

# 175 Jahre Wöhlers Harnstoff-Synthese\*

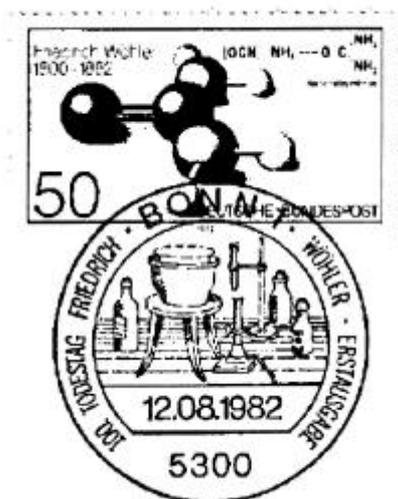
Dr. Herbert Teichmann, Moosdorfstraße 4, 12435 Berlin

Cottbus, seit 1445 brandenburgisch-preußische Enklave in der bis 1815 sächsischen Markgrafschaft Lausitz, zählt schwerlich zu den Brennpunkten der Chemiehistorie.<sup>1,2</sup> Eine entfernte Beziehung zum Thema liefert der Amtshauptmann des ca. 35 km westlich gelegenen Senftenberg Johann Hektor von Klettenberg (1669-1720); er praktizierte zwar keine Chemie, wohl aber Alchimie und endete als betrügerischer Goldmacher beim Scharfrichter auf der Festung Königstein.<sup>3</sup> Seine Großnichte Susanna Katharina von Klettenberg (1723-1774), eine fromme Pietistin gänzlich anderen Charakters, widmete sich experimentell wie literarisch alchimistischen Studien und war 1768/69 in Frankfurt am Main von nachhaltigem Einfluss auf den physisch und psychisch kränkelnden Leipziger Ex-Studenten J. W. Goethe;<sup>4</sup> von letzterem wird abschließend noch die Rede sein.

Die Titelreaktion, ungewöhnlich häufig Gegenstand mehr oder minder fachbezogener Kommentare und Publikationen, soll im vorliegenden Beitrag in den Zusammenhang von Wöhlers Experimentaluntersuchungen gestellt werden. Sofern nicht längst geschehen, wird Wöhler tunlichst selbst dabei zu Wort kommen, ebenso wie weitere Akteure. Auf die Folgeliteratur dagegen wird im vierten Abschnitt nur so weit wie eben als notwendig empfunden eingegangen. Die interessante Interpretation eines Bezugs auf eine berühmte Szene der klassischen deutschen Nationalliteratur sei abschließend vorgestellt.

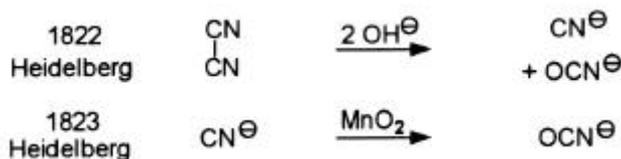
## Zur Vorgeschichte

Wöhlers Harnstoff-Bildung von 1828 ging gleichsam als Namensreaktion in die Geschichte ein. Wer sonst nichts weiß über Wöhler, weiß zumindest, dass er Harnstoff gemacht hat. Sogar die Bundespost ehrte Wöhler auf einer Sondermarke zum 100. Todestag mit der Reaktionsgleichung, graphisch attraktiv ergänzt durch ein ball-stick-Modell des Produktes (Abb. 1).



**Abb. 1:** Sonderausgabe der Bundespost zum 100. Todestag Wöhlers

Weit weniger publikumsträchtig sind die Umstände, die zu dem Produkt führten und die mit einem Grundthema der Experimentalarbeiten des jungen Wöhler zusammenhängen. Seit früher Jugend leidenschaftlich chemisch experimentierend, hatte dieser als junger Medizinstudent durch Disproportionierung des Dicyans die Salze der Cyansäure entdeckt und sie dann auch bei der Cyanid-Oxidation erhalten.<sup>5, 6</sup>



Sowohl diese durch den Chemiker Leopold Gmelin (1788-1853)<sup>7</sup> geförderten Arbeiten als auch eine unter Gmelin und dem Mediziner Friedrich Tiedemann (1781-1861) ausgeführte preisgekrönte Untersuchung über die Isolierung von Substanzen aus dem Urin<sup>8</sup> sollten im folgenden Kontext von Bedeutung werden.

Nach der Promotion ging Wöhler Ende 1823 für knapp ein Jahr nach Stockholm, wo er neben den ihm von Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) gestellten anorganisch-präparativen und -analytischen Aufgaben auch die Cyansäure-Untersuchungen fortführte.

Eine von ihm publizierte Analyse des Silbersalzes<sup>9</sup> hielt Liebig für falsch. Dieser hatte die gleichen Werte für sein Knallsilber gefunden<sup>10</sup> (das Phänomen der Isomerie war noch nicht bekannt) und zudem bei der Nacharbeitung von Wöhlers

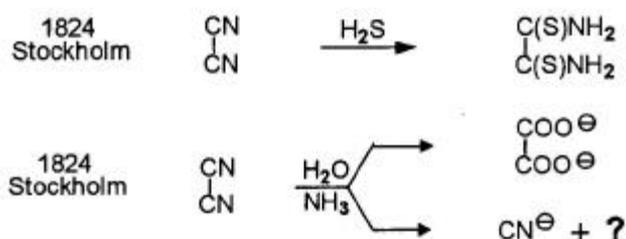
Analyse andere Resultate erhalten; aufgrund dieses fragwürdigen Ergebnisses wollte er dessen Säure sogar umbenannt wissen.<sup>11</sup> Unter dem Titel: "Neue Analyse von Wöhlers Cyansäure" trug Liebig 1825 ausgerechnet vor der 4. Naturforscherversammlung in Wöhlers Heimatstadt Frankfurt darüber vor. Dieser war empört, vor allem über die Unterstellung eines "6procentigen chemischen Bocks", wie er sich ausdrückte.<sup>12</sup> Er wiederholte seine Analyse, mit unverändertem Ergebnis.<sup>13</sup> Dabei hatte Berzelius schon am 1. April 1825 an Eilhard Mitscherlich (1794-1863) geschrieben: "... Ich glaube nicht, daß Wöhlers Versuche fehlerhaft sind, da meine eigenen Zweifel ihn zwangen, sie auf viele verschiedene Arten zu wiederholen".<sup>14</sup> Auch Wöhler selbst betont bei der Schilderung seines Stockholmer Tagesablaufs gegenüber dem Jugendfreund und einstigen Mitexperimentator Hermann von Meyer (1801-1869), er "fange dann eine schauerhaft genaue Analyse mit Kupferoxyd an (nehmlich an einer neuen Cyan-Verbindung, die ich das Unglück hatte zu entdecken ...)".<sup>15</sup> Liebig musste zugeben, daß ihm selbst ein Fehler unterlaufen war.

Die anfängliche Konfrontation legte aber letztlich den Keim zu der einzigartigen lebenslangen Gelehrtenfreundschaft. Sie beginnt mit der Korrespondenz Ende der 1820er Jahre, indem Liebig versichert: "... Ich bin überzeugt, daß unser Freundschaftsverhältnis durch die Scharmützel, die wir uns geliefert haben und noch liefern können, nie eine Störung erleiden wird ..." <sup>16</sup> Das "noch liefern können" findet bald statt, bei gemeinsamen Untersuchungen an der Mellithsäure, wo Liebig einen Stickstoffgehalt annimmt, und der Pikrinsäure, bei der Wöhler mit seiner Oxidationsstufe des Stickstoffs ebenfalls recht behält. Um dem öffentlichen Eindruck anhaltender Animositäten zu begegnen, hatte Wöhler 1829 die höchst modern anmutende grenzüberschreitende Kooperation Berlin-Gießen vorgeschlagen.<sup>17, 18</sup> 1830 bietet er ihm das "Du" an und im gleichen Jahr publizieren sie gemeinsam eine 31seitige Cyansäure-Arbeit.<sup>19</sup> - Bemerkenswert ist übrigens, dass die beiden kongenialen Geister sich seit früher Jugend mit isomeren Säuren befaßten, Wöhler mit der Cyan- und Liebig mit der Knallsäure; schon als 15jähriger hatte Liebig einem Marktschreier die Bereitung des Silberfulminats abgesehen.

## **Präludium in Stockholm**

Zu Wöhlers präparativen Errungenschaften in Stockholm gehört die Entdeckung des Rubeanwasserstoffs (Dithiooxamids) bei der Reaktion von Dicyan mit Schwefelwasserstoff. Dadurch weist er - nach der für den Charakter eines Pseudohalogens typischen Disproportionierungsneigung - auch die Funktion des Dicyans als Dinitril der Oxalsäure nach.<sup>20</sup>

Wie Schwefelwasserstoff (und zuvor schon Wasser, alkalisch gemacht mit Bariumhydroxid) ließ Wöhler jetzt auch wässrigen Ammoniak auf sein Dicyan einwirken.<sup>21</sup> Hier aber verlief die Reaktion uneinheitlich und offenbarte beide Charakteristika des Dicyans. Ammoniak benahm sich z. T. so wie der Schwefelwasserstoff, es erfolgte also Addition und weiter Verseifung des Diamids zur Oxal-säure.



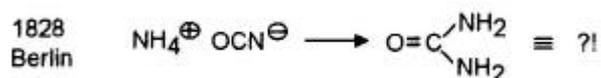
Damit war erstmalig die Bereitung eines sogenannten vegetabilischen Stoffes aus anorganischen Vorstufen gelungen. Im Gegensatz zum Echo auf die spätere Harnstoff-Veröffentlichung fand man gar nichts Spektakuläres an dieser ersten Grenzüberschreitung im System der drei Reiche der Natur, dem mineralischen, vegetabilischen und animalischen.<sup>22</sup>

Neben der Verseifung lief mit wässrigem Ammoniak noch eine andere Reaktion ab, analog offenbar der mit kaustischen Alkalien. Ein Produkt dieser Disproportionierung, das Cyanid, ließ sich eindeutig nachweisen. Doch anstelle des Cyanats als dem zweiten isolierte Wöhler eine weiße kristalline Substanz, die keineswegs die Eigenschaften eines Salzes aufwies und dennoch auch bei Umsetzungen von Cyanat- mit Ammonium-Salzen anfiel.

Eine Unterbrechung erfuhren die Untersuchungen mit dem Weggang aus Stockholm. Nach anfänglichen Plänen zu einer Habilitation an der Universität Heidelberg trat Wöhler - nicht ohne kluge Nachhilfe seitens Berzelius' - 1825 seine erste Arbeitsstelle in Berlin an. Es war die eines Lehrers für Chemie, Mineralogie und Technologie an der im Vorjahr gegründeten Städtischen Gewerbeschule, einer lateinlosen Oberschule.<sup>23</sup> Mit 16 Wochenstunden Unterricht, Schülerpraktika und Exkursionen, dazu öffentlichen Abendvorlesungen und der Übersetzung von Berzelius' voluminösem Lehrbuch sowie dessen Jahresberichten (einschließlich der zeitaufwendigen Korrektur-, Drucklegungs- und Korrespondenzaktivitäten) war Wöhler mehr als ausgelastet. Damit hatte er sich erst einmal zu arrangieren; für eigene Forschung verblieb nur die höchst knappe Freizeit.<sup>24</sup> Es ist erstaunlich, dass trotzdem zwei Dutzend Publikationen in Poggendorffs Annalen während seiner gut sechs Berliner Jahre erscheinen, im Schnitt also vier pro Jahr.

## Der Durchbruch in Berlin

Vorbelastet durch die Kenntnis der trivialen Lösung können wir heute schwerlich mehr nachempfinden, welche Probleme das Fragezeichen aufwarf, zu einer Zeit vor Etablierung des Isomerie-Begriffs. Als schließlich das Talent sich durchsetzte, erforderte dies nicht nur ein besonderes Gespür, sondern auch eine solide Stoffkenntnis. Bei wiederholtem Durchlesen seiner Stockholmer Labornotizen fiel Wöhler auf, dass einiges am Verhalten der fraglichen Substanz offenbar schon bekannt war. So gaben Säuren weder den charakteristischen Cyansäure-Geruch noch eine CO<sub>2</sub>-Entwicklung; Salpetersäure schied sogar ein Salz ab, aus dem Basen die Substanz wieder freisetzten. Wie er jetzt reagierte, entnehmen wir seinem ausführlichen Bericht an Berzelius: "Nun war ich au fait, und es bedurfte nun weiter nichts als einer vergleichenden Untersuchung mit Pisse-Harnstoff, den ich in jeder Hinsicht selbst gemacht hatte".<sup>25</sup> Und dieser Vergleich - auch analytisch abgesichert - fiel erwartungsgemäß aus. Die dem Brief nachfolgende Publikation gibt den Sachverhalt in nüchtern sachlicher Kürze wieder.<sup>26</sup>



Berzelius' Antwort bringt nicht allein seine hohe Anerkennung zum Ausdruck. In der für ihn typischen Manier kann er es nicht unterlassen, ein wenig sarkastisch auf die Heidelberger Stoffwechseluntersuchungen anzuspitzen: "Nachdem man seine Unsterblichkeit beim Urin angefangen hat, ist wohl aller Grund vorhanden, die Himmelfahrt in demselben Gegenstand zu vollenden ..."<sup>27</sup>

Festzuhalten bleibt zweierlei:

- (1) Die zu Unrecht wenig beachtete Reaktion 1824 in Stockholm lieferte zwei bedeutende Resultate, den ersten künstlichen vegetabilischen und den ersten künstlichen animalischen Stoff, beide nebeneinander und beide aus den gleichen mineralischen Edukten<sup>28</sup> und
- (2) die auf 1828 datierte Harnstoff-Herstellung aus Cyanat war bereits vier Jahre zuvor in Stockholm erfolgt. Was in Berlin geschah, war "nur" noch dessen Identifizierung; allein darauf bezieht sich das Jubiläum.

Vier Jahre brauchte somit die Untersuchung vom präparativen Beginn bis zur abschließenden Aufklärung. In der Chemie ist dies keineswegs ungewöhnlich, da sowohl theoretisches Verständnis als auch die experimentelle Methodik sich ständig weiterentwickeln; ältere Experimentalbefunde können daher bis zur

Strukturaufklärung Zeitspannen von rund einem Jahrhundert erfordern.<sup>29</sup> Welche Überlegungen ihn zur Wiederaufnahme der Untersuchung veranlassten, gibt Wöhler im Schreiben an seinen Stockholmer Lehrer vom 22. Februar 1828 an:

... ich hielt es für möglich, daß durch die Vereinigung von Cyansäure mit Ammoniak die Elemente zwar in derselben Proportion, aber auf eine andere Art zusammentreten könnten und hierbey vielleicht eine vegetabilische Salzbase oder etwas Ähnliches gebildet werden könne ...

Ganz ähnlich drückt er sich in der Harnstoff-Publikation aus. Dass "Elemente zwar in derselben Proportion, aber auf eine andere Art zusammentreten", ist exakt die Beschreibung dessen, was Berzelius zwei Jahre später als Isomerie bezeichnet. Seine Idee war völlig richtig und trotzdem kam Wöhler nicht sofort auf den Harnstoff, was für uns heute auch bei bescheidenem Ausbildungsstand selbstverständlich wäre. Die gedankliche Hürde war noch zu hoch. Wie entscheidend der Mangel an konkreten Strukturvorstellungen sich auswirkte, zeigen die von Wöhler in der Folge unternommenen Modellversuche. So ließ er Cyansäure auf andere Stickstoffbasen wie Cinchonin einwirken<sup>30</sup> - vergebens natürlich; deren tertiärer Stickstoff (und überhaupt die Existenz von primären, sekundären und tertiären Aminen; man arbeitete mit Summenformeln) war damals ebenso wenig bekannt wie das Prinzip der Cyanat-Reaktion überhaupt.<sup>31</sup>

Auf zwei Gesichtspunkte richtet sich Wöhlers spezielles Interesse. Einmal ist dies die Frage der Bildung vegetabilischer Pflanzenbasen, wie man damals viele stickstoffhaltige Naturstoffe nannte, speziell die Alkaloide. So äußert er am 22. April 1828 gegenüber Berzelius:

... Meine Bemühungen drehten sich weiter um die Harnstoffbildung in der organischen Chemie. Ich kann besonders die Idee nicht aufgeben, daß die vegetabilischen Salzbasen ein ähnliches Bildungs-Verhältniß wie der Harnstoff haben, daß sie aus einer Säure und Ammoniak entstehen.

Noch zwei Jahre später an Liebig heißt es:

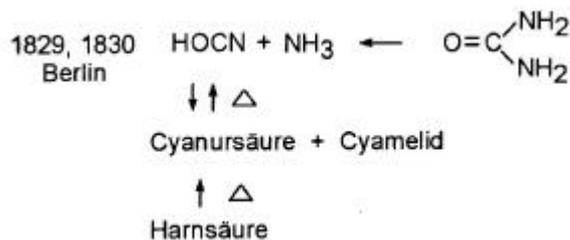
Über die Natur der organischen Basen habe ich ... öfters nachgedacht und ... allerlei Versuche gemacht, sie ähnlich wie den Harnstoff künstlich zu erzeugen, aber alles vergeblich ...<sup>32</sup>

Und zweitens beschäftigt ihn die Gleichheit der Bruttozusammensetzung bei so grundverschiedenen Stoffen wie dem Ammoniumcyanat und dem Harnstoff. Gegenüber Berzelius weist er schon am 22. Februar 1828 auf Ethylen/Buten und Cyanat/Fulminat als weitere bislang bekannte Beispiele für dieses Phänomen hin.<sup>33</sup> Er fragt: "Was mag entstehen, wenn man ein knallsaures Salz mit Ammo-

niak zersetzt?" und antwortet selbst am 17. Mai 1828 durch den Versuch: es entsteht kein Harnstoff.

Anders als häufig dargestellt bedeutet die Harnstoff-Reaktion kein isoliertes Ereignis, sondern steht als ein Glied in der thematischen Kette von Wöhlers Cyanat-Chemie. Den Harnstoff unterzieht er einer Schmelzelektrolyse und erhält, feuchtigkeitsbedingt, Kohlendioxid und Ammoniak.<sup>34</sup> 1829 stellt er fest, daß für die Cyansäure-Reaktion zum Harnstoff ein Ammoniak-Zusatz gar nicht erforderlich ist: "... Endlich, so habe ich gefunden, daß sich auch bey der freywilligen Zersetzung von Cyan in Wasser Harnstoff bildet ..." <sup>35</sup> (da sowohl die Dicyan- als auch die Cyansäure-Hydrolyse ohnehin Ammoniak liefert). Wichtiger noch ist der im gleichen Schreiben mitgeteilte Befund, was die Elektrolyse schon andeutete, daß die Harnstoffbildung definitiv reversibel verläuft. Nunmehr kann die Cyansäure-Herstellung vorteilhafter über Harnstoff erfolgen, der sich leicht auf natürlichem Wege beschaffen lässt.<sup>36, 37</sup> Die flüssige freie Cyansäure ist dabei in der Kälte isolierbar, wandelt sich aber unter Selbsterwärmung schnell um in ein Gemisch zweier fester Substanzen, ein Tri- und ein Polymeres.<sup>38</sup> Cyanursäure<sup>39</sup>, die lösliche von beiden, erkennt er als identisch mit der von Gustav Magnus (1802-1870) aus Paris mitgebrachten Probe, einer kurz zuvor von Georges Simon Serullas (1774-1832) aus Chlorcyan erhaltenen Verbindung, was Liebig als Mitautor der 1830er Publikation anfangs bestreitet.<sup>40</sup> Als identisch erweist sich die Cyanursäure weiterhin auch mit der von Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) schon 1776 entdeckten Brenzharnsäure. Cyansäure und Cyanursäure erhält man also durch Thermolyse sowohl des Harnstoffs als auch - wenngleich weniger glatt - der Harnsäure. Berzelius kommentiert am 28. Mai 1829:

... Welch merkwürdige Sachen werden doch täglich durch unsere Harnröhre gesiebt, ohne daß wir das geringste davon wissen. Diese Untersuchungen scheinen mir von besonders hohem theoretischen Wert zu sein und sie eröffnen neue Aussichten über die Zusammensetzungsart der organischen Materie.



Die Aufklärung dieser wechselseitigen Transformationen gestaltet sich naturgemäß schwierig. Liebig, dessen Part vornehmlich die Analytik ist, verzweifelt beinahe daran. "Meine weiteren Versuche über Harnstoff und Cyansäure sind von der Art, daß sie einen toll machen können", schreibt er am 28. Januar 1830 an

Wöhler, und am 8. März: "Jetzt bin ich fast überzeugt, daß hinter der Harnstoffgeschichte ein Geheimnis der organischen Natur ... versteckt liegt". Neue Befunde, etwa die Cyansäure-Reaktion mit Alkohol, weiten das Thema noch mehr aus, so daß noch Mitte der 40er Jahre (Wöhler ist schon längst in Göttingen) beide darüber arbeiten.<sup>41</sup> Der Schwerpunkt der Kooperation verlagert sich dabei sukzessive von der Cyansäure auf den Harnstoff und die Harnsäure;<sup>42</sup> insbesondere letztere führt zu Untersuchungen, die einen Glanzpunkt der frühen organischen Chemie markieren.<sup>43</sup>

Ein bedeutsames Resultat der großen Publikation von 1830 ist der Zuwachs an Material auf dem Felde, das Wöhler so angelegentlich interessiert. Mit der Knall-, der Cyan-, Cyanursäure und dem Cyamelid liegen nunmehr vier miteinander isomere Verbindungen vor,<sup>44</sup> was für die weitere Entwicklung der Strukturvorstellungen einen wichtigen Mosaikstein darstellt.

Dagegen spielt das Thema des Vitalismus für Wöhler - und ähnlich für seine Zeitgenossen<sup>45</sup> - keine nachweisbare Rolle. Er erwähnt es in seiner Harnstoff-Publikation mit keinem Wort. Handhabe zu einer dahin tendierenden Interpretation böte allenfalls die Formulierung

... eine auch insofern merkwürdige Thatsache, als sie ein Beispiel von der künstlichen Erzeugung eines organischen, und zwar sogenannten animalischen, Stoffes aus unorganischen Stoffen darbietet.

### **Folgen der Publikation**

Wöhlers Originalarbeit "Über künstliche Bildung von Harnstoff" umfasst ganze vier kleinformatige Seiten. Dass er damit ungewollt eine nicht endende Literaturlawine lostritt, ist die Tragik des äußerst bescheidenen, von Ehrgeiz oder Ruhmsucht gänzlich freien Forschers. Ohne sein Zutun verknüpfen sich Legendenbildungen mit der nach ihm benannten Reaktion. Schließlich ist es der Name Wöhlers, der erhalten muss, wenn es um die Demontage echter oder vermeintlicher Miss- und Überinterpretationen geht.<sup>46</sup> Es verblüfft immer wieder, zu sehen, wie ein produktiver Geist Heerscharen Schreibbeflissener nach sich zieht und als wie begrenzt deren Faktenwissen sich häufig erweist. Ein wenig mehr Kenntnisnahme der Originalliteratur und mehr Beschränkung auf diese hätten manche Diskussionen und Kommentare überflüssig gemacht.

Während aber - nicht nur in Nachrufen und bei Jubiläen - ungewöhnlich viel Papier bedruckt wurde über die Folgen und die Bedeutung der Harnstoff-Reaktion für Chemie wie Lebenswissenschaften, einschließlich weltanschaulicher Impli-

kationen und ideologischer Interpretationen, kommt die Motivationsforschung merkwürdig kurz weg. Warum hat Wöhler die Stockholmer Untersuchung in Berlin überhaupt wieder aufgenommen? Dass ungelöste Fragen aus experimentellen Befunden später wieder aufgegriffen werden, kommt zwar vor, ist aber keineswegs selbstverständlich. Einen Beilstein der Negativresultate gibt es nicht, so sehr manch präparativ tätiger Chemiker dies auch bedauern mag. Die Norm ist wohl, unverständliche und enttäuschende Ergebnisse schlicht zu ignorieren, zumal bei einem viel beschäftigten, vielseitigen und produktiven Forscher, den kein Mangel an Ideen plagt. Wöhler ging in der Tat anfangs so vor. Am Schluss der Stockholmer Publikation betont er als Grund für deren Veröffentlichung explizit, er beabsichtige nicht, "diesen Gegenstand weiter zu verfolgen"; ein Anderer könnte aber vielleicht Interesse daran gewinnen, "diese Untersuchung ... wieder aufzunehmen".<sup>47</sup> Vier Jahre verblieben dazu; es geschah nichts, obgleich die Konkurrenz seinerzeit trotz der fehlenden weltweiten Telekommunikation kaum minder schnell und bedenkenlos agierte als heutzutage. Bei Wöhler trat also offensichtlich ein langsamer Gesinnungswandel ein, der mit dem Nachdenken über das Stockholmer Geschehen zu tun haben muß. Lang anhaltende Nachwirkungen solcher Art tragen wohl zur Bewältigung früheren experimentellen Erlebens bei. Dafür spricht auch der spätere Auftrag an den Göttinger Mitarbeiter, sich der Untersuchung des Dithiooxamids noch einmal anzunehmen (siehe Anm. 20).

Die Fülle der Literatur kann hier nur gestreift werden. Sie lässt sich grob unterteilen in drei - nicht immer deutlich zu trennende - Rubriken: (1) die Bedeutung der Harnstoff-Reaktion für den Vitalismus, (2) ihre Rolle für die Begründung der organischen Chemie und (3) die Frage, ob es sich bei Wöhlers Harnstoff-Bildung überhaupt um eine echte organische Synthese handelt.

Zu (1). Wöhlers schon vorstehend angeschnittene Distanz zu diesem Punkt geht auch aus seinem Brief vom 22. Februar 1828 an Berzelius hervor. Er fragt darin seinen Lehrer, ob man denn die Harnstoff-Entstehung "als ein Beispiel von Bildung einer organischen Substanz aus unorganischen Stoffen betrachten" könne;

... ein Naturphilosoph würde sagen, daß sowohl aus der thierischen Kohle, als auch den daraus gebildeten Cyanverbindungen, das Organische noch nicht verschwunden, und daher immer noch ein organischer Körper daraus wieder hervorzubringen ist.

Bezeichnenderweise reagiert Berzelius weder auf die Frage noch das Argumentationsszenario, verharrt aber weiter auf seinen vitalistischen Positionen.

Einiges in den Formulierungen von Wöhlers Frage ist allerdings verwirrend. Gleichgesetzt wird ein Naturphilosoph mit einem Vitalisten. Ein einmal abgestorbener Körper hat, zumindest einer Richtung der keineswegs einheitlich zu

fassenden vitalistischen Lehren zufolge, seine Lebenskraft unwiederbringlich verloren. Cyanverbindungen können seit Scheeles Arbeiten rein anorganisch erzeugt werden. Zwischen "Stoff" und "Körper" wird nicht hinreichend unterschieden, womit ein häufig anzutreffendes semantisches Problem auftritt; eine saubere Trennung zwischen einem organischen Stoff und einem organisierten Körper wird damit nicht mehr möglich, aber nur auf letztere angewendet macht eine Lebenskraft überhaupt Sinn.

All dies spricht gleichfalls dafür, dass diese ganze Problematik Wöhlers Sache nicht ist. Sein Feld bleibt das chemische Experiment. Treten in gemeinsamen Publikationen Sentenzen auf wie die über die "Philosophie der Chemie" in der Harnsäure-Arbeit 1838 (Anm. 43, hier S. 242), darf man sicher sein, dass sie von Liebig stammen.<sup>48</sup>

Keinesfalls überzeugen kann das Argument, Wöhler habe bei seiner Publikation möglicherweise unausgesprochen einen Einfluß auf den Vitalismus im Sinne gehabt, weil von einer "künstlichen Bildung" des Harnstoffs die Rede ist.<sup>49</sup> Offenbar sind Assoziationen im Zusammenhang mit der Harnstoff-Reaktion bereits so stark eingeschliffen, dass es schwer fällt, sich eine künstliche neben einer natürlichen Harnstoff-Bildung ohne Zuhilfenahme des Terminus "Vitalismus" vorzustellen. Dass zuvor keine künstliche Bildung dieses Stoffes bekannt war, ist evident, somit also Wöhlers Formulierung logisch und ohne Hintersinn verständlich. Die Terminologie hat sich seither allerdings erheblich verändert und heute spricht kein Chemiker mehr von einer "künstlichen Bildung" oder von Versuchen, "vegetabilische Salzbasen" "ähnlich wie den Harnstoff künstlich zu erzeugen", sondern schlicht von Naturstoff-Synthesen. 3½Jahrzehnte später aber bedient sich Wöhler noch immer des Ausdrucks "künstliche Bildung organischer Verbindungen", s. Anm. 52.

Noch weniger einleuchtend ist allerdings der Schluss, Wöhler sei höchstwahrscheinlich ein Vitalist gewesen, weil sein Lehrer Berzelius ein solcher war und der akzeptierte Status der organischen Chemie vitalistisch gewesen sei.<sup>50</sup> Andernfalls hätte er diese Eigenschaft geflissentlich verbergen müssen, denn auch bei der Oxalsäure-Synthese und den Versuchen, vegetabilische Basen analog dem Harnstoff darzustellen, ist vom Vitalismus nirgendwo die Rede.

Einhergehend mit dem ideologischen Streit der Ismen gewinnt die anfangs unauffällig marginale Vitalismus-Frage zunächst zunehmend an Gewicht. Inzwischen besteht heute aber längst Konsens darüber, dass Wöhlers Reaktion kein schnelles Ende des Vitalismus herbeiführte. Anderweitige Auffassungen werden als Legende oder Mythos abgetan; letzterer Terminus ist in diesem Kontext mittlerweile aber fast ebenso strapaziert worden wie früher der des Vitalismus.

Zu (2) Die Genese einer Disziplin oder Teildisziplin vollzieht sich nicht von heute auf morgen; sie an einer Reaktion festmachen zu wollen, ist absurd. Außer Zweifel steht wohl, daß Wöhlers Harnstoff-Bildung einen wichtigen Impuls gab. Die wesentlichen Beiträge zur Entstehung der organischen Chemie anzuführen, kann hier nicht der Ort sein.

Zu (3) McKie warf diese Frage auf und verneinte sie strikt (siehe Anm. 46). Sein Kriterium für eine organische Synthese, nämlich der Aufbau ausschließlich aus elementaren Stoffen, dürfte allerdings schwerlich allgemeine Zustimmung finden, sieht man einmal ab von der berühmten, auf dem Einsatz von Kohlenstoff, Schwefel und Chlor basierenden Synthese des Wöhler-Schülers Hermann Kolbe (1818-1884).<sup>51</sup> Auch McKies Hervorhebung von Marcelin Berthelot (1827-1907), der sich selbst die Schaffung der ersten organischen Synthese zuschreibt, erscheint trotz aller Verdienste dieses Forschers überzogen.<sup>52</sup>

Bei der Suche nach einer ersten organischen Synthese, die McKies Ansprüchen nahe kommt, stößt man interessanterweise wieder auf Wöhler. Dieser musste im Oktober 1823 auf der Reise zu Berzelius sechs Wochen in Lübeck auf sein Schiff warten und überredete den Apotheker Kindt, mit ihm nach dem Verfahren von Carl Emanuel Brunner (1796-1867) durch Reduktion von Kaliumcarbonat mit Kohle metallisches Kalium darzustellen.<sup>53</sup> Mittels einer methodischen Verbesserung gelang dies hervorragend und Wöhler konnte als Gastgeschenk eine beträchtliche Menge des damals seltenen Reagens mitnehmen.<sup>54, 55</sup> Dabei (und auch bei der Wiederholung der Kalium-Herstellung durch Wöhler und Berzelius) entstand als Nebenprodukt eine "eigenthümliche Substanz", worüber er schon am 20. Oktober 1823 aus Lübeck seinem Lehrer Gmelin berichtet hatte.<sup>56</sup> Nach Wöhlers Rückkehr aus Stockholm beginnen beide deren Untersuchung, wie aus einem Schreiben an Berzelius hervorgeht:<sup>57</sup>

Er hat mir vorgeschlagen diesen Gegenstand gemeinschaftlich mit ihm zu untersuchen, und wir fanden ... [es folgen experimentelle Details] ... könnte das ein Kohlenstoffkalium mit Wasser seyn? - Wir wollen die Versuche gelegentlich fortsetzen, wenn Sie als Theilhaber an der Entdeckung keine Einsprüche machen.<sup>58</sup>

Einwände kommen nicht, und Gmelin schreibt:

Ich hoffte in Verbindung mit Dr. Wöhler, als demjenigen, welcher, soviel mir bekannt, zuerst diesen Gegenstand beachtet hatte, die Untersuchung desselben vornehmen zu können, aber die Gemeinschaftlichkeit der Arbeit wurde durch Umstände [?] verhindert und mir die alleinige Untersuchung überlassen. (Anm. 56, S. 35)

So war es Gmelin allein, der die Substanz rein darstellte, sie analysierte und "Krokonsäure" benannte.<sup>59</sup>

Zur Kaliumcarbonat-Gewinnung schlug man zwar den seinerzeit üblichen Weg der Weinstein-Pyrolyse ein, aber die hohe Oxidationsneigung des elementaren Kaliums war seit der ersten Dekade des Jahrhunderts bekannt und ebenso die Weiterreaktion mit  $\text{CO}_2$ . Auch Kolbe hatte es nicht nötig, sein  $\text{CS}_2$  eigens herzustellen. So sind also Kolbes in die Historie eingegangene und Wöhler-Gmelins zwei Jahrzehnte ältere, jedoch weitgehend unbekannt gebliebene Synthese durchaus kommensurabel. Kolbes Reaktionssequenzen zeichnen sich durch Eleganz und Überschaubarkeit aus, enden aber in einem  $\text{C}_2$ -Körper. Bei der Krokonsäure dagegen werden in einem Schritt fünf C-Atome miteinander verknüpft und bilden zudem einen Kohlenstoff-Fünfring. Keiner dieser Fakten konnte den Entdeckern bekannt sein, die darüber hinaus - anders als es bei der Essigsäure, der Oxalsäure oder dem Harnstoff der Fall war - einen nirgends bislang in der Natur angetroffenen Stoff in Händen hatten; Gmelin musste sich mit seiner Summenformel begnügen. Indem wir aber vom heutigen Kenntnisstand Gebrauch machen, vermögen wir auch diese frühe Synthese einer so exotischen, zweifelsfrei organischen Verbindung entsprechend zu würdigen.

Im Jahr darauf präpariert Gmelin (und unabhängig von ihm auch Liebig) das Kaliumsalz der Oxalsäure aus den Krokonsäure-Mutterlaugen. Gmelins in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerter Kommentar (vor der Harnstoff-Identifizierung, mitten im relevanten Zeitraum, knapp 120 Jahre vor McKies Argumentation) lautet: "Will man demnach nicht die Kohle noch als eine organische Verbindung ansehen, so wird aus unorganischen Substanzen eine Säure hervorgebracht, welche zu den organischen gerechnet zu werden pflegt" <sup>60</sup> (der Terminus "Synthese" war noch nicht gebräuchlich).

Für die vorangegangene Oxalsäure-Synthese Wöhlers darf wohl Ähnliches gelten. In der Tat bringt Johann Christian Poggendorff (1796-1877) als Herausgeber beide mit einander in Beziehung: <sup>61</sup>

... Die merkwürdige Bildung des Harnstoffs aus Ammoniak und cyanichter Säure, deren Entdeckung wir Wöhler verdanken (diese Ann. 88, 252); die Entstehung der Oxalsäure bei der Bereitung des Kalium, welche L. Gmelin und Liebig beobachtet haben (diese Ann. 83, 525); ja selbst die Erzeugung der nämlichen Säure, welche nach Wöhler bei der Einwirkung des Cyans auf Ammoniak stattfindet (diese Ann. 79, 177), lassen sich nicht ohne Grund als Vorgänge einer anderen Art betrachten.

Speziell Gmelins Oxalsäure-Bildung "beruht nämlich offenbar auf einer Zusammensetzung aus den Elementen, und die beiden übrigen scheinen durch eine eigenthümliche Art von doppelter Wahlverwandtschaft bedingt zu werden". <sup>62</sup> Diese Reaktionen gehören

unstreitig zu den wichtigsten Erscheinungen in der organischen Chemie und sie erlangen besonders dann Interesse, wenn die neuen Stoffe wohlbekannte, in der Natur vorkommende, Verbindungen von genau ermittelter Zusammensetzung sind.

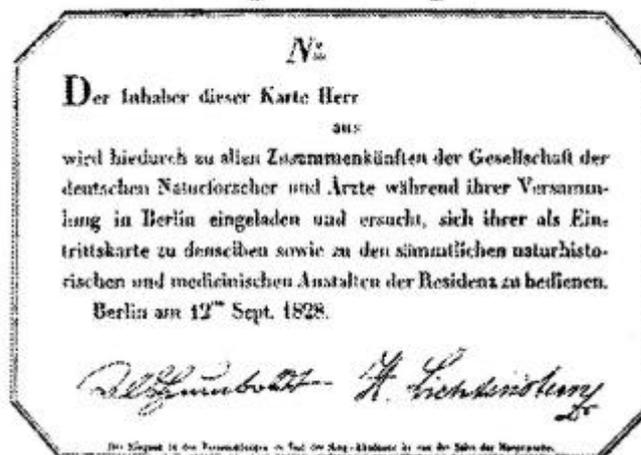
Wir haben es bei Wöhlers Harnstoff-Bildung nur mit einer einstufigen Reaktion an einer Ein-Kohlenstoff-Verbindung zu tun und sind organische Synthesen unvergleichlich komplexeren Ausmaßes gewohnt. Dabei ist es sogar üblich, von Totalsynthesen zu sprechen, wenn z. B. komplizierte Naturstoffe aus kleineren Bausteinen, aber keineswegs elementaren Stoffen aufgebaut werden. Doch für eine Stellungnahme zu McKies Frage muss man so weit nicht gehen. Akzeptiert man es, beide Edukte als anorganisch anzusehen, so sind auch die Voraussetzungen für das Zustandekommen einer organischen Synthese gemäß den seinerzeitigen Kriterien formal erfüllt.

Kinetische Ansätze zur Klärung des Mechanismus, fast ein Jahrhundert lang, brachten kein eindeutiges Ergebnis, wie die akribische Studie von John Shorter zeigt.<sup>63</sup> Der Organiker aber nimmt darüber hinaus das enorme synthetische Potential wahr, das in Wöhlers Basisreaktion als einem Modell für die ungezählten Additionsreaktionen an das kumulierte Doppelbindungssystem des Cyanats liegt.<sup>64</sup> Dies betrifft z. B. die Vielzahl analytischer Identifizierungsreaktionen etwa der Alkohole oder Amine durch Addition an das Heterocumulen-System der Isocyan säureester. Soweit dies heute nicht eleganter instrumentalanalytisch geschieht, erfolgt auch die Identifizierung anderer funktioneller Gruppen wie der Ketone und selbst der Chinone durch Reaktion z. B. mit Semicarbazonen, deren Vorstufen nach dem gleichen Prinzip hergestellt werden. Das ist ein gewaltiges Feld echter organischer Chemie, und hier wird ein Chemiker schwerlich die Anerkennung als organische Synthesen verweigern.

## **Reflexionen in der schöngeistigen Literatur**

1828 war nicht nur das Jahr des künstlichen Harnstoffs. Ende September fand die 7. Naturforscherversammlung statt, ebenfalls und erstmalig in Berlin. Unter dem Präsidium des im Vorjahr aus Paris zurückgekehrten Alexander von Humboldt (1769-1859) und des Zoologen Heinrich Lichtenstein (1780-1857) trafen sich 485 Mitglieder der Gesellschaft, wiederum in der Singakademie, wo Humboldt seine im April abgeschlossenen Kosmos-Vorlesungen gehalten hatte (Abb. 2).

*Einladungskarte der Mitglieder.*



**Abb. 2:** Einlasskarte zur 7. Versammlung der GDNÄ, Berlin 1828 <sup>65</sup>

Felix Mendelssohn Bartholdy (1809-1847), Hörer auch naturwissenschaftlicher Vorlesungen an der Universität, komponierte eigens dazu eine Kantate; Humboldt ließ sie uraufführen bei einem Festkonzert in Schinkels Schauspielhaus, das ein Jahr vor der GDNÄ-Gründung 1821 eröffnet worden war. In seiner einleitenden Rede rühmte Humboldt die Vorbildfunktion der Naturforscher, die unbeschadet der politischen Zerrissenheit Deutschlands gleichsam dessen geistige Einheit verkörperten. Er beklagte auch die Abwesenheit des Naturforschers Goethe, der "in ländlicher Abgeschiedenheit", wie er sagte, um seinen im Juli verstorbenen langjährigen Freund Großherzog Karl August trauere. <sup>66, 67</sup>

Wöhler selbst nahm ebenfalls nicht an der Versammlung teil. Ein Blatt aus der Liste der Teilnehmer-Eintragungen weist aber nach denen von Humboldt und Berzelius auch die seiner Heidelberger Lehrer Friedrich Tiedemann und Leopold Gmelin aus (beide wurden in Berlin zu Geschäftsführern der folgenden 8. Versammlung 1829 in Heidelberg gewählt) sowie die seines ihm nahestehenden Kopenhagener Kollegen Johann Christian Oersted (1777-1851) (Abb. 3).

*Adolph Wilhelm C. H. Lindner Berlin*  
*Jac. Berzelius Professor in Stockholm*  
*C. G. Reinwardt Professor in Leyden*  
*C. A. v. Kamptz* *Wahlbez. Professor und*  
*Minister in Ministerium des*  
*öffentlichen Unterrichts?*  
*H. C. Ørsted Professor in Kopenhagen*  
*C. F. Gauß Hofrath - Göttingen*  
*L. Niedemann Geheimrath u. Professor in Heidelberg*  
*Leopold Gmelin Professor Heidelberg*

**Abb. 3:** Teilnehmer-Eintragungen anlässlich der Versammlung der GDNÄ, Berlin 1828 <sup>68</sup>

Berzelius war schon Anfang August aus Stockholm gekommen, zusammen mit seinem "Postdoc" Gustav Magnus. Ehe er auf der Versammlung über "Die uralischen Platin-Erze" vortrug, reiste er vor Tagungsbeginn gemeinsam mit Heinrich Rose (1795-1864) und Eilhard Mitscherlich für einige Wochen durch Deutschland und die Niederlande, zu denen damals auch noch Belgien gehörte. <sup>69</sup> Nach einem Besuch bei Döbereiner (1780-1849) in Jena waren die drei am 20. August in Dornburg bei Goethe <sup>70, 71</sup>, dessen Bekanntschaft Berzelius schon 1822 in Eger gemacht hatte. Die Nähe des Todes und Verstorbener auch diesmal meidend, war Goethe bereits zwei Tage vor Beisetzung Karl Augusts in der Weimarer Fürstengruft auf eines von dessen Schlössern gegangen, wo er bis zum 11. September verblieb und sich vorwiegend naturwissenschaftlichen Themen widmete. <sup>72</sup>

Die Gespräche mit seinem Chemie-Fachberater Döbereiner und mit Berzelius sind nicht im Detail überliefert, aber in seinem Tagebuch bezeichnet Goethe sie als "sehr interessant", "durchaus fruchtbar belehrend" und konstatiert: "sehr viel Bedeutendes vernommen". <sup>73</sup>

Goethes Arbeit am Faust II ruhte zu dieser Zeit. Zuletzt hatte er im Dezember 1826 die Planung der Homunkulus-Idee der Laboratoriums-Szene des zweiten

Aktes konzipiert. Gegenüber diesen Intentionen weist die endgültige Niederschrift 1829 gravierende Veränderungen auf. Als Grund dafür gibt der Faust-Experte Albrecht Schöne (\*1925) an:

Denn folgenreich eingreifend in die Homunkulus-Rezeptur der alten Alchymisten hatten inzwischen zeitgenössische Naturwissenschaftler mitzuschreiben begonnen an der Faust-Dichtung. Friedrich Wöhlers berühmte Harnstoffsynthese kommt ins Spiel.<sup>74</sup>

Schöne hält es also für sicher, dass über diese Dinge in Dornburg gesprochen wurde.<sup>75</sup> Er zitiert in diesem Zusammenhang auch den Antwortbrief vom 7. März 1828 auf Wöhlers erwähnte Mitteilung, worin Berzelius in eigenartiger Mischung gleichermaßen bewundernd-lobend wie humoristisch-ironisch sowohl die alchemistischen Ingredienzien als auch das Reaktionsprodukt anspricht. Ziemlich frivol heißt es darin:

Sollte es nun gelingen, noch etwas weiter im Produktionsvermögen zu kommen (vesiculae seminales liegen ja weiter nach vorn als die Urinblase), welche herrliche Kunst, im Laboratorium der Gewerbeschule ein noch so kleines Kind zu machen ...<sup>76</sup>

Unübersehbar ist natürlich die Parallele zwischen dieser drastischen Berzelius-Formulierung und Wagners Homunkulus-Aktivität in der Laboratoriums-Szene des Faust. Ebenso verweist Schöne auf Wagners Deklamation in der gleichen Szene:

Was man an der Natur *Geheimnisvolles* pries,  
das wagen wir *verständlich* zu probieren,  
und was sie sonst *organisieren* ließ,  
das lassen wir *kristallisieren*.<sup>77</sup>

Schöne stellt damit einen Zusammenhang her zu Wöhlers künstlicher Harnstoff-Kristallisation und interpretiert Wagner zugleich als Repräsentanten einer jüngeren Forschergeneration, der die Grenzmarken der alten drei Reiche der Natur überwindet und die animalische Organisation (und damit zugleich natürlich die pflanzliche Vegetation) mittels der mineralischen Kristallisation ersetzt.

Nach den durch Frh. v. Klettenberg gesetzten alchemistischen Impulsen und den Chemievorlesungen bei Jacob Reinhold Spielmann (1722-1783) hatte Goethe bekanntlich die Beschäftigung mit diesen beiden Disziplinen niemals aufgegeben. Vorstehende Verse Wagners knüpfen thematisch an die Zeit der italienischen Reise an, wo Goethe in einer als Antwortbrief deklarierten Schrift 1787 fordert, "mit Strenge, ja Pedantismus" darauf zu achten,

daß die großen eingeschlagenen Merkpfähle nicht verrückt werden ... [Der menschliche Geist] ... wird die 3 großen in die Augen fallenden Gipfel Kristallisation, Vegetation und animalische Organisation niemals einander zu nähern suchen, vielmehr wird er ... ihre Zwischenräume genau zu erkennen trachten, und mit großem Interesse an den Punkten verweilen, wo die verschiedenen Reiche zusammentreffen und in einander überzugehen scheinen ... die Gipfel der 3 Reiche der Natur sind entschieden von einander getrennt und aufs deutlichste zu unterscheiden. Ein Salz ist kein Baum, ein Baum kein Tier; hier können wir die Pfähle feststecken, wo uns die Natur den Platz selbst angewiesen hat.<sup>78</sup>

Interessen an mineralischen Kristallisationen in einem gänzlich anderen, handfest realistischen Sinn waren es gewesen, die den längst berühmten Dichter mit dem gut ein halbes Jahrhundert jüngeren unbekanntem Schüler Friedrich Wöhler auf der Frankfurter Messe 1815 zusammengeführt hatten. Goethe erwarb dort eine Stufe Kupferlasur, bei welcher Gelegenheit der Händler Johann Menge den Geheimrat mit dem mineraliensammelnden und -tauschenden Schüler bekannt machte.<sup>79</sup> Dass ein Dutzend Jahre später eine chemische Reaktion des Jüngeren von Einfluss werden könnte auf eine berühmt gewordene Szene im großen Weltspiel, gelangte erst der Nachwelt zur Kenntnis nach weiteren 1 3/4 Jahrhunderten.

Das seit Goethes Geburt verflossene runde Vierteljahrtausend gab im Jubiläumsjahr 1999 mehrfach Anlass, die neue Sicht auf die Laboratoriumsszene des *Faust II* zu beleuchten. Die Auffassung Schönes scheint sich damit durchzusetzen (wobei durchaus Spielraum bleibt für eigene Interpretationen). So liest man im Begleitbuch zu einer Goethe-Ausstellung 1999 des Collegium Helveticum der ETH Zürich:

Als der Chemiker Friedrich Wöhler im Jahre 1828 mit der Harnstoff-Synthese Furore machte, hat sich Goethe nochmals zu den Anfängen des Lebendigen geäußert. Wöhlers Experiment ließ Spekulationen über die Möglichkeit der Erzeugung künstlichen Lebens aufkommen, denn erstmals war es gelungen, einen organischen Stoff im Labor herzustellen. Goethes Kommentar dazu findet sich im zweiten Teil des *Faust*: Famulus Wagner versucht sich im zweiten Akt des Dramas an der Herstellung des Homunculus, was ihm jedoch trotz diskreter Unterstützung durch Mephisto nur halbwegs gelingt.<sup>80</sup>

\* Erweiterte Fassung eines Vortrags auf der Tagung der Fachgruppe Geschichte der Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Cottbus, 20. März 2003. - Briefe aus der Korrespondenz Wöhlers mit Berzelius bzw. Liebig werden unter Datumsangabe zitiert nach: Otto Wallach (Hrsg.), *Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler*, Leipzig 1901, bzw. A. W. Hof-

mann (Hrsg.), *Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829-1873*, Braunschweig 1888. Zitate aus letzterem Titel sind vermutlich nicht entscheidend beeinträchtigt durch die Unzulänglichkeit der Edition (s. dazu Rezension Ch. Meinel, *Pharmazeut. Ztg.*, 130, Nr. 6, 7. Februar 1985).

Da Wöhler weit mehr experimentierte als publizierte, ergänzen die Angaben aus der Korrespondenz sein Bild nicht unwesentlich. Die Intimität im persönlichen Umgang der Briefpartner bleibt dabei zwar nicht gewahrt, aber andererseits offenbaren sich dem Leser ungewohnt temperamentvolle Seiten des im Gegensatz zu Liebig als ausgesprochen moderat geltenden Wöhler.

- 1 Nicht unbedingt zur Chemiegeschichte gehört wohl, dass Hermann Fürst von Pückler (1785-1871) sein Herz in Schwefelsäure auflösen und den restlichen Leichnam in Ätzalkali gebettet am 9. Februar 1871 hier im Park Branitz beisetzen ließ; siehe z. B. Heinz Ohff, *Der grüne Fürst*, Piper TB München 1993, S. 295.
- 2 Dafür knüpfen sich diverse persönliche Erinnerungen an den Tagungsort. In der Frühzeit chemischen Experimentierens kaufte ich mir 1943 hier eine Spirituslampe, ein Becherglas, einen Erlenmeyerkolben, Reagensgläser, Glasrohr etc. - alles Pfennigartikel damals. Vertraut war mir die Stadt seit dem ersten Schuljahr; meine *Lausitzer Fibel*, 5. Auflage 1930, enthielt einen wunderbar bunt illustrierten Beitrag über den Jahrmarkt in Cottbus. Gänzlich anders zeigte sich der Ort, als ich mir (16jährig und nach geltender Sprachregelung fahnenflüchtig) meine zweite Einberufung verschaffte: vor dem Gebäude des Wehrbezirkskommandos hing ein Tuch mit der Aufschrift "Frontleitstelle Ost". Tags zuvor hatte ich in Hannover am dortigen WBK "Frontleitstelle West" gelesen - so groß war Großdeutschland Anfang April 1945. "Großdeutschland" hieß sinnigerweise auch die in Cottbus garnisonierte Elitedivision, mit der mich ebenfalls eine Beziehung verbindet. Bei Cottbus in Maiberg begann meine Arbeitsdienst-Schweijkiade und Cottbus war mein erstes Ziel als freier Mensch nach Entlassung aus sowjetischer Kriegsgefangenschaft; ich überbrachte hierhin eine persönliche Nachricht, zu Fuß aus Frankfurt/Oder.
- 3 Alfred Semerau u. Paul Gerhard Zeidler, *Die großen Diebe*, Wittenberg 1927, S. 69-70 - Helmut Gebelein, *Alchemie. Die Magie des Stofflichen*, 2München 1996, S. 322.
- 4 Detlev Lüders, *NDB*, 12 (1980), 54. - Otto Krätz, *Goethe und die Naturwissenschaften*, 2München 1998, S. 18. - Jeremy Adler, *Eine fast magische Anziehungskraft*, München 1987, S. 34, 73. - Goethe widmet ihr ein ungewöhnliches Andenken und kommentiert dies selbst in *Dichtung und Wahrheit*, 8. Buch (Hamburger Ausg. Bd. 9, 338 f.): "Es ist dieselbe, aus deren Unterhaltungen und Briefen die *Bekenntnisse der schönen Seele* entstanden sind, die man in *Wilhelm Meister* eingeschaltet findet"; siehe auch die Anmerkungen von Erich Trunz, Bd. 9, S. 748 ff. - Aus Straßburg schreibt Goethe ihr zwei Tage vor seinem 21. Geburtstag: "... Und die Chymie ist noch immer meine heimlich Geliebte" (die häufig anzutreffende und inhaltlich nicht identische Zitierung "heimliche Geliebte" ist falsch): Angelika Maass (Hrsg.), *Lieber Engel, ich bin ganz dein*, Insel TB 1996, S. 59-64. "Chymie" ist hier wohl zu verstehen im Sinne von Alchimie plus Chemie; letztere vertiefte der Jurastudent Goethe in Straßburg durch die Vorlesungen beim Chemiker Spielmann.
- 5 Friedrich Wöhler, "Ueber die eigenthümliche Säure, welche entsteht, wenn Cyan (Blaustoff) von Alkalien aufgenommen wird", *Gilberts Ann. Phys.*, 71 (1822), S. 95-102.

- 6 F. Wöhler, "Bildung der Cyansäure auf neuem Wege, und fernere Untersuchungen über die Cyansäure und ihre Salze", *Gilberts Ann. Phys.*, 73 (1823), S. 157-172. In dieser Publikation ist vom Braunstein als Oxidationsmittel noch nicht die Rede, Agens der Wahl ist Kalisalpeter. Erst die Arbeit der Anm. 9 gibt eine optimierte Vorschrift mit Mangandioxid als Oxidans. Ob das "ich fand später" darin sich noch auf die Heidelberger Zeit bezieht, bleibt unklar; beide Publikationen aber gehen vom gelben Blutlaugensalz als der Cyanid-Quelle aus und Gmelin schlägt (erfolgreich) sogar den Einsatz von Blutkohle als dessen Vorstufe vor.
- 7 Max-Planck-Gesellschaft (Hrsg.), "Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der Max-Planck-Gesellschaft Frankfurt a. M.", *Berichte und Mitteilungen*, 3/88, S. 9-21. - Gmelin gehörte der medizinischen Fakultät an und war fünfmal deren Dekan. Wie Tiedemann verfolgte er physiologisch-chemische Interessen und arbeitete experimentell wie publizistisch mit diesem zusammen. 1822 entdeckte er durch Chlor-Oxidation des "gelben" das "rote Blutlaugensalz" (wodurch sich ein thematischer Bezug zur Cyan-Chemie seines Schülers Wöhler herstellt, siehe Anm. 6. Das rote Kaliumcyanoferrat-(III) war auch eine der Substanzen, die der Medizinstudent Wöhler seinen Stoffwechseluntersuchungen unterzog; im Hunde-Organismus wurde sie zum gelben Cyanoferrat-(II) reduziert, siehe Anm. 8, S. 135. - Da Wöhler zur Zeit der (durch die Fakultät einstimmig erfolgten) Zuerkennung der Preismedaille bereits bei Berzelius arbeitete, übersandte Gmelin diese zusammen mit einem Glückwunschs schreiben und einem für Wöhler nach Stockholm bestimmten Brief an dessen Vater: Gmelin an August Wöhler, 23. Dezember 1823; AdW-Archiv, Sammlung von Gelehrtenbriefen Gr. I, 22-39.
- 8 Die Preisfrage der Fakultät lautete: "Welche Substanzen, durch den Mund oder auf eine andere Weise in den Körper der Menschen oder Thiere gebracht, gelangen in den Harn, und was kann man hieraus schließen?" Tiedemann ließ die Arbeit des Preisträgers in seiner neu gegründeten Zeitschrift abdrucken: Wöhler, "Versuche über den Übergang von Materien in den Harn", *Zeitschr. f. Physiologie*, 1 (1824), S. 125-146, 290-317.
- 9 F. Wöhler, "Analytische Versuche über die Zusammensetzung der Cyansäure", *Ann. Phys. Chem.*, 1 (1824), S. 117-124. Es handelt sich hierbei nicht allein um analytische, sondern ebenso um präparative Versuche (siehe dazu Anm. 6). Zur analytischen Untersuchung gehörte damals auch noch die organoleptische Probe selbst an riskanten Objekten. So reduziert Wöhler ein Muster (durch Braunstein-Oxidation von Blutlaugensalz gewonnenem) Kaliumcyanat in der Schmelze mit Kalium-Metall und weiß dann zu berichten: "Die erstarrte Masse besteht aus Cyankalium und reinem Kali. Ihre Auflösung schmeckt und riecht nach Blausäure, und giebt mit Eisen Berlinerblau". - Diese Verkostung ist keineswegs einmalig und erinnert an eine Bemerkung Kekulés: "Scheele, der Entdecker der Blausäure, übersah die giftige Eigenschaft derselben. Er stellte die Blausäure dar, indem er Cyanquecksilber mit Schwefelsäure und Eisenfeile schüttelte, bis die Flüssigkeit nicht mehr metallisch schmeckte". Aug. Kekulé, *Lehrbuch der Organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, 1. Bd., Erlangen 1861, S. 311, Fußnote.
- 10 Liebig u. Gay-Lussac, "Analyse du Fulminate d'argent", *Ann. chim. phys.* [2], 25 (1824), S. 285-311. - Dieselben, "Zerlegung des knallsauren Silberoxyds", *Ann. Phys. Chem.*, 77 (1824), S. 117-124.
- 11 Karl Sudhoff, *Hundert Jahre Deutscher Naturforscher-Versammlungen*. Leipzig 1922, S. 50. - Liebig, "Ueber Wöhler's Cyansäure", *Kastners Archiv*, 6 (1825), S. 145-153. Hier S. 153:

"da die Säure in diesen von Wöhler entdeckten cyansauren Salzen weniger Sauerstoff als die Knallsäure enthält, so ist sie demnach als eine cyanichte Säure, und die Salze welche sie bildet sind als cyanichtsaurer Salze zu betrachten".

- 12 Wöhler an Berzelius, 11. Dezember 1825.
- 13 F. Wöhler, "Ueber die Zusammensetzung der Cyansäure." *Ann. Phys. Chem.* 5 (1825), 385-388.
- 14 Auch Berzelius glaubte noch nicht an die Gleichheit der Bruttoformeln von Knall- und Cyansäure und hatte deshalb Wöhler zu besonders sorgfältigem Arbeiten angehalten. Alexander Mitscherlich (Hrsg.), *Gesammelte Schriften von Eilhard Mitscherlich: Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen*, Berlin 1896, S. 64 f., Berzelius an Mitscherlich 1. Juni 1824.
- 15 Georg W. A. Kahlbaum, *Friedrich Wöhler. Ein Jugendbildnis in Briefen an Hermann von Meyer*, Leipzig 1900; Brief vom 9. März 1824, S. 91 f.
- 16 Liebig an Wöhler, 12. Februar 1829.
- 17 Von Gustav Magnus' Landsitz Sacrow bei Potsdam schreibt Wöhler am 8. Juni 1829 an Liebig: "Es muß wirklich ein böser Dämon sein, der uns immer wieder unvermerkt mit unseren Arbeiten in Collision bringt und das chemische Publicum Glauben machen will, wir suchten dergleichen Zankäpfel als Gegner absichtlich auf. ... Wenn Sie Lust dazu haben, so können wir uns den Spaß machen, irgend eine chemische Arbeit gemeinschaftlich vorzunehmen, um das Resultat unter unseren gemeinschaftlichen Namen bekannt zu machen." - Auch in einem Anhang Poggendorffs zu Liebigs Publikation "Ueber einige Produkte, welche durch die Zersetzung mehrerer Salze mittelst Chlor erhalten werden", *Ann. Phys. Chem.*, 15 (1829), S. 541-572, macht der Herausgeber unter Bezug auf ein Anschreiben Liebigs das nicht mit den Details vertraute Publikum darauf aufmerksam, daß beide nicht aus persönlicher Animosität wiederholt aneinander gerieten; hier S. 561-564.
- 18 Mit der Übernahme einer Funktion an der Berliner Gewerbeschule wurde Wöhler preußischer Untertan und leistete dazu am 10. März 1829 vor dem Magistratskollegium folgenden unterschrieben bekräftigten Berliner Bürgereid: "Ich Friedrich Wöhler schwöre einen Eid zu Gott dem Allwissenden und Heiligen, daß, nachdem ich zum 2. ordentlichen Lehrer an der Gewerbeschule zu Berlin berufen und bestellt bin, ich sowohl in diesem als auch in jedem anderen Amte, zu welchem ich auch künftig berufen werden möchte, Sr. Königl. Majestät von Preußen, Friedrich Wilhelm III., meinem allergnädigsten Könige und Herrn, und dem Königl. Hause treu und gehorsam sein, das Wohl des Vaterlandes in meinem Wirkungskreise nach Kräften fördern, alle meine Amtspflichten nach den bestehenden und noch zu erlassenden Gesetzen und Anordnungen des Staats und der von ihm verordneten Obrigkeit gewissenhaft erfüllen, die mir anvertraute Jugend nicht nur wissenschaftlich zu bilden, sondern auch zu gottesfürchtigen guten und verständigen Menschen zu erziehen, mit Ernst und Eifer bemüht sein, auch selbst ein christliches und erbauliches Leben führen will, wie es einem rechtschaffenen Lehrer geziemt, alles so wahr mir Gott helfe, durch Jesum Christum!" Stadtarchiv Berlin-Ost (1982), Akte 13 189 "Acta des Magistrats zu Berlin betr. die Anstellung der Lehrer bei der Gewerbeschule", Vol. I, 1823-1830, Bl. 103. - Schon am 21. September 1828 beförderte ihn eine königliche Kabinettsorder zum Professor an der Gewerbeschule, was vom Magistrat bereits vor der Harnstoff-Identifizierung beantragt worden war.

- 19 J. Liebig u. F. Wöhler, "Untersuchungen über die Cyansäure", *Ann. Phys. Chem.*, 20 (96) (1830), S. 369-400.
- 20 Später, zu Göttinger Zeiten, läßt Wöhler die Reaktion noch einmal näher untersuchen, wobei auch die Verseifung des Dithioamids zur Oxalsäure unzweideutig nachgewiesen wird. C. Völckel, "Ueber die Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff", *Ann. Chem. Pharm.*, 38 (1841), S. 314-320. - Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850) hatte als Entdecker des Di-cyans schon 1815 die Schwefelwasserstoff-Addition zum Flaveanwasserstoff (einem 1:1 Ad- dukt) demonstriert: "Sur l'acide prussique", *Ann. chim.*, 5 (1815), S. 136-231, hier S. 195 f.; damit war jedoch keine Beziehung zur Oxalsäure hergestellt. Organische Cyanverbindungen blieben eine Rarität, bis gegen Mitte des Jahrhunderts insbesondere durch die Arbeiten von Hermann Kolbe (1818-1884) und Edward Frankland (1825-1899) die Nitril-Chemie aufzu- blühen begann.
- 21 F. Wöhler, "Ueber Cyanverbindungen", *Ann. Phys. Chem.*, 3 (1824), S. 177-182. Vorausge- gangen war eine Publikation über den gleichen Gegenstand in den Abhandl. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu Stockholm 1824, Heft 11.
- 22 Mehrere Erklärungen dafür werden diskutiert. Einmal beinhaltet die Reihe mineralisch - vegetabilisch - animalisch natürlich auch eine Rangfolge, so daß die Synthese eines animalischen höher als die eines vegetabilischen zu veranschlagen war. Gewichtiger erscheint das Argu- ment, daß im Verständnis der Zeit "wasserfreie Säuren" (= Säureanhydride) gelegentlich als anorganisch angesehen wurden, wenn sie wasserstofffrei sind; auf die "wasserfreie Oxalsäure" C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trifft dies zu. Schließlich wird die wohl mehr an heutigen Maßstäben orientierte Mei- nung vertreten, der Stockholmer Publikationstitel "Über Cyanverbindungen" sei bei weitem nicht so attraktiv wie der Berliner "Über künstliche Bildung des Harnstoffs".
- 23 (a) H. Teichmann, "Zum Wirken Friedrich Wöhlers in Berlin", *Z. Chem.*, 23 (1983), S. 125- 136; - (b) ders., *Kolloquien*, Heft 37. *Berliner Wissenschaftshistorische Colloquien IX. Bei- träge zur Geschichte der Chemie in Deutschland, insbesondere in Berlin im 19./20. Jahr- hundert*, Berlin 1984, S. 5-49; - (c) ders., "Friedrich Wöhler als Berliner Lehrer und For- scher". *SB. Leibniz-Sozietät*, 52 (2002/1), S. 87-112.
- 24 Gleich im ersten Berliner Jahr hatte er sowohl mit den Übersetzungen aus dem Schwedischen als auch den öffentlichen Abendvorlesungen begonnen. Schon am 28. Juni 1825 klagt er Ber- zelius "... Ich habe mich seit einiger Zeit mit der Untersuchung der nativen phosphorsäuren und arseniksauren Bleierze beschäftigt, jedoch immer nur gleichsam verstohlen, weil ich leider auf andere Weise zu sehr beschäftigt bin ..."
- 25 Wöhler an Berzelius, 22. Februar 1828.
- 26 F. Wöhler, "Ueber künstliche Bildung des Harnstoffs", *Ann. Phys. Chem.*, 12 (1828), S. 253- 256.
- 27 Berzelius an Wöhler, 7. März 1828. - Wöhler hatte nicht nur die bekannten und publizierten Untersuchungen am Urin in Heidelberg und später in Göttingen vorgenommen, sondern dies auch in Berlin getan. Seinem Freund Liebig schreibt er am 28. November 1830: "... Was sagst Du dazu, daß, wenn man einem Hund Benzoesäure zu fressen giebt, er Hippursäure pißt?" Die lange als Benzoesäure mißdeutete Substanz war von Liebig als eigenständig erkannt und Hip- pursäure benannt worden. Justus Liebig, "Ueber die Säure welche in dem Harn der grasfres-

- senden, vierfüßigen Thiere enthalten ist", *Ann. Phys. Chem.*, 17 (1829), S. 389-399. - Auch pathologischen Harn untersucht Wöhler. Am 1. Oktober 1826 teilt er Berzelius mit, daß er vom Mediziner Emil Osann (1787-1842, einem Neffen und Schwiegersohn Hufelands) einen Diabetiker-Harn bekam, aus dem beim Ansäuern Harnsäure auskristallisierte. "Er enthielt sehr viel Zucker und ging, bei der damaligen Hitze, bald in eine Weingährung über, so daß ich einen prächtigen Champagner daraus erhielt"; Berzelius reagiert darauf am 10. Oktober 1826 mit einer Mischung aus Neugier und gespielter Abscheu.
- 28 Als erster machte offenbar W. H. Warren explizit darauf aufmerksam: "Die vollständige Geschichte von Friedrich Wöhlers erster organischer Synthese", *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 61 (1928), S. A3-7. - Für Warrens Vermutung eines dreijährigen Zögerns bis zur Offenbarung der Harnstoff-Identität durch Wöhler gibt es allerdings kein Indiz.
- 29 So wurde die Struktur der von Scheele sowie T. Bergman schon 1776 entdeckten Harnsäure erst 1875 durch eine richtige Formel beschrieben: Ludwig Medicus, "Zur Constitution der Harnsäuregruppe", *Liebigs Ann. Chem.*, 175 (1875), S. 230-251, hier S. 243; die ultimative Bestätigung dieser Formel erfolgte durch den Pionier der Purin-Chemie; E. Fischer, "Ueber die Harnsäure. II.", *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 17 (1884), S. 1776-1788. - Aber auch für spätere Untersuchungen trifft dies zu. Ein Beispiel dafür bietet der blaue Farbstoff, den A. W. Hofmann nach Rückkehr aus London in seiner provisorischen Unterkunft, dem ehemaligen Rosenschen Laboratorium auf der Berliner Museumsinsel (also noch vor Baeyers erster Indigo-Synthese), im neu entdeckten Phenylisonitril beobachtet hatte: "Über eine neue Reihe von Homologen der Cyanwasserstoffsäure", *Ann. Chem. Pharm.*, 144 (1867), S. 114-120, hier S. 117. Erst 1958 gelang Christoph Grundmann die Identifizierung als Indigodianil: "Über die spontane Polymerisation des Phenylisocyanids; ein neuer Weg in die Indigo-Reihe", *Chem. Ber.*, 91 (1958), S. 1380-1387.
- 30 Wöhler an Berzelius, 22. April 1828.
- 31 Wie das experimentelle Vorgehen selbst renommierter Chemiker wegen des Fehlens fundierter Vorstellungen seinerzeit wesentlich durch das trial-and-error-Muster bestimmt wurde, illustriert Wöhlers Äußerung gegenüber Liebig vom 28. November 1830: "... Ich habe vergeblich einige Versuche gemacht, mit Benzoessäure und Harnstoff Hippursäure zu machen".
- 32 Wöhler an Liebig, 21. März 1830
- 33 Zugleich zieht er daraus Schlußfolgerungen, die den mühsamen Weg hin zu einer späteren Strukturchemie andeuten: "... Aus diesen Thatsachen scheint auch die Unrichtigkeit der Ansicht hervorzugehen, den Alkohol z. B. aus Kohlenwasserstoff und Kohlensäure oder ölbildendem Gas und Wasserdampf zusammengesetzt zu betrachten".
- 34 Wöhler an Berzelius, wie Anm. 30.
- 35 Wöhler an Berzelius, 18. Mai 1829. - Am 28. Juni 1827 - vor der Harnstoff-Identifizierung also - hatte er Berzelius unter "Verunglückte Projekte" allerdings noch mitgeteilt: "... Wasser, bei 0° mit Cyan gesättigt, gibt Nichts. ... Solche Versuchs-Gedanken entstehen am Schreibtisch, und sie werden ausgeführt, aus Bedürfnis, von Zeit zu Zeit, die Feder niederzulegen und etwas practisch zu chemisiren."

- 36 Damit folgt Wöhler letztlich Berzelius' ironisch gemeinter Empfehlung vom 7. März 1828: "... und sollte die Quantität des artificiellen nicht genügen, so kann man leicht mit ein wenig aus dem Nachtopf supplieren."
- 37 Wöhler an Berzelius 26. März 1830: "Ich bereitete mir eine ziemlich große Portion von Harnstoff, nachdem ich mehrere Tage hintereinander die sämtlichen Bewohner unseres Hauses hatte zusammenpissen und den Urin in einem eisernen Kessel hatte abdampfen lassen." Und an Liebig 10. Februar 1830: "Zu unserer Untersuchung habe ich das ganze Haus beitragen lassen".  
Aus dem gleichen Rohstoff war (außer dem Harnstoff) ein Jahrhundert zuvor und früher das sogenannte Phosphorsalz und das Material für die erste Phosphor- sowie Phosphorsäure-Gewinnung isoliert worden; siehe z. B. A. S. Marggraf, "Einige neue Methoden, den Phosphor im festen Zustande sowohl leichter als bisher aus dem Urin darzustellen als auch denselben bequem und rein aus brennbarer Materie (Phlogiston) und einem eigentümlichen, aus dem Urin abzuschiedenden Salze zu gewinnen." *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften*, Nr. 189, 1913, und die Bemerkungen des Herausgebers G. Mielke dazu, ebenda S. 40 ff. - Ein Jahrhundert nach Wöhler ging A. Butenandt (1903-1995) ganz ähnlich vor bei der Beschaffung seiner ersten Steroidhormon-Präparate: Adolf Butenandt u. Kurt Tscherning, Nordwestdeutsche Chemiedozententagung Hamburg 23. Oktober 1931, sowie dieselben, "Über Androsteron, ein krystallisiertes männliches Sexualhormon, I. Isolierung und Reindarstellung aus Männerharn", *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chemie*, 229 (1934), S. 167-184, hier S. 173 f.
- 38 F. Wöhler, "Ueber die Zersetzung des Harnstoffs und der Harnsäure durch höhere Temperatur", *Ann. Phys. Chem.*, 15 (1829), S. 619-630 sowie eine vorangegangene redaktionelle Notiz Pogendorffs: F. Wöhler, "Bildung von Harnstoff aus Harnsäure", *Ann. Phys. Chem.*, 15 (1829), S. 529. - Siehe auch Anm. 19.
- 39 Die Nomenklatur um 1830 bietet dem heutigen Leser ein perfektes Verwirrspiel. Serullas hatte seine aus Chlorcyan erhaltene Verbindung ebenfalls Cyansäure genannt, weswegen Wöhler und Liebig ihre Cyansäure umtaufen in cyanige Säure (anfangs sogar in cyanichte Säure). Nachdem deren Identität in der Bruttoformel mit der Verbindung von Serullas analytisch unzweideutig abgesichert war, machte man die Umbenennung wieder rückgängig; zur Unterscheidung wurde Serullas' Verbindung nun von Wöhler zunächst als Pseudocyansäure und dann erst als Cyanursäure bezeichnet, was sich schließlich durchsetzte. Siehe dazu auch Anm. 44.
- 40 Liebig an Wöhler 16. Januar 1829 jedoch: "... beeile ich mich, Ihnen, lieber Freund, die Resultate meiner weiteren Versuche über Ihre Cyansäure [= Cyanursäure] mitzutheilen. Meine erste Ansicht ist dadurch widerlegt, obgleich das Ergebnis nicht minder merkwürdig ist. Die Ihnen mitgetheilten Versuche sind zu oberflächlich und zu hastig angestellt gewesen ... "
- 41 Fr. Wöhler u. Just. Liebig, "Cyansaures Aethyl- und Methyloxyd", *Ann. Chem. Pharm.*, 54 (1845), S. 370-371. Dieselb., "Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffes", *ibid.*, 54 (1845), S. 371. - Aber auch bereits erarbeitete Befunde werden weiter ausgebaut; z. B. kombiniert Liebig Wöhlers Cyanat-Herstellung aus Blutlaugensalz mit der Ammoniak-Umsetzung zum Harnstoff: J. Liebig, "Methode zur Darstellung von Harnstoff", *Ann. Chem. Pharm.*, 38 (1841), S. 108-110.

- 42 Wöhler an Berzelius 18. Juni 1837: "... Ich habe seit gestern eine Untersuchung über die Harnsäure vorgenommen ... Eben so muß es für den Harnstoff ein katalysierendes Ding geben. Warum zersetzt sich der reine Harnstoff nicht in Wasser, und warum verwandelt er sich im Harn so leicht in kohlen-saures Ammoniak?" Ein dergleichen "katalysierendes Ding", worauf sich vorstehender Passus bezieht, war das Enzym Emulsin in den bitteren Mandeln, welches Amygdalin in Benzaldehyd, Blausäure und Zucker aufspaltet. Wöhler hatte diese Zusammenhänge sehr bald nach Berzelius' Einführung des Katalyse-Begriffs aufgeklärt (Wöhler an Liebig, 26. und 28. Oktober 1836, sowie an Berzelius, 6. November 1836). In seiner ersten großen und berühmt gewordenen Göttinger Arbeit untersucht er diesen Gegenstand seinem Vorschlag gemäß zusammen mit dem Gießener Kollegen: F. Wöhler u. J. Liebig, "Ueber die Bildung des Bittermandelöls", *Ann. Pharm.*, 22 (1837), S. 1-24; auf der letzten Seite heißt es hier: "Wir halten es für wahrscheinlich, dass es für Asparagin, Caffein, Harnstoff ähnliche Körper giebt, welche sich zu denselben ähnlich verhalten, wie das Emulsin zum Amygdalin ..." - Die hier von Wöhler vorhergeahnte Urease wurde knapp 9 Jahrzehnte später als erstes Enzym überhaupt kristallin erhalten, eine 1946 mit dem Chemie-Nobelpreis gewürdigte Leistung. Mit der großtechnischen Harnstoff-Erzeugung (aus NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub>) gewann die Urease-Hemmung zunehmend an Bedeutung und entwickelte sich zu einer eigenen Forschungsrichtung.
- 43 F. Wöhler u. J. Liebig, "Untersuchungen über die Natur der Harnsäure", *Ann. Pharm.*, 26 (1838), S. 241-340.
- 44 Wöhler an Liebig 28. November 1830: "... Ein Hauptresultat unserer Arbeit wäre also, daß Serullas' Cyansäure, die cyanige Säure und der aus letzterer entstehende weiße Körper einerlei procentische Zusammensetzung haben, also isomer sind. ... Von cyaniger Säure kann nun keine Rede mehr sein, sie behält den Namen Cyansäure, und für die Säure aus Chlorcyan oder Harnstoff schlage ich den Namen Cyanursäure vor." - Ebenso, mit Bezug auf die gleiche Arbeit, Wöhler an Berzelius 19. Dezember 1830: "Wir haben hier also 4 quantitativ und qualitativ gleich zusammengesetzte Körper: 1) Cyansäure 2) Knallsäure 3) Pseudocyansäure 4) Unlösliche, unkrystallisirbare Pseudocyansäure, alle 4 von den verschiedensten Eigenschaften." In seiner Antwort vom 27. Dezember 1830 betrachtet Berzelius die beiden Pseudocyansäuren "mit den beiden wirklichen Säuren nicht für isomerisch", denn für ihn gilt: "Körper von gleicher Zusammensetzung und gleichem Atomgewicht, aber von verschiedenen Eigenschaften, nenne ich isomerisch" (Berzelius an Wöhler 9. Juli 1830). Den Namen Pseudocyansäure, hält er für "sehr wenig konvenibel" und bevorzugt die alte Bezeichnung "Brenz-harnsäure" = Acidum pyrouricum.
- 45 Siehe z. B. John H. Brooke, "Wöhler's Urea, and its vital force? A verdict from the chemists", *Ambix*, 15 (1968), S. 84-114. - Walter Botsch, "Wöhler, Liebig und die Lebenskraft", *Natur-wissensch. Rundschau*, 46 (1993), S. 176-182.
- 46 Symptomatisch dafür steht die ungerechte Wertung Wöhlers bei Douglas McKie, "Wöhler's »synthetic« urea and the rejection of vitalism: a chemical legend", *Nature*, 153 (1944), S. 608-610 sowie der Antwort auf zwei Leserzuschriften darauf, *ibid.*, 154 (1944), S. 151. - Bei deren Kenntnissnahme sollte allerdings die hoch emotional deutschunfreundliche Stimmung in London kurz vor Kriegsende berücksichtigt werden.
- 47 Die kommentierende Literatur ignoriert diese Passage offenbar, während die einleitenden Sätze der Publikation wiederholt, z. T. wörtlich, zitiert werden.

- 48 Liebig gegenüber gesteht er später (12. November 1863): "Das Organ für das philosophische Denken fehlt mir gänzlich". - Vermutlich geprägt durch eigene Erfahrungen mit Anhängern naturphilosophischer Richtungen ist Wöhlers Verhältnis zur Philosophie generell mehr als distanziert. Mit Hegel (1770-1831) hatte er zwar 1825 unter einem Dach gewohnt (am Kupfergraben 4a) und mit ihm abends gelegentlich Whist gespielt, was ihn aber nicht hindert, Anhänger Hegels (im Brief an Berzelius vom 28. Juni 1827) als "Affen-Heerde" und "dumm-arrogante, unsinnige, heuchlerische Compagnie" zu titulieren. Besonders schlecht zu sprechen ist er auf Hegels Amtsnachfolger Henrich Steffens (1773-1845; zuvor war er u. a. Professor für Physik in Breslau) und "sein hohles, naturphilosophisches Geschwätz". Als junger Mann hatte er diesem in Berlin einmal "von Untersuchungen, von Thatsachen, mit denen ich beschäftigt war" erzählt und zur Antwort bekommen: "Das ist alles ganz gut, lieber Doctor, aber es ist nicht der wahre Weg der Naturforschung; verlassen Sie diese Richtung und schlagen Sie sich zu uns, da werden Sie zu anderen Erkenntnissen kommen". Steffens' Definition des Diamanten als einen "zu sich selbst gekommenen Quarz" teilt er jetzt Liebig mit (wie schon 28 Jahre zuvor an Berzelius) und berichtet, seinerzeit "wurden auch von den Hegelianern einige Versuche gemacht, mich zu werben". Wöhler an Liebig 12. November 1863.
- 49 Peter J. Ramberg, "The death of vitalism and the birth of organic chemistry: Wöhler's urea synthesis and the disciplinary identity of organic chemistry", *Ambix*, 47 (2000), S. 170-195, hier S. 173. - Der Autor beschränkt sich zwar auf eine Untersuchung an Chemie-Lehrbüchern, seine Auslassungen über das Studium, die Aneignung und das Verständnis der organischen Chemie (spez. S. 190) wirken aber befremdlich auf den halbwegs fachkundigen Leser einer wissenschaftshistorischen Zeitschrift. Unzutreffend ist (S. 172), daß Wöhlers Interesse für die Chemie erst durch den Besuch von Gmelins Vorlesungen geweckt worden sei; vgl. dazu z. B. Anm. 53. Einer der verlässlichsten Biographen Wöhlers gibt an, daß der didaktisch-rhetorisch wenig brillierende Gmelin (siehe Anm. 7, S. 15) höchstpersönlich Wöhler vom Besuch seiner Chemievorlesungen abgeraten und dieser sich auf die Nutzung des Laboratoriums beschränkt habe: Wilhelm Prandtl, *Deutsche Chemiker in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts*, Weinheim 1956, S. 142 f.
- 50 Timothy O. Lipman, "Wöhler's preparation of urea and the fate of vitalism", *J. Chem. Educat.*, 41 (1964), S. 452-458, hier S. 453, Fußnote 2.
- 51 H. Kolbe, "Beiträge zur Kenntniß der gepaarten Verbindungen", *Ann. Chem. Pharm.*, 54 (1845), S. 145-188.
- 52 C. Graebe, "Marcelin Berthelot", *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 41 (1908), S. 4805-4872, hier S. 4831. - Wöhler selbst kommentiert eine deutsche Rezension von Berthelots *Organische Chemie auf der Grundlage der Synthese* gegenüber Liebig am 13. Oktober 1863 ähnlich, nimmt aber dabei kein Blatt vor den Mund: "Das Berthelot'sche Buch ist ... so jesuitisch abgefaßt, daß es selbst für oberflächliche Fachleute den Anschein haben kann, als habe es vor ihm noch gar keine organische Chemie gegeben, als sei nichts von der künstlichen Bildung organischer Verbindungen aus den Elementen bekannt gewesen."
- 53 Bereits als Schüler hatte Wöhler elementares Kalium dargestellt, u. a. durch Elektrolyse mittels einer selbstgebauten Voltaschen Säule: Anm. 15, Brief vom 18. Dezember 1818, S. 83. - Mehr als ein halbes Jahrhundert später an Liebig, 30. Juni 1870: "Mein Ideal war vor allem, Kalium zu machen nach Curaudau's Verfahren; meine Schwester zog dabei den Blasebalg,

und die Waschküche ... wäre beinahe in Brand gerathen. Aber ich bekam wirklich Kalium und konnte vor Freude darüber in der Nacht nicht schlafen".

- 54 F. Wöhler, "Jugend-Erinnerungen eines Chemikers", *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 8 (1874), 838-852, hier S. 838 f.
- 55 F. Wöhler, "Vortheilhafte Methode zur Darstellung des Kalium", *Ann. Phys. Chem.*, 4 (1825), S. 23-30, und "Nachtrag zur Darstellung des Kaliums", *ibid.*, 4 (1825), S. 474-475.
- 56 Leop. Gmelin, "Ueber einige merkwürdige, bei der Darstellung des Kaliums nach der Brunner'schen Methode, erhaltene Substanzen", *Ann. Phys. Chem.*, 4 (1825), S. 31-62, hier S. 31. Der Herausgeber druckte diese Publikation unmittelbar im Anschluß an die Wöhlers über die Kalium-Bereitung (Anm. 55) ab.
- 57 Wöhler an Berzelius, 11. November 1824.
- 58 Dies geschah selbstverständlich nicht und Berzelius antwortet am 30. November 1824: "In bessere Hände als die des Herrn Dr. und Prof. Gmelin hätte es nicht fallen können".
- 59 In der neueren Literatur ist Wöhlers Name gar nicht mehr erwähnt und Gmelin wird als Entdecker der Kalium-Nebenprodukte genannt; siehe z. B. A. H. Schmidt, "Oxokohlenstoffe", *Chemie in unserer Zeit*, 16 (1982), S. 57-67.
- 60 Leopold Gmelin, "Ueber die Bildung der Kleesäure bei Bereitung des Kaliums nach der Brunner'schen Methode", *Ann. Phys. Chem.*, 7 (1826), S. 525-526.
- 61 "Neue Art der künstlichen Bildung der Ameisensäure", *Ann. Phys. Chem.*, 17 (1829), S. 307-309; redaktionelle Notiz Poggendorffs mit Bezug auf Experimentalergebnisse Wöhlers.
- 62 "Vorgänge einer anderen Art" kann wohl nur heißen: unübliche Reaktionen, die unerwartet zu organischen Verbindungen führen. Der Ausdruck "durch eine eigenthümliche Art von doppelter Wahlverwandtschaft bedingt" ist heute nicht leicht verständlich; womöglich meint der Autor damit die doppelte Reaktionsweise des Dicyans im System Wasser/Ammoniak, die sowohl durch Verseifung zum Oxalat als auch durch Disproportionierung zum Cyanat und weiter zum Harnstoff führt (womit dann bereits 1829 die gleichzeitige Bildung eines vegetabilischen und animalischen Stoffes durch ein und dieselbe Reaktion erkannt worden wäre). - Wie Wöhler selbst beschreiben auch Poggendorff und Gmelin diese Sachverhalte ohne jedweden Bezug auf den Terminus Vitalismus.
- 63 J. Shorter, "The conversion of ammonium cyanate into urea - a saga in reaction mechanisms", *Chem. Soc. Rev.*, 7 (1979), S. 1-14.
- 64 Das Additionsverhalten der Isocyan säureester dem des Cyanat-Ions oder seiner Säure gleichzusetzen, entbehrt streng genommen nicht einer gewissen Willkür. Es hat sich jedoch eingebürgert, der Analogie wegen alle diese Additionsreaktionen als Wöhler-Reaktionen zu bezeichnen. Additionen an die CN-Doppelbindung von Heterocumulenen sind aber typische Äußerungen organisch-chemischer Reaktivität.
- 65 Max Pfannenstiel, *Kleines Quellenbuch zur Geschichte der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte*, Berlin etc. 1958, S. 159.

- 66 Dietrich v. Engelhardt, *Forschung und Fortschritt. Festschrift zum 175. Jubiläum der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte*, Stuttgart 1997, S. 29-33. - Heinrich Schipperges, "Repräsentative Eröffnungsreden auf Naturforscherversammlungen im 19. Jahrhundert", in: Hans Querner und Heinrich Schipperges, *Wege der Naturforschung 1822-1972 im Spiegel der Versammlungen Deutscher Naturforscher und Ärzte*, S. 10-38, hier S.14 f.
- 67 Karl Otto Conrady, *Goethe. Leben und Werk*, 2. Bd., Frankfurt/Main 1993, S. 557 f.
- 68 Wie Anm. 65 , S. 53. - Auf einem anderen Blatt, hier S. 55, findet sich auch die Unterschrift von Johann Casimir Buch (1778-1851, fälschlich "Buck" transkribiert), dem Mitstifter der Senckenbergschen Naturforschenden Gesellschaft und des Physikalischen Vereins zu Frankfurt, der die Chemieexperimente des Gymnasiasten Wöhler aktiv gefördert und ihm die Lektüre von Fachjournalen ermöglicht hatte.
- 69 Jakob Berzelius, *Selbstbiographische Aufzeichnungen*, Monographien aus der Geschichte der Chemie (Hrsg. G. W. A. Kahlbaum), Bd. 7. Leipzig 1903, S. 93-96.
- 70 Erna Arnhold, *Goethes Berliner Beziehungen*, Berlin 1925, S. 441.
- 71 Hans Werner Schütt, *Eilhard Mitscherlich. Baumeister am Fundament der Chemie*, Deutsches Museum, Abhandlungen und Berichte, N F Bd 8, München 1992, S. 102.
- 72 Heinz Nicolai, "Zeittafel zu Goethes Leben und Werk", in: *J. W. v. Goethe, Werke*. Hamburger Ausgabe, Bd. 14, DTB Verlag München 1998, S. 382-535, hier S. 530 f.
- 73 Albrecht Schöne, "Das Kollektivwerk Faust. Mediziner und Naturwissenschaftler als Mitarbeiter an Goethes Weltspiel", in: *Insel-Almanach auf das Jahr 1999. Johann Wolfgang Goethe zum 150. Geburtstag*, Frankfurt/M 1998, S. 51-90, hier S. 76.
- 74 Wie Anm. 73 , S. 75.
- 75 Albrecht Schöne, "Naturforscher als Koautoren von Goethes »Faust«-Dichtung", *Jahrbuch 1995. Leopoldina* (R. 3), 1996, S. 335-349, hier S. 339-345. - Ders., Anm. 73 , S. 70-84.
- 76 Wöhler, mit dem derben Humor seines Lehrers vertraut, gibt nach Heirat 1830 Berzelius in gleichem Tonfall Bescheid: "Von der zoochemischen Synthese wollen wir noch nichts mit Gewißheit sagen"; Pfingstsonntag 1831 kommt dann Sohn August zur Welt. Siehe Anm. 23 (a), S. 134.
- 77 Goethe, *Faust II*, 2. Akt; *Werke*. Hamburger Ausgabe, Bd. 3, DTB Verlag München 1998, S. 209-214, spez. S. 210.
- 78 Goethe, "Naturlehre", in: *Schriften zur Naturwissenschaft*. Leopoldina-Ausgabe 1. Abt., Bd. 11, Weimar 1970, S. 27-32, hier S. 28.
- 79 Wilhelm Prandtl; wie in Anm. 49, hier S. 137.
- 80 Margrit Wyder, *Bis an die Sterne weit. Goethe und die Naturwissenschaften*, Insel, Frankfurt am Main und Leipzig 1999, hier S. 23.