

Forschung, Wissenschaft

ESSAY

Logik, Psychologie und Zufall in der Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse*

Heinrich Zollinger**

Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8092 Zürich

Abstract

What are the fundamental methods of approach to the discovery of innovative scientific results in any branch of science? Does one proceed strictly in a logical way? In this article it is shown that the development does not proceed in a "step-by-step" manner in the sense of *Karl Popper's* verification/falsification theory, but that discontinuities may occur which are called (by *Th. S. Kuhn*) "scientific revolutions after a crisis". In addition, serendipities can be essential.

Wie kommen wir Chemiker zu unsern Forschungsergebnissen, sei es in der reinen oder in der angewandten Forschung, in der Industrie oder Hochschulinstituten? Die folgenden Ausführungen enthalten Gedanken zu dieser grundsätzlichen Frage. Sie basieren im wesentlichen auf einer Gegenüberstellung von zwei konkreten Beispielen aus der eigenen experimentellen Arbeit mit Theorien, die von Wissenschaftstheoretikern stammen. Der Leser ist deshalb um Verständnis gebeten, wenn diese Veröffentlichung im Stil oft recht persönlich ist – etwa durch den Gebrauch des sonst in wissenschaftlichen und halbwissenschaftlichen Arbeiten verpönten Gebrauches der ersten Person Singular!

Als ich vor bald 36 Jahren in der Farbstoff-Forschungsabteilung der damaligen Ciba Aktiengesellschaft als junger Chemiker begann, neue Azofarbstoffe herzustellen, wurde mir bald klar, dass der Erfolg zwar in erster Linie von Fertigkeiten in der experimentellen Technik und von zuverlässigen Literaturrecherchen abhing. Was ich mir aber nicht vorstellen konnte, war die Aussicht, allein damit 40 und mehr Jahre Freude an der Chemie zu behalten. Der Erfolg in der Industrieforschung liegt ja darin, dass eine chemische Verbindung auf irgend einem Anwendungsgebiet ganz neuartige oder zumindestens bessere Eigenschaften als bisherige Produkte hat. Die Kriterien der Anwendung

sind aber meistens nichtchemischer Natur – der äussere Erfolg hängt deshalb fast nicht von der Chemie ab. Ich hatte jedoch aus *Freude* an der Chemie selbst studiert! Was ist «Chemie selbst»? Das ist die *chemische Reaktion!* Als Chemiker muss man Freude an der chemischen Reaktion als solcher haben und nicht nur an den Erfolgen ihrer Anwendungsprodukte.

Dies weckte primär mein Interesse am Ablauf von chemischen Reaktionen, d. h. von Reaktionsmechanismen. Darüber hinaus ist es jedoch reizvoll, sich darüber Gedanken zu machen, wie wissenschaftliche Erkenntnisse überhaupt, sei es in der Chemie oder auf andern Gebieten, zustande kommen können.

Macht man das ganz konsequent, so wird man Wissenschaftshistoriker oder Wissenschaftsphilosoph. Im folgenden sollen jedoch keine neuen Wissenschaftstheorien entwickelt werden. Zwei konkrete und verhältnismässig einfache Beispiele aus der eigenen experimentellen Tätigkeit dienen dazu zu zeigen, in welcher Weise die drei im Titel genannten Faktoren zusammenwirken, wenn wir im Labor ein neues Resultat erhalten.

Die Wissenschaftstheorien von Popper und Kuhn

In den dreissiger Jahren hat der Wissenschaftstheoretiker *Karl Popper* in seinem Hauptwerk «Logik der Forschung» [1] postuliert, dass sich jedes Wissenschaftsgebiet in gleichartiger, ganz bestimmter Weise entwickelt (vgl. Abb. 1): Auf Grund von Beobachtungen wird eine Hypothese zur Deutung der Beobachtungen entwickelt. Diese Hypothese wird durch gezielte Experimente geprüft: Dabei wird sie entweder bestätigt (verifiziert) oder widerlegt (falsifiziert). Im letzteren Fall muss die Hypothese aufgegeben und durch eine andere ersetzt werden, die für alle bisherigen Beobachtungen und Experimente zutrifft. Wurde die Hypothese jedoch verifiziert, so sind weitere Experimente zu planen und durchzuführen, damit sie wiederum geprüft und in der Folge erneut verifiziert oder falsifiziert werden kann. Man sieht daraus sofort, dass man Hypothesen *endgültig* nur ausschliessen, d. h. falsifizieren, nie aber wirklich verifizieren kann.

* Vortrag gehalten am 29. Januar 1981 vor der Basler Chemischen Gesellschaft. Teile des Inhalts wurden bereits in *Chem. in Britain* 16 (1980) 257 und in der Neuen Zürcher Zeitung Nr. 157, S. 47, 9. Juli 1980 veröffentlicht.

** Prof. Dr. Heinrich Zollinger, Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8092 Zürich.

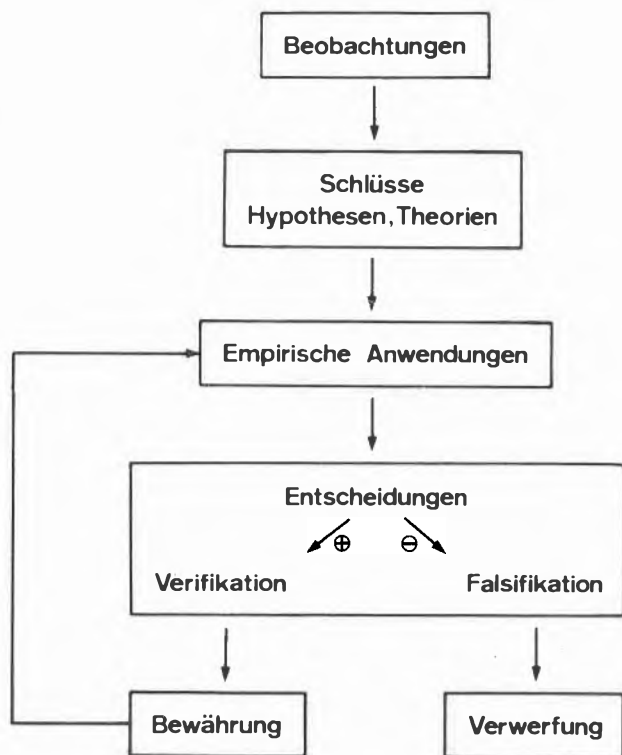


Abb. 1: Schematische Darstellung von Poppers Wissenschaftstheorie (aus: H. Zollinger: Chemie und Hochschule, Beiträge zum Komplementaritätsdenken in Lehre und Forschung. Birkhäuser-Verlag, Basel, 1978, S. 20)

Poppers Theorie ist 1962 von Thomas S. Kuhn in seinem Werk «Struktur wissenschaftlicher Revolutionen» [2] kritisiert worden: Kuhn zeigt an Beispielen, dass die Verifikations/Falsifikations-Methode nur in ruhigen Zeiten der wissenschaftlichen Entwicklung eine Rolle spielt, nicht aber bei entscheidenden Umbrüchen («wissenschaftliche Revolutionen»): In solchen Phasen wird eine alte Hypothese nicht durch Falsifizierung aufgegeben, sondern sie wird einfach *verlassen*, weil eine neue, überzeugendere Hypothese aufgestellt wurde.

Popper und Kuhn haben 1965 zusammen mit weiteren führenden Wissenschaftstheoretikern an einem Internationalen Kolloquium der Philosophie der Wissenschaften in London ihre Theorien eingehend diskutiert [3]. L. P. Williams fasste die Aussagen der beiden Theorien prägnant zusammen: «Kuhns System basiert darauf, was Wissenschaftler tatsächlich tun, während Popper sich damit beschäftigt, was Wissenschaftler tun sollten (aber häufig nicht tun). Warum gehen Wissenschaftler nicht so vor, wie sie es eigentlich tun sollten?» [4]. Man kann diese Frage mindestens auf zwei Arten beantworten. Ein Weg basiert auf der modernen Logik; er wurde von W. Stegmüller [5] und anderen [6] beschritten. Im folgenden soll das Problem von einem weitem Gesichtspunkt aus betrachtet werden: Wie beeinflussen psychologische Faktoren die Arbeitsweise

von Wissenschaftlern? Mehrere Beiträge zum genannten Londoner Kolloquium (Kuhn, Feyerabend, Lakatos, Masterman und Toulmin) halten psychologische Einflüsse für möglich, gehen aber nicht auf bestimmte psychologische Faktoren ein.

Eine *spezifische* Grundlage, die eine Antwort auf die Frage liefert, warum Wissenschaftler nicht immer logisch «richtig» vorgehen, ergibt sich aus Erkenntnissen der *Psycholinguistik der Verneinung*.

Die Schwierigkeiten der Verneinung

Zwei Aussagen grosser Denker des 17. Jahrhunderts nehmen Bezug auf die hier zu behandelnden Probleme. Von Spinoza stammt der Satz: «Omnia determinatio est negatio». Wenn wir negatio als Beschreibung der Falsifizierung auffassen, kommen wir auf den bereits erwähnten Kern von Poppers Theorie: Nur die Falsifizierung bedeutet einen Fortschritt; nur sie, nicht die Verifizierung, ist endgültig. Ein weiteres Zitat aus dem 17. Jahrhundert: «Das menschliche Verständnis zieht, wenn es sich einmal eine Meinung zu eigen gemacht hat, alle weiteren Argumente so bei, dass sie mit der ursprünglichen Meinung übereinstimmen und sie stützen». Diese Aussage stammt von Francis Bacon, dem englischen Naturphilosophen. Sie ist ein interessanter Beitrag zur Kontroverse zwischen Popper und Kuhn; sie wird gestützt durch moderne psycholinguistische Untersuchungen.

Wason zeigte um 1960, dass negative Feststellungen schwerer verständlich sind als affirmative [7]. Ähnliche Resultate erhielten später andere Sprachforscher. In diesen Untersuchungen wurde die Zeit gemessen, die Versuchspersonen brauchen, um Sätze zu korrigieren, zu vervollständigen, zu verifizieren oder zu falsifizieren. In allen Fällen war der Zeitaufwand zur Verarbeitung negierter Aussagen grösser. Dabei muss man drei Typen von Negationen unterscheiden:

Typ 1:

Negativer Affekt, d.h. inhärente Negation innerhalb der semantischen Struktur; z. B. positiv «Dieser Löwe ist gross und stark» gegenüber negativ «Dieser Löwe ist klein und schwach».

Typ 2:

Kognitive Inkongruenz, z. B. kongruent «Karl ist erwachsen und reif» gegenüber inkongruent «Karl ist jung, aber reif».

Typ 3:

Negation der Beziehung zwischen den Satzbestandteilen, z. B. «Hans ist freundlich» gegenüber «Hans ist nicht freundlich».

Untersuchungen von Hoosain [8] ergaben, dass bei der Negation von Adjektiven die Verarbeitungszeit durchschnittlich 490 Millisekunden (ms) beträgt. Dies ist 45 bzw. 92 ms länger als bei Adjektiven, die in Sätzen des Typs 1 und 2 positiv verwendet werden. Bei Verben

ist der Unterschied noch grösser. Dies ist auch dann der Fall, wenn man berücksichtigt, dass die negierten Sätze des Typs 3 länger sind als Sätze ohne das Wort «nicht».

Wason und Johnson-Laird [9] zeigten, dass die grösseren Schwierigkeiten des Negierens nicht nur die Sprache betreffen, sondern auch bei Zeichen-«Sprachen», z. B. bei Testen mit Spielkarten, beobachtet werden können. Sie kommen zum Schluss, dass das Verständnis einer Negation zwei Schritte erfordert, nämlich zuerst ein Verstehen der affirmativen Aussage und erst anschliessend ihre Umkehrung in der Negation. Diese Autoren fanden, dass der Mensch eine starke Tendenz hat, statt des zweiten Schrittes, der Negation, eine Bestätigung, d. h. eine Verifikation, des ersten Schrittes auszuführen.

Bereits Popper bearbeitete die logische Asymmetrie zwischen der Verifizierbarkeit und Falsifizierbarkeit. Die hier erwähnten Psycholinguisten zeigten, dass auch zwischen «Ja»- und «Nein»-Aussagen keine Symmetrie besteht, sondern dass bei Denkvorgängen eine psychologische Schranke gegenüber einer Negation vorhanden ist. Diese Analogien legen die Hypothese nahe, dass auch in Entwicklung und Bewertung wissenschaftlicher Erkenntnisse psychologische Faktoren eine wesentliche Rolle spielen.

Wie inert sind Stickstoffmoleküle?

Diese Vermutung soll an einem konkreten wissenschaftlichen Problem aus der Chemie diskutiert werden: Es lautet: «Können Stickstoffmoleküle mit einfachen, organischen Verbindungen reagieren?»

Bevor die chemische Lösung dieser Frage diskutiert wird, wollen wir uns überlegen, welcher Art dieses Problem in der Klassierung von Thomas Kuhn ist. Wie einleitend kurz erwähnt, unterscheidet Kuhn in der Entwicklung einer Wissenschaft zwischen ruhigen oder gewöhnlichen Zeiten einerseits, revolutionären Perioden andererseits.

Kuhn selbst hat diese Klassierung mit zwei Beispielen kommentiert; er schreibt: «Um die Frage ‚gewöhnlich oder revolutionär?‘ zu beantworten, muss man zuerst fragen: ‚Für wen?‘. So erwies sich die Entwicklung einer heliozentrischen Astronomie durch Kopernikus für *jedermann* als eine Revolution; die Entdeckung des Sauerstoffes durch Priestley und Scheele war jedoch nur für das Denken der *Chemiker* eine Revolution.»

Das Sauerstoffproblem ist zufälligerweise mit der hier zu diskutierenden Frage verwandt: Die Entdeckung des Sauerstoffes war im späten 18. Jahrhundert deshalb eine Sensation für die Chemiker, weil damit die Beteiligung des Sauerstoffes an Oxidationen und, noch mehr, die Möglichkeit chemischer Reaktionen eines Gases mit Flüssigkeiten und Festkörpern gezeigt werden konnte. Stickstoff, auf der anderen Seite, wurde damals als ein Gas erkannt, das sich mit den meisten chemischen Verbindungen, insbesondere allen orga-

nischen Chemikalien, nicht umsetzen liess. In einem gewissen Sinne ist heute die Frage der Reaktivität von Gasen gerade umgekehrt: Dass gasförmige Verbindungen wie Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid in chemischen Vorgängen reagieren können, erstaunt uns nicht; viel interessanter ist der weitgehend inerte Charakter von Stickstoff und der Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon. Edelgase sind jedoch nicht so «edel», wie man früher glaubte: 1962 zeigte Bartlett, dass Xenon mit Platin-Fluor-Komplexen eine Verbindung bildet.

In bezug auf Stickstoff hat seit der Mitte des 19. Jahrhunderts niemand mehr behauptet, dass dieses Gas überhaupt nicht mit organischen Verbindungen reagieren könne. Andererseits haben wir uns immer die Tatsache zunutze gemacht, Reaktionen, die wegen des Sauerstoffes nicht in Luft durchführbar sind, in einer sogenannten inerten Atmosphäre, nämlich unter dem Schutz eines Edelgases oder – viel billiger – unter Stickstoff, ablaufen zu lassen.

Dass molekularer Stickstoff mit Enzymen von Mikroorganismen, z. B. den Knöllchenbakterien der Leguminosen reagiert, haben wir schon lange zur Kenntnis genommen. Wir sprechen dabei aber von Stickstoff-*Assimilation*, brauchen also ein Wort, das sonst im Sprachschatz des Chemikers nicht vorkommt. Ist das nicht ein Zeichen dafür, dass wir hier primär gar nicht an eine chemische Reaktion des Stickstoffmoleküls denken – ist das ein «Rückstand» aus den Zeiten, als Chemie und Biologie sich noch wenig zu sagen hatten? Der nächste Schlag gegen den inerten Charakter des Stickstoffes kam vor 20 Jahren von den metallorganischen Chemikern. Das wurde sicher in der Chemie allgemein bekannt – doch auch das hielt wohl wenige Chemiker davon ab, empfindliche Reaktionen unter Stickstoff durchzuführen!

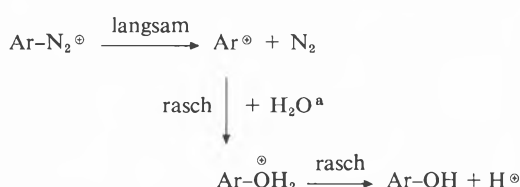
Der Mechanismus der Abspaltung von Stickstoff aus Diazonium-Ionen

Thomas Kuhn würde die Feststellung, molekularer Stickstoff könne gegenüber einfachen organischen Verbindungen als inert bezeichnet werden, ein Paradigma nennen: Man nimmt die Aussage als richtig an, ohne sie zu überprüfen – Generationen von Chemikern haben keinen Widerspruch dazu gefunden.

Anlass zur Beschäftigung mit diesem Paradigma gaben Untersuchungen an Diazonium-Salzen: Diese Verbindungen spalten in Lösung molekularen Stickstoff ab, die meisten aliphatischen Diazoniumionen äusserst rasch, aromatische bei Zimmertemperatur mit Halbwertszeiten von Minuten bis Stunden.

Der Stickstoff entweicht als Gas aus der Lösung; zurück bleibt ein Carbokation, z. B. beim Zerfall des Benzoldiazonium-Ions ein Phenyl-Kation. Dieses reagiert sehr rasch mit dem Wasser; es entsteht nach Abspaltung eines Wasserstoff-Ions ein Phenolmolekül.

Mechanismus A



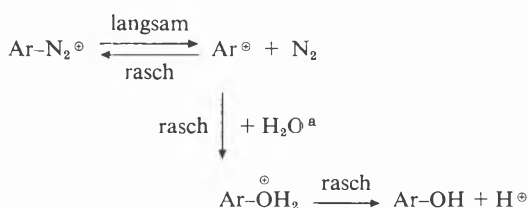
^a sowie andere Nukleophile, z. B. Br^{\ominus} .

Dieser Reaktionsweg wurde 1940 postuliert [10]; er wird im folgenden als «Mechanismus A» bezeichnet. Im Sinne von Poppers Theorie konnte der Mechanismus A unter anderem dadurch verifiziert werden, dass man bei Zusatz von Kaliumbromid zur wässrigen Lösung fand, dass neben Phenol auch Brombenzol gebildet wurde; dabei blieb aber die gemessene Geschwindigkeit der Abnahme der Konzentration von Benzoldiazonium-Ionen gleich. Dies lässt sich verstehen, wenn nicht nur Wassermoleküle, sondern auch Bromid-Ionen in der zweiten Stufe mit dem Phenyl-Kation reagieren. Wenn diese zweite Stufe sowohl mit Wasser wie mit Bromid-Ionen viel rascher ist als die Geschwindigkeit der ersten Stufe, dann entspricht die Geschwindigkeit der gesamten Reaktion derjenigen der ersten Stufe: Ob die zweite Stufe, z. B. hundert- oder tausendmal rascher ist als die erste, spielt auf die Gesamtgeschwindigkeit – nur diese wird gemessen – keine Rolle. Sobald ein Phenyl-Kation entstanden ist, reagiert es «sofort» weiter zu Phenol oder zu Brombenzol. Wenn etwa zwei Versuchsansätze mit gleichen Anfangskonzentrationen von Benzoldiazonium-Ionen, aber verschiedenen Konzentrationen von Kaliumbromid verglichen werden, so kann man feststellen, dass die Geschwindigkeit der Abnahme der Konzentration von Benzoldiazonium-Ionen in beiden Ansätzen gleich ist, dass aber die Menge gebildetes Brombenzol beim höhern Gehalt an Kaliumbromid grösser ist: Die Wahrscheinlichkeit, dass in der zweiten, raschen Stufe das Phenyl-Kation mit einem Bromid-Ion statt mit einem Wassermolekül reagiert, ist grösser, wenn die Konzentration von Kaliumbromid, d. h. von Bromid-Ionen, höher ist.

1952 berichteten *E. S. Lewis* et al. [11] jedoch über eine solche Diazo-Reaktion, bei der die Gesamtgeschwindigkeit bei Erhöhung der Bromid-Ionenkonzentration zunahm. Auch wir an der ETH fanden 1970 analoge Fälle, die mit dem Mechanismus A nicht vereinbar waren [12]. Lewis postulierte deshalb einen grundsätzlich anderen Mechanismus, bei dem als Zwischenprodukt keine Phenyl-Kationen gebildet werden, das Bromid-Ion aber bereits in der ersten Stufe das Diazonium-Ion angreift. Ein solcher bimolekularer Mechanismus war wohl mit den Versuchsergebnissen von Lewis vereinbar, nicht aber mit anderen Resultaten. Ein bimolekularer Mechanismus konnte deshalb zumindest keine Allgemeingültigkeit beanspruchen – gewisse Ergebnisse falsifizierten ihn sogar sehr wahr-

scheinlich überhaupt: Er stand im Widerspruch zur breiten Erfahrung auf diesem Gebiet.

Mechanismus B



a) vgl. Mechanismus A

Wie liess sich dieses Dilemma, diese «Krisensituation» nach *Th. S. Kuhn* lösen? Formell durch einen kleinen Pfeil in der umgekehrten Richtung der ersten Stufe von Mechanismus A! Man kann postulieren, dass das in der ersten Stufe gebildete Phenyl-Kation nicht nur mit Wasser, Bromid-Ionen usw. weiterreagieren, sondern auch das soeben freigegebene Stickstoffmolekül «einfangen» und damit ein Diazonium-Ion zurückbilden kann (= Mechanismus B). Aus der Kinetik mehrstufiger chemischer Reaktionen ergibt sich, dass dann die Bromid-Ionen-Konzentration die Gesamtgeschwindigkeit beeinflusst, wenn die Geschwindigkeit der genannten Rückreaktion mit Stickstoff grösser ist als diejenige des Phenyl-Kations mit dem Bromid-Ion.

Der Mechanismus B verstösst aber gegen das erwähnte – wohletablierte – Paradigma «Stickstoff ist inert»! Ausserdem muss man aus dem Mechanismus B schliessen, dass – bei gleichen Konzentrationen von molekularem Stickstoff und Nukleophilen (H_2O , Br^{\ominus} etc.) in der Lösung – die Geschwindigkeitskonstante des Phenyl-Kations gegenüber N_2 grösser sein müsste als gegenüber klassischen Nukleophilen!

All dies erscheint überraschend und unwahrscheinlich – also offensichtlich eine «Krisensituation»!

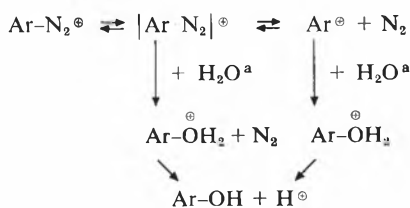
Für das Thema dieser Arbeit, nämlich für die Frage, ob psychologische Faktoren bei der Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse eine Rolle spielen, ist folgende Tatsache wesentlich: Ich brauchte 1973 mindestens zwei Monate, bis ich mich entschliessen konnte, den Mechanismus B einer experimentellen Prüfung zu unterziehen bzw. das genannte Paradigma durch ein chemisches Experiment zu falsifizieren! Es handelte sich dabei eindeutig um eine psychologische, nicht eine chemisch-wissenschaftliche Schranke: Dies entspricht Kuhns Hypothese, dass die meisten Wissenschaftler nicht versuchen, bestehende Theorien und Paradigmata zu bezweifeln oder gar durch eine Tat zu falsifizieren.

Dabei war das Experiment, mit dem Mechanismus B von A unterschieden werden konnte, im Prinzip *sehr* einfach! Man musste den Zerfall nicht mit gewöhnlichen Diazonium-Ionen, sondern mit solchen durchführen, in denen ein oder beide Stickstoffatome durch das Stickstoffisotop ^{15}N ersetzt sind; ausserdem musste

die Lösung von Anfang an Stickstoffmoleküle enthalten, die nur aus gewöhnlichen Stickstoffatomen aufgebaut sind. Lässt man diese Lösung von mit ^{15}N markierten Diazonium-Ionen zerfallen, so können die gebildeten Phenyl-Kationen entweder mit den eben abgespalteten markierten *oder* mit gewöhnlichen Stickstoffmolekülen Diazonium-Ionen zurückbilden. Falls der Mechanismus B – nicht aber A! – richtig ist, wird man nach einer gewissen Zeit unter den noch vorhandenen Diazonium-Ionen nicht nur markierte Ionen, sondern auch solche finden, die gewöhnlichen Stickstoff enthalten. Nun – dieses experimentum crucis wurde (schliesslich!) durchgeführt: Es bestätigte Mechanismus B, und, was viel interessanter war, es widerlegte das Paradigma «Stickstoffmoleküle reagieren nicht mit einfachen organischen Verbindungen» [13]. Damit war eine Phase, die Kuhn eine «Krisensituation» nennt, überwunden!

Was schloss sich daran an? Wir unterwarfen den Mechanismus B mehreren Popperschen Verifikations-/Falsifikationsprozessen! So zeigte es sich aus einer mathematischen Analyse von Reaktionsgeschwindigkeiten solcher Reaktionen, dass B nur in *erster* Näherung richtig war, da die erste Stufe nicht in einem, sondern in zwei Schritten abläuft: Wie in Mechanismus C dargestellt, ist das Phenyl-Kation erst das zweite Zwischenprodukt [14]. Dies waren aber wieder eindeutig Arbeiten, denen Kuhn den Charakter «normaler Wissenschaft» zusprechen würde.

Mechanismus C



^a vgl. Mechanismus A

$[\text{Ar N}_2]^{\oplus}$: Ion-Molekül-Paar

Die saubere Verifikation von Mechanismus C – vor allem die Differenzierung von B und von nicht weniger als *sechs* anderen Möglichkeiten, an den zwei quasi-stationäre Zwischenprodukte beteiligt sind – erforderte aber einen erheblichen experimentellen Aufwand und eine recht komplexe Anwendung von unkonventionellen Methoden der Auswertung von kinetischen Versuchsergebnissen mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Dabei waren uns die Mathematiker Prof. H. Bühlmann und Dr. W. Maurer vom Mathematik-Departement der ETH behilflich [15].

Das von uns gefundene Resultat liess sich auch mit Methoden der theoretischen organischen Chemie verifizieren: Gemeinsam mit Prof. M. Simonetta und seinen Mitarbeitern konnten wir zeigen, dass eine CNDO/2-Berechnung des Systems, das neben einem Benzoldiazonium-Ion noch 6 Wassermoleküle enthält, *zwei*

Energieminima (d.h. Zwischenprodukte) der C-N-Spaltungsreaktion voraussagt [16].

Im Grunde unerklärt und deshalb schwer verständlich ist jedoch die Tatsache, dass das Phenyl-Kation sowie seine am aromatischen Ring substituierten Derivate bis jetzt die einzigen einfachen Verbindungen sind, die mit Stickstoffmolekülen *in Lösung* reagieren.

Die Rolle des Zufalls bei wissenschaftlichen Erkenntnissen

Bei der besprochenen Abklärung der Frage, ob Stickstoff mit einfachen organischen Verbindungen reagieren könnte, spielte der Zufall eine geringe Rolle: Logische Überlegungen Popperscher Art führten zu einem anscheinend unwahrscheinlichen Schluss. Gegen seine experimentelle Prüfung standen durch konventionelle Vorurteile verursachte Hemmungen, also psychologische Faktoren im Wege. Die Resultate bauten logisch auf bestehenden «bewährten» Hypothesen auf; sie wurden aber durch *unkonventionelle* Gedanken ergänzt.

Daneben gibt es sicher noch den wissenschaftlichen Fortschritt *aus Zufall*.

Was eigentlich ein Zufall ist, ist m.E. schwer zu definieren. Wichtig ist jedoch, dass es immer und überall wieder Zufälle gibt. Entscheidend ist deshalb nicht ihr Auftreten an sich, sondern die Fähigkeit des Betrachters stutzig zu werden, auf dem geplanten Weg innezuhalten, auf den Zufall einzutreten und in ihm *mehr* zu sehen als eine vielleicht lästige und für das ursprüngliche Untersuchungsziel belanglose Nebenerscheinung. Louis Pasteur hat dies vor bald 100 Jahren wie folgt ausgedrückt: «Der Zufall verhilft nur dem zu Entdeckungen, der durch geduldiges Studium und unermüdliches Streben darauf vorbereitet ist» [17]. Andererseits kann man durch noch so intensives Streben eine Zufallsentdeckung nicht erzwingen. Ein gutes Beispiel dafür ist Penicillin, worüber Alexander Fleming schrieb: «Manchmal findet man, was man nicht sucht» [17].

Es ist vielleicht kein Zufall, dass dieser Satz über eine Zufallsentdeckung von einem Engländer stammt – und zwar aus einem sprachlichen Grund! Im Englischen gibt es das schwer übersetzbare Wort «serendipity». Es wird definiert als «an aptitude for making desirable discoveries by accident» [18].

Das Beispiel aus der eigenen Erfahrung, über das hier berichtet werden soll, hat bei weitem nicht das wissenschaftliche Gewicht wie die Entdeckungen Pasteurs oder Flemings. Es ist jedoch vielleicht für die Geschichte der Basler Farbstoffindustrie historisch interessant.

Es liegt bereits 29 Jahre zurück. Ende der vierziger Jahre hatte Du Pont eine neue Chemiefaser, Orlon 81, in den Handel gebracht. Sie war die erste Polyacrylnitrilfaser. Wie viele frühere und spätere Chemiefasern war sie kaum färbbar. Du Pont hatte zum Färben das

sogenannte Cuproionenverfahren entwickelt, bei dem das Textilmaterial zuerst bei Siedetemperatur mit einer Lösung von Cuprosalzen vorbehandelt wurde. Dadurch wurden die Fasern mit anionischen Farbstoffen, wie sie z.B. für die Wollfärberei gebraucht wurden, färbbar. Hypothetische Vorstellungen, geschweige denn exakte Untersuchungen über die chemischen Vorgänge bei diesem Verfahren hatte man nicht – übrigens ebenso wenig wie über die Abwasserbelastung durch diese Kupfersalze!

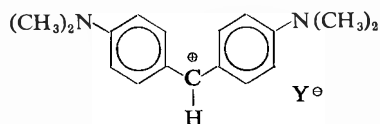
Es ergaben sich auch technische Probleme, da Cuproionen in Kupfer und Cupriionen disproportionieren. Mehrere Firmen arbeiteten an Verbesserungen, so in Basel die Sandoz AG, oder an Alternativen, so die Ciba Aktiengesellschaft. Im Rahmen dieser Arbeiten in der Farbenforschungsabteilung der Ciba hatte ich 1952 die Aufgabe, das Aufnahmevermögen von andern Metallsalzen als einwertigen Kupfersalzen auf Orlon zu studieren.

In jenen Jahren arbeitete an dem damals noch Physikalisch-Chemische Anstalt genannten Institut der Universität Basel PD *Hans Kuhn* am Elektronengasmodell, um damit Elektronenspektren konjugierter π -Elektronensysteme, besonders von Farbstoffen, deuten zu können.

Kataloge von sichtbaren und UV-Spektren gab es noch nicht; die Literaturangaben über einzelne Verbindungen waren dürftig, insbesondere über Extinktionskoeffizienten und Formen von Absorptionsbanden. *Hans Kuhn* musste deshalb die Spektren selbst messen. Dazu brauchte er reine Verbindungen.

Er erhielt sie u. a. von der Ciba. Dort hatte ich, neben andern Chemikern, den Auftrag, reinste Farbstoffe für *Hans Kuhn* herzustellen.

Darunter befand sich Michlers Hydrol, ein blaues Salz, das seit den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts bekannt und ein Zwischenprodukt zur Synthese von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen gewesen war. Als Farbstoff war es jedoch technisch seit langer Zeit überholt.



Michlers Hydrol

So ergab es sich, dass *ein* Chemiker gleichzeitig auf dem gleichen Laborkorpus Orlonfasern mit Metallsalzen behandelte und für *Hans Kuhn* reines Michlers Hydrol herstellte, dass er also an *zwei* ganz verschiedenen Themen arbeitete!

Warum sollte ich deshalb nicht einmal eine *mixtura mirabilis* meiner beiden, einander so fremden Arbeitsgebiete machen? Also, etwas Orlonfasern in ein Reagensglas mit einer wässrigen Lösung von Michlers Hydrol! Nach 5 Minuten über dem Bunsenbrenner war das Orlon blau, die Lösung aber farblos! Die ganze

Menge Farbstoff war aus der Lösung auf das als unfärbbar angenommene Polyacrylnitril aufgezogen!

Nun waren die Metallsalze vergessen – nicht aber *Hans Kuhn*, er bekam sein Muster reines Michlers Hydrol! Das Hauptgewicht der weiteren Arbeit lag in der Folge jedoch auf der gründlichen Prüfung der Beobachtung, dass Michlers Hydrol Orlon blau färbte. Innert kurzer Zeit konnte die Ciba ihren ersten Farbstoff zum Färben von Acrylfasern unter dem Namen Deorlinbrillantblau RL in den Handel bringen.

Bald wussten wir, was seitens des Farbstoffes das wesentliche Kriterium war, warum er auf Orlon aufzog: *Alle* kationischen farbigen Verbindungen hatten eine mehr oder weniger ausgeprägte Affinität zu diesen Fasern.

Dies erklärte, warum wenige Monate früher auch bei Du Pont ein alter, Basic Yellow genannter kationischer Farbstoff auf Orlon gefärbt werden konnte. Es ist erwiesen, dass auch das eine Zufallsentdeckung war [19]. Heute werden die vielen Acrylfasern, die es jetzt gibt, praktisch ausschliesslich mit kationischen Farbstoffen gefärbt. Das Cuproionenverfahren ist vollkommen in Vergessenheit geraten. Ohne kationische Farbstoffe hätten sich Acrylfasern nie den gegenwärtigen Marktanteil erobern können (1979: 19% aller Chemiefasern der Welt).

All das geht deshalb auf zwei gleiche, unabhängig voneinander gemachte Zufallsbeobachtungen zurück.

Ein *advocatus diaboli* – und ich glaube, es hat solche überall! – wird daraus die Frage ableiten: Wenn man in der Industrie, wie diese Beispiele zeigen, Erfolge mit Zufallsentdeckungen machen kann, wozu braucht man dann überhaupt noch systematische Forschung in der Industrie, geschweige denn Grundlagenforschung an den Hochschulen?

Solchen Advokaten kann man nicht mit grundsätzlichen Gedanken über den Sinn der Forschung Eindruck machen – aber zum Glück hat die Forschung in Industrie und Hochschule aus den genannten Zufallsentdeckungen nachträglich gezielte und echte Erkenntnisse erarbeitet: Es liess sich zeigen, dass die Färbbarkeit der Acrylfasern mit kationischen Farbstoffen auf einem chemischen Charakteristikum dieser Fasern beruht, das ursprünglich gar nicht beabsichtigt war: Zur Polymerisation von Acrylnitril wurde damals Kaliumpersulfat verwendet. Am Anfang jeder Polymerkette befindet sich deshalb ein Schwefelsäureesterrest, d. h.

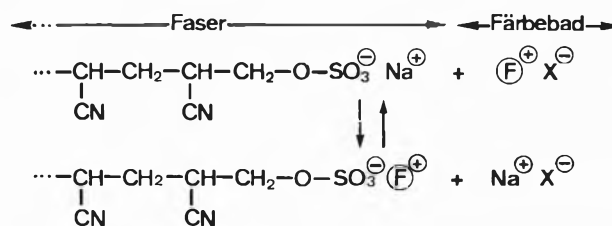


Abb. 2: Ionenaustauschmechanismus des Färbens von Polyacrylnitrilfasern mit kationischen Farbstoffen.

eine anionische Gruppe. Durch Untersuchung der physikalischen Chemie der Färbegleichgewichte liess sich später zeigen, dass der ganze Färbvorgang ein Ionenaustausch ist, bei dem die Gegenionen dieser anionischen Gruppen gegen die Farbstoffionen ausgetauscht werden (Abb. 2).

Die Anfärbbarkeit von Acrylfasern lässt sich deshalb durch Copolymerisation mit kleinen Mengen von anionischen und kationischen Monomeren in weiten Grenzen steuern.

Dies führte zur sog. differential dyeing technique, die besonders in der Teppichindustrie sehr wichtig geworden ist. Für die Teppichherstellung werden 2, 3 oder noch mehr Fasern verschiedener Anfärbbarkeit verwendet. Beim nachfolgenden Färben der ganzen Teppiche können in *einem* Durchgang ebensoviele verschiedene Farbtöne und -stärken erzielt werden, wie Fasern verwendet wurden.

Wäre es bei den zuerst besprochenen Zufallsentdeckungen einer Reihe von Farbstoffen geblieben, mit denen man Acrylfasern färben kann, so wäre diese Möglichkeit, in einem Färbvorgang mehrfarbig zu färben, kaum je gefunden worden. Sie wurde nur deshalb realisiert, weil Chemiker sich für die wissenschaftlichen Grundlagen ihres Tuns interessierten – oder, wie ich schon eingangs betonte, weil sie Freude an der Chemie hatten.

Schlussfolgerungen

Die in dieser Arbeit diskutierten zwei chemischen Reaktionen wurden sehr einfach und ohne in Einzelheiten zu gehen, beschrieben. Dahinter stecken zwei Absichten: Einerseits soll gezeigt werden, dass man auch bei komplexen Problemen von Zeit zu Zeit von den oft schwierigen Einzelfragen Abstand nehmen und versuchen soll, grundsätzliche Fragen der Chemie zu erkennen. Nur dann wird es gelingen, echte Schritte in Neuland tun zu können und nicht nur eine weitere wissenschaftliche Publikation («121. Mitteilung über XY») oder ein Patent zu veröffentlichen. Die «121. Mitteilung über XY» und das Patent sind nötig – aber wir sollten nicht nur daran, sondern auch an die grösseren Zusammenhänge denken!

Zweitens geben diese Beispiele einen kleinen Einblick in die Vorgänge, die in uns Menschen bei kreativen Tätigkeiten ablaufen. Dazu gehört die Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse.

Der psycholinguistische Exkurs über die Negation machte auf psychologische Barrieren aufmerksam, die den Falsifikationsprozess erschweren; das erste Beispiel aus der Chemie zeigte, wie sich eine solche Schwierigkeit äussert: Sie ist psychologischer Natur, da ihre Lösung chemisch-methodisch im Prinzip beim hier besprochenen Fall sehr einfach war. Kleine Schwierigkeiten in der Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse können und werden offensichtlich auf dem Wege von Poppers kritischem Rationalismus gelöst. Sobald

sie grösser sind, erfolgt häufig leider nichts, oder – seltener, aber besser – ein «unlogisch» ablaufender, nur psychologisch verständlicher Vorgang, eine sprunghafte Veränderung der Erkenntnisse, in Kuhns Worten eine «wissenschaftliche Revolution nach einer Krisensituation».

Das zweite Beispiel war andersartig: Keine allmähliche Anhäufung von Schwierigkeiten, keine Krisensituation, aber ein unvermuteter Zufall, vielleicht begünstigt durch unbewusstes Fehlen einer Scheu vor unkonventionellen Versuchen im Laboratorium.

Können wir diese Einstellung lernen? Ja und nein! Ich glaube, dass gerade der Chemiker hier in einer recht glücklichen Ausgangslage ist, besitzt er doch in seinem Beruf Voraussetzungen, die bereits Sigmund Freud und später der kürzlich verstorbene, berühmte Genfer Psychologe Jean Piaget als wichtig für die Entwicklung vom Kleinkind zum kreativen Erwachsenen erkannte: Freud spricht von einem Primär- und einem Sekundärprozess, Piaget unterscheidet 4 Stufen der Entwicklung. Die Primärentwicklung ist nicht rational, im Gegensatz zur logischen Sekundärentwicklung, in der äussere soziale, kulturelle und intellektuelle Einflüsse dominieren und die Primärprozesse zunehmend verdrängen. Für kreative, schöpferische Leistungen scheint eine Fähigkeit zum Wechsel, ein gelegentliches Zurückfallen auf kindliche Stadien (Regression), gepaart mit einer soliden Verwurzelung in der Reife des Erwachsenen wichtig zu sein.

Bietet uns nicht die Chemie sehr schöne Gelegenheiten zu solchen Entwicklungen? Hie und da einmal eine «verrückte Idee», ein fast alchemistisches Experiment, dann aber immer wieder die logisch-kritische Auswertung und der Gedanke daran, dass die Chemie eigentlich zu den exakten Wissenschaften gehört! Aber eben: In erster Linie muss man Freude an der Chemie haben!

Es gibt jedoch noch einen weiteren Gesichtspunkt, den wir gerade in der Schweiz nicht vergessen dürfen: Kürzlich erschien in einer Tageszeitung [20] eine Besprechung der Neuauflage eines Buches von *Lorenz Stucki* über die Geschichte der schweizerischen Wirtschaft und Industrie im 19. und 20. Jahrhundert [21]. Der Rezensent meint – und ich pflichte ihm vollkommen bei! –, dass man einige Schlussätze im Buch von Stucki «ingerahmt in Schulstuben, auch in die höhern Institute» hängen sollte. Diese Sätze lauten:

«Wirtschaftserfolg beruht heute ... auf den beiden Säulen Kapital und Qualität. Die *Qualität* ist die bei weitem wichtigere ... Die Anforderungen steigen ... Die Zukunft wird davon abhängen, ob das Land diesen Anforderungen gewachsen ist: Ob die Schulen ein allgemeines Volksbildungsniveau erzielen, das höher ist, als man es bei Rekrutenprüfungen und in der Medienpresse heute feststellt ... (und) ob das gesamte Erziehungswesen ... selbständig denkende, initiative, entscheidungsfähige und auch abenteuerfreudige Menschen hervorbringt. Solche Leute haben die Schweiz

viel grösser gemacht, als sie von Natur aus ist. Solche Leute braucht sie nötiger denn je.»

Literatur

- 1 *K. Popper*: Logik der Forschung, Julius Springer, Wien 1935 (8. Aufl. 1976).
- 2 *Th. S. Kuhn*: The Structure of Scientific Revolutions, University Press, Chicago 1962; Postscriptum 1969.
- 3 *I. Lakatos* und *A. Musgrave* (ed.): Criticism and the growth of knowledge, University Press, Cambridge, 1970.
- 4 *L. P. Williams*: in *Lakatos et al.* [3], S. 50.
- 5 *W. Stegmüller*: Theorie und Erfahrung. Theorienstrukturen und Theoriedynamik, Springer-Verlag, Berlin 1973.
- 6 Vgl. u. a. *G. Radnitzky* und *G. Andersson* (Hrsg.): Fortschritt und Rationalität der Wissenschaft, J. C. B. Mohr, Tübingen 1980;
Th. Nickles: Scientific discovery, logic, and rationality, D. Reidel Publ., Dordrecht 1980.
- 7 *P. C. Wason*: Quart. J. Exp. Psychol. 11 (1959) 92, Brit. J. Psychol. 52 (1961) 133.
- 8 *R. Hossain*: J. Verbal Learning and Verbal Behavior 12 (1973) 618.
- 9 *P. C. Wason* und *P. N. Johnson-Laird*: Psychology of reasoning, structure and content, B. T. Batsford, London 1962.
- 10 *M. L. Crossley*, *R. H. Kienle* und *C. H. Benbrook*: J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940) 1400.
- 11 *E. S. Lewis* und *W. H. Hinds*: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 304.
- 12 *P. Burri* und *H. Zollinger*: Helv. Chim. Acta 56 (1973) 2204.
- 13 *R. G. Bergstrom*, *G. H. Wahl jr.* und *H. Zollinger*: Tetrahedron Lett. 1974, 2975.
- 14 *Y. Hashida*, *R. G. M. Landells*, *G. E. Lewis* und *I. Szele*: J. Amer. Chem. Soc. 100 (1978) 2816;
I. Szele und *H. Zollinger*: J. Amer. Chem. Soc. 100 (1978) 2811.
- 15 *W. Maurer*, *I. Szele* und *H. Zollinger*: Helv. Chim. Acta 60 (1979) 1079.
- 16 *A. Gamba*, *M. Simonetta*, *G. Suffritti*, *I. Szele* und *H. Zollinger*: J. Chem. Soc. Perkin II (1980), 493.
- 17 Zitiert nach *A. Koestler*: Der göttliche Funke. Der schöpferische Akt in Kunst und Wissenschaft, Scherz-Verlag Bern, 1966, S. 149.
- 18 Ich verdanke diesen Hinweis Prof. Dr. phil. *D. Frei*, Universität Zürich.
- 19 Nach einer freundlichen Mitteilung von Dr. *W. R. Remington*, Jackson Laboratory, E. I. Du Pont de Nemours, Wilmington, Del.
- 20 *M. E. Hodel*: Zürichsee-Zeitung, Nr. 21, S. 4, 27. Jan. 1981.
- 21 *Lorenz Stucki*: Das heimliche Imperium – Wie die Schweiz reich wurde. 2. Auflage, Verlag Huber, Frauenfeld 1981.