

Chemische Formeln und die Entstehung der modernen organischen Chemie

Dr. Ursula Klein, Max-Planck-Institut für Wissenschaftsgeschichte, Wilhelmstraße 44,
10117 Berlin, <klein@mpiwg-berlin.mpg.de>

Im Januar 1835 schrieb Friedrich Wöhler an seinen schwedischen Mentor und Freund Jacob Berzelius:

Die organische Chemie kann einen jetzt ganz toll machen. Sie kommt mir wie ein Urwald der Tropenländer vor, voll der merkwürdigsten Dinge, ein ungeheures Dickicht, ohne Ausgang und Ende, in das man sich nicht hinein wagen mag (Wallach 1901, 1: 604)

Wöhlers Harnstoffsynthese sieben Jahre zuvor hatte offenbar wenig Einfluss auf sein Gesamtbild der organischen Chemie. In der Tat befand sich die organische Chemie in den 1830er Jahren in einem rasanten Umbruchprozess. Jacob Berzelius bemerkte 1839 die organische Chemie sei „ein Lieblingsstudium geworden, mit dem sich die Mehrzahl der Chemiker vorzugsweise beschäftigt.“ „Die Fortschritte“, so hieß es weiter, „sind erstaunlich, und der Anwuchs unserer Kenntnis darin seit den letzten zehn oder zwölf Jahren so groß, dass die organische Chemie eine weit ausgedehntere und umfassendere Wissenschaft geworden ist, als die ganze unvergleichlich mehr ausgearbeitete unorganische Chemie“. (Berzelius 1839, S. 289). „Fortschritt“ und Versuche der Lichtung des „Urwalds“ lagen offenbar in den 1830er Jahren eng beieinander.

Auf der Seite des Fortschritts verbuchte Wöhler z.B. seine Experimente mit Bittermandelöl, die er mit seinem Kollegen Justus Liebig in dessen Giessener Labor durchgeführt hatte. Über diese Experimente hieß es 1832 man sei „in dem dunkeln Gebiete der organischen Natur auf einen lichten Punkt getroffen“ (Wöhler und Liebig 1832, S. 249). Bei der Chlorierung von Bittermandelöl, den heutigen Benzaldehyd, war es Wöhler und Liebig gelungen, Benzoylchlorid herzustellen, und aus diesem wurden weitere Derivate gewonnen, die alle einen gemeinsamen Baustein, das „Benzoylradikal“, zu enthalten schienen. Ähnliche Erfolge konnten bereits Ende der 1820er Jahre die französischen Chemiker Jean-Baptiste Dumas und Polydore Boullay verbuchen. 1827 veröffentlichten Dumas und Boullay einen Bericht über Experimente zur Herstellung von gewöhnlichem Äther aus Al-

kohol und Schwefelsäure, in dem sie eine Jahrzehnte währende Debatte über die Erklärung der Ätherherstellung zumindest vorläufig zum erfolgreichen Abschluss brachten. Auf der Grundlage quantitativer Analysen und mit Hilfe von Formelgleichungen gelang es den beiden Chemikern sowohl die Entstehung von Äther als auch die Bildung zahlreicher Nebenprodukte vollständig zu bilanzieren und zu rekonstruieren. Ein Jahr später berichteten Dumas und Boullay über weitere Experimente zu Herstellung von „Äthern“ mit Salpetersäure und pflanzlichen Säuren (heute „Ester“). Gleichzeitig stellten sie eine neuartige Klassifikation von Alkohol, Äthern und einigen anderen organischen Verbindungen vor, in der erstmals die quantitative Elementarzusammensetzung und binäre Konstitution der Stoffe zu ausschlaggebenden Klassifikationskriterien gemacht wurden. Rückblickend bewertete Justus Liebig, der ansonsten nicht gerade freundschaftliche Gefühle für Dumas hegte, diesen neuen Klassifikationsvorschlag als einen Meilenstein in der Herausbildung der neuen Form der organischen Chemie:

Diese Arbeit war die erste im Felde der neuen organischen Chemie, wo man versuchte, durch ein gemeinschaftliches Band eine Reihe von Körpern mit einander in Beziehung zu bringen; sie machte in dieser Hinsicht den Anfang der jetzigen Epoche und ist für die Geschichte der Chemie von Wichtigkeit. (Liebig 1837)

Wenn man mit Liebig und Berzelius die Jahre 1827 und 1828 als Anfang einer neuen Epoche der organischen Chemie wertet, so markiert 1840, das Jahr in dem Dumas seine voll entwickelte Substitutions- und Typentheorie vorstellte, einen vorläufigen Höhepunkt in dieser Entwicklung. Im Folgenden möchte ich die Entstehung der neuen Form der organischen Chemie in den 1830er Jahren etwas genauer unter die Lupe nehmen. Die erste Frage, die sich dabei stellt, lautet natürlich: was ging der neuen organischen Chemie voraus? Wenn in den 1830er Jahren eine neue organische Chemie entstand, so muss es offensichtlich zuvor eine ältere Form gegeben haben. Ich möchte daher zuerst einen Überblick über strukturelle Merkmale dieser älteren Form – der Pflanzen- und Tierchemie des 18. und frühen 19. Jahrhunderts – geben und diese vergleichen mit der neuen organischen oder Kohlenstoffchemie. Danach gehe ich auf zwei Entwicklungsbedingungen der Kohlenstoffchemie ein: erstens auf Experimente mit Alkohol, Äthern und anderen Alkoholderivaten und zweitens auf die strukturierende Arbeit am Schreibtisch mit chemischen Formeln.¹

1. Überblick über die Pflanzen- und Tierchemie vor 1830

Die Pflanzen- und Tierchemie des späten 18. und frühen 19. Jahrhunderts war zum überwiegenden Teil eine Naturstoffchemie. Sie beschäftigte sich mit Pflan-

zen- und Tierstoffen, d.h. mit Materialien, die aus Pflanzen und tierischen Geweben extrahiert wurden. Diese Stoffe waren von zweifachem Interesse. Zum einen theoretisch als die näheren, noch zusammengesetzten stofflichen Komponenten der Pflanzen- bzw. Tierkörper und zum anderen praktisch als Medikamente. Fast alle um 1800 bekannten ca. 20 Arten von Pflanzenstoffen – die pflanzlichen Säuren, Fette, ätherischen Öle, Balsame, Gummi, Harze, Zucker, Tannin, Campher usw. – wurden als Medikamente verwendet und in den zeitgenössischen Apothekerbüchern beschrieben. Die experimentellen Techniken der Extraktion dieser Stoffe, von denen viele aus späterer Sicht Stoffgemische waren, sowie das Studium ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften standen im Zentrum der experimentellen Praxis der Pflanzen- und Tierchemie.

Die Pflanzen- und Tierchemie befasste sich jedoch nicht nur mit experimentellen Forschungsobjekten. Zum ihren Gegenständen, insbesondere in der Lehre, gehörte auch alles was als Tier- und Pflanzenökonomie oder –physiologie galt, d.h. Verdauung und Atmung der Tiere, Assimilation und Vegetation der Pflanzen, Pflanzenkeimung, Blüten- und Fruchtbildung, Gärung und Fäulnis usw., d.h. Gegenstände, die um 1800 nur selten experimentell untersucht wurden. Da die Thematisierung physiologischer Prozesse die Frage nach dem Ort des Geschehens nach sich zog, war auch die Anatomie einbezogen. Die Pflanzen- und Tierchemie des späten 18. und frühen 19. Jahrhunderts überschneidet sich somit erheblich mit zwei klassischen Bereichen der Naturgeschichte, der Botanik und der Zoologie.

Auch der Begriff des Lebens, ein Grundbegriff der sich formierenden Lebenswissenschaften, wurde in der Pflanzen- u. Tierchemie thematisiert. Jacob Berzelius, der Zeit seines Lebens, d.h. bis weit in die 1840er Jahre, an der traditionellen Pflanzen- und Tierchemie festhielt, bezeichnete das Verständnis der Phänomene des Lebens sogar als „Schlüssel zur Theorie der organischen Chemie“:

In der *lebenden Natur* scheinen die Elemente ganz anderen *Gesetzen* zu gehorchen, als in der toten, die Produkte ihrer gegenseitigen Einwirkungen werden daher ganz anders, als in dem Gebiete der unorganischen Natur. Die Ursache dieser Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der Elemente in der toten Natur und den lebenden Körpern zu entdecken, würde der *Schlüssel zur Theorie der organischen Chemie* sein. Sie ist indessen auf eine solche Weise verborgen, dass wir, wenigstens gegenwärtig, ohne alle Hoffnung sind, sie auszumitteln. ... Ein *lebender Körper, als Gegenstand einer chemischen Untersuchung betrachtet, ist eine Werkstätte, in welcher eine Menge chemischer Prozesse vorgehen, deren Endresultat ist, alle Erscheinungen hervorzubringen, deren Gesamtheit wir Leben nennen.* (Berzelius 1833–41, 6: 3, Hervorh. U. K.)

Es ist nicht ganz einfach, Berzelius' unterschiedliche Äußerungen über die Lebenskraft auf einen Punkt zu bringen. Während in obigem Zitat von „ganz besonderen Gesetzen“ in der lebenden Natur die Rede ist und damit wohl auch eine besondere Lebenskraft gemeint war, argumentierte Berzelius anderweilig für die Auffassung, die Lebenskraft sei eine bloße Modifikationen der allgemeinen chemischen Affinität. Allen diesen Varianten gemeinsam war jedoch die Auffassung, das Leben sei in erster Linie als ein chemisches Phänomen zu begreifen und der lebende Körper als chemische „Werkstätte“, wie es in obigem Zitat heißt.

Wenn wir die Pflanzen- und Tierchemie des späten 18. und frühen 19. Jahrhunderts mit der sich ab Ende der 1820er Jahre formierenden Kohlenstoffchemie vergleichen wollen, so sind vor allem die folgenden strukturellen Merkmale hervorzuheben:

1. Die Pflanzen- und Tierchemie des späten 18. und frühen 19. Jahrhunderts beschäftigte sich mit natürlichen Pflanzen- und Tierstoffen, der Pflanzen- und Tierphysiologie, der Anatomie, und der chemischen Pharmazie von pflanzlichen und tierischen Materialien. Zu den typischen Pflanzen- und Tierstoffen gehörten um 1800 Materialien wie Pflanzenschleime (auch Gummi), Harze, Balsame, flüchtige und fette pflanzliche Öle, Holzfasern, Blut, Milch, tierische Fette, Lymphe, Knochen usw.

2. Der Schwerpunkt der Experimente der Pflanzen- und Tierchemie lag bei der Extraktion von Pflanzen- und Tierstoffen und dem Testen ihrer chemischen Eigenschaften. Das Testen chemischer Eigenschaften wurde dabei nur in Ausnahmefällen auf ein Studium chemischer Reaktionen ausgeweitet. Dagegen gab es schon im frühen 18. Jahrhundert chemische Analysen von Pflanzen- und Tierstoffen durch trockene Destillation, die teilweise auch quantitative Abschätzungen implizierten. Im letzten Drittel des 18. Jahrhunderts wurde die Praxis und Theorie der quantitativen Analyse von Pflanzen- und Tierstoffen jedoch durch Antoine Laurent Lavoisier grundlegend verändert.

3. Die Identifikation und Klassifikation der Pflanzen- und Tierstoffe erfolgte über ihre natürliche Herkunft (oder die Methode der Extraktion) und die unmittelbar beobachtbaren und chemischen Eigenschaften, wie Farbe, Geruch, Geschmack, Lösbarkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, Brennbarkeit usw. Seit dem späten 18. Jahrhundert wurden zuweilen auch physikalische Präzisionsmessungen von Siedepunkt, Schmelzpunkt und spezifischem Gewicht vorgenommen.

Im Vergleich dazu war die moderne Form der organischen Chemie, die Kohlenstoffchemie, die sich von Ende der 1820er bis Anfang der 1840er Jahre formierte,

1. eine Chemie von Natur- und Kunst- oder Laborstoffen. Bereits in der Mitte des 19. Jahrhunderts übertraf die Zahl der im Labor hergestellten chlorierten und bromierten Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Aldehyde, Säuren usw. die Zahl der aus Pflanzen- und Tierkörpern isolierten reinen Naturstoffe um ein Vielfaches. Dazu kamen die aus Steinkohlenteer, einem Abfallprodukt der neuen Gasindustrie, stammenden aromatischen Verbindungen. Natürliche Stoffgemische und organisierte Stoffkomplexe wie Harze, Balsame, Holzfasern, Blut, Milch und Knochen verschwanden aus der modernen organischen Chemie ebenso wie die Tier- und Pflanzenphysiologie und die Anatomie. Die zuvor zentrale Beschäftigung mit der chemischen Pharmazie trat in den Hintergrund.

2. In der Kohlenstoffchemie lag der Schwerpunkt der Experimente auf der experimentellen Untersuchung chemischer Reaktionen, der exakten quantitativen Elementaranalyse und der Analyse der Konstitution – ab Mitte des 19. Jahrhunderts auch der molekularen Struktur – von Kohlenstoffverbindungen. Chemische Formeln wurden zu unentbehrlichen Instrumenten („paper tools“) der Interpretation chemischer Reaktionen und der Bildung von Modellen der Konstitution und Struktur von Kohlenstoffverbindungen.

3. In der ab Ende der 1820er Jahre entstehenden Kohlenstoffchemie bedeutete „organischer Stoff“ nicht mehr „ein ausschließlich durch Lebewesen synthetisierter und aus diesen extrahierter Stoff“, sondern „reine Kohlenstoffverbindung mit konstanter stöchiometrischer Zusammensetzung“. Dies implizierte den Ausschluss zahlreicher Stoffe der Pflanzen- und Tierchemie. Die Identifikation und Klassifikation von Kohlenstoffverbindungen erforderte die quantitative Analyse und das Zuschreiben chemischer Formeln. Die Identifikation und Klassifikation organischer Verbindungen wurde auf diese Weise durchgehend experimentellisiert und quantifiziert. Insgesamt war die Kohlenstoffchemie ein neuartiges Arbeitsgebiet, in dem das experimentelle Studium chemischer Reaktionen, die quantitative Analyse und die interpretierende und modellierende Arbeit am Schreibtisch mit chemischen Formeln systematisch miteinander vernetzt wurden.

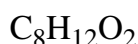
2. Zur Rolle der Experimente mit Alkohol, Äthern und anderen Alkoholderivaten

Ich komme nun zu der Frage wie sich die Kohlenstoffchemie aus der Pflanzen- und Tierchemie entwickelte. Dieser Entwicklungsprozess war komplex, so dass ich mich hier auf zwei Faktoren konzentrieren muss: die Rolle der Experimente mit Alkohol und Alkoholderivaten und die Rolle chemischer Formeln.² Ich habe

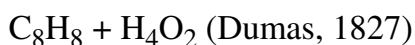
bereits eingangs erwähnt, dass Liebig und Berzelius die Äther-Experimente Dumas' und Boullays von 1827 und die nachfolgende neue Form der Klassifikation organischer Verbindungen im Jahre 1828 als Anfang einer neuen Epoche der organischen Chemie bewerteten. Weitere Schritte in diese Richtung waren Experimente Liebigs mit Alkohol und Chlor im Jahr 1832, die zur Entdeckung von Chloral und Chloroform führten und die Wiederholung dieser Experimente zwei Jahre später durch Jean Dumas, die ein neuartiges Verständnis organisch-chemischer Reaktionen einleiteten, das im Begriff der „Substitution“ zum Ausdruck kommt. Auch die Einführung des neuen Begriffs der „Substitutionen“ im Jahre 1834 erfolgte im Kontext von Experimenten mit Alkohol und Alkoholderivaten. Diese Experimente waren wiederum eingebettet in eine heftige Kontroverse, die in die Chemiegeschichte als Kontroverse über Radikaltheorien eingegangen ist.

Einige wenige Worte zu dieser Kontroverse, die auch ein Markstein in der Herausbildung der Kohlenstoffchemie ist. Die Radikaltheorien der 1830er Jahre, zu deren wichtigsten Protagonisten Dumas, Liebig und Berzelius gehörten, postulierten allesamt eine binäre, den anorganischen Salzen analoge Konstitution organischer Verbindungen. Demgemäß sollten alle organische Verbindungen aus zwei stofflichen Bestandteilen bestehen, einem stabilen zusammengesetzten Bestandteil, dem organischen Radikal, und einer zweiten Komponente. Die Kontroverse bezog sich lediglich auf die besonderen Modelle der binären Konstitution einzelner Stoffe. Die binären Konstitutionsmodelle Liebigs, Berzelius' und Dumas' für Alkohol und Alkoholderivate bildeten einen Kristallisationspunkt der Auseinandersetzung. Alle drei Chemiker gingen z. B. (im Prinzip) von derselben Summenformel für Alkohol aus, kamen aber zu unterschiedlichen binären Formelmodellen (auch „rationelle Formeln“):³

Summenformel (wenn C = 6 und gleiches Molekulargewicht):



Verschiedene Manipulationen der Formel:



Ölbild. Gas (Äthylen) plus Wasser



Hypothet. Radikal plus Wasser



Hypothet. Radikal plus Sauerstoff

Lediglich das Dumas'sche Formelmodell nahm ein organisches Radikal an, das einem bekannten Laborstoff entsprach, dem ölbildenden Gas (später Äthylen), das als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Schwefelsäureäther aus Alkohol und Schwefelsäure entstand. Die von Liebig und Berzelius postulierten Radikale waren dagegen hypothetische Stoffe, an die die bloße Hoffnung einer späteren experimentellen Isolierung geknüpft war. Wie ich andernorts im Detail gezeigt habe (Klein 2003), war die Arbeit mit chemischen Formeln und ihre entsprechende Manipulation eine entscheidende Voraussetzung für alle drei Modelle.

Ich kann hier aus Platzgründen nur kurz erwähnen, dass die gesamte Theorie der binären Konstitution organischer Verbindungen durch die Praxis und Theorie der Substitution unterminiert und gegen 1840 schließlich irrelevant wurde. Dabei ist es eine besondere Ironie der Wissenschaftsgeschichte, dass sich das neue Verständnis organisch-chemischer Reaktionen als Substitutionsreaktionen im Kontext einer Kontroverse entwickelte, die sich wenige Jahre später durch eben diesen Begriff der Substitution als belanglos erweisen sollte. Dennoch: auch wenn das Binaritätskonzept aus späterer (und heutiger) Sicht falsch war, so hatte es in der Entstehungsphase der Kohlenstoffchemie eine wichtige, konstitutive Funktion. Es stimulierte die erste Form der experimentellen organischen Strukturfor-schung mittels quantitativer Analysen, dem Studium chemischer Reaktionen und der Anwendung chemischer Formeln für die Bildung von Modellen von Reaktionen und Konstitutionen.

Die Kontroverse der 1830er Jahre über organische Radikale, die sich übrigens auf einem rein innerakademischen wenn auch internationalen Parkett abspielte, gehört zu den meist diskutierten Kontroversen der Chemiegeschichte und gilt gleichzeitig als Markstein der Entstehung der modernen organischen Chemie. Dennoch sind zwei, für das historische Verständnis der Entstehung der Kohlenstoffchemie wichtige Fragen bisher nicht untersucht worden: warum spielten Alkohol, Äther und andere Alkoholderivate eine so herausragende Rolle in der Kontroverse? Und warum sind die strittigen Fragen über Radikale anhand chemischer Formeln diskutiert worden? Dazu ist zunächst festzuhalten, dass die Experimente der 1830er Jahre mit Alkohol und Alkoholderivaten eine längere Geschichte hatten. Weingeist, Alkohol und Äther wurden im 18. Jahrhundert als Medikamente verwendet. Seit Mitte des 18. Jahrhunderts beschäftigten sich zahl-

reiche Chemiker wiederholt mit der experimentellen Technik und der Erklärung der Ätherherstellungen, darunter berühmte Chemiker wie Guillaume F. Rouelle, Pierre J. Macquer, Antoine Baumé, Antoine F. de Fourcroy und Louis N. Vauquelin. Die Pflanzenchemie hatte engste Verbindungen mit dem Apothekergerwerbe, und diese gewerblich-praktische Anbindung der Pflanzenchemie war auch ein wichtiger institutioneller Kontext für die Kontinuität der chemischen Beschäftigung mit Alkohol und Äthern im frühen 19. Jahrhundert. Auch wenn die Experimente mit Alkohol und Äthern keine Rolle für die Pflanzenanalyse und die epistemischen Kernfragen der Pflanzenchemie spielten, so beschäftigten sich dennoch zahlreiche Chemiker vor allem deshalb mit ihnen, weil sie pharmazeutisch nützlich waren.

Anfang des 19. Jahrhunderts entdeckten insbesondere französische Chemiker, wie z. B. Louis Jacques Thenard, weitere interessante Seiten von Alkohol und Äthern. Erstens, mit diesen Stoffen ließen sich exakte quantitative quantitative Analysen durchführen. Rückblickend findet sich dafür eine einfache Erklärung: während viele der typischen Pflanzenstoffe, wie Fette, Öle und Harze, nicht-stöchiometrische Stoffgemische waren, lagen mit Alkohol und Äthern chemische Reinstoffe mit konstanter quantitativer Zusammensetzung vor. Mindestens ebenso wichtig war zweitens die Tatsache, dass die Äther- bzw. Esterbildungen umkehrbare Reaktionen waren und dass die Bildung und Hydrolyse von Estern den anorganischen Salzbildungen und –zerlegungen ähnlich war. Als Resultat zahlreicher Experimente vertrat Thenard bereits 1808 die These, die Bildung der Äther (bzw. Ester) der Salzsäure und der Pflanzensäuren seien der Salzbildung analog, wobei der Alkohol die Rolle der Base übernehme. Entsprechend waren die Äther (Ester) als binäre, den Salzen analoge Verbindungen aufzufassen. Die Entstehung von Äthern wurde seit dieser Zeit wiederholt experimentell untersucht, wobei neue Nebenprodukte gefunden wurden, die neue Erklärungsprobleme aufwarfen. Solche Erklärungsprobleme stellten 1827 den unmittelbaren Anlass für Dumas' und Boullays' Experimente zur Ätherbildung dar. In der Auswertung dieser quantitativ durchgeführten Experimente, die das Problem der Ätherherstellung vorerst klärten, setzten Dumas und Boullay erstmals chemische Formeln ein. Durch die Aufstellung von Formelgleichungen gelang es ihnen zu beweisen, dass ein 1820 entdecktes neues Reaktionsprodukt (Schwefelweinsäure, heute Äthylhydrogensulfat) tatsächlich ein Nebenprodukt war, das die Hauptreaktion, die Ätherbildung, nicht beeinflusste.

Alkohol, Äther und Ester waren ideale Modellsubstanzen für Analogiebildungen und für die Ausweitung des Verständnisses chemischer Reaktionen, vor allem der Salzbildungen, sowie des Konzepts der binären Konstitution von der anorganischen auf die organische Chemie. Obwohl Alkohol und Alkoholderivate beson-

dere Stoffe sind, die sich in vielerlei Hinsicht von anderen organischen Stoffgruppen unterscheiden, spielten sie eine ähnliche Rolle wie *Drosophila* oder *Ara-bidopsis* in der experimentellen Genetik des 20. und 21. Jahrhunderts. Wie diese sog. „Modellorganismen“ waren Alkohol und die Äther „Modellstoffe“ für die Strukturierung der organischen Chemie und ihrer angestrebten Vereinheitlichung mit der anorganischen Chemie.

3. Die Rolle chemischer Formeln

Ich komme nun zu einer zweiten Entstehungsbedingung der Kohlenstoffchemie, der Anwendung chemischer Formeln. Die linearen chemischen Formeln (wie z.B. H_2O für Wasser) wurden bereits 1813 von Jacob Berzelius eingeführt, und zwar in die anorganische Chemie. Das Berzelius'sche Notationssystem hatte von Anfang an multiple Bedeutungen. Chemische Formeln gaben zum einen die messbare, stöchiometrische Zusammensetzung einer chemischen Verbindung an. Zum anderen hatten sie aber auch einen theoretischen Gehalt, da sie die stöchiometrische Zusammensetzung diskontinuierlich, in Form von Buchstaben und (kleinen) ganzen Zahlen, darstellten. Mit der Anwendung der algebraischen Notationsweise in der Physik teilten sie den Vorteil, dass sie keine genauen theoretischen und ontologischen Festlegungen erforderten. Die genaue theoretische Bedeutung der Buchstaben und Zahlen konnte kontextabhängig bestimmt werden und ließ darüber hinaus Spielraum für individuelle theoretische Varianten. Die Einheiten chemischer Formeln konnten als physikalische Atome, aber auch als Volumina, Äquivalente, stoffliche Portionen usw. gedeutet werden. Ein Chemiker des 19. Jahrhunderts musste also nicht unbedingt ein philosophischer oder physikalischer Atomist oder Anhänger der chemischen Strukturtheorie der 1860er Jahre sein, wenn er chemische Formeln verwendete.

Bis ca. 1820 war Berzelius äußerst skeptisch, dass die Verwendung seiner chemischen Formeln in der organischen Chemie zu rechtfertigen sei, da organische Verbindungen sich nicht unter die damalige Formulierung des Gesetzes multipler Proportionen subsumieren ließen. Dennoch fand dieses Notationssystem in den 1830er Jahren vor allem in der organischen Chemie stärkere Verbreitung. In der organischen Chemie übernahmen chemische Formeln mindestens fünf strukturierende und wissensgenerierende Funktionen. Sie ermöglichten erstens die eindeutige Identifikation und Demarkierung organischer Stoffarten. Zweitens ergänzten sie experimentelle Daten bei der Untersuchung organisch-chemischer Reaktionen, indem sie Angaben über die Massen reagierender Stoffe machten. Drittens waren sie Instrumente, „paper tools“, für die Interpretation chemischer Reaktio-

nen in Form von Formelgleichungen. Viertens ermöglichten sie die Ausweitung der Theorie der binären Konstitution auf organische Verbindungen, und fünftens waren sie Instrumente für die neue, auf Zusammensetzung und Konstitution fußende Form der Klassifikation organischer Verbindungen. Die generative Funktion Berzelius'scher Formeln in der organischen Chemie des frühen 19. Jahrhunderts erstreckte sich somit auf Experimente, die Identifikation und Klassifikation von Stoffen sowie Modell- und Theoriebildung, d.h. auf praktisch alle Bereiche einer wissenschaftlichen Kultur. Sie waren somit eine unentbehrliche Voraussetzung für die Transformation der naturhistorisch und pharmazeutisch ausgerichteten Pflanzen- und Tierchemie des 18. und frühen 19. Jahrhunderts in die Kohlenstoffchemie.

Aus Zeitgründen kann ich nur eine dieser Funktionen etwas genauer erläutern, nämlich die Rolle chemischer Formeln für die eindeutige Identifikation und Abgrenzung organischer Stoffe. Nachdem Jacob Berzelius etwa zehn Jahre lang organische Verbindungen quantitativ analysiert hatte, zog er 1818 das folgende Resumé:

Wir haben gefunden, dass der Zucker aus 6,802 pCt. Wasserstoff, 44,115 Kohle, 49,083 Sauerstoff, das Gummi aus 6,792 pCt. Wasserstoff, 41,752 Kohle, 51,456 Sauerstoff bestehe. Es liegt am Tage, dass sehr gute Analysen unorganischer Körper oft weit mehr von einander abweichen, als diese beiden Resultate ... (Berzelius 1973, 50 f.)

Die Überschneidungen der Analyseergebnisse verschiedener organischer Stoffarten, so lautete die Schlussfolgerung von Berzelius, verhinderten ihre eindeutige Identifikation. Chemische Formeln zogen dagegen eindeutige Grenzen im quantitativen Kontinuum organisch-chemischer Verbindungen. Gummi arabicum und Rohrzucker wurden erst durch Berzelius' Umwandlung der Analysedaten in chemische Formeln – $12\text{O} + 13\text{C} + 24\text{H}$ für Gummi arabicum und $10\text{O} + 12\text{C} + 21\text{H}$ für Rohrzucker – als deutlich unterscheidbare Stoffspezies repräsentiert. Ich möchte nur kurz hinzufügen, dass Berzelius' Erkenntnis und die durch Formeln ermöglichte eindeutige Identifikation organischer Verbindungen einen Preis hatte: das empirische Gesetz multipler Proportionen, das bis 1818 auf kleine ganze Zahlen von 1 bis 3 begrenzt war, musste auf erheblich größere Zahlen ausgeweitet werden.

Schlussbetrachtungen

Bereits 1787 hatte Antoine L. Lavoisier postuliert, dass alle Pflanzen- und Tierstoffe hauptsächlich aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen. Ende der 1770er Jahre hatte Lavoisier erste quantitative Verbrennungsanalysen organischer Verbindungen durchgeführt, und er hatte zusammen mit Fourcroy, Berthollet und Guyton de Morveau einen neuen Klassifikations- und Nomenklaturvorschlag ausgearbeitet, der eine Vereinheitlichung der Mineral-, Tier- und Pflanzenchemie anstrebte. Trotzdem wäre es falsch, wenn man annehmen würde, dass die historischen Prozesse, die vier Jahrzehnte später, von Ende der 1820er Jahre an zur Konstituierung der Kohlenstoffchemie führten, einem Lavoisier'schen Forschungsprogramm – im Sinne eines konkret formulierten und geplanten Vorhabens – geschuldet waren. Wenn man die Entwicklungsprozesse in der organischen Chemie der 1830er Jahre zu rekonstruieren versucht, so hat man vielmehr auf den ersten Blick den Eindruck eines sich bewegenden Stroms, der alle beteiligten Individuen mitriss und von niemandem steuerbar war – auf diese Metapher hat vor einigen Jahren der amerikanische Chemiehistoriker Frederic L. Holmes zurückgegriffen (Holmes 1993). Das Ergebnis der Entwicklung, die Kohlenstoffchemie der 1840er Jahre, war in dieser Form weder von den beteiligten Chemikern antizipiert worden, noch kann man dieses Entwicklungsergebnis den Einzelleistungen eines Individuums oder den sozialen und intellektuellen Bedingungen einer einzelnen Institution zuschreiben.

Wir haben es hier mit einem historischen Prozess zu tun, in dem es allmähliche Veränderungen gab, wie die Entwicklung der Experimente mit Alkohol und Äthern, aber auch eine beschleunigte Entwicklung und eine heftige Kontroverse in den 1830er Jahren. Alkohol, Äther und andere Alkoholderivate standen nicht zufällig im Zentrum der Kontroverse über Radikaltheorien. Sie waren vielmehr Modellsubstanzen für eine quantifizierte und experimentalisierte organische Chemie, die Übertragung des Binaritätskonzepts von der anorganischen auf die organische Chemie und die damit angestrebte Vereinheitlichung der Chemie. Gleichzeitig und auf unvorhergesehene Weise entwickelten sich jedoch in der Arbeit mit diesen Stoffen ganz neue Perspektiven, wie das neue Verständnis organisch-chemischer Reaktionen als Substitutionen. Der Rekonstruktion organisch-chemischer Reaktionen mit chemischen Formeln und dem Aufstellen binärer Konstitutionsmodelle kam dabei eine ausschlaggebende Rolle zu.

Justus Liebig, der in den 1830er Jahren zu den aktivsten Chemikern gehörte, die sich dem Studium der Konstitution organischer Verbindungen und ihrer chemischen Reaktionen widmeten, kehrte dieser Forschung etwa um 1840 den Rücken.

„Die mühevollen Untersuchungen der zahllosen Kohlenwasserstoffverbindungen und ihrer Zersetzungsprodukte durch Chlor und andere Dinge“, bemerkte er, seien „nutzlos für die Wissenschaft“, und er fuhr fort:

Diese Substanzen kommen nicht in der organischen Natur vor, sie spielen keine Rolle, welche unser Interesse fesselt; ... Das Merkwürdigste, das Interessanteste und Nützlichste in den chemischen Forschungen, es hat mit Zahlen nur wenig zu schaffen ... Sobald wir einen organischen Körper mit Chlor behandeln, machen wir ihn, insofern Chlor zu seinen Bestandtheilen tritt, zu einem unorganischen. Chlorverbindungen dieser Art kommen in der organischen Natur nicht vor, ihre Kenntnis bringt uns keinen Nutzen; kennen wir das Verhalten von zwei oder drei dieser Körper, so sind alle Fragen gelöst ... So kommen mir alle Forschungen über die Substitutionstheorie wahrhaft trostlos und unbefriedigend vor.
(Liebig, 1841, 203f.; Hervorh. U. K.)

Nutzbringend war in den Augen Liebigs nur eine Pflanzen- und Tierchemie, die sich mit natürlich vorkommenden Stoffen und Prozessen beschäftigte, und die er seit etwa 1840 mit seiner Agrar- und Tierchemie zu verwirklichen suchte. Um diese Zeit konnte Liebig natürlich nicht ahnen, dass sich die neue Form der organischen Chemie mit ihren Substitutionen, Formelgleichungen und Konstitutionsmodellen in weniger als zwei Jahrzehnten mit der synthetischen Farbindustrie verbünden und auf diese Weise ihre Nützlichkeit unter Beweis stellen würde.

Liebigs Tier- und Agrarchemie ist auch ein Beispiel für die institutionelle Form, in der einzelne Elemente der traditionellen Pflanzen- und Tierchemie überlebten. Die Entstehung der Kohlenstoffchemie bedeutete nämlich nicht das totale Ende der alten Pflanzen- und Tierchemie. Im Zuge der Herausbildung spezieller wissenschaftlicher Disziplinen und Subdisziplinen im 19. Jahrhundert setzten wissenschaftliche Felder wie Agrarchemie, medizinische Chemie, physiologische Chemie, Botanik und botanische und chemische Pharmazie einzelne Aktivitäten der älteren Pflanzen- und Tierchemie fort.

Zitierte Literatur

J.-J. Berzelius, „Ueber einige Fragen des Tages in der organischen Chemie“, *Annalen der Physik und Chemie* 47 (1839), S. 289–322.

J.-J. Berzelius, *Lehrbuch der Chemie*, Übers. von F. Wöhler, 3 (Dresden 1835 -).

J.-J. Berzelius, *Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Electricität; nebst Tabellen über die Atomgewichte der meisten unorganischen Stoffe und deren Zusammensetzungen* (Dresden 1820), Reprint (Hildesheim 1973).

F. L. Holmes, "Justus Liebig and the construction of organic chemistry", *Chemical sciences in the modern world*, hg. v. Seymour H. Mauskopf (Philadelphia 1993), S. 119–134.

U. Klein, *Experiments, models, paper tools: Cultures of organic chemistry in the nineteenth century* (Stanford 2003).

J. Liebig, „Ueber die Aethertheorie, in besonderer Rücksicht auf die vorhergehende Abhandlung Zeise's“, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 23 (Heidelberg 1837), S. 12–42.

J. Liebig, „Anmerkung zu vorstehender Abhandlung“ [von J. B. Dumas and J. S. Staß], *Annalen der Chemie und Pharmacie* 38 (Heidelberg 1841), S. 195–216.

Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler, hg. v. O. Wallach (Leipzig 1901).

F. Wöhler, J. Liebig, „Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure“, *Annalen der Pharmacie* 3 (Heidelberg 1832), S. 249–282.

- 1 Zu den folgenden Ausführungen siehe auch Klein (2003). Angaben zu Primär- und Sekundärliteratur sind ebenfalls in Klein (2003) zu finden.
- 2 Zu weiteren Entwicklungsbedingungen siehe Klein (2003).
- 3 „Im Prinzip“ heißt hier, gleiche Atom- und Molekulargewichte vorausgesetzt.