

Lothar Kolditz

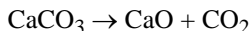
Festkörperchemie und eine Betrachtung über Dogmen, Theorien, Hypothesen

Vortrag im Plenum der Leibniz-Sozietät am 10. Mai 2007

Einleitung

Corpora non agunt nisi fluida war ein Dogma der Alchimisten, das sie der Autorität des Aristoteles zuschrieben. Bei weniger tiefgehender Betrachtung leuchtet diese Aussage auch ein, denn natürlich entspricht es der Erfahrung, dass Reaktionen in flüssigen Systemen ablaufen, für feste Systeme ist das nicht so offenkundig. Nach dem Dogma der Alchimisten gibt es in festen Stoffen keine Reaktion, eine Festkörperchemie war nicht denkbar. Streng genommen waren auch Reaktionen mit Gasen durch das Dogma ausgeschlossen. Ein Widerspruch zum Dogma in der Verbrennung fester Körper an Luft oder in der Reaktion des Schießpulvers wurde nicht gesehen.

Man war gefangen im Dogma, und lange nach Überwindung der Alchimie zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden noch echte Festkörperreaktionen in Abrede gestellt und das in einer Zeit, als Becquerel die Radioaktivität entdeckt hatte, Röntgen die nach ihm benannten Strahlen fand, das Ehepaar Curie Radium aus Pechblende isolierte und Rutherford das erste Atommodell aufstellte. Zwar war schon lange die thermische Reaktion zwischen festem Calciumcarbonat und Sand (SiO_2) bzw. Silicaten zur Zementherstellung bekannt, es wurde jedoch versucht, den festkörperchemischen Charakter der Reaktion zu leugnen, indem eine umständliche Erklärung über einen dem Festkörper anhaftenden Dampf- oder Flüssigkeitsfilm abgegeben wurde. Ähnliches wurde für die Reaktion zwischen Calciumsulfat und SiO_2 formuliert. Auch das Kalkbrennen zur Herstellung von CaO



wurde nicht als Festkörperreaktion gesehen. Der gebrannte Kalk CaO dient in der Reaktion mit Wasser zur Erzeugung von gelöschtem Kalk $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dessen Mischung mit Sand den schon von Alters her genutzten Mörtel ergibt.

Schon die Römer nutzten natürliche Zementvorkommen z. B. bei Puteoli in der Nähe von Neapel als Bindematerialien in Bauten. Die Verbindungen waren durch vulkanische Hitze aus Kalk-Silicat-Gemischen entstanden, und es war auch bekannt, dass solche Baumaterialien im Laufe der Zeit an Festigkeit gewannen, also mussten doch verändernde Reaktionen im festen Zustand angenommen werden. Die größere Festigkeit von gemauerten Schornsteinen gegenüber Hauswänden war eine Erfahrung, wurde aber nicht als Festkörperreaktion der Nachhärtung des Mörtels bei erhöhter Temperatur und erhöhtem CO_2 -Angebot aus dem Rauchgas erkannt. Auch blieb verborgen, dass schon lange in der Praxis echte Festkörperreaktionen genutzt wurden beim Brennen von Ton, bei der Gewinnung von Ziegeln, bei der Herstellung von Farbpigmenten wie Thenards Blau, das aus Kobaltoxid und Aluminiumoxid entsteht, Rinmans Grün, das aus Zinkoxid und Kobaltoxid gebildet wird und Ultramarin, dessen Herstellung auf dem Brennprozess eines Gemisches aus Kaolin und Soda unter Zusatz von Schwefel beruht und das früher auch als Waschblau eingesetzt wurde. Ebenso waren bei der frühen Eisengewinnung unter Verwendung von Holzkohle, bei der späteren Stahlvergütung oder in den Verfahren zur Herstellung von Damaszener Klingen, bei denen verschiedene Kohlenstoffstähle miteinander verbunden wurden, Festkörperreaktionen schon lange zur Anwendung gelangt. Die Beispiele lassen sich vermehren, es sei nur noch allgemein auf die Gewinnung von Metallen aus festen Erzen hingewiesen, die in Anfangsphasen auf Festkörperreaktionen beruhen.

Die lang anhaltende wissenschaftliche Ablehnung echter Festkörperreaktionen zeigt die tiefgreifende Wirkung des Dogmas der Alchimisten, wobei ein genaues Quellenstudium offenbart, dass Aristoteles wesentlich vorsichtiger formuliert hat: *es sind vor allem die flüssigen Stoffe, welche reagieren.*

Die Festkörperreaktionen

Erst 1912 wurde von J. A. Hedvall (1898–1974) nach hypothetischer Voraussage 1906 die Umsetzung zwischen festen Stoffen als allgemeine Erscheinung nachgewiesen [1]. Heute wissen wir, dass festkörperchemische Vorgänge von großer Bedeutung sind und weit über den Kreis der klassischen Anwendungsgebiete der Chemie hinausgehen.

Festkörperreaktionen sind letztlich verantwortlich für Eigenschaftsänderungen fester Materialien bei mechanischer Beanspruchung. Die Werkstoffermüdung ist auf festkörperchemische Vorgänge im Materialinneren zurückzuführen. Das Altern von elektronischen Bauteilen und ihr Ausfallen in entsprechenden Geräten beruht auf festkörperchemischen Vorgängen.

Häufig sind es Diffusionsreaktionen im festen Stoff und damit verbundene Veränderungen.

Festkörperreaktionen spielen eine Rolle als Festelektrolyte in Brennstoffzellen und Batterien, bei der Aufarbeitung fester Rohstoffe und zum Teil bei ihrem weiteren Aufschluss. Sie steuern nicht nur die langsame Nachhärtung bereits erstarrter Baustoffe sondern sind auch für Vorgänge beim Nachlassen der Bindeeigenschaften dieser Stoffe verantwortlich. Bei der Veränderung der Eigenschaften von festen Katalysatoren im Laufe ihres Einsatzes spielen Festkörperreaktionen eine wesentliche Rolle. Sie sind, wie die zahlreichen Beispiele zeigen, allgemein von großer praktischer Bedeutung.

Der Grund für die oft erstaunliche Reaktivität fester Körper wurde im realen Aufbau der festen Substanzen gefunden. Jeder Feststoff weist Defekte in seinem strukturellen Aufbau auf. Nur am absoluten Nullpunkt bei $-273,15^{\circ}\text{C}$ wäre ein defektfreier Aufbau denkbar.

Zur Erläuterung sollen zunächst einfache kristalline Substanzen betrachtet werden. Als Beispiel dient der ideale Aufbau der Kristalle von Kochsalz NaCl. Es ist üblich, bei Strukturangaben die Elementarzelle als kleinste strukturelle Gruppierung darzustellen, deren Aneinanderreihen den Aufbau des gesamten Kristalls ergibt.

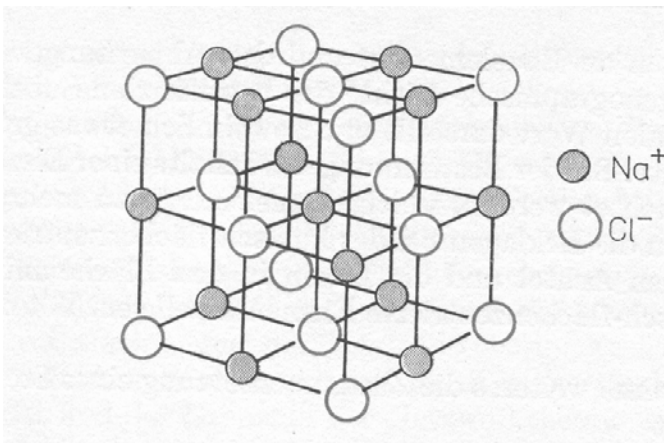


Abb. 1. Struktur von NaCl

Kochsalz ist aus positiven Na^+ -Ionen und negativen Cl^- -Ionen aufgebaut. Es hat kubische Struktur, jedes Na^+ -Teilchen ist von 6 Cl^- -Teilchen und jedes Cl^- -Teilchen wiederum von 6 Na^+ -Teilchen umgeben. Das ist der Idealaufbau. In

der Realität hat aber jeder NaCl-Kristall oberhalb vom absoluten Nullpunkt strukturelle Defekte.

Dabei sind manche Gitterpunkte nicht besetzt, was für alle festen Stoffe gilt. Eine einfache thermodynamische Berechnung zeigt z. B., dass im metallischen Kupfer bei thermischem Gleichgewicht und einer Temperatur von 1100K, d. h. 257°C unterhalb des Schmelzpunktes, eine Fehlstellenkonzentration von 10^{-5} auftritt, also jeder 10⁵te Gitterplatz nicht besetzt ist. Das sind sogenannte physikalische Defekte, die hier betrachtet werden. Daneben sind auch noch chemische Verunreinigungen vorhanden. So hat Kupfer mit einer relativ hohen Reinheit von 99,999% z. B. außerdem im Gitter pro 10⁵ Cu-Teilchen ein anderes Elementteilchen als chemische Verunreinigung aufzuweisen.

Die Fehlstellenkonzentration – es werden nur die physikalischen Defekte betrachtet – tritt also gesetzmäßig oberhalb des absoluten Nullpunktes bei allen festen Stoffen auf. Sie wird treffend als Fehlordnung bezeichnet. Es gibt die Schottky-Fehlordnung, bei der nicht alle Gitterpunkte besetzt sind, sondern vielmehr Kationen- und auch Anionenfehlstellen auftreten. Die fehlenden Ionen sind dann zur Oberfläche gewandert. Bei einer anderen Fehlordnung, der Frenkel-Fehlordnung, sind Teilchen auf Zwischengitterplätzen eingelagert, die in der Idealstruktur nicht vorgesehen sind.

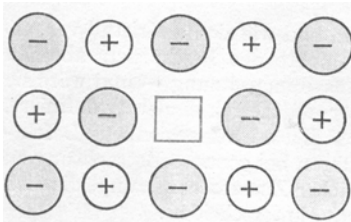


Abb.2: Schottky- Fehlordnung

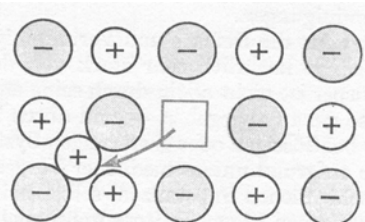


Abb.3 Frenkel-Fehlordnung

Die vorgestellten Fehler sind sogenannte Punktdefekte im realen Festkörper. Es gibt darüber hinaus Liniendefekte oder Versetzungen, die darauf beruhen, dass ganze Bauelementreihen und –ebenen gegeneinander verschoben sind (Stufen- oder Schraubenversetzungen). Es sei nur noch darauf hingewiesen, dass neben Punktdefekten und Liniendefekten auch Flächendefekte und dreidimensionale Defekte in Festkörpern auftreten. Letztere können Poren und Risse sein.

Wanderung einfacher Teilchen

Bei chemischen Reaktionen ist es unerlässlich, dass die reagierenden Bestandteile zueinander gelangen. Im Festkörper muss also eine Wanderung von Teilchen erfolgen, wenn es zu einer Reaktion kommen soll. Das geschieht über die Defektstellen, was eine einleuchtende Annahme ist. Die Defektstellen sind nicht starr installiert, sondern wandern infolge von ständigen Umgruppierungen im Festkörper. Als diffundierende Teilchen wurden einfache Ionen und Elektronen angenommen und auch mit Leitfähigkeitsmessungen und Überführungsmessungen nachgewiesen. Eine sichtbare Einlagerung von Elektronen in Defektstellen ist z. B. vom blauen Steinsalz her bekannt. Blaues Steinsalz kann aus normalem NaCl durch Elektronenbeschuss erzeugt werden, im natürlichen blauen Steinsalz haben radioaktive Einwirkungen stattgefunden.

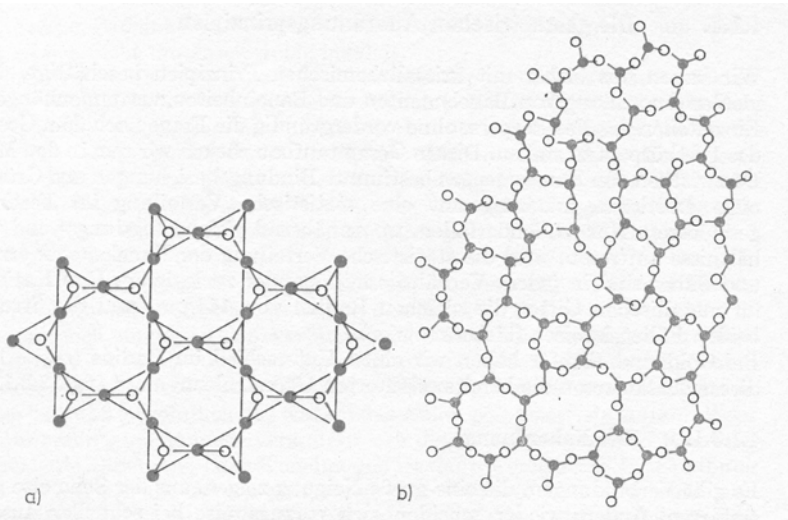


Abb. 4: Quarzkristall (a) und Quarzglas (b)

Für die kristallinen Festkörper existiert eine Fehlordnungstheorie als Grundlage für den Ablauf der Festkörperreaktionen. Neben den kristallinen Festkörpern, die eine Fernordnung aufweisen, gibt es die sogenannten amorphen Festkörper, unter denen Glas am bekanntesten ist. Der Ausdruck amorph ist nicht korrekt, denn diese Verbindungen sind nicht ohne Gestalt. Sie haben durchaus eine Ordnung, und zwar eine Nahordnung. In Silicatgläsern z. B. sind SiO_4 -Tetraeder vorhanden, die nur nicht wie im kristallinen Bergkristall

(Quarz) in regelmäßiger Fernordnung zueinander gelagert, sondern mehr oder weniger unregelmäßig vernetzt sind.

Die thermodynamische Berechnung der Fehlstellenkonzentration ist nicht an die Bedingung der Fernordnung geknüpft, prinzipiell sind also auch bei Substanzen mit Nahordnungscharakter Fehlstellen zu erwarten. Bis heute gibt es keine Theorie der Fehlordnung für Substanzen mit Nahordnung. Zwar existieren verschiedene Strukturtheorien für die Gläser, die aber dem Charakter nach den idealen Strukturen der kristallinen Festkörper entsprechen. Hypothetisch müsste offensichtlich von Defektstrukturen in den Nahordnungsbereichen und Defekten in der Verbindung zwischen diesen Bereichen ausgegangen werden (vgl. S. 78). Damit ist eine Erweiterung der bisherigen Fehlordnungstheorie zu einer allgemeinen Fehlordnungstheorie gegeben. Es existieren gleitende Übergänge zwischen kristallinen Stoffen und solchen mit Nahordnungscharakter, die in den OD-Strukturen (order-disorder) zusammengefasst werden.

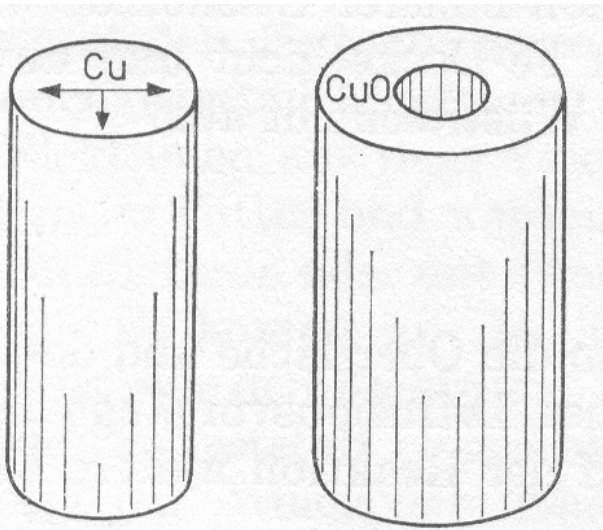
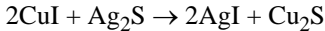


Abb. 5: Oxydation von Kupferdraht

Die Fehlordnungstheorie der kristallinen Festkörper ist insgesamt sehr stark durch das Ionenbild der Schottky- und der Frenkelfehlordnung geprägt. Für Substanzen, die aus einfachen Ionen zusammengesetzt sind, trifft dieses Bild auch zu. Für sie ist der prinzipielle Reaktionsverlauf über eine Diffusion aus

einfachen Ionen, Atomen und Elektronen auch leicht zu verstehen. Die kleineren Ionen diffundieren bevorzugt. So bleibt in der Reaktion zwischen Kupferjodid und Silbersulfid



das jeweilige Anionengitter (I, S) im Wesentlichen bestehen, während die Ag^+ - und die Cu^+ -Ionen gegeneinander diffundieren.

Bei der Oxydation eines Kupferdrahtes wird angenommen, dass Cu-Ionen und Elektronen zur Oberfläche diffundieren und dort mit angelagertem Sauerstoff CuO bilden. Dass Kupfer bevorzugt zur Oberflächendeckschicht wandert, wird dadurch bestätigt, dass bei dieser Reaktion ein Hohlzylinder aus CuO gebildet wird.

Wanderung komplexer Teilchen

Schwieriger wird die Erklärung der Reaktionen bei Substanzen mit komplexem Aufbau, wie bei Carbonaten mit dem dreieckig aufgebauten Anion $[\text{CO}_3]^{2-}$, bei Sulfaten oder Phosphaten mit den tetraedrischen Anionen $[\text{SO}_4]^{2-}$ bzw. $[\text{PO}_4]^{3-}$, bei Hexafluorosilicaten mit dem oktaedrischen Anion $[\text{SiF}_6]^{2-}$ oder den Silicaten einschließlich Quarz mit ihrem viel komplizierteren Aufbau, der im Prinzip auf SiO_4 -Tetraeder zurückgeführt werden kann. Diese zusammengesetzten Substanzen haben zwar auch polarisierte Bindungen, d. h. es gibt pro Bindung einen positiven und einen negativen Schwerpunkt, aber die Bindungswirkung ist nun nicht mehr wie eine elektrische Anziehung zwischen Ionen allseitig im Raum ausgeprägt, sondern starr gerichtet. Es handelt sich um starke polare kovalente Bindungen.

Die aus einfachen Ionen zusammengesetzten Stoffe wie Kochsalz NaCl stellen keineswegs den Hauptanteil unter den Substanzen. Sehr häufig kommen Strukturen mit polaren kovalenten Bindungen vor, die abgegrenzte Komplexe ausbilden oder auch große polymere Einheiten. Es gibt alle Übergänge von der polaren kovalenten Bindung bei Substanzen, die aus unterschiedlichen Atomen aufgebaut sind bis hin zur kovalenten Bindung bei gleichatomigen Verbindungen wie der aus Kohlenstoff bestehende Diamant oder auch Übergänge bis hin zur metallischen Bindung in Metallen wie Kupfer. Schon aus dieser Sicht sind unterschiedliche Reaktionsabläufe auch in festen Stoffen zu erwarten. Die reine Ionenbindung ist wie auch die metallische Bindung oder die unpolare kovalente Bindung ein Grenzfall. Allgemein das Ionenbild als Grundlage für die Festkörperfehlordnung und die ablaufenden Reaktionen anzunehmen, ist demnach eine zu grobe Näherung und bedarf der Korrektur.

Eine besondere Reaktivität zeigt sich in festen Systemen im Temperaturbereich von Strukturänderungen und Modifikationswechseln. In solchen Fällen nimmt die Beweglichkeit der Teilchen stark zu, was die Reaktionsfähigkeit fördert und worauf Hedvall hingewiesen hat (Hedvall-Effekt). Welche Teilchenarten in solchen Fällen bevorzugt wandern, hängt von den herrschenden Bindungsverhältnissen ab. Je stärker die Bindungen vom einfachen Ionenmodell abweichen, umso mehr steigt die Wahrscheinlichkeit, dass zusammengesetzte Teilchen am Reaktionsgeschehen teilnehmen.

Um den Unterschied der Verhältnisse gegenüber Reaktionen einfacher Ionenverbindungen, wie die zwischen CuI und Ag_2S (s. o.) deutlich zu machen, betrachten wir den Verlauf der thermischen Zersetzung von $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$, bei der tetraedrische SiF_4 -Moleküle als Gas frei gesetzt werden. Die Si-F-Bindung ist eine sehr starke gerichtete Bindung, die zwar polar, aber keineswegs ionisch ist. Eine Auftrennung in Si^{4+} - und F^- -Ionen wäre energetisch aufwendig und ist keineswegs anzunehmen. SiF -Einheiten müssen aber im Gitter transportiert werden. Es entsteht nämlich ein Zwischenprodukt der Zusammensetzung K_3SiF_7 mit besonderer Struktur [2]. Für diesen Vorgang haben wir hypothetisch die Wanderung von zusammengesetzten Einheiten wie quadratischen SiF_4 -Molekülen, den Ionen SiF_3^+ oder SiF_2^{2+} zusammen mit Fluorid-Ionen angenommen und durch theoretische Berechnungen wahrscheinlich gemacht [3]. Das Auftreten besonders aktiver SiF -Spezies im Zusammenhang mit dem Festkörper wurde in Fluor-Chlor- Austauschreaktionen an Kohlenstoff-Chlor-Verbindungen mit Hilfe von $\text{KF}/\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ -Gemischen gezeigt [4]. Auch thermische Reaktionen zwischen $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ und ZrO_2 sind nur mit dem Auftreten aktiver SiF -Spezies erklärbar [5]. Das sind Eigenschaften, wie sie von den hypothetischen Verbindungen, den quadratisch aufgebauten SiF_4 -Molekülen oder den Ionen SiF_3^+ und SiF_2^{2+} nach den theoretisch errechneten Energieinhalten auch zu erwarten sind.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen haben wir eine Erweiterung der Fehlordnungstheorie vorgeschlagen durch die Annahme von Koordinationsdefekten, die durch den Ausfall von Grundkomponenten im Koordinationspolyeder unter Zurücklassen negativer Liganden gekennzeichnet sind. Im Falle von Hexafluorosilicat fällt in den Defektstellen danach im $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Oktaeder eine quadratische SiF_4 -Ebene aus unter Zurücklassen von zwei F^- -Ionen

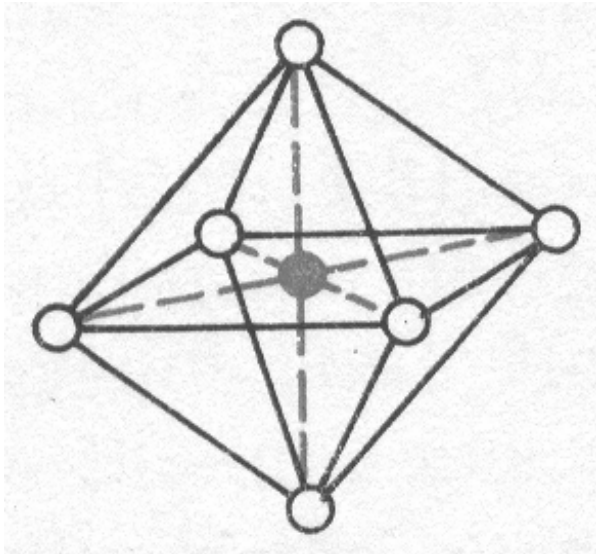


Abb. 6: $[\text{SiF}_6]$ -Oktaeder, im Mittelpunkt befindet sich Silicium umgeben von 6 Fluorliganden. Die Koordinationsdefektstelle im Feststoff entsteht durch Abwanderung von F^- -Ionen und positiven SiF -Teilchen unter Wegfall der quadratischen SiF_4 -Ebene und Zurücklassen von zwei Fluoridionen.

Über solche Defektstellen, die ebenfalls im Gitter wandern, können mehratomige SiF -Spezies transportiert werden, die in Verbindung mit dem Festkörper in einem energetisch aktiven Status verbleiben. Erst beim Ablösen von SiF_4 -Gas von der Kristalloberfläche erfolgt die Umwandlung in den tieferen energetischen Zustand des tetraedrischen SiF_4 .

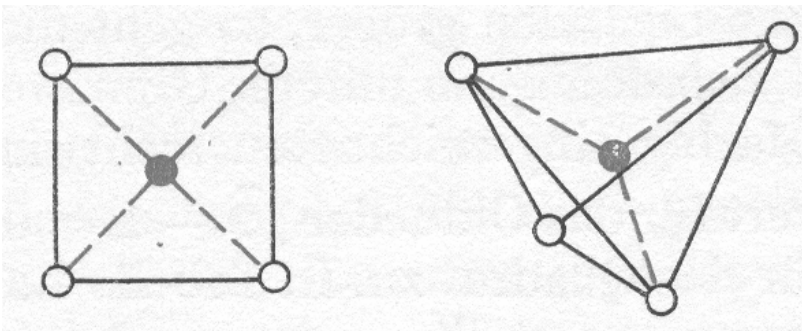


Abb. 7: Quadratisches und tetraedrisches SiF_4 -Molekül

Die Koordinationsdefekte müssen bei thermischer Belastung verstärkt werden, worauf Veränderungen im Röntgenspektrum solcher Verbindungen hindeuten [6].

Ein weiteres Beispiel stammt aus der Phosphatchemie. Bei thermischen Reaktionen an festem Bleicyclotetraphosphathydrat, die von Worzalla [7] in unserem Arbeitskreis untersucht wurden, zeigt sich, dass im Festkörper der Transport von Phosphorsäure stattfindet, welcher keineswegs in Form von P^{5+} -Ionen, Sauerstoff und Elektronen angenommen werden kann. In diesem Falle muss ein Transport von PO-Spezies erfolgen, der über Koordinationsdefekte erreicht wird, die z. B. durch Abwanderung aus einem $[PO_4]^{3-}$ -Tetraeder entstehen können.

Analoges gilt für Carbonate, Sulfate, Silicate u. a.. Koordinationsdefekstellen werden in diesem Falle durch Abwandern von CO_2 , SO-Spezies bzw. SiO-Spezies erzeugt. Bei der thermischen Zersetzung von Carbonaten muss ein Transport von CO_2 im Gitter an die Kristalloberfläche erfolgen, ein weiteres Beispiel für die Wanderung von neutralen Molekülen im Gitter.

Bei der thermischen Entwässerung von festen Hydraten ist eine Wanderung von Wassermolekülen über entsprechende Defekte anzunehmen.

Die Formulierung der Koordinationsdefekte ist nicht an den kristallinen Zustand gebunden und wäre demzufolge auch eine für Substanzen mit Nahordnungscharakter (Gläser usw.) zutreffend. Der Unterschied zur Fernordnung besteht dann nicht nur in der Variation der Bindungswinkel zwischen den Nahordnungsbereichen, sondern auch im Ausfallen von Bindungspartnern in diesen Bereichen.

Dieser Stand der Forschung war 1990 erreicht, als die Arbeiten durch Abwicklung der Akademieinstitute beendet wurden.¹

Festkörperchemie heute

Auch heute noch ist bei der Erklärung von analogen Festkörperreaktionen eine Situation zu beobachten, die der beschriebenen Wirkung des Dogmas der Alchimisten nicht unähnlich ist. Die Festkörperreaktionstheorie mit der Annahme der Wanderung einfacher Ionen, Atome und Elektronen dient als

1 Ein weiteres Experiment war vorbereitet durch Präparation von $K_2[^{29}SiF_6]$ mit dem Isotop ^{29}Si , das einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ aufweist und mit dem natürlichen Isotop ^{19}F , das ebenfalls einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ besitzt, übersichtliche Kernresonanzspektren liefern sollte. Wandernde Spezies müssten sich durch Verengen der Linienbreiten zu erkennen geben. Das Experiment sollte Kernresonanzaufnahmen mit $K_2[^{29}SiF_6]$ und Gemischen von dieser Substanz mit KF bei steigenden Temperaturen umfassen.

Grundlage immer noch für alle Reaktionen, auch für solche mit komplex zusammengesetzten Substanzen. Sie wird zwar nicht als Dogma bezeichnet, aber auch nicht in Frage gestellt. Sie wird nicht falsifiziert und hat sich somit in Richtung auf ein Dogma entwickelt.

Die Festkörperchemie heute ist in einer statischen Auffassung erstarrt und eigentlich wieder mehr zur Kristallchemie geworden, deren Gegenstand die Beschreibung der Struktur einer Verbindung und daraus abgeleiteter Eigenschaften ist. In festkörperchemischen Arbeiten werden immer kompliziertere Verbindungen dargestellt, ihre Struktur ist durch die computergestützten Röntgenautomaten relativ leicht aufklärbar. Die Kinetik ihrer Entstehung aber wird, wenn überhaupt, immer noch mit der einfachen Ionentheorie der Wanderung im Feststoff und dem Transport von komplexen Einheiten nur über den Gasraum zwischen den Kristallen erklärt. Die Festkörperchemie befindet sich in einer Verfassung, die die klassische präparative Chemie vor Einführung der Kinetik einnahm.

Es sei darauf hingewiesen, dass bei diesen Betrachtungen die Vorgänge im Inneren von Festkörpern berücksichtigt wurden. Die Chemie auf der Oberfläche von Festkörpern ist ein Gebiet, das in diesem Zusammenhang nicht zu behandeln war. Deshalb wurde auch nicht Bezug genommen auf die mögliche Beteiligung von Festkörpern bei der Entstehung des Lebens (vgl. dazu [8]). Die Nutzung der in Festkörpern gespeicherten Zustände aus früheren Epochen (z. B. magnetische Einflüsse) ist Gegenstand der Kristallchemie und wurde ebenfalls hier ausgeklammert.

Hypothese, Theorie und Dogma, Förderung und Hemmnis in der Wissenschaftsentwicklung

Die Schilderung des Zustandes der Festkörperchemie musste etwas gründlicher erfolgen, als es für allgemeine Betrachtungen sonst üblich ist, um den abgebrochenen Entwicklungsstand aufzuzeigen und sowohl dem Spezialisten einen Zugang zu den in der Literatur behandelten Gedankengängen zu erschließen als auch konkrete Beispiele für die folgende Betrachtung zu liefern.

Das Studium der Geschichte eines Wissenschaftszweiges, die Analyse von Erfolgen und Irrwegen, führt zur Frage nach den Bedingungen für eine günstige Entwicklung der Wissenschaft allgemein. Dabei muss man sich vor einer schnellen emotionalen Antwort hüten, die persönliche Erfahrungen überbetonen und dadurch nicht den Anspruch auf eine wissenschaftliche Aussage erheben könnte.

Zuerst sollen solche Bedingungen betrachtet werden, die innerhalb der Wissenschaft selbst zu gestalten sind und die wissenschaftliche Entwicklung bei richtiger Anwendung vorantreiben. Sie können leicht an Hand der geschilderten Geschichte der Festkörperchemie verfolgt werden.

Vorauszuschicken ist, dass sich die verwendeten Begriffskategorien von Wissenschaftszweig zu Wissenschaftszweig unterscheiden können und dass selbst innerhalb von Wissenschaftszweigen gleiche Bezeichnungen für unterschiedliche Inhalte gebräuchlich sind, was zum Teil auch historische Gründe hat. Aber vor allen Dingen sind die Übergänge fließend und nicht exakt fassbar. Das drückt sich in zahlreichen Definitionsversuchen aus. Erich Hahn hat in Monografien, Artikeln und Wörterbüchern, die zwischen 1924 und 1991 erschienen sind, 70 Definitionen für Ideologie gefunden, was auf die Schwierigkeit hindeutet, treffende allgemein gültige Definitionen auf diesen Gebieten aufzustellen [9]. Um Missverständnisse zu vermeiden, ist es notwendig, mit dem verwendeten Begriff auch dessen Gültigkeitsbereich zu beachten.

Am klarsten entwickelt erscheinen mir die Begriffskategorien in der Physik, die sich Beispiel gebend auf andere Naturwissenschaften ausgewirkt haben.

Hypothesen

Gewöhnlich stehen Hypothesen am Beginn einer wissenschaftlichen Entwicklungslinie. Hypothesen sind Aussagen, deren Zutreffen überprüft werden soll. Das ist als Grundkriterium wissenschaftlicher Arbeit hinzustellen, die Überprüfbarkeit. Das Ergebnis der Überprüfung eröffnet bei Bestätigung die Weiterbearbeitung der Hypothese, verlangt aber bei Falsifizierung ihre Korrektur. Damit wird offenbar, dass die überprüfbare Hypothese auf jeden Fall der wissenschaftlichen Entwicklung dient. Auch eine falsche Hypothese führt bei wissenschaftlicher Überprüfung auf den richtigen Weg.

Modelle

Modelle sind wie Hypothesen in der Wissenschaft Vorstellungen von Systemen oder ablaufenden Vorgängen, deren Gültigkeit zu überprüfen ist, z. B. Atommodelle und das Standardmodell der Elementarteilchenphysik. Wie Hypothesen dienen Modelle in jedem Fall auch bei fehlerhafter Anlage der Weiterentwicklung. Sie werden bei Falsifizierung oder bei Überschreiten ihrer Grenzen durch andere ersetzt.

Theorien und Gesetze

Werden Hypothesen oder Modelle mehrfach bestätigt, so führt ihr Ausbau zu einer Theorie, deren Aussagen nun schärfer gefasst sind und deren Inhalt so-

gar mathematisch zu belegen ist. Sie haben unterschiedliche Geltungsbereiche. Man denke an Newtons Gravitationstheorie, an Einsteins Relativitätstheorien, an die Äquivalenz von Masse und Energie und an die Wirkung von Gravitationslinsen. Diese Theorien sagen in ihrem Geltungsbereich Wirkungen voraus, deren Zutreffen durch Messungen überprüfbar ist.

Auch eine entstandene Theorie ist in den Grenzen ihrer Gültigkeit weiter zu überprüfen und zu präzisieren. Sie kann in der Erkenntnis zu Naturgesetzen führen, die aber wiederum nicht in jeder Hinsicht gültig sind, sondern jeweils mit bestimmten Grenzen versehen sind. Man vergleiche die klassische Physik und die Quantentheorie. Eine bewiesene Theorie und sogar aufgestellte Naturgesetze erfüllen somit das allgemeine wissenschaftliche Kriterium der Überprüfbarkeit und der möglichen Ablösung, wenn die Grenzen ihrer Gültigkeit überschritten werden.

Erweitertes Betrachtungsfeld

Die bisher geschilderte Betrachtung der Begriffe Hypothese, Modell, Theorie, Gesetz sind von der Sicht der Physik geprägt. Sie gelten auch für andere Naturwissenschaften. Ihr Abstraktionsgrad kann sich sehr stark unterscheiden. Allen gemeinsam sind aber ihre wissenschaftliche Überprüfbarkeit und ihre Gültigkeit innerhalb bestimmter Grenzen. Die Anwendung außerhalb der gültigen Grenzen führt zu Fehlern und Hemmnissen in der Wissenschaftsentwicklung.

Dieses Grundkriterium ändert sich nicht bei Übergang zu den Sozial- und Geisteswissenschaften. Die Überprüfbarkeit muss dabei nicht in jedem Fall mit konkreten Messergebnissen belegbar sein. Sie erfolgt auch allein mit Hilfe logischer Denkprozesse, ohne dass z. B. eine strenge mathematische Formulierung angebar wäre. Die logischen Denkprozesse und Beachtung von Axiomen spielen in allen Wissenschaftszweigen eine grundlegende Rolle. Dabei kann sich sogar Nichtentscheidbarkeit ergeben, wie in der Mathematik durch Gödels Unvollständigkeitssatz gezeigt wird. Er ist aus einer Überprüfung im Rahmen logischer Beweisführung hervorgegangen. Der Gödelsche Unvollständigkeitssatz, nach dem jedes formale System, das zumindest eine Theorie der natürlichen Zahlen umfasst, einen unentscheidbaren Satz enthält, also einen, der in diesem System weder beweisbar noch widerlegbar ist, gilt unter bestimmten Bedingungen und wurde durch den Gödelschen Beweis belegt, dessen Gültigkeit innerhalb von Grenzen wiederum stets überprüfbar ist.

Wissenschaft und Dogma

Die Wissenschaft kann sich nicht auf eine allgemeine absolute Gewissheit zurückziehen. Ihre Beweise gelten für bestimmte Randbedingungen und nur in-

nerhalb derselben liegt ihre Gültigkeit. Eine positive Entscheidung für eine Theorie stützt das System immer nur vorläufig, sie kann durch weitere Prüfungen umgestoßen werden und mit einem anderen Geltungsbereich ersetzt werden.

Das Dogma kennt nicht dieses Kriterium. Es ist nicht falsifizierbar und vermittelt Gewissheit, ohne bewiesen zu sein. Das Dogma gehört damit nicht zum Gebiet der Wissenschaft, sondern ist eine Angelegenheit des Glaubens. Im Gegensatz zur Wissenschaft, die für Teilbereiche Beweise hat, aber niemals absolute Gewissheit, bewegen sich Glaubensangelegenheiten in der Gewissheit, ohne dafür Beweise zu haben.

Diese Aussage bedeutet kein herabminderndes Urteil, sondern trennt lediglich wissenschaftliche und Glaubensangelegenheiten.

Das Dogma ist immer an Akzeptanz gebunden. Das Dogma der Alchimisten galt nur für die Alchimisten und nachfolgende Chemiker, die an eine feste Gültigkeit glaubten, also eine Überprüfung nicht in Betracht zogen. Für Hedvall und die Festkörperchemiker war dies aber kein Dogma, sondern eine Hypothese, die sie falsifizierten.

Auch ein religiöses Dogma gilt nur für diejenigen, die daran glauben.

Ideologien

Sehr nachträglich macht sich auf den Fortschritt in der Wissenschaft der Einfluss von Ideologien bemerkbar, wenn sie von vornherein nur eine Auffassung zulassen und dadurch die Falsifizierbarkeit einer Aussage *a priori* in Frage stellen. Solche Ideologien² dulden nur ihre Meinungsrichtung, ganz gleich, ob es sich um politische oder von anderen Interessengruppen beeinflusste Ansichten handelt. Ebenso wie Dogmen sollten sie in der Auswirkung auf wissenschaftliche Untersuchungen keinen Platz haben. Doch die Praxis sieht anders aus, wie die Beispiele Energiewirtschaft und Gentechnologie zeigen. Nobelpreisträger Manfred Eigen hat in diesem Zusammenhang von Laienterror gesprochen [10].

Die Ideologiehörigkeit zeigt verschiedene Schattierungen, vor allem aber die Neigung zur Dogmatisierung. Bisweilen macht sie auch vor Wissenschaftlern nicht Halt. Es wird in diesem Fall nicht beachtet, dass Fortschritte in der Wissenschaft nur mit der ständigen kritischen Überprüfung der bisherigen Er-

2 In diesem Zusammenhang werden Ideologien mit Dogmencharakter verstanden, was keineswegs eine vollständige Erfassung des Ideologieproblems darstellt (vgl. dazu Erich Hahn [9]).

kenntnisse erreichbar sind. Senecas Mahnung *audiatur et altera pars* gilt nicht nur in der Jurisprudenz, Einseitigkeit wirkt sich immer schädlich aus.

Gefahren

Wie werden in der realen Wissenschaftspraxis diese Kriterien angewendet, wo liegen Gefahren? Wir bleiben zunächst noch innerhalb der wissenschaftlichen Gemeinschaft. Gefahr droht aus einer nachlassenden Kritikbereitschaft von Wissenschaftlern, die angespornt von dem Verlangen nach schnellem Erfolg ihre Hypothesen und Theorien als nicht mehr falsifizierbar oder korrigierbar ansehen und damit vom Pfad der wissenschaftlichen Beurteilung abweichen. Schon bei der Hypothese ist die Gefahr vorhanden, wohl aber nicht so ausgeprägt wie bei Theorien, die sich auf gewissen Gebieten bereits bewährt haben, deren Gültigkeitsbereich nur nicht ausreichend beachtet wurde, etwa wie die in Richtung auf ein Dogma entwickelte einfache ionische Fehlordnungstheorie der Festkörperchemie.

Es ist auch auf die scharf zu verurteilende Verfälschung von Ergebnissen hinzuweisen, die von Geltungsdrang begünstigt mit einem Zurechtbiegen der Ergebnisse beginnt und bis hin zur offensichtlichen Fälschung gehen kann, wofür es leider selbst und gerade in der neueren Wissenschaftsgeschichte Beispiele gibt.

In dieser Hinsicht ist der von außen wirkende Erfolgsdruck von negativem Einfluss. Der Wettbewerb verliert bei zu hohem Erfolgsdruck seine entwicklungsfördernde Eigenschaft. Die Zusammenarbeit in größeren Gruppen wird gestört, indem Ergebnisse zunächst zurückgehalten werden, auch wenn sie von anderer Seite besser nutzbar wären als von der eigenen. Die wissenschaftliche Moral sinkt. Besonders auffällig sind solche negativen Erscheinungen dann, wenn mit den Forschungsergebnissen große Gewinnaussichten verbunden sind.

In der Informationsüberflutung unserer Zeit wird das Plagiat, der Diebstahl geistigen Eigentums, offenbar immer mehr erleichtert. Aber auch auf diesem Feld gibt es neben eindeutigem Diebstahl Grauzonen, die eine Weiterentwicklung der verwendeten Erkenntnis beinhalten, was jedoch nicht immer leicht eindeutig entscheidbar ist.

Chancengleichheit

Schließlich muss noch auf das Reservoir an Intelligenz für die Weiterentwicklung der Wissenschaften eingegangen werden. Sollen die in der Menschheit schlummernden Möglichkeiten für ein Fortschreiten in der Erkenntnis optimal genutzt werden, muss für Chancengleichheit in Bildung und Ausbildung gesorgt werden. Eine objektive Analyse der Verhältnisse zeigt doch

wohl, dass weder im Maßstab der einzelnen Staaten und schon gar nicht im globalen Geschehen Chancengleichheit besteht und dies nicht einmal unter den Ausgebildeten selbst. Es ist nicht immer gewährleistet, dass der Tüchtigste an die Spitze gerät, ganz abgesehen davon, dass die Ausschaltung der Eliten bei Systemwechsel nicht eine historisch überwundene Erscheinung darstellt, sondern bis in die Neuzeit hineinreicht.

Weitere Entwicklung in der menschlichen Gesellschaft

Das führt uns in der Betrachtung zwangsläufig über die wissenschaftliche Gemeinschaft hinaus zur Entwicklung in der heutigen menschlichen Gesellschaft. Eigentlich sollte im Sinne der Theorie einer Evolutionär Stabilen Strategie [11] klar sein, dass im Zusammenleben der Menschen ein *do-ut-des*-Prinzip, also ein reziproker Altruismus, am besten dem Fortschritt dienlich ist. Auch mathematische Analysen zeigen, dass habichtartige Individuen, die einen gegenseitigen Kampf bis zum Untergang eines Partners führen, keine stabile Gruppe ausbilden können. Es besteht kein dauerhaftes Entwicklungsgleichgewicht. Dauerstabilität wird in einer Gruppe nur erreicht, wenn auch Unterordnung und gegenseitige Kooperation geübt werden. Von einer Kosten-Nutzen-Rechnung abgeleitet ist die Gruppe am stabilsten, in der ein gegenseitiger Altruismus ausgebildet wird. Doch das ist Theorie und noch lange nicht ein moralisch zwingendes Gebot der Praxis [11], [12].

Obwohl die Evolution in Jahrtausenden nach einer Evolutionär Stabilen Strategie beim *homo sapiens sapiens* theoretisch zum reziproken Altruismus führen sollte, ist bisher nur bei einzelnen Individuen ein solches Verhalten festzustellen, nicht jedoch bei der überwiegenden Mehrheit. Auch die maximale Unvernunft kriegerischer Auseinandersetzungen wird trotz grauenhafter Erfahrungen immer wieder bedient.

Die Logik gebietet anzunehmen, dass die Evolution nicht beendet ist, sondern weiterläuft. Das lässt zwar immer noch die Hoffnung zu auf das Zustandekommen einer einsichtigeren Menschheit in der Zukunft, der dann unser Verhalten archaisch erscheinen würde, andererseits wird diese Hoffnung auch gedämpft. So deuten Untersuchungen darauf hin, dass bei Bienen(*apis mellifera*)- und Wespenvölkern (9 Arten) altruistisches Verhalten nicht von sich aus, sondern durch Zwang aufrecht erhalten wird. Bei Arbeiterinnen sind voll funktionsfähige Eierstöcke vorhanden, doch für den Nachwuchs sorgt nur die Königin. Arbeiterinnen der untersuchten Völker kontrollierten sich gegenseitig. Wenn eine von ihnen Eier ablegte, wurde sie von anderen Mitgliedern oder von der Königin abgetötet [13].

Insekten haben eine viel längere Entwicklung durchlaufen als der *homo sapiens sapiens*. Damit wäre ein Voranschreiten im Sinne der Evolutionär Stablen Strategie zu erwarten, aber immer noch wird die Kooperation unter den Arbeiterinnen zum Altruismus erzwungen (vgl. auch den Titel der Veröffentlichung [13]). Die Rolle der Evolutionär Stablen Strategie muss im Lichte der Untersuchung zum Verhalten der Bienen- und Wespenvölker weiter überprüft werden. Die funktionsfähigen Eierstöcke der Arbeiterinnen kann eine Erhaltungsfunktion für den Notfall darstellen, falls die Königin ausfällt. Für Fehlläufe sind Korrekturmöglichkeiten vorhanden, um den Staat zu erhalten. Wir haben bisherige Feststellungen, aber keine Gewissheit. Bei weiterer Überprüfung befinden wir uns damit auf dem Boden der Wissenschaft.

Der Mechanismus der Evolution hat eine hohe Komplexität und ist mit einfachen Erklärungen nicht zu fassen. Die Prozesse sind hochgradig nichtlinear. Wie bei allen sehr komplexen Vorgängen, z.B. dem Wettergeschehen, kann es sich auch bei der Evolution im Zusammenwirken aller Komponenten um chaotische Vorgänge handeln, deren Fortschreiten im Einzelergebnis auf lange Sicht nicht fassbar ist. Chaotische Abläufe und Ordnung im Gesamtergebnis schließen sich nicht aus.

Es muss auch nicht in der Übertragung dieser Feststellungen zu einem negativen Schluss für die Entwicklung einer einsichtigeren Menschheit kommen. Immerhin hat der vernunftbegabte Mensch die Möglichkeit, die Folgen seiner Tätigkeit abzuschätzen und so zu nützlichen Korrekturen seines Handelns zu kommen. Bei der Folgenabschätzung ist die Wissenschaft gefragt, ohne Emotion und ohne Korruption eine wissenschaftliche Überprüfung vorzunehmen. Sie steht unablässig in der moralischen Verantwortung, auf drohende Gefahren hinzuweisen, wie wir das in der von Karl Lanius angeschobenen Debatte in der Leibniz-Sozietät auch gerade tun. In diesem Zusammenhang sei auch auf das Buch von Karl Lanius „Weltbilder – eine Menschheitsgeschichte“ hingewiesen [14], in dem ausführlich die Entwicklung der Menschheit analysiert wird. Lanius kommt zu einer realistischen Einschätzung der heutigen Lage, verweist aber trotz des sich ergebenden Bildes eines historischen Systems in tiefer Krise dennoch auf das von Ernst Bloch geforderte Prinzip Hoffnung.

Literatur

- [1] J. Arvid Hedvall, Einführung in die Festkörperchemie, Friedrich Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig 1952.

- [2] L. Kolditz, W. Wilde, U. Bentrup, Zur Bildung der Phase K_3SiF_7 durch thermische Zersetzung von $K_2[SiF_6]$; Z. Chem. 23 [1983] 246; L. Kolditz, Anorganische Chemie, Lehrbuch, 3. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1990, S. 155/6.
- [3] R. Lück, G. Scholz, L. Kolditz, Quantum Chemical Calculations of Si-F-Spezies, J. Fluorine Chemistry 29 [1985] 195; R. Lück, G. Scholz, L. Kolditz, Quantenchemische Untersuchungen zur Stabilität von SiF-Spezies, Z. anorg. allg. Chem. 538 [1986] 191; R. Lück, G. Scholz, L. Kolditz, EHT- und CNDO/2-Rechnungen am Hexafluorosilicatanion, Z. Chem. 27 [1987] 270; G. Scholz, L. Kolditz, SCF-X-SW-Berechnungen kleiner Si-F-Verbindungen, Z. anorg. allg. Chem. 558 [1988] 151; R. Lück, G. Scholz, L. Kolditz, Quantenchemische Modellrechnungen zur Baugruppenwanderung an Hexafluorosilicaten, Z. anorg. allg. Chem. 569 [1989] 131.
- [4] L. Kolditz, F. Janiak, W. Wilde, S. Sciesielski, S. Feist, Thermische Zersetzung und Aktivierung von Hexafluorosilicaten für Halogenaustauschreaktionen, ein Beitrag zur Frage der Wanderung von komplexen Gruppen in Festkörpern, Z. anorg. allg. Chem. 452 [1979] 43; L. Kolditz, Transportprozesse bei thermischen Zersetzungsreaktionen, in Wissenschaftliche Beiträge der Friedrich-Schiller-Universität 1986, Ionentransportprozesse in Festkörpern, S. 7/17.
- [5] W. Wilde, L. Kolditz, Über die Phasenbildung in den Reaktionssystemen Alkali-hexafluorosilicat und Zirkoniumdioxid, Z. anorg. allg. Chem. 550 [1987] 195.
- [6] L. Kolditz, W. Wilde, S. Feist, Festkörperreaktionen mit Hexafluorosilicat, Z. anorg. allg. Chem. 452 [1979] 54; L. Kolditz, W. Wilde, Zu einem indirekten Nachweis von Anionenfehlordnung in Komplexverbindungen mit Hilfe der Röntgenbeugung, Z. Chem. 19 [1979] 384; L. Kolditz, W. Wilde, Die thermische Zersetzung von $K_2[SiF_6]$ unter Berücksichtigung herstellungsbedingter Verunreinigungen und des Einflusses der Gasatmosphäre, Z. Chem. 23 [1983] 144; L. Kolditz, W. Wilde, U. Bentrup, Zur Bildung der Phase K_3SiF_7 durch thermische Zersetzung von $K_2[SiF_6]$, Z. Chem. 23 [1983] 246.
- [7] H. Worzalla, Dissertation B, Akademie der Wissenschaften der DDR 1985.
- [8] L. Kolditz, Evolution der chemischen Verbindungen, Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät 85 [2006] 57/79.
- [9] Erich Hahn, Alte und neue Probleme der Ideologietheorie; Vortrag auf der Sitzung der Klasse für Sozial- und Geisteswissenschaften der Leibniz-Sozietät am 14. 12. 2006.
- [10] Wirtschaftswoche, Nr. 30 vom 22. 07. 1994, S. 54; s. a. G. Vormum, 100 Jahre Radioaktivität, Rückblick und Versuch einer Bilanz, Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät 16 Heft 1 [1997] 7/45, 44, ISSN 0947-5850; ISBN 3-89597-320-8.
- [11] John Maynard Smith, G. R. Price, The Logic of Animal Conflict, Nature 246 [1973] 15/8.

- [12]L. Kolditz, Evolution – Intelligenz – Toleranz, Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät 56, Heft 5 [2002] 97/105, ISSN 0947-5850; ISBN 3-89626-427-3; L. Kolditz, Entwicklung von Toleranz, *ibid.* 65 [2004] 19/26, ISBN 3-89626-491-5.
- [13]Tom Wenseleers, Francis L. W. Ratnieks, Enforced altruism in insect societies, *Nature* 444 [2006] 50.
- [14]Karl Lanus, *Weltbilder – eine Menschheitsgeschichte*, Verlag Faber & Faber Leipzig 2005, ISBN 3-936618-66-6.