Essiggärung zu erfassen, der mit seinem stöchiometrischen Ergebnis von Dehydrierung (Oxydation) und Hydrierung sich sozusagen als Schulbeispiel in den Rahmen der neuen Vorstellungen einfügt.“

Solche korrelativen Vorgänge werden auch beim Schardinger-Enzym der Milch festgestellt: Es besitzt die Funktion der Aldehyd(dehyd)rase in Gegenwart von Sauerstoff, Methylenblau oder Chinon, wobei die letzteren zu den farblosen Dihydroverbindungen reduziert werden, der Aldehyd zu Essigsäure dehydriert wird. Bei Verwendung von Sauerstoff läßt sich hier endlich Hydroperoxyd nachweisen, woraus hervorgeht, daß das Sauerstoffmolekül analog hydriert wird, wie die chinoiden Verbindungen. Der Nachweis gelingt mit Cer(III)hydroxyd, das durch Hydroperoxyd in gelbes Cer(IV)-hydroxyd übergeführt und dann quantitativ erfaßt wird. Das Enzymsystem der Milch ist damit noch nicht erschöpft, auch Xanthin wird zu Harnsäure dehydriert. Beim Stehen verändert sich das Enzymsystem der Milch. Später wird auch bei anderen Mikroorganismen, deren Zellen keine Katalase enthalten, bei aerobem Leben Hydroperoxyd nachgewiesen. Damit ist der Theorie der experimentelle Schlußstein eingefügt.

Starke Unterstützung erhielt Wielands Lehre sehr bald durch des Schweden T. L. THUNBERG wichtige Entdeckung der Succino-dehydrase, die Bernsteinsäure zu Fumarsäure dehydriert:



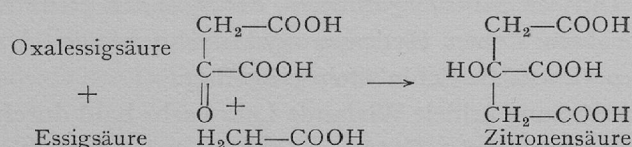
Fumarsäure lagert in Gegenwart von Fumarase Wasser an zur Apfelsäure, die nach Thunberg ohne Sauerstoffzufuhr mit chinoiden Verbindungen zu Oxalessigsäure dehydrierbar ist, der eine Schlüsselstellung beim Zitronensäurecyclus zukommt (siehe Seite 208).

Daß auch Essigsäure dehydrierbar ist, erkennen Thunberg und Wieland. Letzterer macht die denkwürdige Feststellung, daß „verarmte“ Hefe, also Hefe, die durch Schütteln mit Sauerstoff ihrer Inhaltsstoffe beraubt ist, die Fähigkeit besitzt, Acetat abzubauen zu Kohlendioxyd und Wasser, daß aber in der Lösung aus 15% der Essigsäure Bernsteinsäure und Zitronensäure gebildet werden. Schon lange vorher, in demselben Vortrag wie oben 1922, betont Wieland die biologische Bedeutung der Essigsäure im intermediären Stoffwechsel: „Der Abbau der Milchsäure, eines Abwandlungsprodukts des Zuckers, führt über die Stufen der Brenztraubensäure und des Acetaldehyds zur Essigsäure. Der sichere Nachweis dieser Säure als Zwischenprodukt der

Atmung fehlt bis jetzt, aber sie steht . . . breit inmitten der Bahn von jeglicher Atmungstheorie.“

Bei der Knoop'schen β -Oxydation der Fettsäuren, jetzt durch Thunberg als Wasseranlagerung an α , β -ungesättigte Säuren erklärt, entsteht ebenfalls Essigsäure – hier aus einer β -Ketosäure durch Säurespaltung. Wieland zeigt, daß auch die α -Aminosäuren des Eiweiß an aktiver Kohle mit Sauerstoff dehydriert werden über die Iminstufe zum Aldehyd unter Abspaltung von Kohlendioxyd. So entsteht aus Alanin Acetaldehyd, der weiter in Essigsäure übergehen kann, aus anderen Aminosäuren entstehen Aldehyde und Fettsäuren mit einer um ein C-Atom verkürzten Kette. So können die drei wichtigsten Kategorien der Nahrungsstoffe Essigsäure liefern.

Fast zwanzig Jahre lang aber währt das Ringen um die Erkenntnis, wie die Essigsäure weiter abgebaut wird. Wieland und Thunberg denken zuerst an die dimolare Dehydrierung zu Bernsteinsäure, Gedanken, die auch für die Brenztraubensäure diskutiert werden. Erst das Abbauschema von Krebs, das auf den Experimenten von Szent Györgyi und von Martius und Knoop aufbaut, klärt weiter auf. Die Essigsäure geht in den Zitronensäurezyklus ein, indem sie mit Oxalessigsäure zu Zitronensäure zusammentritt.



Auch der Abbau der Essigsäure ist eine Bestätigung der Wielandschen Dehydrierungstheorie. Es wird kein Sauerstoff in die Methylgruppe der Essigsäure hineingetragen, sondern auf kompliziertem Umweg über Kondensation, Dehydrierung, Decarboxylierung erreicht die Natur energiesparend die völlige Auflösung der Nähr- und Baustoffe zu Kohlendioxyd und Wasser. Der Sauerstoff des Kohlendioxyds stammt nie direkt aus dem Sauerstoff der Luft, sondern aus dem Wasser, das an ungesättigte Verbindungen wie Crotonsäure oder Fumarsäure angelagert wird unter Bildung von Oxysäuren. Diese werden dann weiter zu Ketosäuren dehydriert, die unter Decarboxylierung Kohlendioxyd liefern. Zitronensäure fällt in mehreren Phasen dem Abbau anheim. Martius und Knoop zeigten, daß sie über Oxalbernsteinsäure und α -Ketoglutarinsäure in Bernsteinsäure übergeht, wobei zwei Moleküle CO_2 abgespalten werden.

Frühere Ansichten, daß Brenztraubensäure oder Acetessigsäure mit Oxalessigsäure zu Zitronensäure zusammentreten, ließen sich nicht halten. Wieland erhielt aus einem Mol Acetessigsäure mit Oxalessigsäure mehr als ein Mol Citronensäure, was nur möglich ist, wenn Acetessigsäure vorher in

zwei Bruchstücke zu je zwei C-Atomen (Essigsäure) zerfällt. In Wielands Laboratorium zeigten Sonderhoff und Thomas, daß aus trideuterierter Essigsäure ($\text{CD}_3\text{—COOH}$) mit Oxalessigsäure deuterierte Zitronensäure entsteht. (Deuterium (D) = schwerer Wasserstoff, Isotop mit dem Atomgewicht 2.) Sonderhoff fand auch, daß deuterierte Essigsäure von Hefe zum Aufbau von deuteriertem Ergosterin verwendet wird. Spätere Versuche mit radioaktiv markierter Essigsäure bestätigten das vollkommen. Die zentrale Rolle, die heute die „aktivierte Essigsäure“ in Form des Acetyl-Coenzym A von Lynen im Zellgeschehen spielt, hat Wielands Voraussage aus dem Jahr 1922 glänzend bestätigt und das neue Münchner Institut für Biochemie in der ganzen Welt bekannt gemacht.

Die Neuheit der Wielandschen Dehydrierungstheorie mag man auch vor allem aus dem überaus heftigen Angriff von Otto Warburg gegen diese Vorstellungen abschätzen, dem Wieland nur vornehm sachliche Abwehr entgegensetzte. Im Lauf der Zeit hat dann Warburg mit der Isolierung und Charakterisierung der Wasserstoff übertragenden Cofermente der Dehydrierungstheorie selbst einen Schlußstein eingefügt und zur Aufklärung des chemischen Mechanismus beigetragen. Damit ist eine versöhnliche Synthese der so bahnbrechenden Entdeckungen von Wieland und Warburg zustande gekommen. In der Mehrzahl der Stufen der „Atmungskette“ bis zu den Flavinen herrscht Dehydrierung bzw. Wasserstoffübertragung, vom Cytochrom ab ist der Wertigkeitswechsel eines Metallatoms, also Elektronenübertragung wirksam. Beim letzten Glied der Kette, dem „Atmungsferment“, wird höchstwahrscheinlich der Atmungssauerstoff durch Komplexbildung mit dem zweiwertigen Eisen eines Hämins eingefangen und übertragen. Der experimentelle Nachweis dieses Komplexes ist freilich noch nicht gelungen.

Literarisch ist Wieland in zwei Richtungen bedeutsam hervorgetreten. Seit 1922 hat er als Herausgeber und strenger Redakteur von „Justus Liebigs Annalen der Chemie“, unserer ältesten chemischen Zeitschrift, zahllose Autoren zu straffer, exakter Darstellung ihrer Ergebnisse erzogen.

Durch die Fortführung von Gattermanns „Praxis des organischen Chemikers“, die in neunzehn Auflagen erschienen und in viele Fremdsprachen übersetzt worden ist, hat Wieland weit über das deutsche Sprachgebiet hinaus die Studenten der Chemie präparativ und methodisch geschult und ihnen dabei auch die wichtigsten theoretischen Grundlagen übermittelt. So leuchtet der Name des von uns gegangenen Kollegen und Freundes hell im Bewußtsein der Chemiestudenten und Forscher der ganzen Welt.

Den Professoren E. Dane, R. Huisgen und F. Lynen danke ich vielmals für freundliche Auskünfte. Literatur: Die Originalarbeiten Wielands.

HANS FISCHER

Studium und Laufbahn

HANS FISCHER* (1881–1945; Akademiemitglied 1926) wurde als Sohn des Chemikers Eugen Fischer in Höchst/M. geboren, der später die technische Leitung der Firma Kalle & Co. in Biebrich übernahm.

H. Fischer hatte in der Jugend eine lange und schwere gesundheitliche Krise durchzumachen, mit deren schließlicher Überwindung er aber seine Lebenskraft und Ausdauer in ungewöhnlicher Weise gestählt hat. Seine Umgebung gab ihm ohne weiteres wissenschaftliches chemisches Denken mit. Sein chemisches und medizinisches Studium begann er gleichzeitig im benachbarten Marburg und promovierte 1904 bei seinem Lehrer Theodor Zincke. Dann setzte er sein Medizinstudium in München fort, das er 1908 mit der Promotion abschloß. Eine längere Zusammenarbeit mit Emil Fischer in Berlin brachte ihm das Gebiet der Zucker näher.

Von entscheidendem Einfluß auf seine Ausbildung und Themawahl war der große Münchner Kliniker FRIEDRICH VON MÜLLER*, der selbst an den Beziehungen zwischen Blut- und Gallenfarbstoff interessiert war und Fischer in der Klinik weitblickend ein chemisches Laboratorium zum Studium dieser Fragen zur Verfügung stellte. 1912 habilitierte sich Fischer an der medizinischen Fakultät mit einer Arbeit über den Gallenfarbstoff Bilirubin.

Er beschränkte sich keineswegs auf die medizinisch interessanten Fragen über den physiologischen und pathologischen Abbau des Blutfarbstoffes, sondern wollte die Konstitution der Farbkomponente, die darin an Eiweiß gebunden ist, aufklären, ja auch die äußerst schwierig erscheinende Synthese dieses Hämins angehen.

1914 entwarf William Küster (Technische Hochschule Stuttgart) in genialer Intuition auf Grund von oxydativen Abbauprobungen mit Hämin keineswegs zwingend ein Strukturbild von dessen Bau. Auch Nencki, Willstätter und Piloty arbeiteten in dieser Richtung. Piloty hat durch energischen reduktiven Abbau die zwei Pyrrolkerne entdeckt, die je eine Propionsäuregruppe tragen (s. S. 170). Diese große Konkurrenz kümmerte Fischer wenig. Wohl keiner dieser anderen Forscher dachte übrigens an die Synthese des Hämins, die ungeheuer schwierig erschien. Sie war aber der Prüfstein für die Richtigkeit der Küsterschen Formel.

Voraussetzung für die von Fischer angestrebte Hämin-Synthese war eine weitgehende Beherrschung der Chemie des Pyrrolrings, die damals noch

wenig ausgebaut war. So begann Fischer gleich mit rein chemischen Grundlagenarbeiten, in der Folge baute er die Chemie des Pyrrols so reichlich aus, wie man das bisher nur bei den aromatischen Ringsystemen kannte.

Die ersten Erfolge brachten H. Fischer bereits 1916 den Ruf auf den Lehrstuhl für medizinische Chemie an der Universität Innsbruck und 1918 auf den gleichen Lehrstuhl in Wien. Dort war wegen Nachwirkungen des Krieges und vieler Unterrichtspflichten keine günstige Weiterentwicklung seiner Forschungen möglich. Erst als Nachfolger Wielands an der Technischen Hochschule München (1921) hatte er nach einigen Jahren des Aufbaus erreicht, daß sein Institut der gigantischen Aufgabe gewachsen war, die er sich gestellt hatte.

Die Organisation des Münchner Instituts

Verwaltungsarbeit schätzte Fischer zwar gar nicht, aber die großzügige Organisation seines ganzen Forschungsapparates im Institut führte er mit der ihm eigenen Gradlinigkeit und Energie durch, die das Geheimnis seiner Erfolge war. Der analytische Teil seiner Forschungen wurde in Speziallaboratorien organisiert: die Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren, im Ultraviolett- und Infrarot-Gebiet (damals durch Raman-spektren), die Röntgenstrukturanalyse und die Mikroanalyse nach Pregl. Durch diese Untersuchungsstellen wurden die Doktoranden und Assistenten stark entlastet und die Sicherheit und Geschwindigkeit der von Spezialisten ausgeführten Bestimmungen bedeutend erhöht.

Auch in präparativer Hinsicht gestaltete Fischer die Zusammenarbeit seiner ganzen „Mannschaft“ möglichst wirkungsvoll. Assistenten, Doktoranden und Praktikanten, meist in einzelnen Räumen zusammenarbeitend, strebten mit höchster Intensität dem nächsten gesteckten Ziele zu. Umfangreiche Herstellungen wurden im Mehrschichtenbetrieb von einer Gruppe Tag und Nacht gefördert, es war – besonders später beim Chlorophyll – eine ganz respektable kleine Fabrik, die das Ausgangsmaterial durch Extraktion von Brennesselpulver gewann und nach der Willstätterschen Salzsäure-Fraktionierungs-Methode aufarbeitete.

Das wissenschaftliche Werk

von Hans Fischer war ohne die bewunderswerte Organisation seines Instituts nicht zu denken. Das von Küster erschaute Grundskelett des Hämins, das Fischer nach vierzehn Jahren experimenteller Forschung beweisen konnte, nannte er Porphin (I), ein Ringsystem aus vier Pyrrolkernen, die durch vier CH-Gruppen in Nachbarstellung zum Stickstoff ringförmig verbunden

sind. Mitten im Ring sitzt beim Blutfarbstoff zweiwertiges Eisen, das durch jeweils zwei Haupt- und zwei Nebenvalenzen an die vier Stickstoffatome der Pyrrolkerne innerkomplex gebunden und zur Aufnahme und Weitergabe des Luftsauerstoffs im Blut befähigt ist. Im Hämin (II), der mit Eisessig-Kochsalz bei Luftzutritt vom Eiweißträger abgespaltenen Farbkomponente des Blutfarbstoffs, ist das Eisen dreiwertig geworden, noch mit einem Chlorion verbunden.

Die Synthese des Deuteroporphyrins, dem noch zwei $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Gruppen fehlten, gelang 1928 und ließ alle Welt bereits aufhorchen, im nächsten Jahr erhielt Fischer bereits das richtige Hämin. Damit war die Konstitution der Farbkomponente des Blutfarbstoffs durch Synthese aufgeklärt. Diese großartige Leistung von Fischer wurde 1930 durch den Nobelpreis und weiter durch viele andere Ehrungen ausgezeichnet.

Die Synthese ist überall der Schlußpunkt bei der Konstitutionsaufklärung von Naturprodukten. Hier war sie besonders notwendig, da die Abbauergebnisse allein keine absolute Sicherheit über die Verkettung der Pyrrolbausteine geliefert hatten. Vierzig Jahre der Arbeit durch die vorangehenden Forscher und H. Fischer waren nötig, um die endgültige Klärung zu erreichen. Eine große Schwierigkeit war die, aus den durch Abbau ermittelten substituierten Pyrrolen die richtige Anordnung der acht Substituenten an den im Porphyrin verbundenen vier Pyrrolkernen herauszufinden. Fünfzehn Möglichkeiten der Anordnung der acht Substituenten ($4-\text{CH}_3$ -, $2-\text{CH}=\text{CH}_2$ - und $2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ -Gruppen) an den vier Pyrrolkernen bestanden. Fischer ging gleich synthetisch auf diejenige Möglichkeit los, die Küster und ihm als die wahrscheinlichste erschien und sich dann auch als richtig erwies.

Bei dieser Arbeit zeigten sich nicht etwa subtile enzymatische Methoden als notwendig, sondern überraschend handfeste Verfahren der Farbenchemie. Die Bromierung eines Dipyrrylmethens, der Ringschluß, die Vereinigung zweier Dipyrrylmethene durch Bromwasserstoffabspaltung in einer Schmelze von Bernsteinsäureanhydrid bei $180-190^\circ$ führten zum Ziel. Der Porphinring ist trotz seines komplizierten Baus erstaunlich widerstandsfähig und zeigt eine bedeutende Bildungstendenz.

Eine offene Kette von vier Pyrrolringen, durch drei CH -Gruppen verbunden, erwies sich als die Grundformel des Gallenfarbstoffs Bilirubin, dessen Synthese erst 1942 geglückt ist. Der im Organismus eintretende Abbau des Hämins zum Bilirubin erwies sich als eine Ringsprengung, bei der statt einer CH -Brücke zwei Oxygruppen auftreten und das Eisen eliminiert wird.

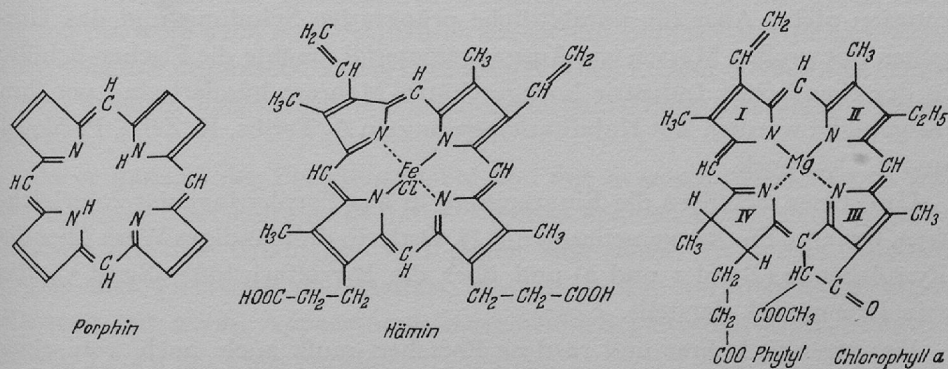
Andere natürliche Porphyrine wurden in klinischen Untersuchungen aus dem Harn und Kot von Porphyrinurie-Kranken isoliert, so das Uro- und

Koproporphyrin, dann aufgeklärt und synthetisiert. So wurden die Porphyrine als eine nicht auf den Blutfarbstoff beschränkte Körperklasse erkannt, deren Vertreter auch manchmal die Färbungen von Vogeleiern und Federn verursachen können.

Noch viel schwieriger als die Aufklärung des Hämins gestaltete sich die des Chlorophylls, dessen Erforschung von Willstätter mit der Entdeckung des komplex gebundenen Magnesiums, des hochmolekularen Alkohols Phytol und zahlreicher Abbaureaktionen begonnen worden war (siehe dort).

In dieser Richtung ging nun Fischers Hauptarbeit anschließend an die Synthese des Hämins. Er zeigte, daß dem Chlorophyll a (III) grundsätzlich dasselbe Porphyrinskelett zugrunde liegt wie dem Hämin, nur daß die Propionsäuregruppe des Rings III mit der benachbarten CH-Brücke zu einem Kohlenstoff-fünfring kondensiert und darin die CH_2 -Gruppe zu einer CO-Gruppe oxydiert ist. Auch sind der Pyrrolring IV und die Vinylgruppe des Rings II durch Anlagerung von je zwei Wasserstoffatomen hydriert, was sich auf Farbe und Labilität der Chlorophylls auswirkt. Seine Empfindlichkeit und Isomerisierbarkeit erschwerte die Untersuchung ungeheuer. Chlorophyll b unterscheidet sich von der Komponente a durch die Anwesenheit einer Aldehydgruppe statt einer Methylgruppe.

Die Synthese des Chlorophylls steht noch aus, doch hat H. Fischer in seiner letzten Veröffentlichung den Weg dazu gewiesen.



Forschungsmethode und Persönlichkeit

Die Lebensarbeit von H. Fischer zeigt eine höchst selten anzutreffende Geschlossenheit, war bezüglich des Hämins schon von dem jungen Doktor geplant und ist dann ganz konsequent in weiser Beschränkung auf dieses

eine Thema durchgeführt worden. Theorien wurden bei Fischer nur als Arbeitshypothesen geduldet, die Konstitution wurde durch eine erdrückende Fülle von experimentellen Tatsachen erhärtet, ein Beweis genügte ihm nie. Er wurde geradezu erbittert, wenn ihm jemand einen Hinweis als Beweis vorzulegen versuchte.

Wenn ihm ein Mitarbeiter stolz kleine Mengen von einer neuen wichtigen Substanz vorwies, war die spröde Anerkennung: „Machen Sie mehr davon“. Wenn jemand zwei Ansätze pro Tag durchführte, sagte er: „Früher haben wir vier davon fertig gebracht“. Er war deshalb kein bequemer Chef, da er von seinen Mitarbeitern denselben restlosen Einsatz in ungeheurer Arbeitsleistung eventuell samstagsnachts und nachts forderte, den er vorlebte. Geheimniskrämerei bei den Themen gab es nicht, meist nahmen alle Mitarbeiter mit größtem Interesse an den Fortschritten der aktuellen Probleme Anteil. Dreißig und mehr Doktoranden waren in den späteren Jahren meist gleichzeitig am Werk, Fischer mit seiner ungeheuren Arbeitskraft war immer für jeden zu sprechen, hatte immer Arbeitsvorschläge im Überfluß bereit und nahm wichtige Vorversuche, Schmelzpunkte und dergleichen oft persönlich vor.

Die schwierigen Zwischenprodukte der Pyrrolreihe, die dann zum biologisch wichtigen Farbstoff zusammengeschweißt werden sollten, wurden meist von vorgerückten Praktikanten als sog. „Chefpräparat“ hergestellt, das unter Umständen später als Ausgangspunkt einer Dissertation dienen konnte. Derartige, häufig langwierige Auflagen gab es in anderen Laboratorien nicht. Aber die unerbittliche präparative Schulung und das Umgehen mit großen Massen von Ausgangsmaterial machte die Fischer-Schüler in der chemischen Industrie hochgeschätzt. Mehrere hundert sind von ihm ausgebildet worden. Zur Habilitation gelangten A. Treibs, K. Zeile, P. Siedel und v. Dobeneck.

Um seinen Schülern die Einarbeitung in das Porphyringebiet zu erleichtern, verfaßte Fischer gemeinsam mit H. Orth ein dreibändiges Werk über die Pyrrolchemie (Band 1 und 2) und über die Pyrrolfarbstoffe (Band 3), das sein Lebenswerk darstellt.

Der strenge Lehrer und rastlose Forscher muß auch noch von einer freundlichen und humorvollen Seite gezeigt werden. Er suchte Entspannung in anstrengenden Ski- und Bergfahrten und in der Erzielung großer Geschwindigkeiten mit Motorrad und Auto. Als er mit einem Mitarbeiter am Soziussitz des Motorrads einmal in rasendem Tempo fuhr, rief er alle paar Kilometer nach hinten: „Sind Sie noch da? Sind Sie noch da?“ Ein andermal: „Jetzt muß ich nach Wolfratshausen zur Verhandlung. Sie haben mich wieder aufgeschrieben, weil ich zu schnell gefahren bin.“ Nach Über-

gang zum Auto erzählte er im Labor: „Ich komme direkt von Berlin. Der Ford ist wieder prachtvoll gelaufen. Diesmal hat mich aber keiner überholt – kein einziger.“ Es kam ihm nicht darauf an, vierhundert Kilometer zu fahren und dann eine anstrengende Bergtour zu machen.

Fischer ging also ganz mit der Zeit der Motorisierung, deren Heraufkommen er erlebt hatte. Erst durch die späte und sehr glückliche Ehe mit Wiltrud, geborene Haufe, wurde er einem ruhigeren Leben im freundlichen Heim zugänglich.

Fischer war auch ein Liebhaber und Kenner des bayerischen Bieres. Als er in der ersten Nachkriegszeit, etwa 1921/22, wo es nur Dünnbier gab, einmal beim Ministerpräsidenten eingeladen war, erzählte er nachher: „Übrigens ein Bier hatten die, ganz großartig – es war ja auch sonst ganz interessant“. Die Zukunft Münchens als Studentenstadt beurteilte er sehr optimistisch: „Ach was, in München gibt's immer genügend Studenten, da ist immer was los. Zuerst das Skifahren und der Fasching, dann kommt das Paddeln und Klettern und dann ist das Oktoberfest auch nicht mehr weit, und dann ist das Jahr schon sowieso bald wieder rum.“

Ausklang

In der Wissenschaft höchst optimistisch, war Fischer politisch völliger Pessimist und hat den unglücklichen Ausgang lange vorausgesehen. Ständige Reibungen mit nationalsozialistischen Stellen und Denunziationen hatten ihn wohl auch ermüdet. Durch die letzten Bombenangriffe auf München war das organische Laboratorium der Technischen Hochschule München, Fischers hochwirksame Forschungsorganisation, fast völlig zerstört worden.

Da er ganz in der Forschung lebte und nur in seinem großzügigen Stil die Synthese des Chlorophylls hätte vollenden können, kehrte sich die große Energie des bald 64jährigen nun gegen sich selbst. In seinem Abscheu gegen alles Flickwerk und Gefrett, die nun in den verbliebenen wenigen Räumen mit wenig Apparaturen unvermeidlich geworden wären, beendete er sein Leben am Ostersonntag, 31. 3. 1945.

Literatur

Karl Zeile, Das Lebenswerk Hans Fischers, Die Naturwissenschaften 33, 289 (1945); Alfred Treibs, Hans Fischert, Zeitschr. f. Naturforschung I, Heft 8 S. 1–4 (1946)

Für die Mitteilung der Anekdoten danke ich Herrn Professor W. Zerweck, einem Schüler H. Fischers, vielmals.

WILHELM MANCHOT

WILHELM MANCHOT (1869–1945; Akademienmitglied 1929) wurde in Bremen geboren, absolvierte das Johanneum in Hamburg und promovierte nach dem Chemiestudium an der Universität München bei Thiele 1895. Nach der Habilitation in Göttingen (1899) wurde er als planmäßiger ao. Professor nach Würzburg berufen, 1914 folgte er als Nachfolger Muthmanns (Seite 160) dem Ruf als o. Professor und Vorstand des Anorganisch-chemischen Laboratoriums an die Technische Hochschule München.

Manchots erste Arbeiten betrafen Sauerstoff-Aktivierung, Autoxydation und brachten die Kenntnis der Bildung von Hydroperoxyd bei der Luftoxydation von Verbindungen mit labilem Wasserstoff wie Oxanthranol (Anthrahydrochinon) und Indigweiß zu den Dicarbonylverbindungen, die sich trefflich in die ab 1912 entwickelte Dehydrierungstheorie von H. Wieland (Seite 205) einfügte. Manchot wies auch die Bildung von Ozon in der Wasserstoffflamme nach und die Verunreinigung von Ozon durch Stickoxyde, wenn der Sauerstoff auch nur ganz geringe Mengen von Stickstoff bei der Ozonisierung enthält.

Sein Hauptarbeitsgebiet wurde dann die Chemie der Anlagerungsverbindungen von Stickstoff-monoxyd und Kohlenstoff-monoxyd an Metallsalze. Er stellte als erste kristallisierte Verbindung des Nitrosotyps das $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO})\text{HPO}_4$ dar. Auch über die „Nitrosisulfosäure“ von Raschig hat er gearbeitet. Von Metallcarbonylen des „gemischten Typus“ stellte er das analytisch wichtige $\text{CuClCO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erstmals in der richtigen Zusammensetzung dar. In der Form solcher Komplexverbindungen konnte er die einwertigen Stufen von Mn, Fe, Co, Ni, Pt nachweisen, wobei die Bindung des Metalls an die Gruppe–SNO vorteilhaft war. Auch Dissoziationsgleichgewichte solcher Verbindungen hat er studiert und die Verdrängung von CO durch NO bei der Darstellung von $\text{Fe}(\text{NO})_4$ sowie die Umkehrbarkeit solcher Reaktionen festgestellt. Außer der Gewinnung gemischter Carbonyle hat er auch neue Wege zum Nickelcarbonyl und zu Rutheniumcarbonylen aufgefunden. Analytisch suchte er in der Bromometrie einen Ersatz für die Jodometrie zu schaffen. Der weitere präparative Ausbau der Carbonylchemie und ihre elektronentheoretische Deutung blieb Manchots Nachfolger W. HIEBER vorbehalten.

Manchot war ein ungemein vielseitiger Forscher, der durch einen Aufenthalt bei Moissan (Paris) auch für Metallsilicide wie das von ihm gefundene $\text{V}_2\text{Al}_2\text{Si}_{13}$ und daraus gewinnbare flüchtige Siliciumwasserstoffverbindungen mit Siliciumketten Interesse hatte.

Er hat mit seinen gründlichen Kenntnissen, seiner Experimentierkunst, mit Zähigkeit, Pflichtbewußtsein und Energie zahlreiche Schüler sehr gut ausgebildet. 1929 wurde er zum Mitglied unserer Akademie gewählt.

Literatur: Originalarbeiten Manchots. Nachruf W. Hiebers, Akademie-Jahrbuch 1944/48 S. 214–216.

THEODOR PAUL

und die Entwicklung der Lebensmittelchemie

THEODOR PAUL (1862–1928; Akademiemitglied 1918) wurde als Pfarrerssohn in Lorenzkirch bei Strehla a. d. Elbe geboren und widmete sich nach Erlangung der Reife einem ungemein vielseitigen Studium in Leipzig: Pharmazie, Chemie, Lebensmittelchemie und Medizin. Durch sein Chemiestudium am Institut von Wilhelm Ostwald und Assistententätigkeit bei diesem wurde Paul physikalisch-chemisch geprägt, promovierte 1891 und habilitierte sich 1894. 1895 folgt die Staatsprüfung in Nahrungsmittelchemie, 1897 die in Medizin. 1898 sehen wir ihn in Tübingen als Extraordinarius für analytische und pharmazeutische Chemie, wo er bedeutsame Untersuchungen über die Keimfreimachung der Hände durchführt. 1902 kommt er an das Reichsgesundheitsamt in Berlin als Direktor der Naturwissenschaftlichen Abteilung. 1901 war die Promotion zum Dr. med. erfolgt. 1905 schließt er seine Wanderjahre in München ab als Ordinarius für Pharmazie und angewandte Chemie, wo er Nachfolger von A. Hilger wird als Leiter des damaligen „Laboratoriums für Angewandte Chemie“. 1918 wird er außerordentliches, 1921 ordentliches Mitglied unserer Akademie.

Paul hat die physikalisch-chemische Betrachtungsweise in das Gebiet der Lebensmittelchemie hineingetragen und dort zu Erfolgen geführt. 1914 schreibt er ein Buch „Nahrungsmittelchemie mit besonderer Berücksichtigung der modernen physikalisch-chemischen Lehren“. Er befaßt sich unter anderem mit dem sauren Geschmack der Lebensmittel und besonders der Weine. Hier wurden von ihm erstmalig die Zusammenhänge zwischen der Wasserstoffion-Konzentration (= dem „Säuregrad“) und dem sauren Geschmack bearbeitet. Er klärt den Unterschied zwischen potenzieller (titrierbarer) und aktueller (H^+ -Ion-Konzentration) Acidität auf und entwickelt die von Wilhelmy angegebene Methode der Zuckerinversion zu einem im Lebensmittellaboratorium brauchbaren Verfahren. Die Fragen der Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat oder Calcium-

carbonat werden bearbeitet. Sehr eingehend studiert er (mit R. Dietzel und W. Sonneborn) die in einer Lösung von saurem Kaliumtartrat (Weinstein) bestehenden Gleichgewichte, die für den Säuregrad und den Werdegang des Weines wie auch die dabei erfolgende Abscheidung des Weinsteins maßgebend sind. Andere Arbeiten betrafen den Süßungsgrad der künstlichen Süßstoffe Saccharin und Dulcin, verglichen mit dem des Rohrzuckers. Über die hergebrachte rein analytische Tätigkeit hinaus richtet Paul den Blick der Nahrungsmittelchemiker auf das große Ziel der Forschung. Paul war vielfach als Berater für öffentliche Stellen tätig, auch als Mitarbeiter am Deutschen Arzneibuch, und war ein begeisterter Lehrer.

Die besondere Organisationskraft Pauls zeigte sich schon bei der Ernährungsnot des ersten Weltkrieges. Sie brachte ihn auf den Gedanken, für die Zukunft die Forschung auf dem Gesamtgebiet der Lebensmittelchemie (Gewinnung, Veredelung, Aufbewahrung und Zubereitung der Lebensmittel) intensiver zu gestalten. Er gewann namhafte öffentliche und private Stiftungsmittel für diesen Gedanken und setzte in zäher, rastloser Bemühung die Gründung der „Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie“ durch, die am 3. 4. 1918 erfolgte.

Heute, wo wir eine gewisse Notlage der Lebensmittelchemie im Verhältnis zu den vielen andrängenden Aufgaben empfinden (besonders auch eine Unzulänglichkeit der Lebensmittelchemiker-Prüfungsordnung, die ganz veraltet ist und an deren Erneuerung schon seit Jahren gearbeitet wird), müssen wir bedauern, daß Pauls weitblickende Gründung nicht in der Folge noch kräftiger gefördert wurde. Paul starb 1928; die Stiftungsmittel waren in der Inflation dahingeschwunden, neue in der Nachkriegszeit ungemein schwer zu beschaffen.

Erst Pauls Nachfolger Benno Bleyer gelang es, mit staatlicher und industrieller Hilfe die Forschungsanstalt im gleichen Hause selbständig zu machen. Zu den früheren Mitarbeitern kamen neue tüchtige Kräfte hinzu.

Von den Hauptthemen, die bereits Paul festgelegt hatte, werden an der Forschungsanstalt nach Arbeitsteilung mit anderen Instituten heute bevorzugt zwei gepflegt: die Aufklärung der Zusammensetzung unserer Nahrung (Lebensmittelanalytik) und die Prüfung und Bewertung aller Lebensmittel-Zusatzstoffe (Konservierungsmittel, Farbstoffe, Vitamine und anderem).

Quellen: Für die Überlassung zweier Tätigkeitsberichte der Forschungsanstalt 1922–28 und 1953–55), zweier Nachrufe auf Th. Paul und seines erwähnten Buches über Lebensmittelchemie bin ich Herrn Professor Dr. S. W. Souci zu bestem Dank verpflichtet.