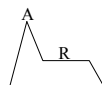


---

# Wissenschaftstheoretische Beiträge zur Chemie

## Der Begriff der Robustheit in der Chemie

### Formale Betrachtungen und experimentelle Arbeiten



von dem Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem.

**ANDREAS WÖLKE**

geboren am 17.09.1969, in Hannover

Erscheinungsjahr 1999

---

Referent:	Prof. Dr. Gerold Wünsch
Korreferent:	Dr. habil. Andreas Seubert
3. Gutachter:	Prof. Dr. Gerhard Vollmer
4. Gutachter:	Prof. Dr. Reinhard Nießner
Prüfungstermin:	21.01.2000

## Ablauf

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1996 bis Oktober 1999 am Institut für Anorganische Chemie im Bereich des Lehrgebietes Analytische Chemie der Universität Hannover unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wünsch durchgeführt.

## Remerciements

Herrn Prof. Dr. G. Wunsch danke ich besonders für die Bereitstellung eines derart interessanten Forschungs-Gebietes, für die stetige Motivation, Diskussion und konstruktive Kritik.

Herrn Dr. habil. Andreas Seubert gilt mein Dank für das Interesse und die Arbeit in einem für ihn unüblichen Metier.

Herrn Prof. Dr. P. Hoyningen-Huene verdanke ich die notwendige Skepsis an Überlegungen eines Philosophie-Laien in Sprache und Wissenschafts-Theorie.

Meinen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises Analytische Chemie gilt mein herzlicher Dank für adäquat fluktuierende Kritik und Anerkennung meiner Arbeit.

Abschliessend möchte ich meinen Angehörigen und Freunden dafür danken, diese Arbeit auf ihre Weise mit mir zu einem Abschluss gebracht zu haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Vater, der kontinuierlich Verbesserungen initiierte und Frau Annemarie Ebeling, die mit viel Engagement und Rücksicht mein gedankliches Durcheinander lichtete.

---

1 Kurzzusammenfassung und Suchbegriffe .....	Seite 7 ...
2 Vorwort .....	Seite 8 ...
3 Legende .....	Seite 9 ...
4 Einführung .....	Seite 10 ..
4.1 Informationen zum besseren Verständnis .....	Seite 11 ..
4.2 Der Robustheitsbegriff .....	Seite 13 ..
4.2.1 Robustheit und Systemverhalten .....	Seite 14 ..
4.2.2 Robustheit und Selektivität .....	Seite 15 ..
4.2.3 Anfälligkeit und Empfindlichkeit .....	Seite 16 ..
4.2.4 Leistung, Anfälligkeit und Robustheit .....	Seite 17 ..
4.3 Begriffsgegenüberstellung: Stabilität und Robustheit .....	Seite 19 ..
4.3.1 Ergebnis der Recherche bezüglich der Stabilität .....	Seite 20 ..
4.3.2 Ergebnis der Recherche bezüglich der Robustheit .....	Seite 23 ..
4.3.3 Gegenüberstellung der Begriffe .....	Seite 24 ..
5 Qualitätssicherung und Risikomanagement .....	Seite 27 ..
5.1 Qualitätssicherung in der Chemie .....	Seite 27 ..
5.2 Risikomanagement in der Chemie .....	Seite 29 ..
5.3 Wirtschaftswissenschaftliches Risikomanagement .....	Seite 30 ..
5.3.1 Risikoanalyse .....	Seite 32 ..
5.3.2 Risikopolitische Strategien, Ziele und Grundsätze .....	Seite 33 ..
5.3.3 Risikopolitische Massnahmen .....	Seite 35 ..
5.4 Entscheidungstheorie .....	Seite 37 ..
5.5 Risikomanagementmix in der Chemie .....	Seite 39 ..
6 Arbeit am Begriff - Die Instrumente .....	Seite 42 ..
6.1 Wozu Definitionen? .....	Seite 44 ..
6.1.1 Definitionskultur .....	Seite 45 ..
6.1.2 Definition, Begriff, Bedeutung .....	Seite 47 ..
6.1.3 Notwendigkeit einer exakten Definition .....	Seite 49 ..
6.2 Propädeutik als Weg .....	Seite 51 ..
6.2.1 Verständnis durch vernünftiges Reden .....	Seite 52 ..
6.3 Der metallische Charakter .....	Seite 54 ..
6.4 Problemlöseverhalten als übergeordnetes Phänomen .....	Seite 59 ..
6.4.1 Der Problemraum .....	Seite 60 ..
6.4.2 Problemlösen durch Analogien .....	Seite 60 ..
6.4.3 Begriffsbildung durch Analogien .....	Seite 61 ..
6.4.4 Probleme bei Analogieschlüssen .....	Seite 62 ..
6.4.5 Analoges Zuordnen .....	Seite 63 ..

---

---

6.5 Formale Logik .....	Seite 65 ..
6.5.1 Formalisierung der chemischen Fachsprache .....	Seite 67 ..
6.5.2 Vereinfachte Formalisierung der Vorschrift .....	Seite 67 ..
6.5.3 Erweiterte Formalisierung der Vorschrift .....	Seite 74 ..
6.5.4 Erweiterung des Antecedens .....	Seite 76 ..
6.5.5 Verbesserung des Konsequens .....	Seite 78 ..
6.5.6 Angepasste Formale Logik .....	Seite 78 ..
6.5.7 Wahr oder falsch? .....	Seite 80 ..
6.5.8 Anwendungen der Formalen Logik .....	Seite 85 ..
<b>7 Arbeit am Begriff - Mathematische Ansätze .....</b>	<b>Seite 87 ..</b>
7.1 Robustheit im Gesamtsystem .....	Seite 87 ..
7.2 Robustheit als Elastizitäten .....	Seite 88 ..
<b>8 Anwendung auf ein Syntheseverfahren: Nitrophenoldarstellung ..</b>	<b>Seite 95 ..</b>
8.1 Mechanismus .....	Seite 95 ..
8.2 Versuchsdurchführung .....	Seite 97 ..
8.3 Versuchsbeobachtung .....	Seite 99 ..
8.4 Versuchsauswertung .....	Seite 99 ..
8.4.1 Versuchsergebnisse .....	Seite 100 ..
8.4.2 Erläuterung der Versuchsergebnisse .....	Seite 101 ..
8.5 Faktorenversuchspläne .....	Seite 103 ..
8.5.1 Kriterien für die Anwendung von Faktorenversuchsplänen .....	Seite 103 ..
8.6 Faktorenversuchspläne in der Anwendung .....	Seite 104 ..
8.6.1 Vollständige Faktorenversuchspläne .....	Seite 104 ..
8.7 Auswertung des Faktorenversuchsplanes .....	Seite 106 ..
<b>9 Anwendung auf ein multimodales System: Die Polarographie ..</b>	<b>Seite 110 ..</b>
9.1 Arbeitsmethodik .....	Seite 111 ..
9.1.1 Die unterschiedlichen Techniken .....	Seite 114 ..
9.2 Versuchsdurchführung .....	Seite 115 ..
9.3 Das Modellsystem .....	Seite 116 ..
9.3.1 Schwermetall-Bestimmung im Dünger .....	Seite 118 ..
<b>10 Numerische Angaben zur Robustheit .....</b>	<b>Seite 122 ..</b>
10.1 Weiterentwicklung der Faktorenversuchspläne für die Nitrophenolsynthese ..	Seite 122 ..
10.1.1 Entwicklung einer Modellvorstellung .....	Seite 123 ..
10.1.2 Darstellung des Polynoms .....	Seite 125 ..
10.1.3 Diskussion der Darstellung .....	Seite 125 ..
10.2 Vollständiger 3 <sup>3</sup> -Faktorenversuchsplan für die Nitrophenolsynthese .....	Seite 126 ..
10.2.1 Theoretische Beschreibung .....	Seite 126 ..

---

---

10.2.2 Auswertung des vollständigen $3^3$ - Faktorenversuchsplanes	Seite 126
10.2.3 Diskussion des vollständigen $3^3$ - Faktorenversuchsplanes	Seite 130
10.3 Nitrophenolsynthese und Robustheit	Seite 132
10.3.1 Nitrophenolsynthese unter klassischer Robustheitsbetrachtung	Seite 132
10.3.2 Nitrophenolsynthese unter Elastizitätsbetrachtung	Seite 134
10.4 Weiterentwicklung der Auflösung R für die Polarographie	Seite 138
10.5 Polarographie und Robustheit	Seite 140
10.5.1 Aufgelöstes Systemverhalten	Seite 141
10.5.2 Summenpeaks zur Schwermetall-Bestimmung	Seite 143
10.6 Szenario 1 zur Robustheit	Seite 145
10.7 Szenario 2 zur Robustheit	Seite 152
<b>11 Bestimmung der Robustheit</b>	Seite 154
11.1 Zwischenergebnis 1	Seite 154
11.2 Robust als Prädiktor	Seite 155
11.3 Bestimmung der Robustheit	Seite 157
11.4 Logik als Verhaltensregel	Seite 161
11.5 Psychologische Robustheit	Seite 163
11.6 Zwischenergebnis 2	Seite 165
11.7 Zusammenführung	Seite 166
<b>12 Zusammenfassung</b>	Seite 172
<b>13 Ausblick und Entwicklung</b>	Seite 174
<b>14 Glossar</b>	Seite 176
<b>15 Anhang</b>	Seite 183
15.1 Kalibration	Seite 183
15.2 Korrelationsrechnung	Seite 186
15.3 Spektrum der Nitrophenole	Seite 188
15.4 Literaturrecherche: Gegenüberstellung der Begriffe: Robustheit und Stabilität	Seite 189
15.4.1 Physikalische, Technische und Quanten-Chemie	Seite 191
15.4.2 Ingenieurs-Wissenschaften	Seite 206
15.4.3 Wirtschaftswissenschaften	Seite 210
15.4.4 Der Robustheitsbegriff	Seite 213
15.4.5 Sprachphilosophische Untersuchung der Begriffe	Seite 217
15.4.6 Der Begriff des Optimums	Seite 223
15.5 Begriffsuntersuchungen	Seite 227
15.5.1 Die Entwicklungsgeschichte des Wortes - Etymologie	Seite 229
15.5.2 Bedeutungsvariationen als Chance und Risiko	Seite 230
15.5.3 Begrifflicher Wandel	Seite 231

---

---

# 1 Kurzzusammenfassung und Suchbegriffe

## Ausgangspunkt der Arbeit

Die Weiterentwicklung des Robustheits-Begriffes, sowohl experimentell als auch inhaltlich stand anfangs im Mittelpunkt. Dabei hat sich die Notwendigkeit ergeben, in zunächst unerwartet großem Umfang wissenschaftstheoretische und sprachphilosophische Untersuchungen durchzuführen und die betreffenden Werkzeuge für die Anwendung auf die Chemie zu erschliessen.

## Inhalt der Arbeit

Der Robustheits-Begriff wurde um den Elastizitäts-Begriff und auch um Risiko-Aspekte erweitert. Ferner wurde er dem Stabilitäts-Begriff gegenübergestellt und seine Berechtigung neben diesem nachgewiesen. Der experimentelle Teil besteht aus der Verfeinerung der Anwendung des Robustheits-Begriffes auf ein Synthesebeispiel und der Erschliessung für ein Beispiel aus der Analytik. Besonders großen Wert wird auf die Erläuterung von Begriffs-Konzepten und auf die formalen Anforderungen an einzuführende Begriffe gelegt.

ROBUSTHEIT, FORMALE LOGIK, DEFINITIONSLEHRE

## Starting Point of this thesis

The elucidation and elaboration of the idea of robustness, both experimentally and theoretically, have initially been in the focus of this thesis. It then became necessary to investigate, to an unexpectedly broad extend, questions concerning aspects of the theory of science and the philosophy of language and their application to chemistry.

## Contents of this thesis

The principle of elasticity was added to the theory of robustness and extended with a few aspects of risk-analysis. Furthermore the concept of stability was matched up and compared to robustness to verify the necessity of the latter. The experimental part of this work consists of the application and fine tuning of this concept to an example from chemical synthesis and the transfer of these results to chemical analysis. Finally the definition and explanation of various terms and their formal scope and limitations have been thoroughly adressed.

ROBUSTNESS, FORMAL LOGICS, DEFINITION-THEORY

---

---

## 2 Vorwort

"Wenn es ein starkes Argument für die Einheit der Wissenschaft über alle 'Kulturgrenzen' (die der verschiedenen Wissenschaftsdisziplinen, aber auch der verschiedenen Weltreligionen) hinweg gibt, dann liegt es in diesem Führungswechsel zwischen Phänomenerfahrungen, Konzeptarbeit und Phänomenbeschreibung. Man täuscht sich eben doch, wenn man glaubt, dass Logiker und Soziologen, Informationstheoretiker und Biologen, Kybernetiker und Neurophysiologen, Literaten und Theologen nichts miteinander zu tun hätten und wechselseitig ignorant ihr Spezialwissen pflegten. Individuell stimmt das zwar fast immer, aber auf der konzeptionellen Ebene einer 'Vernunft der Verhältnisse' gibt es vielfältige und häufig untergründige kommunizierende Röhren. **Allerdings tauscht man sich wesentlich weniger auf der Ebene des Wissens als auf der Ebene des Nichtwissens aus. Oder, genauer: Man tauscht sich dort aus, wo die eigenen Fragestellungen Probleme aufwerfen, die auch für die Fragestellungen anderer Disziplinen erhellend sein können.**"

*Becker, D., DIE ZEIT Nr. 11, 1996*



---

### 3 Legende

<b>fett</b>	=	Für Betonungen
" "	=	Für Zitate
<i>kursiv</i>	=	Für sonstige Hervorhebungen, besonders die Index-Einträge, Eigennamen und die Autoren im Literaturverzeichnis
(☞ Glossar)	=	Diese Begriffe werden im Glossar Tz 14 (S. 176) erläutert
(s. Tz x.y)	=	siehe Textzeichen x.y
Tz	=	Für die Numerik des Textes

Anm.: Häufige Verweise auf andere Tz (s. Tz x.y) sollen die Möglichkeit der Wiederholung oder Vertiefung des behandelten Themas bieten, sind teilweise aber auch für das Textverständnis notwendig.

---

## 4 Einführung

Im Rahmen dieser Dissertation sollte zunächst primär die Anwendung des Robustheits-Begriffes auf die Chemie diskutiert werden. Gestützt von ersten Erkenntnissen in der Diplomarbeit (D.A.) *T. Schulze*<sup>1</sup> über die Informationstheorie und ihre Deutung bezüglich der Robustheit, ist die D.A. *A. Wölke*<sup>2</sup> "Robustheit - Nicht nur Arbeit am Begriff" entstanden. Verschiedene Konzepte (Sprachphilosophie, Informationstheorie und das Selektivitätskonzept von *K. Doerffel*<sup>3</sup>) sollten auf ihre Gebrauchsfähigkeit im chemischen Alltag hin untersucht und gegebenenfalls weiterentwickelt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen gaben Anlass zu weiteren Arbeiten in diesem Themenkomplex, denn praktikable Lösungen für ein funktionierendes Robustheits-Konzept benötigen noch wesentliche Entwicklungsarbeit.

Im Verlaufe der Arbeiten zu dieser Doktorarbeit über dieses eher praxisorientierte Thema entstanden immer mehr begriffliche Schwierigkeiten, offensichtliche wissenschaftstheoretische Defizite und schliesslich die Überzeugung, dass einige philosophische Vorarbeiten geleistet werden müssen, um in der Chemie effektiv neue Begriffe benutzen zu können.

Daher soll diese Dissertation im wesentlichen dazu beitragen, wissenschafts-theoretische Aussagen so umzusetzen, dass adäquate Begrifflichkeiten erstellt werden können, um so erkennbar zu machen, welche *Konzepte der Wissenschaftstheorie* für die Chemie von *Bedeutung* (☞ Glossar) sind und wie diese zu behandeln sind. Auf dieser Grundlage können dann die ebenfalls durchgeführten Experimente und ihre Daten anhand des Robustheits-Begriffes diskutiert werden.

Wie noch erläutert wird, hat die Chemie ein grosses Interesse daran, neue Begriffe angemessen zu beschreiben und nicht, ein neues Begriffskonzept zu erstellen.

---

<sup>1</sup> *Schulze, T.*: Robustheit und Anfälligkeit als Kenngrößen zur Beurteilung analytischer Systeme. Hannover: Universität, Diplomarbeit, 1994

<sup>2</sup> *Wölke, A.*: Robustheit - Nicht nur Arbeit am Begriff. Hannover: Universität, Diplomarbeit, 1996

<sup>3</sup> *Doerffel, K.*: Multifaktorpläne - ein einfaches Hilfsmittel zur Prüfung auf Selektivität. Pharmazie 49, 216, 1994

---

---

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit ist jedoch auch deutlich davon bestimmt, in wie weit ein neuer Begriff verständlich gemacht werden kann und neben bereits existierenden bestehen kann. Dieses bezieht sich ganz besonders auf den auch in der Chemie weit verbreiteten *Stabilitäts*-Begriff. Aus einer Auseinandersetzung mit diesem Begriff muss daher der Nachweis folgen, dass die Chemie, speziell die Analytik oder Synthesechemie, einen weiteren Begriff benötigt.

Folgend soll zunächst einiges bezüglich der Verwendung des Robustheits-Begriffes erläutert, sowie verwandte Begriffe besprochen werden. Dann folgen die Ergebnisse einer ausführlichen Literaturrecherche (s. Anhang Tz 15.4, S. 189) bezüglich des *Stabilitäts*-Begriffes, wie er in den Natur-Wissenschaften gebraucht wird und dem Robustheits-Begriff gegenüberzustellen ist.

Am Ende von Tz 4 soll für den Leser deutlich geworden sein, aus welcher Situation heraus, mit welchen Mitteln und mit welchem Ziel diese in der Chemie ungewöhnliche Dissertation durchgeführt wurde.

#### 4.1 Informationen zum besseren Verständnis

An dieser Stelle muss zu Beginn der Einführung auf die Struktur dieser Dissertation eingegangen werden. Dieses soll erreichen, dass die Intention des Autors besser verstanden wird, Missverständnisse möglichst schon zu Beginn ausgeräumt werden und letztlich die Geduld des Lesers nicht überstrapaziert wird.

Wie in der Einleitung zu Tz 4 und bereits in Tz 1 (S. 7) angesprochen wird, soll mit dieser Arbeit für einen nahezu neuen Begriff geworben werden. Das erfordert den Nachweis, dass ein solcher Begriff benötigt wird, was im ersten Hauptteil dieser Dissertation gezeigt wird. Darüber hinaus ist ein didaktischer Aspekt zu betonen, der den Chemiker einerseits ermutigen soll, über seine Sprache nachzudenken, ihm andererseits Werkzeuge zur Verfügung stellen soll, mit denen er seine Arbeit besser formulieren kann.

---

Nach dieser Einführung, in der zunächst die zu untersuchenden Begriffe betrachtet werden, folgen dann zwei Hauptteile:

**Arbeit am Begriff**, Tz 6 und 7, besteht aus den wissenschaftstheoretischen Werkzeugen und den mathematischen Beschreibungsansätzen für den Robustheitsbegriff.

**Experimentelle Beiträge und Bestimmung**, Tz 8 bis 11, beinhaltet die beiden Experimentalsysteme, die numerischen Angaben zur Robustheit und die Anwendung der Werkzeuge aus Tz 5 und 6.


Darüber hinaus geben ein Glossar (Tz 14) und ein Anhang (Tz 15) die Möglichkeit, sich noch weitere Informationen zu verschaffen.

So soll folgendes erreicht werden: Die Daten aus den Experimentalsystemen werden mit den mathematischen Konzepten verknüpft. Die Aussagen aus diesen Verknüpfungen werden dann mit Hilfe der wissenschaftstheoretischen und sprachphilosophischen Werkzeuge präzisiert, bewertet und vom benutzten chemischen Sachverhalt abstrahiert.

Entscheidend ist die Tatsache, dass sowohl die mathematischen, als auch die chemischen Voraussetzungen möglichst einfach gehalten werden, um den allgemeingültigen Charakter des Robustheits-Begriffes zu erhalten. Nur wenn die Bedingungen für die Nutzung eines Begriffes leicht verständlich sind, ist mit einer breiten Anwendung und Akzeptanz zu rechnen.

---

## 4.2 Der Robustheitsbegriff


In den Naturwissenschaften steht dieser *Begriff* ( Glossar) meist für die "Fähigkeit eines Systems, den Zustand der Gebrauchstauglichkeit beibehalten zu können."<sup>4</sup> Es wird also die Antwort eines Systems auf eine Parameter-Veränderung beschrieben, z.B. die Veränderung eines Puffersystems auf die zugegebene Säuremenge. Ein gutes Puffersystem sollte die Veränderung verkraften können, es sollte eben puffern, also **robust** sein. Dazu weiter bezüglich der Pufferkapazität: Wird ein Puffersystem mit Säure oder Base belastet, so ändert sich sein pH-Wert nur wenig. Die Änderung hängt in erster Linie vom Konzentrationsverhältnis des Pufferpaares HA/A<sup>-</sup> ab. Im Hinblick darauf, dass das Ausmass der Belastung, d.h. die Stoffmenge an zugesetzter starker Säure bzw. Base, verschieden sein kann, hängt die Systemantwort auch von der Gesamtkonzentration des Pufferpaares ab. Nach *Seel*<sup>5</sup> heisst *Pufferkapazität*  $\beta$  in mol/L die "differentielle Änderung  $\beta = dC^*/dpH$ , wobei  $C^*$  in Mol/L die zugesetzte Belastung bezeichnet".  $\beta$  ist um so grösser, je weniger sich der pH-Wert ändert und entspricht so begrifflich der Robustheit (R.) und nicht der *Anfälligkeit* (s. Tz 4.2.3, S. 16).  $\beta$  ist mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes berechenbar. Das Maximum der Pufferkapazität hat im realen System, d.h. bei endlichen Konzentrationen, einen endlichen Wert von  $\beta$ . Sofort entsteht der Wunsch, diese R. besser fassen zu können. Zum einen aus mathematischer Sicht, um eine Quantifizierung möglich zu machen, bzw. den Rs.-Begriff von bestimmten Systemen zu lösen, ihn also als allgemeine Kenngröße in der Chemie behandeln zu können. Zum anderen ist es unbefriedigend, mit Vokabular umzugehen, das sprachlich nicht scharf genug gefaßt ist. Regeln zum Gebrauch des Begriffes R. wären für den Benutzer daher sehr von Vorteil. Für diese Explikation finden sich in der Philosophie einige Ansätze, wobei wichtig ist, dass die Philosophie als Werkzeug genutzt werden soll. Es wird keine reine geisteswissenschaftliche Betrachtung des Rs.-Begriffes durchgeführt, sondern mit philosophischen Methoden oder Ratschlägen der bestehende Sachverhalt in der Chemie verschärft und verdeutlicht.

---

<sup>4</sup> *Wünsch, G.:* J. Prakt. Chem. 336, 319, 1994

<sup>5</sup> *Seel, F.:* Grundlagen der Analytischen Chemie. Weinheim: Verlag Chemie, 3. Aufl., 1963

---

Die "notwendige Normierung des Sprachgebrauchs"<sup>6</sup> ist zu diskutieren und wird in Tz 6.1 (S. 44) zur Definitionskultur und in Tz 6.2 (S. 51) zur *Prädikation* (auch  Glossar) wieder aufgegriffen.

Darüber hinaus muss diskutiert werden, ob ein System, z.B. eine Reaktion robust sein kann oder nur die betrachtete Zielgrösse, beispielsweise die Ausbeute. Es kann für die Begriffs-Verwendung sinnvoll sein, weniger streng vorzugehen. In jedem Fall muss dies dann ausgeführt werden: Ist beispielsweise die Ausbeute am Zielpunkt robust (60% Hauptprodukt  $\pm$  2%), dann kann trotzdem das Reaktionssystem selbst unrobust bezüglich der restlichen Produkte sein, da sich die restlichen 40% je nach Reaktionsbedingungen auf verschiedene Stoffe verteilen. Schwanken z.B. die Anteile eines qualitätsmindernden Nebenproduktes, dann ist zwar dessen Ausbeute robust, nicht jedoch die Qualität des Prozesses und damit des Hauptproduktes.

Es sei nochmals darauf hingewiesen:

**R. ist ein Begriff der System-Beschreibung und es muss sehr sorgfältig formuliert werden, worauf sich die jeweilige Aussage bezieht!**

#### 4.2.1 Robustheit und Systemverhalten

Die Beurteilung eines Gesamtsystems bezüglich seiner Reaktion auf veränderte System-Parameter (Temperatur, Druck, Zusatzstoffe) ist bei jedem chemischen Prozess von grosser Bedeutung. Nur so kann vorausgesagt werden, ob und welcher Einfluss durch das Personal oder durch eingebaute Regler erfolgen muss.

Diese Beurteilung findet am besten anhand von sog. *Kenngrossen* statt, für die sich gerade die Begriffe Robustheit und ihr Kehrwert, die *Anfälligkeit* eignen. In den folgenden Tz werden ihre Definitionen mehrfach genutzt, um verschiedene Sachverhalte deutlich zu machen.

---

<sup>6</sup> Hoyningen-Huene, P.: Persönliche Mitteilung. Hannover: Zentrum für Wissenschaftstheorie und Wissenschaftsethik, 1998

---

#### 4.2.2 Robustheit und Selektivität

Werden die chemischen Störungen eines Nachweis- oder Analyse-Verfahrens verringert, so spricht man davon, es *selektiver* (☞ Glossar) zu machen.

Wird es damit bezüglich der Störeinflüsse auch robuster?

Zunächst ist für diese Fragestellung ausführlich zu klären, was *Selektivität* bedeutet. Aus der Sichtweise der Analytik ist ein Verfahren selektiv, wenn es durch eine Reaktion ermöglicht, einen Analyten (eine Analytgruppe) von mindestens einer anderen Gruppe zu unterscheiden. Nach *Kaiser*<sup>7</sup> "[...] bezeichnen wir ein Analysenverfahren dann als (vollkommen) selektiv, wenn man mit ihm nebeneinander mehrere Komponenten in der Analysenprobe unabhängig voneinander bestimmen kann." Durch veränderte (schlechte, wenig beherrschte) Reaktions-Bedingungen kann die Selektivität verringert (gestört, aufgehoben) werden. Andererseits kann durch Wissen über das System die Selektivität gesteigert werden, d.h. auch bei Anwesenheit grösserer Matrixmengen ist das Unterscheiden möglich, auch bei schlecht eingehaltenen Reaktionsparametern ist das Abtrennen erfolgreich.

Betrachtet man das Verfahren unter dem Aspekt der Robustheit (R.), so lässt sich die Zunahme an Selektivität, damit der Erfolg/die Wirksamkeit der Abtrennung der Analyten auch als Zunahme an R. formulieren. Gerade die klassische Interpretation als "Beibehaltung der Gebrauchstauglichkeit"<sup>8</sup> macht die Verwandtschaft der Begriffe Selektivität und R. deutlich.

Ist dieser Zusammenhang nun uneingeschränkt gültig?

Interpretiert man R. im mathematischen Sinne als Kehrwert der Anfälligkeit (s. folgendes Tz 4.2.3, S. 16), die ihrerseits als Veränderung der Systemeigenschaft  $\Delta S$  bei Veränderung der Reaktionsvariablen  $\Delta V$ , also als Quotient zu sehen ist, so ist für die Selektivität Entsprechendes anzusetzen (s. Gleichung 1).

$$\text{Selektivität} = \frac{\Delta \text{Matrix}}{\Delta \text{Analysesystemantwort}} \quad \text{Gleichung 1}$$

---

<sup>7</sup> *Kaiser, H.*: Zur Definition von Selektivität, Spezifität und Empfindlichkeit von Analyseverfahren. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 260, 252, 1972

<sup>8</sup> *Wünsch, G.*: *J. Prakt. Chem.* 336, 319, 1994

---

Als Matrix ist die Zahl der sonstigen Bestandteile der Probe zu sehen. Somit bezeichnet  $\Delta$  Matrix allgemein die Änderungen der chemischen Eigenschaften der Probe, ggf. inklusive der physikalischen Daten wie Temperatur und Aggregatzustand.  $\Delta$  Analysesystem-Antwort beschreibt dann alle Veränderungen der qualitativen und quantitativen Richtigkeit des Ergebnisses, z.B. als Empfindlichkeit, spektrale Überlagerungen, Rauschen oder Aufschliessbarkeit. Mit diesen Formulierungen der beiden  $\Delta$ -Werte wird in dieser Arbeit eine Erweiterung der von Feigl und Kaiser<sup>9</sup> gegebenen Betrachtungen vorgeschlagen. Eine Darstellung der Analysesystem-Antwort ist beispielsweise die Frage, wie vollständig eine Oxalatfällung ist. Dies kann durchaus in Prozentwerten ausgedrückt werden. Eine große Änderung der zugegebenen, potentiell störenden Stoffe bei geringer Veränderung der System-Antwort bedeutet hohe Selektivität des betrachteten Verfahrens.

Es erscheint also möglich, den Selektivitäts-Begriff durch den Rs.-Begriff zu ersetzen.

Umgekehrt ist dies nicht allgemein möglich, denn eine bezgl. der Reaktionstemperatur robuste Ausbeute eines Verfahrens wird mit dem Selektivitäts-Begriff nur unvollständig beschrieben.

**Selektivität ist daher ein Spezialfall der Robustheit<sup>10</sup>** und Robustheit ist der übergeordnete Begriff.

#### 4.2.3 Anfälligkeit und Empfindlichkeit

Unter dem gleichen Vorzeichen wie im vorhergehenden Tz kann eine weitere Begriffspaarung diskutiert werden:

Ist die *Empfindlichkeit* ein Spezialfall der *Anfälligkeit*?

In jedem Fall ist die Robustheits-Diskussion eine vielschichtige Angelegenheit: Nicht immer ist Robustheit gewünscht, denn z.B. Indikatoren sollen *anfällig* sein

---

<sup>9</sup> Kaiser, H.: Zur Definition von Selektivität, Spezifität und Empfindlichkeit von Analyseverfahren. Fresenius Z. Anal. Chem. 260, 252, 1972

<sup>10</sup> Wünsch, G.: J. Prakt. Chem. 336, 319, 1994



---

und nicht erst bei grossen Änderungen der Systemvariablen (pH-Wert, Redox-Potential) reagieren.

Meist wird über Empfindlichkeiten im Rahmen von Kalibriergeraden diskutiert: So stellt die Steigung der Funktion direkt die Empfindlichkeit dar.<sup>11</sup>

Wird jetzt wiederum ein Quotient aus  $\Delta S$  und  $\Delta V$  angesetzt, so ist hier für die Empfindlichkeit Gleichung 2 anzusetzen.

$$\text{Empfindlichkeit} = \frac{\Delta \text{Messsignal}}{\Delta \text{Analytgehalt}} \quad \text{Gleichung 2}$$

Eine hohe Empfindlichkeit bedeutet daher eine grosse Veränderung des Signales schon bei kleiner Variation des Analyt-Gehaltes. Auch hier kann wiederum Anfälligkeit analog verwendet werden, denn sie entspricht gerade einer deutlichen Systemantwort, wie sie z.B. bei den o.g. Indikatoren erwünscht ist: ein schneller Farbumschlag bei geringer pH-Wert-Änderung (zumindest in der Nähe des Umschlagbereiches).

Vergleichbar der Argumentation im vorherigen Tz würde also der Begriff der Anfälligkeit ebenfalls unnötig eingeschränkt werden, träte an seine Stelle allein der Empfindlichkeits-Begriff. Genauso ermöglicht auch der Robustheits-Begriff umfangreichere Anwendungen als der Selektivitäts-Begriff. Auch hier kann also die Empfindlichkeit als Spezialfall der Anfälligkeit formuliert werden und damit ist Anfälligkeit der übergeordnete Begriff.

#### 4.2.4 Leistung, Anfälligkeit und Robustheit

Die Begriffe Robustheit (R.) und Anfälligkeit, aber auch Empfindlichkeit wurden in den vorstehenden Tz erläutert. Nicht betrachtet wurde eine aber fast automatisch vorhandene *Wertbesetzung* der Begriffe. Schnell könnte selbst ein Kind benennen, ob es lieber robust oder empfindlich sein möchte. Bei *Wölke*<sup>12</sup> wird einiges

---

<sup>11</sup> Schwedt, S.: Analytische Chemie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1995

<sup>12</sup> Wölke, A.: Robustheit - Nicht nur Arbeit am Begriff. Hannover: Universität, Diplomarbeit, 1996

---

bezüglich der umgangssprachlichen Verwendung des Begriffes R. gesagt und es sind alles *positive* Begriffe. Positiv, da sie wünschenswertes Verhalten oder günstige Umstände versprechen. Lediglich die "robuste Figur" deutet eventuell auf etwas unschöne Ausmasse hin.

Ganz anders der Begriff der Anfälligkeit: Obwohl zumindest das Beispiel des notwendig anfälligen Indikators zeigt, dass Anfälligkeit gebraucht wird (s.o.), ist es ein deutlich *negativ* besetzter Begriff. Empfindlichkeit steht in der natürlichen Sprache in seiner semantischen Aussage zwischen den beiden anderen Begriffen: Heutzutage erwünschte emotionale Sensibilität im Umgang mit Menschen wird häufig als Empfindlichkeit, besser Empfindsamkeit bezeichnet.

Da die festgelegte Bedeutung der *Empfindlichkeit* in der Analytischen Chemie die Steigung der Kalibrations-Gerade ist, ist ein hoher Wert hier von Vorteil, denn so kann mit wenig Analytmenge ein deutliches Signal erzeugt werden.

In der Chemie ist also gleichzeitig eine hohe R., z.B. bei Stoffausbeuten, eine hohe Anfälligkeit bei Indikator-Verwendungen und eine hohe Empfindlichkeit bei der Kalibration erwünscht. Dieses ist kontextabhängig, denn verändert man die Situationen, hohe Anfälligkeit für die Ausbeute oder hohe R. für den Farbumschlag, so ergeben sich ungewollte Systemeigenschaften.

Was kann man wissenschaftlich mit solchen wertenden Begriffen anfangen? Sollten neue für *unerwünscht hohe R.* und *erwünscht hohe Anfälligkeit* eingeführt werden? Wie schon angeführt könnte man im Falle der erstrebenswerten hohen Anfälligkeit oder Empfindlichkeit von *Sensibilität* sprechen. Ein sensibler Regler reagiert schnell, ein sensibles Ventil öffnet ohne Verzug. Wenn dieser Begriff wertend sein sollte, dann jedoch positiv.

Die nicht gewollte hohe R. hingegen könnte durch *Unsensibilität* ersetzt werden und erhält durch die Silbe Un- eine negative Bewertung (vgl. Tz 15.5.2, S. 230). Diese Vorstellung wird in Tz 11.3 (S. 157) ausführlich diskutiert.

Somit spräche man von einem **robusten Syntheseverfahren** (bzw. einer robusten, weil hohen Ausbeute trotz schlecht kontrollierbarer Parameter), aber einer **unsensiblen Katalysator-Wirkung** (erst äquivalente Kat-Mengen beschleunigen eine Reaktion).

---

Eine (temperatur-) **anfällige Membran** stünde im Gegensatz zum **sensiblen Indikator**, der schnell reagiert.

Die beschriebenen Situationen und Mechanismen beziehen sich auf den seinerseits bewerteten Begriff der *Leistung*.

Leistung ist in der Physik Arbeit pro Zeit, Leistung ist aber auch das erfolgreiche Lösen von Problemen, das Verändern von unbefriedigenden Zuständen, wobei die Variable Zeit zwar auch eine Rolle spielt, aber keineswegs begriffsnotwendig ist. Durch Leistung werden Anforderungen erfüllt und Aufgaben erledigt.

Immer dann, wenn einer der o.g. Begriffe positiv besetzt ist, ist er für die gestellte Aufgabe, für das betrachtete System geeignet. *Er leistet etwas*.

Ist der Begriff negativ wertend, hat das System, auf das er Bezug nimmt, versagt.

#### 4.3 Begriffsgegenüberstellung: Stabilität und Robustheit

Dieses Tz gibt das Ergebnis der Literatur-Recherche wieder, die bezüglich einer Gegenüberstellung des Robustheits- (Rs.-) Begriffes mit dem *Stabilitäts*-Begriff durchgeführt wurde. Das Ziel dieser Recherche war, wie noch mehrfach angesprochen wird, zu belegen, dass es durchaus sinnvoll ist, einen neuen Begriff in diesem Bereich zu prägen, da die vorhandenen die Anforderungen speziell der Analytischen Chemie nicht erfüllen.

Der *Stabilitäts*-Begriff in der Chemie soll also erarbeitet und sodann dem Rs.-Begriff gegenübergestellt werden. Darauf erfolgt eine Stellungnahme, die deutlich macht, was der Rs.-Begriff über den *Stabilitäts*-Begriff hinaus zu leisten vermag oder eben zu dem Schluss kommt, dass es wohl zwei vergleichbare Konzepte nebeneinander gibt.

---

#### 4.3.1 Ergebnis der Recherche bezüglich der Stabilität

Die hier genannten Arbeiten können im Anhang (s. Tz 15.4, S. 189) nachgelesen werden.

Da sich diese Dissertation mit Wissenschaftstheorie und Sprachphilosophie in bezug auf die Chemie auseinandersetzt, wurde bereits in der Literaturrecherche darauf geachtet, ob die jeweiligen Arbeiten den sprachtheoretischen Ansprüchen an einen *Begriff* (☞ Glossar) genügen. Ausführliches zum *Begriff des Begriffs* und zum *Begriffs-Konzept* findet sich in Tz 6 (S. 42) und im Anhang Tz 15.4 (S. 189). Darüber hinaus ist eine derart durchgeführte Literaturrecherche aber typisch als Einstieg in eine neue naturwissenschaftliche Arbeit, denn anhand der vorhandenen Literatur kann gezeigt werden, dass die vorliegende Arbeit einen wissenschaftlichen Fortschritt für die Chemie darstellt.

Bis auf wenige Ausnahmen (*Balzer*<sup>13</sup>, *Müller*<sup>14</sup>) ist in den untersuchten Bereichen der Chemie kein Begriffskonzept zu erkennen. Damit ist gemeint, dass keine Sicht von aussen, d.h. die Einordnung in den Kontext, die Untersuchung der Prägung des Begriffes, eine Aussage über die begriffliche Umgebung und Ähnliches.(s.a. Anhang Tz 15.4, S. 189) vorliegt. Eine Einordnung oder Gegenüberstellung mit verwandten Begriffen findet nur in diesen beiden Fällen statt. Darüber hinaus ist eine umfangreiche Diskussion und Anwendung der *Stabilitätsanalyse* zu verzeichnen und dort kann auch in einem Fall implizit eine Beschäftigung mit dem *Stabilitäts-Begriff* nachgewiesen werden (*Schneider*<sup>15</sup>). Wie durch die dennoch weite Verbreitung des **Wortes Stabilität** erkennbar ist, muss eine indirekte und nicht ausgeführte Begriffsbildung stattgefunden haben. Genau eine solche natürlich-sprachliche Begriffsbildung wird in der Diplomarbeit *Wölke*<sup>16</sup> anhand des Rs.-Begriffes vorgestellt. Diese ist in vielfältiger Weise zu erkennen, so als Vorliegen eines Energie-Minimums (*Zülicke*<sup>17</sup>), als spontaner Reaktionsverlauf (*Rau*<sup>18</sup>) oder als Nucleonenzahl (*Barrow*<sup>19</sup>).

---

<sup>13</sup> *Balzer, D., Hartmann, K., Kirbach, V., Schäfer, W., Weis, W.*: Stabilität verfahrenstechnischer Prozesse und Systeme. Berlin: Akademie-Verlag, 1991

<sup>14</sup> *Müller, G., Friedrich, L.*: Stabilität und Zuverlässigkeit von Fertigungsprozessen. Berlin: VEB Verlag Technik, 1977

<sup>15</sup> *Schneider, F.W., Münster, A.F.*: Dynamik in der Chemie. Heidelberg: Spektrum, 1996

<sup>16</sup> *Wölke, A.*: Robustheit - Nicht nur Arbeit am Begriff. Hannover: Universität, Diplomarbeit, 1996

<sup>17</sup> *Zülicke, L.*: Quantenchemie. Heidelberg: Hüthig Verlag, 1985

<sup>18</sup> *Rau, H., Rau, J.*: Chemische Gleichgewichts-Thermodynamik. Braunschweig: Vieweg, 1995

Die drei o.g. Ausnahmen (*Balzer, Müller und Schneider*) sollen hier noch einmal besprochen werden:

Bei *Balzer* finden sich einige Hinweise auf eine begriffliche Einordnung, die sich mit dem Rs.-Konzept vergleichen lassen: So kommt gerade die Aussage, dass eine nicht zu überschreitende Grenze vom Betrachter festgelegt werden muss, der besonders in der vorliegenden Dissertation betonten Eigenverantwortlichkeit im Rs.-Konzept nahe. Darüber hinaus sind sich die Autoren bewusst, dass "dem Begriff der Stabilität, je nachdem mit welchem konkreten Gegenstand und mit welcher Fragestellung er verbunden wird, ein recht unterschiedlicher Inhalt gegeben werden kann." Sie raten aber dann dazu, den Begriff nach *Ljapunow* zu benutzen (s.u. und Anhang Tz 15.4, S. 189), denn "für eine exakte wissenschaftliche Arbeit ist aber eine eindeutige Definition notwendig." So wird deutlich, dass die Dynamik auch hier Grundlage der gesamten Diskussion ist und auch die Ausführungen zur Stabilitätsanalyse lassen erkennen, dass der *Stabilitäts*-Begriff in der Chemie auf bekannten mathematischen Gleichungssystemen basieren muss. Ohne diese Gleichungen ist keine Diskussion oder Analyse der *S.* möglich. Dieses wird besonders bei *Jakubith*<sup>20</sup> deutlich und *Hesse*<sup>21</sup> sagt dazu: "Was nutzt ein *Stabilitäts*-Begriff an einem mathematischen Konzept, wenn ich dieses gar nicht habe?" Um deutlich zu machen, welcher Aufwand an Mathematik dahintersteht, sei hier kurz das Beispiel der Anwendung der *Ljapunow*-Kriterien auf den *nicht-isothermen Rührkesselreaktor* vorgestellt, es stammt aus *Jakubith*. Es wird nicht auf die einzelnen Terme und Indices eingegangen, diese sind aber vom geneigten Leser in den Standardwerken der Technischen Chemie leicht nachzulesen:

"Die Stoff- und Wärmebilanz des nicht-isothermen Rührkessels ergibt sich für eine stoffmengenkonstante Reaktion nach früheren Darlegungen zu:

$$f(c, T) = V \frac{dc_i}{dt} = \dot{V}_0(c_{i,0} - c_i) + \nu_i V r_v$$

$$g(c, T) = V \tilde{c}_p \rho \frac{dT}{dt} = \dot{V}_0 \tilde{c}_p \rho (T_0 - T) + (-\Delta_R H) V r_v + (T' - T) \frac{\dot{m}' \tilde{c}'_p \alpha A}{\alpha A + \dot{m}' \tilde{c}'_p}$$

<sup>19</sup> Barrow, G. M.: Physikalische Chemie. Braunschweig: Vieweg, 1984

<sup>20</sup> *Jakubith, M.*: Chemische Verfahrenstechnik. Weinheim: VCH, 1991

<sup>21</sup> *Hesse, D.*: Persönliche Mitteilung. Hannover: Universität, Institut für Technische Chemie, 1999

Im stationären Fall werden die zeitlichen Ableitungen zu Null gesetzt, gleichzeitig soll die abkürzende Schreibweise eingeführt werden:

$$(T' - T) \frac{\dot{m}' \bar{c}'_p \alpha A}{\alpha A + \dot{m}' \bar{c}'_p} = (T' - T) \kappa$$

Dann folgt für die stationären Lösungen (Index: st):

$$\left. \begin{aligned} c_{i,st} &= \frac{\dot{V}_0 c_{i,0} + \nu_i V r_{v,st}}{\dot{V}_0} \\ (-\Delta_R H) V r_{v,st} &= (T_{st} - T') \kappa + \dot{V} \bar{c}_{p0} (T_{st} - T_0) \\ \dot{Q}_{chem} &= \dot{Q}_{transp} \end{aligned} \right|$$

Auf der linken Seite der stationären Wärmebilanz steht die chemisch erzeugte Wärmemenge  $\dot{Q}_{chem}$ , auf der rechten Seite die durch Kühlung abgeführte Wärmemenge  $\dot{Q}_{transp}$ . Die chemisch erzeugte Wärmemenge stellt wegen der Exponentialfunktion des Arrheniustermes

$$k = k_0 \exp \left[ -\frac{E_A}{RT} \right] \quad \text{bzw.} \quad r_v = r_{v,0} \exp \left[ -\frac{E_A}{RT} \right]$$

eine stark nichtlineare, S-förmige Funktion dar, in den Gliedern der transportierten Wärmemenge steht die Temperatur nur linear: sie stellt in erster Näherung eine Gerade dar." Wie bei *Jakubith*<sup>22</sup> ausgeführt, können die Funktionen nun aufgetragen und diskutiert werden. Ohne die dynamischen Kenntnisse, ohne die Differentialgleichungen und ihre Lösungen wäre dieses nicht möglich gewesen.

---

In der Arbeit von Müller<sup>23</sup> wird die Ausrichtung des *Stabilitäts*-Begriffes auf die Fertigung und ihre Optimierung betont. Eine Überschneidung mit dem Rs.-Konzept findet durch die Diskussion der Begriffe *Zuverlässigkeit* und *Kontinuität* statt, auch wenn sich der Rs.-Begriff gerade nicht das (Produktions-) Optimum zum Ziel setzt. Die genannten Wahrscheinlichkeiten, ob geplante Produktionsmengen erreicht werden, können den Rs.-Begriff erweitern, aber nicht ersetzen.

Bei Schneider<sup>24</sup> schliesslich ist die Ausrichtung der Stabilitätsanalyse selbst auf die bekannte Dynamik und zugrundeliegende Mathematik erkennbar. Für spezielle chemische Fragestellungen ist die Stabilitätsanalyse und der damit verbundene *Stabilitäts*-Begriff sehr nützlich. Auf die Analytik, Synthese-Reaktionen und deren Situation ist sie nicht anwendbar, da keine Aussagen über die Dynamik eines Analysesystems gemacht werden können, bzw. dieses nicht praktikabel wäre. Hesse<sup>25</sup> dazu: "Die Dynamik muss ich hinschreiben können, dann erst kann ich entscheiden, ob das System stabil oder instabil ist. Ohne Dynamik-Kenntnisse keine Stabilitätsanalyse."

#### 4.3.2 Ergebnis der Recherche bezüglich der Robustheit

Die hier genannten Arbeiten können im Anhang (s. Tz 15.4, S. 189) nachgelesen werden.

Erkennbar ist die Ausrichtung des Rs.-Begriffes auf die praktische Anwendung, für die wenig mathematische Vorbedingungen nötig sind. Es liegen auch nahezu gar keine Kenntnisse über das jeweils betrachtete System vor, anhand derer man mit mathematischen Instrumenten wie der Stabilitätsanalyse Vorhersagen treffen könnte. Die vorliegende Literatur gibt ein recht einheitliches Bild des Rs.-Begriffes wieder, wobei deutlich wird, dass die eher klassischen Arbeiten von Wünsch<sup>26</sup> und Caporal-Gautier *et al.*<sup>27</sup> inzwischen Erweiterungen und Nachbesserungen erfahren

---

<sup>23</sup> Müller, G., Friedrich, L.: *Stabilität und Zuverlässigkeit von Fertigungsprozessen*. Berlin: VEB Verlag Technik, 1977

<sup>24</sup> Schneider, F.W., Münster, A.F.: *Dynamik in der Chemie*. Heidelberg: Spektrum, 1996

<sup>25</sup> Hesse, D.: Persönliche Mitteilung. Hannover: Universität, Institut für Technische Chemie, 1999

<sup>26</sup> Wünsch, G.: *J. Prakt. Chem.* 336, 319, 1994

<sup>27</sup> Caporal-Gautier, J. *et al.*: *Guide de validation analytique*. S.T.P. *Pharma Pratiques* 2 (4) 205-226 1992

---

haben. In der vorliegenden Dissertation wird gezeigt, wie die verschiedenen Ansätze mit Hilfe der wissenschaftstheoretischen Bewertung, Präzisierung und Einordnung genutzt werden können.

#### 4.3.3 Gegenüberstellung der Begriffe

Zusammenführend ergibt sich, dass genau dort in der Literatur, wo nicht mit *Ljapunow*, Dynamik oder Stabilitätsanalyse argumentiert wird, die grösste Verwandtschaft zum Rs.-Begriff vorliegt. Dort wird der *Stabilitäts*-Begriff aber leider zu unpräzise und teilweise gar nicht näher fassbar gehandhabt, geschweige denn definiert, sodass mit Folgendem geschlossen werden kann:

Das *Stabilitäts*-Konzept der Dynamik deckt sich mit dem Rs.-Konzept nahezu gar nicht, während die Ideen und Ansätze der anderen *Stabilitäts*-Bezüge sehr wohl den Rs.-Begriff erweitern können.

So zeigt sich also, dass der *Stabilitäts*-Begriff der Physikalischen und Technischen Chemie aus praktischen und technischen Erwägungen für die Analytik, Synthetik und Qualitätssicherung (s. Tz 5, S. 27) nicht geeignet ist.

Die beiden Konzepte haben ihre Vor- und Nachteile, ihre Einschränkungen und Möglichkeiten. Für unsere Belange, für die praxis-orientierte, pragmatische und ergebnis-bezogene Arbeit in der Chemie ist nur der Rs.-Begriff von Bedeutung und wird in der vorliegenden Dissertation ausführlich bestimmt.

Zur besseren Übersicht wird abschliessend noch einmal tabellarisch gezeigt, welche *Attribute* (☞ Glossar) dem hier vorherrschenden *Stabilitäts*-Begriff und dem Rs.-Begriff zukommen (s. Tabelle 1).



Tabelle 1: Attribute der Begriffe

Begriff	Attribute	Erläuterungen
Robustheit	gebrauchstauglich, handhabbar;	der Einfluss der individuellen Anforderungen des Benutzers wird deutlich;
	systembezogen, dennoch übertragbar, daher mög- lichst allgemein;	langfristig soll Vergleichbarkeit ganz unter- schiedlicher Systeme erzeugt werden;
Stabilität	mathematisch bestimmt;	starker Bezug zu komplexen Grössen;
	dynamische und nicht- lineare Ausgangssituation;	für klassisch schwer beschreibbare Systeme gut geeignet;
	beruht auf gelösten Differentialgleichungen;	die mathematischen Grundgleichungen müssen bekannt und lösbar sein;

Die genannten Attribute sollen nicht nur der Unterscheidung und Gegenüberstellung der beiden ausgeführten Begriffe dienen, sondern auch dazu beitragen, eine weiterführende Idee anzusprechen: Kann der Rs.-Begriff in weiterer Anwendung dazu dienen, nicht nur Systeme auf ihre Reaktion bezüglich verschiedener Parameter-Änderungen zu überprüfen, sondern auch Einrichtungen planbar zu machen? Ist es vorstellbar, mit dieser neuen Kenngrösse Arbeitsplätze und Analysengeräte vor der Herstellung zu bewerten und so Anforderungsprofile für die industrielle Fertigung und Verwendung zu erstellen? Dafür sind sicherlich noch weitere Arbeiten und die deutlichere Einbeziehung der praxisrelevanten Fakten nötig. Im Rahmen der Qualitätssicherung werden jedoch vergleichbare Projekte realisiert (s. Tz 5, S. 27).

Beide Begriffe beziehen sich auf System-Veränderungen und -Reaktionen, die beobachtet und bewertet werden. Daraus werden jeweils mit vom Betrachter

---

festgelegten Vorbedingungen, Normen und Anforderungen Schlüsse gezogen und Ableitungen für die Beurteilung des Systems gemacht.

In dieser Ausarbeitung wird deutlich, dass der dynamische *Stabilitäts*-Begriff durch die mit ihm verbundene Stabilitätsanalyse ein wichtiges Werkzeug in der Physikalischen und Technischen Chemie ist. In der Analytischen und Synthese-Chemie kann er in dieser Form nicht genutzt werden. Gerade aber die Beschäftigung mit derart verschiedenen Begriffen und Formen der Bestimmung und die damit verbundene Hinterfragung des eigenen Begriffskonzeptes hat zu einer Bestätigung der vorliegenden Arbeit geführt. In dieser Dissertation werden bestehende Rs.-Begriffe analysiert, bewertet und weiter ausgeführt. Dieses wird bewusst mit einfachen mathematischen Mitteln durchgeführt, da so der Systemzustand auch ohne grossen Aufwand erfasst werden kann. Mit einer ähnlichen Begründung wird in dieser Dissertation keine neue Chemie angewendet, denn es handelt sich hier um ein didaktisches Konzept: Eine Art *Rezeptbuch für vernünftiges wissenschaftliches Arbeiten* (in Anlehnung an den Untertitel: "Vorschule des vernünftigen Redens"<sup>28</sup>) soll entstehen und in diesem wäre es nur hinderlich, wenn bspw. ein organisch-synthetisch arbeitender Chemiker die vorliegende Analyseverfahren erst erschliessen müsste.

---

<sup>28</sup> Kamlah, W., Lorenzen, P.: Logische Propädeutik. Stuttgart: 3. Aufl., Verlag J.B. Metzler, 1996

---

## 5 Robustheit in Qualitätssicherung und Risikomanagement

Dieses HauptTz soll deutlich machen, in welchem Rahmen der Robustheits-Begriff in der Chemie Anwendung finden soll. Dass er eine universelle Kenngrösse zur System-Beschreibung werden soll, wurde schon verschiedentlich erwähnt (vgl. bes. Tz 4, S. 10). Der Kontext ist über die üblichen chemischen Systeme, wie Analysemethoden oder organische Synthesen hinaus durch die Komponenten *Unsicherheit* und *Wirtschaftlichkeit* eines jeden Systems gegeben. Auf diese Aspekte wird in den folgenden Tz eingegangen, indem zunächst das bestehende Konzept der *Qualitätssicherung* in der Chemie erläutert wird und danach auf ein in den Grundzügen bestehendes *Risiko-Management* in der Chemie eingegangen wird. Schliesslich wird noch das umfangreiche *Risiko-Management* in den Wirtschaftswissenschaften vorgestellt, um es mit den Ansätzen in der Chemie zu vergleichen und mögliche Verbesserungen zu empfehlen.

Gerade der Begriff des Risikos schafft den Bezug zum Begriff der Robustheit. Risiko kann unternehmenspolitisch als "Verlustgefahr jeder wirtschaftlichen Betätigung"<sup>29</sup> gedeutet werden; in diesem Kontext ist Risiko gerade dass, was in der *Entscheidungstheorie* (s. Tz 5.4, S. 37) angesprochen wird: Ein chemisches System soll genutzt und bewertet werden, obwohl nicht ausreichend Informationen vorliegen, um eine mathematisch-vollständige Beschreibung zu gewährleisten. Daher ist ein unscharfes Beurteilungs- und Kenngrößen-System nötig, um entsprechende, praxis-relevante Informationen zur Entscheidung zu liefern. Gerade dieses leistet das Konzept der Robustheit.

### 5.1 Qualitätssicherung in der Chemie

Um überhaupt eine chemische Analyse durchführen zu können, muss zunächst eine Problemanalyse gemacht werden. Der Durchführende muss sich über die Probenart, die Probennahme und die Probengeschichte informieren. Er hat grundsätzlich zu klären, welche Anforderungen an die Analyse gestellt werden und welche

---

<sup>29</sup> Sauerwein, E.: Strategisches Risikomanagement. Frankfurt am Main: Peter Lang, 1994

---

instrumentellen, aber auch personellen, zeitlichen und letztlich finanziellen Möglichkeiten ihm zur Verfügung stehen. Erst dann, nach einer derart umfassenden Analysenplanung, kann eine Vorschrift für die eigentliche chemische Analyse gesucht oder erstellt werden.

Es wird deutlich, wie wichtig ein konsequentes Abarbeiten dieser einzelnen Aufgaben und deren vollständige Dokumentation ist.

Seit Anfang der achtziger Jahre existieren Regeln, die zunächst vorwiegend im Bereich der toxikologischen Prüfungen für Einheitlichkeit sorgen sollten: die *Good Laboratory Practise in the Testing of Chemicals* der (United States) *Environmental Protection Agency* (<http://www.epa.gov>). Diese GLP-Regeln fanden dann auch Einzug in das *Chemikaliengesetz (ChemG)*. In ihnen werden gerade die Dokumentation jedes einzelnen Schrittes und die vollständige Kontrolle an jedem Punkt hervorgehoben: "Kein Arbeitsschritt darf dem Zufall überlassen werden. Die Erarbeitung eines analytischen Ergebnisses muss lückenlos zurückverfolgt werden können."

Von der GLP gelangt man über den umfangreichen statistischen Apparat mit Mittelwertbildung, Normalverteilung, Ausreissertests sowie statistischen und systematischen Fehlern, Blindwert, Nachweis- und Bestimmungsgrenze zur eigentlichen *Qualitätssicherung*. Die *Analytische Qualitätssicherung (AQS)* hat auch in dem Maße an Bedeutung gewonnen, in dem die Analytik in Bereiche vorgestossen ist, in denen nicht allein akademisches Interesse an den Ergebnissen vorherrscht. QS ist auch eine Vorbedingung für Glaubwürdigkeit und Verantwortlichkeit der gesamten Chemie gegenüber der Öffentlichkeit. Dadurch hat die Analytik wiederum an Wichtigkeit für die Chemie zugenommen, denn sie stellt eine Art Instanz für den Laien dar, mit der man Chemie bewerten und quantifizieren kann: Die Frage nach der Giftigkeit einer ausgetretenen Substanz ist immer auch mit der Menge des Austritts verbunden.

So wird die Analytik zur Kommunikations-Schnittstelle zwischen Laien und Fachleuten und deshalb darf sich gerade die Analytik keine Fehler durch mangelnde QS leisten. Hier ist ebenfalls darauf hinzuweisen, dass die Chemie aus den gleichen Gründen der Wahl und Verwendung ihrer Begriffe mehr Bedeutung beimessen sollte.

---

Als AQS sind also Massnahmen zu bezeichnen, die dazu dienen, "Aussagen über Qualität und Fehler von Untersuchungsbefunden zu machen."<sup>30</sup> Dafür muss der gesamte Ablauf der Analyse, müssen alle Verfahrensschritte einbezogen werden: Probennahme und -konservierung, -transport und -lagerung, -vorbereitung und -aufarbeitung, sowie die eigentliche Messung. Darüber hinaus gehört die Auswertung und Dokumentation ebenfalls dazu. Häufig wird die AQS in verschiedene Phasen unterteilt: Vorbereitung, interne QS, externe QS (mit Ringversuchen, d.h. Vergleiche mit anderen Laboratorien) und Dokumentation. Die Struktur der QS allgemein hat somit schon Bezüge zu einem Management-Prozess. Noch deutlicher wird dieses, wenn man die sogenannten Qualitätsziele betrachtet: "Wesentliches Qualitätsziel ist der maximal tolerierbare Gesamtfehler."<sup>30</sup> Dieser Gedanke führt wiederum zurück zur Robustheit, denn wie in der Einleitung zum HauptTz bereits angesprochen, können mathematisch vollständig erfassbare und genau berechenbare Probleme oder Ziele auch mit anderen Konzepten beschrieben werden (s. Tz 4.3, S. 19 zur Begriffs-Gegenüberstellung). Hier ist aber die Vollständigkeit der Informationen gerade nicht gegeben und daher das unscharfe Robustheits-Konzept von Vorteil.

## 5.2 Risikomanagement in der Chemie

Ein Risikomanagement (RM) in der Chemie ist von grosser Bedeutung, da hier sowohl kurzfristige grosse Schäden, als auch langfristige unerkannte Belastungen für Mensch und (Um-) Welt auftreten können. Dazu kommt die Problematik, dass die geringen Kenntnisse und die fehlende Übersicht in der Bevölkerung zu allgemeiner Verunsicherung und Skepsis gegenüber chemischen Produkten geführt hat. Dieses bedeutet aber, dass gerade chemische Fachleute aufgerufen sind, innerhalb ihrer Disziplin ein hohes Mass an Sicherheit und Verantwortlichkeit zu erzeugen, dieses dann öffentlich und verständlich darzustellen und so Vorurteile und unbegründete Ängste auszuräumen. Diesem Anspruch ist am besten durch einen Management-Prozess zu entsprechen. Dafür sind folgende Punkte wichtig:

---

<sup>30</sup> Landarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA): Rahmenempfehlungen zur AQS. 1988

- 
- Kenntnis der Risiken - Risikoanalyse - Was kann geschehen?
  - Kenntnis über Zumutbarkeit - Risikobewertung - Was darf geschehen?
  - Kenntnis über mögliche Konsequenzen - Risikobewältigung - Was soll getan werden?

Diese Abschnitte führen schliesslich zum strategischen wirtschaftswissenschaftlichen Risikomanagement (s. nachfolgendes Tz).

### 5.3 Wirtschaftswissenschaftliches Risikomanagement

Dieses Konzept des Risiko-Management soll als Ausgangspunkt für die Einbringung des Begriffs des Risikos in die Robustheit dienen. In Tz 5.5 (S. 39) werden diese wirtschaftswissenschaftlichen Instrumente auf die Chemie angewendet.

"Risikomanagement, verstanden als die systematische und umfassende Analyse und Bewältigung von Risiken, gewinnt in dem Masse an Bedeutung, in dem die Komplexität und die Veränderungsgeschwindigkeit der Unternehmen und der Umwelt zunehmen. Die Inhalte und Aufgaben des Risikomanagements werden laufend erweitert, der traditionelle Ansatz wird heute um eine dynamische, strategische Komponente erweitert."<sup>31</sup>

Risikomanagement (RM), d.h. Risikopolitik entsteht, weil Unternehmen von Menschen geführt werden und so von den menschlichen Verhaltensweisen bezüglich Fehler-Entstehung und -Toleranz abhängig sind.

RM steht zunächst im Widerspruch zum Gewinnziel des Unternehmens, da es Kapital bindet. Langfristig jedoch ist es eines der wichtigsten unternehmenspolitischen Instrumente zur Sicherung der Unternehmensziele. Um die Bandbreite der Wirkung des Risikos einzuschätzen, werden u.a. risikospezifische Eigenschaften festgelegt: *Ursache*, *Zeitdauer* und *Beherrschbarkeit* des Risikos.

---

<sup>31</sup> Sauerwein, E.: Strategisches Risikomanagement. Frankfurt am Main: Peter Lang, 1994

---

Sogenannte *Spekulations*-Risiken können sowohl Gewinn als auch Verlust bringen. *Reine* Risiken hingegen ergeben lediglich Defizite.

Die Entscheidungsproblematik des Risikos basiert auf der Ereignis-Häufigkeit/-Wahrscheinlichkeit und dem möglichen Schadensausmass.

Unterscheidbar sind *Einzel*- und *Gesamt*-Risiko, wobei das Gesamt-Risiko zwar Aggregat der einzelnen Werte ist, allerdings nicht der Summe entspricht, da die Einzel-Risiken sich verstärken oder kompensieren können.

Im Rahmen des RM werden üblicherweise die Unternehmensziele sehr ausführlich behandelt. Auch in dieser Arbeit handelt es sich um eine Unternehmung: Der Robustheits- (Rs.-) Begriff im Unternehmen Chemie.

Damit ist weniger die chemische Industrie gemeint, obwohl angesprochen wird, dass der Rs.-Begriff bei voller Anwendung und Entwicklung genutzt werden könnte, um im Vorfeld der Planungen für einen Analytischen Arbeitsplatz wichtige Beiträge zu leisten. Hier wird eher der akademische Bereich angesprochen, der durch Betrachtung seiner Sprache und seiner Methoden untersucht und verbessert werden soll. Über die sprachlich-philosophischen Anregungen hinaus werden in dieser Arbeit jedoch ebenfalls praxisbezogene chemische Aussagen gemacht. Da dieses Datenmaterial auf den Rs.-Begriff angewendet werden soll, liegt es nahe, hier jetzt als Unternehmensziele die Vorstellungen der analytisch und synthetisch arbeitenden Chemiker einzusetzen. Diese sollten daher wie folgt formuliert werden:

- leistungswirtschaftliche Ziele - Produktionsziel in Form der Ausbeute-Maximierung; Qualitätsziel in Form der *richtigen* (☞ Glossar *wahrer Wert*) Analyse
- finanzwirtschaftliche Ziele - Wirtschaftlichkeit oder Gewinn in Form der möglichst niedrigen Nebenproduktate bzw. der möglichst zuverlässigen Analysenmethode

Aus diesen und vielen weiteren unternehmenspolitischen Zielen leitet sich automatisch das RM ab, da es die o.g. Ziele im Zeitablauf zu sichern hat.

Nachfolgend soll das RM durch Aufschlüsselung in seine Komponenten näher erläutert werden.

---

### 5.3.1 Risikoanalyse

Auch hier ist wieder zu betonen, dass die nachfolgenden Tz der Verdeutlichung des Risiko-Begriffes im Zusammenhang mit der Robustheit dienen sollen.

Dieser Abschnitt unterteilt sich in die Bereiche **Identifikation**, **Bewertung** und **Inventar**.

Risiken werden **identifiziert**, indem eine vollständige und rasche Erfassung aller (und neuer) Risiken stattfindet. Es muss eine Prognose zukünftiger Risiken durchgeführt werden, z.B. das Feststellen einer mangelhaften Temperatureinstellung bei der Synthese oder das unerklärte Driften des Analysegerätes.

Bei der **Bewertung** ist der Bezug zur Eintrittswahrscheinlichkeit und möglichen Schadenshöhe besonders deutlich. Treten die zu bewertenden Störungen häufiger auf, bildet man eine Schadensstatistik mit hoher Anzahl der Beobachtungen und Abschätzung des möglichen Höchstschadens, z.B. Messungen der immer wieder auftretenden Strom/Spannungs-Veränderungen im Netz an einer Polarographieanlage mit zugeordnetem Höchstschaden, dass ein Polarogramm unerkant unbrauchbar wird.

Bei Störereignissen, die selten auftreten, ist diese Methode unbrauchbar, da keine Wahrscheinlichkeiten bestimmt werden können. Fällt bspw. ein Element des Systems komplett aus, z.B. die Temperaturregelung bei der Nitrophenol-Synthese, so kann das Gesamtverhalten des Systems als quantitatives Maß für dieses Störereignis betrachtet werden. Diese Formulierung kommt der Robustheits-Diskussion sehr nahe, in der ebenfalls das Gesamtsystem und dessen Eigenschaften, Störungen zu begegnen, behandelt wird. Das genannte Störereignis wird im Rahmen der sogenannten *Ausfalleffektanalyse* betrachtet, wobei hier der Ausfall dieses für die Synthese sehr wichtigen Regelinstrumentes zum Totalausfall des Synthesystems führen kann.

Bei der *Störfallablaufanalyse* werden alle unerwünschten Ereignisse mit gemeinsamer Schadensursache untersucht, quasi als Kettenbildungs- und Fehlerfortpflanzungs-Phänomene. Bei der Nitrophenol-Synthese kann eine



---

ungenügende Durchmischung der Edukte einerseits zur unvollständigen Reaktion führen, andererseits die Nebenproduktbildung fördern.

Die **Inventarisierung** ist üblicherweise eine Art Zusammenfassung aller relevanter Informationen für die risikopolitische Entscheidung. Neben der Auflistung aller Risiken, geordnet nach funktionalen Bereichen, fließt die Bewertung ein, sowie ansatzweise bereits die Beurteilung der Wirksamkeit bestehender risikopolitischer Massnahmen.

### 5.3.2 Risikopolitische Strategien, Ziele und Grundsätze

Die nachfolgenden Erläuterungen ermöglichen es, einen Zusammenhang zwischen dem Risiko- und dem Robustheits-Begriff herzustellen.

In diesem Tz werden zunächst die **Grundlagen** angesprochen, gefolgt von den **Grundsatzentscheidungen** und dem **Risikomanagement-Mix**.

Eine der **Grundlagen** ist, die risikopolitischen Instrumente in einem sinnvollen Mix anzuwenden, bei dem der *Grenznutzen* (☞ Glossar) der Sicherheit den Grenznutzen der Sicherheitsmassnahmen aufwiegt. Zur Einsetzung der verschiedenen Instrumente wird meistens ein systematischer Entscheidungsprozess notwendig sein.

Die **Grundsatzentscheidungen** führen die Ziele der Risikopolitik auf. Diese lassen sich in drei Kategorien aufteilen:

- Existenzsicherung - Hierbei wird ein Gesamtschaden festgelegt, der für die zu tragenden Risiken eines Zeitraumes anfallen darf. Hier könnte dafür der maximale Aufwand an Zeit und Personal eingesetzt werden, der für Fehlmessungen mit dem stark frequentierten Polarograph anfallen darf.
- Zukunftssicherung - Die hier behandelten Risiken beziehen sich auf Imageschäden des Unternehmens, Betriebsunterbrechungen oder Informations-Verluste. Folgende Ziele müssen für das Vermeiden dieser Risiken vereinbart werden: Produktfehler, Umweltschäden oder Schäden in der Umgebung des Unternehmens verhindern. Auf die hier vorliegende chemische Situation

---

bezogen, dürften bspw. besonders unerkannte Fehlmessungen für Auftragsarbeiten (vgl. bes. die Diskussion zum *wahren Wert* (☞ Glossar) in der Analytischen Chemie) oder ungewöhnliche Geruchsbelästigungen für die Anwohner rund um das Institut nicht vorkommen.

○ Optimierung der Risikokosten - "Der Grenznutzen der Sicherheitsmassnahmen nimmt mit steigendem Sicherheitsgrad ab."<sup>32</sup> Daher sollten die risikopolitischen Instrumente so eingesetzt werden, dass die Risikokosten möglichst niedrig sind und dennoch den Grundsatzentscheidungen bzgl. Existenz- und Zukunftssicherung nicht widersprochen wird.

Im *RM-Mix* werden nun die risikopolitischen Ziele und Strategien mit den niedrigstmöglichen Kosten verwirklicht. Aufgebaut auf dem Risikoinventar und den Grundsatzentscheidungen müssen spezifische Fragen geklärt werden:

- Welche Mittel können eingesetzt werden, z.B. erhöhter Wartungsaufwand für den Polarographen oder bessere Schulung des Betriebspersonals?
- Welche Kombinationen sind geeignet, bspw. der Anschluss des Messgerätes an einen Rechner zwecks Diagnosemöglichkeiten zusammen mit regelmässigen Arbeits- und Ablauf-Besprechungen mit den Mitarbeitern.
- Wie hoch sind die *variablen* und die *fixen* Kosten für die jeweilige Verwirklichung, bzw. wie gross ist der Einfluss der Massnahmen auf *Cash-flow*, *Rentabilität* und *Gewinn*?

Weiterhin sollte hier eine Optimierung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses der risikopolitischen Massnahmen und ihrer Handlungsalternativen erfolgen. Dafür sind (mehr oder weniger gut) *Break-even-Analyse*, *Kapitalwertmethode*, *interne Zinsfussmethode* und *Sensitivitätsanalyse* geeignet (s. a.Tz 5.5, S. 39).

---

<sup>32</sup> Sauerwein, E.: Strategisches Risikomanagement. Frankfurt am Main: Peter Lang, 1994

---

### 5.3.3 Risikopolitische Massnahmen

Hier werden die **Kontrolle** und die **Finanzierung** behandelt.

Unter **Kontrolle** subsumiert man die Handlungsalternativen *Vermeiden*, *Begrenzen* und *Vermindern*.

Zur Vermeidung bestimmter Risiken müssen meistens die damit verbundenen wirtschaftlichen Aktivitäten ganz aufgegeben werden. Ein Restrisiko bliebe sonst bestehen.

Die Begrenzung kann durch Risiko-Überwälzung auf andere Wirtschaftseinheiten erfolgen, indem etwa ein Qualitätsgutachten der eingesetzten Chemikalien vom Lieferanten verlangt wird.

Die Verminderung schliesslich ist das wichtigste Instrument. Für den erfolgreichen Einsatz von Risiko-Minderungs-Programmen sind verschiedene Anforderungen gegeben:

- Kommunikation über Sicherheitsfragen muss auf allen Ebenen stattfinden, sodass Mitarbeiter ein Störungsempfinden entwickeln können.
- Danach getroffene Entscheidungen basieren auf Schadensursachen- und Risiko-Analyse; es wird nicht einfach undifferenziert etwas geändert. Dieser gerade für kleinere Betriebe aufwendig und umständlich anmutende Prozess ist die einzige Möglichkeit, Kontrolle über die Risiken und deren Abwendung zu erhalten. Wenn jeder Bedienstete an einem anderen Regler des Polarographen dreht, um die unregelmässigen Peaks zu korrigieren, ist jedes RM sinnlos.
- Produktionsabläufe, Geräte und Personalausstattung müssen den Auflagen entsprechen und dokumentiert werden.

Für die **Finanzierung** wird zu unterscheiden sein:

- ob die mögliche eintretende Schadenshöhe so gering ist, dass die Risiken selbst getragen werden können;
- ob die zu zahlende Prämie an eine Versicherung für die Risikohöhe angemessen ist;

- ob eine Versicherungsmöglichkeit überhaupt besteht, bspw. bei Konjunktur- oder Absatz-Risiken.

In diesem chemischen Fall ist die Frage nach einer Versicherung nicht relevant. Mit gleicher Konsequenz ist aber zu entscheiden, ob gegen die eintretenden Schäden konsequent mit entsprechender Kapitalbindung vorgegangen werden soll oder nicht.

Nach diesen Überlegungen kann eine grundsätzliche Auftragung der Risikogrößen und der Anzahl der Schäden erfolgen (s. Abbildung 1).

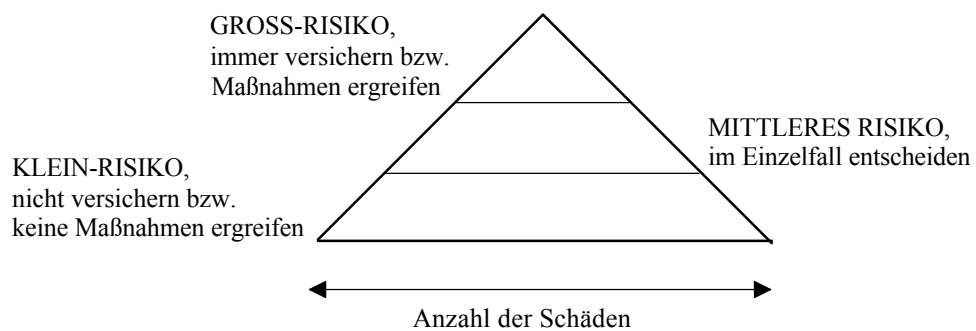


Abbildung 1: Gliederung der Risiken (verändert nach Hoffmann)<sup>33</sup>

Anschliessend soll die mit dem RM eng verbundene *Entscheidungstheorie* kurz diskutiert werden.

<sup>33</sup> Hoffmann, K.: Risiko-Management - Neue Wege in der betrieblichen Risikopolitik. Karlsruhe: 1985

---

## 5.4 Entscheidungstheorie

Im Zusammenhang mit dem sehr pragmatischen Risiko-Management in den Betrieben steht die *Entscheidungstheorie*. Damit ist primär *die Entscheidung bei Risiko* gemeint. Der Begriff des Risikos und der verwandte Begriff der *Unsicherheit* lassen sich am einfachsten negativ als Abwesenheit von *Sicherheit* bestimmen: Sicherheit ist ein Zustand mit "vollkommener Information über entscheidungsrelevante Parameter."<sup>34</sup> Dementsprechend hängt das Ergebnis bei Unsicherheit und Risiko "auch von einem Umweltzustand ab."<sup>34</sup> Risiko beinhaltet eine *bekannte*, Unsicherheit eine *unbekannte Wahrscheinlichkeits-Verteilung*.

Wie schon zur Einleitung in Tz 5 (S. 27) angesprochen, ist der Begriff des Risikos stark mit dem Begriff der Robustheit verknüpft, denn ein sinnvoller, praxisrelevanter Umgang mit der Robustheit (R.) beinhaltet nunmal den Risiko-Gedanken: Dass die Systemgröße bei Temperaturschwankungen beeinflusst wird, ist allein betrachtet nur von akademischem Interesse. Erst wenn die Folgen einer solchen Schwankung miteinbezogen werden, bpsw. in Form einer Straffunktion, bekommt die Rs.-Aussage Gewicht.

Hier ist zunächst wichtig zu bedenken, dass "bei Bestehen eines unvollkommenen Informationssystems - also bei Entscheidungen unter Risiko und unter Unsicherheit - auch durch Anwenden von Entscheidungsregeln der Grad der Vollkommenheit einer Information nicht erhöht werden kann."<sup>35</sup>

Dem Entscheidungsträger können jedoch mögliche Konsequenzen aufgezeigt und Hilfestellungen durch die Systematisierung gegeben werden. Da die Risiken mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten verknüpft werden können, geht man vom *Erwartungsprinzip (Bernoulli-Prinzip)* aus, welches verlangt, dass die Handlungsmöglichkeit gewählt wird, die den grössten Erwartungswert aufweist. Dieser entspricht dem Nutzen des Ereignisses, multipliziert mit der Eintritts-Wahrscheinlichkeit.

Bei der Errechnung der jeweiligen Erwartungswerte wird der *gewichtete Zielerreichungsgrad* verwendet, der bpsw. durch Gewinngrößen realisiert werden

---

<sup>34</sup> Wiese, H.: Anmerkung in den Folien zur Mikroökonomik. [http://rzaix530.rz.uni-leipzig.de/~micro/mikro\\_i/sld081.htm](http://rzaix530.rz.uni-leipzig.de/~micro/mikro_i/sld081.htm): 1999

<sup>35</sup> Dinkelbach, W.: Entscheidungstheorie. Stuttgart: Grochla und Wittmann, 1974

---

kann. Im vorliegenden chemischen Fall könnte als Gewinngröße die absolute Ausbeute, aber auch das Ausbeuteverhältnis der beiden Nitrophenol-Isomeren eingesetzt werden.

Im verwandten Bereich der *Entscheidung unter Unsicherheit* differenziert man nach verschiedenen *Dominanzregeln*, da hier dem Entscheidungsträger keine Wahrscheinlichkeiten zur Einordnung der Unsicherheiten zur Verfügung stehen (nachfolgende Regeln gelten aber auch unter Risiko):

– *Maximin-Regel (Wald-Regel)*

Diese Regel wird häufig als *Minimax-Regel* bezeichnet, da ihr Begründer *A. Wald* sie häufig auf Verlustfunktionen angewendet hatte. Es handelt sich um ein sehr pessimistisches Kriterium, das im Bereich der Spieltheorie einen Gegenspieler annimmt, der das Ergebnis des hier betrachteten Entscheidungsträgers möglichst negativ beeinflussen möchte. Mit dieser Regel stellt man also im Bereich der Entscheidungstheorie sicher, dass bei grösstem eintretenden Schaden immer noch ein bestimmter Nutzenwert, Ertrag oder Gewinn erwirtschaftet wird.

– *Maximax-Regel*

Diese Regel steht der erstgenannten entgegen, indem sie bei optimistischer Grunderwartung und bestmöglichen Umweltbedingungen grösstmöglichen Ertrag oder Erfolg liefert. Bei realen unternehmerischen Entscheidungen findet diese Regel wenig bis gar keine Anwendung, sie entspricht eher dem Verhalten eines Glücksspielers.

– *Hurwicz-Regel (Pessimismus-Optimismus-Regel)*

Hier werden nun beide Regeln kombiniert und der sogenannte *Optimismus-Parameter*  $\lambda$  eingeführt, der das Risiko-Bewusstsein des Anwenders widerspiegelt. Vergleichbar damit ist im Bereich der Statistik die Wahl des *Signifikanzniveaus*, mit welchem der Betrachter seine persönliche Anforderung an die Aussagesicherheit darstellt. Je grösser  $\lambda$  ist, zwischen 0...1, je optimistischer ist die Grundeinstellung. Bei  $\lambda = 1$  liegt die Maximax-, bei  $\lambda = 0$  die Maximin-Regel vor.

---

- *Savage-Niehaus-Regel* (Regel des kleinsten Bedauerns)

Der Anwender soll sich in diesem Fall nicht direkt an den erwarteten Nutzenwerten, sondern an der Minimierung eines Nachteils orientieren, welcher durch eine Fehleinschätzung der Umweltbedingungen zustandekommt. Dieser Nachteil (Bedauern, Opportunitätsverlust) ergibt sich, wenn man die Differenz zwischen dem erwarteten und dem maximalen Nutzen nimmt, der bei vollständiger Kenntnis aller Bedingungen erreicht werden könnte.

## 5.5 Risikomanagement-Mix in der Chemie

Wie in Tz 5.3.2 (S. 33) angesprochen, soll der Risiko-Management- (RM-) Mix die Verwirklichung der risikopolitischen Strategien bei niedrigstmöglichem Aufwand an finanziellen Mitteln garantieren. Zu den finanziellen zählen auch personelle und zeitliche Mittel, da sie letztlich nur andere Erscheinungsformen, andere Einheiten für dieselbe Grösse sind.

Die angesprochenen Methoden, um eine Optimierung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses zu erreichen, sollen hier zunächst diskutiert und dann mit chemischen Variablen versehen werden:

- *Break-even-Analyse*

Dieses Verfahren stammt aus der *Deckungsbeitrags-Rechnung*, bei der eine Unterteilung in fixe und variable Kosten stattfindet, was nach betrieblichen Vorstellungen notwendig für eine Gesamtkosten-Rechnung ist. "Der sogenannte *break-even-point* wird gerade bei der Absatzmenge erreicht, an der die Summe der erzielten Deckungsbeiträge dem Fixkostenblock gleich ist."<sup>36</sup> Ab diesem Punkt sind daher die Erlöse höher als die fixen Kosten und tragen daher zur Deckung der variablen Kosten bei. In einem chemischen Fall könnte man die anfallenden Kosten für zusätzliche Überprüfungs- oder Vorsorge-Massnahmen gegen eventuelle Schäden dem dadurch gestifteten Nutzen, z.B. geringeren Ausfallzeiten oder Fehlmessungen gegenüberstellen. Folgendes Beispiel mit willkürlichen Zahlen soll den Sachverhalt verdeutlichen: Die (zusätzlich)

---

<sup>36</sup> Wöhe, G.: Einführung in die Allgemeine Betriebswirtschaftslehre. München: Vahlen, 1990

---

aufzuwendenden Fixkosten, um die Zuverlässigkeit des Polarographen signifikant zu erhöhen, mögen DM 1000,- monatlich betragen. Dieser Betrag werde für regelmässige Kontrollmessungen morgens und abends vor und nach Arbeitsbeginn, sowie für umfangreiche Weiterbildungs-Massnahmen des Personals eingesetzt. Man setzt weiterhin voraus, dass eine Standardanalyse als Auftragsarbeit den Preis  $p_{\text{Analyse}} = \text{DM } 150,-$  erzielt und die dabei anfallenden variablen Kosten  $k_v = \text{DM } 50,-$  betragen. Eine Analyse erzielt somit als (einfachsten) Deckungsbeitrag  $DB_{1, \text{Analyse}} = p_{\text{Analyse}} - k_v = \text{DM } 100,-$ . Dieser  $DB_1$  muss bei geändertem Markt also mindestens erzielt werden, um die zusätzlich anfallenden Kosten zu decken. In einem weiteren  $DB_2$  müssten dann aber weitere Kosten für Grundwartung etc. berücksichtigt werden.  $DB_3$  könnte dann die variablen Kosten von DM 50,- beinhalten und  $DB_4$  schliesslich eine Gewinnerwartung.

- *Sensitivitätsanalyse*

Die Sensitivitätsanalyse ist eine parametrische Programmierung, bei der die Lösung eines optimalen Programms im Hinblick auf ihre Veränderungen bei Variation einzelner Planungsdaten (Parameter) überprüft wird.

Damit ähnelt diese Analyse den Untersuchungen zum Robustheits-Begriff (s. Tz 4.2, S.13), denn auch dort soll die Lösung eines Programms = Zielfunktion auf ihre Veränderungen bei Parameter-Variationen untersucht werden.

Um die Untersuchung in vertretbaren Grenzen zu halten, beschränkt sich die Sensitivitätsanalyse auf die jeweils wichtigsten Einflussfaktoren. Der grösste Unterschied zur Robustheits-Betrachtung ist die Tatsache, dass hier mit Parameter-Variation die Veränderung der Ansprüche an das Modell selbst gemeint ist. Nicht der Input soll verändert werden, um Kenntnisse über den Output zu erhalten, sondern Zielvorgaben und einzuhaltende Nebenbedingungen werden verändert, um Wissen über die einzelnen Ausgangsbedingungen zu erhalten. So können dann eventuell auch Interpendenzen zwischen den Ansprüchen beschrieben werden.



---

Die Sensitivitätsanalyse bedeutet also im wesentlichen die systematische Variation einzelner Modellelemente (Ansprüche), woraus sich Kenntnisse über die einzelnen Einflussfaktoren ableiten lassen.<sup>37</sup>

Eine Anwendung für bspw. Analytische Anforderungen ist nur schwer vorstellbar, da hier ähnliche Transferierungs-Probleme auftreten wie bei der Gegenüberstellung von *Stabilitäts-* und *Robustheits-Begriff* (s. Tz 4.3 (S. 19) und 15.4, S. 189): Auch in diesem Fall ist ein umfangreiches mathematisches Konzept mit festgelegten Bedingungen und Zustandsformen nötig, um die strukturelle Sensitivitätsanalyse anwenden zu können: "Ausgangspunkt ist eine einzelne, lineare, zeitinvariante Differenzgleichung erster Ordnung."<sup>38</sup> Im weiteren Verlauf gibt es zahlreiche Vereinfachungen, auch mit Hilfe der bereits vorgestellten *Elastizitäten* (s. Tz 7.2, S. 88). Deutlich wird aber immer wieder die Tatsache, dass die benötigten Vorkenntnisse für das jeweilige System in der Analytik und auch in der Synthesechemie nicht vorliegen.

---

<sup>37</sup> Steingrube, W.: Problem der Standortplanung allgemeinbildender Schulen.... Bremen: Universität, Bremer Beiträge zur Geographie und Raumplanung, 1986

<sup>38</sup> Terlau, W.: Strukturelle Sensitivitätsanalyse dynamischer ökonomischer Prognosemodelle. Berlin: Duncker und Humblot, 1992

---

---

## 6 Arbeit am Begriff - Die Instrumente

Auf dieses HauptTz über *Arbeit am Begriff* folgt ein weiteres (Tz 7, S. 87) mit dieser Teil-Überschrift. Es trägt dann die Erweiterung - *Mathematische Ansätze*. Es soll deutlich gemacht werden, dass beide Teile strukturell zusammengehören. Alle bereiten auf die experimentellen Kapitel und die Zusammenführung vor, sind der Übersichtlichkeit halber jedoch in zwei Tz untergebracht.

Dieser erste Teil der wissenschaftstheoretischen Betrachtungen stellt eine umfangreiche Sammlung von philosophischen (und auch psychologischen) Werkzeugen oder Instrumenten dar, wobei die Bezüge zur Chemie und die möglichen Anwendungs-Gebiete im jeweiligen Tz selbst bzw. gleich im Anschluss diskutiert werden.

So soll der Überblick über das vielfältige Material und seine Möglichkeiten für die Chemie bewahrt und zugleich eine kritische und realistische Einschätzung auf dem heutigen Kenntnis-Stand erstellt werden.

"Die Sprachkritik in Gestalt der *Logischen Propädeutik* (☞ Glossar) weist nach, dass die wissenschaftliche Begriffsbildung im Alltagsleben, ja noch mehr: im alltäglichen Handeln der Menschen verankert ist und daher nicht nur logisch, sondern auch *hermeneutisch* (☞ Glossar) begründet werden muss."<sup>39</sup> Darüber hinausgehend muss aber bei der Charakterisierung eines Begriffes danach gefragt werden, was er *im einzelnen* alles bedeuten kann.

Für solche Zielsetzungen ist es notwendig, sich mit der *Sprache an sich* auseinanderzusetzen. Nur so kann das Begriffskonzept entwickelt werden, das implizit bereits in Tz 4 (S. 10) gefordert wurde: *Eine sinnvolle Begriffsbildung in einer praxisorientierten Wissenschaft, die dazu neigt, Begriffe zu schaffen, um komplexe Zusammenhänge plakativ zu machen*. Häufig fehlt jedoch die nötige Disziplin bei der Festlegung der jeweiligen Bedeutung, was zu Missverständnissen führen kann.

---

<sup>39</sup> Seiffert, H.: Einführung in die Wissenschaftstheorie. München: Beck'sche schwarze Reihe Bd. 60, 1983

---

Eine These *Wittgensteins* war: "Philosophie ist primär ein Kampf gegen die Verhexung unseres Verstandes durch die Mittel unserer Sprache."<sup>40</sup>

Sprache ist jedoch eine so zentrale, komplexe und vielseitige Erscheinung, dass sie sich einer einfachen *Definition* (☞ Glossar) entzieht. Sie hängt mit fast allen Bereichen menschlichen Lebens zusammen.

Die klassische griechische Philosophie hat diskutiert, ob die Namen den Dingen von Natur aus zukommen, oder auf Vereinbarungen beruhen. Eine Entscheidung konnte und kann bis heute nicht gefällt werden, da das *Problem des Sprachursprunges* auch mit den heutigen Methoden der Sprachwissenschaften nicht gelöst werden kann. Die Grundsprachen, z.B. Indogermanisch oder Semitisch, erlauben nur Kenntnisse über den Zeitraum bis etwa 4000 v. Chr..

Wenn behauptet wird, ein Mensch habe *Sprachfähigkeit*, so heisst dieses, er hat ein System von Einheiten und Regeln internalisiert, das auf spezifische Weise Laut und Bedeutung in Beziehung setzt. Diese Kompetenz befähigt dazu, u.a. Mehrdeutigkeiten, aber auch Beziehungsgleichheiten zu erkennen.

Wie aber wirkt diese Kompetenz auf die Begriffsbildung ein?

Die o.g. These *Wittgensteins* zielt darauf ab, die Bestimmung der sprachlichen Bedeutung mit der Möglichkeit des Denkens (Erkennens) zu verknüpfen. Dieses ist die Grundlage der Sprachphilosophie und Sprachtheorie, die sich mit verschiedenen Methoden beschäftigen, die Sprache zu analysieren.

Nach *L.S. Wygotski* besteht die richtige Untersuchungsmethode darin, eine Teileinheit zu finden, die die Eigenschaften der Sprache, z.B. ihren Aufbau, aber auch ihre Leistungsfähigkeit, widerspiegelt und gleichzeitig nicht weiter zerlegbare Teile darstellt. Diese Teileinheit (oder Grundheit) ist die Wortbedeutung, und *im Wort vereinigen sich Denken und Sprechen zum verbalen Sprechen!* Damit ist die Vorstellung gemeint, die Bedeutung eines Wortes sei gleichermassen der *Denkakt dieses Wortes*. Denken und Sprechen sind somit sehr ähnliche, beinahe identische Vorgänge.

Mit dieser Vorstellung gelangt man zur Forderung zurück, ein Konstrukt zu entwickeln, das die Naturwissenschaft befähigt, exakte und nachvollziehbare *Prädikation* (☞ Glossar) zu betreiben.

---

<sup>40</sup> *Wright, G.H.*: The Origin and Composition of the Philosophical Investigations, Wittgenstein. Oxford: 1982

---

## 6.1 Wozu Definitionen?

Eine weit verbreitete Art der Begriffsfindung ist das Vergleichen mit bekannten Begrifflichkeiten, Modellen und Vorstellungen (s. Tz 6.4.2, S. 60), da sie weit verbreitete Fähigkeiten nutzt. Problematisch ist diese Methode aber dann, wenn durch längeren Gebrauch der Begriffe die ursprünglich lediglich erklärende Funktion definatorischen Charakter annimmt. Spätestens jetzt muss überprüft werden, ob die erläuternden Worte des Verfassers den wissenschaftlichen Regeln zur Erstellung einer Definition standhalten.

Unabhängig von der korrekten Verwendung der Funktion *Definition* sind zwei grundsätzliche Anmerkungen zu machen:

- Ist eine Sache schon erklärt, indem man ihr einen Namen gibt? Wird die Tatsache, dass wir einen Überlebenstrieb haben, dadurch alltäglich, dass wir ihn als Trieb bezeichnen (vor dem Hintergrund, dass das Wissen über Triebe und Instinkte sehr unvollständig ist)?<sup>41</sup>
- Eine Äusserung dient der Verständigung nur dann, wenn sie ankommt. *Allein* durch das Aufbauen eines umfangreichen Begriffsgerüsts wird bei der Zuhörerschaft *keine* Aufmerksamkeit erreicht. Kann der Autor oder Vortragende abschätzen, dass er sich an seine Begrifflichkeiten nur ungenügend halten wird, sollte er sie von vorn herein vermeiden. Erst recht, wenn die neuen Termini in der wissenschaftlichen Diskussion eine Rolle spielen sollen, muss das Konzept eindeutig und verständlich sein. Nur dann werden sich die neuen Begriffe durchsetzen und so Eingang in den Alltag der Wissenschaftler finden. "Man gibt einer Wissenschaftssprache keine Regeln, indem man sie hinschreibt und in einer angesehenen Zeitschrift veröffentlicht; die Wissenschaftssprache hat die Regel erst, wenn die Wissenschaftler sich tatsächlich daran halten."<sup>42</sup>

---

<sup>41</sup> Peck, M.S.: Der wunderbare Weg. München: Goldmann Verlag, 1986

<sup>42</sup> Savigny\_von, E.: Grundkurs im wissenschaftlichen Definieren. München: dtv wissenschaftliche Reihe, 1970

---

### 6.1.1 Definitionskultur

Eine der wichtigsten Unterscheidungen im Bereich der Definitionslehre ist das Differenzieren zwischen einer:

1. Behauptung/ Feststellung **in** der Sprache
2. Behauptung/ Feststellung **über** die Sprache
3. Festsetzung **für** die Sprache.<sup>43</sup>

Mit der *Behauptung* (☞ Glossar) **in** der Sprache (1.) werden *Feststellungen* (☞ Glossar) bezeichnet, die innerhalb einer speziellen Sprache aufgestellt werden, z.B. in der der Chemiker:

*Sauerstoff* ist ein farb- und geruchloses Gas, dessen Schmelzpunkt bei -218,76 °C und dessen Siedepunkt bei -182,97 °C liegt.

Behauptungen **über** die Sprache (2.) der Chemiker sollen Worte, die in diesen Behauptungen vorkommen, erklären:

*Sauerstoff* heisst das chemische Element mit der Ordnungszahl 8 und dem Atomgewicht 15,9994.

Behauptungen über eine Sprache und Behauptungen in dieser Sprache haben häufig Übereinstimmungen und Ähnlichkeiten. So kommen beide in Argumentationen vor und die Unterscheidung fällt manchmal schwer.

Dieser Unterscheidung wird im weiteren Verlauf jedoch grosse Bedeutung zukommen.

Schliesslich die *Festsetzungen* (☞ Glossar) **für** eine Sprache (3.), die aus dieser Reihe etwas herausfallen, denn mit ihnen wird ausgedrückt, was ein Ausdruck **bedeuten soll**. Dennoch ist direkte Vergleichbarkeit mit 2. möglich:

- Unter *Metalle* versteht man die Stoffklasse, die ihre Leitfähigkeit auf die Bildung eines Elektronengases zurückführt. Dieses ist eine Feststellung **über** die Sprache.

---

<sup>43</sup> Savigny\_von, E.: Grundkurs im wissenschaftlichen Definieren. München: dtv wissenschaftliche Reihe, 1970

- 
- Die Stoffklasse der *Metalle* schliesst im folgenden das Antimon ein. Dieses ist eine Festsetzung **für** eine Sprache.

Der reinste Fall einer Festsetzung **für** eine Sprache ist die *Nominal-Definition* (☞ Glossar). Dieser Fall steht für eine häufig vorkommende Situation, in der für einen umständlichen ein einfacherer und kürzerer Ausdruck gefunden werden soll. So möchte man in der Chemie nicht ständig die Formulierung gebrauchen, *eine Verbindung habe ein geringeres Löslichkeitsprodukt als eine andere* und sagt statt dessen, *sie falle eher aus*.

Der Begriff *Definition* wurde jetzt im Sinne einer Nominal-Definition bereits benutzt und mit der Festsetzung **für** eine Sprache in Verbindung gebracht. An dieser Stelle ist eine Vereinbarung zu treffen: *Definitionen* (in dem hier zu behandelnden Zusammenhang) *sind nur Festsetzungen für und Feststellungen über eine Sprache*. Alle anderen Zusammenhänge, in denen der Begriff *Definition* vorkommt, sind hier nicht zu gebrauchen, beispielsweise *Real-* (☞ Glossar) *-Definitionen*. Dort werden nach *Leibnitz* Wesens-Erklärungen gegeben, also über die prinzipiellen Möglichkeiten des Begriffes Aussagen getroffen, was für den Rahmen dieser Arbeit nicht geeignet ist.

Erstaunlicherweise ist die Vorstellung falsch, dass eine Festsetzung **für** eine Sprache völlig willkürlich geschehen kann. Eine Festsetzung kann nicht ganz nach Belieben getroffen werden, denn die getroffene Festsetzung kann andere Probleme verursachen:

1. Durch die sprachliche Erläuterung können inhaltliche Behauptungen eingeschleppt werden: 'Unter Sauerstoff will ich ein Gas verstehen, was bei kranken Menschen eine belebende Wirkung hinterlässt.'

Hier werden Grundsätze der Festsetzungen verletzt, so sind die Termini *krank* und *belebend* nicht eindeutig oder hinreichend exakt. Darüber hinaus ist die eingeschleppte inhaltliche Behauptung sachlich unbrauchbar und vielleicht wirkt ein Gemisch aus Sauerstoff und Lachgas ähnlich. Das Sachgebiet, aus dem die Erläuterung stammt, muss daher genau bekannt sein, was letztlich auf das

---

Problem der (in sich geschlossenen) Fachsprachen hinausläuft und noch öfter anzusprechen sein wird.

2. Eine Definition (im obigen Sinne) wird so getroffen, dass nicht mehr auf die definierten Begriffe verzichtet werden kann (so wird nichts Sinnvolles mehr gesagt): 'Ein wirkungsloser Satz sei per Definition ein Satz ohne Wirkung.

Spricht man über die Einwirkung eines Katalysators während einer kinetisch kontrollierten Reaktion, so muss es möglich sein, im Verlauf der Diskussion auch vom *an der Reaktion beteiligten, aber nicht veränderten Stoff* zu sprechen.

"Wer festsetzen will, was er festsetzen möchte, muss wissen, wie er festsetzen muss, um wirklich das festzusetzen, was er festsetzen möchte."<sup>44</sup>

#### 6.1.2 Definition, Begriff, Bedeutung

Das Benutzen einer Definition setzt voraus, dass bekannte Wörter vorhanden sind, mit deren Hilfe dann unbekannte Wörter beschrieben, näher erklärt, eben definiert werden können. Eine Definition ist also "die Gleichsetzung eines bisher noch unbekanntes Wortes mit einer Kombination mindestens zweier bereits bekannter Wörter"<sup>45</sup>

Mit einem definiertem Begriff kann also niemals begonnen werden. Die zwei mindestens benötigten Wörter für die allererste Definition müssen somit exemplarisch eingeführt werden, indem auf etwas gezeigt wird.

Eine Definition ist eine Art mathematische Gleichung mit zwei Seiten: auf der einen (z.B. der linken) steht das *Definiendum*, das zu Definierende, auf der anderen (der rechten) das *Definiens*, das Definierende. Um sich dieses Verhältnis mnemotechnisch zu merken, sei folgendes abgewandeltes Beispiel erwähnt:<sup>44</sup>

---

<sup>44</sup> Savigny\_von, E.: Grundkurs im wissenschaftlichen Definieren. München: dtv wissenschaftliche Reihe, 1970

<sup>45</sup> Duden Philosophie: Mannheim: Bibliographisches Institut, 1985

---

<u>Quenchen*</u>	<u>Reaktion unterbrechen</u>
Definiendum	Definiens
das zu Definierende	das Definierende
kurz	lang
neu	alt
unbekannt	bekannt
unverständlich	verständlich

\* hier ist die Bedeutung der Organischen Chemie entnommen, nicht der Fluorimetrie, in der Quenchen als Emissionsauslöschung aufgefasst wird.

Im Zusammenhang mit der Definitionserläuterung muss noch die Unterscheidung von *Begriff* und *Bedeutung* (☞ Glossar) behandelt werden: Häufig wird *Wort* und *Begriff* synonym benutzt, was erst einmal nicht falsch ist, da *Begriff* zunächst nichts anderes als ein Wort ist. Eine Abgrenzung kann erfolgen, indem das mnemotechnische Beispiel (s.o.) herangezogen wird: tauscht man *Reaktion unterbrechen* gegen *Quenchen* aus, so ändern sich nur die *Wörter*, der *Begriff* bleibt gleich. Ein Begriff wird also durch ein Wort wiedergegeben (damit ist er kein vorsprachliches, rein gedankliches Gebilde), jedoch nicht durch ein bestimmtes Wort. Die *Bedeutung* schliesslich ist eine Art Kombination der vorstehenden Erläuterungen. "Die Bedeutung eines Wortes ist der Begriff, den das Wort zu verstehen gibt."<sup>46</sup> Also gewissermassen das, was bei *Frege* der Sinn beinhaltet. Die Bedeutung des Begriffes (und des Wortes) *Junggeselle* ist *unverheiratet*. Hier überschneiden sich wiederum die Erklärungen, denn man kann Unverheirateter auch *begrifflich synonym* zu *Junggeselle* sehen, auch wenn eingewendet werden kann, dass unverheiratete Säuglinge nicht sinnvoll als *Junggesellen* bezeichnet werden können.

Die Bedeutung eines Wortes muss vom gegenständlichen Bezug, d.h. von den Gegenständen unterschieden werden, auf die das betreffende Wort hinweist. So können verschiedene Bedeutungen auf dasselbe Wort (Ding, Person, ...) hinweisen

---

<sup>46</sup> Kamlah, W., Lorenzen, P.: Logische Propädeutik. Stuttgart: 3. Aufl., Verlag J.B. Metzler, 1996



---

(und natürlich auch umgekehrt): *ein gefährliches Zellgift* und *der lebenswichtige Schutz vor harter UV-Strahlung* sind beides Eigenschaften der chemischen Verbindung Ozon, die Bedeutung beider Ausdrücke ist jedoch verschieden.

Schliesslich gibt sogar eine Norm einen Hinweis: Nach DIN 2330 ist ein Begriff "eine Denkeinheit, in der Eigenschaften und Zusammenhänge von Gegenständen erfasst sind."

### 6.1.3 Notwendigkeit einer exakten Definition

Haben die erklärenden Worte nun Einzug in eine Fachsprache genommen und sind zunächst vorhandene Zweifel über den Sinn des Begriffes geklärt, so ist zu prüfen, ob im Rahmen der Definitionslehre keine Fehler gemacht wurden. Schon die begriffliche Sinnfrage ist eine ernstzunehmende Untersuchung wert, wie die Anmerkungen in Tz 6.1 (S. 44) bezüglich der Namensgebung und der Verständigung zeigen. Durch eine korrekte Überprüfung der Art der Formulierung in Bezug auf den definitorischen Charakter des Begriffes können auch die in Tz 6.1.1 (S. 45) genannten Missbräuche vermieden werden:

- *Behauptungen in einer Sprache* können nicht für eine Definition herangezogen werden, da es sich dabei um Aussagen handelt, die innerhalb einer speziellen Sprache eine Funktion erfüllen (vgl. das Beispiel Sauerstoff), jedoch nicht auf das Definiendum explizit hinweisen. Sagt man aus, eine Verbindung habe einen Schmelzpunkt von  $-218,76\text{ °C}$ , so kann das zwar Sauerstoff sein (eventuell auch ein paar künstliche Isotope oder diverse Eutektika), es ist aber nicht möglich, Sauerstoff über die Angabe seines Schmelzpunktes zu definieren. Dieser Sachverhalt erscheint zu trivial, um riskant für die Begriffsbildung zu werden, es ist aber in komplexeren Zusammenhängen durchaus möglich, den Überblick über die einzelnen Aussagen zu verlieren. Weiterhin können Aussagen, die bezüglich der Behauptung in einer Sprache nicht korrekt sind, nicht als im reinen Sinne *falsche Definitionen* bezeichnet werden: *Sauerstoff ist ein chemisches Element mit der Ordnungszahl acht, ein Metall und hat den Schmelzpunkt  $-260\text{ °C}$ .* Als

---

falsch ist hier lediglich zu bezeichnen, dass mit Hilfe eines definierten Ausdruckes eine empirische Behauptung aufgestellt wird, nämlich die empirisch unzutreffende Behauptung, dass es ein solches Element gäbe.

- *Behauptungen über eine Sprache* können als Definition herangezogen werden, wobei kapitale Fehler durch falsche Erklärungen gemacht werden können: *Sauerstoff ist das chemische Element mit der Ordnungszahl eins und dem Atomgewicht 1,00797*. Hier wird der Name (☞ Glossar) *Sauerstoff* nicht korrekt erklärt, statt dessen der Name *Wasserstoff*. Somit ist die Definition falsch, da die Chemiker den Ausdruck, der erläutert werden soll, in einer anderen Bedeutung verwenden.
- *Festsetzungen für eine Sprache* können, wie in Tz 6.1.1 (S. 45) dargelegt, nicht völlig willkürlich gestaltet werden (was eventuell zunächst vorstellbar war), denn das Risiko ist gross, inhaltliche Behauptungen unbemerkt einzubinden oder die Definition so zu wählen, dass auf das Definiendum nicht mehr verzichtet werden kann.

Abschliessend muss schon hier Kritik an der *Definitions-Kultur* geübt werden (Weiteres in Tz 11, 12 und 13), obwohl sie auf die praktischen Belange erst ansatzweise angewendet wurde: In Tz 4.2 (S. 13) wird angesprochen, dass in den empirischen Wissenschaften üblicherweise nur bedingt normiert wird. Im Gegensatz zum Titel dieses Tz lässt sich vermuten, dass Begriffe in den Wissenschaften relativ zu den vorherrschenden Wissensansprüchen geprägt werden. Je genauer ein Themengebiet bestimmt ist, desto stärker ist die benutzte Begriffs-Normierung. Dieser Sachverhalt wird in den Tz der Bestimmung und Zusammenfassung 11, 12 und 13 wieder aufgegriffen.

---

## 6.2 Propädeutik als Weg

Eine Grundorientierung über die Begriffsbildung kann durch die Philosophie, genauer durch die *Logische Propädeutik*<sup>47</sup> erfolgen.

Genauso wie für das alltägliche Leben, ist für die Wissenschaft das Verständnis darüber, wie die Dinge zusammenhängen und worauf sie beruhen, notwendig. Dafür ist eine Seinslehre und eine Erkenntnislehre erforderlich, die zeigen, wie die Dinge sind und wie sie erkannt werden können. Die Logische Propädeutik zeigt, wie erste Grundbegriffe erstellt werden und wie aus diesen Begriffen ein Verständnis für das betrachtete Wissenschaftsgebiet resultiert. Es soll gezeigt werden, dass sich der Welt und all ihrer Gegenstände **durch die Sprache** bemächtigt wird. Ein *Gegenstand* in der Welt ist etwas, das mit einem *Wort* in der Sprache bezeichnet wird, d.h.: ein Gegenstand ist alles das, wofür in der Sprache ein Wort existiert. Ein Wort der Sprache, mit dem ein Gegenstand bezeichnet werden kann, wird *Prädikator* (☞ Glossar) genannt. Synonym zu *bezeichnen* wird *einen Prädikator zusprechen* verwendet.

Es fällt schwer, zu entscheiden, ob die Bildung eines Gegenstandes die Existenz eines zugehörigen Wortes (eines Begriffes, einer Bedeutung) voraussetzt oder nicht. Die gleiche Frage stellt sich im Zusammenhang mit der Henne und dem Ei. Entscheidend ist lediglich, dass der Umgang mit diesen Gegenständen nur durch die Bildung von Begriffen möglich wird. Wie kann man über etwas reden (und vielleicht auch denken), wenn es keine Worte dafür gibt?

Mit der Prädikation *dieses ist gasförmig* ist formal aber auch das Absprechen eines Prädikators verbunden: *dieses ist nicht gasförmig*. So wird ein abgegrenzter Bereich von Gegenständen geschaffen, denen der Prädikator mit Recht zugesprochen werden kann. Entscheidend wichtig ist die Feststellung, dass ein Prädikator *nicht* nur *einem*, sondern *vielen* Gegenständen zugesprochen werden kann. Von beliebig vielen Gegenständen kann gesagt werden, sie seien ein Olefin, sie seien flüssig oder magnetisch.

Hier wird das Problem der Abgrenzung und der Unzulänglichkeit der chemischen Fachsprache deutlich: Der Übergang von z.B. Metall zu Nichtmetall ist fließend

---

<sup>47</sup> Kamlah, W., Lorenzen, P.: Logische Propädeutik. Stuttgart: 3. Aufl., Verlag J.B. Metzler, 1996

---

(vgl. Tz 6.3, S. 54, in dem das Metall-Nichtmetall-Problem anhand von entwickelten Kenngrößen behandelt wird). Es existieren mehr als zwei Unterscheidungsniveaus. Die Prädikation im herkömmlichen Sinne beschäftigt sich mit starken Kontrasten, was für die Chemie abgewandelt werden muss (s. folgendes Tz).

Trotz dieser abstrakten Regeln ist das Prädizieren keine geheimnisvolle Sache. Innerhalb seiner Gebrauchssprache (also innerhalb seiner Fachsprache) kann beinahe jeder Mensch zweifelsfrei angeben, 'Dieses ist eine Flüssigkeit' oder 'Dieses ist keine Flüssigkeit.' Schon hier wird aber deutlich, dass die Zuweisung dennoch nicht zu unterschätzen ist, denn wer kennt schon die Besonderheit nur quasi-kristalliner Gläser oder hyperkritischer Fluide?

Das Prädizieren entscheidet sich also nicht theoretisch, sondern durch den Gebrauch im praktischen Leben.

Die o.g. Regel der Beliebigkeit (der Zuordnung eines Prädikators) hat einen gewichtigen Nachteil: Ist ein bestimmter Gegenstand gemeint, muss auf ihn gezeigt werden, *dieses* Buch. Ist das direkte Verweisen nicht möglich, benutzt man (Eigen-) *Namen*. Ein Name, z.B. *Chlor*, ist aber kein Prädikator, denn der Name *Chlor* wird nur verwendet, wenn im aktuellen Zusammenhang keine weiteren chemischen Verbindungen mit dem gleichen Namen auftreten, wenn also eine Verwechslung ausgeschlossen ist (sonst eben Chloratom oder Chlormolekül). Verwendet man bspw. den Namen Chlor, um fachsprachlich auszusagen, Chloroform, aber auch Salzsäure enthalte Chlor, muss mit Chloratom, bzw. -ion präzisiert werden. In jedem Fall bezeichnet ein Eigenname eindeutig einen bestimmten Gegenstand.

Gerade die Tatsache, dass die Fachsprache Chemie diese Präzisierung **nicht** ausführt, spricht bereits für das Vorhandensein von *unscharfen Prädikatoren*, wie sie im nächsten Tz behandelt werden.

### 6.2.1 Verständnis durch vernünftiges Reden

Die Sprache erschliesst die Welt nicht zum Selbstzweck, sondern zur interpersonalen Auseinandersetzung mit der Umwelt. Verschiedene Prinzipien und

---

Motive werden in der intuitiven Kontroverse mit der Sprache benutzt: Wie drücke ich etwas verständlich aus? Diese dienen auch der Wissenschaft, die das Seiende (die Wirklichkeit) erforscht:

- Durch das Wiedererkennen verschiedener Gegenstände finden wir uns in der Welt auch dann zurecht, wenn die gewohnte Umgebung fehlt. Selbst wenn Einzeldinge wie Häuser, Kinder und Autos als *Individuen* unbekannt sind, stellen sie in ihrer Allgemeinheit, als *Exemplare*, etwas durchaus Bekanntes dar.

Gleichermassen schafft sich ein Wissenschaftler in einer neuen Forschungsumgebung zunächst ein einigermaßen bekanntes Umfeld, indem er sprachlich auf Begriffe zurückgreift, die ihm vertraut sind. In der organischen Chemie werden Fraktions-Untersuchungen mit Hilfe des Gaschromatographen mit: "Ich geh' zum GC" oder das Reinigen von Substanzen durch Chromatographie mit: "Ich muss das noch säulen" zu gewohnten Vorgängen.

- Innerhalb einer jeden Sprache existieren Spielräume für die Prädikation, es ergeben sich *unscharfe Prädikatoren* (z.B. die Zuordnung von Bach, Fluss oder Strom). Gewöhnlich wird der sprachliche und praktische Umgang mit den Dingen dadurch nicht behindert. Sprachliche Pedanterie würde nur die Vielfalt und Veränderungsmöglichkeit der Dinge beeinträchtigen. Die Wissenschaft allgemein ist jedoch an der Präzisierung, an der scharfen begrifflichen Abgrenzung interessiert. Die bloße Unterscheidung von viel und wenig kann schlechterdings keine wissenschaftliche Aussage bilden. Könnte der Begriff des Siedens nicht scharf als *Übergang des flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand* und ein entsprechendes verändertes Bindungsgefüge formuliert werden, so wäre die wichtige stoffspezifische Grösse des Siedepunktes dahin. Am Beispiel der *überhitzten Flüssigkeiten* und dem *Verdunsten* zeigt sich, dass sofort wieder Schwierigkeiten auftreten.

Im Gegensatz zu dieser Aussage steht das Beispiel von S. 51: Die Vergebung der Prädikatoren *Metall/Nichtmetall* ist nicht in aller Schärfe möglich (dies ist schon anhand der Einführung des Prädikators *Halbmetall* erkennbar, wird aber im folgenden Tz explizit anhand von Kenngrössen behandelt).

Überall in den Naturwissenschaften findet sich dieser Gegensatz zwischen dem Wunsch, möglichst exakte Aussagen zu treffen und dem darauffolgenden Verlust

---

an Effektivität, Brauchbarkeit oder Flexibilität (Einer der wohl bedeutensten ist der Jahrhundert-Streit um den *Welle-Teilchen-Dualismus*, in dessen Verlauf sich gezeigt hat, dass der Wunsch nach einer exakten Aussage -elektromagnetische Strahlung breitet sich wellenförmig aus- nicht haltbar ist, wenn z.B. das Phänomen des *schwarzen Strahlers*<sup>48</sup> beschrieben werden soll).

Auf dieser Basis muss sich der Forscher kompetent bewegen können, sonst kommt es entweder zu ineffektiven Aussagen oder gar zu Verfälschungen und Missverständnissen.

- Gewöhnlich können Prädikatoren nicht einfach durch *deiktische* (☞ Glossar) Handlungen, also durch blosses distanzierteres Hinzeigen, eingeübt werden, sondern *empraktisch*, d.h. im Erleben und Handeln selbst. In der Alltagssprache werden Prädikatoren wie *geizig* und *eifersüchtig*, *Vater* und *Vertrauen* sprachlich nur mit den Handlungen zugleich erlernt. In der Wissenschaft jedoch wird die Erlernung der Prädikatoren von ihrer Verwendung unterschieden. In der blossen Beobachtung liegt die exemplarische Einführung begründet: Eine deutlich wärme-entwickelnde (aluthermische) Reaktion wird als *exotherm* bezeichnet, wobei das Beobachten, eventuell sogar die *Beschreibung* (☞ Glossar) des Experimentes ausreicht, um den Prädikator *exotherm* zu etablieren. Er muss nicht erfahren werden, wie das bei dem Prädikator *Vertrauen* notwendig ist.

Diese Unterscheidung erscheint überbetont und soll auch nicht unnötig streng gehandhabt werden, sondern lediglich aufzeigen, dass Prädikatoren auf verschiedene Arten eingeübt werden können. Vergleiche besonders die Diskussionen in Tz 11.2 (S. 155) und Tz 11.7 (S. 166).

### 6.3 Der metallische Charakter: Ein Beispiel

Dieses Tz soll aufzeigen, wie bereits verwendete Prädikatoren (Metall/Nichtmetall) verwendet werden und wie plausibel ihre Benutzung ist. Diese Erkenntnisse werden dann in Tz 11 (S. 154) wieder aufgegriffen.

Anhand von Kenngrößen aus dem chemisch-physikalischen Bereich kann der Begriff *Metall* deutlich gemacht und damit auch die Schwierigkeiten der chemischen Fachsprache bezüglich notwendiger Unschärfe aufgezeigt werden (vgl. vorheriges Tz).

Zieht man die Fachliteratur der Elektrotechnik zu Rate, z.B. von Münch<sup>49</sup>, so erhält man mechanische Beurteilungsmöglichkeiten bzw. Größen, um den metallischen Charakter zu beschreiben:

- *Elastizitätsmodul*  $E$ , das die auftretende mechanische Spannung  $\sigma$  bei angelegter Dehnung  $\epsilon$  wiedergibt
- *Schubmodul*  $G$ , das das Verhältnis von ausgeübtem Druck  $\tau$  und veränderter Werkstoffgeometrie  $\beta$  angibt
- *Poissonzahl*  $\nu$ , die als Querkontraktionszahl Aussagen über Veränderung der Fläche und Länge eines Werkstückes erlaubt.

In der folgenden Tabelle 2 werden die genannten Größen für typische Metalle gegenübergestellt:

Tabelle 2: Kenngrößen der Metalle<sup>50</sup>

Metall	$E$ [kN/mm <sup>2</sup> ]	$G$ [kN/mm <sup>2</sup> ]	$\nu$ [kN/mm <sup>2</sup> ]	$d$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho$ [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	$\lambda$ [W/cm <sup>°C</sup> ]
Wolfram	380	140	0,35	19,3	5,5	1,6
Eisen	220	82	0,33	7,9	9,7	0,7
Kupfer	125	46	0,35	8,9	1,7	4
Aluminium	70	26	0,34	2,7	2,7	2,3
Blei	16	5,5	0,44	11,3	21	0,4

mit  $d$ : Dichte,  $\rho$ : spezifischer elektrischer Widerstand und  $\lambda$ : Wärmeleitfähigkeit

<sup>49</sup> Münch\_von, W.: Werkstoffe der Elektrotechnik. Stuttgart: Teubner, 1993

<sup>50</sup> Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau. Berlin: Springer, 1995

Anhand der obigen Tabellenwerte (s. Tabelle 2) und den vorstehenden Beschreibungen kann (mehr oder weniger) eine Beschreibung des Begriffes *Metall* und ein Vergleich mit den sog. *Nichtmetallen* stattfinden. Dafür müssen zunächst einige physikalische Daten typischer Nichtmetalle aufgelistet werden. In der chemischen Fach-Literatur sind für Nichtmetalle nur wenige Angaben zu finden, die einen Vergleich mit den Metallen erlauben. Es gibt eben schon typische unscharfe Klassifizierungen, aufgrund derer z.B. für Schwefel keine thermische Leitfähigkeit angegeben wird. Eine Gegenüberstellung fällt daher schwer und kann auch nur den Tatbestand aufzeigen, dass keine festen Begriffe Metall/Nichtmetall vorhanden sind und sich Klassifikationen überschneiden. Für Nichtmetalle (man findet nur Angaben unter den Dielektrika/Nichtleiter) wird kein spezifischer Widerstand angegeben, sondern die phänomenologisch verwandte *Dielektrizitätszahl*  $\epsilon_T$ , die angibt, wie sich die Kapazität eines Kondensators ändert, wenn der betreffende Stoff zwischen die Platten eingebracht wird (s. folgende Tabelle 3).

Tabelle 3: Kenndaten einiger Nichtmetalle<sup>51</sup>

Nicht-Metall	$\epsilon_T$ dim.los	d [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho$ [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	$\lambda_{1 \text{ bar}, 293 \text{ K}}$ [W/cm <sup>2</sup> °C]
Bor		2,08		
Schwefel	30	1,82		
Diamant <sub>Typ I</sub>		5,87	$2,7 \cdot 10^8$	$10_{1 \text{ bar}, 273 \text{ K}}$
Sauerstoff		1		263

Die hier durchgeführte Untersuchung zeigt also, dass gewisse (implizite) Kriterien existieren und vermutlich auch genügen, um Metalle von Nichtmetallen zu unterscheiden.

<sup>51</sup> *Handbook of Chemistry and Physics*: New York: 78<sup>th</sup> edition, CRC Press, 1997-1998



---

Die angeführten Kenngrößen finden besonders dann Anwendung, wenn innerhalb einer Gruppe Einstufungen gemacht werden sollen.

Es können nun lediglich verschiedene Konstellationen oder Szenarien entworfen werden, die zu den bereits bestehenden Begriffen Metall/Nichtmetall führen:

- Eine relativ hohe Dichte ( $>10 \text{ g/cm}^3$ ) bei einem mittleren spezifischen Widerstand von ca.  $20 \mu\Omega\text{cm}$ .
- Ein geringer spezifischer Widerstand von ca.  $3 \mu\Omega\text{cm}$  bei geringer Dichte von  $3 \text{ g/cm}^3$ .
- Eine mittlere Dichte von etwa  $6 \text{ g/cm}^3$  bei sehr hohem spezifischen Widerstand von ca.  $10^8 \mu\Omega\text{cm}$ .

Wann hat man es also nun mit einem Metall zu tun?

Wenn der Stoff bei Raumtemperatur fest oder verformbar ist?

Wenn seine thermische Leitfähigkeit einem bestimmten Wert über- oder sein spezifischer elektrischer Widerstand eine imaginäre Grenze unterschreitet?

Für jeden Fall lassen sich leicht mehrere Verbindungen finden, die der üblichen Auffassung nach **nicht** zu den Metallen gehören: Die meisten ionischen Salze sind fest, Schwefel ist undurchsichtig, Kautschuk verformbar, Sauerstoff hat eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit und Graphit einen geringen (gerichteten) spezifischen Widerstand.

Es scheint sich immer um eine Kombination mehrerer Merkmale zu handeln, wobei in einzelnen Disziplinen durchaus Widersprüche entstehen dürfen:

So entspricht die Dichte und Wärmeleitfähigkeit des Diamant viel eher dem Bild der Metalle als Aluminium, der spezifische Widerstand ist jedoch derart hoch, dass schlechterdings nicht von elektrischer Leitfähigkeit gesprochen werden kann, was dazu führt, dass Kohlenstoff in dieser Modifikation als Nichtmetall gilt.

Blei hat für ein Metall einen sehr hohen spezifischen Widerstand, wird aber aufgrund seines Äusseren, der Werkstoffeigenschaften und der hohen Dichte trotzdem zu den Metallen gezählt.

Die Beurteilungs-Kriterien und deren Handhabung im Zweifelsfall sind exemplarisch für die Vergabe von unscharfen Prädikatoren. *Wünsch* leitet daraus

---

einen Richtpunkt für die *Methodologie des Chemischen Denkens* ab: "Das Denken in Unsicherheiten muss systematisch entwickelt werden."<sup>52</sup> Nicht strenge Messgrößen, sondern verschiedene flexible Sichtweisen führen zu praktikablen Ergebnissen. Enge Toleranz-Grenzen würden die Brauchbarkeit des Konzeptes Metall/Nichtmetall unnötig einschränken, was jedoch dazu führt, dass im Einzelfall keine Aussage getroffen werden kann. Dies wird besonders bei den Elementen deutlich, deren verschiedene Modifikationen teilweise beide Charaktere beinhalten (Zinn, Kohlenstoff, Phosphor und Bor) und führt zur Einführung der Kategorie der Halbmetalle.

Offensichtlich ist die Vergabe eines Prädikators nur durch Heranziehen mehrerer Kriterien zu leisten. Wird der Begriff Metall durch eine flexibel gehandhabte Kombination unterschiedlicher Eigenschaften brauchbar und seine Verwendung nicht unnötig eingeschränkt, ist dieses Verfahren auch auf die Entwicklung des Robustheits-Begriff zu übertragen. Dort sollte ebenfalls die Problematik und gleichzeitige Chance der Unschärfe genutzt werden (s. Tz 11.2, S. 155 und 11.7, S. 166).

---

## 6.4 Problemlöseverhalten als übergeordnetes Phänomen

Die Systematik des Problemlösens ist für die Entwicklung eines Begriffskonzeptes von spezieller Bedeutung: Die Strategien, die Menschen benutzen, um allgemeine Probleme zu lösen, werden auch eingesetzt, wenn begriffliche Schwierigkeiten entstehen. Gerade die wesentlichen Merkmale des Problemlösens lassen sich evtl. auch auf die Entwicklung eines Begriffskonzeptes übertragen.

Untersucht man Probleme oder das Verhalten von Menschen, die Probleme lösen wollen, so müssen zunächst verschiedene Begriffe geklärt werden, bevor man die eigentlichen Strategien untersuchen kann: *Wissen* und *Erkenntnis*, *Denken* und schliesslich *Problem*.

In den *Kognitionswissenschaften* (☞ Glossar) wird zwischen *deklarativem* und *prozeduralem Wissen* unterschieden. Deklarativ bedeutet Wissen über Tatsachen und Dinge, prozedural ist Wissen über die Art und Weise, wie kognitive Handlungen ausgeführt werden (insbesondere ist damit Wissen gemeint, das Problemlöseaktivitäten zugrunde liegt).

*Wissen* und *Erkenntnis* unterscheiden sich insofern, dass *Erkenntnis* schon die erste reflektierende Operation enthält.

*Denken* ist kognitiv und ein Prozess, der das o.g. Wissen und die Erkenntnis einschliesst. Denken ist immer zweckgerichtet, soll immer Ziele erreichen oder Hindernisse aus dem Weg räumen. Somit können alle kognitiven Aktivitäten als Problemlöseverhalten bezeichnet werden, wodurch sich eine Brücke zum letzten Begriff der obigen Aufzählung ergibt: Ein *Problem* liegt vor, wenn zwischen einem bekannten Ausgangs- und einem gewünschten End-Zustand Hindernisse liegen oder Lücken bestehen.

Die wichtigsten Aspekte des Problemlösens gliedern sich wie folgt:

- ▶ Zielgerichtetheit - das Verhalten ist auf ein Ziel hin orientiert.
- ▶ Zerlegung in Teilziele - Teilaufgaben erleichtern die Organisation.
- ▶ Auswahl der Operatoren - es werden Operatoren (Handlungen, durch die ein Teilziel direkt erreicht wird) entwickelt.

---

Im folgenden sollen einige Methoden und Aspekte des Problemlösens näher beschrieben werden, um herausarbeiten zu können, welche Aspekte im Rahmen der Begriffsentwicklung genutzt werden können.

#### 6.4.1 Der Problemraum

Als Problemlösen wird häufig das Absuchen eines *Problemraumes* bezeichnet, in dem sich verschiedene *Problemzustände* befinden (Anfangs-, Zwischen- und Zielzustand). Jedem Zustand entspricht ein diskretes Wissensniveau, das sich durch die *Arbeit am Problem* verändert, idealerweise sukzessive erhöht.

Die o.g. Operatoren müssen so festgelegt werden, dass sie einen Zustand in den anderen überführen (man arbeitet sich so Stück für Stück voran).

Um nun vom Anfangs- in den Zielzustand zu gelangen, muss eine Sequenz von Zustandsänderungen durchlaufen werden.

Dieses Konzept klärt die potentiellen Schritte eines Problemlösenden, aber nicht seine tatsächliche Auswahl an Teilzielen und Operatoren. Gerade diese Wahl aber entscheidet über Erfolg und Misserfolg der gesamten Operation.

Besonders im Rahmen dieser Arbeit ist von grosser Bedeutung, zu bestimmen, welche *Algorithmen* oder *Heuristiken* (☞ Glossar) von den Problemlösenden benutzt werden. So kann auch Aufschluss darüber erhalten werden, wie Begrifflichkeiten und Formulierungen entstehen.

Die im folgenden Tz beschriebene Heuristik zeigt eine häufig benutzte Problemlösestrategie, die auf Begriffsfindungen übertragbar ist.

#### 6.4.2 Problemlösen durch Analogien

"Bei dieser Methode wird versucht, die Lösung eines Problemles mit Hilfe der bereits bekannten Lösungsstruktur eines anderen Problemles zu finden."<sup>53</sup>

---

<sup>53</sup> Anderson, J.R.: Kognitive Psychologie. Heidelberg: SpektrumVerlag, 1988

---

Eine oft benutzte Anwendung sind mathematische Übungsaufgaben, an deren Lösungen Schüler allgemeine Lösungswege für andere Aufgaben ableiten können. *Analogien* können als Richtlinien für das Lösen von Problemen benutzt werden, jedoch ist genau zu beachten, ob die Analogien richtig aufgestellt wurden. Beim Übertragen des Lösungsschemas können geringe Abweichungen dazu führen, dass ein falscher Analogieschluss benutzt wird.

Soll in der organischen Synthese-Chemie eine Nitrierung des Benzolgerüsts durchgeführt werden (vgl. das Praxis-Kapitel Tz 8, S. 95), so kann ein *Analogieschluss* nur dann korrekt erfolgen, wenn die so gering erscheinenden Abweichungen am Benzolkern (die Substituenten) erkannt und richtig eingeschätzt werden: Die Einführung einer zweiten, gleichwohl analogen Nitrogruppe kann nicht mit den gleichen Nitrierungs-Reagenzien erfolgen, da die Reaktivität des Benzols deutlich herabgesetzt ist.

#### 6.4.3 Begriffsbildung durch Analogien

Wie schon angesprochen, ist in der verbalen Welt der Chemie das Mittel der *plakativen Begriffsbildung* weit verbreitet. Viele Forscher versuchen, ihre Arbeit mit Hilfe von leicht anschaulichen Begriffen (neben den komplexen Zusammenhängen, Annahmen und Randbedingungen ihrer Theorien) überschaubarer, vielleicht sogar leichter zugänglich zu machen.

Im Zusammenhang mit den Gasgesetzen entwickelte man ein *PVT-Verhalten* realer Gase und das *Gesetz der korrespondierenden Zustände*. Dabei handelt es sich um eine Beobachtung *Van-der-Waals*, der erkannte, dass näherungsweise bei zwei bekannten Größen für ein beliebiges Gas (z.B.  $P_r$ ,  $V_r$ ) die dritte, *korrespondierende* errechnet werden kann bzw. bei allen Gasen annähernd gleich ist.<sup>54</sup>

Mit Korrespondenz im eigentlichen Sinne hat das Gesetz wenig zu tun, der Begriff ist dennoch gut gewählt, denn er zeigt auf, dass eine Art Absprache oder Festlegung über die gesuchte Variable stattgefunden hat, mit Hilfe derer Berechnungen

---

<sup>54</sup> Moore, W.J., Hummel, D.O.: Physikalische Chemie. Berlin: De Gruyter, 1986

---

möglich sind. Freilich ist dies typisch für jeden Zustand, in dem die Freiheiten der abhängigen Variablen bekannt sind.

Besonders in früheren Zeiten, in denen noch Mangel an verbreiteten einheitlichen Begriffen herrschte, wurden Analogien benutzt: So bezeichnete *Robert Boyle* den Gasdruck in einem abgeschlossenen Volumen als "Springfeder der Luft" ("spring of the air"<sup>55</sup>). Weiter ging er noch in der Erläuterung der Elastizität und Komprimierbarkeit des Gases: Man stelle sich die Luft als einen Haufen kleiner Körperchen vor, von denen eines über dem anderen liegt, wie etwa bei einem Wollhaufen. Dieser besteht aus vielen dünnen und biegsamen Haaren, von denen jedes, wie eine kleine Springfeder, die Neigung hat, sich auszudehnen.

Auch die Vorstellungen von *Lavoisier* und *Laplace*<sup>55</sup> über die Natur der Atmung zeigen den Wunsch nach Vergleichen mit Bekanntem auf: Die Atmung stellte nach ihrer Meinung eine Art Verbrennung des Kohlenstoffs dar, wenn auch sehr langsam, aber andererseits vollständig. Sie fand im Inneren der Lungen statt, aber ohne dass sichtbares Licht ausgestrahlt würde, da der Feuerstoff bei seiner Freisetzung bald von der Feuchtigkeit dieser Organe absorbiert wird. Die bei dieser Verbrennung entwickelte Wärme wurde auf das die Lungen durchströmende Blut übertragen und so auf den ganzen Körper verteilt.

#### 6.4.4 Probleme bei Analogieschlüssen

Neben der Notwendigkeit der korrekten Aufstellung der Analogie (s. Tz 6.4.2, S. 60) sind noch weitere Aspekte zu beachten:

In Tz 6.1 (S. 44) wird in der Einleitung ein wesentliches Problem der Analogieschlüsse angesprochen: Ursprünglich wollte der Verfasser der Analogie lediglich den Einstieg in seine Argumentation erleichtern. Dieses wird besonders bei *Robert Boyle* im vorigen Tz deutlich, denn der Vergleich der Luftmoleküle mit Haaren oder Wolle wird seinerseits ermöglicht, indem der Bezug zu *einen Haufen kleiner Körperchen* hergestellt wird. Es kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass *Boyle* wusste, dass die Luft **nicht** aus einzelnen Körperchen besteht.

---

<sup>55</sup> Moore, W.J., Hummel, D.O.: Physikalische Chemie. Berlin: De Gruyter, 1986

---

Im 17. und 18. Jahrhundert jedoch hätte man diese Aussage wortwörtlich genommen. Damals wurde in der *Präformationstheorie*, die in ihrer Auseinandersetzung mit der *Epigenesis* in die Entwicklungsphysiologie mündete, die Gestalt der Spermazellen lebhaft mit der Form kleiner Männchen verglichen.<sup>56</sup>

In der Quantenmechanik wird im Zusammenhang mit wahrscheinlichen und eher unwahrscheinlichen Elektronen-Zuständen häufig von sogenannten *erlaubten* und *verbotenen* Übergängen gesprochen. Natürlich existiert keine reale Person (wie eine übergeordnete Instanz), die solche Übergänge *verbieten* könnte, lediglich die Übergangswahrscheinlichkeiten sind verschieden. Ein unerfahrener Wissenschaftler könnte diesen Begriff missdeuten und davon ausgehen, dass der verbotene Übergang völlig unmöglich sei (vgl. Tz 6.4.2, S. 60).

#### 6.4.5 Analoges Zuordnen

Hier geht es im Gegensatz zum komplexen Problemlösen eher um ein wohldefiniertes Forschungsfeld der Psychologie, da die gestellten Aufgaben und die entwickelten Lösungen besser vergleichbar sind. Eine enge Verwandtschaft zum Analogem Problemlösen ist dennoch gegeben, vielleicht kann man von einem reduzierten Modell sprechen. Daher sind auch die Folgerungen aus dem Zuordnen für die Begriffsbildung interessant.

Beim *Analogen Zuordnen* werden Relationen aus dem *Alt-Bereich* auf den *Neu-Bereich* übertragen. Die kognitive Leistung beim Finden dieser Relationen besteht im Wesentlichen daraus, Wissen über die Situation zu erlangen und daraufhin die richtige Verknüpfung zu wählen.

Als allgemeine Formulierung ergibt sich:

A zu B (Alt-Bereich) wie C zu D (Neu-Bereich), abgekürzt:  $A : B :: C : D$ .

Als Beispiel lässt sich der Vergleich der konventionellen mit der modernen Art der Nachrichten-Übermittlung konstruieren:

Brief : Postamt :: Email : Computer.

---

<sup>56</sup> Linder: Lehrbuch der Biologie. Stuttgart: Metzlersche Verlagsbuchhandlung, 1983

---

Alternativ könnte auch Email : Radio angenommen werden, was zu der Erweiterung  $A : B :: C : (D_1...D_i)$  führt.

Folgt man den Vorstellungen von *Sternberg*<sup>57</sup>, so löst ein Proband die o.g. Aufgabe, indem er zunächst die Begriffe aufnimmt, sie in eine Gedächtnisrepräsentation übernimmt, auf deren Basis Operationen durchgeführt werden können (sogenanntes *encoding*). Danach folgen drei Abschnitte der Operation:

- *Folgern (inference)* - Finden der Relation, dass *Brief* die Anweisung *zum Postamt bringen* enthält.
- *Abbilden (mapping)* - Vergleichen von *Brief* und *Email* und Erkennen der Gemeinsamkeit, dass beide zur Daten-Übertragung der Kommunikation gehören.
- *Anwenden (application)* - Übertragen der o.g. Relation auf *Email* und *Computer* oder *Radio*.

So ist die *Antwort (response)* Email : Computer leicht zu formulieren.

Der entscheidende Teil des Zuordnens (das Folgern) entspricht beim Analogen Problemlösen (s. Tz 6.4.2, S. 60) dem wesentlich schwierigeren Finden und korrekten Aufstellen einer passenden Analogie. Während die Relation zwischen *Brief* und *Postamt* leicht erkennbar ist, zeigt das folgende chemische Beispiel Schwierigkeiten aufkommen:

Neon : 10 :: Natrium : (11 oder 12)

Chemiker werden erkennen, dass es sich bei der Angabe 10 um die Ordnungszahl = Protonenzahl des Elementes Neon handelt (*inference*). Auf 10 folgt 11 (*mapping*) und im Periodensystem folgt Natrium auf Neon, daher ist die Ordnungszahl von Natrium 11 und die Relation (*application*) Natrium : 11 wird ausgewählt.

Das ist soweit nicht falsch, aber die Relation Neon : Ordnungszahl 10 ist nicht die einzig mögliche. Mit einer Atommasse von 20 hat Neon nun gerade 10 Neutronen im Kern und diese Relation aus dem Alt-Bereich führt zur zweiten Relations-Möglichkeit im Neu-Bereich Natrium : 12 Neutronen.



---

## 6.5 Formale Logik

Zusätzlich zu den bereits vorgestellten Instrumenten und deren Anwendungen (s. die vorstehenden Tz) kann die *Prädikatenlogik* von Bedeutung für die Beurteilung der Aussagekraft chemischer Begriffe sein und wird daher hier in einem eigenständigen Tz besprochen. Es handelt sich dabei um einen Teil der *Formalen Logik*, in der einfache Aussagen entsprechend dem Subjekt-Prädikat-Schema zerlegt und mit einem *Quantor* bzw. einem *Satzoperator* (☞ Glossar) versehen werden. Die Formale Logik selbst befasst sich mit der Beurteilung der Geltung von Aussagen allein aufgrund der Form ihrer Zusammensetzung mit den logischen Partikeln. Inhalte bleiben streng unberücksichtigt, nur auf die Form wird abgehoben. Es handelt sich allgemein um die Theorie der logischen Verbindungen und logischen Folgerungen von Aussagen. Im Mittelpunkt steht der *Syllogismus*, der Schluss von zwei *Prädikat-* (☞ Glossar) Aussagen auf eine dritte: alle M sind G, alle K sind M, also sind alle K auch G. Klassisch führt man hier immer das *Sokrates*-Beispiel an: Sokrates ist ein Mensch, alle Menschen sind sterblich, also ist Sokrates sterblich.

Ein weiterer Teil der Formalen Logik ist die sog. *Aussagenlogik*, die sich mit *Aussagen* (☞ Glossar und nachfolgend) und Satzkonstruktionen befasst:

Eine Aussage ist ein Satz, von dem man sinnvoll sagen kann, er sei entweder wahr oder falsch. Eine Satzkonstruktion ist die logische Folgerung zwischen Aussagen im Hinblick auf ihre Zusammensetzung. Zur Verknüpfung werden auch hier Satz-Operatoren verwendet. Die Beurteilung der Sätze geschieht dann anhand von sog. *Wahrheitstafeln* (s. Tabelle 4).

Zwischen Prädikaten- und Aussagenlogik kann also nicht nur durch die verwendeten Zeichen unterschieden werden, denn in der Aussagenlogik gibt es keine Quantoren, sondern auch dadurch, ob Aussagen oder Prädikate in den Sätzen stehen.

Für die Anwendung in der Chemie werden im folgenden aus beiden Logiken bestimmte Prinzipien entnommen, ohne jedes Mal darauf hinzuweisen, um welche Logikunterart es sich dann handelt, da dieses kein weitergehendes Verständnis erzeugt, sondern den Sachverhalt noch komplexer macht. Anhand der *Implikation*,

einer logischen Verknüpfung, die noch erläutert wird, soll die Beurteilung nach wahr und falsch eines Satzes (zweier Aussagen  $p$  und  $q$ ) gezeigt werden (s. Satz 1).

$$p \rightarrow q$$

Satz 1

Häufig mit: *wenn  $p$ , dann  $q$*  bezeichnet, besser als  *$p$  impliziert  $q$*  gelesen.

Stellt man jetzt die Wahrheitstafel der Implikation in bezug auf seine Aussagen  $p$  und  $q$  auf, können weitere Ableitungen gemacht werden, die nachfolgend ausführlich erläutert werden (s. Tabelle 4).

Tabelle 4: Wahrheitstafel der Implikation<sup>58</sup>

$p$	$q$	$p$ impliziert $q$
Antecedens	Konsequens	Implikation
wahr	wahr	wahr
wahr	falsch	falsch
falsch	wahr	wahr
falsch	falsch	wahr

Die Zeilen drei und vier sind für den Betrachter zunächst kontra-intuitiv, da es nicht einleuchtet, dass sich bei einer Schreib- und Leseweise von links nach rechts eine wahre Verknüpfung ergeben soll, wenn eine oder sogar beide Aussagen falsch sind. Diese Schwierigkeit wird im Tz 6.5.2 (S. 67) ausführlich besprochen, daher sei an dieser Stelle nur bemerkt, dass die Sichtweise der Logiker das Pferd von hinten aufzäumt.

Die Implikation ist also immer wahr, ausser wenn  $p$  wahr und  $q$  falsch ist. Daher ergeben sich weitere Formulierungsmöglichkeiten:

$p$  nur, wenn auch  $q$ ;  $p$  nicht ohne dass  $q$ ; nur wenn  $q$ , eventuell  $p$ .

<sup>58</sup> Varga, T.: Mathematische Logik für Anfänger. Frankfurt a.M.: Teil 1: Aussagenlogik, Verlag Harri Deutsch, 1972

---

Im allgemein-sprachlichen Sinne bedeutet *p impliziert q* ebenfalls etwa: Erst wenn *q* geklärt ist, kann *p* besprochen werden. (Ausführliche Erläuterung siehe nachfolgende Tz).

#### 6.5.1 Formalisierung der chemischen Fachsprache

Durch Anwendung des logischen Formalismus auf die Sprache der Chemiker soll versucht werden, höhere Effektivität und Genauigkeit zu erreichen. Nicht der Laborjargon soll ersetzt werden, da dieser in seiner Kürze und häufigen Prägnanz durchaus erwünscht ist. Statt dessen ist die nachträgliche Formalisierung von Vorschriften, Rezepturen, Berichten und Theorieabhandlungen von Interesse, denn allein die häufig vorkommenden sprachlichen Missverständnisse innerhalb eines Faches geben Anlass zur der Vermutung, die derzeitige Fachsprache sei nicht konsequent strukturiert, bzw. die Struktur wird nicht nachhaltig genug verwendet.

Diese Tz zeigen den Verlauf der *Formalisierung* einer einfachen Vorschrift auf, wobei während der einzelnen Stationen der Formalisierung die verschiedenen Elemente der Logik erläutert und angewendet werden.

#### 6.5.2 Vereinfachte Formalisierung der Vorschrift

Als Beispiel für diese Formalisierungsaufgabe soll die Vorschrift für die Synthese von Nitrophenol in wässrigem Medium dienen. In Tz 8.2 (S. 97) wird diese Vorschrift wiedergegeben und angewendet. Hier soll zunächst eine vereinfachte Beschreibung benutzt werden, um den Formalisierungsaufwand überschaubar zu halten.

Die Isomerie, das Lösungsmittel und die Reaktionsparameter sind zunächst vernachlässigbar, verbal ergibt sich somit:

*Gibt man Phenol und Nitriersäure zusammen, erhält man Nitrophenol.*

---

Die wertende Aussage, ob die Logik als Werkzeug hier angebracht ist, wird ebenfalls in den Hintergrund gestellt, obzwar Kritik angebracht scheint.<sup>59</sup>

Der Chemiker muss sich für die folgenden Abschnitte mit einigen Abkürzungen auseinandersetzen, die den Sinn haben, universal-gültige Sätze zu bilden, die nicht durch den Ballast der jeweiligen natürlichen Sprache belastet sind. Die verwirrend erscheinenden Kürzel sollen also gerade Übersichtlichkeit erzeugen, was nach kurzer Zeit der Beschäftigung mit den wenigen unterschiedlichen Zeichenarten auch erkennbar ist.

Zu Beginn der Formalisierung werden *Individuen-Konstanten* vergeben, also Zeichen, die Platzhalter für ganz spezielle Individuen sind. Sie sind die ersten Abkürzungen und nicht zu verwechseln mit Individuen-Variablen wie x oder y, die dann für zunächst beliebig viele Individuen stehen:

ph für Phenol (denn p ist üblicherweise ein Aussagenkürzel), ns für Nitriersäure und nph für Nitrophenol.

Jetzt sollen Aussagen gemacht werden, in denen die Konstanten enthalten sind. "Aussagen sind Ausdrücke, von denen man behaupten kann, sie seien wahr, oder von denen man behaupten kann, sie seien falsch" <sup>60</sup> (s.a. Einleitung zum HauptTz 6.5, S. 65).

Die Aussage  $p_{ph}$  bedeutet (liest sich) *Phenol ist vorhanden* und analog bedeuten  $q_{ns}$  und  $r_{nph}$  das jeweilige Vorhandensein der anderen Stoffe. Die Indices sollen den Überblick erleichtern.

Die Aussagen können nun mit Hilfe der Operatoren verknüpft werden.

Intuitiv ergibt sich die Formulierung *wenn  $p_{ph}$  und  $q_{ns}$ , dann  $r_{nph}$* .

Logisch formalisiert heisst dies zunächst

$$(p_{ph} \wedge q_{ns}) \rightarrow r_{nph} \quad \text{Satz 2}$$

also eine Kombination zweier Teilaussagen, wobei das Hauptzeichen  $\rightarrow$  für die Implikation steht und das  $\wedge$  für die Konjunktion.

---

<sup>59</sup> Wunsch, G.: Die Logik als Werkzeug und Fallgrube. Hannover: Manuskript, 1997

<sup>60</sup> Savigny\_von, E.: Grundkurs im wissenschaftlichen Definieren. München: dtv wissenschaftliche Reihe, 1970

---

Gesprochen: *Die Anwesenheit von Phenol und Nitriersäure impliziert die Entstehung von Nitrophenol.*

Die Implikation (vgl. Einleitung zum HauptTz 6.5, S. 65) hat jedoch eine etwas andere Funktion als das umgangssprachliche *Wenn-Dann*. Wie in der Wahrheitstafel abzulesen ist (s. Tabelle 4, S. 66), ist das *Konsequens* (die Aussage nach dem Verknüpfungszeichen) auch wahr, wenn das *Antecedens* (die Aussage vor dem Zeichen) falsch ist. Hier läge also u.U. das Produkt Nitrophenol vor, obwohl die Edukte nicht eingesetzt wurden. Dieser Konflikt muss näher erläutert werden, da er auch im Zusammenhang mit sprachlich-intuitiver Handhabung und den Ausdrücken *hinreichende* und *notwendige Bedingung* steht.

- hinreichend bedeutet i.a. soviel wie *immer wenn, dann*; immer wenn ph und ns vorliegen, bildet sich nph.
- notwendig hingegen ist mit *nur wenn, dann* zu umschreiben; nur wenn ph und ns vorliegen, bildet sich nph. Hier sei schon angedeutet, dass diese Formulierung noch erhebliche Schwierigkeiten bereiten wird.

Es ergibt sich für die *Implikation*, häufig auch als *Konditional* bezeichnet, nach den Regeln der Formalen Logik, dass das im **Konsequens** der Implikation (hinter dem Pfeil) Ausgesagte eine **notwendige** Bedingung **für das** im **Antecedens** Ausgesagte (vor dem Pfeil) ist.<sup>61</sup> Die Existenz von nph wäre also eine notwendige Bedingung für das Vorliegen der eigentlichen Edukte, was für den Chemiker erst einmal unsinnig erscheint. Dennoch ergibt dieses Sinn, da geschlussfolgert werden kann, dass die Edukte nicht (in dieser Form) vorgelegen haben können (die Implikation ist falsch), wenn sich kein Produkt gebildet hat (das Konsequens ist falsch).

Eine andere Sichtweise, um den Einfluss des Konsequens zu verstehen, ist die kriminalistische Betrachtung: Ein Befund liegt vor, wie kann er entstanden sein? Es wird verschiedene Möglichkeiten geben, **über diese Möglichkeiten kann aber schlechterdings nur gesprochen werden, wenn überhaupt ein Befund vorliegt.** Alles andere ist sinnlos.

---

<sup>61</sup> Bühler, A.: Einführung in die Logik. Freiburg/ München: Alber Kolleg Philosophie, 1992

Zusammenfassend: Notwendig für das Antecedens (Die Aussage über die Edukte) ist das Konsequens (Die Aussage über das Produkt). Die Formulierung im oben abgesetzten Abschnitt über Notwendigkeit, *nur wenn ph und ns vorliegen, bildet sich nph*, ist damit nicht zu halten, vielmehr heisst es richtig: *nur wenn nph vorliegt, kann eine Aussage über die Edukte gemacht werden*.

Auch wenn dieses den praktisch arbeitenden Chemiker sofort zum Widerspruch reizt, es handelt sich um einen Formalismus, der in dieser Form akzeptiert werden muss, will man die Formale Logik für chemische Sachverhalte erschliessen.

Es wird im weiteren durchaus Ansätze geben, durch sprachliche (nicht durch formale) Abwandlungen Anpassungen an die Sprache der Chemiker zu erzielen.

Mögliche Erklärungsansätze, die zumindest den Sinn der Verknüpfung deutlich machen, wurden genannt, weitere folgen bei der Besprechung der einzelnen Zeilen der Wahrheitstafel.

Umgekehrt ist das im **Antecedens** Stehende **hinreichend für das Konsequens**: Immer, wenn ph und n vorliegen, entsteht nph. Das ist auch nicht immer gültig, z.B. wenn noch Protonenfänger anwesend sind oder die Reaktionstemperatur zu niedrig ist. Diese Argumentation soll jedoch zunächst zurückgestellt werden, da durch die exaktere Formulierung des Antecedens (vgl. Tz 6.5.4, S. 76) diese Bedenken beseitigt werden können.

Viel wichtiger ist die Bedeutung der Bedingung hinreichend: Sie kann mit *möglich* (*Wünsch*<sup>62</sup> erklärt sie mit *zuverlässig*) übersetzt werden. Wie bei der kriminalistischen Sichtweise schon erläutert, gibt es mehrere Möglichkeiten, **mehrere Ursachen für eine Wirkung** (dieser Zusammenhang wird noch ausführlich zu erläutern sein). Um Nitrophenol herzustellen benötigt man nicht unbedingt Nitriersäure und Phenol (beispielsweise kann auch ein Amin oxidiert werden). Damit ist die Existenz von Nitriersäure und Phenol nur hinreichend für die Entstehung von Nitrophenol und nicht die einzige Möglichkeit.

Immer wieder muss betont werden, dass bei der wenn-dann-Beziehung *wenn ns und ph, dann nph* die Reihenfolge unvertauschbar ist, denn bei der Benutzung des Implikationspfeiles gilt auch eine feste Reihenfolge: erst Antecedens, danach Konsequens.

---

<sup>62</sup> *Wünsch, G.: Die Logik als Werkzeug und Fallgrube. Hannover: Manuskript, 1997*

---

**Damit ergibt sich mit dem oben Gesagten, dass in die Richtung des Pfeiles bei der Implikation die hinreichende Bedingung weist, bzw. entgegen der Richtung die notwendige Bedingung:**



Als mnemotechnische Merkhilfe bietet sich

Antecedens**h**inreichend**f**ür**K**onsequens (**AhK**) und  
Konsequens**n**otwendig**f**ür**A**ntecedens (**KnA**) an.

Die unterschiedliche Grösse der Pfeile soll deutlich machen, **dass nur der Pfeil von links nach rechts der wirkliche Verknüpfungspfeil der Implikation ist**. Der Rückpfeil gibt lediglich die Denk- oder Sprechrichtung für die notwendige Bedingung wieder: Das Konsequens ist notwendig für das Antecedens.

Besonders die Verwendung des Pfeils und die Verwendung der Worte Ursache und Wirkung signalisiert einen kausalen Zusammenhang innerhalb der logischen Verknüpfungen.

**Dieses Kausalitätsprinzip existiert jedoch nicht in der Formalen Logik**, d.h. sie macht keine Aussagen darüber (s. aber Tz 6.5.6, S. 78).

Häufig wird dieser Sachverhalt auch aufgezeigt, wenn das Übersetzungsproblem -wenn/dann in den Implikationspfeil- (s. Einleitung zum HauptTz 6.5, S. 65) besprochen wird. So führt *Kutschera*<sup>63</sup> aus, dass die wenn-dann-Verbindung eben kein Satzoperator sei und ihre Wahrheit im Gegensatz zum operator-verknüpften Satz vom Inhalt abhinge. Bei *Savigny*<sup>64</sup> heisst der Wenn-Dann-Satz "nicht wahrheitsfunktional", d.h., dass die umgangssprachliche Wenn-Dann-Verbindung nicht als wahr oder falsch bezeichnet werden kann, wenn der wenn-Satz falsch ist.

---

<sup>63</sup> *Kutschera\_von, K., Breitkopf, A.*: Einführung in die moderne Logik. Freiburg/ München: Alber Kolleg Philosophie, 1992

<sup>64</sup> *Savigny\_von, E.*: Grundkurs im wissenschaftlichen Definieren. München: dtv wissenschaftliche Reihe, 1970

---

-Wenn Hans kommt, dann kommt Fritz- ist nicht diskutabel, wenn Hans eben nicht kommt.

Der Themen-Komplex *Kausalität* bedarf einer weiteren Ausführung:

"Kausalität bedeutet die Vermittlung zwischen Ursache und Wirkung."<sup>65</sup>

Die benötigten Begriffe Ursache und Wirkung behalten immer nur in der Anwendung auf einen einzelnen Fall ihre Gültigkeit:

*Einerseits*, weil Ursache und Wirkung in einem System die Positionen wechseln können, so ist die erste Kugel Ursache für die Wirkung, dass eine zweite beim Zusammenstoß wegrollt. Gleichzeitig ist die wegerollende Kugel Ursache dafür, dass die erste liegenbleibt.

*Andererseits*, weil sich der Ursachen-Begriff immer auf eine frühere, der Wirkungs-Begriff auf eine spätere Erscheinung bezieht, jedoch immer eine noch frühere Ursache und eine noch spätere Wirkung denkbar ist.

Dennoch ist ein Objekt oder ein Prozess nur in einer bestimmten Situation mit festem Bedingungsgefüge als Ursache oder Wirkung zu bezeichnen.

Allgemein spricht man vom Kausal-Prinzip, wenn betont werden soll, dass es keine materiellen Erscheinungen oder Zustände gibt, die ohne Ursache entstanden sind oder ohne Wirkungen verbleiben.

Daraus ergibt sich die Konsequenz, dass ursachenlose Erscheinungen (evtl. als *Wunder* zu bezeichnen) nicht existieren.

Alle Zeilen der Wahrheitstafel (s. Tabelle 4, S. 66 und ihr chemischer Sachverhalt im Überblick:

Zeile 1: das Antecedens ist wahr, Phenol (ph) und Nitriersäure (ns) liegen vor; das Konsequens ist wahr, Nitrophenol (nph) liegt vor; die Implikation ist wahr, die Existenz der Edukte ph und ns impliziert die Existenz des Produktes nph; argumentiert man von der Wahrheit der Implikation aus, so ist das Vorhanden sein von Nitrophenol notwendig für das Vorkommen der Edukte, während die Wahrheit des Antecedens lediglich hinreichend für das Konsequens ist. Dieses ist für Chemiker schwer

---

<sup>65</sup> Simon, R., Niedersen, U., Kertscher, G.: Philosophische Probleme der Chemie. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1982



---

einsehbar, aber unabdingbar. Diese Zeile ist für die Denkweise der Logik als Ausgangsposition, als Idealsituation zu sehen, alle Aussagen und die Verknüpfung sind wahr.

Zeile 2: das Antecedens ist wahr, Phenol (ph) und Nitriersäure (ns) liegen vor; das Konsequens ist falsch, Nitrophenol (nph) liegt nicht vor; die Implikation ist falsch, denn wenn das Konsequens falsch ist, d.h. das Ausgesagte nicht zutrifft, so kann notwendigerweise keine Aussage mehr über das im Antecedens Ausgesagte getroffen werden. Diese Zeile ist bezüglich der Denkweise als Beispiel für die notwendige Bedingung zu betrachten: Ist das Konsequens falsch, ist auch die Implikation falsch.

Zeile 3: das Antecedens ist falsch, Phenol (ph) und Nitriersäure (ns) liegen nicht vor; das Konsequens ist wahr, Nitrophenol (nph) liegt vor; die Implikation ist wahr, das Vorliegen des Produktes kann hinreichend mit dem Vorliegen einer anderen Eduktsituation erklärt werden, z.B. Oxidation eines Amines. Diese Zeile erläutert die nur hinreichende Bedingung, an ihr ist erkennbar, warum das Vorliegen des Produktes Phenol (ph) nicht zwangsläufig ein Vorhandensein der Edukte Phenol (ph) und Nitriersäure (ns) voraussetzt.

Zeile 4: das Antecedens ist falsch, Phenol (ph) und Nitriersäure (ns) liegen nicht vor; das Konsequens ist falsch, Nitrophenol (nph) liegt nicht vor; die Implikation ist wahr. Diese Situation ist eher von philosophischem Wert und soll durch den Gegensatz zu Zeile 1 die logische Struktur der Verknüpfung aufzeigen. Chemisch hat diese Zeile keine grosse Aussagekraft, denn bei Abwesenheit der Edukte und der Produkte kann nicht viel ausgesagt werden. In einer anderen chemischen Situation könnte man von einem negativen Test auf eine gesuchte Substanz sprechen.

Mit den Junktoren Implikation und Konjunktion kann also diese einfache natürlichsprachliche Synthesevorschrift übersetzt werden (s. Satz 2, S. 68). Wie schon angesprochen, ist die Verwendung der Implikation nicht so einfach wie sie

---

erscheint, andere natürlich-sprachliche Formulierungen der verknüpften Aussage müssen daher auch überprüft werden:

- ns und ph können nur vorgelegen haben, wenn auch nph vorlag.
- ns und ph liegen nicht vor, ohne dass nph vorliegt (vorlag).
- Nur wenn auch r, dann eventuell p und q.

Alle Formulierungen geben den Sachverhalt der hinreichenden und notwendigen Bedingung korrekt wieder und bestätigen damit die bisher entwickelte Verknüpfung, die nun im Folgenden ausgebaut und um die vorherrschenden Versuchsbedingungen erweitert werden soll.

### 6.5.3 Erweiterte Formalisierung der Vorschrift

Dieses Tz nimmt die Argumentation des vorstehenden Tz auf und ergänzt Satz 2 (S. 68) um die fehlenden Versuchsbedingungen hinsichtlich der Parameter, die Einfluss auf die Synthese haben und bezüglich weiterer wichtiger Grössen. Die einflussnehmenden Faktoren werden zunächst aufgeführt und besprochen:

1. Reaktionstemperatur, die nach Tz 8.7 (S. 106) von 20...70 °C variiert wird.
2. Reaktionszeit, die nach Tz 8.7 zwischen 15...45 min verändert wird.
3. Nitriersäuremenge, die nach Tz 8.7 1...2 mL beträgt.
4. Konstante Rührung der Reaktionsmischung.
5. Die Edukte Phenol und Nitrat werden stöchiometrisch eingesetzt.

Jetzt müssen anhand dieser Faktoren weitere Aussagen formuliert werden, die die entsprechenden Randbedingungen der Synthese in den erweiterten Satz einbringen:

- zu 1.:  $s_{T=20...70}$  bedeutet: Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 20...70 °C.
- zu 2.:  $t_{=15...45}$  bedeutet: Die Reaktionszeit variiert von 15...45 min.
- zu 3.:  $u_{S=1...2}$  bedeutet: Die Säuremenge differiert zwischen 1...2 mL.

---

zu 4.:  $v_{\text{Rührer}}$  bedeutet: Ausreichende Rührung ist gewährleistet.

zu 5.:  $w_{\text{Stöch}}$  bedeutet: Stöchiometrischer Edukt-Einsatz.

Werden diese Aussagen jetzt verknüpft, sind nach den Regeln der Formalen Logik nicht unbedingt Klammern notwendig, da die verschiedenen Operatoren unterschiedlich fest binden, d.h. sie sind in einer bestimmten Reihenfolge zu berücksichtigen, ähnlich der Regel *Punkt- vor Strichrechnung* in der Mathematik. In den meisten Literaturstellen werden die Verknüpfungszeichen in der Reihenfolge ihrer Priorität eingeführt.

Man beginnt mit der Konjunktion  $\wedge$ , gefolgt von der Adjunktion (einschliessendes Oder)  $\vee$ , der Implikation (Konditional)  $\rightarrow$  und der Äquivalenz (Bi-Konditional)  $\leftrightarrow$ , weitere Verknüpfungszeichen sind hier zunächst nicht notwendig.

Dennoch werden in der formalisierten erweiterten Versuchsvorschrift Klammern gesetzt, um etwas mehr Übersicht zu erzeugen, um Aussagen zu gruppieren (s. Satz 3).

$$(p_{\text{ph}} \wedge q_{\text{ns}}) \wedge (s_{T=20\dots70} \wedge t_{t=15\dots45} \wedge u_{S=1\dots2}) \wedge (v_{\text{Rührer}} \wedge w_{\text{Stöch}}) \rightarrow r_{\text{npH}} \quad \text{Satz 3}$$

Dieser Satz scheint recht komplex und lang. Er ist jedoch bedeutend kürzer als die ausführliche Formulierung:

Liegen die Edukte Phenol und Nitriersäure vor, ist die Reaktionstemperatur zwischen 20...70 °C, wird die Reaktionszeit von 15...45 min gewählt, differiert die Säuremenge zwischen 1...2 mL, ist die Rührung ausreichend und sind die Eduktmengen im stöchiometrischen Verhältnis, so entsteht das Produkt Nitrophenol.

Darüber hinaus ist lediglich die mangelnde Übung im Umgang mit formalen Zeichen dafür verantwortlich, wenn der Überblick verloren geht.

---

#### 6.5.4 Erweiterung des Antecedens

Nun soll das Antecedens um eine weitere hinreichende Bedingung erweitert werden. Chemisch gesehen werden also verschiedene Synthesealternativen in Kurzform vorgeschlagen und formalisiert wiedergegeben (vgl. die ausführliche Diskussion über hinreichend/notwendig in Tz 6.5.2, S. 67):

1. Die klassische Synthese von Nitrophenol aus Nitriersäure und Phenol.
2. Eine Alternative durch selektive Oxidation eines Aminophenols ( $x_{\text{aph}}$ ) durch  $e^-$ -Übertragung mit Brom ( $y_{\text{ox}}$ ). Hier soll keine standardisierte Versuchsvorschrift mit guten Ausbeuten wiedergegeben werden, sondern ein synthetisch ungünstigerer, chemisch aber plausibler Fall.

zu 1.:  $p_{\text{ph}} \wedge q_{\text{ns}}$

zu 2.:  $x_{\text{aph}} \wedge y_{\text{ox}}$

Die Ausführungen über die Klammersetzung aus Tz 6.5.3 (S. 74) werden nun etwas modifiziert, um wiederum Übersichtlichkeit zu erzeugen. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen (die Stöchiometrie, etc.) je Synthese werden in einer Aussage zusammengefasst und mit den Edukten verknüpft.

So steht in Satz 4  $\text{syn}_1$  für die o.g. Reaktionsbedingungen der Nitrierungsreaktion und  $\text{syn}_2$  für die Bedingungen der beschriebenen Oxidation.

$$(p_{\text{ph}} \wedge q_{\text{ns}} \wedge \text{syn}_1) \vee (x_{\text{aph}} \wedge y_{\text{ox}} \wedge \text{syn}_2) \rightarrow r_{\text{nph}} \quad \text{Satz 4}$$

Die Adjunktion (einschliessendes Oder) macht das Verhältnis der beiden hinreichenden Bedingungen zueinander deutlich: entweder ist **das Konsequens-Produkt Nitrophenol durch** Einsatz der **Antecedens-Edukt-Kombination Phenol/Nitriersäure** entstanden **oder durch die Edukt-Kombination Aminophenol/Oxidationsmittel oder durch beide**.

Das *ausschliessende Oder* wird meist mit einem gestrichenen Bi-Konditional wiedergegeben:  $\leftrightarrow$  .

---

Jetzt liegen zwei hinreichende Bedingungen innerhalb des Antecedens der Implikation vor. Fügt man weitere hinzu, so dass alle denkbaren Synthesewege für das Produkt Nitrophenol beschriftet wurden, so **ist die Summe aller hinreichenden Bedingungen notwendig für das Konsequens geworden**. Es kann nicht mehr nur hinreichend sein, wenn alle Möglichkeiten erschöpft sind.

Das hat zur Folge, dass jetzt in Richtung sowie in Gegenrichtung des Implikationspfeiles notwendige Bedingungen verlaufen. Damit ist aber das Verknüpfungszeichen formal unzulässig und sachlich unangemessen, ein anderes muss gewählt werden: das schon erwähnte *Bi-Konditional*:  $\leftrightarrow$ .

Aus Sicht eines Chemikers ist man jetzt einen Schritt weiter, denn die Ursache ist notwendig für die Wirkung und umgekehrt. Nun ist nur eine Kleinigkeit zu tun, um den *Idealfall jeder chemischen Reaktion* (Synthese wie Analyse) zu erzeugen: Es müssen alle hinreichenden Bedingungen bis auf eine eliminiert werden. Die folgenden Abschnitte bzw. Tz zeigen Möglichkeiten dafür auf. Nur so ergibt sich die gewünschte Eindeutigkeit der chemischen Situation: Ein Ansatz führt zum gewünschten Produkt, eine Analyse zum Analyseergebnis oder ein Test zum Nachweis.

Neben der *Erweiterung* des Antecedens muss auch über eine *Verbesserung* des Antecedens nachgedacht werden. Verbesserung meint eine eventuelle Veränderung der Formulierung, wenn die chemische Ursache einer Wirkung nur ungenau beschrieben wurde. Die Ungenauigkeit kann dazu führen, dass sich die Wirkung nicht einstellt und somit unnötig viele scheinbar hinreichende Fälle konstruiert werden, die überhaupt nicht die Anforderung an eine hinreichende Bedingung erfüllen. Will man z.B. die Ursache der alkoholischen Gärung beschreiben und fügt zwar den Bakterienstamm in das Antecedens ein, übersieht jedoch eine geeignete Temperatureinstellung, so wird sich *niemals* Alkohol bilden.

Diese Situation hat weder etwas damit zu tun, dass die Reaktionsbedingungen nur hinreichend waren, noch mit den gemachten Vereinfachungen aus Tz 6.5.2 (S. 67), sie ist einfach unzulänglich oder sogar falsch formuliert.

Der Erstellung des Antecedens ist daher viel Sorgfalt zu widmen.

---

### 6.5.5 Verbesserung des Konsequens

Über die Argumentation bezüglich der Erweiterung bzw. Verbesserung des Antecedens hinaus ist eine logische Verknüpfung wie die Implikation auf die Qualität ihres Konsequens hin zu überprüfen.

Eine Veränderung oder Erweiterung der Wirkung innerhalb einer logisch formalisierten chemischen Aussage kann durch eine andere Formulierung des Konsequens erfolgen. Wieder sei auf den logisch nicht haltbaren Zusammenhang zwischen Antecedens-Konsequens und Ursache-Wirkung hingewiesen, der aber noch korrekt implementiert wird (vgl. Tz 6.5.6). Diese Veränderung hat für den logischen Ausdruck erhebliche Folgen: So ist die oft zitierte gelbe Kerzenflamme notwendig für das Vorliegen der jeweils nur hinreichenden Bedingungen Russ oder Natrium als Ursachen (vgl. Tz 6.5.7, S. 80). Dieses Signal wurde sicherlich mit dem Beobachtungsinstrument *Auge* detektiert.

Verbessert man das Instrument (und damit das Konsequens) und wählt beispielsweise ein geeignetes Spektrometer aus, so erkennt man zumindest ein Bandenspektrum, das die Unterscheidung zwischen Natrium und Russ leicht macht. So liegt nicht länger eine Implikation mit zwei hinreichenden Bedingungen vor, sondern ein Bi-Konditional zwischen beispielsweise Natrium und den zugehörigen Linien. Hier wurde bei der Formulierung der Implikation vorausgesetzt, dass es noch weitere hinreichende Bedingungen über Natrium und Russ hinaus für eine gelbe Flamme geben kann. Ist dies nicht der Fall, stellt sich bereits ein Bi-Konditional zwischen einerseits den beiden Möglichkeiten Natrium oder Russ und andererseits der beobachteten Wirkung ein.

### 6.5.6 Angepasste Formale Logik

Die vorstehenden Tz geben die Übersetzung einer chemischen Versuchsvorschrift in die Zeichen der klassischen Formalen Logik wieder. Dabei wurde keinerlei Rücksicht auf Denkstrukturen oder Traditionen und Gewohnheiten der Chemiker

---

bzw. Naturwissenschaftler genommen. Darüber hinaus wurde Wert auf korrekte Wiedergabe der einzelnen Aussagen gelegt.

Diese Situation ist u.U. erschwerend für das Verständnis und die Verbreitung bzw. Anwendung der Regeln der Logik im naturwissenschaftlichen Bereich.

Daher sollen hier verschiedene Modifikationen, eventuell auch sinnvolle Vereinfachungen gemacht werden, die jedoch nach der Übersetzung immer noch den Regeln der Logik folgen müssen.

Es ergibt sich ein direkter Vergleich zur Definitionslehre und den dort vorgeschriebenen Ordnungsprinzipien (vgl. Tz 6.1.1, S. 45).

Die Veränderungen werden numerisch protokolliert, um gegebenenfalls Beweise führen zu können:

1. Zur besseren Verständlichkeit wird die Darstellung der Aussagen vereinfacht. Aus  $p_{ph}$  für Phenol ist vorhanden (wurde eingesetzt) wird  $ph$  (analog alle entsprechenden Aussagen, wie z.B.  $rührer$  für  $v_{Rührer}$ ).
2. Trotz der Kritik an der Übertragbarkeit des *Ursache/Wirkungs-Verhältnisses* auf die Implikation (vgl. Tz 6.5.2, S. 67) soll gelten: Ursache  $\rightarrow$  Wirkung. Diese Schreibweise darf den Gesetzen der Logik nicht widersprechen, ist aber aufgrund der vorherrschenden Denkweise der Naturwissenschaftler einzuhalten. Sollte der Schluss der hinreichenden Bedingung nicht in Pfeilrichtung erfolgen, so ist die Implikation umzukehren, d.h. die *Replikation*  $\leftarrow$  anzuwenden. Hier ist die hinreichende Bedingung wiederum in Pfeilrichtung zu erfüllen, die notwendige entsprechend gegenläufig. Aus didaktischen Gründen werden aber die o. gez. Pfeile durch einprägsamere, weil bereits bekannte ersetzt: Aus dem Implikationspfeil wird nun  $\Rightarrow$  und für den Replikationspfeil ist ab jetzt  $\Leftarrow$  zu schreiben. Wird der Bikonditionalpfeil  $\leftrightarrow$  gebraucht (s. Tz 6.5.7, S. 80), findet sich ab sofort  $\Leftrightarrow$ . Diese Anpassungen wurde zusammen mit G. Wünsch entwickelt und finden sich daher auch in seinem neuesten Buch<sup>66</sup>. In der Mathematik wird der neue Implikationspfeil auch als *Kausal-Pfeil* und der neue Bikonditionalpfeil als *Äquivalenz-Pfeil*

---

<sup>66</sup> Wünsch, G.: Einführung in die Philosophie der Chemie. Würzburg: Königshausen und Neumann, im Druck

---

bezeichnet, was den hier angestellten Überlegungen zum Ursache-Wirkungs-Komplex entgegenkommt.

3. Soll nicht gerade durch einen logisch falschen Schluss etwas gezeigt werden, so werden für die Anwendung in der Chemie nur logisch wahre Verknüpfungen und Schlüsse benutzt. Dabei sind die erwähnte logische Gültigkeit und die fachliche Richtigkeit eines Schlusses auseinanderzuhalten, d.h. die inhaltliche Beurteilung, die die Logik nicht leisten kann. Der Schluss von der gelben Brenner-Flamme auf anwesendes Natrium mag logisch korrekt sein. Da aber von ungünstigen Voraussetzungen ausgegangen wurde, trifft der Schluss eventuell nicht den tatsächlichen Sachverhalt. Man kann jedoch auch sagen, das Antecedens oder Konsequens wurde schlecht formuliert.

#### 6.5.7 Wahr oder falsch?

Die Diskussion der Begriffe *wahr oder falsch* ist notwendig, um zu zeigen, dass es sich hier nicht um ominöse Wahrheiten oder Geheimnisse handelt, sondern dass die Entscheidung zwischen den beiden Fällen immer eindeutig und leicht nachvollziehbar ist.

Betrachtet man zwei Aussagen  $p$  und  $q$ , so sind vier Fälle zu unterscheiden:

- (1) beide sind wahr,
- (2) beide sind falsch,
- (3)  $p$  ist wahr und  $q$  ist falsch oder
- (4)  $p$  ist falsch und  $q$  ist wahr.

Was heisst nun wahr bzw. falsch?

Steht die Aussage  $p$  z.B. für *ein Niederschlag wird sichtbar*, es ist aber kein Niederschlag entstanden, so ist  $p$  falsch. Ist hingegen z.B. Silberchlorid ausgefallen, so spricht man von einer wahren Aussage  $p$ .



---

Hier wird ersichtlich, **dass die Negation einer wahren Aussage falsch sein muss**. So gelangt man zum ersten und einfachsten Aufstellen solcher Aussagen mittels der Wahrheitstabeln (vgl. auch Tabelle 4, S. 66).

Man stellt die Aussage  $p$  und ihre Negation *nicht- $p$*  ( $\neg p$ ) gegenüber (s. Tabelle 5).

Tabelle 5: Wahrheitstafel der Negation

$p$	<i>nicht-<math>p</math></i>
wahr (w)	falsch (f)
falsch (f)	wahr (w)


Damit können verknüpfte Aussagen auf ihren logischen (nicht fachlichen) Wahrheitsgehalt hin überprüft werden: Die Verknüpfung wird bis zu den elementaren Aussagen hin reduziert und die möglichen Kombinationen von wahr und falsch werden in die Aussagen eingesetzt. Am Beispiel der *Konjunktion* soll dies exemplarisch gezeigt werden, es gilt aber für alle Verknüpfungen und seien sie noch so komplex:

- Wenn  $p$  und  $q$  beide wahr sind, ist  *$p$  und  $q$*  wahr;
- wenn  $p$  und  $q$  beide falsch sind, ist  *$p$  und  $q$*  falsch;
- wenn  $p$  falsch und  $q$  wahr ist, ist  *$p$  und  $q$*  falsch;
- wenn  $p$  wahr und  $q$  falsch ist, ist  *$p$  und  $q$*  falsch.

Als Wahrheitstafel (was im Prinzip nur einer tabellarischen Auflistung der obigen Sätze entspricht) ergibt sich Tabelle 6.

Tabelle 6: Wahrheitstafel der Konjunktion

$p$	$q$	$p$ und $q$
w	w	w
w	f	f
f	w	f
f	f	f

Diese Untersuchungen stehen in direktem Zusammenhang mit der Argumentation in Tz 6.5.4 (S. 76), denn dort wird vom Ausschluss der überzähligen hinreichenden Bedingungen gesprochen, was mit *Falsifikations-Beweisen* ( Glossar) möglich ist. Diese Falsifikationsbeweise entsprechen den o.g. Untersuchungen auf Wahrheitsgehalte der Aussagen und Verknüpfungen.

Im chemischen Sinne kann man einzelne hinreichende Bedingungen empirisch ausschliessen:

Ist nicht von vornherein eindeutig bestimmbar, ob die gelb leuchtende Kerzenflamme durch Natrium oder Russ entstanden ist (genauer s. *Wünsch*<sup>67</sup>), so liegen zunächst zwei hinreichende Bedingungen einer Implikation vor. Chemiker werden schnell erkennen und damit ausschliessen können, ob die Probe Kohlenstoffreste enthält und so die Annahme Russ eliminieren

Logiker können dieses nicht (und auch die Empirie versagt spätestens bei komplexer Matrix, die ihre Bestandteile nicht einfach preisgibt) und muss daher einen anderen Weg gehen. Sie müssen verknüpfte Aussagen erzeugen, die es ermöglichen, die hinreichenden Bedingungen der Ausgangs-Implikation Stück für Stück zu falsifizieren. Dieses kann ein komplizierter und umfangreicher Vorgang werden, der nur ansatzweise diskutiert werden soll.

<sup>67</sup> *Wünsch, G.: Die Logik als Werkzeug und Fallgrube. Hannover: Manuskript, 1997*

Die hier notwendigen Verknüpfungen müssen so gewählt werden, dass z.B. das Vorliegen von Russ ausgeschlossen werden kann, dadurch dass eine mit Russ logisch verknüpfte Aussage als falsch erkannt wird.

Die Gestalt der Verknüpfung ist sorgfältig zu wählen:

Für das Vorliegen von Russ sei es notwendig, dass eine vorgeschaltete turbidimetrische (Streulicht-) Untersuchung ein erhöhtes Streulicht ergibt, was bei einer unbelasteten Natrium-Probeflösung nicht der Fall wäre. Somit ergibt sich eine bi-konditionale Verknüpfung von vorhandenem Russ und erhöhtem Streulicht. Zur Formalisierung sollen jetzt bereits die Anpassungen aus Tz 6.5.6 (S. 78) benutzt werden. So ergibt sich:  $streulicht \Leftrightarrow russ$ . Diese Verknüpfung ist jetzt in die ursprüngliche Implikation  $russ \vee natrium \Rightarrow gelbe\ flamme$  einzufügen. Mit einer angepassten Klammersetzung führt dies zu Satz 5. Auch hier werden wiederum weitere mögliche hinreichende Bedingungen angenommen, die aber nicht ausgeführt werden.

$(streulicht \Leftrightarrow russ) \vee natrium \Rightarrow gelbe\ flamme$

Satz 5

Kann das (erhöhte) Streulicht nicht bestätigt werden (ist die Aussage *streulicht* also falsch), so fehlt das notwendige Argument für die bi-konditionale Verknüpfung bezüglich des Russes, denn es müssen in beide Richtungen notwendige Bedingungen verlaufen (vgl. das Schaubild zur Implikation auf S.71).

Daher eliminiert sich der gesamte Klammerausdruck in Satz 5 und es bleibt lediglich Natrium als Antecedens zurück. Jetzt muss natürlich wiederum die logische Haupt-Verknüpfung von Implikation zu Bi-Konditional geändert werden, was aber kein Problem darstellt (vgl. Tz 6.5.4, S. 76 und 6.5.5, S. 78), sondern gerade erwünscht ist, da so ein eindeutiges Ergebnis erzielt wird.

Diese Formalisierung stellt wiederum eine Art Versuchsbeschreibung dar und ist daher auch als nicht-formalisierter Text wiederzugeben:

Soll eine Probe mit Hilfe der Flammenfärbung auf Natrium geprüft werden, so ist darauf zu achten, dass die genannte Probe vor dem Einbringen in die Flamme durch eine Streulicht-Messung auf anwesende Schwebeteilchen wie Russ-Partikel

---

untersucht wird, die ebenfalls eine dem Natrium ähnliche gelbe Flammenfärbung hervorrufen können.

Wie auch in Tz 6.5.3 (s. Satz 3, S. 75) bei der Beschreibung der Nitrophenol-Synthese gibt eine kurze formale Beschreibung eine recht lange unformalisierte Fassung wieder.

Hat man sich an die Abkürzungen und Zeichen gewöhnt und die (korrekt und unmissverständlich formulierten) Aussagen berücksichtigt, ist die formale Versuchsvorschrift eindeutig und verständlich.

In Satz 5 wurde als zusätzlich eingefügtes Verknüpfungszeichen das Bi-Konditional benutzt. Mit einiger Sorgfalt wäre auch die Implikation sowie die Konjunktion denkbar, um den Sachverhalt einer zu eliminierenden hinreichenden Bedingung zu klären. Auch aus didaktischen Gründen ist aber das eventuell etwas kompliziertere Bi-Konditional vorzuziehen. Intuitiv verknüpft man zwei Aussagen, die gegenseitig gerechtfertigt sind, nicht mit einem *und*, wie das bei dem **durch** *russ* entstandenen *streulicht* der Fall ist, sondern mit dem Bi-Konditional.

Ein Kritikpunkt an derartigen Verknüpfungen ist die Tatsache, dass bei einer Untersuchung inklusive der Streulichtmessung keine Aussage über *natrium* möglich ist, wenn die Aussage *streulicht* wahr ist. Dies ist aber durchaus legitim, denn die hier vorliegende Ausgangs-Fragestellung bezieht sich auf *natrium*: Die *gelbe flamme* soll *natrium* anzeigen und nichts anderes. Erweist sich also die Aussage *streulicht* als wahr, so ist die Untersuchung bezüglich *natrium* zunächst einmal unter diesen Bedingungen beendet, genau wie eine Analyse bei Bestätigung einer Störung umgestellt werden muss.

Die Erweiterung der formalisierten Aussagen um mehrere Verknüpfungen kann dazu führen, dass die Abarbeitung zeilenweise geschehen muss: Erst wenn die ersten Bedingungen erfüllt sind, kümmert man sich um die folgenden....

Dies lässt den Bezug der Formalen Logik zu den rechnergestützten Experten-Systemen erkennen. Auch dort werden Anforderungen und Fragestellungen zeilenweise im Rahmen der Wenn-Dann-Verknüpfungen behandelt.

---

### 6.5.8 Anwendungen der Formalen Logik

Dieser kurze praktische Exkurs soll zeigen, dass die Formale Logik keinesfalls etwas für die *stillen Winterabende* ist, sondern elementare praktische Anwendung erfährt.

Die Stromkreise und elektrischen Schaltungen eines jeden Haushaltes stehen in direktem Zusammenhang mit logischen Verknüpfungen. Telephonanlagen werden nach logischen Ordnungen programmiert. Der Zusammenhang zwischen diesen physikalischen Grundlagen und der Logik ist besonders einfach am Beispiel eines geschlossenen Stromkreises mit Glühlampe, Schalter und Stromquelle zu erkennen<sup>68</sup> (s. Abbildung 2).

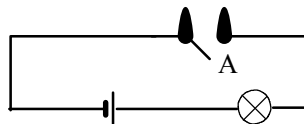


Abbildung 2: Schaltung und Logik

In dieser Abbildung leuchtet die Lampe auf, wenn der Schalter geschlossen ist. Dieses ist gleichbedeutend mit der Tatsache, dass Aussage  $A$  wahr ist (der Wert der Aussage  $A$  ist gleich  $w$ ). Ist Aussage  $A$  falsch (gilt  $\neg A$  als wahr), so bleibt die Lampe dunkel. Das Aufleuchten der Lampe drückt somit immer aus, dass die entsprechende Aussage wahr ist.

Natürlich können auch verknüpfte logische Aussagen in Form von *Schaltkreisen* dargestellt werden (bzw. dienen zur Formalisierung und Erfassung von Programmierschritten), so z.B. das Bi-Konditional  $\Leftrightarrow$ , das bei einer Flurschaltung Anwendung findet: Will man die Beleuchtung eines langen Korridors an beiden Enden ein- und ausschaltbar machen, benötigt man eine entsprechende Schaltung und Verkabelung, die in ihrer Struktur der Äquivalenz entspricht.

---

<sup>68</sup> Varga, T.: Mathematische Logik für Anfänger. Frankfurt a.M.: Teil 1: Aussagenlogik, Verlag Harri Deutsch, 1972

---

Da  $A \Leftrightarrow B$  auch als  $(A \Rightarrow B) \wedge (B \Rightarrow A)$  geschrieben werden kann,  
dieses wiederum  $(\neg A \vee B) \wedge (A \vee \neg B)$  entspricht,  
folgt schliesslich  $(A \wedge B) \vee (\neg A \wedge \neg B)$ .

Diese Verknüpfung ist wie oben wahr, wenn die Lampe in folgendem Schaltkreis leuchtet (s. Abbildung 3).

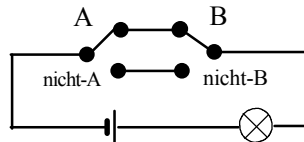


Abbildung 3: Schaltung und Logik, die Äquivalenz

Werden für solche Verknüpfungen die Wahrheitstafeln aufgestellt, kann man anhand dieser wiederum die Schaltungen programmieren.

**Die Formale Logik ist also durchaus auf alltägliche Problemstellungen und Anforderungen übertragbar. Warum also nicht auch auf chemische Fragestellungen oder Ansätze?** Gerade das wird in Tz 11.4 (S. 161) versucht.

An dieser Stelle sind alle wesentlichen Instrumente vorgestellt, mit denen im Anschluss an die experimentellen Abschnitte eine Bewertung und möglichst auch eine Verallgemeinerung der Ergebnisse stattfinden soll. Auch wenn der Umfang des Materials etwas verwirrend erscheint, sind es letztlich nur vier Hauptpunkte, die berücksichtigt werden sollten: Definitionslehre, Logische Propädeutik, Analoges Problemlösen und Formale Logik. Zur Verdeutlichung soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass nicht der *Laborjargon*, der ausreichend effizient gehandhabt wird, verbessert werden soll. Zunächst ist wichtig, eine gewisse Sensibilität für die eigene Sprache zu erzeugen. Dann kann besser deutlich gemacht werden, dass die Verwendung der Sprache nicht intuitiv richtig und vernünftig geschieht. Dieses kann dann dazu führen, dass die eigene Arbeit sprachlich durchdachter und verständlicher dargestellt werden kann und so weniger Missverständnisse erzeugt.


---

## 7 Arbeit am Begriff - Mathematische Ansätze

Zum Robustheits-Begriff wird in Tz 4.2 (S. 13) und folgenden bereits ausführlich Stellung genommen. Dort wird auch die klassische Vorstellung des Rs.-Begriffes als *differentielle* Änderung der Variablen dividiert durch die Änderung der System-Zielgrösse diskutiert. Hier ist sofort zu ergänzen, dass in der chemischen Realität, zumindest bezüglich der Analytischen und Synthese-Chemie, keine differentiellen, sondern nur Differenzen-Veränderungen beobachtbar und beschreibbar sind. Damit ist also bereits ein mathematischer Ansatz genannt, der in vielen Fällen ausreichend sein wird. Es gibt jedoch noch andere Möglichkeiten, die nachfolgend aufgeführt sind.

### 7.1 Robustheit im Gesamtsystem

Bei den Überlegungen zur Begriffsbildung der Robustheit ist der betrachtete Bereich in einem chemischen System veränderbar: Soll lediglich gewährleistet werden, dass ein System an einem bereits optimierten Arbeitspunkt verweilt (z.B. weil dort bereits eine hohe Ausbeute an gewünschtem Produkt bei kostenminimalen Einsatzfaktoren erreicht wird), so kann die schon mehrfach angesprochene Fähigkeit zur Beibehaltung der Gebrauchstauglichkeit benutzt werden, die die Anfälligkeit an einem einzigen Punkt (bzw. in dessen naher Umgebung) des chemischen Systems beschreibt.

Nachteil dieses numerischen Ansatzes ist nun die geringe Übertragbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse besonders bezüglich der betrachteten Variablen-Änderungen, die letztlich die Einflussgrösse des Benutzers darstellen. Bei *Wildner*<sup>69</sup> wird daher eine Sichtweise auf das Gesamtsystem beschrieben, für die zunächst eine Normierung des System- und Variablen-Bereiches von 0 bis 1 zweckmässig ist, da so die angesprochene Vergleichbarkeit der numerischen Werte erreicht wird. Bei der Normierung kann die *Zuordnung* ( Glossar) der Grenzen 0

---

<sup>69</sup> *Wildner, H., Wunsch, G.: J. Prakt. Chem. 339, 1997*

---

und 1 zu den einstellbaren Parametern einer Apparatur oder Messeinrichtung erfolgen.

Im Gegensatz zur bereits vorgestellten *differentiellen Anfälligkeit* und *Robustheit* (s. Textzusammenhang zu Gleichung 1, Tz 4.2.2, S. 15) wird nun die *integrale Robustheit* diskutiert, die es erlaubt, den wahren Funktionsverlauf  $S = f(V)$  (mit  $S$ : Systemeigenschaft und  $V$ : Variable) zu beschreiben:

"Bei normierter Darstellung der Abhängigkeit einer positiven Systemeigenschaft  $S$  von einer Variablen  $V$  ist die Fläche zwischen dem Graphen der Funktion und der Abszisse ein direktes Mass für die Robustheit im gesamten möglichen Variationsbereich von  $V$ . Diese Fläche ist gegeben durch das Integral über die Abhängigkeitsfunktion  $S = f(V)$ ."<sup>70</sup>

Weiterhin wird zur Charakterisierung des Kurvenverlaufes die *Rauhheit* eingeführt, die sich von der geometrischen Bogenlänge ableitet. So kann durch die Länge der Funktion im untersuchten Intervall ein Zugang zur konkreten Systemveränderung gefunden werden.

Kombiniert man integrale Robustheit und Rauhheit durch Bildung ihres Quotienten zur "*Gesamtrobustheit*"<sup>70</sup>, so erhält man ein Verhältnis von eingeschlossener Fläche zur Funktionslänge.

## 7.2 Robustheit als Elastizitäten

Eine weitere mathematische Betrachtung, die mit der Argumentation der Bogenlängen (vgl. Tz 7.1) vergleichbar ist, wird in der Volkswirtschaftslehre neben den Differential- und Differenzen-Quotienten angewendet: die *Elastizitäten*. "Die Elastizität bezeichnet das Verhältnis relativer Änderungen von  $x$  und  $y$ , bezogen auf die jeweiligen absoluten Grössen  $x$  bzw.  $y$ ."<sup>71</sup> Häufig wird der griechische Buchstabe  $\eta$  für die Elastizität verwendet (s. Gleichung 3).

---

<sup>70</sup> Wildner, H., Wünsch, G.: J. Prakt. Chem. 339, 1997

<sup>71</sup> Woll, A.: Allgemeine Volkswirtschaftslehre. München: Verlag Franz Vahlen, 12. Auflage, 1996



$$\eta = \frac{dy / y}{dx / x} \quad \text{Gleichung 3}$$

Nach den Logarithmus-Gesetzen lassen sich Zähler und Nenner als zweite Darstellung des Doppelbruches auch als  $d \ln y$  bzw.  $d \ln x$  darstellen.

In der Ökonomie, genauer im Bereich der Preisbildung und Nachfrage-Untersuchung, werden die Elastizitäten vielfältig genutzt: als *Preis-Elastizität* (Änderungsmass für die nachgefragte Menge in bezug auf die Preis-Änderung) oder auch als *Einkommens-Elastizität* (nachgefragte Menge in bezug auf die Einkommens-Änderung).

Eine dritte Darstellungsmöglichkeit von Gleichung 3 ist das Vertauschen von Zähler und Nenner des zweiten Termes und die Umwandlung zum Produkt; weiterhin werden einige Indices zur besseren Verständlichkeit eingefügt (s. Gleichung 4).

$$\eta_{y_0, x_0} = \frac{df(x)}{dx} \times \frac{x_0}{y_0} \quad \text{Gleichung 4}$$

Mathematisch gesprochen: Ist  $y = f(x)$  eine differenzierbare Funktion, dann gibt Gleichung 4 die Elastizität von  $y$  in bezug auf  $x$  an der Stelle  $x_0$  wieder, wobei die Ableitung gerade an der Stelle  $y_0 = f(x_0)$  zu nehmen ist.

Anschaulich können diese Veränderungen durch Prozentzahlen gemacht werden:  $\eta_{x_0, y_0}$  zeigt die %ige Veränderung der abhängigen Variablen  $y$  bei einer 1%igen Veränderung der unabhängigen Variablen  $x$ .

Diese mathematischen Überlegungen sind von dem wirtschaftswissenschaftlichen Zusammenhang bereits abstrahiert und können allgemein verwendet werden.

Neben dem Vorschlag der Normierung aus Tz 7.1 (S. 87) stellt die prozentuale Betrachtung eine weitere Möglichkeit dar, Vergleichbarkeiten zu erzeugen.

---

Gleichung 4 stellt durch ihre Differential-Quotienten eine sog. *Punkt-Elastizität* dar. Führt man Differenzen-Quotienten ein, so ergeben sich *Bogen-Elastizitäten* und wenn schliesslich noch die Lage und Gestalt der ganzen Kurve betrachtet wird, ergibt sich die *Kurven-Elastizität*.

Elastizitäten sind demnach dimensionslose Zahlen, die einzelne Grössen zueinander in Beziehung setzen können. Daher eignen sie sich auch für die Betrachtung des Robustheits-Begriffes, der seinerseits die Veränderung einer Zielgrösse bei Variation bestimmter Einflussgrössen angibt.

Um die Transferierung des Elastizitäts-Begriffes in die Chemie und die Robustheits-Diskussion zu ermöglichen, sind zunächst noch einige Untersuchungen im originären Bereich der Wirtschafts-Wissenschaften durchzuführen. Die dortige Fachliteratur enthält wenig zur Entwicklung und Verwendung des Begriffes der Elastizität. Lediglich in Aufsätzen zu Nachfrage-Untersuchungen werden Elastizitäten herangezogen, um Hypothesen zu überprüfen oder zu widerlegen. Bei *Schlecker*<sup>72</sup> wird "die Bedeutung der Einkommens-Elastizität für die Sättigung" behandelt und dort sind einige Angaben zur Verwendung des gesuchten Begriffes gemacht.

Die Entwicklung der Einkommens-Elastizität, also die Veränderung der abhängigen Variablen (Konsumausgaben) bei veränderter unabhängiger Variable (Einkommen), ist ein Mass für die Dringlichkeit der Bedürfnisse der Konsumenten nach Gütern und Dienstleistungen.

Prinzipiell geht man davon aus, dass die Einkommens-Elastizität ( $\eta_E$ ) ein positives Vorzeichen aufweist, dass also mit steigendem Einkommen auch die Ausgaben für Konsumgüter steigen. Es ist aber auch möglich, dass die Elastizität negativ ist, was grösstenteils bei substituierbaren Gütern der Fall ist, da dort mit steigendem Einkommen auf diese einfacheren Güter verzichtet wird, um sie gegen qualitativ höherwertige Produkte einzutauschen.

Die absoluten Werte von  $\eta_E$  teilt man in drei Bereiche ein:

---

<sup>72</sup> *Schlecker, T.*: Die Entwicklung der Nachfrage nach langlebigen, hochwertigen Gebrauchsgütern. Rheinfelden: Schäuble Verlag, 1989

- 
- $\eta_E < 1$  bedeutet *nicht-* oder *un-elastische Nachfrage* mit unter-proportionalem Verhältnis von Konsum und Einkommen.
  - $\eta_E = 1$  bedeutet *elastische Nachfrage* mit gleichen Steigerungen von Konsum und Einkommen.
  - $\eta_E > 1$  bedeutet *hoch-* oder *voll-elastische Nachfrage*, bei der die Konsumausgaben über-proportional zum Einkommen steigen.

Da die Haupt-Anwendung der Elastizitäts-Betrachtungen der Konsum von Gütern ist, liegt es nahe, dass diese Güter mit Hilfe der  $\eta_E$  wie folgt beschrieben werden können:

- Ein Gut, dessen  $\eta_E < 0$  ist, dessen Konsum wie o.g. mit steigendem Einkommen sinkt, nennt man *absolut inferior* (z.B. Holz oder Kohle, sowie einige Grundnahrungsmittel).
- Liegt  $\eta_E$  zwischen 0...1, so heisst das zugehörige Gut (*relativ inferior*, das Einkommen wächst demnach stärker als der Konsum (gilt für die meisten Konsumgüter ).
- Bei überproportionaler Nachfrage mit entsprechender  $\eta_E > 1$  ist das Gut *superior* (z.B. Farbfernseher oder Körperpflegemittel).

Die nicht-elastische Nachfrage bei (absolut) inferioren Gütern, den Grundbedürfnis-Gütern (z.B. Kartoffeln), muss noch erläutert werden, da dieser Themenkomplex auch den Zusammenhang von Preis- und Einkommens-Elastizität verdeutlicht.

Diskutiert man die Nachfrageänderung bei einer Preisänderung für das betreffende Gut, so bedeutet eine unelastische Nachfrage, dass die Nachfrage bei einer **Preis-Erhöhung** um 1% weniger als 1% **zurückgeht**. Dies ist durch die Dringlichkeit und Unsubstituierbarkeit grundlegender Güter wie z.B. Wasser zu erklären.

Auch bei einer **Preis-Senkung** ist eine unelastische Nachfrage zu erwarten, denn der Grundbedarf an Wasser ist schon befriedigt, so dass ein Preis-Nachlass keine Konsum-Erhöhung erzeugt.

Dieses führt zur Diskussion der Nachfrageänderung bei **Einkommens-Änderung** bezüglich der Grundnahrungsmittel, die das gleiche Ergebnis liefert, denn unelastisches Verhalten findet auch bei der Änderung der zur Verfügung stehenden Geldmenge statt (faktisch entspricht eine Einkommens-Erhöhung einer Preis-Senkung).

Eine graphische Betrachtung der Einkommens- und Preis-Elastizität kann durch die im folgenden veränderte Gleichung 4 (S. 89) geschehen (s. Abbildung 4 und Abbildung 5, S. 93), wobei der Quotient nach dem Multiplikationszeichen invertiert wird (s. Gleichung 5). Diese für Naturwissenschaftler unübliche Schreibweise eines Bruches ist durch die wirtschaftswissenschaftliche Argumentation bedingt. So wird dann deutlich, dass die Elastizität auch als Verhältnis von Grenzwert (Tangenten-Steigung  $dy/dx$ ) zu Durchschnittswert ( $y/x$ ) betrachtet werden kann.<sup>73</sup>

$$\eta = \frac{dy}{dx} : \frac{y}{x} \qquad \text{Gleichung 5}$$

Bei der Handhabung der Variablen  $x$  und  $y$  ist zu beachten, dass im natur-wissenschaftlichen Bereich häufig die  $x$ -Variable als unabhängig und die  $y$ -Variable als abhängig bezeichnet wird. Daraus ergibt sich  $y = f(x)$ .

Im wirtschafts-wissenschaftlichen Sektor hingegen ist  $x$  üblicherweise die Nachfrage und damit die abhängige Variable, bzw.  $y$  das Einkommen und die unabhängige Variable. Weiterhin tritt als unabhängige Variable der Preis  $p$  auf.

In Abbildung 4 sind demnach  $x$  und  $y$  zu vertauschen, in Abbildung 5  $y$  durch  $x$  und  $x$  durch  $p$  zu ersetzen, da die unabhängige Variable hier der schon angesprochene Preis  $p$  ist und eine Preiselastizität  $\eta_p$  betrachtet werden soll.

Die in diesen Abbildungen 4 und 5 angelegten Tangenten ergeben die Steigungen (Grenzwerte)  $dy/dx$ .

Die Bezeichnungen der Streckenenden sollen es möglich machen, durch Umformungen mit Streckenabschnitten zu rechnen.

---

<sup>73</sup> Brandt, K., Engelkamp, P., u.A.: Grundzüge der Mikroökonomie. Freiburg i.Br.: Rudolf Haufe Verlag, 1993

In Abbildung 4 kann die Steigung auch am Punkt P durch den Quotient  $PB/AB$  ausgedrückt werden. Da  $OM$  gerade  $AB$  entspricht, kann auch  $PB/OM$  geschrieben werden. Der Durchschnittswert  $y/x$  kann mit  $PM/OM$  wiedergegeben werden, so dass  $\eta_E = PB/OM : PM/OM = PB/PM$  wird.

In Abbildung 5 entspricht die Steigung  $dy/dx$  im Punkt P genau  $AM/MP$  und der Quotient  $y/x$   $PB/OB = MO/MP$ , so dass  $\eta_P = AM/MP : MO/MP = AM/MO$  ergibt.

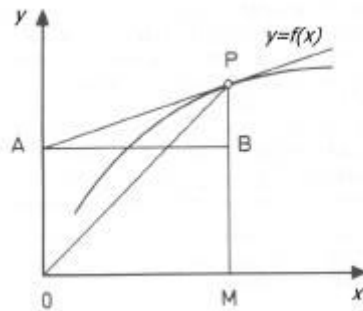


Abbildung 4: Einkommens-Elastizität<sup>74</sup>  
(hier y: Nachfrage und x: Einkommen)

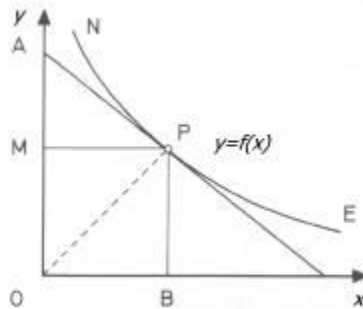


Abbildung 5: Preis-Elastizität<sup>74</sup>  
(hier y: Nachfrage und x: Preis)

<sup>74</sup> Brandt, K., Engelkamp, P., u.A.: Grundzüge der Mikroökonomie. Freiburg i.Br.: Rudolf Haufe Verlag, 1993

---

Bei beiden Elastizitäts-Berechnungen fällt auf, dass schliesslich Verhältnisse auf der Ordinate (Ordinatenabschnitte) oder auf einer dazu Parallelen entstehen, die die jeweilige Elastizität wiedergeben, vergleichbar den Strahlensätzen in der Analysis.

Wie in Tz 4 und 4.1 (S. 10, 11) beschrieben, werden in Tz 11 (S. 154) die formalen und die daten-orientierten Abschnitte zusammengefügt. In diesem Rahmen, bzw. in Tz 10 (S. 122) wird dann auch eine Anwendung des Robustheits-Begriffes bezüglich der Elastizität und der anderen Konzepte zur Anwendung kommen. Besonders die etwas unübliche Quotienten-Schreibweise in Gleichung 5 wird dort genutzt.

Mit diesen Tz schliesst der erste Hauptteil dieser Dissertation über *Arbeit am Begriff*. Die bis hier vorliegenden Tz 6 und 7 sollen einen Überblick über die genutzten sprachphilosophischen und mathematischen Werkzeuge liefern, sowie deutlich machen, warum ein neuer Begriff gebraucht wird.

Im Anschluss folgen die Experimentalteile (Tz 8 und 9), die numerischen Angaben zum Rs.-Begriff in Tz 10 und die Anwendung der entwickelten Instrumente auf dieses Datenmaterial (Tz 11).

---

## 8 Anwendung auf ein Syntheseverfahren: Nitrophenoldarstellung

Wie in Tz 4 (S. 10) bereits angesprochen, soll der Robustheits- (Rs.-) Begriff in seiner Anwendung auf die Chemie behandelt werden. Dazu soll ein möglichst einfach durchzuführendes Syntheseverfahren geeignete Daten liefern. Ein geringer Verfahrensaufwand und eine unkomplizierte Messmethode ermöglichen viele Messpunkte und Variationen.

Weiterhin kann die Entscheidung für ein organisch-präparatives System als Datenlieferant die Diskussion des Rs.-Begriffes über die Analytik hinaus erweitern, in der sie zumindest in Ansätzen schon geführt wurde.

Die Nitrophenol-Synthese erlaubt, bei relativ geringem apparativen Aufwand, eine Vielzahl von Messungen und begrenzt die Untersuchungen lediglich durch einen Mindestaufwand an Zeit für jede einzelne Synthese. Im folgenden Tz 8.1 wird kurz der Mechanismus und etwas ausführlicher in Tz 8.2 (S. 97) die Versuchsdurchführung vorgestellt. Zu weiteren Ausführungen bezüglich Kalibration, Korrelation und zur Aufnahme eines Mischspektrums der Nitrophenole siehe Anhang Tz 15 (ab S. 183).

Die eigentlichen Zahlenangaben bezüglich der Robustheit finden sich in Tz 10 (S. 122) Numerische Angaben.

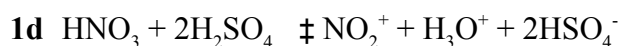
Die Diskussion bezüglich der verschiedenen Sichtweisen des Rs.-Begriffes findet in der Bestimmung in Tz 11 (S. 154) unter Einwirkung der bis dort entwickelten wissenschafts-theoretischen Gesichtspunkte statt (vgl. Systematisierung in der Einleitung zu Tz 4, S. 10).

### 8.1 Mechanismus

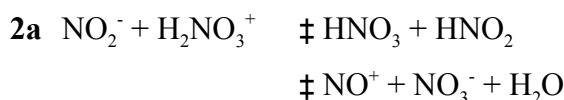
Charakteristisch für aromatische Nitroverbindungen ist die Verknüpfung der Nitrogruppe mit dem tertiären Kohlenstoffatom eines aromatischen Systems. Eingeführt wird die Gruppe durch Ersetzen eines Wasserstoff-Atoms gegen die Nitrofunktion. Für die organische Synthese sind die Nitroverbindungen von grosser Bedeutung, um die funktionelle Gruppe leicht z.B. in die Aminogruppe umzuwandeln. Da bei

den aromatischen Ringsystemen der Charakter der  $\pi$ -Elektronen stark ausgeprägt ist, kommen Angriffe auf den Ring überwiegend durch elektrophile Angreifer zustande.

Bei der Betrachtung der Kinetik der Nitrierungsreaktion kann ein vorgelagerter Prozess vor dem eigentlichen Angriff auf den Aromaten erkannt werden: die Bildung des elektrophilen Agens, des Nitronium-Ions ( $\text{NO}_2^+$ ), das durch Protolyse der Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) mit der stärkeren Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) entsteht. Eventuell reicht auch die Autoprotolyse der Salpetersäure aus:



Eine optimale Nitrierung wird mit einem Gemisch aus Salpetersäure und 86%iger Schwefelsäure erzielt und da jeder Effekt, der die Reaktion (1b) abfängt, letztlich zu geringeren Nitronium-Ion-Konzentrationen führt, hat z.B. die Zugabe von Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) deutliche inhibierende Wirkung:



Wie gezeigt ist der erste Schritt der Nitrierungsreaktion, die Bildung des Agens, von der Konzentration der Schwefelsäure abhängig. Eventuell vorhandenes Wasser wird also eine Dissoziation der Salpetersäure verhindern. In 94%iger Schwefelsäure ist die Protonierung vollständig, nimmt aber interessanterweise oberhalb 95% wieder ab. Eine Erklärungsmöglichkeit ist die Desaktivierung des Aromaten durch Aufnahme eines Protons oder die Bildung einer polaren Additionsverbindung  $\text{ArH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , die durch Wasserstoffbrückenbindung zusammengehalten wird.

Jetzt erfolgt der eigentliche Nitrierungsschritt durch elektrophilen Angriff des Nitronium-Ions auf das aromatische System. Es entsteht zunächst der positiv



---

geladene  $\sigma$ -Komplex, der durch mesomere Verteilung der Ladung stabilisiert wird. Dann wird das Produkt durch Abspaltung eines Protons gebildet. Das Zwischenprodukt, der  $\sigma$ -Komplex, ist häufig während der Reaktion durch orange-rote Färbung der Lösung beobachtbar.

Ist das aromatische System bereits an einer Stelle substituiert, so dirigiert dieser Ersts substituent den zweiten, die Nitrogruppe, in bestimmte Positionen am Ring.

In diesem Arbeitsschritt soll Phenol (Ar-OH) umgesetzt werden, wobei das -OH als Ersts substituent das angreifende Nitronium-Ion in die ortho- (o-) oder para- (p-) Position drängt, was durch Vergleich der möglichen mesomeren Grenzformen erklärbar ist. Ausserdem ist der Aromat im Vergleich zum unsubstituierten Benzol aktiviert, da die OH-Gruppe als  $\pi$ -Elektronendonator fungiert. Der auch vorhandene  $\sigma$ -Akzeptoreffekt ist untergeordnet.

## 8.2 Versuchsdurchführung

Dieser Abschnitt gibt bewusst eine explizite *Synthesevorschrift* wieder, obwohl die Details einem praktisch arbeitenden Chemiker sicherlich geläufig sind. Um jedoch im weiteren die Robustheit solcher Systeme bestimmen zu können, müssen die Vorarbeiten immer exakt nachvollziehbar sein, da sonst Gefahr besteht, dass nicht reproduzierbar gearbeitet werden kann.

Die folgenden Angaben stammen aus *Lieb et al.*<sup>75</sup> und wurden bezüglich der Eduktmengen und der Durchführung variiert:

- 0,4 g Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) oder 0,5 g Kalisalpeter ( $\text{KNO}_3$ )
- wechselnde Menge konzentrierter Schwefelsäure
- 0,25 g Phenol

In einem 10 mL-Kolben werden die Nitrat-Menge und 4 mL warmes Wasser vorgelegt (das Nitrat muss sich vollständig lösen) und sogleich mit der jeweiligen Schwefelsäure (vgl. Tz 8.7, S. 106) versetzt. Es wird auf die entsprechende

---

<sup>75</sup> *Lieb, H., Schöniger, W.:* Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen. Wien: Springer, 1950

---

Reaktions-Temperatur abgekühlt (vgl. Tz 8.7, S. 106) und die zuvor leicht erwärmte und so verflüssigte Menge Phenol mit 1 mL Wasser hinzugegeben. Etwa 30 s wird intensiv mit einem Mikrorührfisch gerührt. Jetzt wird z.B. 10 min lang gleichmässig gerührt (vgl. Tz 8.7), während die Reaktions-Temperatur einzuhalten ist und dann mit kaltem Wasser in einem 1000 mL-Messkolben gequenchet.

Die weitere Aufarbeitung richtet sich nach den Erfordernissen der *Detektiermethode*. Soll die Detektion durch ein UVIS-Spektrum geleistet werden, das eine einfache Signal-Erfassung und -Verarbeitung erlaubt, müssen die Produkte nach der Reaktion zügig in Küvetten vermessen werden können. Das hier verwendete Gerät zur UVIS-Detektion ist das Spektralphotometer des Herstellers *Dr.LANGE (CADAS 100)*. Hierbei handelt es sich um ein Einstrahlphotometer mit Referenz-Strahlengang, mit dem Messungen im Bereich 200...900 nm Wellenlänge durchgeführt werden können.

Die wässrige Lösung der Produkte ist intensiv orange-rot gefärbt und bedarf der Verdünnung mit Wasser um den Faktor 1:10, um den linearen Messbereich der photometrischen Messung zu erreichen.

Als grösste messbare Konzentration, bei der die Extinktion noch genau bestimmbar ist, liegt etwa  $10^{-4}$  mol/L o- bzw. p-Nitrophenol vor.

Als untere *Konzentrationsgrenze* ergibt sich  $10^{-5}$  mol/L für das ortho- und das para-Isomere, da bei den dort zu erwartenden Extinktionen die Pipettier- und Küvettenfehler schon 5...10% ausmachen.

Die angesprochenen Verdünnungen werden in 10 mL-Messkolben durchgeführt, aus denen anschliessend direkt in die Messküvette pipettiert wird.

Im Gegensatz zu den Konzentrationsgrenzen, die aus der D.A. *Wölke*<sup>76</sup> stammen und so übernommen werden können, müssen für dieses abgewandelte Verfahren neue Kalibrations-Geraden erstellt werden (s. Anhang Tz 15, S. 183).

---

### 8.3 Versuchsbeobachtung

Bei dem Ansetzen der Standards mit ortho- und para-*Nitrophenol* werden Löslichkeitsunterschiede deutlich: Während sich das para-*Isomere* leicht bei Raum-Temperatur lösen lässt (Ausbildung von Wasserstoff-Brücken-Bindungen), muss das ortho- Isomere zunächst leicht erwärmt und stark geschüttelt werden. Bei Zugabe des Phenols zur Nitriersäure im wässrigen Milieu findet keine sofortige Durchmischung statt, so dass sich anfänglich nur die Grenzschicht durch entstehendes Nitrophenol dunkel färbt. Daher muss kurzzeitig stark gerührt werden, um reproduzierbare Versuchsergebnisse zu schaffen.

Die schwarzen teerigen Rückstände bei der Nitrierung adsorbieren sehr viel Nitrophenol und müssen daher gut ausgeschüttelt und quantitativ in den Messkolben überführt werden. Vor der Messung wird filtriert, da die Lösungen durch die Rückstände trüb sind. Anhand eines IR- und eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums konnten die Rückstände als aliphatische, vermutlich langkettige Kohlenwasserstoffe identifiziert werden, die eventuell durch Cracken des Benzolringes bei den herrschenden Versuchsbedingungen entstanden sind.

### 8.4 Versuchsauswertung

Unter Einhaltung der o.g. Versuchsbedingungen werden einzelne Messparameter variiert (die Reaktions-Temperatur, die Reaktions-Zeit und die Konzentration der Nitriersäure) und die Veränderung der Ausbeute an ortho- und para-Nitrophenol aufgenommen.

Da es bei dieser Untersuchung auch darum geht, den Robustheits-Begriff über die Analytik hinaus transparent zu machen (vgl. Einleitung zum Haupt-Tz 8, S. 95), soll in für die Organische Synthese-Chemie realistischen Ausbeutebereichen gearbeitet werden (aus apparativen Gründen wurde dieses in der D.A. *Wölke*<sup>77</sup> nicht durchgeführt).

---

<sup>77</sup> *Wölke, A.: Robustheit - Nicht nur Arbeit am Begriff. Hannover: Universität, Diplomarbeit, 1996*

#### 8.4.1 Versuchsergebnisse

In diesem Tz sollen die Versuchsergebnisse, d.h. die den Extinktionen zugehörigen *Gesamtausbeuten* an Nitrophenol in Form einer Tabelle (s. Tabelle 7) dargestellt werden. Errechnet werden diese Ausbeuten mit Hilfe der *Simultanbestimmung* (s. Anhang Tz 15.1 zur Kalibration, S. 183). Es werden lediglich Versuchsnummern angegeben, da die entsprechenden Versuchsbedingungen in Tz 8.7 (S. 106) über *Faktorenversuchspläne* behandelt werden.

Tabelle 7: Ausbeute an Nitrophenol

Versuch Nr.	$E_{\text{Gesamt}}$ bei 276 nm	$E_{\text{Gesamt}}$ bei 318 nm	Gesamtausbeute [mol/L]	Gesamtausbeute [%] <sup>(1)</sup>
1	0,77	1,11	$1,64633 \cdot 10^{-3}$	61,89
2	1,03	1,19	$2,06642 \cdot 10^{-3}$	77,68
3	0,85	1,15	$1,77619 \cdot 10^{-3}$	66,77
4	1,13	1,1	$2,15766 \cdot 10^{-3}$	81,12
5	0,73	1,08	$1,57058 \cdot 10^{-3}$	59,04
6	1,13	1,13	$2,17233 \cdot 10^{-3}$	81,67
7	0,82	1,11	$1,72289 \cdot 10^{-3}$	64,77
8	1,09	1,14	$2,13001 \cdot 10^{-3}$	80,08
9	0,72	1,03	$1,53779 \cdot 10^{-3}$	57,81
10	1	1,18	$2,01954 \cdot 10^{-3}$	75,92
11	0,84	1,16	$1,76304 \cdot 10^{-3}$	66,28
12	1,06	1,03	$2,02759 \cdot 10^{-3}$	76,23
13	0,72	1,08	$1,56192 \cdot 10^{-3}$	58,72
14	1,12	1,14	$2,16783 \cdot 10^{-3}$	81,5
15	0,85	1,15	$1,77481 \cdot 10^{-3}$	66,72
16	1,1	1,1	$2,12082 \cdot 10^{-3}$	79,73

<sup>(1)</sup> Die prozentualen Ausbeuten beziehen sich auf die Unterschuss-Komponente Phenol.

---

#### 8.4.2 Erläuterung der Versuchsergebnisse

Um die hier erreichten Ergebnisse deuten zu können, müssen die Reaktionsbedingungen transparent sein. Die Reaktions-Zeit und -Temperatur sind leicht mit gängigen Literaturangaben zu vergleichen. Die Nitriersäure-Konzentration bzw. -Stoffmenge hingegen müssen explizit ausgerechnet werden:

Die Variante für mittel reaktionsfähige Aromaten im *Organikum*<sup>78</sup> beinhaltet 0,15 mol HNO<sub>3</sub> und 0,22 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für 0,1 mol Aromat.

In der abgewandelten Versuchsvorschrift aus *Lieb et al.*<sup>79</sup> werden 0,17 mol HNO<sub>3</sub> und 0,6 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für 0,1 mol Aromat verwendet (bzw. bei Zugabe von 2 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,2 mol), die Konzentration ist effektiv jedoch geringer, da noch 5 mL H<sub>2</sub>O hinzugegeben werden.

#### **Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur:**

Gewöhnlich werden reaktivere Aromaten bei Raumtemperatur nitriert, da bei höheren Temperaturen die Gefahr der Oxidation zunimmt (die oxidations-empfindlichen Amine können daher nur in Form ihrer Acylprodukte oder in stark schwefelsaurer Lösung nitriert werden<sup>78</sup>). Die hier abgewandelt benutzte Vorschrift gibt ebenfalls 25 °C an, den Versuchsergebnissen zufolge (s. bes. Tz 10.1.2, S. 125) könnte sogar eine noch höhere Ausbeute jenseits der gemessenen 70 °C erwartet werden. Aus dem Vergleich mit üblichen Literaturangaben ist jedoch ersichtlich, dass Ausbeuten deutlich über 80% abs. unrealistisch für den Grossteil der organischen Synthesen sind. Besonders wichtig ist aber die Tatsache, dass die Versuchsplanung mit Hilfe der (zunächst zweistufigen) Faktorenversuchspläne nur eine lineare Aussage zwischen den gemessenen 20...70 °C zulässt, so dass ein vermutlich vorliegendes Maximum **dazwischen** nicht wahrgenommen wird.

---

<sup>78</sup> *Organikum*: Autorenkollektiv. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1990

<sup>79</sup> *Lieb, H., Schöniger, W.:* Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen. Wien: Springer, 1950

---

Eventuell ist das ortho-Isomere bei höherer Temperatur benachteiligt (Ergebnisse s.u.), da bei höherer Rotationsenergie der OH-Gruppe des Phenols das nitrierende Agens in die para-Position gezwungen wird.

### **Abhängigkeit der Reaktion von der Zeit:**

Übliche Einstellungen in der Literatur gehen von ca. 30 min Reaktionszeit aus, in der hier benutzten Versuchsvorschrift werden 25 min empfohlen. Damit wurden mit den Messungen von 15...45 min die realistischen Bereiche abgedeckt.

Im Bereich der Versuchsbedingungen wurden keine signifikanten Abhängigkeiten gefunden, was eventuell mit den Versuchstemperaturen zusammenhängt: Da die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Temperatur ist, kann u.U. nur bei deutlich geringeren Temperatur-Einstellungen eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden.

### **Abhängigkeit der Reaktion von der Nitriersäure-Konzentration**

Die wasserentziehende Schwefelsäure verschiebt vermutlich das Gleichgewicht nach rechts (s. Gleichung 3).



Gleichung 6



Damit liegt dann letztlich mehr nitrierendes Agens vor und die Ausbeute steigt zunächst bei erhöhter Säurezugabe.

Die Hauptkritik an der Versuchsplanung bezüglich der zweistufigen Pläne, wie sie bereits bei der Temperatur-Abhängigkeit erläutert wurde, trifft auch hier: das Maximum der Ausbeute ist **zwischen** den gemessenen Werten zu erwarten, da bereits jenseits der Obergrenze nitrose Gase aufstiegen. Gemessen an der Literatur sind 2 mL Schwefelsäure (bei dieser Versuchsanordnung) schon ausserordentlich viel (s. Einleitung zu diesem Tz). In dieser Arbeit sollten aber gerade verschiedene

---

Konzepte angewendet und verglichen werden. Wie sich in den folgenden Tz zeigt, gibt es sehr wohl Gründe für die Anwendung dieser sehr schnell und einfach durchführbaren Faktorenversuchspläne.

## 8.5 Faktorenversuchspläne

Ein herkömmlicher Versuchsplan zur Untersuchung verschiedener Parametereinflüsse wird dadurch wiedergegeben, dass nur jeweils eine Variable verändert wird. Dieses hat u.a. zur Folge, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Parametern erkannt werden können.

Eine Auswertung mit Hilfe von *Faktorenversuchsplänen* hingegen bedeutet eine Vielzahl von Möglichkeiten, komplexe Zusammenhänge zu erkennen.

### 8.5.1 Kriterien für die Anwendung von Faktorenversuchsplänen

In diesem Tz sollen die wesentlichen Merkmale der Faktorenversuchspläne (FVP) herausgearbeitet werden, damit die anschliessende Anwendung anhand der Nitrophenolsynthese plausibel erscheint. Bei *Retzlaff u.A.*<sup>80</sup> werden explizite Zahlenbeispiele genannt, um zwischen FVP und konventionellen Plänen zu differenzieren. In diesem Zusammenhang werden folgende Kriterien deutlich:

- Durch das gleichzeitige Variieren mehrerer Parameter gelangt man mit den FVP in Untersuchungsbereiche, die herkömmliche Pläne nicht erreichen, da zusätzliche Informationen erzeugt werden.
- Sollten Variablen nichtlineare Einflüsse haben, wird dieses durch zweistufige FVP **nicht** erkannt (vgl. Tz 10.2, S. 126), da als Grundvoraussetzung lineares Verhalten angenommen wird.

---

<sup>80</sup> Retzlaff, G., Rust G., Waibel J.: Statistische Versuchsplanung. Weinheim: Verlag Chemie, 1975

- 
- Zur Beurteilung eines jeden Faktors (Variable) werden jeweils alle Messergebnisse herangezogen, was eine erhöhte Zuverlässigkeit der Aussage zur Folge hat (*Prinzip der Mittelwertbildung*).

Es zeigt sich also, dass verschiedene Informationen über die klassischen Pläne hinaus gewonnen werden können, aber auch einige verloren gehen, wobei der Aspekt der Nichtlinearität gerade für die Anwendung der in Tz 10.2 (S. 126) behandelten dreistufigen FVP spricht. Daher muss in der Planungsphase überlegt werden, welche Strategie angebracht ist: Sollen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Faktoren erkannt werden, besteht die Notwendigkeit, viele Faktoren in einem begrenzten Gebiet zu untersuchen oder es sind viele Vorversuche zu machen. Immer dann sind FVP geeignet und herkömmlichen Plänen vorzuziehen.

## 8.6 Faktorenversuchspläne in der Anwendung

In der analytischen Praxis wird ein Messwert oder ein Analyseergebnis häufig von verschiedenen zusätzlichen Bestandteilen der Probe beeinflusst (Matrixeffekte). Nur bei Kenntnis dieser Einflüsse können Aussagen über Richtigkeit oder den *wahren Wert* (☞ Glossar) gemacht werden. Um diese Informationen zu erlangen, variiert man nach gegebenem Plan alle Einflussgrößen (Faktoren) und beobachtet die Auswirkungen auf das Messergebnis. Als *Hauptwirkungen* werden Einflüsse durch jeweils einen Faktor bezeichnet. Sog. *Wechselwirkungen* treten hingegen auf, wenn sich die Zielgröße (das Analyseergebnis) durch **mehrere** gleichzeitig auftretende Faktoren ändert.

### 8.6.1 Vollständige Faktorenversuchspläne

Ein Faktorenversuchsplan (FVP) wird durch die Anzahl der Faktoren  $n$  und die Zahl der *Stufen*  $l$  charakterisiert. Als Stufe wird eine Einstellung des gewählten Parameters bezeichnet. Um die Anzahl der nötigen Versuche für einen vollständigen FVP nicht von vorn herein untragbar gross zu machen, werden meist



2 Stufen für einen Faktor gewählt, eine auf *höherem* (+) und eine auf *niedrigerem* (-) Parameterniveau (*zweistufiger FVP*). Es wird z.B. 20 °C und 70 °C eingestellt und die Zielgrösse (z.B. die Ausbeute) bestimmt.

Sind 2 Faktoren zu untersuchen, z.B. Temperatur ( $x_A$ ) und Druck ( $x_B$ ), so werden für einen vollständigen FVP mit jeweils 2 Stufen  $2 \times 2 = 2^2 = 4$  Versuche benötigt. Zur Auswertung eines FVP (s. Tabelle 8) werden nach dem *Yates-Schema*<sup>81</sup> zeilenweise Summen der Messwerte gebildet. Diese Summen werden zu Effekten bezüglich der Zielgrösse (Gesamtausbeute) umgerechnet, so dass der Einfluss der jeweiligen Parameter durch dezimale Grössen ausgedrückt werden kann.

Tabelle 8: Vollständiger Faktorenversuchsplan

VersuchsNr.	Variable		Messgrösse
	$x_A$	$x_B$	
1	+	-	$y_1$
2	-	+	$y_2$
3	+	+	$y_3$
4	-	-	$y_4$

Weiterhin kann die Berechnung verschiedener Streuungswerte einzelner Zeilen- und Spaltenwerte um den Gesamtmittelwert durchgeführt und daraus wiederum die gesuchten Wechselwirkungen zwischen den Werten aus den Zeilen und Spalten erhalten werden. Eine mögliche Herleitung findet sich bei *Doerffel*<sup>82</sup>, in der auch auf die verschiedenen Streuungswerte eingegangen wird.

<sup>81</sup> Retzlaff, G., Rust G., Waibel J.: Statistische Versuchsplanung. Weinheim: Verlag Chemie, 1975

<sup>82</sup> Doerffel, K.: Statistik in der analytischen Chemie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffe, 1990

## 8.7 Auswertung des Faktorenversuchsplanes

Nachfolgend sollen die Versuchsergebnisse aus Tz 8.4.1 (S. 100) anhand eines vollständigen Faktorenversuchsplanes (FVP) ausgewertet werden. Es handelt sich um einen Zwei-Stufen-Plan mit vier Variablen, wobei eine die sog. *Scheinvariable* ist, d.h. es wurden keine Reaktionsparameter variiert, so dass die dennoch auftretenden Veränderungen der Zielgrösse Ausbeute ein Mass für die Versuchsstreuung sind (s. Tabelle 9).

Neben den feststehenden Versuchsbedingungen (s. Tz 8.2, S. 97) werden

- die Reaktions-Temperatur ( $x_A + : 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $- : 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),
- die Schwefelsäuremenge ( $x_B + : 2,0\text{ mL}$ ;  $- : 1,0\text{ mL}$ ) und
- die Reaktionszeit ( $x_C + : 45\text{ min}$ ;  $- : 15\text{ min}$ )

variiert, wobei  $x_D$  die o.g. Scheinvariable ist.

Tabelle 9: Faktorenversuchsplan in der Anwendung

Versuch Nr.	Variable				Mess- $Y_k$
	$x_A$	$x_B$	$x_C$	$x_D$	
1	-	-	-	-	$Y_1$
2	+	-	-	-	$Y_2$
3	-	+	-	-	$Y_3$
4	+	+	-	-	$Y_4$
5	-	-	+	-	$Y_5$
6	+	-	+	-	$Y_6$
7	-	+	+	-	$Y_7$
8	+	+	+	-	$Y_8$
9	-	-	-	+	$Y_9$
10	+	-	-	+	$Y_{10}$
11	-	+	-	+	$Y_{11}$
12	+	+	-	+	$Y_{12}$
13	-	-	+	+	$Y_{13}$
14	+	-	+	+	$Y_{14}$
15	-	+	+	+	$Y_{15}$
16	+	+	+	+	$Y_{16}$

---

Aus Tabelle 7 und Tabelle 9 können im Zusammenhang mit dem Yates-Schema aus Tz 8.6.1 (S. 104) die zugehörigen Effekte der Versuchsvariablen berechnet werden. An dieser Stelle bietet es sich an, vorher auf weitere Einzelheiten der FVP einzugehen:

- Die erste Zeile in Tabelle 9 spiegelt das sog. *Total* wider. Hier befinden sich alle Parameterniveaus laut Einstellungsplan auf niedrigem Niveau. Dies wird vom errechneten Effekt (s. Tabelle 10) jedoch nicht wiedergegeben. Vielmehr stellt dieser den Mittelwert aus allen Versuchsergebnissen dar und damit eine mittlere Einstellung für jeden Parameter (hier: Reaktions-Temperatur = 45 °C, Schwefelsäuremenge = 1,5 mL, Reaktionszeit = 30 min). Als Grund für diese zunächst unanschauliche Situation ist zu sehen, dass die Effekte (Masszahlen) aus allen Messwerten berechnet werden und nicht, wie bei konventionellen Plänen üblich, zeilenweise (vgl. Tz 8.5.1, S. 103).
- Als Versuch Nr. 1 bezeichnet man laut FVP die Einstellungen *hoch* für Parameter A und *niedrig* für alle anderen. Effekt A hingegen bedeutet ein Bezug auf das o.g. Total mit seinen mittleren Einstellungen, von dem nur bezüglich Variable A zu *hoch* abgewichen wird.
- Der numerische Wert einer jeden Masszahl steht für die jeweilige Abweichung vom Total. Als Einheit ergibt sich die Messgröße *Prozent Ausbeute an Nitrophenol*. Somit hat der zugehörige Effekt eine Veränderung um den angegebenen Prozentwert zur Folge (Auch dieses korreliert nicht sofort mit der prozentualen Veränderung des Versuchsergebnisses selbst, es lassen sich aber auch aus den Effekten Messwerte zurückrechnen).

Tabelle 10: Effektbestimmung aus dem Faktorenversuchsplan

Versuch Nr.	Gesamt- Ausbeute [%] <sup>(1)</sup>	Yates 1	Yates 2	Yates 3	Yates 4	Effekte (Masszahlen)	Effekte	Effekt <sup>2</sup>
1	61,89	139,58	287,47	573,02	1135,93	71	Total	5040,34
2	77,68	147,89	285,56	562,9	131,9	8,24	A	67,96 <sup>(2)</sup>
3	66,77	140,71	276,24	68,06	27,46	1,72	B	2,95 <sup>(2)</sup>
4	81,12	144,85	286,67	63,84	-26,7	-1,67	AB	2,79 <sup>(2)</sup>
5	59,04	133,73	30,13	12,45	8,52	0,53	C	0,28
6	81,67	142,51	37,93	15,01	15,52	0,97	AC	0,94
7	64,77	140,22	28,06	-8,77	-6,72	-0,42	BC	0,18
8	80,08	146,45	35,79	-17,94	-7,47	-0,47	ABC	0,22
9	57,81	15,79	8,31	-1,91	-10,12	-0,63	D	0,4
10	75,92	14,34	4,13	10,43	-4,22	-0,26	AD	0,07
11	66,28	22,62	8,78	7,79	2,56	0,16	BD	0,03
12	76,23	15,31	6,24	7,73	-9,17	-0,57	ABD	0,33
13	58,72	18,11	-1,45	-4,18	12,34	0,77	CD	0,6
14	81,5	9,95	-7,32	-2,54	-0,06	0	ACD	0
15	66,72	22,78	-8,16	-5,87	1,64	0,1	BCD	0,01
16	79,73	13,01	-9,77	-1,61	4,26	0,27	ABCD	0,07

<sup>(1)</sup> Gesamtausbeute aus o- und p-Nitrophenol

<sup>(2)</sup> Diese Effekte heben sich nach dem F- Test signifikant aus der Versuchsstreuung heraus (s.u.)  
Erläuterung des Effekte A, B, C und D s. Einleitung zu Tz 8.7 und nachfolgende Seite

Die benannten Effekte A, B, C und D beziehen sich auf die entsprechenden Variablen, wie zu Beginn von Tz 8.7 (S. 106) ausgeführt wird: A: Temperatur, B: Schwefelsäuremenge, C: Reaktionszeit, D: Scheinvariable.

Die hier durchgeführte Auswertung (s. Tabelle 10) orientiert sich an Tz 8.6.1 (S. 104) und an dem dort genannten *Yates-Schema*. Dieses Schema basiert auf der paarweisen Addition bzw. Subtraktion zweier Messwerte (Gesamtausbeuten in Prozent). Dieser Schlüssel wird über vier Spalten verfolgt, woraus in der fünften Spalte dann die gesuchten Effekte (Masszahlen) resultieren. Die Effekte werden dann quadriert, um einen *F-Test* durchzuführen, d.h. zu überprüfen, welche Effekte sich signifikant aus der Versuchsstreuung herausheben (s.u.).

---

In diesem Fall legt man zur Bestimmung der Freiheitsgrade fest, welche Effekte als nicht existent angesehen werden sollen. Üblicherweise werden die Dreifach-Wechselwirkungen und die Vierfach-Wechselwirkung zur Bestimmung der Versuchsstreuung herangezogen, da diese als sehr unwahrscheinlich anzusehen sind. Hier kommen alle Wechselwirkungen hinzu, in denen die Scheinvariable D enthalten ist.

In diesem Fall stehen somit neun scheinbare Effekte zur Verfügung, die zur Bestimmung der Versuchsstreuung herangezogen werden können: ABC, ABD, ACD, BCD, ABCD, D, AD, BD und CD.

Die letzte Spalte von Tabelle 10 gibt die formale Varianz der Effekte wieder.

Damit ergeben sich 9 Freiheitsgrade und mit  $s_0^2 = 2^n / f \times \sum Eff^2$   
(n = Anzahl Parameter, f = Anzahl Freiheitsgrade)<sup>83</sup>

letztlich eine *Varianz der Messwerte*  $s_{0_{\text{Messwerte}}}^2 = 3,05$ .

Mit den Integralgrenzen der F-Verteilung wird die Grenze der Versuchsstreuung mit  $F_{(95\%,1,9)} = 5,12$  bestimmt.

Als signifikant sind daher alle Effekte anzusehen, deren

$Effekte^2 > F_{(95\%,1,9)} s_0^2 / 2^n = 0,98$  sind (diese sind in Tabelle 10 grau unterlegt).

Besonders wichtig ist die Anmerkung, dass es sich bei  $s_0^2$  um die Varianz der Messwerte handelt. Somit ist entsprechend eine Standardabweichung der gesamten Synthese mit  $s = 1,75$  anzugeben.

Weitere Angaben und Entwicklungen zu den Faktorenversuchsplänen finden sich in Tz 10 (S. 122) Numerische Angaben zur Robustheit.

---

<sup>83</sup> Retzlaff, G., Rust G., Waibel J.: Statistische Versuchsplanung. Weinheim: Verlag Chemie, 1975

## 9 Anwendung auf ein multimodales System: Die Polarographie

Eine erweiterte Anwendung des Robustheits- (Rs.-) Begriffes kann in einem sog. *multimodalen System* erfolgen. Multimodal bedeutet dabei die Betrachtung mehrerer Extrema der Zielgrösse bezüglich einer oder mehrerer Variablen.

Im Gegensatz zur Betrachtung im Rahmen der Nitrophenolsynthese (s. Tz 8, S. 95), bei der die Ausbeute lediglich *ein* Maximum durchlief, kann jetzt in dieser Anwendung die o.g. Multimodalität realisiert werden.

Da mindestens zwei Variablen, hier besser als Störungen bezeichnet, untersucht werden, ist das System auch als *mehrdimensional* bezüglich der Variablen zu bezeichnen.

Eine weitere Betrachtungs-Möglichkeit ist die sog. *Polytelie* (Vielzieligkeit), was eine Untersuchung zumindest zweier Zielgrössen bedeutete. Dies kann im Rahmen dieser Dissertation nicht realisiert werden.

Bezogen auf die mehrdimensionale Multimodalität ist hier zu formulieren:

Nimmt die R. der Zielgrösse A ( $R_A$ ) bezüglich der Variablen x zu ( $R_A = f_x$ ), kann sie gleichzeitig bezüglich y abnehmen ( $R_A = f_y$ ).

Als Darstellungsmöglichkeit eignen sich zwei gestaffelt angeordnete Kurven, hier exemplarisch als *klassische Kathedralenfunktionen* wiedergegeben (s. Abbildung 6).

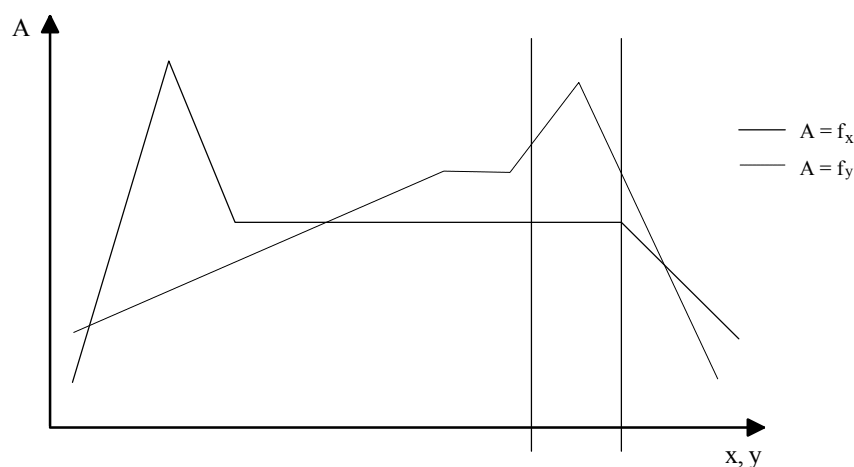


Abbildung 6: Multimodale Robustheit

---

Betrachtet man den eingegrenzten Bereich, so erkennt man eine hohe  $R_A$  bezüglich  $x$  bei gleichzeitiger geringer  $R_A$  bezüglich  $y$ .

Auch wenn in Tz 4.2 (S. 13) explizit auf den R.s-Begriff eingegangen wird, muss hier wieder verdeutlicht werden, dass die Auftragung auf der  $y$ -Achse nicht die  $R$  selbst darstellt, sondern die gesuchte System-Grösse, z.B. die qualitative Trennmöglichkeit zweier Peaks, um gleichzeitig in einer Probe zwei Analyten nachweisen zu können. Die Reaktion des System-Verhaltens infolge einer chemisch oder physikalisch veränderten Umgebung gibt dann die  $R$  wieder.

Die o.g. Multimodalität kann mit relativ geringem Versuchsaufwand durch die elektrochemische Analysemethode *Voltammetrie*, bzw. durch den Spezialfall *Polarographie* dargestellt werden. Im folgenden Tz werden diese Arbeitsmethoden kurz dargestellt.

Bezüglich der Zahlenangaben zur Robustheit siehe Tz 10 (S. 122) Numerische Angaben.

## 9.1 Arbeitsmethodik

Die Begrifflichkeit der *Voltammetrie* ist durch die Kombination von *Volt-Ampère-Metrie* entstanden.

Diese beiden Methoden ergeben sich, wenn die Stromstärke konstant gehalten wird und eine veränderte Spannung aufgenommen wird, bzw. umgekehrt eine Veränderung des fließenden Stroms bei konstanter Spannung detektiert wird.

Bei der Voltammetrie werden also beide Messgrößen verändert und eine Strom-Spannungs-Kurve (das spätere Polarogramm) aufgenommen, indem die Stromstärke bei zeitlich veränderter Spannung aufgenommen wird.

Wie oben bereits angesprochen, ist Voltammetrie der Oberbegriff, während man von Polarographie spricht, wenn eine tropfende *Quecksilber-Elektrode* (QTE oder vom englischen **d**ropping **m**ercury electrode DME) eingesetzt wird.

Wie bei allen elektrochemischen (potentiometrischen) Verfahren muss neben der Arbeitselektrode noch eine Bezugslektrode mit konstantem Potential vorliegen,

um eine Messung innerhalb einer Probelösung o.ä. möglich zu machen. Bei neueren Polarographen fügt man noch eine Hilfselektrode hinzu (dadurch wird verhindert, dass Strom über die Bezugselektrode fließt) und kann nach vorgegebenen Einstellungen die Spannung automatisch (scannend) verändern.

So erhält man die schon erwähnten Polarogramme, die je nach gewählter Polarographie-Art unterschiedlich aussehen können. Prinzipiell kommt eine Messung und das damit verbundene Polarogramm durch Reduktion oder Oxidation in der Lösung befindlicher elektrochemisch aktiver Substanzen zustande, die an der Grenzschicht zwischen Lösung und Quecksilber-Elektrode angesammelt werden und anhand des Konzentrations-Gradienten durch Diffusion nachgeliefert werden, so dass sich ein *Diffusions-Grenzstrom* einstellt.

Dieser Diffusions-Grenzstrom wird durch Tangenten-Anlegung ermittelt. Daraus wiederum ergibt sich die stoffspezifische Grösse des *Halbstufen-Potentials*  $E_{1/2}$  (s. Abbildung 7).

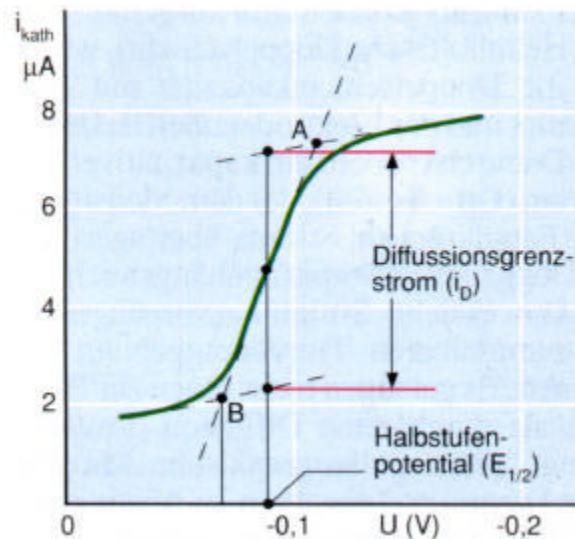


Abbildung 7: Voltammetrische Strom-Spannungs-Kurven<sup>84</sup>

<sup>84</sup> Schwedt, G.: Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis. Stuttgart: Thieme, 1995



---

Die *Lage des Halbstufen-Potentials* gibt somit an, um welchen Analyten (Depolarisator) es sich handelt, während die *Höhe der Stufe*, die Stärke des Diffusions-Grenzstroms  $i_D$ , Aussagen über die vorhandene Konzentration erlaubt. Daher ist die Polarographie als qualitative und quantitative Analysemethode einsetzbar.

Liegen in einer Lösung z.B.  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  unterschiedlicher Konzentration vor, so erscheinen deren Halbstufen-Potentiale analog ihrer Redox-Potentiale nebeneinander aufgereiht im Polarogramm, so dass je nach Einstellungen eine Unterscheidung nicht sonderlich schwerfällt. Ihre Konzentrationen können anhand des vorliegenden Grenzstromes über die *Ilkovic-Gleichung* bestimmt werden, die neben den *Faraday'schen* und *Fick'schen Gesetzen* auch die Parameter der Arbeitselektrode (Diffusionskoeffizient, Lebensdauer eines Tropfens und Strömungs-Geschwindigkeiten des Quecksilbers) beinhaltet (s. Gleichung 7).

$$i_D = 607 z D^{1/2} (m^*)^{2/3} t^{1/6} c \quad \text{Gleichung 7}$$

mit  $z$ = Elektronenzahl;  $D$ = Diffusionskoeffizient [ $cm^2 s^{-1}$ ];

$m^*$  = Hg-Strömungsgeschwindigkeit [ $mg s^{-1}$ ];

$t$ = Tropfen-Lebensdauer [s];  $c$ = gesuchte Depolarisator-Konzentration [ $mol L^{-1}$ ]

Trotz verschiedenster Varianten der Polarographie (mehrere Gleichstrom-, Wechselstrom- und inverse Techniken) ist im allgemeinen das Abschwächen der Tropfenzacken mit Dämpfungsgliedern üblich. Unerwünschte polarographische Maxima werden durch Zusätze zum Elektrolyten (z.B. Gelatine) verhindert. Ausserdem kann die Zugabe eines Grundelektrolyten den elektrischen Widerstand der Lösung herabsetzen, bzw. als Komplexbildner durch Verschiebung der Halbstufenpotentiale eine höhere Auflösung erreichen.

---

### 9.1.1 Die unterschiedlichen Techniken

Die klassische *Gleichstrom-Polarographie* (1) ist die einfachste Form, bei der der Tropfen frei aus der Kapillare fällt und die Spannung linear verändert wird. Die sog. *Rapid-Technik* (2) hingegen ermöglicht durch genau festgelegtes Abschlagen der Tropfen eine bessere Dämpfung, d.h. kleinere Zacken in der Kurve.

Bei der *Tast-Polarographie* (3) wiederum wird die Messzeit in den letzten Teil des Tropfenlebens gelegt, um ein besseres Verhältnis von Diffusions- bzw. Faraday-Strom zum überlagerten Kapazitäts-Strom zu erhalten. Schliesslich noch die *Pulse-Polarographie* (4), die mit auf die Gleichspannung aufgesetzten unterschiedlichen Rechteckimpulsen arbeitet, um so durch die plötzliche Potential-Erhöhung mehr elektrochemisch aktive Substanz zur Verfügung zu haben.

Es existieren noch weitere Varianten, die aber hier nicht von Bedeutung sind.

Die Verfahren (1)...(4) werden grundsätzlich mit Gleichstrom betrieben. Sie können aber von einer sinusförmigen Wechselspannung überlagert werden (sog. *Wechselstrom-Methoden* (5)), was zu einer Phasen-Verschiebung des kapazitiven Stromes führt. Wird dann phasenselektiv gemessen, kann dieser Strom weitgehend unterdrückt werden und ergibt so eine Empfindlichkeits-Steigerung.<sup>85</sup>

Darüber hinaus kann auch der Messung ein Anreicherungsschritt vorgelagert werden, d.h. der zu messende Analyt wird zunächst im Quecksilbertropfen abgeschieden und dann wird entgegengesetzt seine Auflösung beobachtet: *inverse Voltammetrie* (6). Dabei wird wiederum eine gesteigerte Empfindlichkeit erzeugt, denn es ist mehr Depolarisator vorhanden. Wegen der Wiederauflösung werden inverse Verfahren auch häufig als *stripping-Techniken* bezeichnet.

---

<sup>85</sup> Schwedt, G.: Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis. Stuttgart: Thieme, 1995

## 9.2 Versuchsdurchführung

Die hier beschriebenen Versuche wurden mit Geräten der Firma *Metrohm* (*Polarecord 506* und *Polarographierstand 505 Serie 03*) durchgeführt.

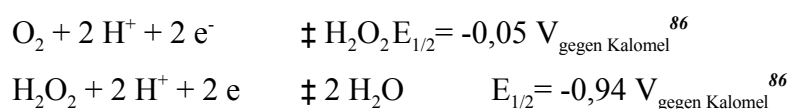
Als Arbeitselektrode (*working electrode*) wird, wie schon in der Namensgebung der Techniken erläutert, eine tropfende Quecksilber-Elektrode eingesetzt.

Die Bezugslektrode (*reference electrode*) für wässrige Systeme ist die relativ unempfindliche Silber-Silberchlorid-Elektrode.

Für die Hilfselektrode (*auxiliary electrode*) wird eine einfache Edelmetall-Elektrode, eventuell hinter einer Fritte eingesetzt.

Alle Elektroden werden in das Polarographiegefäß eingesetzt, in dem die Analytlösung in durch Ionenaustausch gereinigtem Wasser vorgelegt wurde.

Nun wird etwa 10 min mit Argon gespült, um gelösten Sauerstoff zu entfernen, da dieser beim kathodischen Spannungs-Durchlauf reduziert wird und ein störendes Stromsignal erzeugt:



Jetzt müssen die gerätespezifischen Einstellungen für die gewünschte Polarographie-Methode gewählt werden.

Dafür ist es notwendig, sich zunächst für eine geeignete Technik zu entscheiden (s. Tz 9.1.1, S. 114), was die Charakterisierung des gewünschten Analysesystems voraussetzt. Hierfür wurden bereits in der Einleitung unter der Fragestellung der Multimodalität einige Anmerkungen gemacht und im nächsten Tz wird das Modellsystem explizit erläutert.

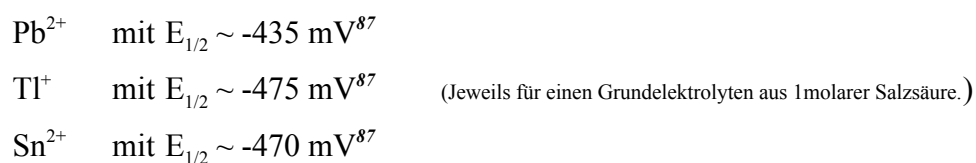
Die eigentliche Diskussion bezüglich der verschiedenen Sichtweisen des Robustheits-Begriffes findet in den zusammenführenden Tz 10, 11 und 12 unter Einwirkung der bis dort entwickelten wissenschafts-theoretischen Gesichtspunkte statt (vgl. Systematisierung Tz 4, S. 10).

### 9.3 Das Modellsystem

Wie in der Einleitung zum Haupt-Tz 9 (S. 110) beschrieben, soll **eine Zielgrösse** betrachtet werden, die **zwei unterschiedliche Störungen** erfährt.

Mit dem beschriebenen Verfahren der Rapid-Technik der Wechselstrom-Polarographie werden Blei ( $\text{Pb}^{2+}$ ) und Thallium ( $\text{Tl}^+$ ) simultan bestimmt.

Zu den beiden Elementen wird das störende Zinn ( $\text{Sn}^{2+}$ ) zugegeben, das je nach Grundlösung bei einem ähnlichen Halbstufen-Potential abgeschieden wird und so die erste Störung darstellt:



Deutlich wird die fast vollständige Überlagerung der drei Abscheidungs-Potentiale. Eine Trennung ist in diesem System auch bei Abwesenheit der ersten Störung Zinn nicht möglich.

Die zweite Störung ergibt sich aus dem Modellsystem selbst, da dieses aus dem Düngemittel *Kalksalpeter*, auch *Norge-Salpeter* genannt, besteht. Dieses spezielle  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  enthält üblicherweise noch etwas Ammonium-Nitrat, was polarographisch vernachlässigt werden kann.

Dieses Calcium-Nitrat wird technisch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kalkstein gewonnen. Kalkstein ist durch Ton verunreinigtes feinkristallines Calcium-Carbonat. Tone wiederum sind Verwitterungsprodukte feldspathaltiger Gesteine, die ihrerseits die o.g. (zu bestimmenden Schwermetalle) Pb, Tl und Sn enthalten.

Die prinzipielle Trennleistung der Polarographie bezüglich der drei zu bestimmenden Analyten ist sehr hoch, denn in einer Grundlösung aus 1molarer Natronlauge liegen die drei Halbstufen-Potentiale weit genug auseinander: Pb -760 mV, Tl -480 mV, Sn -1220 mV (alle Werte aus *Geissler*<sup>87</sup>).

---

<sup>87</sup> *Geissler, M.: Polarographische Analyse. Basel: Verlag Chemie, 1981*

---

Diese Lösung ist aber in der Calcium-Nitrat-Matrix nicht nutzbar, da störendes Calcium-Hydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ausfällt, sobald der pH-Wert 11...12 übersteigt.

Der gesamte restliche pH-Bereich wird nun durchlaufen, um herauszufinden, ob es lokale oder absolute Maxima in der Systemleistung = Trennleistung gibt.

Wie ist die Robustheit dieser Leistung bezüglich der Störungen Zinn- und Matrix-Belastung in Abhängigkeit vom jeweiligen pH-Wert?

Die bereits beschriebene Untersuchungsmethode  $\text{AC}_{1,\text{rapid}}$  benötigt diverse Geräte-Parameter-Einstellungen, die jedoch auf die Trennleistung selbst keinen grossen Einfluss haben, sondern lediglich Störfaktoren, wie Stromfluss über die Messzelle oder mangelnde Dämpfung eliminieren (s. Tabelle 11).

Tabelle 11: Polarographie-Parameter

Parameter	Einstellung
Analyten	100 $\mu\text{g Pb}^{2+}$ , 100 $\mu\text{g Tl}^+$
Lösungsmittel	$\text{H}_2\text{O}$
Grund-Elektrolyt	0,12 mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 100 $\mu\text{g Sn}^{2+}$ , $\text{H}_3\text{O}^+$
Arbeits-Elektrode (working)	Hg-Tropf-Kapillare Metrohm EA 1019-1021
Bezugs-Elektrode (reference)	$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ Metrohm EA 427
Hilfs-Elektrode (auxiliary)	Platin-Elektrode Metrohm EA 249
Verfahren	AC rapid der ersten Harmonischen
Entlüftung	ca. 10 min mit Argon ausblasen
Start-Potential ( $U_{\text{start}}$ )	-0,2 V
Spannungs-Bereich ( $\Delta U$ )	-1 V
Tropf-Zeit ( $t_{\text{drop}}$ )	0,4 s rapid
Strom-Empfindlichkeit	$10^{-9}$ A/mm (einzustellen: $10^{-8}$ * 0,1)
Kompensationsstrom ( $I_{\text{comp}}$ )	-1,33 (0)
Ladestrom-Kompensation ( $I_{\text{c comp}}$ )	4,38
Dämpfung (damp normal)	0 (0)
Phasenwinkel ( $\varphi$ )	-1,98 0,2 °
Spannungsstufen ( $\text{mm}/t_{\text{drop}}$ )	1
Wechselstromamplitude ( $U_{\sim}$ )	10 mV

### 9.3.1 Schwermetall-Bestimmung im Dünger

Wie in der Einleitung zu Tz 9.3 (S. 116) schon beschrieben, erfährt das System eine Störung durch vorliegendes Zinn. Dieser Störung kann aufgrund der Dünger-Matrix nicht einfach ins Alkalische ausgewichen werden, da sich dort unlösliches Calcium-Hydroxid bildet, das die zweite Störung darstellt.

Somit sind also mindestens zwei verschiedene Arbeitsbereiche vorstellbar, die auf ihre Eignung, d.h. akzeptable Systemleistung und ihre Robustheit (R.) untersucht werden sollen:

- Bei pH 11...12, nahe an der Grenze durch die Störung  $\text{Ca(OH)}_2$ . Dort kann die Störung Zinn eliminiert werden, da  $\text{Sn}^{2+}$  an der Stelle nicht polarographisch aktiv ist.
- Bei pH 0...10, hier ist die Störung  $\text{Ca(OH)}_2$  nicht relevant.

Zunächst wird eine aus Literaturwerten der Potentiale berechnete Systemleistung aufgetragen. In Abhängigkeit von der Säure-Konzentration des Grundelektrolyten, d.h. dessen pH-Wert, gibt diese Leistung die Abstände der Halbstufenpotentiale<sup>88</sup> wieder. Je grösser die Differenz der Potentiale, desto höher ist die Systemleistung (s. Abbildung 8).

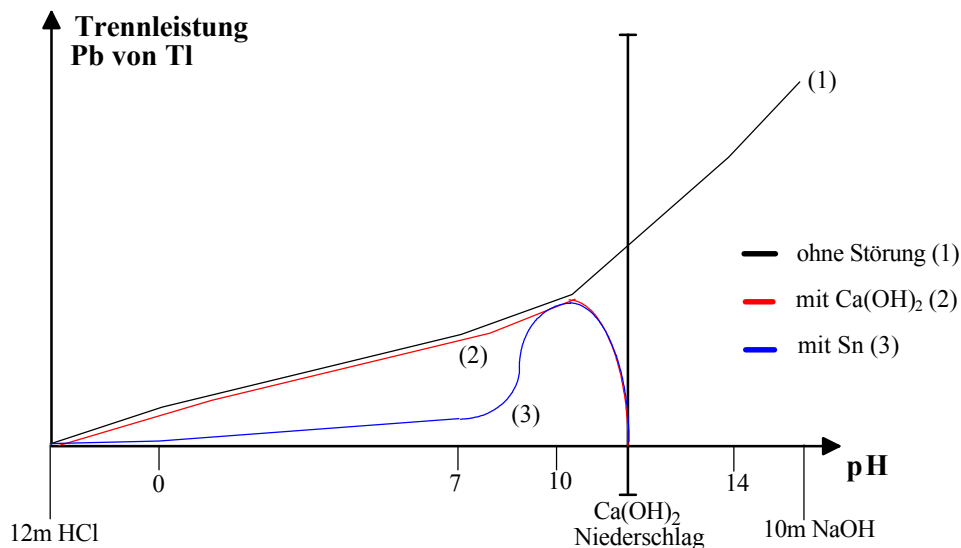


Abbildung 8: Theoretische Trennleistung als Funktion des pH-Wertes  
Entwicklung des Ordinatenwertes s. Text

Da Kurve (3) dem aktuellen System mit seinen Störungen entspricht, soll nur diese hier diskutiert und entsprechend zur Versuchs-Auswahl und -Durchführung herangezogen und weiterentwickelt werden.

<sup>88</sup> Geissler, M.: Polarographische Analyse. Basel: Verlag Chemie, 1981

---

Deutlich erkennbar ist ein absolutes Maximum bei pH ~10. Am Pufferpunkt der dort eingesetzten Lösung aus Ammoniak/Ammoniumchlorid ist ein ausreichender Abstand der Halbstufenpotentiale von Blei (-670 mV) und Thallium (-480 mV) gegeben und die Störung Zinn ist polarographisch nicht aktiv.

Die Systemleistung nimmt jedoch bei nur wenig zunehmendem pH sehr schnell wieder ab, da störendes  $\text{Ca(OH)}_2$  ausfällt.

Durch die  $\text{Ca(OH)}_2$ -Störung auf der einen und der Zinn-Störung auf der anderen Seite liegt nur in einem relativ engen pH-Bereich hohe Systemleistung = Trennleistung vor und damit ist die Systemleistung bezüglich des pH-Wertes in diesem Bereich sehr anfällig, zumindest im Vergleich zu niedrigeren pH-Werten.

Daher liegt, zunächst aber nur qualitativ ersichtlich, eine besonders hohe R. bei pH 0 und darunter vor. Dort ändert sich die zugegebenermassen extrem geringe Systemleistung über einen weiten Bereich nicht. Eine Diskussion über diese und ähnliche Wert-Besetzungen von Leistung, Anfälligkeit und R. findet in Tz 4.2.4 (S. 17) statt.

Zunächst werden mehrere Polarogramme mit folgenden Einstellungen aufgenommen:

Konzentration  $\text{Ca(NO}_3)_2 = 0,12 \text{ mol/L}$  (= 1 g/50 mL = 20000 ppm),

Absolute Mengen Pb = 100 µg, Tl = 100 µg (= 2000 ppm),

im gesamten pH-Bereich von 0...14,

(Die Störung Zinn wird anschliessend untersucht).

Das Verhältnis von Matrix zu Analyten wird bei tatsächlichen Düngern anders sein. Da es sich hier aber um ein Modellsystem handelt und zum einen bei höheren Düngermengen schwierigere Auflösung, zum anderen bei geringeren Analytmengen aufwendigerer Nullabgleich notwendig würde, wird in diesem Konzentrations-Verhältnis gearbeitet, was keinen Einfluss auf die Rs.-Diskussion hat.

In der folgenden Abbildung (Abbildung 9) wird die (tatsächlich gemessene) Systemleistung anhand der ausgewerteten Polarogramme dargestellt. Es handelt sich hier ebenfalls um eine qualitative Darstellung, bei der aber nicht Literaturwerte, sondern tatsächliche Messungen Einfluss nehmen.



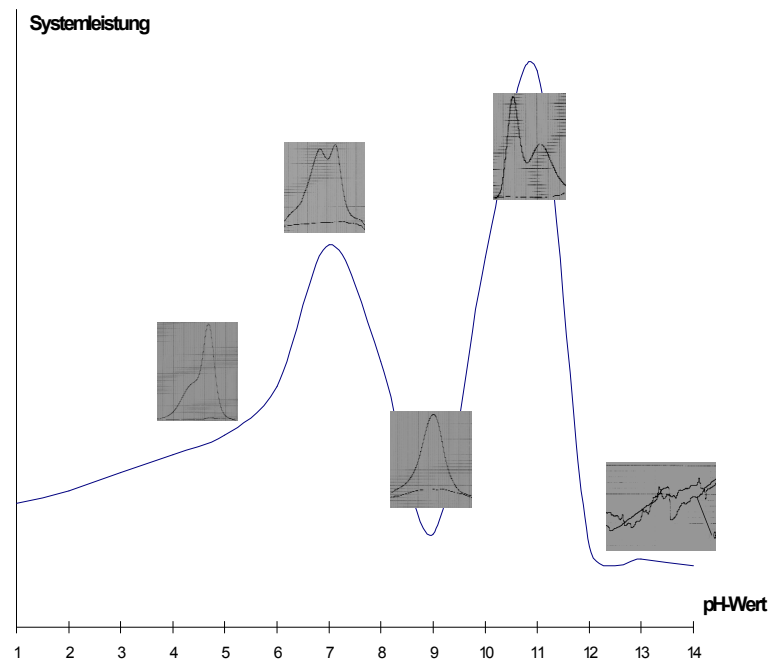


Abbildung 9: Trennleistung als Funktion des pH-Wertes  
Entwicklung des Ordinatenwertes s. Text

Die Miniatur-Polarogramme an den verschiedenen Positionen des Verlaufes der Trennleistungs-Funktion spiegeln durch ihre Gestalt den Trennungsverlauf wider. So ist die Systemleistung dort besonders hoch, wo deutlich zwei Peaks mit geringer Überschneidungsfläche erkennbar sind und dort besonders niedrig, wo nur ein Peak existiert (pH 9), bzw. keine Auswertung möglich ist, da sowohl Grundlinie als auch Messlinie stark schwanken (pH 12,5 mit Ausfällung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

Die Systemleistung ist hier bewusst ohne Einheiten dargestellt, da die Auswertung der Polarogramme rein qualitativ erfolgte. Erst bei Zunahme der zweiten Störung in das System soll mit Hilfe einer bei Peakbestimmungen üblichen Methode quantifiziert werden: der *Auflösung R*. Dieses wird in Tz 10.4 (S. 138) zu den numerischen Angaben durchgeführt.

---

## 10 Numerische Angaben zur Robustheit

Dieses Tz fasst alle Zahlenangaben und Berechnungen zusammen, die im Rahmen der Praxiskapitel Tz 8 und 9 (S. 95, 110) über die Nitrophenolsynthese und die Polarographie in dieser Dissertation gemacht wurden. Lediglich die Auswertung des zweistufigen Faktorenversuchsplanes wurde bereits in Tz 8 durchgeführt, da diese als eine Art Vorbereitung auf den eigentlichen dreistufigen Plan zu sehen ist. Neben den Untersuchungen der betriebswirtschaftlichen, wissenschaftstheoretischen und mathematischen Instrumente und der Frage, in wie weit diese für die Chemie von Bedeutung sein können (s. Tz 5, 6 und 7, S. 27, 42, 87), soll das erarbeitete Zahlenmaterial für die Verbreitung und Akzeptanz des Robustheits-Begriffes sorgen.

### 10.1 Weiterentwicklung der Faktorenversuchspläne für die Nitrophenolsynthese

Hier werden nun die in Tz 8 (S. 95) gemachten Erläuterungen zum ersten Experimentalsystem Nitrophenolsynthese genutzt, um weiterführende numerische Angaben über die Robustheit zu machen.

In der Einleitung zu Tz 8.6 (S. 104) wird die Wichtigkeit des Wissens über alle Einflüsse auf einen Messwert angedeutet und die Verknüpfung mit den Faktoren und Wirkungen in einem Faktorenversuchsplan (FVP) deutlich gemacht.

Die *Hauptwirkung* in einem FVP (z.B. A **oder** B) zeigt die Abhängigkeit der Zielgrösse vom betrachteten Parameter auf (Wichtig ist hier wieder, dass die Effekt-Masszahl selbst die Zielgrössenveränderung darstellt, wenn alle Faktoren auf mittlerem Niveau sind und nur z.B. A von mittel auf hoch wechselt).

Die *Nebenwirkungen* oder mehrfachen *Wechselwirkungen* stehen für dasselbe Schema, jedoch stellen sie **nicht nur** die Abhängigkeit von z.B. A **und** B dar, sondern darüber hinaus eine Veränderung der Messgrösse Auftreten **beider Effekte zusammen**. Anders formuliert, bewirkt A eine Änderung und B bei gleichzeitigem

---

Einfluss ebenfalls und zusätzlich findet eine weitere Variation der Zielgrösse durch das gemeinsame Wirken statt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Diskussion der FVP ist die Vorbedingung der *Orthogonalität*. Es kann so eine grosse Anzahl von Einfluss-Parametern *gleichzeitig* untersucht werden, ohne dass die Wirkung des einen Parameters durch die Wirkung eines anderen verfälscht wird. Verschiedene Beispiele für orthogonale Wirkungen finden sich bei *Retzlaff*<sup>89</sup>. 2<sup>n</sup>-FVP haben diese gewünschte Eigenschaft der Orthogonalität durch ihren Aufbau, das auch durch Vektorrechnung belegt werden kann.<sup>89</sup>

### 10.1.1 Entwicklung einer Modellvorstellung

Der grosse Vorteil der Faktorenversuchspläne gegenüber herkömmlichen Plänen ist neben den Anmerkungen in Tz 8.5 (S. 103) die Möglichkeit, aus den errechneten Effekten eine Modellgleichung, ein Polynom zu entwickeln. Dieses gestattet die Bestimmung der Zielgrösse bei fiktiven Parametereinstellungen (-kombinationen), ohne den Versuch real durchführen zu müssen.

Nach Tabelle 10 (S. 108) heben sich die Effekte A, B und AB signifikant aus der Versuchsstreuung heraus. Mit dem konstanten Anteil *Total*, der das mittlere Messergebnis über alle Versuche angibt, ergibt sich Gleichung 8.

$$y = \text{Total} + A + B + AB \quad \text{Gleichung 8}$$

Diese Modellgleichung lässt sich noch präzisieren und umschreiben:

$$y = \bar{y} + \alpha_A(x_A - \bar{x}) + \alpha_B(x_B - \bar{x}) + \alpha_{AB}(x_A - \bar{x})(x_B - \bar{x}) \quad \text{Gleichung 9}$$

Hierbei bedeuten  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$  und  $\alpha_{AB}$  die zu bestimmenden Koeffizienten,  $x_A$  und  $x_B$  die Variablen bzw. deren Mittelwerte bei der Versuchsreihe.

---

<sup>89</sup> *Retzlaff, G., Rust G., Waibel J.: Statistische Versuchsplanung. Weinheim: Verlag Chemie, 1975*

---

Mit Hilfe der bestimmten Effekte (s. Tabelle 10, S. 108) können die Koeffizienten errechnet werden. Hierfür muss der jeweilige Effekt (A, B oder AB) normiert werden, indem er durch den Mittelwert der Parametereinstellungen geteilt wird:

$$\begin{aligned}\alpha_{AB} &= AB \frac{1}{(70-20)/2} \frac{1}{(2-1)/2} = -0,13 \\ \alpha_A &= A \frac{1}{(70-20)/2} = 0,33 \\ \alpha_B &= B \frac{1}{(2-1)/2} = 3,42\end{aligned}\quad \text{Gleichung 10}$$

Anhand dieser Koeffizienten lässt sich in das Polynom aus Gleichung 9 einsetzen (t = const. = 15 min):

$$y = 71 + 0,33(T - 45) + 3,42(S - 1,5) - 0,13(T - 45)(S - 1,5) \quad \text{Gleichung 11}$$

Für T kann die eingestellte Reaktions-Temperatur, für S die eingesetzte Schwefelsäuremenge eingefügt und so die entsprechende Ausbeute y bestimmt werden. Dabei können nur Werte für T von 20...70 °C und für S von 1...2 mL benutzt werden.

Die im Polynom (s. Gleichung 11) angegebenen Mittelwerte der jeweiligen Variablen (45 °C bzw. 1,5 mL) stehen im Zusammenhang mit dem o.g. Bezug der einzelnen Effekte auf das Total mit seinen Einstellungen (s. Tz 8.7, S. 106).

Werden die Messbedingungen einer durchgeführten Synthese eingesetzt, erhält man mit dem Polynom nicht exakt die gemessenen Ausbeuten, was darauf zurückzuführen ist, dass das Polynom nur näherungsweise die Realität wiedergibt und nicht alle Glieder des vollständigen Polynoms verwendet werden.

### 10.1.2 Darstellung des Polynoms

Mit Hilfe einer mathematischen Programmiersprache (Mathematica 2.2.1) wird Gleichung 11 geplottet (s. Abbildung 10).

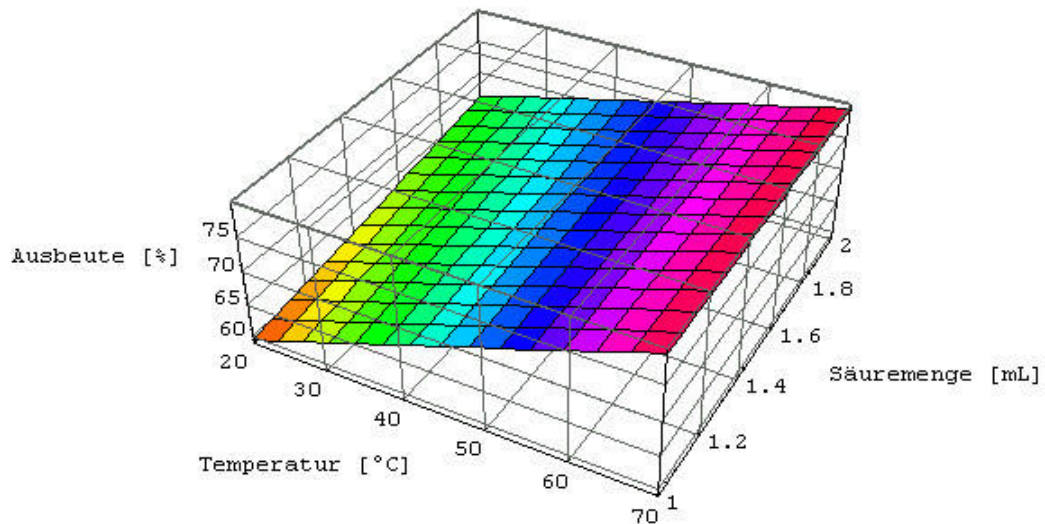


Abbildung 10: Ausbeute in Abhängigkeit von T und S ( $t = \text{const.} = 15 \text{ min}$ )

Bedeutung der graphischen Verläufe s. Tz 10.1.3

### 10.1.3 Diskussion der Darstellung

In Abbildung 10 erhält man den Eindruck, die Ausbeute steige linear mit der Temperatur und auch jenseits der untersuchten oberen Temperatur von 70 °C weiter an. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass bei zwei untersuchten Niveaus **immer** ein linearer Zusammenhang entsteht, der nicht die wirklich vorherrschenden Bedingungen widerspiegelt. Dies kann durch nachfolgende Messungen mit mehreren Niveaus ausführlicher gezeigt werden (vgl. bes. Tz 8.4.2 und 8.5.1, S. 101, 103). Die sich verändernden Farben/Kontraste haben lediglich die Aufgabe, anzuzeigen, ob entlang einer betrachteten Achse eine Veränderung entsteht: Erkennt man z.B. in Abbildung 10 entlang der Achse für die Schwefelsäuremenge eine Farbveränderung, so hat die Gerade eine von Null verschiedene Steigung, die Ausbeute ändert sich.

---

## 10.2 Vollständiger $3^3$ -Faktorenversuchsplan für die Nitrophenolsynthese

Die vorstehenden Tz 8.4.2, 8.5.1 und 10.1.3 (S. 101, 103, 125) zeigen die Notwendigkeit auf, die lediglich linearen Deutungsmöglichkeiten der zweistufigen Faktorenversuchspläne (FVP) durch das Hinzunehmen einer dritten Stufe zu erweitern. So können auch nicht-lineare Abhängigkeiten der Zielgrösse von den Variablen (Faktoren) erkannt werden. Zunächst soll die deutlich komplexere Theorie der *dreistufigen FVP* kurz erläutert werden (s. besonders dort genannte Literaturstellen zur Herleitung der Überlegungen).

### 10.2.1 Theoretische Beschreibung

Bei der Untersuchung eines Faktors auf zwei Stufen, d.h. auf hohem und niedrigem Niveau, wird ein Effekt als die Hälfte des Unterschieds zwischen diesen Niveaus bestimmt (vgl. Tz 8.6.1, S. 104). Auf drei Stufen sind mehrere Unterschiede denkbar (zu den leicht vorstellbaren Differenzen zwischen den einzelnen Niveaus kommen noch mehrere Kombinationen hinzu, z.B.  $y_1 - 1/2 (y_2 + y_3)$ )<sup>90</sup>. Daher ist die Auswertung dieser Faktorenversuchspläne (FVP) wesentlich umfangreicher als auf zwei Stufen, auch wenn prinzipiell die gleichen Überlegungen zugrunde gelegt werden<sup>91</sup>. Man benutzt zur Ermittlung der Effekte und des Polynoms entsprechende Software, die auch die nichtlinearen Abhängigkeiten graphisch darstellen kann. Auch bei dreistufigen, vollständigen FVP ist die Orthogonalität durch den Aufbau bereits vorgegeben (vgl. Tz 10.1, S. 122 zu den zweistufigen FVP).

### 10.2.2 Auswertung des vollständigen $3^3$ -Faktorenversuchsplanes

Zunächst werden die Messwerte und errechneten Ausbeuten tabellarisch dargestellt (s. Tabelle 12) und vorab mit den Ergebnissen aus dem zweistufigen

---

<sup>90</sup> Müller, S.: Das Konzept der Robustheit, entwickelt an einem biotechnologischen Prozess. Hannover: Universität, Diplomarbeit 1997

<sup>91</sup> Davies, L.: The Design and Analysis of Industrial Experiments. New York: Longman Group Limited, 1978

Faktorenversuchsplan (FVP) verglichen und diskutiert. Anschliessend werden diese Versuchs-Ergebnisse dann mit dem Programm *Design-Expert Vers. 3.02* ausgewertet und graphisch dargestellt (s. Abbildung 11, S. 130).

Tabelle 12: Messwerte des vollständigen 3<sup>3</sup>- Faktorenversuchsplanes

VersuchNr.	T [°C]	t [min]	S [mL]	E [276 nm]	E [318 nm]	Ausbeute ortho [%]	Ausbeute para [%]	Ausbeute gesamt [%]
1	70	45	2	1	1,05	32,49	40,96	73,45
2	70	45	1,5	1,13	1,11	33,28	48,23	81,51
3	70	45	1	1,05	1,02	30,48	45,08	75,56
4	70	30	2	0,94	0,95	28,78	39,66	68,44
5	70	30	1,5	1,02	1,11	35,15	40,08	75,23
6	70	30	1	0,98	1,01	31,08	40,37	71,45
7	70	15	2	0,91	0,91	27,81	38,12	65,93
8	70	15	1,5	0,97	0,98	29,76	40,48	70,24
9	70	15	1	0,92	1,06	34,59	34,53	69,12
10	45	45	2	0,97	1,27	43,26	32,37	75,63
11	45	45	1,5	1,06	1,37	46,81	35,26	82,07
12	45	45	1	0,98	1,33	46,09	31,15	77,24
13	45	30	2	0,92	1,24	42,66	29,35	72,01
14	45	30	1,5	1,02	1,26	42,37	35,61	77,98
15	45	30	1	0,9	1,25	43,74	27,57	71,31
16	45	15	2	0,9	1,17	39,98	29,81	69,79
17	45	15	1,5	0,96	1,27	43,7	31,09	74,79
18	45	15	1	0,92	1,13	37,64	32,48	70,12
19	20	45	2	0,9	1,21	41,67	28,7	70,37
20	20	45	1,5	1,01	1,19	38,84	37,41	76,24
21	20	45	1	0,91	1,24	42,93	28,85	71,78
22	20	30	2	0,82	1,28	46,29	21,39	67,67
23	20	30	1,5	0,91	1,25	43,6	28,52	72,12
24	20	30	1	0,83	1,14	39,72	25,81	65,54
25	20	15	2	0,79	1,17	41,72	22,02	63,74
26	20	15	1,5	0,84	1,31	47,66	21,41	69,08
27	20	15	1	0,73	1,03	36,33	21,92	58,24

Für den Vergleich mit den Versuchsergebnissen aus Tz 8.4.1 (dort Tabelle 7, S. 100) (hier Tabelle 13) müssen zunächst einige Erläuterungen gemacht werden:

- Die Versuchsbedingungen und auch die Messapparatur sind grundsätzlich unverändert geblieben.
- Durch Mehrfachmessungen wurde die in Tz 8.7 (S. 106) ermittelte Versuchsstreuung  $s$  nicht bestätigt:  
Für diese Versuchsreihe ergibt sich hingegen  $s = 3,5\%$  absolute Ausbeute.
- Während des durch die erhöhte Versuchsanzahl bedingten längeren Messzeitraumes traten deutlich mehr Ausreisser mit Differenzen von bis zu 8% absoluter Ausbeute auf. Diese Entwicklung führte dazu, dass sicherheitshalber alle Versuche, auch die, die in den Parametereinstellungen mit dem zweistufigen FVP übereinstimmten, wiederholt wurden.

Tabelle 13: Gegenüberstellung ausgewählter Messwerte

Versuchsparameter T [°C]; t [min]; S [mL]	Ausbeute [%]	
	2-stufiger FVP	3-stufiger FVP
70; 15; 1	75,92	69,12
20; 45; 1	<b>59,04</b>	<b>71,78</b>
70; 45; 1	81,5	75,56

Der erste und letzte Eintrag in Tabelle 13 erscheinen schon recht hoch in ihrer Abweichung der absoluten Ausbeuten der beiden FVP. Hier muss jedoch bedacht werden, dass die Standardabweichungen der FVP beide ungünstig in eine Richtung wirken können, so dass ein Gesamtabweichung von  $3,5 + 1,75 = 5,25\%$  absoluter Ausbeute durchaus auftreten kann.

Der mittlere, fett gehaltene Wert ist jedoch deutlich grösser als der statistische Fehler. Anscheinend haben unbemerkt veränderte Versuchsbedingungen einen signifikanten Einfluss auf die Messungen gehabt. Da aber die interne



---

Standardabweichung des dreistufigen FVP akzeptabel, wenn auch doppelt so gross wie die des zweistufigen ist, sind die Daten des 3<sup>3</sup>-FVP dennoch zu verwenden.

Die Auswertesoftware *Design-Expert* ergibt analog zu Tz 10.1.1 (S. 123) eine Modellgleichung bzw. letztlich ein Polynom mit den Effekten, die sich signifikant aus der Versuchsstreuung herausheben. Dafür wird eine wesentliche statistische Voraussetzung gemacht:

Die Festlegung findet anhand des t-Testes statt, wobei die sog. *Nullhypothese* ( $H_0$ ) benutzt wird, d.h. jeder Effekt wird als signifikant angenommen, bei dem diese Hypothese, der Effekt beträgt Null, mit weniger als 10 % Restrisiko abgelehnt wurde.

*Design-Expert* orientiert sich im Laufe dieser Auswertung an einem quadratischen Modell, da es mit einem Testwert dieses höher bewertet als z.B. das lineare Modell. Dieser Wert wird bestimmt, indem die Koeffizienten ohne einen bestimmten vorhandenen Messpunkt aufgestellt werden, um daraufhin genau jenen Punkt zu errechnen. Das Modell, welches die geringste Abweichung erreicht, erhält den kleinsten, sog. *press*-Wert.

Die Darstellung des Polynoms ist auf zwei Arten möglich. Einerseits mit sog. *codierten Variablen* (analog zu den Bezeichnungen + und - aus Tz 8.6.1 (S. 104) erhalten die Niveaus hier +1, 0, -1 als Masszahlen), andererseits in der *uncodierten* Form.

In der codierten Form geben die Koeffizienten genau die Effekte wieder und können somit in ihrer Einflussnahme direkt miteinander verglichen werden. Uncodiert ist dies nicht möglich, dafür ist aber die Berechnung der Zielgrösse  $y$  möglich.

Für die Robustheits-Diskussion ist die uncodierte Form sinnvoller. Hier wird bereits die um die nach o.g. Gesichtspunkten nicht signifikanten Effekte *reduzierte quadratische Gleichung* wiedergegeben, mit T: Temperatur und t: Reaktionszeit (s. Gleichung 12):

$$\text{Ausbeute} = 49.18 + 0.69 \times T + 0.27 \times t - 6 \cdot 10^{-3} \times T^2 \quad \text{Gleichung 12}$$

Diese Reduzierung ist durchaus legitim und realistisch. Zum einen aus statistischer Sicht, da es nicht sinnvoll sein kann, *nicht* signifikante Einflussfaktoren bei Berechnungen zu berücksichtigen - zum anderen durch den praktischen Beleg, denn der Vergleich zwischen den tatsächlichen Messwerten und den sog. *predicted values*, den vorhergesagten, fällt beim reduzierten bis auf wenige Ausnahmen besser aus als beim vollständigen Modell. Dieses wird durch die Differenz zwischen den beiden genannten Werten wiedergegeben, der sog. *cook's-distance*. Wie bereits angesprochen findet nach der Auswertung durch die Software die graphische Darstellung des Polynoms aus Gleichung 12 statt (s. Abbildung 11).

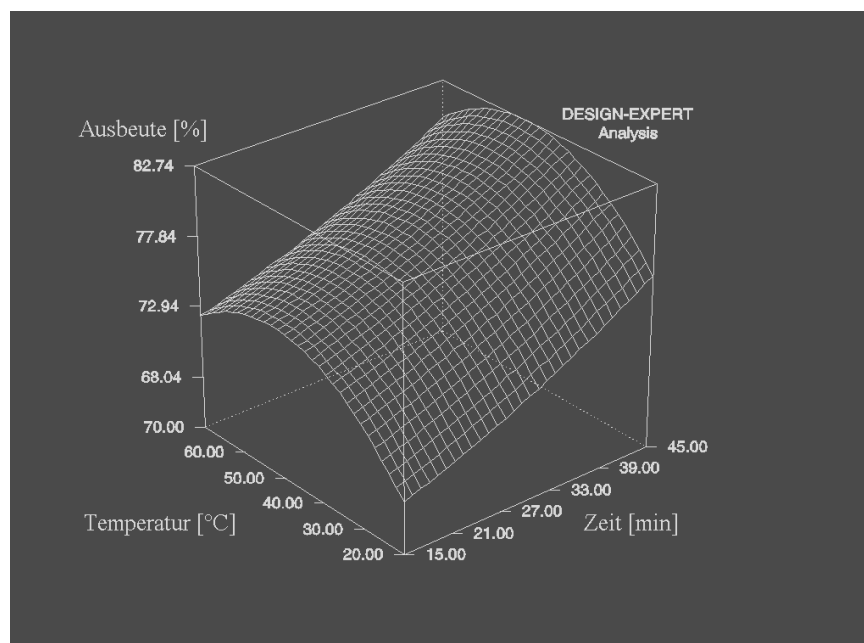


Abbildung 11: Ausbeute in Abhängigkeit von T und t  
(S= const. = 1,5 mL)

### 10.2.3 Diskussion des vollständigen 3<sup>3</sup>- Faktorenversuchsplanes

Das Polynom in Gleichung 12 bzw. die Graphik in Abbildung 11 geben einen teilweise unerwarteten Sachverhalt wieder:

Aus der Diskussion in Tz 10.1.3 (S. 125) war zu schliessen, dass mit dem Übergang von der linearen zur quadratischen, nichtlinearen Betrachtung die Maxima

---

bezüglich der Temperatur- und Säureabhängigkeit der Ausbeute erkannt würden (vgl.a.Tz 8.4.2, S. 101).

Hier zeigt sich nun folgendes Bild:

Als signifikant nach den statistischen Optionen des Programmes *Design-Expert* stellt sich neben der Temperatur die Reaktionszeit  $t$  heraus. Die Säuremenge ist nicht mehr signifikant, obwohl anhand der Messwerte nach der Ein-Faktor-zur-Zeit-Betrachtung entsprechende Abweichungen auftreten.

Die Funktion der Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur verläuft erwartungsgemäss, da sie ihr absolutes Maximum zwischen den Parametergrenzen aufweist.

In Abhängigkeit von der Zeit zeigt sich ein nahezu linearer Anstieg bis zum oberen Parameterrand bei 45 min Reaktionszeit. Dieser Verlauf ist typisch für Synthese-Reaktionen, die keine echten Gleichgewichtsreaktionen sind. Eventuell wäre eine langsam abnehmende Steigung zu erwarten gewesen, die aber vermutlich jenseits der 45 min auftritt.

Bezüglich des Polynoms (Gleichung 12 S. 129) hat die Signifikanzbetrachtung durch das Programm *Design-Expert* noch einen weiteren signifikanten Effekt über die drei genannten hinaus ergeben: die *quadratische Säuremenge*  $S^2$ . Dieser Einfluss auf die Ausbeute ist aber unrealistisch, da der Effekt  $S$  in seiner linearen Form eindeutig als nicht signifikant bestimmt wurde: *Design-Expert* gibt sog. *t-Werte* wieder, die nicht grösser als etwa 0,005 sein sollten und  $S$  wurde ein Wert von 0,5757 zugeordnet. (Genauerer siehe User's Guide Version 3.0). Diese *t-Werte* sind nicht zu verwechseln mit den Werten der *t-Verteilung*, auch *student's distribution*, die eine etwas modifizierte symmetrische Verteilung nach dem Vorbild der *Gauss-Verteilung* beschreiben.

Eine abschliessende Anmerkung ist besonders wichtig:

*Die versuchstechnischen Probleme, die eventuell auch zu den Ergebnissen in der Gegenüberstellung in Tab. 13 (S. 128) führten, haben keinen Einfluss auf die eigentliche Robustheits-Untersuchung. Weiterhin regen die statistischen Schwierigkeiten mit der Auswerte-Software zur kritischen Überprüfung des gewählten Programmes an, bedeuten aber keinerlei Zweifel an der Verwendbarkeit der erzeugten Daten.*

---

## 10.3 Nitrophenolsynthese und Robustheit

Ein Teil der in Tz 4.2 und 7 (S. 13, 87) aufgeführten Möglichkeiten zur Robustheits-Betrachtung soll nun mit dem experimentell gewonnenen Datenmaterial aus Tz 8 bzw. 10.1 und 10.2 (S. 95, 122, 126) zur Nitrophenolsynthese ausgewertet werden.

Dafür werden zunächst die bereits zur Verfügung stehenden Robustheits-Begriffe auf das Datenmaterial bezogen, um zu zeigen, wie weit man ohne die Hilfe der Wissenschaftstheorie oder Präziserungs- und Variations-Möglichkeiten der Sprache gelangt.

Später sollen dann die erarbeiteten Instrumente angewendet bzw. kombiniert werden, um die geeignete und angemessene Einflussnahme der theoretischen Werkzeuge auf das *praxis-orientierte Gesamtwerk der Chemie* zu bestimmen.

### 10.3.1 Nitrophenolsynthese unter klassischer Robustheitsbetrachtung

Wird die Ableitung der in Tz 10.1.2 (S. 125) behandelten Funktion (dort Abbildung 10) berechnet, so gibt diese für jeden Punkt der Funktion  $f_{(T,S)}$  die Steigung der tangentialen Ebene an. Es wird demnach die Veränderung der Zielgröße Ausbeute bei Änderung der Variablen *Temperatur* und *Schwefelsäuremenge* bestimmt, indem  $f_{(T,S)}$  *partiell* nach T und S *abgeleitet* wird (s. Gleichung 13). Diese mathematische Operation ist notwendig, da an dieser Stelle der Robustheits-(Rs.)-Begriff zum ersten Mal in dieser Diskussion Anwendung findet (Argumentation s. Tz 4.2, S. 13).

$$y = 9,795 - 0,13 S - 0,13 T \quad \text{Gleichung 13}$$

Wird eine *Vektordarstellung* benötigt, so muss auf das erhaltene *Skalarenfeld* ( $f'_{(T,S)}$ ) der *Nabla-Operator* angewandt werden, was dann einen Vektor erzeugt. Weiterhin kann auch, konform mit der euklidischen Norm, der *Gradient* (grad), bzw. der Betrag des Gradienten erzeugt werden, indem die Wurzel aus der Summe

der Quadrate der partiellen Ableitungen gebildet wird. Dieses verhindert, dass sich positive und negative Steigungen aufheben.

Entsprechend wird nun Gleichung 13 graphisch dargestellt (s. Abbildung 12).

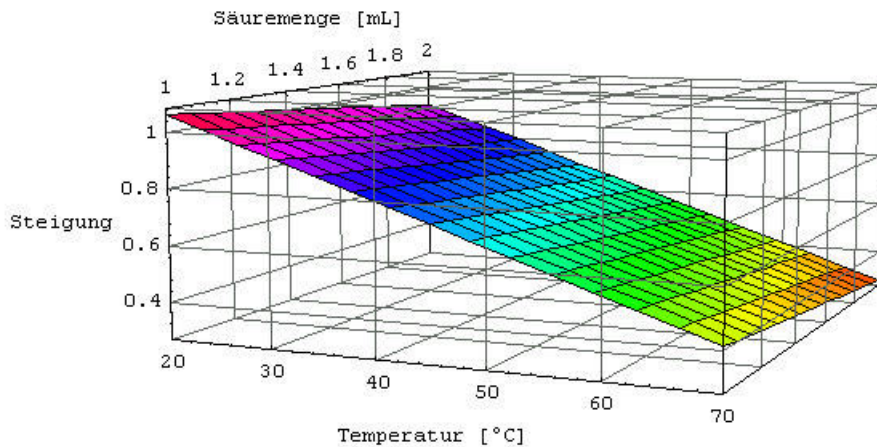


Abbildung 12: Ableitungsfunktion der Ausbeute

Bedeutung der graphischen Verläufe s. Text

Die sich verändernden Farben/Kontraste haben lediglich die Aufgabe, anzuzeigen, ob entlang einer betrachteten Achse eine Veränderung entsteht: Erkennt man z.B. in Abbildung 12 entlang der Achse für die Schwefelsäuremenge eine Farbveränderung, so hat die Gerade eine von Null verschiedene Steigung, die Ableitung der Ausbeute ändert sich.

Hier können nun zwei Aspekte betrachtet werden:

- Die *Veränderung* (d.h. die Steigung) der Zielgröße Ausbeute bezüglich der Temperatur und/oder der Säuremenge, was durch den absoluten Wert der Steigungs-Achse angegeben wird. Erkennbar ist bspw. der höchste Punkt bei den niedrigsten Parameter-Einstellungen. Dies ist leicht erklärbar, da dort vergleichbar schlechte Reaktions-Bedingungen herrschen, was zu enormen Veränderungen in der Ausbeute führt, wenn die Bedingungen etwas verändert/verbessert werden.

**Diese Veränderung ist ein Mass für die R. der Ausbeute.**

- 
- Die Veränderung der Steigung selbst, wenn zwei äquidistante Bereiche auf den Parameter-Achsen verglichen werden. Man gelangt so zur zweiten Ableitung, die als Robustheit der Steigung, d.h. als **R. der Veränderung der Ausbeute bezeichnet werden kann**. Mathematisch macht die zweite Ableitung die Entscheidung zwischen Minimum und Maximum möglich: Ist  $f'' > 0$ , so liegt ein Minimum vor und umgekehrt. Bei der Betrachtung mit linearen Verhältnissen zwischen den Messpunkten ergeben sich wenig Ansätze für diese erweiterte Darstellungs-Möglichkeit. Diskutiert man jedoch in weiterführenden Arbeiten dreistufige Faktorenversuchspläne (s. folgendes Tz) bspw. mit Hilfe des klassischen Rs.-Begriffes, so können die Funktions-Verläufe besser beschrieben werden.

Die sprachliche Problematik bei der Verwendung des Rs.-Begriffes wird in Tz 11.2 kurz und in Tz 11.7 (S. 155, 166) ausführlicher diskutiert.

### 10.3.2 Nitrophenolsynthese unter Elastizitätsbetrachtung

Für die gewünschte Anwendung der Elastizitäts-Begriffe in der Chemie müssen zunächst nur die unabhängige und die abhängige Variable ausgewählt werden.

Bezieht man sich für erste Betrachtungen auf das Experimentalsystem Nitrophenol, für das schon Robustheits-Betrachtungen existieren (s. Tz 8, S. 95), so kann für  $y$  die Ausbeute an Nitrophenol (oder eines der Isomeren) eingesetzt werden und für  $x$  die Reaktions-Temperatur  $T$ .

Abbildung 11 auf S. 130 zeigt den Verlauf einer Elastizitäts-Kurve bezüglich zwei unabhängiger Variablen. Reduziert man dieses System auf den Ausbeute-Temperatur-Zusammenhang, so ergibt sich ein der Abbildung 4 auf S. 93 analoger Zusammenhang.

Zu Gleichung 5 auf S. 92 wurde bereits auf den mathematischen Hintergrund der Elastizität eingegangen. Es wurde deutlich, dass nicht nur die infinitesimale (oder bei Bedarf die intervall-bezogene) Änderung der Steigung berücksichtigt wird, sondern zusätzlich auch der Quotient der beiden betrachteten Variablen am ausgewählten Punkt (bzw. im gewünschten Intervall).

Im Rahmen der Nitrophenol-Synthese wurden drei Temperatur-Einstellungen untersucht, daher kann hier die Elastizitäts-Berechnung für die Punkte  $T = 20, 45$  und  $70\text{ °C}$  erfolgen. Dabei kann sowohl graphisch vorgegangen werden (s. Ausführungen zu Gleichung 5, S. 92), als auch mit einer Programmiersprache (z.B. Mathematica) die Ableitung im gewünschten Punkt berechnet werden.

In die Ausbeute-Funktion (Gleichung 13 auf S. 132) wird die konstante Reaktionszeit  $t = 15\text{ min}$  eingesetzt. Somit ergibt sich lediglich eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur  $T$  (s. Gleichung 14).

$$\text{Ausbeute} = 53.23 + 0.69 \times T - 0.06 \times T^2 \quad \text{Gleichung 14}$$

Für die Berechnung der Elastizität wird die erste Ableitung dieser Gleichung benötigt.

$$\frac{d(\text{Ausbeute})}{dT} = 0.69 - 0.12 \times T \quad \text{Gleichung 15}$$

Mit den drei eingesetzten Messpunkten werden die Elastizitäten berechnet. Zum Vergleich werden die Werte der Tangenten-Steigung an den drei Punkten ebenfalls aufgelistet (s. Tabelle 14).

Tabelle 14: Elastizität der Ausbeuten

x= T [°C] bei konst. Reaktionszeit t= 15 min und konst. Säuremenge S= 2,0 mL	y= Ausbeute [%] an Gesamt-Nitrophenol	Elastizität $\eta_{\text{Ausbeute}}$ nach Tz 7.2 Gleichung 5 mit Mathematica 2	Steigung $d(\text{Ausbeute})/dT$
20	63,74	0,14	0,45
45	69,79	0,09	0,15
70	65,93	-0,16	-0,15

Die Unterschiede zwischen der jeweiligen Elastizität und der Steigung sind bei 20 und bei 45 °C recht deutlich. Bei 70 °C hingegen stimmen beide Werte fast überein. Dies ist mathematisch anschaulich durch den hier vorliegenden Durchschnittswert  $y/x$  von  $65,93/70 = 0,94$ .

Das Elastizitäts-Konzept aus Tz 7.2 (S. 88) hat nicht nur in seiner Herleitung vergleichbare Aspekte mit dem Gesamtsystem nach *Wildner* aus Tz 7.1 (S. 87), es lässt auch eine Argumentation im Sinne der Anfälligkeit und Empfindlichkeit (Tz 4.2.3, S. 16) und damit nach der klassischen Sichtweise nach *Wünsch* (Tz 4.2, S. 13) zu:

Eine Elastizität von **0,14** (20 °C) und von **0,09** (45°C) bezeichnet man als **nicht-oder un-elastisch**. Die betrachtete Reaktion oder dessen Produkt heisst **relativ inferior**. Zur Erinnerung: unelastisch bedeutet hier eine geringe (genauer: unter-proportionale) Veränderung der Zielgrösse Ausbeute bei einer grösseren Änderung der Variablen Temperatur.

Hier ist also das Verhältnis von Ausbeute (y-Wert) und Temperatur-Änderung (x-Wert) unterproportional und damit nach klassischer Bedeutung **wenig anfällig oder sehr robust**.

Genauso verhält es sich mit dem Wert von **-0,16** bei 70 °C nach der klassischen Auffassung. Hier lässt das Elastizitäts-Modell eine differenziertere Betrachtung zu, denn dieses bezeichnet einen negativen Wert der Elastizität zwar weiterhin als **unelastisch**, die Reaktion selbst ist jetzt aber als **absolut inferior** einzustufen. Chemisch betrachtet, liegt eine absolute Ausbeute-Verringerung (nicht nur eine unter-proportionale Entwicklung) bei Temperatur-Erhöhung vor. Man erhält also sprachlich eine Verfeinerung des Begriffes Robustheit (R.).

Vorstellbar ist eine noch feinere Einteilung als die konventionelle (vgl. Tz 7.2, S. 88), wobei die Abstraktion von der organischen Synthese-Chemie leicht möglich ist:

- |  |   |
|--|---|
| ◆ $\eta_{\text{Reaktion}} \gg 1$         | deutlich überproportionaler Anstieg der Zielgrösse  |
| ◆ $\eta_{\text{Reaktion}} > 1$           | noch überproportionale Veränderung                  |
| ◆ $\eta_{\text{Reaktion}} = 1$           | Zielgrösse und Variable verändern sich proportional |
| ◆ $\eta_{\text{Reaktion}} < 1$ und $> 0$ | unterproportionale Zielgrössen-Entwicklung          |
| ◆ $\eta_{\text{Reaktion}} = 0$           | kein Einfluss der Variablen auf die Zielgrösse      |



---

◆ $\eta_{\text{Reaktion}} < 0$	Abfall der Zielgrösse bei Variablen-Anstieg
– $\eta_{\text{Reaktion}} \ll 0$	deutlicher Rückgang der Zielgrösse

Ob eine derart umfangreiche Systematik zur Beschreibung eines Kurvenverlaufes letztlich Eingang in die entsprechende Fachsprache findet, ist fraglich, aber Vereinfachungen können leicht erfolgen, um die Einprägsamkeit zu erhöhen. Angemessen sind aber sicherlich die Unterscheidungen in *absolut inferior* (mit einer Elastizität  $< 0$ ), *inferior* (mit  $0 \dots 1$ ) und *superior* (mit  $> 1$ ), die den klassischen Differenzierungen der Wirtschafts-Wissenschaften entsprechen. Darüber hinaus bietet sich ev. noch *absolut superior* (mit  $\gg 1$ ) an.

So gelangt man zu Rs.-Begriffen, die mit den o.g. Adjektiven ergänzt werden, um anzuzeigen, welchen Stellenwert die Aussage, eine Reaktion sei robust, faktisch hat.

Die drei Situationen aus Tabelle 14 (S. 135) geben einen typischen Kurvenverlauf einer Reaktion mit einem ansteigenden Ast, einem Maximum und einem abfallenden Ast wieder. Hier ist die Position des Maximums die anfälligste und die beiden anderen mehr oder weniger robust. Jetzt kann jetzt ergänzend mit dem Vokabular der Elastizitäten schnell erkannt werden, ob der betrachtete System-Zustand links oder rechts vom Maximum liegt, indem man den Punkt bei  $T = 20 \text{ °C}$  als *inferior robust* und den Punkt bei  $T = 70 \text{ °C}$  als *absolut inferior robust* bezeichnet.

Fraglich ist, ob neben der Etablierung des Rs.-Begriffes noch weitere, für Chemiker unübliche Begriffe gleichzeitig eingeführt werden können. Die vielzitierte 'Unbeweglichkeit des Geistes' mag diese sinnvollen, weil eindeutigen und verkürzenden Zusätze (*inferior*, *superior*) in ihrer Verbreitung erschweren. Da der Rs.-Begriff aber dahin führt, mathematische Konzepte der System-Beschreibung für Chemiker interessant zu machen, können auch Erweiterungen dieser Kenngrösse attraktiv werden.

---

## 10.4 Weiterentwicklung der Auflösung R für die Polarographie

Wie in Tz 9.3.1(S. 118) schon angesprochen wurde, kann die Systemleistung=Trennleistung auch quantifiziert werden. Dafür eignet sich bedingt die *Auflösung R* (☞ Glossar), die bei den chromatographischen Trennmethoden benutzt wird, um einen Zusammenhang zwischen den relativen Retentionszeiten und den Bandenbreiten der zu trennenden Peaks herzustellen. Danach ist die Vollständigkeit einer Trennung, eben die Auflösung R, näherungsweise als Quotient aus dem Abstand der beiden Bandenmaxima (Differenz der Retentionszeiten) und dem arithmetischen Mittel der Bandenbreiten (Basisbreiten) bestimmt.<sup>92</sup> Während die Berechnung des arithmetischen Mittels direkt angewendet werden kann, existiert in Polarogrammen keine Retentionszeit. Hier wird stellvertretend dafür die Skala der Polarographie in mV (bzw. cm, da die Schreiberdrucke graphisch ausgewertet werden) verwendet. Darüber hinaus kann auch wegen der gleichartigen Signalverläufe im übertragenden Sinne von der Auflösung R gesprochen werden. Tabelle 15 gibt die entsprechenden Daten wieder und in Abbildung 13 wird die nun als R quantifizierbare Systemleistung bei Anwesenheit beider Störungen (Ca(OH)<sub>2</sub>, Sn) dargestellt.

Tabelle 15: Auflösung R bei verschiedenen pH-Werten

pH-Wert	$\Delta mV$	Arith. Mittel $(w_1+w_2)/2$	Auflösung R
4	-	-	0
7	-	-	0
9	-	-	0
11,5	2,3	4,85	0,47
12	-	-	0

---

<sup>92</sup> Schwedt, G.: Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis. Stuttgart: Thieme, 1995

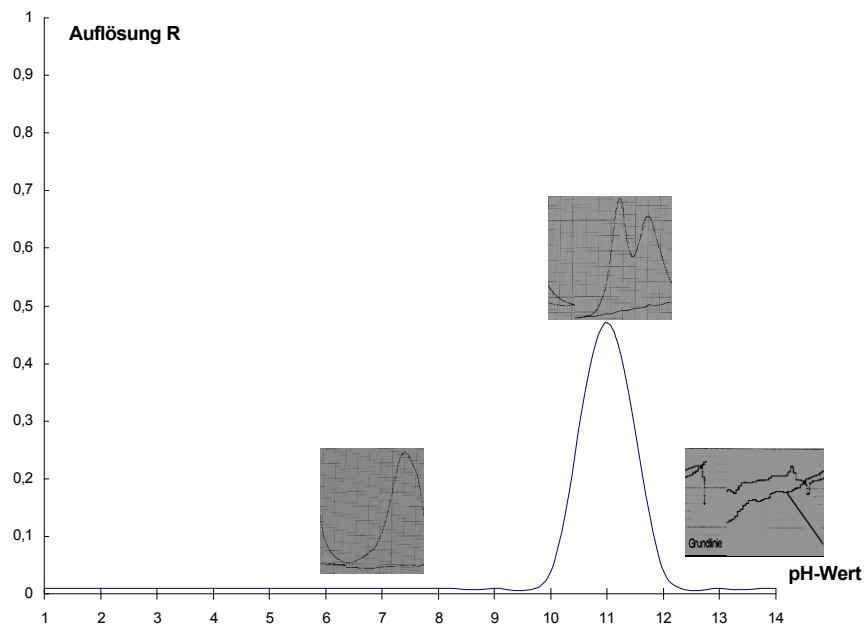


Abbildung 13: Auflösung R als Funktion des pH-Wertes:  
Das System Pb und Tl mit Sn und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   
Entwicklung des Ordinatenwertes s. Text

Die obige Abbildung 13 und die vergleichbaren Abbildungen 8 und 9 in Tz 9.3.1 (S. 119 bzw. 121) geben jeweils ein etwas unterschiedliches Systemverhalten wieder. Besonders deutlich ist der Unterschied zwischen Abbildung 9 und 13 bei pH 7:

Während bei der qualitativen Auswertung der Polarogramme ohne Anwesenheit der Sn-Störung eine beträchtliche Trennleistung vorliegt, ist die Auflösung R bei vorliegender Sn-Störung Null.

Die Grund-Voraussetzungen der drei Systemverläufe sind unterschiedlich, wobei Abbildung 13 gewissermassen die experimentelle Bestätigung der aus Literaturangaben erstellten Abbildung 8 ist.

Es kann daher bestätigt werden, dass der Sn-Störung nur ab pH 11 entgangen werden kann, was aber zu einer versuchs-technisch riskanten Situation führt, in der

---

die  $\text{Ca(OH)}_2$ -Störung schnell wirksam wird und so eine Messung komplett verhindert.

Hier drängt sich die Robustheits-Frage geradezu auf, denn die Angabe der Auflösung  $R$  von 0,47 bei pH 11,5 sagt allein nicht viel aus. Der absolute Wert ist im Vergleich zu Chromatogrammen niedrig, für die Polarographie ist allerdings eine teilweise Überschneidung unproblematisch. Nicht ohne die experimentellen Verläufe erkennbar ist die Tatsache, dass der pH-Wert an dieser Stelle penibel eingehalten werden muss, um polarographisch messen zu können. In Tz 11.2 und Tz 11.7 (S. 155 bzw. 166) werden die Schwierigkeiten im Umgang mit dem  $R_s$ -Begriff und der Vergleichbarkeit von  $R$  geschildert.

## 10.5 Polarographie und Robustheit

Ein Teil der in Tz 7 (S. 87) aufgeführten Möglichkeiten zur Robustheits-Betrachtung soll nun mit dem experimentell gewonnenen Datenmaterial aus Tz 9 bzw. 10.4 (S. 110 bzw. 138) zur Polarographie ausgewertet werden.

Dafür werden zunächst die bereits zur Verfügung stehenden Robustheits-Begriffe auf das Datenmaterial bezogen, um zu zeigen, wie weit man ohne die Hilfe der Wissenschaftstheorie oder Präziserungs- und Variations-Möglichkeiten der Sprache gelangt.

Später sollen dann die erarbeiteten Instrumente angewendet bzw. kombiniert werden, um die geeignete und angemessene Einflussnahme der theoretischen Werkzeuge auf das *praxis-orientierte Gesamtwerk der Chemie* zu bestimmen.

Das vorliegende Daten-Material ist mit den vielen einzelnen Messwerten der Nitrophenolsynthese nicht vergleichbar. Es wurde ein Gesamtsystem entwickelt, für das viele Einzel-Polarogramme mit jeweils mehreren Analyten aufgenommen wurden. Das System, das daraus besteht, dass Blei und Thallium simultan bestimmt werden sollen, wird durch vorliegendes Zinn und störende Matrix  $\text{Ca(OH)}_2$  derart beeinflusst, dass nur ein schmales pH-Intervall überhaupt eine Aussage zulässt.

---

Das liegt aber auch an der Wahl des quantifizierenden Instrumentes: der *Auflösung R*. Bei diesem Konzept kann nicht zwischen unaufgelösten Peaks und völlig unauswertbaren Polarogrammen unterschieden werden. Gerade in diesem Aspekt unterscheiden sich die Abbildung 9 in Tz 9.3.1 (S. 121) und Abbildung 13 in Tz 10.4 (S. 139). Somit kommt es grundsätzlich auf die Fragestellung der gewünschten Bestimmung an, denn bei der Aufgabe der simultanen Bestimmung von Pb und Tl ist es notwendig, zwei aufgelöste Peaks zu erhalten. Will man lediglich einen Index der Schwermetall-Belastung ermitteln, kann ein Summenpeak ausreichen. Die jeweilige Systemleistung ist also eng mit der Aufgabenstellung verknüpft und wird im folgenden getrennt diskutiert.

#### 10.5.1 Aufgelöstes Systemverhalten

Die höhere Anforderung an das System wird zweifellos bei der Betrachtung der Auflösung gestellt. Abbildung 13 in Tz 10.4 (S. 139) zeigt daher auch nur einen schmalen Bereich mit überhaupt berechenbarer Systemleistung (= Auflösung) bei pH 11,5.

Diese Situation entspricht klar der klassischen Robustheits-Betrachtung mit Hilfe der sog. *Kathedralen-Funktion*, wie sie in der Einleitung zu Tz 9 (S. 110) dargestellt wird und letztlich auf *Wünsch*<sup>93</sup> zurückgeht. Es existiert ein schmales Intervall, in dem eine hohe Systemleistung möglich ist und wo die Zusatzaussage über die Robustheit (R.) des betrachteten Bereiches zwingend notwendig ist, um eine adäquate chemisch verwertbare Aussage zu treffen.

Ähnlich wie in Tz 10.3.2 (S. 134) dargestellt, kann auch hier die Aussage der R. erweitert werden, indem das Vokabular der Elastizitäten angewendet wird. Dies führt jedoch zu keiner neuen Darstellungs-Möglichkeit, da nur ein einziger echter Messwert existiert (was, wie oben gezeigt an der Fragestellung liegt).

In dieser Situation ist das Rs.-Konzept nach *Wildner*<sup>94</sup> zur Anwendung geeignet, bei dem eine *integrale R*. bestimmt werden kann:

---

<sup>93</sup> *Wünsch, G.: J. Prakt. Chem. 336, 319, 1994*

<sup>94</sup> *Wildner, H., Wünsch, G.: J. Prakt. Chem. 339, 1997*

Dafür muss zunächst eine *Normierung* der System-Eigenschaft (Zielgrösse) und der Variablen durchgeführt werden, was zu dimensionslosen Rs.-Zahlen führt und so die schon häufig angesprochene Abstraktion vom betrachteten System möglich macht. Dieses führt zu einer generell verwendbaren Kenngrösse.

Entscheidend in diesem Normierungs-Kontext ist aber auch die ganz unterschiedliche Betrachtungs-Weise der Rs.-Bestimmung an sich: In der klassischen (differenziellen) Betrachtung wird speziell der Arbeits-Punkt oder -Bereich untersucht. Hier hingegen findet eine Beschreibung des Gesamtsystems statt, was eben gerade in der Normierung des **gesamten möglichen** Systems zum Ausdruck kommt (bspw. können die vom Hersteller angegebenen Minima und Maxima eines Messgerätes eingesetzt werden).

Die genannte Normierung findet nach *Wildner*<sup>95</sup> wie folgt statt (s. Gleichung 16):

$$S_{norm.} = \frac{S_{unnorm.} - S_{min}}{S_{max} - S_{min}} \quad \text{Gleichung 16}$$

Hier entspricht S der Systemeigenschaft und gleichermassen wird auch die Variable V normiert, was in beiden Fällen zu veränderten, eben normierten, Intervallen führt: Während das Intervall der Zielgrösse vorher durch  $[S_{min}, S_{max}]$  bestimmt war, ergibt sich nun  $[0,1]$  bzw. die Möglichkeit der prozentualen Angabe.

Mit den normierten Grössen kann man direkt die integrale Robustheit berechnen. Hier wird eine vereinfachte, genäherte Rechenvorschrift angegeben (s. Gleichung 17).

$$R_{i,j,int.} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{i,norm.} \quad \text{mit } 0 \leq R_{i,j,int.} \leq 1 \quad \text{Gleichung 17}$$

Die Normierung der Auflösung R und der pH-Skala aus Abbildung 13 auf S. 139 führt zu einer unveränderten, weil schon normierten, aber jetzt dimensionslosen  $R_{norm.} = 0,47$  und dem normierten  $pH_{norm.} = 0,81$ .

---

<sup>95</sup> *Wildner, H., Wünsch, G.: J. Prakt. Chem. 339, 1997*

---

In Gleichung 17 kann nun für  $n = 10$  gesetzt werden, da es sich auf der pH-Skala nun um 10 äquidistante Schritte handelt. Die Berechnung der Summe gestaltet sich jedoch als zu aufwendig, so dass der Weg über die direkte Integrierung von Kurven-Verläufen mit Hilfe geometrisch-symmetrischer Figuren (Rechtecke, Dreiecke) gewählt wird. Diesen Berechnungs-Grundlagen folgen auch die meisten Tabellen-Kalkulations-Programme zur Darstellung der Peaks.

**So ergibt sich eine integrale Robustheit von 0,047.**

In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich mit anderen Zahlenwerten schwierig, bei *Wildner*<sup>96</sup> sind jedoch im Anhang mehrere Funktionen und ihre integralen Robustheiten (R.) aufgeführt, die deutlich machen, dass ein z.B. zweifach so breiter Peak eine wesentlich höhere integrale R. zur Folge hat. Erkennbar ist ausserdem, dass der hier errechnete Wert für die integrale R. **und** die zugehörige Veränderung der Zielgrösse Auflösung R mit den dort angegebenen Funktionsverläufen und Werten durchaus vergleichbar sind. Die dortige Abbildung 1b) einer normierten Testfunktion zeigt einen ähnlichen Verlauf wie Abbildung 13 auf S. 139 bei einer *integralen Robustheit* von 0,055.

#### 10.5.2 Summenpeaks zur Schwermetall-Bestimmung

Bei einer veränderten Fragestellung, die nicht die quantifizierende Aussage der Auflösung beinhaltet, sondern eine eher qualitative Einschätzung vorzieht, ob überhaupt Schwermetalle vorhanden sind, gibt Abbildung 9 auf S. 121 im Grunde schon Auskunft: Obwohl dort die qualitative Einschätzung der Systemleistung = Trennleistung stattgefunden hat, zeigen die (ebenfalls nur qualitativen) Miniatur-Polarogramme doch ganz deutlich, dass eine Antwort auf die generelle Frage nach Schwermetall-Belastung in einem sehr breiten pH-Bereich gegeben werden kann. Lediglich ab pH 11,5 ist keine Aussage mehr zu machen. Dies ergibt bezüglich der Systemleistung, wie auch der Robustheit der Schwermetall-Bestimmung in Abhängigkeit vom pH-Wert eine gut darstellbare Funktion (s. Abbildung 14).

---

<sup>96</sup> *Wildner, H., Wunsch, G.: J. Prakt. Chem. 339, 1997*

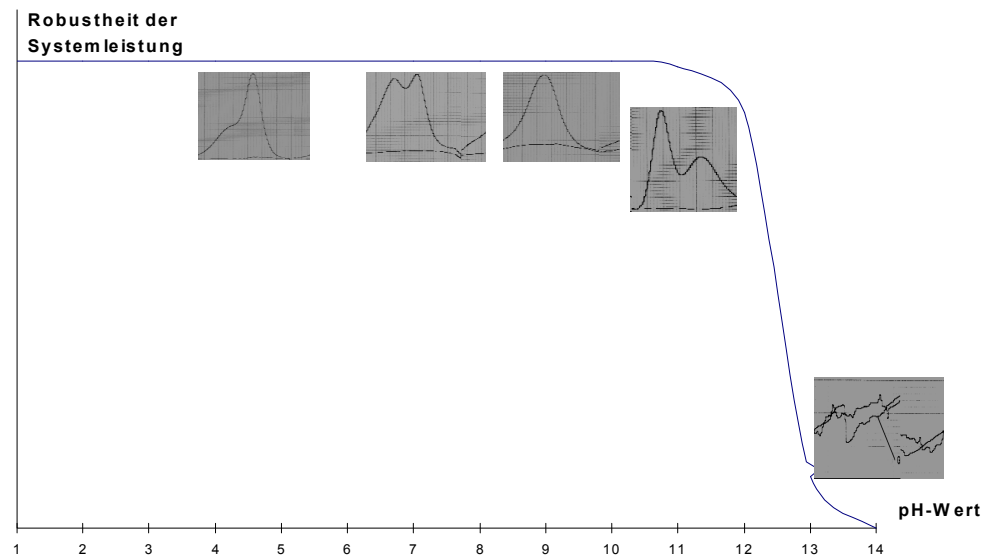


Abbildung 14: Robustheit der Schwermetall-Bestimmung  
(Die Ordinate ist nur qualitativ zu verstehen)

Dieses Tz hat hauptsächlich die Aufgabe, darauf hinzuweisen, wie entscheidend die Ausgangs-Fragestellung für die Argumentation und das erreichte Ergebnis ist. Dieser Zusammenhang tritt häufig in wissenschaftlichen Projekten auf, besonders oft dann, wenn die Kommunikation, die Verständigung über Anforderungen und Leistungen im Mittelpunkt steht, was immer beim Kontakt zwischen Fachleuten und fachlichen Laien der Fall ist. Dort findet sich der Experte schnell in der Rolle des Vermittlers wieder, der eine Schnittmenge zwischen den Wünschen des Kunden und den möglichen Leistungen des Verfahrens bilden muss.

Genau diese geforderten Fähigkeiten eines Naturwissenschaftlers sind es, die nur entwickelt werden können, wenn genügend Verständnis für sprachliche und psychologische Komponenten vorhanden ist.

Tz 11 (S. 154) über die Sprache soll gerade dazu anregen und Hilfestellungen geben.

Abschliessend werden verschiedene Szenarien entwickelt, um deutlich zu machen, wie die numerischen Angaben, die Ausführungen zur Qualitätssicherung und Risikobetrachtung und der Robustheits.-Begriff verknüpft sind.



---

## 10.6 Szenario 1 zur Robustheit

Ein mittelgrosses Industrieunternehmen stellt Nitrophenol durch Nitrierung von Phenol her. Das Produkt wird als Zwischenstufe für Farbstoffe und Pharmazeutika genutzt und daher an weiterverarbeitende Firmen verkauft. Aus diesem Grund muss das Unternehmen bestimmte Grenzwerte und Qualitätszusagen einhalten. Unter anderem darf die Hauptproduktausbeute einen Mindestwert nicht unterschreiten, da sonst die alternativ entstehenden Nebenprodukte die Qualität herabsetzen. Ein einfaches Bestimmungskriterium ist die Farbe bzw. das Absorptionsspektrum des Produktes, da lediglich eine schwach-gelbe Färbung und entsprechende Absorptionsbanden von p-Nitrophenol auftreten dürfen. Diese gelbe Farbe kommt im wesentlichen durch Abgabe des Hydroxylprotons zustande. Ist das Produkt jedoch deutlich rot gefärbt, fand eine erhebliche Nebenproduktbildung, das Cracken der Benzolringe, statt.

Das Unternehmen ist also daran interessiert, bestmögliche Qualität, d.h. *grösstmögliche Hauptproduktausbeute* zu liefern.

Wie schon verschiedentlich gezeigt, bedeutet das Erhöhen der Ausbeute einer Reaktion zunächst viel Wissen und Erfahrung über die ablaufenden Prozesse. Hat man einen Arbeits-Punkt oder -Bereich gefunden, an dem sich diese Ausbeute realisieren lässt, wurde also bereits entsprechendes Kapital für dieses Erreichen gebunden. Jetzt beginnen aber erst die eigentlichen kapitalintensiven Schritte:

- ständiges Analysieren und Kontrollieren des IST-Zustandes,
- angepasstes Definieren und Variieren des SOLL-Zustandes,
- entsprechendes Abstimmen und Verändern aller betroffenen Instanzen, Regler und Abschnitte, um den IST- dem SOLL-Zustand möglichst weit anzunähern.

Neben den eigentlichen genannten Aufgaben beginnt daher ein Abschnitt in der Produktionsplanung des Unternehmens, in dem nicht einfach jeder etwas innerhalb des Produktionsablaufes ändern darf, ohne andere zu informieren oder seine Änderungen zu dokumentieren. Eine zentrale Koordination aller Abschnitte ist notwendig, was das Erstellen eines Management-Planes erfordert.

---

Natürlich könnte einfach die Unternehmensleitung bestimmen, das alles getan werden muss, um die Qualität möglichst hoch zu halten. Eine Alternative wäre die Ausgabe der Forderung, so preiswert wie möglich zu produzieren. Beide Extrema sind bei einer weitsichtigen Planung irrelevant und daher wird man einen Mittelweg wählen unter Berücksichtigung der Kriterien des *Risiko-Managements* aus Tz 5 (S. 27).

Dort werden Strategien vorgeschlagen, wie Risiken zu betrachten oder zu bewerten sind. Diese Kriterien sind aber auch geeignet, um ständige Risiken in Form von ungewünschten Veränderungen der Produktionsbedingungen zu beschreiben. Als Kenngröße für solche Bedingungen eignet sich der umfangreich ausgeführte Robustheits-Begriff, der den herrschenden Zuständen lediglich angepasst werden muss.

Nicht unterschätzt werden darf auch die rechtliche Seite der Unternehmung, da hier, je nach Ausfertigung, ein *Kauf-* oder *Werkvertrag* über das hergestellte Produkt mit entsprechenden zugesicherten Eigenschaften vorliegt. Dieser könnte unter Umständen angefochten oder gewandelt werden, wenn das Unternehmen den vertraglich festgelegten Leistungen nicht nachkommt. Darüber hinaus könnten umfangreiche Schadensersatzforderungen folgen, sodass im Falle von minderer Qualität eine Art *Straffunktion* bestimmt werden kann.

Schon bei der ersten Entscheidung, ob man bei der höchstmöglichen oder besser bei einer robusten Ausbeute produzieren sollte, sind benutzerbezogene Fragen zu klären. Welche Prioritäten hat der Hersteller; welche Grenzen müssen eingehalten werden, um die Anforderungen der Kunden und des Gesetzgebers zu erfüllen?

Über solche Fragestellungen findet eine Annäherung statt: Spricht man über die Ausbeute allgemein, führt dieses zur Nebenprodukttrate. Hier kann jetzt unterschieden werden, ob lediglich weniger Hauptprodukt erzeugt wird, oder ob das anfallende Nebenprodukt Schwierigkeiten bei der Abtrennung macht und eventuell qualitativ mindernd wirkt.

---

Die durchschnittliche Ausbeute an Nitrophenol bei den bisher üblichen Reaktionsbedingungen (Temperatur= 60 °C, Dauer bis zum Quenchen= 30 min) beträgt 70% Hauptprodukt, d.h. ein Gemisch aus o- und p-Nitrophenol. Die verbleibenden 30% teilen sich in 28% Edukt und 2% teerige Nebenprodukte auf. Diese 2% meist langkettigen ungesättigten Aliphate beeinflussen die Qualität des Hauptproduktes nicht, bei höheren Anteilen ist jedoch mit minderer Produktqualität zu rechnen. Gleiches gilt für die zurückbleibenden Edukte, wobei das Abtrennen der Edukte wesentlich einfacher als die Beseitigung der Nebenprodukte ist.

Bisher wurden in diesem Unternehmen keine Massnahmen zur Verbesserung oder Regelung der Produktion, bezüglich eines Risiko-Managements oder Untersuchung betriebswirtschaftlicher Faktoren bzw. einzuhaltender Grenzwerte getroffen.

Im Rahmen einer Umstrukturierung und Überprüfung auf Förderwirksamkeit soll der Produktionsablauf analysiert, bewertet und wenn nötig verändert werden.

Da 70% Ausbeute in der industriellen Fertigung einen guten Wert darstellt, wird lediglich versucht, in der Nähe der eingestellten Parameter Temperatur und Zeit zu besseren Ergebnissen zu gelangen. Neben der Optimierung der absoluten Ausbeute muss aber auch die Veränderung der Ausbeute bei Variation der Versuchsparameter untersucht und die dafür nötigen Massnahmen und der Aufwand für die Regelung bewertet werden. Diese umfassenden Untersuchungen werden dann in einem Management-Plan zusammengestellt, was die Feststellung von betriebswirtschaftlichen und juristischen Grössen (Deckungsbeiträge und Straffunktionen) gestattet.

Der zu untersuchende Bereich der beiden Versuchsparameter Temperatur und Zeit schränkt sich durch Vergleiche mit der Literatur wie folgt ein:

- Eine Reaktionszeit  $> 45 \text{ min}$  ist nicht sinnvoll, da sich bei Nitrierungsreaktionen recht schnell ein Gleichgewicht einstellt und so keine signifikante Erhöhung der Ausbeute mehr zu erwarten ist. Verringert man hingegen auf  $< 15 \text{ min}$ , so läuft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die Bildung des  $\sigma$ -Komplexes, eventuell nicht mehr vollständig ab. Darüber hinaus benötigt die Lösung bis zur vollständigen Durchmischung ebenfalls einige Minuten.

- Eine Reaktionstemperatur  $> 80\text{ °C}$  ist nicht sinnvoll, da in diesem Bereich bereits oxidiert wird und sich daher vermehrt nitrose Gase entwickeln. Die Temperatur auf  $< 40\text{ °C}$  abzusenken, ist ebenfalls nicht geeignet, da auch bei aktivierten Aromaten eine gewisse Mindesttemperatur notwendig ist.

Damit ergeben sich also die Bereiche  $40\text{...}80\text{ °C}$  und  $15\text{...}45\text{ min}$ , in denen das Unternehmen versuchen kann, die Ausbeute zu optimieren, die Kosten oder das Risiko zu minimieren bzw. eine eventuelle Straffunktion zu bestimmen. Die folgende Tabelle gibt die relevanten Daten wieder (s. Tabelle 16).

Tabelle 16: Daten zu Szenario 1

<b>Temperatur</b> <b>T</b> [°C]	Ausbeute A, absolut [%]	Robustheit $\Delta T/\Delta A$ [°C/%]	Kosten $\Delta K/\Delta T$ [DM/°C]	Risiko Ausstoss nitroser Gase	Strafe mindere Qua- lität, Abtren- nung nötig
40	38	-	-	sehr niedrig	sehr hoch
45	40	2,5	500	sehr niedrig	sehr hoch
50	60	0,25	550	sehr niedrig	niedrig
55	65	1	600	niedrig	niedrig
60	70	1	650	niedrig	sehr niedrig
65	72	2,5	700	mittel	niedrig
70	73	5	800	mittel	niedrig
75	55	(-)0,28	900	hoch	sehr hoch
80	50	(-)1	1100	sehr hoch	sehr hoch
<b>Zeit</b> <b>t</b> [min]	Ausbeute A, absolut [%]	Robustheit $\Delta t/\Delta A$ [min/%]	Kosten $\Delta K/\Delta t$ [DM/min]		
15	35	-	-		
20	40	1	200		
25	60	0,25	200		
30	70	0,5	200		
35	71	5	200		
40	72	5	200		
45	72	°	200		

---

Anmerkungen zu Tabelle 16:

Anm. 1: Im Bereich Reaktionszeit wird kein Risiko und keine Strafe angegeben, da ein Verlängern lediglich höhere Kosten verursacht, sonst jedoch keine Konsequenzen hat.

Anm. 2: Die ersten beiden Zeilen der Robustheiten erhalten keine Angaben, da Robustheiten immer als Differenzen-Quotienten aufzufassen sind. Analoges gilt für die Kosten. Darüber hinaus muss beachtet werden, dass sich die Robustheit auf die Differenz zur Einstellung **davor** bezieht. Es können sich also andere Werte ergeben, wenn man z.B. mit Temperatur-**Erniedrigungen** oder Zeit-**Verkürzungen** argumentiert. Diese Problematik zeigen jedoch alle Berechnungen, die auf Differential-, Differenzen-Quotienten oder Integralen basieren.

Anm. 3: Bei 75 und 80 °C ergeben sich negative Robustheiten, die Vorzeichen können jedoch auch weggelassen werden und sind so als weiteres Instrument zur Unterscheidung verschiedener Werte aufzufassen.

Anm. 4: Bei 45 min ergibt sich ein idealer Wert für die Robustheit: unendlich, d.h. keine Veränderung.

Anm. 5: Die Straffunktion im ersten Teil der Tabelle 16 durchläuft zwei Maxima, da bei niedriger Temperatur die übrigbleibenden Edukte die Qualität mindern, bei hoher Temperatur vermehrt abzutrennende Nebenprodukte entstehen.

Anm. 6: Die Grenzkosten pro °C nehmen mit steigender Temperatur zu, die Grenzkosten pro min bleiben aus apparativen Gründen konstant.

Anhand der Daten in Tabelle 16 können nun Minima bzw. Maxima angegeben werden, die nachfolgend Produktions-Strategien erzeugen:

- (1.) Die höchste Ausbeute wird bei 70 °C bzw. 40...45 min erreicht, wobei diese beiden Parameter als unabhängig von einander angesehen werden.
- (2.) Die robusteste Ausbeute liegt ebenfalls im Bereich  $T = 70 \text{ °C}$  und  $t = 40...45 \text{ min}$  vor.

- (3.) Die niedrigsten Grenzkosten, d.h. zusätzlich aufzuwendendes Kapital liegen natürlich bei der niedrigsten Temperatur und der geringsten Zeit vor, wobei das Aufheizen deutlich mehr Kapital zehrt als die verlängerte Reaktionszeit.
- (4.) Das niedrigste Risiko ergibt sich zwischen 40...50 °C, während (5.) die geringste Strafe bei T= 60 °C auftritt.

Deutlich erkennbar ist, dass die einzelnen Extremwerte bei ganz unterschiedlichen Produktions-Parametern liegen. Es ist daher notwendig, dass der Betrachter Bewertungs-Massstäbe erstellt, welche Kriterien mit welcher Wichtung in einer Aussage vorkommen sollen. Dabei könnten alle Kriterien natürlich in Form von Kosten erfasst werden, denn bspw. die Ausbeute korreliert direkt mit den Erlösen. Auch das Risiko, für die Emission nitroser Gase verantwortlich gemacht zu werden, kann letztlich in DM beziffert werden. Jedes Unternehmen wird Gesamt-Kosten-minimierend bzw. Gesamt-Gewinn-maximierend arbeiten, wobei auch hier einerseits langfristige Überlegungen oder gar soziale, ökologische oder image-orientierte Zielsetzungen der einfachen Kosten-Nutzen-Rechnung entgegenstehen können.

In der folgenden Tabelle werden Entscheidungs-Alternativen aufgeführt, die sich aus der Kombination der verschiedenen Kriterien ableiten lassen (s. Tabelle 17).

Tabelle 17: Entscheidungsalternativen

Alternative, optimiert auf	Kriterien, übergangen	Ergebnis, in Parametern
Robustheit	Kosten, Risiko	T = 70 °C, t = 45 min
Risiko	Ausbeute, Strafe, Robustheit	T = 40 °C
Strafe	Kosten, Robustheit	T = 60 °C

---

Dieses Tz hat die Aufgabe, in kurzer Form zu zeigen, wie schwierig sich eine Entscheidungsfindung in einem Unternehmen darstellt. Der Robustheits-Begriff kann als wesentliche Kenngrösse, vergleichbar mit Kosten, Ausbeute, Risiko oder Strafe dazu beitragen, eine Entscheidung herbeizuführen. Zieht der Benutzer auch die Robustheit (R.) einer Zielgrösse als Kriterium heran, so kann er eine komplexe Situation einfacher bewerten: Die Tatsache, dass die Zielgrösse selbst schwankt, ihre relative Veränderung an sich und der Umfang des Regelapparates für diese Schwankungen gehen alle in die Bewertung mit ein. Nur wenn eine Variable in der Produktion so ungenau einstellbar ist, dass ihre Veränderung ein Schwanken der Zielgrösse zur Folge hat, spricht man erst über R.

---

## 10.7 Szenario 2 zur Robustheit

Ein Analyselabor soll als Auftragsarbeiten routinemässig wässrige Proben des industriell hergestellten Düngers *Norge-Salpeter* auf deren Schwermetall-Belastung überprüfen. Der Hersteller ist verpflichtet, seinen Kunden, Genossenschaften und Großbauern, diese Gutachten zusammen mit der Ware zu übergeben, um sicherzustellen, dass die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte bei der Düngung landwirtschaftlich genutzter Flächen und sachgemäßem Gebrauch der Dünger eingehalten werden.

Dem Labor steht ein Polarographieanlage zur Verfügung, mit der sie die angelieferten Proben auf Pb, Tl und Sn untersuchen sollen.

Wie in Tz 9.3 (S. 116) schon beschrieben, ist die prinzipielle Nachweis- und Trennmöglichkeit der Polarographie bezüglich der drei Analyten hoch. Die Leistung liegt allerdings nur in 1molarer Natronlauge vor, was hier nicht realisiert werden kann, da durch die Düngermatrix bereits ab pH 12 störendes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ausfällt. In Versuchsreihen ergibt sich eine hohe Trennleistung bei pH 11, die reproduzierbar erreicht wird (vgl. Abb. 8, S. 119).

Problematisch für die Planung der Auftragsarbeiten ist die Tatsache, dass die Trennleistung in diesem Bereich jedoch nicht sehr robust ist, sie fällt zu pH 10 und 12 hin stark ab. Durch einen hohen und kostenintensiven Regelaufwand und hierdurch geringe Änderungen der Variablen pH, kann sichergestellt werden, dass das Polarogramm nicht fehlinterpretiert wird und die eventuell überschrittenen Grenzwerte nicht erkannt werden.

Bei kostenminimaler Sichtweise, d.h. möglichst geringem Einsatz an Kapital für das Regelwerk oder für Mitarbeiterschulungen, muss eine Straf- oder Risikofunktion bestimmt werden. So kann deutlich gemacht werden, was bei einem Fehlgutachten folgt und welche Kosten dabei anfallen.

In erweiterten Untersuchungen wird festgestellt, dass, bei pessimistischer Einschätzung der Standardabweichung der Messung an sich, innerhalb des pH-Intervalls 10,3...11,5 gemessen werden kann.

Ohne teuren Regelaufwand lässt sich der pH auf  $11 \pm 1$  dauerhaft einstellen. Legt man ein gleichmässiges, symmetrisches Schwanken zugrunde, wird also gleich oft



---

in jedem Abschnitt zwischen 10,0...12,0 gemessen; an jedem dieser zwanzig Dezimal-Schritte (10,0...10,1...10,2...) wird gleich oft gearbeitet. Acht Einheiten liegen ausserhalb, zwölf Einheiten innerhalb des gewünschten Bereiches, woraus folgt, dass 8 von 20 Analysen = 40% mangelhaft sind.

Ein mangelhaftes Gutachten führt eventuell zunächst für den Hersteller zu Schwierigkeiten mit seinen Kunden, langfristig jedoch zur Entscheidung, den Laborbetrieb zu verändern.

An dieser Stelle spricht alles für eine Investition in eine pH-Wert-Regelung.

Möchte der Hersteller nun verschiedene Analyseverfahren, Polarographen, Regelsysteme oder unterschiedliche Kostenstrukturen aneinander anpassen, eignet sich auch die *integrale* Robustheits-Betrachtung und Verbindung mit einer Kostenfunktion.

Für dieses Szenario ergibt sich, wie in Tz 10.5.1 (S. 141) gezeigt wird, eine integrale Robustheit ( $R_{int}$ ) von 0,047, was oben bereits mit einer Risiko-Wahrscheinlichkeit von 40% ausgedrückt wurde. In dieser Situation ist der Rs.-Begriff also in der Lage, eine Risiko-Aussage zu ersetzen, auch wenn er in diesem einfachen Beispiel eine sehr anschauliche Zahl von 40% scheinbar verkompliziert. Übliche Risiken sind jedoch nicht derart leicht berechenbar und die erwünschte Verbreitung des Rs.-Begriffes führt von sich aus zu einer Gewöhnung an die Zahlenwerte.

Die bei einer R von 0,047 eintretende Strafe, der Rücklauf einer Dünger-Charge, beläuft sich auf DM 1000,- inklusive der Transportkosten.

An dieser Stelle ist der Benutzer, bspw. die Unternehmensführung, aufgefordert, einer Einschätzung abzugeben, ob diese R bei der drohenden Strafe angemessen ist. Sollte der Investitionsaufwand für den Regler sehr hoch sein, könnte eine R von 0,05...0,1 durchaus angemessen sein. Folgt aber auf eine Fehlanalyse eine Strafe in Form der Kündigung des Vertrages mit dem Hersteller, wird die Leitung des Analyselabors nur deutlich höhere Rs.-Werte akzeptieren.

Es wird deutlich, dass neben den traditionellen Kenngrössen und Begriffen in der Chemie neue Ansätze erforderlich sind: Kosten, Risiken und mögliche Strafen müssen analysiert und bewertet werden. Für derart komplexe Fragestellungen eignet sich das umfassende Rs.-Konzept in seinen verschiedenen Varianten.

---

## 11 Bestimmung der Robustheit

Dieses Tz stellt die Anwendung der wissenschaftstheoretischen Instrumente dar. Vergleichbar der *Sprachphilosophischen Untersuchung der Begriffe* (s. Tz 15.4.5, S. 217), die dazu beitragen soll, die Begriffe *Robustheit* und *Stabilität* gegenüberzustellen, kann hier gezeigt werden, dass die Auseinandersetzung mit der Sprache zu einer Präzisierung und Verbesserung der getroffenen Aussagen führt.

Im Verlauf dieses HauptTz wird in zwei Zwischenergebnissen vorgestellt, wie weit die Untersuchungen jeweils geführt haben, um eine Weiterentwicklung bei Anwendung der Instrumente Logische Propädeutik, Definitionslehre, Formale Logik und Analoges Problemlösen deutlich zu machen.

### 11.1 Zwischenergebnis 1

An diesem Punkt stehen verschiedene mathematische Konzepte zur Verfügung und wurden bereits angewendet: Die klassische *differentielle*, die *elastische* und die *integrale Robustheit*. Bezüglich der Formulierung *elastische Robustheit*, bzw. der auftretenden Schwierigkeiten bei unscharfen Begriffen s. Tz 11.2, 11.4 und 11.7 (S. 155, 161, 166). Bisläng können nur Unterschiede in der Anwendung auf das jeweilige Datenmaterial festgestellt werden.

Dennoch ist bereits der Einfluss der Fragestellung, der Kommunikation, der beteiligten Personen, eben **der Sprache selbst** deutlich geworden:

- In Tz 9.3.1 (S. 118) führen unterschiedliche Ansätze der Betrachtung zu verschiedenen Funktionen.
- In Tz 10.5.2 (S. 143) wird der Summenpeak der Metall-Bestimmung als Alternative diskutiert.

Werden nun im folgenden philosophische und psychologische Werkzeuge herangezogen, um den Einfluss der Verständigung bewerten zu können, so ist noch einmal darauf hinzuweisen, dass die sprachbezogene Situation der Chemiker

---

verbessert und nicht etwa nur sprach-philosophische Fortschritte gemacht werden sollen (vgl. Argumentation in Tz 4, S. 10).

## 11.2 Robust als Prädikator

Im Rahmen der Logischen Propädeutik und der Prädikation (s. Tz 6.2, S. 51) wurde bereits auf die Notwendigkeit, aber auch auf die Problematik von unscharfen Prädikatoren eingegangen. Besonders am Beispiel des Gegensatzes Metall/Nichtmetall (s. Tz 6.3, S. 54) wird deutlich, dass eine Betrachtung mit mehreren Niveaus für die Vergabe des Prädikators den grössten Erfolg liefern wird. Darüber hinaus ist auch erkennbar, dass mehrere Kriterien (Kenngrössen) nötig für einen zugewiesenen Begriff sein können, dort bspw. Dichte und spezifischer Widerstand. Auch wenn plausibel gemacht wurde, dass Wissenschaft an Präzision interessiert ist (s. Tz 6.2.1, S. 52), sind nur die absolut notwendigen Einschränkungen zu treffen, um nicht die Flexibilität im Umgang mit den Begriffen zu verlieren: Natürlich ist das nur quasi-kristalline Glas kein Festkörper im üblichen Sinne. Da aber die mechanischen Bearbeitungsmöglichkeiten **und** die optischen Eigenschaften sehr gut mit der Betrachtung als feste Oberfläche korrelieren, ist es nur als *ökonomische Haushaltung mit Begriffen* zu bezeichnen, hier nicht noch weitere Zwischen-Stufen einzuführen.

Es gibt also zwei Annäherungs-Möglichkeiten an die Vergabe eines (unscharfen) Prädikators:

1. Bereits zu Beginn der Überlegungen, ob eine Systemgrösse/Reaktion (s.u.) robust sei, wird zugestanden, dass die Robustheit (R.) nicht einen exakten Wert besitzt, sondern unterschiedliche Niveaus haben kann.
2. Die Entscheidung, ob eine Systemgrösse/Reaktion (s.u.) robust sei, wird prinzipiell nur nach Betrachtung mehrerer ausgewählter Kriterien (z.B. Rand-Bedingungen, aber auch Versuchs-Variablen selbst) gefällt.

---

Sich mit diesen Möglichkeiten auseinander zu setzen ist keineswegs trivial. Will man den Rs.-Begriff als neue Kenngröße verbreiten und gleichzeitig Wert auf die angemessen durchdachte Verwendung des Begriffes legen, kommt man an vielen Grund-Überlegungen nicht vorbei. Vielleicht ist dieses das erste Beispiel für eine Begriffs-Bildung in der Chemie, bei der vor der eigentlichen Anwendung des Begriffes über die Vor- und Nachteile nachgedacht wird. Ungewöhnlich ist dieses Vorhaben in jedem Fall. Es erfordert Geduld, da nicht alle Massnahmen zu Verbesserungen führen und dennoch Bewusstsein für die eigene Wissenschaft und deren Sprache wecken können.

Eine weitere Betrachtung macht deutlich, dass eine quantifizierte Rs.-Aussage nur Sinn macht, wenn die Voraussetzungen mit einbezogen werden, um angemessen entscheiden zu können:

Die Summenpeak-Bestimmung aus Tz 10.5.2 (S. 143) ist ganz offensichtlich über einen breiten pH-Bereich (ca. **10 Einheiten**) nahezu konstant, also sehr robust.

Die Auflösung der beiden Pb- und Tl-Peaks in Tz 10.4 (S. 138) hingegen verändert sich innerhalb einer pH-Einheit beträchtlich. Da aber pH-Werte logarithmisch aufgetragen werden, handelt es sich hier immerhin um die Veränderung der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen-Konzentration um das Zehnfache. Daraus ergibt sich eine R. über eine **Zehner-Potenz**. Offenbar ist eine Angabe auch bei R. mit Bezug auf das Ausgangs-Datenmaterial zu betrachten.

Im Fall der Nitrophenol-Synthese sind die beiden o.g. Methoden (1) und (2) wie folgt zu interpretieren:

Tabelle 14 auf S. 135 gibt zwei Kriterien für die R. der Ausbeuten an den drei Messpunkten mit den Temperaturen 20, 45 und 70 °C wieder: Die Elastizität und die Steigung. Legt man klassisch nur die Steigung als Bedingung zugrunde, so ist der Punkt bei T= 45 °C genauso robust wie der T= 70 °C und beide dreimal so robust wie der bei T= 20 °C. Nimmt man die Aussage der Elastizitäten hinzu, relativieren sich die Aussagen zu der Vorstellung, dass gerade das Maximum den robustesten Bereich darstellt. Die anderen beiden Arbeits-Punkte sind ähnlich elastisch und damit ähnlich robust. Unbeachtet bleiben bei dieser Betrachtung die unterschiedlichen Vorzeichen.

---

### Was ist nun wie robust?

Nimmt man jetzt noch das Konzept der integralen R. hinzu, ist alle Vergleichbarkeit oder Abstrahierbarkeit dahin. Der eigentliche Grund für das gedankliche Durcheinander ist aber ein anderer: Alle mathematischen Modelle haben den Mangel, dass sie lediglich Zahlen liefern können und keine Aussagen formulieren oder gar Entscheidungen treffen können!

Der Forscher selbst ist gefragt. Er muss entscheiden, ob der Kurvenverlauf in Abbildung 11 (S. 130) und das Konzept der Elastizitäten aus Tz 7.2 (S. 88) und das daraufhin ausgegebene Ergebnis, der Arbeitspunkt mit  $T=45\text{ °C}$  sei der robusteste, zusammenpasst. Plausibel, rechnerisch korrekt oder nachvollziehbar ist jeder der mathematischen Kunstgriffe, aber ist er auch angemessen für den Prädikator *robust*?

Dabei darf nicht vergessen werden, dass, auch bedingt durch die Unschärfe, das Zusprechen des Prädikators *robust* kein Absprechen des Prädikators *anfällig* zur Folge haben kann (vgl. aber Tz 6.2, S. 51 ff. ) Robustheit und *Anfälligkeit* sind keine Gegenteile, sondern lediglich Kehrwerte auf der gleichen Skala (vgl. auch Tz 11.4, S. 161).

Parallelen zu Tz 15.2 (S. 186) über die Korrelations-Rechnung und die dort nötige Sorgfalt sind erkennbar.

In vielen Tz ist von sprachlichen Schwierigkeiten bei der Verwendung des Rs.-Begriffes die Rede. Darüber hinaus wird die Problematik bei einer *Ja/Nein-Entscheidung* bezüglich des Prädikators *robust* (*klassifikatorischer Begriff*) und bei der Vergleichbarkeit von ermittelten (errechneten) Rs.-Werten angesprochen. Ausführlicher wird dies in Tz 11.7 (S. 166) diskutiert.

### 11.3 Bestimmung der Robustheit

Die in Tz 4.2 (S. 13 ff.) eingeführten Begriffe der Robustheit und Anfälligkeit sollen hier mit Hilfe der Definitionslehre aus Tz 6.1 (S. 44 ff.) näher bestimmt werden.

Im Rahmen der Untersuchung über Festsetzungen, Feststellungen und Behauptungen wurde die *Nominaldefinition* genannt. Mit ihrer Hilfe können im Rahmen der *Festsetzungen für eine Sprache* kürzere Ausdrücke für einen längeren und komplizierteren gefunden werden. Die Festsetzungen **für** eine Sprache geben wieder, was ein Ausdruck bedeuten soll. Wie schon ausgeführt, ist eine solche Festsetzung nicht völlig willkürlich, daher muss im folgenden darauf geachtet werden, dass keine inhaltlichen Behauptungen implementiert werden (vgl. Tz 6.1.1, S. 45). Nach dem Vorbild aus Tz 6.1.2 (S. 47) am Beispiel *Quenchen* soll hier als Definiendum *robuste Reaktion* (vgl. Tz 11.2 und 11.7, S. 155, 166 zur sprachlichen Problematik) behandelt werden (robust und Robustheit werden so mit entwickelt):

**robuste Reaktion**

Chemische Umsetzung, bei der die Zielgrösse nur eine geringe Abweichung erfährt, wenn eine variable Grösse verändert wird.

Das zuvor links Stehende soll *neu, kurz, unbekannt und unverständlich* ohne das rechts Stehende sein. Das rechts Stehende muss *lang, alt, bekannt und verständlich* sein. Gerade die Tatsache, dass *robust* nicht völlig unbekannt und unverständlich ist<sup>97</sup>, führt zu Einschränkungen. *Reaktion* ist natürlich auch nicht unbekannt, was jedoch unproblematisch ist. Die Wertung, die mit dem Wort *robust* verbunden wird, eben die Tatsache, dass es sich nicht mehr nur um ein Wort, sondern bereits um einen Begriff, eventuell sogar mit Bedeutung handelt, (s. Tz 6.1.2, S. 47) ergibt:

Eine *robuste Reaktion* ist stabil, ungefährdet und relativ schwer beeinflussbar.

Dies stellt bereits eine weitere Definition dar und führt dazu, dass *robust* nicht mehr *vollständig neu* definiert werden kann. Für den Zweck, der hier angestrebt wird, stellt dieses kein Problem dar, denn diese Verwendung wurde ebenfalls von dem schon existierenden Begriff *robust* geprägt. Damit ergeben sich keine inhaltlichen Widersprüche, keine Differenzen zwischen der natürlich-sprachlichen und der hier definierten Bedeutung von *robust*.

Wollte man aber neue Situationen als robust bezeichnen, ohne sich Gedanken über die Bewertung zu machen, ergeben sich genau die Schwierigkeiten, die bei *Wölke*<sup>97</sup> und in Tz 4.2.4 (S. 17) schon beschrieben werden: Ein robuster Indikator mag für

---

<sup>97</sup> Wölke, A.: Robustheit - Nicht nur Arbeit am Begriff. Hannover: Universität, Diplomarbeit, 1996

---

eine lange Lagerung geeignet sein, aber sicherlich nicht für die Anzeige einer chemischen Veränderung.

Es ist daher sinnvoll, alle **Begriffe** in diesem Zusammenhang zu behandeln:

1. erwünschte Robustheit bleibt bestehen, Bsp.: Puffer-Wirkung des Blutes,
2. unerwünschte Robustheit = *Unsensibilität*, Bsp.: Siedeverzüge einer Lösung,
3. erwünschte *Anfälligkeit* = *Sensibilität*, Bsp.: Fällungsreaktion bei Gravimetrie,
4. unerwünschte *Anfälligkeit* bleibt, Bsp.: Zerstäuber-Leistung bei Salz-Fracht

Die *Empfindlichkeit* wird hier ausgespart, da sie als Kenngrösse in der Kalibration schon derart begrifflich besetzt ist, dass keine Freiheitsgrade mehr für die sprachliche Gestaltung vorhanden sind.

Diese scheinbare Verkomplizierung der Robustheits-Situation (vier Begriffe für einen Zusammenhang) birgt den grossen Vorteil der Annäherung an die natürliche Sprache und deren Phänomene in sich. Es ist nicht schwierig für einen Forscher, sich auch in seiner Fachsprache des natürlichen Vokabulars zu bedienen. Gerade dieses Umgangssprachliche, der sog. Labor-Jargon soll erhalten bleiben. Es fällt eben nur schwer, diese Begriffe, die meistens nicht ausreichend normiert wurden, zu quantifizieren und sie in veröffentlichungsfähigen Arbeiten zu übernehmen. Man stelle sich vor, in einer Dissertation über das Fortpflanzungs-Verhalten des Rehwildes würde dem Bock eine Sensibilität von 0,4 bescheinigt. Selbst mit einer guten Definition, einer Skala und einer adäquaten Begründung würde dieser Forscher nur verlacht, denn seine Begriffswahl führte dazu, dass der Leser über seine eigene Sensibilität ins Nachdenken käme.

Im chemischen Kontext hingegen ist diese Begriffs-Verwandtschaft unproblematisch, denn eine sensible, anfällige oder robuste Reaktion führt nicht zu Reflexionen über den eigenen Charakter, sondern bringt nur abstrahierte Erfahrungen aus dem Erinnerungs-Vermögen des Alltags mit ein.

In der folgenden Tabelle (s. Tabelle 18) werden die oben entwickelten Begriffe, ihre Definitionen und zusätzlich jeweils eine Bewertung angegeben.

Tabelle 18: Definitionen und Bewertungen

Begriff	Definition der Situation	Bewertung
1 Robustheit	Stabile, nur geringfügig veränderte System-Antwort auf eine Variation der Einfluss-Grössen.	Gewünschtes, positiv orientiertes Verhalten; führt zu günstigen Umständen, die durch geringe Veränderung ausgezeichnet sind.
2 Unsensibilität	Wenig variables, statisches System, das kaum auf neue Rand-Bedingungen reagiert.	Negative Bewertung durch Vorsilbe <i>Un-</i> , daher allgemein zu vermeidende Situation eines Systems.
3 Sensibilität	Schnelle und dynamische Verhaltens-Änderung schon bei geringer Einflussnahme von aussen.	Positive Eigenschaft durch Bezug zur <i>Empfindlichkeit</i> und so wünschenswertes Reagieren eines Modells oder Systems.
4 Anfälligkeit	Schwer zu kontrollierendes System, das auf minimale Veränderungen deutlich reagiert.	Negativ besetzter Begriff für eine ungewollte Reaktion oder Veränderung des betrachteten Systems.

In Tabelle 18 stellen die Begriffe 1 und 2, sowie 3 und 4 wie oben ausgeführt jeweils ein Begriffs-Paar für die gleiche Ausrichtung eines Systems in zwei verschiedenen Situationen dar und alle vier Begriffe beschreiben denselben Kontext.

Ab Tz 11.7 (S. 166) werden die hier dargestellten Ansätze verknüpft.



---

## 11.4 Logik als Verhaltensregel

Als eines der wesentlichen Merkmale der Formalen Logik wurde bereits in Tz 6.5 (S. 65) die **ausschliessliche Ausrichtung auf die Form und auf korrekte Verknüpfungen und Folgerungen** behandelt.

Inhalte allgemein, also Wertungen, Bemessungen und Ansprüche an das Ausgesagte sind nicht zu berücksichtigen.

Diese Situation ermöglicht die Betrachtung eines wissenschaftlichen Zusammenhanges, ohne die (sicherlich bedeutenden, aber auch manipulierenden) Äusserungen und Intentionen der betroffenen Personen, d.h. der Sender und Empfänger.

Die Formalisierung der chemischen Fachsprache (Tz 6.5.1, S. 67) hat gezeigt, dass die Abstraktion auch dazu führt, dass (nach kurzer Eingewöhnung) chemische Aussagen sehr viel kürzer und präziser gefasst werden können. Darüber hinaus ist der Wandel von einer Implikation mit verschiedenen hinreichenden Bedingungen zur Äquivalenz mit eindeutigen gegenseitigen Bezügen eine konsequente Umsetzung wissenschaftlicher Forschung. Gerade dieser Wechsel im Verknüpfungs-Zeichen steht für das Ausschliessen verschiedener Ursachen für eine Wirkung (vgl. die Einführung des Ursache-Wirkungs-Prinzips in Tz 6.5.6 (S. 78) *Angepasste Formale Logik*).

Was kann die Formale Logik im Zusammenhang mit dem Robustheits-(Rs.)-Begriff für die Verbesserung der chemischen Fachsprache leisten?

Die Aussage, **ob** ein System, eine Reaktion oder die betrachtete Eigenschaft robust sei, kann auch mit Hilfe der Logik formalisiert werden (vgl. Tz 11.2, S. 155, zur sprachlichen Problematik). An dieser Stelle wird mit der Formalen Logik nur eine Ja/Nein-Entscheidung bezüglich der R. erreicht, was an den genannten Stellen wieder aufgegriffen wird.

Da durch die Sätze der Formalen Logik eine zeilenweise Beschreibung der Situation stattfindet (vgl. Ende Tz 6.5.7, S. 80), erhält man die Möglichkeit der Anwendung von Experten-Systemen zur Bearbeitung solcher Aufgaben.

---

Die verschiedenen mathematischen Konzepte (s. bspw. Tz 11.1, S. 154) können durch Verknüpfung mit dem Adjunktions-Zeichen alle in das Antecedens aufgenommen werden. Man kann also formulieren:

**Wenn** die *Ableitung der Zielgrösse den Wert  $x$  nicht übersteigt*  
**und/oder** die *Elastizität nicht grösser als  $y$  ist*  
**und/oder** die *Integration des Systems  $z$  nicht unterschreitet*.

Das Konsequens beinhaltet dann nur die Aussage: *Das System ist robust* (Hierfür soll *robust* stehen):

**Dann** ist das System *robust*.

Die drei vorgestellten Konzepte zur numerischen Beschreibung der Robustheit basieren auf Gleichungen und Formeln. So können exakte, u.U. auch vergleichbare, vom speziellen System abstrahierbare Werte ermittelt werden. Auch hier ergibt sich das gleiche Problem wie bei der Prädikation in Tz 11.2, S. 155: Ab wann, d.h. ab welchem errechneten Zahlenwert ( $x, y, z$ ) das System als robust zu gelten hat, ist dem Benutzer überlassen. Die Entscheidung, ob das Wasser warm genug zum Baden ist, kann einem auch keiner abnehmen (ob es warm genug zum Sieden ist, schon). Wie schon auf der vorigen Seite angesprochen, wird dieses strenge Ja/Nein-Kriterium in Tz 11.7 (S. 166) weiter behandelt.

An dieser Stelle kommt es zur inhaltlichen Diskussion über Annahmen und Entscheidungen, die die Formale Logik nicht leisten kann. Daher sollen hier keine vollständig formalisierten Implikationen aufgestellt werden, sondern nur auf die Möglichkeiten hingewiesen werden.

Ab Tz 11.7 (S. 166) werden die hier dargestellten Ansätze verknüpft.

---

## 11.5 Psychologische Robustheit

In Tz 6.4 (S. 59) wurde die These aufgestellt, dass Strategien, die von Menschen genutzt werden, um allgemeine Probleme zu lösen, auch auf begriffliche Probleme übertragen werden können. Gerade die Teilziel- und Operator-Bildung sollte sich in der sprachlich-gedanklichen Welt wiederfinden lassen.

Will man bspw. morgens gut vorbereitet einen Vortrag halten (*Hauptziel*) und muss dafür noch einen Projektor mit dem Auto von A nach B transportieren, dann ist es wenig hilfreich, die Unterlagen noch einmal durchzugehen, wenn der Wagen nicht anspringt.

Formuliert man das *Teilziel* 'Wagen starten' mit dem *Operator* 'Batterie überbrücken', so gelangt man auf diese Weise zwar nicht gleich zu einem gut vorbereiteten Vortrag, aber immerhin kommt man selbst und der Projektor an.

"Die Zwischenziele, die beim Formulieren und Lösen von Problemen entstehen, kommen also nicht irgendwoher, sondern hängen sehr eng mit den Mitteln zusammen. [...] Von besonderer Wichtigkeit ist, [...] dass der Übergang von einem Problem oder Ziel zu einem Zwischenproblem oder Zwischenziel vom Subjekt aktiv erzeugt werden muss."<sup>98</sup>

Im sprachlichen Bereich ist es also notwendig, zunächst ein Hauptziel festzulegen und danach Teilziele (und Operatoren). Diese aktive Festlegung ist nicht in jedem Fall so trivial, wie es oben erscheint (Beispielsweise hätte das Rufen eines Freundes oder eines Taxis eine andere Problem-Kette bewirkt) und wird anhand des Robustheits-Begriffes gezeigt:

*Hauptziel:*

Der (Rs.)-Begriff soll aktive Kenngröße in der Bewertung von chemischen Systemen werden.

*Teilziele:*

- 1 Der Rs.-Begriff muss häufig verwendet und dadurch verbreitet werden.
- 2 Der Rs.-Begriff muss plausibel und variabel einsetzbar sein.
- 3 Der Rs.-Begriff muss exakt und schlüssig formuliert und erklärt werden.

---

<sup>98</sup> Seidel, R.: Denken, psychologische Analyse der Entstehung und Lösung von Problemen. Frankfurt/Main: 1. Aufl., Campus Verlag, 1976

---

4 Der Rs.-Begriff muss anhand von Modell-Daten-Systemen angewendet und durch sprachliche und logische Methoden formalisiert werden.

Die gewählten Haupt- und Teilziele erinnern an die Einleitung in Tz 6.1 (S. 44), in der Savigny mit den Worten "[...] die Wissenschaftssprache hat die Regel erst, wenn die Wissenschaftler sich tatsächlich daran halten"<sup>99</sup> zitiert wird. Dieses ist ein Beleg dafür, dass das Problemlösen häufig unbewusst abläuft, denn Savignys Vorstellungen von Wissenschaftssprache stammen sicherlich aus keinem psychologischen Lehrbuch, sondern sind empirisch geprägt.

Die Teilziel-Bildung 1...4 ist umgekehrt abzuarbeiten: Nur durch exemplarische Anwendung in akademischen Arbeiten, in diesem Fall eben mit wissenschafts-theoretischer Unterstützung, [4] gelangt man zu einer exakten Formulierung [3] des Rs.-Begriffes. Erst darauffolgend kann der Begriff eingesetzt [2] und so verbreitet und verwendet werden [1]. Langfristig ist nur durch diese Aufreihung von Teilzielen das Hauptziel *Kenngrossen-Bildung* zu erreichen. Auch wenn der Anschein erweckt wird, Trivialitäten zu behandeln, ist deutlich erkennbar, dass z.B. das Weglassen von Teilziel 4 dazu führen muss, dass die gesamte Aufgabe scheitert, denn (wiederum Savigny) "Man gibt einer Wissenschaftssprache keine Regeln, indem man sie hinschreibt [...]"<sup>99</sup> Gerade aber die umfangreiche Betrachtung der neuen Vokabel, die sehr viel Mühe und Geduld bedeutet, ist in den empirischen Wissenschaften wenig beliebt. Vielleicht wären aber Jahrhundert-Streits wie der *Welle-Teilchen-Dualismus* oder begriffliche Verwirrungen im Bereich *elektrische, magnetische und elektromagnetische Funktionen* und ihrer Verwandtschaft zum Licht zu vermeiden oder zu verringern gewesen.

Die hier betrachteten Ansätze des (Analogen) Problemlösens werden in Tz 11.7 (S. 166), der Zusammenführung, wieder aufgegriffen. Darüber hinaus muss immer wieder auf die Notwendigkeit der korrekten Aufstellung und Verwendung von Analogien oder Vergleichen hingewiesen werden.

---

<sup>99</sup> Savigny\_von, E.: Grundkurs im wissenschaftlichen Definieren. München: dtv wissenschaftliche Reihe, 1970

---

## 11.6 Zwischenergebnis 2

Neben den mathematischen Konzepten und ihrer Anwendung auf den Robustheits-(Rs.)-Begriff (s.a. Tz 11.1, S. 154) stehen jetzt die in den vorstehenden Tz ausgearbeiteten Konzepte zur Verfügung. Sie wurden bereits mit dem Rs.-Begriff verknüpft:

In Tz 11.2 (S. 155) werden die Daten aus Tz 8 und 9 kritisch mit der Prädikation *robust* verknüpft und es wird bereits diskutiert, in wie weit der Betrachter selbst Verantwortung für die Begriffs-Bestimmung übernehmen muss.

In Tz 11.3 (S. 157) werden die Begriffe R., *Unsensibilität*, *Sensibilität* und *Anfälligkeit* mit Hilfe der Definitions-Lehre bestimmt und eine Bewertung versucht.

In Tz 11.4 (S. 161) wird deutlich gemacht, dass eine isolierte Logik-Untersuchung nicht wesentlich über die Erkenntnisse aus Tz 6.5 (S. 65) zur Implikation hinausgeht

In Tz 11.5 (S. 163) kann anhand der Teilziel-Aufstellung erkannt werden, dass zur konkreten Begriffs-Einführung eine Auseinandersetzung mit psychologischen Instrumenten notwendig ist.

Im anschliessenden Tz 11.7 folgt der Kunstgriff, die sprachlichen Werkzeuge, die mathematischen Robustheits-Konzepte und das Datenmaterial zu einer schlüssigen und plausiblen Anleitung oder Hilfe für Chemiker zusammensetzen. In den Einleitungen zu den Tz 1, 4.2 und 6 wird immer wieder auf einen Kompromiss oder Konsens hingewiesen und die Tatsache angesprochen, dass (auf möglichst angemessene Weise) mit dieser Arbeit eine Verknüpfung zwischen bestehendem Wissen der Geistes-Wissenschaften und vorliegendem Bedarf an sprachlicher Weiterbildung in den Natur-Wissenschaften geschaffen werden soll. Durch kritische Hinterfragung der bestehenden Sachverhalte und der ausgearbeiteten Möglichkeiten wird dieser Versuch unternommen.

---

## 11.7 Zusammenführung

Dieser Abschnitt der vorliegenden Arbeit hat trotz des Titels *Zusammenführung* nicht den Anspruch, alles vorher diskutierte und ausgeführte Material zu *einer* schlüssigen und endgültigen Lösung für die angesprochenen Probleme der chemischen Fachsprache (vgl. Struktur in Tz 4, S. 10) zu formulieren.

Alle in den vorherigen Tz vorgestellten Ansätze können einem sprachlich engagierten Naturwissenschaftler Ansätze bieten, eine Veröffentlichung oder ein Lehrbuch prägnanter und effektiver zu gestalten.

Wendet er als *Sender* bspw. die psychologischen Konzepte, dargestellt als *Analoges Problemlösen* und *Analoges Zuordnen* (Tz 6.4.2, S. 60 und zusammengeführt Tz 11.5, S. 163) an, wird die Aufmerksamkeit und gedankliche Mitarbeit der *Empfänger* (der Leser oder Zuhörer) erhöht. Der Aufbau der vorgetragenen Arbeit entspricht dann der intuitiven Vorstellung der Adressaten, was eine verbesserte Aufnahme der Inhalte bewirkt.

Trotz der nachvollziehbaren Vorteile einer solchen Gliederung sind immer noch viele Bücher nach lediglich naturwissenschaftlich strukturierten Gesichtspunkten aufgebaut: Alle Kohlenstoff-Verbindungen, alle Stickstoff-Verbindungen, alle Metalle in einem Abschnitt, ohne dass Teilziele und vermittelnde Operatoren den Weg ebnen. Zur Verdeutlichung: Natürlich ist bereits das Aufteilen des enormen und schwer zu überschauenden chemischen Stoffwissens ein operator-ähnlicher Vorgang. Darin erschöpft sich aber der Aufwand vieler Autoren schon wieder.

Prägt der Forscher Begriffe, um seine Arbeit zu verdeutlichen und folgt er den Gesichtspunkten der *Logischen Propädeutik* in Tz 6.2 (S. 51) und in Tz 11.2 (S. 155), so macht er zunächst sich selbst und dann seinem Zuhörer-Kreis bewusst, dass ein Begriff bis zu einem gewissen Grad normiert und festgelegt sein sollte. Einen Stoff als Metall zu bezeichnen, kann in *einem* Kontext durchaus den gewünschten Effekt erzielen: Die Empfänger denken an typisch metallische = mechanische Eigenschaften (vgl. Tz 6.3, S. 54).

In einem *anderen* Zusammenhang kann *Metall* eine unerwünschte Sichtweise induzieren, bspw. die begriffliche Verwandtschaft zum *Schwermetall* (vgl. Tz 15.5.3, S. 231).

---

Weiterhin wird der Schreibende sensibel für die Verantwortung, die er bei der Auswahl von Konzepten, Modellen und eben auch Begriffen trägt, denn rechnerische oder logische Operationen **ersetzen das Nachdenken nicht** (vgl. Tz 15.2, S. 186 zur Korrelations-Rechnung).

Wird bei der Abfassung einer Publikation nun noch darauf geachtet, dass bei einer (eventuell nur pädagogisch wertvollen) *Festsetzung für eine Sprache*, also letztlich bei einer Definition keine Fehler gemacht und erst recht keine logisch falschen Schlüsse geführt werden (s. Tz 6.1, S. 44 und Tz 6.5, S. 65, sowie Tz 11.3, S. 157 und Tz 11.4, S. 161), dann ist zumindest der kritischen Auseinandersetzung und der sprachlich bezogenen Hinterfragung Genüge getan.

Über die bisher hier vorliegende Arbeit hinaus soll aber die Fachsprache an sich konkret eine Verbesserung erfahren. Die Beschäftigung mit ihrer Sprache soll für Naturwissenschaftler alltäglich oder zumindest naheliegend werden.

Dafür soll nun noch einmal nach den vorherigen Ausführungen der Versuch unternommen werden, einen praktikablen Kompromiss zwischen formalen Anforderungen und pragmatischen Anprüchen zu erzielen.

Die Begriffe, die die Chemie als empirische Wissenschaft braucht, müssen bestimmte Anforderungen erfüllen:

Sie müssen nicht nur Systeme und Beobachtungen beschreiben können, sondern darüber hinaus *Erklärungen für auftretende Phänomene* liefern und *Prognose-Leistung* ermöglichen.

Gerade für diese Anforderungen sind aber die häufig generalisierenden und unpräzisen Aussagen der experimentell orientierten Chemiker nicht geeignet. Die ihnen vertrauten Arbeits-Bedingungen werden häufig nicht ausreichend angegeben oder haben zumindest in die Sprache keinen Einzug genommen: "[...] nun wird vorsichtig fast bis ins Trockene eingedampft [...]." Was hilft es, einen unpassenden Begriff mit allerlei Indices oder gar 'Gänsefüßchen' praktikabel zu machen:

"Der Stoff verhält sich 'an der Luft' hygroskopisch"; "'Starke' Sonnen-Einstrahlung vermeiden." Gerade die häufig prägnante natürliche Sprache kommt ohne diese *Krücken* aus. Da sich auch die Forscher dieser Sprache bedienen, ist es zumindest nachdenkenswert, ob nicht eine *Optimierung der Fachsprache* (d.h. grösstmögliche

---

Präzisierung bei kleinstmöglichem Verlust an Flexibilität und Aussagekraft weiterhilft.

Leistet der Robustheits-(Rs.)-Begriff das oben Genannte?

Auf den ersten Blick schon. Wie *Hempel*<sup>100</sup> jedoch am Beispiel *magnetisch* vorführt, ist auch *robust* als Eigenschaftsterm *dispositiv*, d.h. " [...] er designiert nicht direkt ein beobachtbares Merkmal, sondern eher eine Disposition seitens physikalischer Objekte."

Dies führt zu Schwierigkeiten, denn ein Objekt kann zu einem Zeitpunkt robust sein, zu einem anderen unrobust. Auch bezüglich des jeweiligen Kontextes gibt es eine solche Abhängigkeit. Nominal-Definitionen haben aber keine zeitliche Differenzierungs-Option. Somit ist

*(Objekt) x zum Zeitpunkt t (im Kontext k) robust* Satz 6

und eine *Kontextual-Definition* muss gesucht werden (die in Tz 11.3, S. 157 schon nahezu vollständig gegeben wurde) (s. Satz 7).

*x ist robust zu t und k =<sub>Df</sub>, wenn zum Zeitpunkt t (im Kontext k) eine Veränderung der variablen Grössen vorliegt,* Satz 7  
*dann wird x nur wenig verändert*

(=<sub>Df</sub> steht für: ... `ist definitionsgemäss zu lesen als' ... oder ... `ist definiert als' ...).

In der Kontextual-Definition steht der aus der Formalen Logik bekannte Terminus *wenn-dann*. In Tz 6.5 (S. 65) werden die Probleme mit der natürlich-sprachlichen Bedeutung dieser Verknüpfung bereits ausführlich erläutert. Eine Möglichkeit der diesbezüglichen Problem-Lösung ist der ebenfalls in Tz 6.5 (S. 65) diskutierte Wechsel der Verknüpfungszeichen.

(Eine andere, verwandte Möglichkeit beschreibt *Carnap*<sup>101</sup>, die er "*Reduktion*" nennt.)

---

<sup>100</sup> *Hempel, C.G.*: Grundzüge der Begriffsbildung in den empirischen Wissenschaften. Düsseldorf: Bertelsmann Universitätsverlag, 1974

<sup>101</sup> *Carnap, R.*: Testability and Meaning. Yale: 1950 oder Logical Foundations of the unity of Science. Chicago: 42, 1938





---

*Der Rs.-Begriff ist dann und nur dann anwendbar oder*

*Robustheit liegt dann und nur dann vor  $\stackrel{=}{=} Df$ ,*

*wenn eine Zielgrösse zum Zeitpunkt  $t$  und im Kontext  $k$*

Satz 10

*unelastisch auf eine Variablenänderung reagiert.*

Es scheint also sinnvoll, von den vollwertigen Definitionen weg zu reduzierten Darstellungen zu kommen. Dann sind zwar nicht mehr alle notwendigen und hinreichenden Bedingungen für den theoretischen Term angebar, aber gerade dies ist in der Chemie gar nicht gewünscht, wie *Hempel*<sup>102</sup> zeigt: "Man betrachte den Fall einer Rekonstruktion der Chemie, in dem die Elemente in Form ihrer Atomstruktur theoretisch definiert und empirisch durch Bezug auf ihre physikalischen und chemischen Gesamtmerkmale interpretiert sind. Einige der letzteren, wie Löslichkeit in besonderen Lösungsmitteln, Dehnbarkeit, chemische Affinität usw. haben mehr den Charakter von Dispositionskonzepten als von Observablen und darüber hinaus ist die Interpretation nur aufgrund ausreichend grosser Mengen der fraglichen Substanz anzuwenden, so dass sicherlich nur eine partielle Interpretation des theoretischen Terms geleistet wird."

Gerade eine solche kontroverse Diskussion über den Sinn von Definitionen, Begriffsbildung und Logik in der Chemie zu fördern, ist aber ein Hauptanliegen dieser Arbeit.

Herausgebildet hat sich ausserdem der Übergang von eher *klassifikatorischen* Aussagen, mit einer scharfen Grenze, zu *unscharfen* Begriffen, die durch komparative Funktionen kontinuierliche Übergänge von einer Vorstellung zur anderen ermöglichen. Dies führt zu der bereits mehrfach angesprochenen Auseinandersetzung mit der Verwendung des Rs.-Begriffes und der Entscheidung über einen (unscharfen) Prädikator: Immer wieder, besonders in Tz 11.2 (S. 155) wird deutlich, dass es begriffliche Schwierigkeiten macht, von *robusten* Reaktionen zu sprechen. Zielgrössen oder Systemeigenschaften hingegen, wie bspw. die Ausbeute, können anschaulich als *robust* bezeichnet werden: Die *robuste* Ausbeute variiert bei Temperatur-Änderung nur unerheblich.

---

<sup>102</sup> *Hempel, C.G.*: Grundzüge der Begriffsbildung in den empirischen Wissenschaften. Düsseldorf: Bertelsmann Universitätsverlag, 1974

---

Was ist mit dem *robusten* System?

Betrachtet man ein System als die Summe seiner Komponenten und ist eine dieser Komponenten die jetzt beobachtete Ausbeute, so ist das Charakteristikum der Ausbeute gleich dem des Systems. Alle anderen Komponenten werden in diesem Beobachtungs-Moment als konstant angenommen und so ausgeblendet. So wird das System selbst *robust*. Diese Formulierung kommt dem üblichen Sprachgebrauch entgegen. Analog ist die *elastische Robustheit* (z.B. in Tz 11.3, S. 157) zu bewerten. Auch dieser sprachliche Ausdruck ergibt sich aus einer Vereinfachung und Zusammenfügung: Eine **unelastische** Reaktion der Ausbeute auf die Temperatur beschreibt ein chemisches System als *robust*. Die Beschreibung der R. selbst findet mit Hilfe des Elastizitäts-Begriffes statt. Daraus folgt die *elastische Robustheit*, die so einen einprägsamen Begriff darstellt.

Es ist in der vorliegenden Dissertation deutlich geworden, dass der Rs.-Begriff nicht einfach mit einem *Ja/Nein-Kriterium* als *klassifikatorischer Begriff* dargestellt werden kann. Die umfangreiche Diskussion der *unscharfen Prädikatoren* hat diese Aussage noch bestärkt. Wenn man aber sagt, etwas sei *robust*, dann hat man die Unschärfe, die Bewertung und die Toleranzgrenzen schon vorher durchdacht und vorweggenommen. Diese Überlegung führt zu einem **sprachlich scharfen Prädikator** *robust oder unrobust*, der vorher **gedanklich unscharf** entwickelt wurde. Über die sprachlichen Probleme und das Entscheidungs-Kriterium hinaus gibt es Schwierigkeiten bei der Vergleichbarkeit der ermittelten Rs.-Werte. Auch wenn Zahlenwerte vergleichbar sind, wie dies in Tz 10.5.1 (S. 141) der Fall ist, muss darauf geachtet werden, dass Rs.-Untersuchungen intervall-bezogen sind. Gibt man eine R. an, gilt diese dann nur im betrachteten Bereich. Deutlich wird dieser Punkt anhand der *Kathedralen-Funktion* in Tz 9 (S. 110). Man muss also abwägen, welcher Schwankungs-Bereich akzeptabel ist und untersucht werden soll. **Rs.-Werte sind nicht einfach abstrahierbar und müssen gegebenenfalls unter Risiko-, Strafen- und Nutzen-Abwägungen betrachtet werden.** Vor einer Rs.-Betrachtung muss sich der Untersuchende selbst seiner Anforderungen und Ansprüche bewusst sein.

In den folgenden Tz 12 und 13 wird das gesamte Projekt zusammengefasst, kritisch bewertet und eine Empfehlung für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet gegeben.

---

## 12 Zusammenfassung

Am Anfang dieser Arbeit standen der praxisorientierte Robustheits-Begriff und seine Anwendung auf die Chemie allein im Mittelpunkt. Auch wenn sich bereits in der Diplomarbeit *Wölke* zeigte, dass "Arbeiten am Begriff" notwendig sind, ist erst im Verlauf dieser Abhandlung der Umfang einer solchen sprachlich-wissenschaftstheoretisch ausgerichteten Arbeit deutlich geworden.

Neben der Erarbeitung der philosophischen Instrumente sollten mehrere mathematische Beschreibungen der Robustheit (R.) verglichen werden: die klassisch-differentielle, die integrale oder Gesamt- und eine in dieser Arbeit neu-entwickelte elastische R.

Diese Rs.-Begriffe sollten anhand des Datenmaterials, das aus den experimentellen Kapiteln über Nitrophenol-Synthese und polarographische Schwermetall-Bestimmung stammt, angewendet werden.

Die ausgeführten Werkzeuge, im wesentlichen die Logische Propädeutik, die Definitionslehre, die Formale Logik und die Analoge Begriffsbildung, mussten für die anwendungs-orientierte Chemie angepasst werden. Dabei durften jedoch die ihnen innewohnenden Prinzipien nicht verletzt werden.

In der Zusammenführung wurden dann die mathematischen Modelle, das chemische Datenmaterial und die philosophischen Instrumente kombiniert, um Naturwissenschaftlern Anleitung und Hilfe zu geben, ihre Ideen sprachlich möglichst präzise und wirkungsvoll zu formulieren.

Dabei ergaben sich neue Ansätze und Vorstellungen:

So kann es z.B. sinnvoll sein, bei der Vergabe eines Prädikators mehrere Entscheidungs-Kriterien heranzuziehen.

Der Rs.-Begriff kann, um einige Adjektive erweitert, als bspw. absolut inferior robust, genauere Aussagen über das vorliegende System machen.

Bei der Festsetzung eines Begriffes ist die evtl. bereits vorhandene Wertung der natürlichen Sprache zu berücksichtigen und bei der Veröffentlichung einer Idee muss auf die Ausrichtung der Adressaten durch Teilziel- und Operator-Bildung eingegangen werden.

---

Häufig können chemische Aussagen formalisiert und so verkürzt dargestellt werden, um dadurch einerseits Missverständnissen über den Inhalt vorzubeugen und andererseits eine zeilenweise Abarbeitung im Rahmen von Experten-Systemen zu gestatten.

Durch alle vorgestellten Methoden kann bereits ein deutlicher Fortschritt für die Begriffsbildung in der Chemie erzielt werden. Viele Schwierigkeiten, wie Fehl-Interpretationen, unzulässige Verallgemeinerungen oder kontext-bezogene Bewertungen werden durch konsequente, aber kritische Anwendung der Instrumente eliminiert. Darüber hinaus können verschiedene Kombinationen der mathematischen und philosophischen Modelle neue Ansätze für die Begriffsbildung liefern, wie am Bsp. der Verbindung Formale Logik, Definitionslehre und Elastische Robustheit gezeigt.

---

## 13 Ausblick und Entwicklung

Diese Dissertation leistet eine umfangreiche Erarbeitung wissenschaftstheoretischer und psychologischer Konzepte für die Chemie. Darüber hinaus ist deutlich geworden, dass ein Begriffskonzept, wie es zu Beginn gefordert wird, ein umfangreiches wissenschaftliches Projekt darstellt. Durch diese Arbeit kann in weiteren Projekten jedoch effektive Verbesserung für die Fachsprache der Chemie erreicht werden.

Erwartungsgemäss war der Aufwand für das Verstehen von fachfremden Texten sehr hoch. Unterschätzt wurde die notwendige Leistung für die Aufarbeitung und Umsetzung der bestehenden Konzepte aus den Geistes-Wissenschaften für die empirisch orientierten Natur-Wissenschaften. Daraus resultierte der sinnvoll notwendige Kompromiss, nicht alle Konzepte detailliert umzusetzen, was genau der geforderten pragmatischen Vorgehensweise der Arbeit entspricht.

Für weitere, darauf aufbauende Ausarbeitungen auf diesem Gebiet ist es sinnvoll zu empfehlen, nicht wiederum mehrere neue Instrumente anwendbar zu machen, sondern die jetzt bestehenden zu vertiefen. Dies wird in der kritischen Auseinandersetzung mit der praktikablen Seite der vorgestellten Modelle dazu führen, dass konkrete Aussagen über die Sprache der Chemiker gemacht werden können, die in dieser Form zum aktuellen Kenntnis-Stand nicht geleistet werden können.

Will man Chemiker dazu bringen, die eigenen Ideen zu durchdenken, muss wiederum starkes Gewicht auf die psychologischen Komponenten gelegt werden, wie es in dieser Arbeit gezeigt wird.

Effektiver wäre die hier vorgestellte Projektarbeit durch ein qualifiziertes Team zu verwirklichen:

Arbeiten je ein Natur-, Sprachwissenschaftler, Wissenschaftstheoretiker und Psychologe zusammen, kann genau die am Anfang geforderte interdisziplinäre Diskussion zustandekommen. So können Irrwege bemerkt und Umwege verringert werden. Die auch in einer solchen Gruppenarbeit auftretenden Verständigungs-Schwierigkeiten werden vielleicht auch dazu führen, dass ebenfalls

---

über die sprachliche Auseinandersetzung von Fachleuten und Laien nachgedacht wird.

Da diese Arbeit einer Menge Eigen-Motivation bedurfte, etwas mit dem eigenen Verstand ohne grosse Vorbilder zu bewirken, sei mit Kant<sup>103</sup> geschlossen:

*"Aufklärung ist der Ausgang des Menschen aus seiner selbst verschuldeten Unmündigkeit. Unmündigkeit ist das Unvermögen, sich seines Verstandes ohne Leistung eines anderen zu bedienen, Selbstverschuldet ist diese Unmündigkeit, wenn die Ursache derselben nicht am Mangel des Verstandes, sondern der Entschliessung und des Mutes liegt, sich seiner ohne Leitung eines anderen zu bedienen. Sapere aude! Habe Mut, dich deines eigenen Verstandes zu bedienen! ist also der Wahlspruch der Aufklärung."*

---

<sup>103</sup> Weischedel, W.: Immanuel Kant, Werke in sechs Bänden. Frankfurt/ Main: Inselverlag

---

## 14 Glossar

Die Literaturangaben des Glossars finden sich aus layout-technischen Gründen auf Seite 182.

Algorithmus	Generelles, schrittweise vorgehendes Verfahren, das nach schematischen Regeln vollzogen wird. <sup>1</sup> Verfahren, die garantiert zur Lösung eines Problems führen. <sup>2</sup>
Argument	Setzt sich aus der problematischen Äusserung und einem Prinzip (oder einer Regel), dem die Äusserung folgen soll, zusammen. Ist die Argumentation schlüssig, gilt sie als Begründung oder <i>Beweis</i> (☞ Glossar) der Äusserung. <sup>1</sup>
Attribut	Eigenschaft, die einem Gegenstand notwendig zukommt, im Gegensatz zu <i>Akzidenz</i> .
Auflösung	Neben der aus der Chromatographie stammenden Herleitung (s. Tz 9.3.1, S. 118) existiert in der Polarographie das <i>Auflösungsvermögen</i> nach <i>Stackelberg</i> <sup>3</sup> , das "eine Mindestdifferenz, bei der eine kleine Stufe vor der des Hauptbestandteiles noch auswertbar ist" darstellt. Weiterhin erläutert er das <i>Trennvermögen</i> als "Konzentrations-Verhältnis, in dem ein störender Hauptbestandteil höchstens vorliegen darf, wenn eine nachfolgende kleine Stufe noch auswertbar sein soll."
Aussage	Aussagen sind Sätze, die oft zum Zweck verwendet werden, Behauptungen zu machen oder zu dem Zweck, Annahmen zu machen, <sup>4</sup> z.B. Aussage p: Silberchlorid ist schwerlöslich.
Bedeutung	"Die Bedeutung eines Wortes ist der Begriff, den das Wort zu verstehen gibt." <sup>10</sup> Die Bedeutung geht über den <i>Begriff</i> (☞ Glossar) hinaus. Bei <i>Frege</i> ist damit der <i>Sinn</i> gemeint (s. a. Tz 6.1.2, S. 47).
Begriff	Begriffe werden verstanden als Namen für Klassen von Gegenständen, die mindestens ein invariantes gemeinsames Merkmal haben. Ein <i>bestimmter</i> Begriff hat <i>bestimmte Attribute</i> (☞ Glossar) und liegt damit zwischen dem einfachen Begriff und dem <i>Namen</i> (☞ Glossar) <sup>1</sup> (s.a.Tz 6.1.2, S. 47).
Behauptung	s. <i>Festsetzung</i> (☞ Glossar)
Beschreibung	Als wissenschaftliches Erkenntnisverfahren anerkannt. Liefert ein Abbild der betreffenden Situation, ohne jedoch die Ursachen oder Bedingungen zu behandeln. <sup>1</sup>
Bestimmung	s. <i>Definition</i> (☞ Glossar)



---

Beweis	Meist Bewahrheitung eines Satzes, einer Hypothese oder Theorie durch Rückführung des zu Beweisenden auf bereits als wahr Anerkanntes. Entweder geschieht dieses durch Erschliessen mittels wahrer Sätze oder umgekehrt durch Zurückführung auf den Widersinn, d.h. die Widerlegung des Gegenteils ( <i>reductio ad absurdum</i> ). <sup>1</sup>
Bezeichnung	s. <i>Prädikation</i> (☞ Glossar)
deduktiv	Form der Argumentation, bei der von einer vorgegebenen Aussage (Prämisse) aufgrund von Regeln auf weitere Aussagen übergegangen wird, ohne dass der Informations-Gehalt über die ursprüngliche Prämisse hinausgeht; vom Regelfall zum Einzelfall; von aussen nach innen.
Definition	Eine Definition besteht aus <i>Definiens</i> (dem Definierenden) und <i>Definiendum</i> (dem zu Definierenden). Es kann daher niemals mit einer Definition begonnen werden. Definiert man weisses Pferd als Schimmel, ändert sich der <i>Begriff</i> (☞ Glossar) nicht (s. a. Tz 6.1.2, S. 47).
deiktisch	[Griech.] zeigen. Im engeren Sinne gleichbedeutend mit demonstrativ, im weiteren Sinne dagegen synonym für <i>indexikalisch</i> (☞ Glossar). <sup>1</sup>
Dialektik	Wird unterschiedlich verwendet, je nach Kontext und Epoche, so bei <i>Platon</i> und <i>Aristoteles</i> als <i>Kunst des Argumentierens und Beweisens</i> , später bei <i>Fichte</i> als <i>Methode der Wissenschaftslehre</i> und bei <i>Hegel</i> als <i>Erkenntnismethode der Natur im Wechselspiel</i> . Als Technik nutzt die Dialektik den Übergang von der These zur Anti-These und von dort zur Entwicklung einer (neuen) Synthese und sieht darin einen Fortschritt des Denkens (vgl. den Kritischen Rationalismus und dessen <i>Falsifikationsmodus</i> (☞ Glossar).
Falsifikation	Nachweis durch Widerlegen. Bei <i>Popper</i> <sup>5</sup> ist die Falsifizierbarkeit das Kriterium, welches über den empirischen Gehalt einer Theorie entscheidet: "Ein empirisch-wissenschaftliches System muss an der Erfahrung scheitern können."

---

Festsetzung	<p>Mit der <i>Festsetzung/Feststellung/Behauptung in der Sprache</i> werden Feststellungen bezeichnet, die innerhalb einer speziellen Sprache aufgestellt werden, z.B. in der der Chemiker: <i>Sauerstoff</i> ist ein farb- und geruchloses Gas, dessen Schmelzpunkt bei <math>-218,76\text{ °C}</math> und dessen Siedepunkt bei <math>-182,97\text{ °C}</math> liegt. Diese Festsetzungen kommen den <i>Real-Definitionen</i> (☞ Glossar) nahe und sind hier nicht brauchbar.</p> <p><i>Festsetzungen/Feststellungen/Behauptungen über die Sprache</i> der Chemiker sollen Worte, die in diesen Behauptungen vorkommen, erklären: <i>Sauerstoff</i> heisst das chemische Element mit der Ordnungszahl 8 und dem Atomgewicht 15,9994.</p> <p>Mit <i>Festsetzungen/Feststellungen/Behauptungen für eine Sprache</i> wird ausgedrückt, was ein Ausdruck <b>bedeuten soll</b>.<sup>11</sup> Die Stoffklasse der <i>Metalle</i> schliesst im folgenden das Antimon ein. Diese Festsetzungen kommen den <i>Nominal-Defintionen</i> (☞ Glossar) nahe und sind die reinste hier verwendete Form.</p>
Feststellung	s. <i>Festsetzung</i> (☞ Glossar)
Gleichung	Gleichsetzung zweier Ausdrücke und der Behauptung, dass diese sich auf das gleiche <i>Objekt</i> beziehen. <sup>1</sup>
Grenznutzen	<p><i>Nutzen U</i> allgemein "ist die Befriedigung, die ein Gut oder eine Leistung beim Kauf stiftet." <sup>6</sup> Der <i>Grenznutzen</i> <math>\Delta U</math> ist entsprechend die Änderung des Gesamtnutzens <i>U</i> und daher ist der Gesamtnutzen die Summe der Grenznutzen. Der Grenznutzen kann konstant sein, wenn der Gesamtnutzen unteilbar ist und so pro Zeiteinheit nur ein ganz bestimmter Teil des Gesamtnutzens als Grenznutzen anfällt. Er kann aber auch variabel sein, sofern bei teilbaren Gütern einmal mehr, einmal weniger Nutzen gestiftet wird.</p>
Hermeneutik	Kunst der Interpretation von Texten, im weiteren Sinn des Verstehens von Sinngebilden aller Art. <sup>1</sup> Dabei ist eine hermeneutische Deutung im Sinne einer ganzheitlichen Betrachtung zu sehen.
Heuristik	[Griech.] finden, auffinden. Lehre bzw. Theorie der Verfahren zum Finden von Neuem und Problemlösen. <sup>1</sup> Auch Faustregel, die häufig (aber nicht immer) zu einer Lösung führt. <sup>2</sup>

---

---

Hypothese	In der Logik eine Voraussetzung, in der Wissenschaftstheorie Sätze, die vorläufig als wahr anerkannt werden. Dieser Satz darf aber weder selbst Widersprüche enthalten, noch zu anerkannten Tatsachen im Widerspruch stehen. Meist wird der Hypothese ein empirischer Gehalt unterstellt: Alles Kupfer leitet den Strom. Sie kann nur erfunden, nicht jedoch erschlossen werden und wird zu einem empirischen Gesetz, wenn sie sich oft bewährt hat. <sup>7</sup>
indexikalisch	Damit ist gemeint, dass der Bezug von der Äußerungssituation abhängt. <i>Ich</i> und <i>hier</i> sind sogenannte Indikatoren, d.h. singuläre indexikalische Ausdrücke <sup>1</sup>
induktiv	Ist eine Schlussweise, die zu einer Konklusion führt, deren logischer Gehalt über die zugrundegelegte Prämisse hinausgeht, von innen nach aussen, vom Einzelfall zum Regelfall.
kognitiv	[Lat.] bekannt, erkannt. Auf Erkenntnis beruhend. <sup>8</sup>
Linguistik	Beschreibt und erklärt Sprache und sprachliche Kommunikation. Kern ist die Erforschung von sprachlichen Zeichen auf unterschiedlichen Hierarchieebenen, in welche die Sprache zum Zweck ihrer Beschreibung eingeteilt wird, z.B. <i>Syntax</i> (Satzlehre), <i>Semantik</i> (Bedeutungslehre) oder <i>Phonetik</i> (Lautlehre).
Materialismus	Stellt den Gegenpol zum <i>Idealismus</i> dar, bei dem der Geist (die Idee) die Materie dominiert. Entsprechend ist hier also die Vorstellung der Materie primär.
Metaphysik	Abgesehen von der aristotelischen Einordnung seiner metaphysischen Schriften <i>hinter die Physik</i> ([Griech.] ta meta physika) gehen diese Vorstellungen über die Naturerscheinungen und die Erfahrung hinaus. Die Erfassung der Objekte geschieht aber meist isolierend und singulär betrachtend, d.h. ohne Wechselwirkungen oder Rückkopplungen zwischen den Objekten.
Namen	Stärker als der (bestimmte) <i>Begriff</i> (☞ Glossar), bezieht sich sprachlich nur noch auf ausgewählte, einzelne Objekte. Besonders der <i>Eigename</i> trifft dann nur noch auf einen einzigen Gegenstand zu. <sup>7</sup>
nominal	[Lat.] zum Namen gehörig. Der Nominalismus bezeichnet die Lehre vom Charakter der Allgemeinbegriffe, wonach diesen außerhalb des Denkens nichts Wirkliches entspricht und ihre Geltung nur im <i>Namen</i> (nomina) (☞ Glossar) besteht. <sup>9</sup> Im Sinne einer <i>Nominal-Definition</i> (☞ Glossar) wird die einfachste, reinste Form der Definition (dem Namen nach) verstanden (vgl. <i>real</i> und <i>Festsetzungen</i> ☞ Glossar).

---

nomologisch	[Griech.] Sitte, Gesetz. Empirische Gesetzmäßigkeiten werden betrachtet. <sup>1,8</sup>
Prädikat	Das, was von einem Subjekt in einem Urteil ausgesagt wird, z.B. <i>Ex</i> für <i>x existiert</i> . Das Subjekt gibt an, auf welchen Gegenstand sich die Aussage bezieht; das Prädikat drückt eine bestimmte Eigenschaft des Subjektes, nicht aber den ganzen Gegenstand der Wirklichkeit aus. Einstellige Prädikate benennen Eigenschaften, mehrstellige drücken Beziehungen aus. Molekulare Prädikate enthalten Verknüpfungen/ <i>Quantoren</i> (☞ Glossar), atomare nicht.
Prädikator/Prädikation	In der Logik ein zur näheren Bestimmung von Gegenständen gebrauchter Ausdruck. Als <i>Ausrufer</i> , <i>Aussager</i> zu bezeichnen: "Es ist viereckig, das Quadrat" (viereckig ist der Prädikator, Quadrat der Name). <sup>7</sup> Ein Prädikator ist das von einem Begriffswort bezeichnete. Allgemein heisst derjenige Ausdruck Prädikator, der dazu verwendet wird, einen Gegenstand zu bezeichnen. Einem Gegenstand wird ein Prädikator zugesprochen (oder abgesprochen), wobei die Prädikatoren die sprachliche Form eines Substantives, eines Adjektives und bedingt auch eines Verbes haben können. Dieser Vorgang heisst entsprechend <i>Prädikation</i> .
Propädeutik, logische	Die Lehre von den Bausteinen und den Regeln jeden vernünftigen Redens; die Vorschule des richtigen Redens und Denkens. <sup>10</sup>
Quantor	Zeichen der Formalen Logik <sup>11</sup> , z.B. Allquantor: für alle <i>x</i> gilt $\exists x$ Existenzquantor: für einige <i>x</i> gilt $\forall x$
real	Im Sinne der <i>Real-Definition</i> (☞ Glossar) wird hier auf den prinzipiellen Möglichkeits-Bereich, den Wesens-Bereich einer Substanz abgehoben, was für die praktisch zu verwertenden Definitionen nicht geeignet ist (vgl. <i>nominal</i> und <i>Festsetzungen</i> ☞ Glossar).
Richtigkeit	Wird durch die Angabe von <i>systematischen Fehlern</i> (☞ Glossar) beschrieben. "Für die Analytische Chemie bedeutet Richtigkeit die Abwesenheit erkennbarer Fehler von nicht tolerierbarer Größe." <sup>12</sup>
Satzoperator	Zeichen der Formalen Logik <sup>11</sup> , z.B. Konjunktion: <i>p</i> und <i>q</i> $p \wedge q$ ; Negation: nicht <i>p</i> $\neg p$ Adjunktion: <i>p</i> oder <i>q</i> $p \vee q$ Implikation: wenn <i>p</i> dann <i>q</i> ( <i>p</i> impliziert <i>q</i> ) $p \rightarrow q$ Äquivalenz: <i>p</i> äquivalent <i>q</i> (beide wahr/falsch) $p \leftrightarrow q$

---

Selektivität	Unter Selektivität einer Methode versteht man in der analytischen Chemie das Ausmass der Leistungsfähigkeit, einen Analyten neben anderen in komplexen Mischungen bzw. Matrices störungsfrei bestimmen zu können. <sup>13</sup> In der organischen Chemie hingegen bezeichnet Selektivität eine reine Reaktionseigenschaft: eine Reaktion ist regioselektiv, wenn der Angriff eines Agens primär von einer Seite stattfindet. Als Moleküleigenschaft verwendet der Organiker die Vokabel <i>Spezifität</i> .
Sprache	Es existieren verschiedene Auffassungen über die Funktionen der Sprache und über ihren Sinn: "Sprache als Ausdruck des Geistes" - <i>Scheler</i> ; "[...] als Vermögen zur Selbstreflexion und Stellungnahme" - <i>Plessner</i> ; "Als Funktion, den Menschen durch Symbolisierung von Reizüberflutung zu entlasten" - <i>Gehlen</i> . Andere Positionen gehen der Frage nach, auf welche Weise die Sprache zum Vehikel des Denkens und der Kommunikation werden kann. Die Bedeutung der Sprache ist daher in einem doppelten Sinne zu sehen: (a) in dem Verständnis, dass der Mensch sich erst über Sprache einen Sinnbezug zu dem verschafft, was für ihn Welt bedeutet und (b) dass in der Sprache der mögliche Garant der Richtigkeit eines Wirklichkeitsbezuges zu suchen und zu finden sei.
Sprachphilosophie	Mitunter als Teilgebiet der Linguistik bezeichnet. Es existieren vielfältige Ansätze mit den Gemeinsamkeiten, dass in der Thematisierung der Sprache gleichzeitig über den Menschen als sprachfähiges Wesen und damit über die mit der Sprache einhergehenden Möglichkeiten reflektiert wird.
Streubereich	Meist mit $\Delta x$ bezeichnet, setzt sich aus der Standardabweichung $s$ und dem statistischen Faktor $t$ zusammen: $\Delta x = s \cdot t$ . In $t_{(p,f)}$ steckt die Risikobereitschaft des Benutzers. Es gehen das Signifikanzniveau $P$ und die Zahl der Freiheitsgrade $f$ ein.
systematischer Fehler	Ist die Abweichung des gefundenen von einem als <i>wahr</i> (☞ Glossar) oder richtig angenommenen Bezugswert. Ein numerischer Unterschied, z.B. der Unterschied der Signale an Probe und Leerprobe, gilt nur als systematisch nachgewiesen, wenn er größer als der <i>Streubereich</i> (☞ Glossar) ist. <sup>14</sup>
wahrer Wert	Ist der definitiv in der Probe enthaltene Anteil an gesuchtem Analyten, unabhängig von der Fähigkeit, ihn nachzuweisen oder zu isolieren.
Zuordnung	s. <i>Gleichung</i> (☞ Glossar)

---

- 
- <sup>1</sup> *Metzler Philosophielexikon*: Stuttgart: Metzler, 1996
- <sup>2</sup> *Anderson, J.R.*: Kognitive Psychologie. Heidelberg: Kap. 8, Spektrum-Verlag, 1988
- <sup>3</sup> *Stackelberg\_von, M., Schmidt, H.*: Neuartige polarographische Methoden. Weinheim: Verlag Chemie, 1959
- <sup>4</sup> *Bühler, A.*: Einführung in die Logik. Freiburg/ München: Alber Kolleg Philosophie, 1992
- <sup>5</sup> *Popper, K.*: Logik der Forschung. Tübingen: J.C.B. Mohr, 1976
- <sup>6</sup> *Woll, A.*: Allgemeine Volkswirtschaftslehre. München: Vahlen, 1996
- <sup>7</sup> *Duden Philosophie*: Mannheim: Bibliographisches Institut, 1985
- <sup>8</sup> *Störig, H. J.*: Das große Wörterbuch der deutschen Sprache. Stuttgart: Parkland, 1990
- <sup>9</sup> *Meyers Großes Handlexikon*: Mannheim: Meyers Lexikonverlag, 16. Auflage, 1991
- <sup>10</sup> *Kamlah, W., Lorenzen, P.*: Logische Propädeutik. Mannheim: Bibliographisches Institut, 1967
- <sup>11</sup> *Savigny\_von, E.*: Grundkurs im wissenschaftlichen Definieren. München: dtv wissenschaftliche Reihe, 1970
- <sup>12</sup> *Wünsch, G.*: Einführung in die Philosophie der Chemie. Würzburg: Königshausen und Neumann, im Druck
- <sup>13</sup> *Schwedt, G.*: Analytische Chemie. Stuttgart: Thieme, 1995
- <sup>14</sup> *Wünsch, G.*: Leitfaden für den Arbeitskreis. Hannover: (2 Seiten), 1995

---

## 15 Anhang

Dieser Anhang listet wichtige Informationen zu den beiden Experimentalsystemen (s. Tz 8 und 9, S. 95, 110) auf, die in den Tz selbst bezüglich der didaktischen Konzeption nicht geeignet sind. Darüber hinaus finden sich hier einige Kapitel aus dem wissenschaftstheoretischen und sprachphilosophischen Teil, die ihrerseits die Tz im Hauptteil (s. Tz 6, S. 42) ergänzen sollen, dort aber aufgrund der Übersichtlichkeit nicht eingefügt wurden. Am Anfang eines jeden dieser nachfolgenden Tz wird kurz erläutert, in welchem Zusammenhang diese stehen. Schliesslich beinhaltet dieser Anhang noch die Auflistung der kompletten Literatur-Recherche, die durchgeführt wurde, um die Notwendigkeit eines neuen Begriffes zu belegen. Nur durch eine Gegenüberstellung der Literatur zum bestehenden *Stabilitäts*-Begriff und dem neu zu etablierenden *Robustheits*-Begriff konnten die Unterschiede aufgezeigt werden (vgl. Tz 4, S. 10).

### 15.1 Kalibration

Dieses Tz gehört zur Versuchsauswertung in Tz 8.4 (S. 99).

Zunächst werden die zur Verfügung stehenden Quarzglasküvetten gegeneinander vermessen, um so auftretende Unterschiede auszugleichen. Dann werden verschiedene Standardlösungen an o- und p-Nitrophenol analysiert, um *Kalibrationsgeraden* zu erhalten (s. Abb. 15). Auf diesem Wege können auch die Grenzen für eine nahezu lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration überprüft werden.

## Extinktion

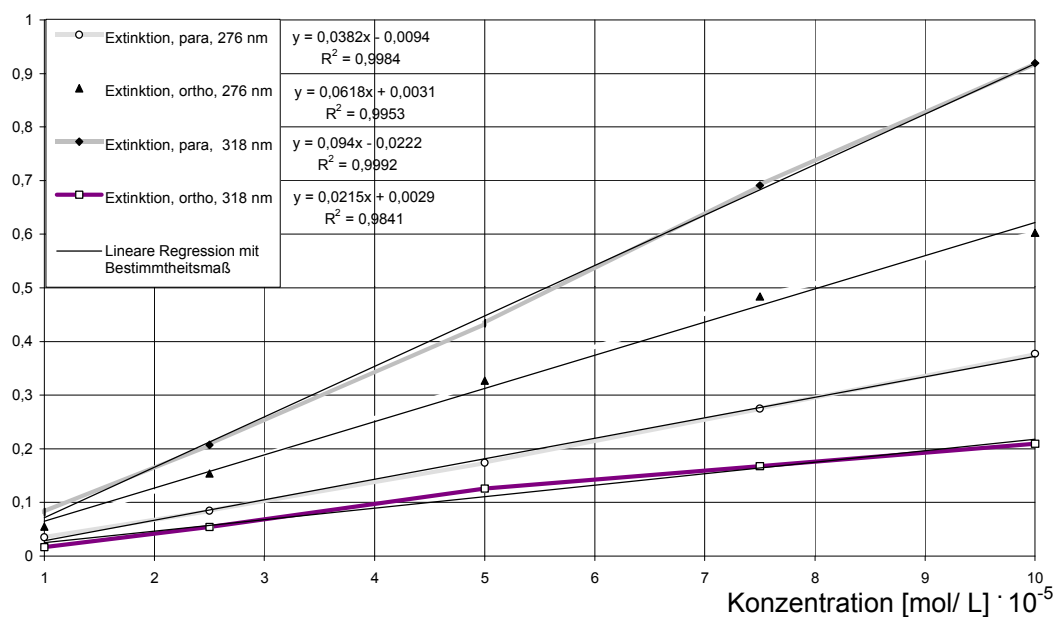


Abb. 15: Kalibrationsgerade  
Bedeutung der Regressions-Koeffizienten s. nachfolgendes Tz

In dem in Tz 8.2 (S. 97) angegebenen Konzentrationsintervall werden die Spektren von 250...400 nm aufgenommen, um die Maximal-Extinktionen  $E_{(\max)}$  und die Extinktions-Koeffizienten  $\epsilon$  zu bestimmen. Entscheidend ist die Tatsache, dass immer beide Isomere nebeneinander entstehen, grösstenteils in einem Verhältnis ortho : para von 40 : 60<sup>104</sup>. Daher kann nicht einfach eine Gesamtextinktion bestimmt und aus dieser die Ausbeute errechnet werden, wenn nicht nachgeprüft wurde, dass im betrachteten Parameterintervall das Verhältnis von ortho zu para konstant ist. Für den Parameter *Temperatur* kann schon hier eine enorme Verschiebung des Gleichgewichtes der Isomeren gezeigt werden:

Während bei 0 °C ein Verhältnis von 40 : 60 vorliegt, ergeben Reaktionen bei -70 °C eine Zusammensetzung ortho : para von 80 : 20<sup>104</sup>.

Zur Überprüfung der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes eignet sich die photometrische *Simultanbestimmung*, wie sie bei *Wünsch*<sup>105</sup> für Dichromat neben

<sup>104</sup> Seidenfaden, W., Pawellek, D.: Aromatische Nitroverbindungen. In: Houben-Weyl, Bd. 10/1, 479 1971

<sup>105</sup> Wünsch, G.: Optische Analysen zur Bestimmung anorganischer Stoffe. Berlin: Sammlung Göschen, de Gruyter 1975



Permanganat genannt wird. Entscheidend für eine solche Bestimmung ist die Voraussetzung, dass das *Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz* Gültigkeit hat und die Additivität der Teilextinktionen gegeben ist (s. Gleichung 18).

$$\blacksquare E = \epsilon \cdot c \cdot d \quad \begin{array}{l} \text{mit } c : \text{Konzentration in mol/L} \\ \text{und } d : \text{Schichtdicke der Küvette in cm} \end{array}$$

Gleichung 18

$$\blacksquare E_{\text{gesamt}, \lambda_1} = E_{A, \lambda_1} + E_{B, \lambda_1} = (\epsilon_{A, \lambda_1} \cdot c_A + \epsilon_{B, \lambda_1} \cdot c_B) \cdot d$$

Da in Gleichung 8 zwei Unbekannte stehen ( $c_A$  und  $c_B$ ) müssen auch **zwei** Gleichungen aufgestellt werden, d.h. es muss bei zwei verschiedenen Wellenlängen ( $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ ) gemessen werden. Hierfür sind die jeweiligen Hauptmaxima der Isomere geeignet, auch wenn sie in diesem Falle recht dicht beieinander liegen: 276 nm (ortho) und 318 nm (para). Durch Verändern der Einstellungen des  $\lambda$ -Scans (s. Betriebsanleitung) wird versucht, den Fehler so klein wie möglich zu halten. Erkennbar wird die Problematik auch in Abb. 10, denn dort sind numerische Unterschiede in den *Korrelations-Koeffizienten*  $R^2$  erkennbar (vergleiche auch nachfolgendes Tz zur Korrelations-Rechnung): Für die Hauptmaxima werden höhere  $R^2$  angegeben. Die jeweils anderen Peaks weisen etwas geringere  $R^2$  auf, da teilweise auf den Flanken gemessen wurde. Dennoch konnte die Additivität der Extinktionen bestätigt werden, so dass ein Signifikanz-Test zur tatsächlichen Unterscheidung der  $R^2$  nicht nötig wird. Mit der Angabe der  $R^2$  und der Überprüfung der Additivität soll lediglich deutlich gemacht werden, dass die Analyse eines solchen Spektrums kritisch bewertet wird (vgl. Tz 15.3, S. 188 zur Darstellung).

Die *Extinktions-Koeffizienten* sind direkt aus der Steigung ablesbar, wobei die Einheit der Konzentration in mol/L  $10^{-5}$  beachtet werden muss. Damit ergeben sich 4 Koeffizienten (s. Gleichung 19).

$$\blacktriangleright \epsilon_{\text{para}, 276 \text{ nm}} = 3820 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\blacktriangleright \epsilon_{\text{ortho}, 276 \text{ nm}} = 6180 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\blacktriangleright \epsilon_{\text{para}, 318 \text{ nm}} = 9400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\blacktriangleright \epsilon_{\text{ortho}, 318 \text{ nm}} = 2150 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Gleichung 19

---

Mit den genannten Grössen kann eine Simultanbestimmung durchgeführt werden, so dass ein eventuell verändertes Verhältnis der Isomeren erkannt und die Gesamtausbeute richtig bestimmt wird.

## 15.2 Korrelationsrechnung

Dieses Tz gehört zur Versuchsauswertung in Tz 8.4 (S. 99).

In der *Korrelations-Rechnung* prüft man, im Sinne des Kausalitäts-Prinzips (s. hierzu auch Tz 6.5.2, S. 67), die gegenseitige Abhängigkeit zweier Variablen. Ein solcher Zusammenhang ist dann schon intuitiv erkennbar, wenn der Zufallsfehler sehr klein ist. Bei einer grösseren Streuung muss man über ein mathematisches Modell (linear, quadratisch, etc.) nach einer Korrelation suchen. Aber genau das ist die Problematik dieses Systems: Die Annahme, welches Modell mit den Messdaten korreliert, trifft meistens der Benutzer selbst.

Bei etwas anspruchsvolleren statistischen Programmen (vgl. Tz 10.2.2, S. 126 zu *Design Expert*) werden mehrere Modelle getestet und dann jenes mit der geringsten Abweichung angewendet.

Um anzugeben, wie gut die Messdaten bezüglich des gewählten Modells korrelieren, gibt man den Koeffizienten  $R^2$  an.  $R^2 = 1$  bedeutet vollständige,  $R^2 = -1$  gegensinnige und  $R^2 = 0$  keine Korrelation.

Die angesprochene Problematik beim Wählen des geeigneten Modells zeigt sich auch in der folgenden Abbildung (Abbildung 16).

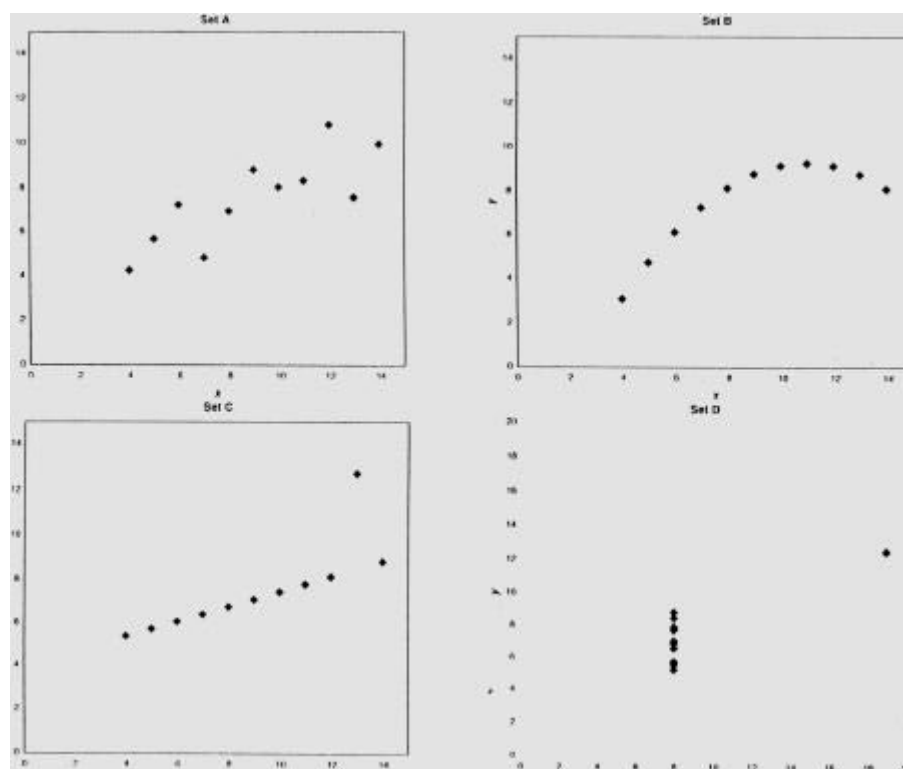


Abbildung 16: Gleiche Korrelations- und Regressions-Koeffizienten  $R^2$  für vier Datensätze<sup>106</sup>

Erkennbar sind vier Darstellungen (Set A...D) sehr unterschiedlicher Datensätze, die interessanterweise alle zu den gleichen Werten für den (linearen) Korrelations-Koeffizienten führen (und darüber hinaus auch gleiche Mittelwerte, gleiche Standard-Abweichungen und gleiche Regressions-Werte liefern).

Dieses Tz soll daher aufzeigen, dass Korrelations-Koeffizienten mit Vorsicht zu behandeln sind und lediglich bei zeitlich und herkunfts-bezogen homogenem Daten-Material Aussagen erlauben. Im vorliegenden Fall der betrachteten Nitrophenol-Synthese spiegeln die angegebenen  $R^2$ -Werte (s. Abbildung 15, S. 184) die Haupt- und Neben-Maxima wider. In allen vier Fällen ist eine gute bis ausreichende Korrelation gegeben und es ist daher unwahrscheinlich, dass bspw. ein quadratisches Modell eine bessere Annäherung bietet.

<sup>106</sup> Anscombe, F.J.: Graphs in statistical Analysis. Amer. Statistician 27, 17, 1973; Davies, A.M.C.: The value of pictures. Spectros. Europe 10 (4), 28, 1998

## 15.3 Spektrum der Nitrophenole

Dieses Tz gehört zur Versuchsauswertung in Tz 8.4 (S. 99).

Bei den Messungen der Robustheit (R.) des Syntheseverfahrens werden beide *Isomere des Nitrophenols* nebeneinander auftreten (s. Tz 15.1, S. 183). Daher ist es wichtig, **beide** Konzentrationen bestimmen zu können, denn nur so ist die Gesamt-R. der Ausbeute gegenüber dem variierten Parameter erkennbar.

Um ein solches Mischspektrum besser deuten zu können, wird hier ein Spektrum einer bekannten Mischung erzeugt, indem beide Isomere zusammen abgewogen und vermessen werden (s. Abbildung 17) Die Konzentrationen betragen jeweils  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L. Es wird deutlich, dass die beiden Maxima zu dicht beieinander liegen, um von zwei Peaks sprechen zu können. Durch Veränderungen der Einstellungen im Photometer (s. a. Tz 15.1, S. 183) kann teilweise Abhilfe geschaffen werden und da überprüft wurde, ob die Additivität der einzelnen Extinktionen gegeben ist, sind keine deutlichen Fehler zu erwarten. Weiterhin treten diese Fehler grössenmässig bei allen Versuchen zur Rs.-Untersuchung auf, da sich die Peakgestalt nicht wesentlich ändert, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Ergebnisse bezüglich der R. keine Verfälschungen erleiden.

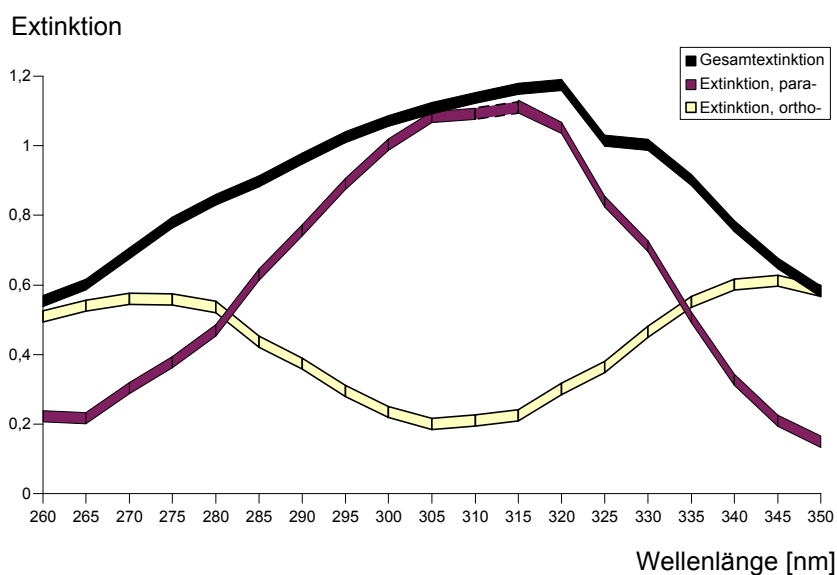


Abbildung 17: Spektrum der Nitrophenole

---

## 15.4 Literaturrecherche: Gegenüberstellung der Begriffe Robustheit und Stabilität

Dieses Tz gehört zur Begriffsgegenüberstellung in Tz 4.3 (S. 19).

Dieses Tz gibt die Literatur wieder, die bezüglich einer Gegenüberstellung des Robustheits- (Rs.-) Begriffes mit dem *Stabilitäts-* (Sts.-) Begriff durchgearbeitet wurde. Das Ziel dieser Recherche war, wie schon mehrfach angesprochen wurde, zu belegen, dass es durchaus sinnvoll ist, einen neuen Begriff in diesem Bereich zu prägen, da die vorhandenen die Anforderungen speziell der Analytischen Chemie nicht erfüllen. Siehe dazu besonders Tz 4.3 (S. 19).

Der *Sts.*-Begriff in der Chemie soll also erarbeitet werden.

Darüber hinaus wird die *Stabilitäts-Analyse* erläutert, die eng im Zusammenhang mit dem *Sts.*-Begriff steht und der Begriff des *Optimums* in der Chemie kurz behandelt. Dieser Begriff steht ebenfalls in direktem Zusammenhang mit dem Rs.-Begriff.

Im Verlauf der Literatur-Recherche stellte sich heraus, dass der *Sts.*-Begriff auch in den Ingenieurs- und Wirtschafts-Wissenschaften deutlich weiter verbreitet als zunächst angenommen ist. Somit wurden auch diese Bereiche in die Nacharbeitung aufgenommen. Nachfolgend wird in drei Textzeichen (Tz) jeweils tabellarisch wiedergeben, was diesbezüglich erarbeitet wurde. Es folgen jedes Mal kurze Abstrakte und danach die Auflistung der wichtigsten Literatur zum Rs.-Begriff.

Abschliessend soll die in der Dissertation *Wölke* erarbeitete Definitionslehre von *E. von Savigny* auf die beiden Begriffe angewendet werden (s.Tz 6.1, S. 44), um erkennbar zu machen, in wie weit klassisch betrachtet definierte Begriffe vorliegen, was sie leisten und inwieweit sie sich unterscheiden. Darüber hinaus wird in einem weiteren Tz der verwandte Begriff des Optimums kurz untersucht. Die begriffliche Diskussion und deren Ergebnisse fliessen aber auch in die tabellarischen Darstellungen der nachfolgenden Tz ein, indem dort bereits verkürzt steht, was gefunden wurde. Diese Wertungen werden nachfolgend und in Tz 15.4.5 (S. 217)

---

ausführlich erläutert, besonders die Fälle, bei denen es Begriffe gibt oder diese eben gerade nicht vorliegen.

Zum besseren Verständnis von Anfang an einige Erläuterungen:

Der Ausdruck: "Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt" zeigt auf, dass diese Worte nicht im Index, Inhaltsverzeichnis oder Überblick der betreffenden Literaturstelle enthalten sind.

"Eine Begriffsbildung existiert nicht; es findet keinerlei begriffliche Diskussion statt" soll deutlich machen, dass das Wort *Stabilität* benutzt, aber weder erklärt noch ausgeführt wird.

"Eine Ausführung des *Stabilitäts*-Begriffes existiert nicht" weist darauf hin, dass das Wort *Stabilität* vorhanden ist, somit ansatzweise auch ein Begriff, aber keine eindeutigen Attribute dafür (vgl. dazu Tz 15.4.5, S. 217).

"Eine genauere begriffliche Einordnung oder Bewertung wird nicht durchgeführt" meint, dass durch die phänomenologische Betrachtung der Situation einige implizite Attribute genannt, jedoch nicht mit dem Wort *Stabilität* verknüpft werden.

"Ein Begriffskonzept ist nicht vorhanden" ist die höchste Wertung in dieser Abhandlung, die aussagen soll, dass ein Begriff der *Stabilität* zu finden ist, also auch Attribute vorliegen (vgl. dazu Tz 15.4.5, S. 217). Ein Konzept hingegen erfordert die Sicht von aussen, d.h. die Einordnung in den Kontext, die Untersuchung der Prägung des Begriffes, eine Aussage über die begriffliche Umgebung und Ähnliches.

---

#### 15.4.1 Physikalische, Technische und Quanten-Chemie

- 1 *Alberty, R. A., Silbey, R.J.:*  
Physical Chemistry.  
New York: Wiley & Sons, 1997
- Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
- 2 *Analytical Abstracts*
- Suchbegriffe: *stable, stability, stabilisation*. Es finden sich viele Artikel, in deren Titel *Stabilität* enthalten ist, aber keine der Arbeiten hebt auf den **Begriff** *Stabilität* ab. Es werden Stabilitätskonstanten von neuen chemischen Verbindungen und Präparationsmethoden zur Haltbarmachung von sauerstoffaffinen Komplexen beschrieben. Es sind alles anwendungsbezogene Arbeiten, in denen die Sprache und ein begriffliches Konzept nicht behandelt wird.
- Suchbegriff: *stability analysis*. Hier finden sich ebenfalls diverse Einträge, die jedoch nur die Anwendbarkeit der Stabilitätsanalyse auf spezielle Fälle diskutieren oder Erweiterungen vorschlagen. Für die vorliegende Arbeit ist vormerklich die Publikation *Schneider* ausreichend.
- 3 *Aschmann, M., Distelmeier, F., Hampel, J.:*  
Stabilität von  
Technikeinstellungen.  
Stuttgart:  
Akademie für  
Technikfolgenabschätzungen, 1988
- Die Begriffe *S.* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
- 4 *Atkins, P. W.:*  
Physikalische  
Chemie. Weinheim:  
VCH, 1996
- Der Begriff der *Stabilität* wird nur auf *metastabile* Phasen bezogen, d.h. der Phasenübergang ist kinetisch gehemmt. Dann wird die Temperaturabhängigkeit der Stabilität von Phasen und der Einfluss der molaren Entropie  $S_m$  auf den Phasenübergang diskutiert. Eine Ausführung des *Stabilitäts*-Begriffes existiert nicht.

---

5	Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A.: Chemische Reaktionstechnik. Stuttgart: Thieme, 1992, Bd. 1	Der <i>Stabilitäts</i> -Begriff wird nicht behandelt. Anhand eines <i>Stabilitätsdiagrammes</i> wird gezeigt, dass beim Fahren eines Reaktors zwischen einem "parametrisch unempfindlichen" und einem "parametrisch empfindlichen" Bereich unterschieden werden muss (vgl. auch <i>Jakubith</i> ). "Für eine sichere Reaktionsführung muss das Verhältnis von Wärmeabfuhr- zu Wärmeerzeugungsgeschwindigkeit ( $N/S'$ ) um so grösser gewählt werden, je grösser das Wärmeerzeugungspotential wird. [...] Ein Vergleich zeigt, dass bei Werten von $N/S' < 1,6$ eine sichere Reaktionsführung nicht mehr möglich ist. d.h. dass kleine Parameterschwankungen zu drastischen Änderungen des Temperaturverlaufs führen können." Eine genauere begriffliche Einordnung oder Bewertung wird nicht durchgeführt.
---	---	---

Diese Freiräume entstehen durch layout-technische Probleme bei der tabellarischen Auflistung.



---

6 Balzer, D.,  
Hartmann, K.,  
Kirbach V., Schäfer,  
W., Weis, W.:  
Stabilität  
verfahrenstech-  
nischer Prozesse  
und Systeme. Berlin:  
Akademie-Verlag,  
1991

Hier wird der *Stabilitäts*-Begriff explizit behandelt. In technischen Systemen werden unter *Stabilität* oft unterschiedliche Eigenschaften dieses Systems verstanden: "[...] dass ein bestimmtes technisches Gebilde schwingungsfrei bzw. ohne starke Schwingungen betrieben wird. Von *Stabilität* spricht man auch, wenn es nur unter Einwirkung sehr grosser Kräfte möglich ist, ein technisches System aus dem Beharrungszustand zu bringen. Und schliesslich kennt man auch die Anwendung des Begriffes *Stabilität* derart, dass ein System als stabil bezeichnet wird, wenn es gelingt, einen schnellen Übergang von einem stationären Zustand in einen anderen zu realisieren." Die Autoren weisen darauf hin, dass im Allgemeinen die dynamischen Eigenschaften des Begriffes im Mittelpunkt stehen. "In dieser Veröffentlichung wird der Begriff der *Stabilität* enger gefasst und davon ausgegangen, dass sich ein technisches System dann in einem stabilen Zustand befindet, wenn kleine Änderungen der Eingangsgrössen zu definierten Änderungen der Zustandsgrössen führen und wenn dieses System wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt, wenn die Änderungen der Eingangsgrössen rückgängig gemacht werden. Das System befindet sich also dann in einem instabilen Zustand, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind." Mathematisch exakt sind diese Formulierungen nach *Ljapunow* beschreibbar, was noch ausgeführt wird. Dazu folgen verschiedene einfache Beispiele aus der Technik, um den *Sts.*-Begriff zu illustrieren: Ein belasteter Stab und dessen *Stabilität*, wenn die angelegte Last kleiner als dessen Knicklast ist; ein Asynchronmotor, der nur bis zu einer maximalen Drehzahl belastet werden darf. Bei diesem Beispiel gehen die Autoren noch weiter und führen die Sensibilität ein, die an dem Punkt, an dem der Motor maximal belastet wird, unendlich wird: "Das bedeutet also, dass die absolute Grösse der *Sensibilität* als ein Mass der Entfernung von der Stabilitätsgrenze betrachtet werden kann und dass die Sensibilität im instabilen Bereich unendlich gross ist." (Vgl. *Anfälligkeit* mit ganz anderer Definition in Tz 4.2.3 S. 16) Ein weiteres Beispiel stammt aus der Reaktortechnik, bei dem die *S.* von chemischen Reaktoren anhand des *Wärmeentwicklungs-Wärmeabfuhr*-Diagramms erläutert wird. Gerade diese Situation von stabilen und instabilen *Reaktorpunkten* zeigt wiederum deutlich, dass immer wieder darauf abgehoben wird, dass eine Störung nach kurzer Zeit wieder verschwindet. Auch in dieser Publikation wird die *Stabilitätsanalyse* behandelt. Gerade den in der Einführung genannten Schwierigkeiten bei der Definition der *Stabilität* soll begegnet werden, indem wiederum die Arbeiten von *Ljapunow* herangezogen werden. *Ljapunow*s

---

Kriterien können auf Systeme angewendet werden, die durch gewöhnliche Differential- Gleichungen beschrieben werden. "Wenn kleine Anfangsstörungen im Laufe der Zeit klein bleiben, nennt man die ungestörte Bewegung stabil. [...] Der *Stabilitäts*-Begriff ist daher an einen bestimmten Anfangspunkt  $t_0$  gebunden. Eine Bewegung kann also bezogen auf bestimmte Zeitpunkte stabil, bezogen auf andere Zeitpunkte instabil sein." Dann wird deutlich gemacht wird, dass eine betrachtete Störung eine **vorher** festgelegte Grenze nicht überschreiten darf. Hier ist ein Begriffskonzept vorhanden, das viele Übereinstimmungen oder Ähnlichkeiten mit dem Rs.-Konzept enthält und entsprechend eingearbeitet werden sollte. Ebenfalls wird aber deutlich, dass die Stabilitätsanalyse auf den genannten Ljapunow-Kriterien beruht und dessen *Stabilitäts*-Begriff nur bei Kenntnis der Dynamik des Systems zugänglich ist (vgl. bes. *Jakubith* und die nachfolgende Diskussion in Tz 15.4.5, S. 217).

7 Barrow, G. M.:  
Physikalische  
Chemie.  
Braunschweig:  
Vieweg, 1984

*Stabilität* ist nur anhand von Atomkernen durch die Nucleonenzahl abschätzbar. Eine (unbestimmte) Phasen-Stabilität ist je nach Freier Enthalpie gegeben, ohne dass dieses weiter ausgeführt wird. Es findet keinerlei begriffliche Diskussion statt.

8 Barrow, G. M.:  
Physical Chemistry.  
New York:  
McGraw-Hill, 1988

Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.

9 Beltrami, E.:  
Mathematics for  
Dynamic Modeling.  
San Diego:  
Academic Press,  
1987

Hier wird der Bezug des in der Physikalischen Chemie gebräuchlichen *Stabilitäts*-Begriffes zur mathematischen Beschreibung eines Prozesses deutlich: "One of the features that distinguishes applied mathematics is its interest in framing important questions about the observed world in a mathematical way." Vergleichbar den anderen Arbeiten zur Stabilitätsanalyse und -theorie (z.B. *Schneider*), wird die Frage nach der *Stabilität* eng im Zusammenhang mit dynamischen Systemen diskutiert, die von ihrem ursprünglichen Gleichgewichtszustand aus ausgelenkt werden. Auch hier bedeutet "stable", dass das System nach einem unterschiedlichen Verlauf wieder (zumindest) in die Nähe des Ausgangspunktes kommt, wobei dieser Bereich "basin of attraction" heisst. Darüber hinaus werden keine Aussagen über die *Stabilität* gemacht und eine begriffliche Einordnung oder Abstraktionsmöglichkeit von dem mathematischen Modell findet nicht statt.

- 
- 10 *Berry, R. S., Rice, S. A., Ross, J.:* Physical Chemistry. New York: Wiley & Sons, 1981
- Bei oszillierenden Reaktionen existieren "*stability points*", die den Reaktorpunkten bei Überschneidungen von Wärmeerzeugungskurven und Wäremabfuhrgeraden ähnlich sind. Darüber hinaus wird das "stable equilibrium" behandelt, das vorliegt, wenn das System nach Absetzen der Störung, die es in den neuen Zustand gebracht hat, wieder in den Ausgangszustand zurückkehrt; das "unstable equilibrium", wenn es nicht zum Anfangszustand zurückkehrt und das "metastable equilibrium", falls geringe Störungen eine Rückkehr zulassen, grössere Störungen jedoch zu neuen Systemzuständen führen. Unabhängig von den genannten oszillierenden Reaktionen wird der *Stabilitäts*-Begriff nicht ausgeführt oder eingeordnet. Eine Abstraktion ist so nicht möglich.
- 11 *Blass, E.:* Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse. Berlin: Springer, 1997
- Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
- 12 *Chemical Abstracts*
- s. *Analytical Abstracts*
- 13 *Deutsche Hochschulschriften*
- Hier findet sich nur "eine Anwendung der Ljapunow-Funktion und Vergleichstechniken auf die Stabilitätsanalyse und Attraktoreingrenzung bei Differentialgleichungen mit komplexem Lösungsverhalten", die *Schneider* gleicht und keine weiteren Ausführungen enthält. Weiterhin s. *Analytical Abstracts*.
- 14 *Dickerson/ Gray:* Prinzipien der Chemie. Berlin: De Gruyter, 1988
- Stabilität* ist der im thermodynamischen Sinne energieärmste Zustand. Eine Begriffsbildung existiert nicht.
- 15 *Dissertation Abstracts*
- Eine Arbeit über "robust *stabilisation* of uncertain delayed systems" ohne Begriffsbetrachtung. Suchbegriff: concept of stability bezieht sich auf Stabilitätsanalyse. Weiterhin s. *Analytical Abstracts*.
-

- 
- 16 *Fedtke, M., Pritzkow, W., Zimmermann, Gerhard.*: Lehrbuch der Technischen Chemie. Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1996
- 17 *Fletcher, P.*: Chemical Thermodynamics. Essex: Longman, 1993
- 18 *Gmehling, J., Brehm, A.*: Grundoperationen. Stuttgart: Thieme, 1996, Bd. 2
- 19 *Gmehling, J., Kolbe, D.*: Thermodynamik. Weinheim: VCH, 1992
- 20 *Henglein, E.*: Lexikon chemische Technik. Weinheim: VCH, 1988
- 21 *Hopp, V.*: Stoff- und Energieumsatz. Weinheim: VCH, 1997
- Die Begriffe *Stabilität* und *Stabilitätsanalyse* werden nicht behandelt.
- Die Begriffe *Stabilität* und *Stabilitätsanalyse* werden nicht behandelt. Lediglich die Behandlung spontaner Reaktionen, die zum Minimum der Gibbs-Energie führen wird begonnen, aber begrifflich nicht ausgeführt.
- Die Begriffe *Stabilität* und *Stabilitätsanalyse* werden nicht behandelt.
- Die Begriffe *Stabilität* und *Stabilitätsanalyse* werden nicht behandelt.
- Die Begriffe *Stabilität* und *Stabilitätsanalyse* werden nicht behandelt.
- Die Begriffe *Stabilität* und *Stabilitätsanalyse* werden nicht behandelt.

22 *Jakubith, M.:*  
Chemische  
Verfahrenstechnik.  
Weinheim: VCH,  
1991

Hier wird anschaulich gezeigt, was an Differentialgleichungen (Dgl.) und weiteren mathematischen Operationen notwendig ist, um die *Stabilitäts-Kriterien* der Physikalischen und Technischen Chemie anzuwenden. Gerade die Vorstellungen von *Routh*, *Hurwitz* und eben *Ljapunow* basieren auf Differentialgleichungs-Systemen und der Diskussion von Eigenwerten und Lösungen. Bei der Betrachtung von gewöhnlichen linearen (*Routh*, *Hurwitz*) oder nicht-linearen Dgl. (*Ljapunow*) führen ausgewählte Kriterien zum *Stabilitäts*-Begriff. Für *Routh* gilt: "Wenn für  $t \rightarrow \infty$  die Lösung  $q(t)$  über alle Grenzen wächst (-wegläuft-), dann ist das System instabil. Demzufolge ist ein System stabil, wenn die Wurzeln des Polynoms der Lösungsdeterminante kleiner Null oder die Realteile der Wurzeln kleiner oder gleich Null sind."

Für *Hurwitz* gilt: "Das Polynom [...] beschreibt ganz genau dann ein stabiles System, wenn 1. alle Koeffizienten  $a_i$  vorhanden sind und gleiches Vorzeichen haben, 2. die aus der Hurwitz-Matrix gebildeten Hurwitz-Determinanten  $>0$  sind."

Für *Ljapunow* gilt: "Stabilität freier Systeme. Darunter versteht man Zeitverhalten eines Systems nach Störung einer Eingangsgröße. Läuft das System nach Fortfall der Störung wieder in seinen alten stationären Zustand ein, so ist das System stabil." *Ljapunow* akzeptiert für technische Belange auch, dass das System zeitweilig aus der *Trajektorie* (eingegrenzter Toleranzbereich des Systems) herausläuft und dann wieder zurückkehrt. Dies führt zur *praktischen Stabilität*.

Gerade am schon gen. Beispiel des nicht-isothermen Rührkessel-Reaktors (vgl. auch *Siemens*) lässt sich zeigen, dass zunächst die Dynamik, die Mathematik des zu behandelnden Problems bekannt sein muss: Die Stoff- und Wärmebilanz des Reaktors ergibt für eine stoffmengen-konstante Reaktion recht beeindruckende Dgl. (vgl. Zusammenfassung am Ende dieser Tabelle), die dann durch Annahme des stationären Falles und der abkürzenden Schreibweise vereinfacht werden können. Hieraus kann der Verlauf der *Wärmeerzeugungskurve* und der *Wärmeabfuhrgerade* ermittelt und aufgetragen werden. So ist es möglich, mit dem leicht verständlichen *Steigungskriterium* stabile und instabile Betriebspunkte zu unterscheiden. Bei Anwendung des *Ljapunow*-Kriteriums wird auf die Veranschaulichung durch Aufstellung der *Jakobi*-Matrix  $A^J$  und deren Elemente verzichtet.

In beiden Fällen existiert ein stark eingeschränkter, nicht übertragbarer *Stabilitäts*-Begriff nur bei Kenntnis der dynamischen, mathematisch formulierten Bedingungen.

- 
- 23 *Klapötke, T., Schulz, A.:*  
Quantenchemische Methoden in der Hauptgruppenchemie. Heidelberg: Spektrum, 1996
- 24 *Kortüm/ Lachmann:*  
Einführung in die chemische Thermodynamik. Weinheim: Verlag Chemie, 1981
- Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
- Stabilitäts*-Bedingungen beziehen sich lediglich auf das thermodynamische Gleichgewicht und das chemische Potential  $\mu$  und werden nicht weiter ausgeführt. Eine Begriffsbildung gibt es nicht.

- 
- 25 *Kondipudi, D., Prigogine, I.:* Modern Thermodynamics. Chichester: John Wiley & Sons, 1998
- Zunächst führen entropische Betrachtungen des Gleichgewichts über die *Wärmekapazität*  $C_V$  zum *Stabilitäts*-Begriff: "Thus, the state of equilibrium is stable to thermal fluctuations because the heat capacity at constant volume is positiv. Conversely, if the heat capacity is negativ, the system is not in stable equilibrium." Eine ähnliche Betrachtung der *Stabilität* erfolgt bezüglich der *Kompressibilität*  $\kappa_T$ . Diese ist ähnlich wie die o.g. Wärmekapazität für ganz bestimmte Systemzustände vorgesehen, hier für isotherme Bedingungen. Durch die physiko-chemische Darstellung der  $\kappa_T$  als  $-1/V \, dV/dp$  lässt sich auch hier ein mathematischer Ausdruck für die Veränderung der Entropie finden und so steht schliesslich  $\kappa_T$  im Nenner der End-Gleichung und bestimmt deren Ergebnis:" Thus the state of equilibrium is stable to volume or mechanical fluctuations because the isothermal compressibility is positive. If  $\kappa_T < 0$ , the system is in an unstable nonequilibrium state. Weiterhin wird *Stabilität* auf das Phänomen *kritische/überkritische Isothermen* bezogen. Dort kann die Veränderung im p/V-Diagramm, also  $dp/dV$  bei konstanter Temperatur, als Anhaltspunkt für die *S.* des Systems bezüglich des speziellen Phasenübergangs flüssig-gasförmig dienen. Es ergibt sich daraus ein stabiles System für  $dp/dV < 0$ . In allen Beispielen werden ganz spezifische Grössen für eine *Stabilitäts*-Betrachtung herangezogen. Dies führt aber in keinem Fall zu Vergleichbarkeiten, Übereinstimmungen oder gar einem einheitlichen *Stabilitäts*-Begriff. Abschliessend werden auch die Vorstellungen von *Ljapunow* bemüht, um *Stabilität* in Nicht-Gleichgewichtssystemen diskutieren zu können (vgl. besonders *Balzer*) und auch die *Stabilitätsanalyse* wird behandelt. Anhand dieser Ausführungen kann man nun bei ganz speziellen thermodynamischen Fragestellungen und eben im Bereich der Dynamik Aussagen über die *Stabilität* eines Systems treffen. Darüber hinaus findet keine Abstrahierung oder Generalisierung statt, so dass nicht von einem Begriffskonzept der *Stabilität* gesprochen werden kann.
- 26 *Kutzelnigg, W.:* Einführung in die theoretische Chemie. Weinheim: Verlag Chemie, 1975
- Band 1 -Quantenmechanische Grundlagen und Band 2 -Die chemische Bindung: Die Begriffe *Stabilität.* und *Stabilitätsanalyse* werden nicht behandelt.
-

- 
- 27 Logan, S. R.:  
Grundlagen der  
chemischen Kinetik.  
Weinheim:  
Wiley-VCH. 1996
- 28 Lueger, Hg:  
Schiefer, K.:  
Lexikon der  
Verfahrenstechnik.  
Stuttgart: Deutsche  
Verlags-Anstalt,  
1970
- 29 Müller, G.,  
Friedrich, L.:  
Stabilität und  
Zuverlässigkeit von  
Fertigungs-  
prozessen. Berlin:  
VEB Verlag  
Technik, 1977
- Es wird nur das *Stationaritäts*prinzip bei oszillierenden Reaktionen besprochen, das die gleiche Hin- und Rück-Geschwindigkeit einer Reaktion bedeutet. Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
- Es wird auf das Stichwort "Reaktordynamik" verwiesen, bei dem die "(thermische) Stabilität" erwähnt, aber nicht ausgeführt wird. Ein Begriffskonzept oder gar eine Einordnung existiert nicht.
- Abgesehen von der politischen Färbung werden die Begriffe Stabilität und verwandte, wie *Zuverlässigkeit* und *Kontinuität* ausführlich diskutiert. Dabei steht der Begriff der Zuverlässigkeit dem Robustheits-Begriff in der Analytischen Chemie sehr nahe: "Als Zuverlässigkeit des Fertigungsprozesses kann man die Wahrscheinlichkeit ansehen, mit der der Prozess innerhalb einer bestimmten Zeitdauer unter definierten Bedingungen seine Aufgaben erfüllt, d.h. die geplanten Leistungen realisiert." Auch *Stabilität* wird ähnlich geprägt: "[...] Beim Ablauf realer Prozesse treten aber Einflussfaktoren auf, die den genannten exakt definierten Bedingungen des Prozessmodells widersprechen. Das Vermögen, trotz des Wirkens dieser Einflussfaktoren planmässig fertigen zu können, wird als Stabilität [...] bezeichnet." Weiterhin wird die Ausrichtung der Publikation auf Fertigungsprozesse und deren Optimierung deutlich. Erkennbar wird, dass z.B. Flexibilität oder Reagibilität ihre Grenzen haben. Es wird angesprochen, dass "diffizile mathematische Operationen" es erlauben, *Stabilität* und *Zuverlässigkeit* zu berechnen. Für die Kenngrösse *Zuverlässigkeit* ergibt sich jedoch zunächst nur ein Quotient aus der Abweichung von der geplanten Leistung geteilt durch die Leistung. Nachfolgend wird diese *Zuverlässigkeit* über Wahrscheinlichkeiten, ob die geplante Produktionsmenge erreicht wird, definiert. Abschliessend wird eine "Kenngrösse für die Stabilität von Fertigungsprozessen" entwickelt, in die "Fertigungspotenzen" bezüglich der angenommenen und der normalen Realisierung des Prozesses eingehen. Bei der hier vorgestellten Arbeit kann sehr wohl von einem Begriffskonzept gesprochen werden, welches sich in einigen Bereichen mit dem Rs.-Konzept überschneidet und entsprechend berücksichtigt werden sollte. Nicht durchgeführt wird eine Einordnung und Bewertung, sowie eine kritische Auseinandersetzung mit den Begriffen.



- 
- 30 Moore, W. J., Hummel, D. O.:  
Physikalische Chemie. Berlin: De Gruyter, 1986  
Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
- 31 Näser/ Lempe/ Regen:  
Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure. Leipzig: VEB Deutscher Verlag, 1989  
Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
- 32 Noggle, J. H.:  
Physical Chemistry. New York: Wiley & Sons, 1997  
Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
- 33 Onken, U., Behr, A.:  
Chemische Prozesskunde. Stuttgart: Thieme, 1996, Bd. 3  
Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
- 34 Rau, H., Rau, J.:  
Chemische Gleichgewichts-Thermodynamik. Braunschweig: Vieweg, 1995  
*Stabilität* wird nur qualitativ als "wenn ein Prozess spontan verläuft, dann soll das System von einem instabileren in einen stabileren Zustand übergehen" gesehen und nicht ausgeführt.
- 35 Schlagwortkatalog der UB/TIB  
s. *Analytical Abstracts*
- 36 Schmitke, H.-H.:  
Quantenchemie. Weinheim: VCH, 1994  
Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
-

37 *Schneider, F. W.,  
Münster, A. F.:*  
Nichtlineare  
Dynamik in der  
Chemie. Heidelberg:  
Spektrum, 1996

Die Publikation behandelt "offene chemische Reaktionen, die die Voraussetzung zur zeitlichen und räumlichen Selbstorganisation besitzen." (S.1) Dieses Gebiet der nichtlinearen Dynamik kann der irreversiblen Thermodynamik zugeordnet werden, ist jedoch leichter mit den mathematischen Ansätzen der traditionellen linearen Kinetik, erweitert um einige nichtlineare Terme beschreibbar. Gerade die Begriffe *Reaktions-Geschwindigkeit* oder *Reaktions-Ordnung* gelten nämlich sowohl in der linearen, als auch in der nichtlinearen Kinetik. *Nichtlinear dynamisch* bedeutet dabei vermutlich die offene, selbstorganisierende Form der Systeme, weit weg vom klassischen Gleichgewichtszustand. Entscheidend für die Selbstorganisation ist wohl das Vorliegen der Autokatalyse oder Inhibierung, so dass dieses Forschungsgebiet sehr eingeschränkt und speziell ist. Selbst hier findet sich kein *Stabilitäts*-Begriff, jedoch eine Ausführung über die *Stabilitäts-Analyse*. Von den Autoren wird jedoch gerade dieses Kapitel "mathematisch nicht Interessierten" zum Überspringen empfohlen (s. Vorwort). Hier findet sich auch der Hinweis auf oszillierende Reaktionen, was die Verwandtschaft zu *Berry* deutlich macht.

Zur Stabilitätsanalyse: Die Nichtlineare Dynamik bezieht sich auf *offene* chemische Reaktionen, die zeitliche oder räumliche *Selbstorganisationsfähigkeit* besitzen. In der Dissertation *Wölke* handelt es sich bedingt um ein offenes System, da ein Energieaustausch mit der Umgebung stattfindet, denn das System ist isotherm. Eine Fähigkeit zur Selbstorganisation, wie durch Autokatalyse oder Selbstinhibierung ist jedoch nicht gegeben. Gleichbedeutend mit Nichtlinearer Dynamik erscheint *Synergetik* und damit verwandt sind *Rückkopplung* und *Oszillieren*. Das wohl bekannteste Beispiel ist die oszillierende Jod-Konzentration in der *Bray-Liebafsky*-Reaktion von 1921, bei der  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch  $\text{IO}_3^-$  katalysiert zu  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  disproportioniert (S.2). Zunächst schienen oszillierende Reaktionen den 2. Hauptsatz der Thermodynamik zu verletzen, da die Entropie bei diesen spontanen Prozessen nicht unbedingt zunimmt. Betrachtet man aber die Entropiebilanz des Systems **und** der Umgebung, so löst sich dieses Problem, da die Zunahme an Entropie in der Umgebung die Abnahme im System überkompensiert (S.4). Bei Modellen nichtlinearer chemischer Reaktionen werden sog. *Attraktoren* benannt. Diese sind "dynamische Zustände, die ein System unabhängig von seinem Ausgangszustand annehmen kann."(S.5) Diese Vorstellung führt zur Theorie des *deterministischen Chaos*, das auf einer aperiodischen deterministischen Bewegung basiert. Diese ist trotz ihrer Ähnlichkeit mit statistischen Bewegungen nicht exakt formulierbar (S.6). Die nichtlinearen Terme sind quasi die

---

notwendigen Bedingungen für das Chaos, während die hinreichenden nicht komplett aufstellbar sind.

Zum (impliziten) *Stabilitäts*-Begriff: Zur Einführung des *Stabilitäts*-Begriffes muss zunächst der sog. *stationäre* Zustand erläutert werden. Dieser liegt vor, wenn in einem dissipativen System die chemischen Umsetzungen durch Materiezufuhr von aussen ausgeglichen werden. Dieses System ist dann an einem stationären Punkt, obwohl es eventuell von seinem thermodynamischen Gleichgewichtszustand weit entfernt ist. Ein stationärer Zustand wird nun als *stabil* bezeichnet, wenn eine Störung mit der Zeit verschwindet und das System den ursprünglichen Zustand wieder herstellt, wobei auch dieser wiederum nicht der thermodynamisch bevorzugte sein muss. Ein *instabiler* stationärer Zustand wird hingegen verlassen und nicht wieder erreicht. Das System sucht sich einen anderen Attraktor. Für das Verständnis der dynamischen Systeme ist somit die Beurteilung der Stabilität von grosser Bedeutung (S. 24). Ein *Vektor*- und *Matrix-Konzept* erlaubt Aussagen über die Stabilität eines stationären Zustandes, indem die *Eigenwerte* der Matrix, die alle Informationen des chemischen Systems enthalten, betrachtet werden. Diese Eigenwerte  $\lambda_i$  sind zugeordnete Zahlen, die die charakteristische Gleichung der Matrix erfüllen, sodass die Koeffizienten-Determinante verschwindet (Genauerer s. Lehrbücher der Mathematik). **Negative** Eigenwerte bedeuten einen **stabilen**, **positive** einen **instabilen** Zustand (S.27). Es existiert in diesem Konzept daher eine scharfe Grenze zwischen beiden Zuordnungen.

Wie schon angesprochen, existiert kein expliziter *Stabilitäts*-Begriff und kein Begriffskonzept. Daher fällt eine Abstraktion von den gegebenen mathematischen Voraussetzungen und eine Übertragung auf andere chemische Systeme schwer (vgl. *Seydel*).

38 Schwabe, K.:  
Physikalische  
Chemie. Berlin:  
Akademie-Verlag,  
1986

Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.

- 
- 39 Seydel, R.:  
Bifurcation and  
chaos. Würzburg:  
Birkhauser, 1991
- Zunächst wird der *Stabilitäts*-Begriff anhand eines mechanischen Beispiels deutlich gemacht (frei übersetzt):" Bei Belastung biegt sich ein Brett, bei zu grosser Last bricht es." Der (Belastungs-) Zustand heisst stabil, wenn die Belastung nur zu geringer Systemänderung führt. Dann wird der Begriff der *Bifurkation* eingeführt und mit dem Übergang eines stationären in einen bewegten Zustand verknüpft: "stationary state  $\leftrightarrow$  motion." Hier sollen sich Systeme bei Überschreitung kritischer Parameterwerte qualitativ ändern. Dieses soll dynamisch geschehen. Die Betrachtung der Dynamik geschieht mittels Differentialgleichungen (Dgl.) und so wird auch hier deutlich, dass nur bei Kenntnis der mathematischen Ausgangsgleichungen eine Untersuchung des Systems stattfinden kann.
- Auch hier werden dann die Lösungen der Dgl. mit dem *Stabilitäts*-Begriff verknüpft. Diese heissen stabil, wenn die Folge einer kleinen Störung klein bleibt und instabil, wenn die Abweichung mit der Zeit anwächst (vgl. besonders *Schneider*). Ein Begriffskonzept ist nicht vorhanden.
- 40 Siemens, W.,  
Worthoff, R.:  
Grundbegriffe der  
Verfahrenstechnik.  
Heidelberg: Hüthig  
Buch Verlag, 1991
- "Interessant ist bei der kontinuierlichen Reaktionsführung die Frage nach der Stabilität des stationären Zustandes für exotherme Reaktionen." Betrachtet man ein Wärmeeerzeugungs-Wärmeabfuhr-Diagramm mit drei (stationären) Schnittpunkten, so kann der Kurvenverlauf dazu führen, dass der mittlere Punkt bei einer Abweichung verlassen wird und sich der Reaktor auf einen der anderen Punkte zubewegt. Dann bezeichnet man den mittleren Punkt als "labil", die anderen als "stabil" (vgl. *Jakubith*). Dieses Konzept gestattet keine einfache Abstraktion vom Reaktormodell und beinhaltet keine begriffliche Einordnung.
- 41 Simons, J., Nichols,  
J.: Quantum  
Mechanics in  
Chemistry. New  
York: Oxford  
University Press,  
1997
- Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
-

- 
- 42 *Siré, E.O.:*  
Stabilitätsanalyse  
von offenen  
nicht-linear-  
gekoppelten  
Kompartiment-  
systemen. Frankfurt  
am M.: Universität,  
Dissertation, 1979
- Die Stabilitätsanalyse wird hier noch spezialisierter angewendet als bei *Schneider*. Im Abschnitt "Grundbegriffe und Definitionen" werden viele Begriffe behandelt, so auch "kompartimentiertes System" (s. Titel). *Stabilität* wird nicht genannt. Die hinreichende Bedingung für einen stabilen Gleichgewichtspunkt des kompartimentierten Systems kann von dem sehr komplexen mathematischen Zusammenhang nicht abstrahiert werden, da kein Begriffskonzept existiert.
- 43 *Wedler, G.:*  
Lehrbuch der  
Physikalischen  
Chemie. Weinheim:  
Wiley-VCH, 1997
- Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
- 44 *Wilkinson, F.:*  
Chemical Kinetics  
and Reaction  
Mechanisms. New  
York: Van  
Nostrand, 1936
- Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.
- 45 *Zülicke, L.:*  
Quantenchemie.  
Heidelberg: Hüthig  
Verlag, 1985
- "*Stabilität* ist einerseits definiert durch Vorliegen eines Minimums der potentiellen Energie der Kernbewegung, also eines Minimums der *Born-Oppenheimer-Energie*  $U$ . [...] Der *topologische* (oder strukturelle) *Stabilitäts*-Begriff ist von anderer Art: [...] ein topologisch *stabiles* Molekül ist ein Resultat der Konkurrenz der Kerne bei der Aufteilung der Elektronenladung." Eine Verwendung des *Stabilitäts*-Begriffes über die Kern-Diskussion hinaus findet nicht statt.

---

## 15.4.2 Ingenieurs-Wissenschaften

- 46 *Bauer, A.:* Hier werden Instabilitäten bei Gelenkwellen beschrieben, die bei Grundlagen zur sich verstärkenden Schwingungsamplituden auftreten, also in Berechnung der Resonanzfällen. Es wird darauf hingewiesen, dass dieses aber auch Stabilität... Berlin: zu endlichen Amplituden führen kann, so dass diese Instabilitäten unter Umständen auch hingegenommen werden können. Zur Lösung Universität, und Berechnung werden analytische Differentialgleichungen Dissertation, 1983 herangezogen, die mit den *Stabilitäts*-Kriterien nach *Ljapunow* behandelt werden können. Die Bedingungen *Ljapunows* gilt allerdings nur für momentan wirkende Störungen und geht von gewöhnlichen Differentialgleichungen aus. Es werden noch weitere, mathematisch sehr komplexe und unanschauliche Methoden der *Sts*-Betrachtung genannt, die alle sehr vieler Vorbedingungen bedürfen, die nur in mathematisch wohlbekanntem Fällen bekannt sind. Der *Stabilitäts*-Begriff wird nicht behandelt, ein Konzept existiert nicht.
- 47 *Bishay, G. H.:* Ein Neben der Berechnung der Grenzlaster von Stahlbetonwänden wird Beitrag zur die *Traglast (Stabilitätslast)* berechnet. Hierfür wird die Stabilität von *Finite-Elemente-Methode* angewendet. Diese Berechnungs- Stahlbetonwänden. Darmstadt: Voraussetzung anwendbar. Sie ermöglicht es, eine zu Universität, berechnende Struktur in endlich große Bausteine zu zerlegen, Dissertation, 1981 deren physikalische Eigenschaften bekannt sind. Es folgen sprachlich nicht-intuitive Definitionen: So ist gerade die *Traglast* eines Systems oder Bauteils die Last, "bei der ein System versagt. Das System ist nicht mehr in der Lage, irgendeine zusätzliche Last aufzunehmen. [...] Ohne Zweifel wird eine *Stabilitätslast* als *Traglast* betrachtet, da hier auch ein totales Versagen bei Erreichen dieser Last auftreten wird. Der Autor nennt diese Last auch *Kollapslast*." Daher wird die *Kollapslast* in dieser Arbeit infolge des *Stabilitäts-Versagens* ermittelt. Darüber hinaus werden keine Angaben über den *Stabilitäts*-Begriff gemacht und die *Stabilitätslast* führt lediglich zu einer scharfen Belastbarkeitsgrenze bei Wänden.
- 48 *Bryan, G.H.:* Die Auch in einem Buch aus einem derart weit zurückliegendem Stabilität der Erscheinungsjahr findet sich kein Bezug zur Sprache oder Flugzeuge. Berlin: Philosophie. Es wird gezeigt, dass " [...] die Erfüllung der Springer, 1914 Bedingung der *Stabilität* ohne die des Gleichgewichts keinen Sinn hat und somit ihre Kombination statthaft und geeignet ist [...]." Die genannten Bedingungen werden nicht ausgeführt. Der *Stabilitäts*-Begriff wird nicht behandelt.

- 
- 49 *Führer, W.:* Die Stabilität von Wänden aus Mauerwerk. Aachen: Universität, Dissertation, 1971
- Über die damalige Neufassung der DIN 1053 zu *Mauerwerk, Berechnung und Ausführung* wird berichtet, die sich auf die Instabilität von schlanken Wänden und Pfeilern bezieht. Gerade die "Willkürlichkeit der dort benutzten Definitionen" wird kritisiert. *Stabilität* wird scheinbar durch verschiedene Gesetzmässigkeiten repräsentiert: *Hook'sches Gesetz*, empirisches *Spannungs-Stauchungs-Diagramm* oder ein nichtlineares *Spannungs-Dehnungsgesetz*. In einer neueren Fassung der DIN 1053 (1981) taucht der *Stabilitäts*-Begriff nicht mehr auf. Verbesserungsvorschläge oder ein Einordnungskonzept der Begriffe werden nicht vorgestellt.
- 50 *Gundehus, G., Kudella, P., Maisch, K.:* [...] Stabilitäts-schwächen von Gründung und Baugrund. Karlsruhe: Universität, Zwischenbericht, 1993
- Technische Eingriffe zur Verhinderung des Gebäude- und Mauerverfalls werden behandelt und dabei wird "*Stabilisierung*" auf Schutz bzw. Kompensation von Hebungen bezogen. Wann ein Fundament o.ä. stabil ist, wird nicht beschrieben. Schutz oder Kompensation werden ihrerseits nicht definiert oder zumindest erläutert.
- 51 *Köhler, U.:* Stabilität von Fahrzeugkolonnen. Karlsruhe: Universität, Dissertation, 1974
- Hier wird die *Stabilität* einer Fahrzeugkolonne mit möglichst flüssiger, gleichförmiger und geschlossener Fortbewegung der Gruppe verknüpft und es wird die Möglichkeit aufgezeigt, einen Quotienten aus Positionen, Geschwindigkeiten und Reaktionszeiten als "Sensitivität" zu bezeichnen. Dann folgt die Definition der "Einzelstabilität", die dann auftritt, wenn es gelingt, "auftretende Schwingungen der Geschwindigkeit eines Fahrers beschränkt zu halten (so dass die Amplituden also mit zunehmender Zeit nicht immer weiter anwachsen)." Hier liegt also eine kleine Störung vor, z.B. durch die Bewegungsänderungen des Führungsfahrzeuges, die aber zu keiner nachhaltigen Veränderung beim betrachteten Fahrzeug führt. Mit umfangreichen mathematischen Transformationen (Laplace-Transformierte und Berechnung der komplexen Ebene) kommt der Autor zu numerischen Angaben über die *Stabilität*, da hier wohl harmonische Schwingungen als Störungen angenommen werden können. Ein Begriffskonzept, d.h. eine Einordnung des *Stabilitäts*-Begriffes liegt nicht vor und die Abstraktion vom genannten Beispiel gelingt nicht.
-

- 
- 52 *Krüger, E.-V.:* Stabilität mineralischer Basisabdichtungen von Hausmülldeponien. Karlsruhe: Universität, Dissertation, 1989
- 53 *Meyerwerk, M.:* Stabilität und Verschleiss bei auf Schienen laufenden Eisenbahnrad-sätzen. Braunschweig: Universität, Dissertation, 1997
- 54 *Sponagel, S.:* Über die Stabilität einer einfachen viskometrischen Bewegung. Darmstadt: Universität, Dissertation, 1982
- Es findet keine explizite Diskussion des Begriffes *Stabilität* statt, lediglich die Veränderung der "mineralischen Dichtungen von Deponien, die einen gewissen Anteil an Tonmineralien enthalten", scheint zu einer Vorstellung von (mangelnder) *Stabilität* zu führen.
- Über ein mathematisches Modell werden Eigenschwingungen bestimmt, die es gestatten sollen, die *Stabilität* von verformbaren Eisenbahnradsätzen zu untersuchen. Die Schwingungen ergeben *Eigenwerte*. Eigenwerte sind charakteristische Werte einer Funktion, Gleichung oder Matrix, auch die Steigung einer Funktion in der Analysis ist ein Eigenwert. *Stabilität* scheint hier gegeben, wenn es zu keinen messbaren Aufschwingungen im System kommt. Der Begriff der *Stabilität* wird nicht weiter bestimmt.
- Eine viskoelastische Turbulenz ist eine Strömungsanomalie, die es zu verhindern gilt. Es werden daher "Stabilitätsrechnungen von schleichenden, viskometrischen Bewegungen vorgestellt, die in der Lage sind, die o.g. Strömungsanomalie zu erklären." Hier erfährt eine stabile Strömung nur Störungen kleiner Amplituden. Bei grösseren Strömungsproblemen entscheidet man über *Stabilität* oder Instabilität anhand einer komplexen, schwer zugänglichen Grösse  $\beta$ , dem sogenannten *Anfachungsfaktor*. Dieser ist jedoch durch die bekannteren Grössen *Weissenbergzahl*  $We$  und *Reynoldszahl*  $Re$  zugänglich. Diese wiederum beziehen sich auf den allgemeinen Strömungszustand von Flüssigkeiten und kennzeichnen beispielsweise Übergänge zwischen laminaren und turbulenten Strömungen. Mit  $\beta$  liegt eine scharfe Grenze zwischen  $S$ . und Instabilität vor. Eine Einordnung der Situation in zumindest das Umfeld Strömungslehre findet nicht statt, ebenso keine weitere Begriffsbestimmung.

Allgemein wird *Stabilität* in den Ingenieurs-Wissenschaften unterschiedlich benutzt, wobei häufig Schwingungs-Charakteristika zur Verdeutlichung herangezogen werden. Danach sind also geringe, sich nicht verstärkende Auslenkungen Anzeichen für einen stabilen Zustand. Auch Spannungen und Tragfähigkeiten werden mit dem jedoch nicht ausgeführten *Stabilitäts*-Begriff



---

verknüpft. Eine Zuordnung oder eine Bewertung der jeweiligen Situation wird nicht durchgeführt (vgl. Tz 15.4.5, S. 217 zur sprachphilosophischen Beurteilung).

Es gelingt in keinem Fall, ein Konzept darzustellen, d.h. *Stabilität* auch losgelöst vom behandelten Beispiel zu betrachten. Dieses ist vermutlich in den anwendungs-bezogenen Arbeiten auch nicht gewünscht.

---

### 15.4.3 Wirtschaftswissenschaften

- 55 *Gordon, R. J.:* "Beide Typen der *Stabilitäts-Politik*, sei es eine monetäre oder eine fiskal-politische Massnahme, können benutzt werden, um die aggregierte Nachfrage zu kontrollieren und um unerwünschten Änderungen in den privaten Ausgaben entgegenzuwirken." Es existiert kein abstrahierter *Stabilitäts*-Begriff.  
Makroökonomik.  
München: R. Oldenbourg Verlag, 1995
- 56 *Pätzold, J.:* Das *Stabilitäts-Gesetz* beinhaltet: "Preisniveaustabilität, hoher Beschäftigungsstand, stetiges und angemessenes Wirtschafts-Wachstum und das aussenwirtschaftliche Gleichgewicht." Es findet keine Begriffsbestimmung statt.  
Stabilitätspolitik.  
Bern: Verlag Paul Haupt, 1998
- 57 *Reiss, W.:* Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht behandelt.  
Mikroökonomische Theorie. München: R. Oldenbourg Verlag, 1996
- 58 *Rittenbruch, K.:* "Stabilität des privaten Sektors bedeutet: Vollbeschäftigung, wenn eine Wirtschaft nach dem Prinzip des allgemeinen Preismechanismus arbeitet. "Auf die Geldpolitik bezogen bedeutet dieses: "Monetaristen halten die marktwirtschaftlich orientierte Volkswirtschaft im Prinzip für stabil. Darunter verstehen sie, dass der privat-wirtschaftlich orientierte Sektor *Schocks* absorbieren kann und dass sich die wirtschaftliche Aktivität immer wieder auf einem hohen Niveau einpendelt [...]." Der *Stabilitäts*-Begriff wird nicht näher ausgeführt.  
Makroökonomie.  
München: R. Oldenbourg Verlag, 1990
- 59 *Rose, K.:* Die sog. *statistische* Stabilitätsanalyse wird erläutert: "Mit Hilfe dieses Verfahrens kann man lediglich bestimmen, ob bei Abweichungen von einer Gleichgewichts-Situation Kräfte wirksam sind, die wiederum eine Bewegung in Richtung auf das Gleichgewicht bewirken [...]." Hierfür werden Koeffizienten und Grenzerträge gebildet, die in ihrer Anwendung mit dem Elastizitätskonzept vergleichbar sind. Es werden sodann partielle Ableitungen gebildet und geometrische Grössen zur Veranschaulichung herangezogen. Eine Weiterentwicklung des Begriffs oder eine Einordnung findet nicht statt.  
Grundlagen der Wachstumstheorie.  
Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1995
- 60 *Samuelson, P. A., Nordhaus, W. D.:* "Die makroökonomische Stabilität bedeutet: [...] moderne Regierungen versuchen im allgemeinen, die Konjunkturzyklen abzuschwächen." Eine darüberhinausgehende Betrachtung findet nicht statt.  
Volkswirtschaftslehre 2. Köln: Bund-Verlag, 1987

- 
- 61 *Schneider, D.:* Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht Betriebswirtschaftslehre 3. München: R. Oldenbourg Verlag, 1997 behandelt.
- 62 *Schwinn, R.:* Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht Betriebswirtschaftslehre. München: R. Oldenbourg Verlag, 1993 behandelt.
- 63 *Siebert, H.:* "In §1 des Stabilitätsgesetzes (Gesetz zur Förderung der Stabilität und Wachstum der Wirtschaft vom 08.06.1967, BGBl. I S. 582) ist Einführung in die Volkswirtschaftslehre. Stuttgart: W. Kohlhammer, 1992 das Wachstumsziel wie die anderen Ziele der Wirtschaftspolitik gesetzlich verankert: -Bund und Länder haben bei ihren wirtschafts- und finanzpolitischen Massnahmen die Erfordernisse des gesamtwirtschaftlichen Gleichgewichtes zu beachten [...]." Ausführungen zum *Stabilitäts*-Begriff existieren nicht.
- 64 *Varian, H. R.:* Die Begriffe *Stabilität* und Stabilitätsanalyse werden nicht Grundzüge der Mikroökonomik. München: R. Oldenbourg Verlag, 1995 behandelt.
- 65 *Wagner, H.:* "Unter Stabilitätspolitik wird in der älteren deutschsprachigen Stabilitätspolitik. München: R. Oldenbourg Verlag, 1998 Literatur eine Wirtschaftspolitik verstanden, die auf Geldwert- bzw. Preisniveau-Stabilität gerichtet ist. [...] In den letzten Jahrzehnten hat sich zunehmend der Begriff der Stabilisierungspolitik (stabilization policy) eingebürgert, insbesondere für eine Wirtschaftspolitik, die gleichzeitig ein ganzes Bündel an gesamtwirtschaftlichen Zielen zu erreichen versucht [...]. Zum einen umfasst der Begriff Stabilität heutzutage im allgemeinen Verständnis mehr als nur Preisniveaustabilität. [...] soziale Stabilität im Sinne der Absicherung des Erreichten und die Vermeidung von Handlungsunsicherheiten." *Stabilität* steht insofern in direktem Zusammenhang mit hohem monetärem Einkommen und geringer Arbeitslosigkeit. Ein Konzept zur Einbindung der Ausführungen wird nicht aufgestellt.

- 
- 66 *Weber, W.:* Eine Begriffsbestimmung wird nicht durchgeführt und *Stabilität*  
Konjunktur- und wird immer im Sinne von Gleichgewicht benutzt.  
Beschäftigungs-  
theorie. Köln:  
Verlag Kiepenheuer  
& Witsch, 1969

Ein ausformulierten *Stabilitäts*-Begriff oder gar ein Begriffskonzept dafür wird in den Wirtschafts-Wissenschaften nicht verwendet. Mit *Stabilität* wird ein wenig konkreter volkswirtschaftlicher Zustand beschrieben, der im wesentlichen dem Stabilitäts-Gesetz folgt. Dieses behandelt aber *Stabilität* nur im Sinne von Gleichgewicht. Hier wird ziel-orientiert argumentiert, da das volkswirtschaftliche Gleichgewicht als Idealzustand angestrebt wird. Dabei sind mögliche Störungen zu verhindern. Gerade geringe Veränderungen des Preisniveaus und der Arbeitslosigkeit sprechen, sofern beide nicht unverträglich hoch sind, für eine stabile Volkswirtschaft.

Es scheint hier also nicht von Interesse zu sein, einen (leicht) veränderten Systemzustand zu bewerten und dessen Ursachen herauszufinden.

---

#### 15.4.4 Der Robustheitsbegriff

Hier soll zunächst die wichtigste Literatur zum Robustheits-Begriff vorgestellt werden.

- 1 *Wünsch, G.:*  
Robustheit und Anfälligkeit als Kenngrößen zur Bewertung analytischer Systeme. J. prakt. Chem. 336 (1994) 319-324  
*G.:* Hier wird deutlich gemacht, dass "die Leistungsfähigkeit eines Systems auch durch die Sprache und Begriffe begrenzt wird, mit der [...] seine Ergebnisse bewertet werden können." Nachfolgend werden die Begriffe *Gebrauchstauglichkeit* und *Einsatzfähigkeit* diskutiert und so der Rs.-Begriff näher bestimmt. Dann wird die *Anfälligkeit* eingeführt und als Kehrwert der R. dargestellt. Vom quantitativen Gebrauch der R. wird abgeraten. Die *differentielle Anfälligkeit* wird weiter ausgeführt und die Bewertung der Begriffe und der damit verbundene Schwierigkeiten wird angedacht. Diese Publikation zeigt einen hohen Forschungsbedarf in diesem Bereich auf.
- 2 *Schulze, T.:*  
Robustheit und Anfälligkeit als Kenngrößen zur Beurteilung analytischer Systeme. Hannover: Universität, Diplomarbeit, 1994  
*T.:* Anhand der Blei-Bestimmung mittels Graphitofen-AAS und der Ca-Bestimmung mit der Flammen-AAS werden die Größen absolute und relative *Anfälligkeit* diskutiert. "Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Suche nach gegen variable Matrixzusammensetzungen robusten Parametereinstellungen. Möglichkeiten der Anwendung der Informationstheorie und der Fuzzy Logic werden aufgezeigt [...]." Einleitend wird das Vorhandensein von "Robuster Statistik" und "Robusten Regelungen" diskutiert und schon teilweise mit dem Rs.-Begriff nach *Wünsch* (s. dort) verglichen. Darüber hinaus werden zwei- und drei-dimensionale Zielfunktionen bei entsprechenden Parameter-Variationen diskutiert und auch schon die Schwierigkeiten bei der Übertragung der Mathematik in die analytische Anwendung besprochen. In dieser Arbeit finden keine begrifflichen Diskussionen statt, sehr wohl aber Beurteilungen der mathematischen Konzepte, wobei gerade die Auswahl eines extrem scharfen (Informationstheorie) und eines extrem unscharfen Instrumentes (fuzzy logic) erkennbar macht, wie schwierig die Rs.-Diskussion allein mit mathematischen Argumenten zu führen ist. Weiterer Forschungsbedarf wird betont.

- 
- 3 *Wölke, A.:* Robustheit - Nicht nur Arbeit am Begriff. Hannover: Universität, Diplomarbeit, 1996
- Die Verwendung des Rs.-Begriffes in den verschiedenen Bereichen der Gebrauchssprache wird deutlich gemacht. Verschiedene Fachrichtungen werden auf die Verwendung des Rs.-Begriffes hin untersucht, was zum Ergebnis führt, dass kein explizites Begriffskonzept existiert. Ausserdem kommt schon hier zum Ausdruck, dass gerade die Technische Chemie einen teilweise verwandten *Sts.-Begriff* kennt, der in dieser Nacharbeitung dem Rs.-Begriff gegenüber gestellt werden soll. In der Diplomarbeit wird dann die *Logische Propädeutik* ansatzweise auf die Problemstellung -was ist robust?- angewendet. Darüber hinaus wird mit der Weiterführung der *Informationstheorie* versucht, ein scharfes Konzept entgegenzustellen. Anhand des chemischen Beispiels Nitrophenolsynthese und der mathematischen Konzeption Faktoren-Versuchspläne wird erreicht, durch die Effekte und Stufenhöhen *partielle Empfindlichkeiten* zu bestimmen. Weiterer Forschungsbedarf wird betont.
- 4 *Wildner, H., Wünsch, G.:* Neue Ansätze zur Quantifizierung der Robustheit als Gütekennzahl analytischer Systeme im Hinblick auf Bewertbarkeit und Vergleichbarkeit. J. prakt. Chem. 339 (1997) 107-113
- Begriffe wie *Widerstandsfähigkeit* und *Gebrauchstauglichkeit* werden auf den Rs.-Begriff bezogen. Es wird angemerkt, dass sich die bisherigen Ansätze immer auf einen Arbeits**punkt** bezogen hätten, was den Vergleich von R. erschwerte. Daher soll hier ein Gesamtsystem, ein Arbeits**bereich** mit Hilfe der *integralen R.*, der *Rauhheit* und der *Gesamtrobustheit* beschrieben werden. Der Nutzen der hier vorgestellten Grössen wird bewertet und mit Beispielen aus der analytischen Praxis (ICP-MS, ICP-AES, AAS) erläutert. Eine begriffliche Diskussion findet nicht statt. Noch anstehender Forschungsbedarf wird betont.

---

5 Müller, S.: Das Konzept der Robustheit, entwickelt an einem biotechnologischen Prozess. Hannover: Universität, Diplomarbeit 1997

Ein alkoholischer Gärungsprozesses wird mit Hilfe der Faktorenversuchspläne auf seine R. hin untersucht. "Die daraus erhaltenen Effekte und die die Messwerte beschreibende Modellgleichung sollen zur Quantifizierung der R. bzw. der mathematisch handlicheren *Anfälligkeit* herangezogen werden." Hier wird die *klassische differentielle* R. zur Untersuchung genutzt, allerdings in mehrdimensionalen Systemen, sodass sich für den Nenner der Anfälligkeit das Produkt aus den einzelnen Variablenänderungen ergibt. Das o.g. Beispiel wird vollständig durchgerechnet und diskutiert. In der Zusammenfassung wird die Aussagekraft der mathematischen Instrumente partielle Ableitungen, totales Differential, bzw. Gradient kritisch bewertet und der Einsatz von Faktorenversuchsplänen nochmals erläutert. Eine begriffliche Untersuchung und ein Vergleich mit bestehenden Konzepten findet nicht statt. Weiterer Forschungsbedarf wird betont.

6 Hendriks, M., De Boer, J. H., Smilde, A. K.: Robustness of analytical chemical methods and pharmaceuticals technological products. Amsterdam: Elsevier, 1996.  
Dort dann besonders:  
Caporal-Gautier, J. et al.: Guide de validation analytique. S.T.P. Pharma Pratiques 2 (4) 205-226 1992

Hier wird "ruggedness" und "robustness" synonym verwendet und im Wesentlichen auf analytische und pharmazeutischen Anwendungen bezogen. Dafür werden Faktorenversuchspläne benutzt und Antwortflächen diskutiert, die Koeffizienten der Polynome jedoch nicht deutlich zur Betrachtung herangezogen.

Verschiedene *beschreibende Definitionen* werden gegeben, die teilweise auf die *Reproduzierbarkeit* und stets auf die *Handhabungssicherheit* bezogen sind. Neben verschiedenen anderen Definitions-Ansätzen werden die Methoden nach *Taguchi* genannt, die auf das Produkt-Design abheben: "Improve quality by changing the design of a product so that it becomes less sensitive to variability." Hierfür werden hauptsächlich Varianz-Analysen durchgeführt und ebenfalls Antwortflächen generiert. Das Buch ist somit eine Ansammlung von kurzen Beiträgen zur Rs.-Betrachtung anderer Autoren: *Youden and Steiner*, *Caporal-Gautier*, *Taguchi*, *De Boer* und anderen.

Besonders die Arbeit von *Caporal-Gautier et al.* ist interessant, die sich primär als Leitfaden für Pharmazeuten versteht, um ihnen bei der Validierung der analytischen Verfahren zu helfen. Sieht man von der Ausrichtung auf die Validierung der Systeme ab, wird hier R. nahezu genauso wie bei *Wünsch* definiert: "L'étude de la robustesse permet de définir les variations admissibles de chacun des paramètres opératoires critiques qui sont sans effet sur la validité des résultats fournis [...]. La robustesse d'une procédure d'analyse est sa capacité à rendre des résultats exacts en présence de faibles changements de conditions expérimentales [...]." Auch wenn bei *Wünsch* nicht von "faibles" (schwachen) Veränderungen gesprochen wird, sind die Übereinstimmungen in der Argumentation deutlich erkennbar. Auch hier werden dann Untersuchungen mit Faktorenversuchsplänen unternommen und Koeffizienten ermittelt. Leider werden diese Ergebnisse dann nicht mehr mit der R. in Verbindung gebracht.

7 Gertz, C.: Methodenvvalidierung und Bewertung von Analyseergebnissen in: *Kromidas, C.* (Hrsg.): Qualität im analytischen Labor. Weinheim: VCH, 1999

"Ein Analysenverfahren ist dann robust, wenn Abänderungen der normalen Testbedingungen wie Labor, Analytiker, Geräte, Zeit und Raumtemperatur sich nicht oder nur unwesentlich auf das Endergebnis auswirken." Diese R. kann dann durch Ringversuche als Vergleichbarkeit bzw. Vergleichspräzision quantifiziert werden. "Wird eine grosse Differenz zwischen der Wiederholpräzision und der Vergleichspräzision [...] festgestellt, so ist die Methode als weniger robust zu beurteilen und ggf. zu verwerfen."



---

Erkennbar ist sofort die Ausrichtung des Rs.-Begriffes auf die praktische Anwendung, für die wenig mathematische Vorbedingungen nötig sind. Es liegen auch nahezu gar keine Kenntnisse über das jeweils betrachtete System vor, anhand derer man mit mathematischen Instrumenten wie der Stabilitätsanalyse Vorhersagen treffen könnte. Die vorliegende Literatur gibt ein recht einheitliches Bild des Rs.-Begriffes wieder, wobei deutlich wird, dass die eher klassischen Arbeiten von *Wünsch*<sup>107</sup> und *Caporal-Gautier et al.*<sup>108</sup> inzwischen Erweiterungen und Nachbesserungen erfahren haben. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie die verschiedenen Ansätze mit Hilfe der wissenschaftstheoretischen Bewertung, Präzisierung und Einordnung genutzt werden können.

#### 15.4.5 Sprachphilosophische Untersuchung der Begriffe

Dieses Tz wendet, wie in der Einleitung (s. Tz 4.3, S. 19) diesbezüglich schon erläutert wurde, die wissenschaftstheoretischen Instrumente (s. Tz 6, S. 42) auf die Begriffe *Stabilität* und *Robustheit* an.

Neben der Bestimmung der *Robustheit* in Tz 11 (S. 154) ist dieses ein weiteres Beispiel, wie die naturwissenschaftliche Sprache mit Hilfe der sprachphilosophischen Methoden untersucht und bewertet werden kann. Hier dient diese Abhandlung speziell dazu, deutlich zu machen, warum der *Stabilitäts*-Begriff in der Analytischen und Synthese-Chemie kaum anwendbar ist und daher ein neuer, eben der *Robustheits*-Begriff nötig ist (vgl. dazu bes. Tz 4.3, S. 19).

In den Tz zu den wissenschaftstheoretischen Instrumenten in der vorliegenden Dissertation (s. Tz 6, S. 42) werden die Grundlagen zur Definitionslehre ausgeführt. Im bestimmenden Teil (s. Tz 11, S. 154 ff.) wird der Rs.-Begriff mit Hilfe der definitorischen Grundsätze *Savignys* bestimmt. Dieses soll nun auch mit dem *Stabilitäts*-Begriff der Chemie durchgeführt und die Ergebnisse verglichen werden. Darüber hinaus sollen, so weit wie sinnvoll, die bestehenden Arbeiten über den Rs.-Begriff auf ihren definitorischen Charakter hin überprüft werden.

---

<sup>107</sup> *Wünsch, G.*: J. prakt. Chem. 336 (1994) 319-324

<sup>108</sup> *Caporal-Gautier, J. et al.*: Guide de validation analytique. S.T.P. Pharma Pratiques 2 (4) 205-226 1992

*Savigny* baut seine Sprachuntersuchungen zum grossen Teil auf *L. Wittgenstein* auf, und dort hauptsächlich auf den *Philosophischen Untersuchungen*<sup>109</sup>, die sog. *Philosophie II Wittgensteins*. Diese basieren in Ansätzen auf den Arbeiten von *Frege* und *Russell* und werden von *Wittgenstein* selbst zusammengefasst: "Was sich überhaupt sagen lässt, lässt sich klar sagen; und wovon man nicht reden kann, darüber muss man schweigen." Damit betont er den Umstand, dass die Grenze dessen, was sinnvoll mit Sprache getan werden kann, allein **in der Sprache** liege und nicht etwa im Denken. Im Denken könne diese Grenze "zum Unsinn" nur liegen, wenn beide Seiten der Grenze *gedacht* werden könnten, also das, was gedacht werden kann und das *was nicht gedacht werden kann* (vgl. Tz 6, Einleitung, S. 42).

Im Folgenden soll zunächst gezeigt werden, dass es von grosser Wichtigkeit ist, sich mit der Sprache genau auseinanderzusetzen. Ein gutes Beispiel liefert *Savigny* mit der Diskussion der Fehldeutung von *ein gewisser, ein bestimmter*<sup>110</sup>: "Diese Ausdrücke bedeuten oft, das man noch nichts Genaueres, nichts Bestimmtes weiss. Man sagt: -Dieses Gesicht hat einen ganz bestimmten Ausdruck-, und sucht etwa nach Worten, die ihn charakterisieren. [...] Darum spricht man vom ganz bestimmten, gewissen Vorgang und Erlebnis, darum sagt man, er meine etwas ganz Bestimmtes. Und dann glaubt man, obgleich man das gerade nicht hat sagen wollen, der Vorgang, das Erlebnis seien **ganz genau bestimmt**, das was er meine, sei **definitiv klar** [...]."

*Bestimmt* bedeutet also in der Definitionslehre *definiert sein*. Findet eine *Begriffs-Bestimmung* statt, muss am Ende zumindest der Ansatz einer Definition stehen. Für diese Aufgabe muss zunächst klar sein, was eine Definition und ein Begriff ist, man kann auch sagen, was diese Worte *bezeichnen*. Und schliesslich:

" Wörter, die etwas bezeichnen, bedeuten etwas." <sup>110</sup>

Diese Verwirrungen werden in der vorliegenden Dissertation gelöst (vgl. Tz 6, S. 42), wobei der Leser ein wenig Disziplin und Geduld entwickeln muss, denn zeitweilig wird der Bereich der Chemie gänzlich verlassen. Aber auch für die Sprache der Chemiker ist es von Vorteil zu erkennen, wann ein *gewisser*,

<sup>109</sup> *Wittgenstein, L.*: Tractatus logico-philosophicus, dort: Philosophische Untersuchungen. Frankfurt a.M.: Surkamp, 1995

<sup>110</sup> *Savigny\_von, E.*: Die Philosophie der normalen Sprache. Frankfurt a.M.: Surkamp, 1974

---

*bestimmter* Geruch vorliegt und wann dieser Geruch definitiv auf Blausäure hinweist, die den Namen eines sehr giftigen Gases trägt.

Mit den Instrumenten *Bezeichnung (Prädikation)*, *Begriff*, *Bedeutung* und *Definition* sollen nun die vorliegenden Arbeiten zum *Stabilitäts*-Begriff und zum *Rs.*-Begriff untersucht werden.

Da die Bemühungen um den *Rs.*-Begriff grösstenteils auch Arbeiten an der Sprache beinhalten oder berücksichtigen, sei dort zunächst gezeigt, in wieweit tatsächliche Bestimmungen der *R.* gelungen sind.

Bei *Wünsch*<sup>111</sup> wird von der "Begriffsbestimmung" explizit im Zusammenhang mit der *R.* und der *Anfälligkeit* gesprochen. Zunächst folgt dann "-Robustheit bezeichnet die Fähigkeit eines Systems, den Zustand der Gebrauchstauglichkeit beibehalten zu können." Diese ist im eigentlichen Sinne eine Explikation oder besser Prädikation, d.h. man weist im Extremfall auf etwas hin und sagt, dieses sei robust. Da aber hier mit unscharfen Prädikatoren gearbeitet werden muss (vgl. Tz 6.2, S. 51), findet durch die Bezeichnung zumindest eine Einordnung des Wortes *R.* in den Kontext statt. Ja noch mehr, denn "Indem Sprache bezeichnet, gibt sie dem unbestimmten Denken eine inhaltliche Struktur, d.h. der artikulierte Sprachlaut gliedert das Denken."<sup>112</sup>

Dann steht bei *Wünsch*<sup>111</sup> "In der Statistik versteht man unter Robustheit die Widerstandsfähigkeit (=Unempfindlichkeit) von bestimmten statistischen Kennwerten bzw. Verfahren gegenüber Abweichungen von statistischen Voraussetzungen." Gewollt oder nicht handelt es sich hier um einen der klassischen Fälle für *Nominal*-Definitionen (s.a. Tz 6.1.1, S. 45 und ☞ Glossar Tz 14, S. 176), mit dem ausgedrückt wird, was *R.* in der Statistik **bedeuten soll**.

Ähnlich wie bei der *R.* verfährt *Wünsch* auch mit der *Anfälligkeit*, was diese ebenfalls zumindest kontextual einordnet.

In einem Ausblick schliesslich steht: "Robustheit und Anfälligkeit beschreiben zunächst den vorhandenen Zustand des betreffenden Systems." *Beschreiben* ist ein wissenschaftliches Erkenntnisverfahren und liefert ein Abbild der betreffenden Situation.<sup>112</sup> Dieses würde aber dazu führen, dass Ursachen für das Bestehen von *R.*

---

<sup>111</sup> *Wünsch, G.*: J. prakt. Chem. 336 (1994) 319-324

<sup>112</sup> *Metzler Philosophielexikon*: Stuttgart: Metzler, 1996

---

und Anfälligkeit unbeachtet bleiben müssten, was *Wünsch* sicherlich langfristig nicht möchte, zunächst aber betont.

Zusammenfassend und schon vorgreifend kann gesagt werden, dass diese Arbeit aus dem Jahre 1993 viele Ansätze aus dem sprachphilosophischen Bereich liefert, die mit etwas Nachbesserung zu einer expliziten, wie auch praktikablen Bestimmung der R. führen können. Dieser Kompromiss zwischen korrekter Anwendung der formalen Prinzipien und der pragmatischen Einstellung der Naturwissenschaft Chemie wird in der vorliegenden Dissertation immer wieder verdeutlicht (vgl. bspw. Tz 1, S. 7).

In der Arbeit von *Schulze*<sup>113</sup> wird auf die differentielle R., die bei *Wünsch*<sup>114</sup> ausgeführt wird, Bezug genommen, es finden daher keine näheren oder neuen Bestimmungen statt. Es werden jedoch verschiedene mathematische Konzepte und ihre Übertragung auf die Analytik bewertet. Dieser Vorgang gleicht einer *Zuordnung*, bei der *Schulze* bspw. versucht, die analytische Realität der unscharfen Grenzen dem mathematischen Konzept der *fuzzy logic* zuzuordnen. Im *Empirismus* (s.a. D.A. *Wölke*, Tz 2.2) standen diese Zuordnungen, die gleichbedeutend mit *Abbildungen* oder *Funktionen* sind, den Definitionen recht nahe: "Der Logische Empirismus ging davon aus, ein wesentlicher Bestandteil empirischer Theorien bestehe in der Zuordnung von theoretischen zu beobachtbaren Grössen durch Zuordnungsdefinitionen."<sup>115</sup>

Auch in der D.A. *Wölke*<sup>116</sup> findet zunächst eine Zuordnung anhand des Konzepts der *Informationstheorie* statt. Mit Hilfe der *Logischen Propädeutik* wird dann wie bei *Wünsch* eine Prädikation durchgeführt und explizit auf den Vorgang des *Hinweisens* eingegangen. Hier wird aber auch deutlich, dass man von einer durchdachten und bewerteten Definition noch weit entfernt ist.

Bei *Wildner*<sup>117</sup> finden sich einige interessante Zuordnungen, die teilweise auch in der vorliegenden Dissertation wieder aufgegriffen werden.

---

<sup>113</sup> *Schulze, T.*: Robustheit und Anfälligkeit als Kenngrößen zur Beurteilung analytischer Systeme. Hannover: Universität, Diplomarbeit, 1994

<sup>114</sup> *Wünsch, G.*: J. prakt. Chem. 336 (1994) 319-324

<sup>115</sup> *Metzler Philosophielexikon*: Stuttgart: Metzler, 1996

<sup>116</sup> *Wölke, A.*: Robustheit - Nicht nur Arbeit am Begriff. Hannover: Universität, Diplomarbeit, 1996

<sup>117</sup> *Wildner, H., Wünsch, G.*: J. prakt. Chem. 339 (1997) 107-113

---

*Müller* macht die klassische differentielle R. anhand eines neuen biotechnologischen Systems deutlich, zeigt Probleme eher mathematischer und technischer Natur auf und lässt die Arbeit am Begriff aussen vor.

*Hendriks, De Boer und Smilde*<sup>118</sup> argumentieren ähnlich wie *Wünsch*<sup>119</sup> beschreibend, während dort dann mit *Caporal-Gautier et al.* eine *Feststellung in einer Sprache* gegeben wird, auch wenn diese nicht explizit als solche gekennzeichnet ist: "La robustesse d'une procédure d'analyse est sa capacité [...]." *Savigny* akzeptiert diese Feststellung nicht als Definition, wie in Tz 6.1.1 (S. 45) der ausführlich gezeigt wird.

In der langen Liste der Literatur über den *Stabilitäts*-Begriff finden sich nur wenig Ansätze und Bestrebungen, die in die Nähe einer Definition, Prädikation oder Beschreibung führen. Daher dürfte streng betrachtet auch nicht von einem (bestimmten) Begriff der *Stabilität* gesprochen werden (vgl. Tz 6.1.2, S. 47). Dieser Bereich der Sprache ist schwer zu durchdringen, denn wie auch bei *Wünsch*<sup>119</sup> wird mit *Begriffsbestimmung* meist Definition gemeint, da der jetzt *bestimmte* Begriff sich nicht mehr auf verschiedene Gegenstände beziehen kann oder soll. Vorher war er ein (einfacher) Begriff, was nur bedeutet, dass: "Im logischen Sinne als Begriffe diejenigen Ausdrücke bezeichnet werden, die anders als die Eigennamen sich nicht auf einen eindeutig **bestimmten** Gegenstand beziehen, sondern sich in der Weise auf mehrere Gegenstände beziehen, dass sie Eigenschaften benennen, die solchen Gegenständen zugeschrieben werden können."<sup>120</sup> Als Beispiel eignet sich der Begriff der *Chemischen Bindung*. Dieser Begriff bezieht sich zunächst auf verschiedene Gegenstände, eben Moleküle oder Molekülarten. Der bestimmte Begriff der *Elektronen-Paar-Bindung* hingegen ist stärker. Hier liegen jetzt wesentlich stärkere Attribute vor, die ihm notwendigerweise zukommen müssen, z.B. Anordnung und Charakter der beteiligten Atome, aber eben auch die Vorstellung des Elektronenpaares. Wird nun festgestellt, dass es keine Elektronen-Paare gibt, sondern nur Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die Elektronen, so geht der Begriff nicht zwangsläufig unter, da man nominal definieren kann: *Die Wahrscheinlichkeiten nenne ich im folgenden Bindungen.*

---

<sup>118</sup> *Hendriks, M., De Boer, J. H., Smilde, A. K.*: Robustness of analytical chemical methods and pharmaceuticals technological products. Amsterdam: Elsevier, 1996.

<sup>119</sup> *Wünsch, G.*: J. prakt. Chem. 336 (1994) 319-324

<sup>120</sup> *Metzler Philosophielexikon*: Stuttgart: Metzler, 1996

---

Anders aber, wenn der Begriff auf NaCl angewendet werden soll, denn das notwendige Attribut des Elektronenpaars fehlt völlig. Es wäre geradezu eine *Behauptung in der Sprache der Chemiker*, die anderen widerspräche, wenn man hier mit Elektronenpaaren argumentierte. Ein Name ist noch stärker als ein bestimmter Begriff, mit ihm werden nur noch einzelne Objekte bezeichnet, zwischen denen keine Verwechslung mehr bestehen kann.

Mit etwas Vorsicht kann man also sagen und dieses könnte sich zum Motto der vorliegenden Dissertation entwickeln: **Wir geben der Robustheit einen Namen.**

*Balzer et al.*<sup>121</sup> kennen die Möglichkeit der Bezeichnung, also der Prädikation, beim Übergang eines stationären Zustandes in einen anderen. Genauso verwenden sie die gerade diskutierte Methode der Benennung von Eigenschaften technischer und dynamischer Natur, die so zu einem (unbestimmten) *Stabilitäts*-Begriff führen können, wenn dieser weiter ausgeführt würde, was jedoch nicht geschieht.

*Jakubith*<sup>122</sup> zeigt deutlich, dass die Eigenschaften, die den *Stabilitäts*-Begriff in der Physikalischen und Technischen Chemie ausmachen, mathematischer und dynamischer Natur sind. Das führt zu der schon diskutierten Situation, dass es **keinen *Stabilitäts*-Begriff gibt, wenn diese Voraussetzungen der Kenntnis über die Dynamik nicht gegeben sind**, denn dieses ist das notwendige Attribut. Hier wird also sprachphilosophisch nachgewiesen, dass der *Stabilitäts*-Begriff ohne die Kriterien bspw. nach *Ljapunow* **nicht existiert, da er keine Eigenschaften besitzt**. Diese für Chemiker wenig intuitive Aussage basiert auf der Definitionslehre, wie in Tz 6 (S. 42) und Tz 11 (S. 154) vorgestellt. Als Chemiker würde man vermutlich formulieren: "Dieser Begriff passt nicht..." oder "Er ist in diesem Zusammenhang schlecht anwendbar, da die Rahmen-Bedingungen nicht gegeben sind...". Sprachphilosophisch übersetzt bedeutet "da die Rahmen-Bedingungen nicht gegeben sind" aber: **Die dem Begriff notwendig zukommenden Attribute existieren nicht!** Und daraus folgt: **Dieser Begriff existiert nicht!**

---

<sup>121</sup> Balzer, D., Hartmann, K., Kirbach V., Schäfer, W., Weis, W.: Stabilität verfahrenstechnischer Prozesse und Systeme. Berlin: Akademie-Verlag, 1991

<sup>122</sup> Jakubith, M.: Chemische Verfahrenstechnik. Weinheim: VCH, 1991

---

Bei Müller<sup>123</sup> ist die bekannte Dynamik keine notwendige Eigenschaft. Hier wird eine Bezeichnung zur näheren Einordnung des Begriffs *Stabilität* benutzt, was wiederum der Arbeit von Wünsch nahekommt.

Die Literatur zum *Stabilitäts*-Begriff in den Ingenieurs- und Wirtschafts-Wissenschaften (s. Tz 15.4.2 und 15.4.3, S. 206, 210) führt zu keiner deutlichen Einordnung oder gar Bestimmung des Begriffes.

Die hier vorliegende und ausgeführte Sprachphilosophie kann zweierlei leisten:

**Erstens können bestehende Arbeiten besser analysiert und bewertet, vielleicht sogar erst verstanden werden.**

**Zweitens können eigene Arbeiten besser strukturiert und verdeutlicht werden. Man gerät nicht so schnell in die Situation, sich "im Netz der Sprache zu verfangen" (Wittgenstein). Durch ein genaues Studium der Möglichkeiten, aber auch der Probleme der Fachsprache wird die eigene Sprache präziser und weniger missverständlich.**

"Die Leistungsfähigkeit eines Systems ist auch durch die Sprache und Begriffe begrenzt, mit der seine Ergebnisse bewertet werden."<sup>124</sup>

#### 15.4.6 Der Begriff des Optimums

Im Rahmen der Nacharbeitung zum *Stabilitäts*-Begriff wurde die Verwandtschaft des Begriffes des Optimums festgestellt. Da gerade der Lehrstoff der einzelnen chemischen Bereiche Physikalische, Organische, Anorganische, Technische und Analytische Chemie häufig mit diesem Begriff arbeitet und argumentiert, soll nachfolgend gängige Lehrstoffliteratur auf die Verwendung dieses Begriffes überprüft werden. Bewusst wurden in diesem Fall Lehrstoffliteratur und keine Forschungs-Arbeiten untersucht, denn gerade in der Lehre erwartet man gewöhnlich ein höheres Bewusstsein für Didaktik und schlüssige Verwendung der benutzten Termini.

---

<sup>123</sup> Müller, G., Friedrich, L.: *Stabilität und Zuverlässigkeit von Fertigungsprozessen*. Berlin: VEB Verlag Technik, 1977

<sup>124</sup> Wünsch, G.: *J. Prakt. Chem.*, 336, 319, 1994

---

### **Physikalische Chemie:**

- 1 *Moore, W.J., Hummel, D.O.:* Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.  
Physikalische Chemie. Berlin: De Gruyter, 1986
- 2 *Wedler, G.:* Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.  
Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Weinheim: VCH, 1987
- 3 *Atkins, P.W.:* Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.  
Physikalische Chemie. Weinheim: VCH, 1990

### **Organische Chemie:**

- 4 *Morrison, R.T., Boyd, R.N.:* Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.  
Lehrbuch der Organischen Chemie. Weinheim: VCH, 1986
- 5 *Vollhardt, K.-P.:* Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.  
Organische Chemie. Weinheim: VCH, 1990
- 6 *Freudenberg, K., Plieninger, H.:* Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.  
Organische Chemie. Heidelberg: UTB, 1984



---

## **Anorganische Chemie:**

- 7 *Greenwood, N.N., Earnshaw, A.:* Chemie der Elemente. Weinheim: VCH, 1988 Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.
- 8 *Huheey, J.E.:* Anorganische Chemie. Berlin: De Gruyter, 1988 Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.
- 9 *Holleman, A.F., Wiberg, E.:* Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: De Gruyter, 1985 Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.

## **Technische Chemie:**

- 10 *Jakubith, M.:* Chemische Verfahrenstechnik. Weinheim: VCH, 1991 Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.
- 11 *Fitzer, E., Fritz, W., Emig, G.:* Technische Chemie. Berlin: Springer, 1989 "*Optimierungsbedingung* für einen chemischen Prozess wird meist das Auffinden der preisgünstigsten Herstellungsbedingungen des Produktes sein. [...] innerhalb einer bestimmten Frist eine bereits bekannte chemische Umsetzung in einer nach dem gegenwärtigem Stand der Technik zu errichtenden und wirtschaftlich *optimal* zu betreibenden Anlage durchzuführen." Das *technologische Optimum* ist "[...] z.B. die maximale Ausbeute in Zeiten von Rohstoffverknappungen." *Optimierung* ist allgemein "das Auffinden eines ausgezeichneten und besonders vorteilhaften Zustandes des Systems."
- 12 *Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A.:* Chemische Reaktionstechnik. Stuttgart: Thieme, 1992 Die *reaktionstechnische Optimierung* wird bei der Behandlung der Reaktorauswahl und der Festlegung der Betriebsbedingungen als bekannt vorausgesetzt. *Optimierungen* sind "Methoden zur Minimierung der Zielfunktion."

- 
- 13 *Gmehling, J., Brehm, A.:* Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.  
Grundoperationen.  
Stuttgart: Thieme, 1987
- 14 *Onken, U., Behr, A.:* Bei der *Optimierung* ist die "Zielgrösse das wirtschaftliche Optimum, d.h. das Minimum der Herstellungskosten für das Produkt. Sehr oft lässt sich diese Zielgrösse auf eine Grösse reduzieren, die in einem direkten Zusammenhang mit dem Prozessmodell steht. Je nach Gegebenheiten des zu optimierenden Prozesses eignen sich dafür die optimale Nutzung der Edukte, also die maximale Ausbeute, der minimale Energieverbrauch oder der minimale Investitionsaufwand."  
Chemische Prozesskunde.  
Stuttgart: Thieme, 1996

### **Analytische Chemie:**

- 15 *Kunze, U.R.:* Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.  
Grundlagen der quantitativen Analyse. Stuttgart: Thieme, 1990
- 16 *Latscha, H.P., Klein, H.A.:* Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.  
Analytische Chemie. Berlin: Springer, 1990
- 17 *Schwedt, G.:* Die Begriffe Optimum, Optimierung, optimal werden nicht behandelt.  
Analytische Chemie. Stuttgart: Thieme, 1995

Betrachtet man die tabellarisch dargestellten Ergebnisse, so fällt auf, dass der Begriff des Optimums in den Bereichen Physikalischer und Anorganischer Chemie in keinem der ausgewählten Lehrbücher erwähnt wird. Allerdings ist die Auswahl zwar realistisch, aber sehr eingeschränkt. Dennoch überrascht das Resultat nicht, da diese Literatur sehr theorielastig ist und der Begriff des Optimums intuitiv Bereichen wie Synthesen und Reaktoren zugeordnet wird. Um so mehr ist auffällig, dass die Organische und Analytische Chemie, die beide sehr praxis-orientiert sind,

---

keine Verwendung für den Begriff hat. Die Untersuchung der Technischen Chemie schliesslich zeigt deutlich, dass dort der Begriff sehr geläufig ist, denn wie sollte man sonst technologisch oder wirtschaftlich ausgezeichnete Prozessbereiche bezeichnen.

Als Werkzeug zur näheren Bestimmung dient hauptsächlich die *Behauptung in einer Sprache*, die nach *Savigny* nicht für das wissenschaftliche Definieren geeignet ist. Diese Form führt zu den *Realdefinitionen* nach *Leibnitz*, die eher Aussagen über die prinzipiellen Möglichkeiten des Begriffes machen: "Das technologische Optimum ist ..." <sup>125</sup>; "Optimierungen sind..." <sup>126</sup>. Weiteres siehe Tz 6.1.1 (S. 45).

Eine Überschneidung des Begriffes des Optimums mit dem *Stabilitäts*-Begriff der Technischen Chemie ist nicht erkennbar. Hier geht es nicht um Veränderungen und deren Ausgleich, sondern lediglich um das Finden eines besonderen Arbeitspunktes, der bestimmte Anforderungen erfüllt. Dem Rs.-Begriff in der Analytischen und Synthese-Chemie kommt der Optimum-Begriff deutlich näher, denn gerade der Bereich der höchsten Ausbeuten und Ergebnisse soll unter Umständen verlassen werden. Die R. einer Zielgrösse korreliert eben nicht mit ihrer absoluten Grösse, sondern mit ihrer Veränderung je betrachteter Variableneinheit.

Für die Rs.-Diskussion ist das Optimum unerlässlich, gerade deshalb, weil man zeigen kann, dass dieses gerade nicht angestrebt wird.

## 15.5 Begriffsuntersuchungen

Die nachfolgenden Tz sind als Erweiterungen der vorliegenden Dissertation gedacht. Sie sind nicht zwingend für das Verständnis dieser Arbeit nötig, ergänzen aber die Ausführungen zu den Instrumenten in Tz 6 (S. 42).

Diese Abschnitte zeigen anhand verschiedener Untersuchungsmethoden und einiger Beispiele aus der Etymologie auf, welche Schwierigkeiten bei der Begriffsuntersuchung auftreten können. Anhand chemischer Begriffe wird aber auch deutlich, dass Begriffs-Veränderungen vielfältige Möglichkeiten bieten.

---

<sup>125</sup> *Fitzer, E., Fritz, W., Emig, G.*: Technische Chemie. Berlin: Springer, 1989

<sup>126</sup> *Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A.*: Chemische Reaktionstechnik. Stuttgart: Thieme, 1992

---

Durch die folgenden Tz soll aber auch die Komplexität der Schnittstelle *Sprache-Individuum* und der hohe Aufwand bei der Untersuchung der Begriffs-Bildung deutlich gemacht werden. Die Kapitel Untersuchungsmethoden, Etymologie, Bedeutungs-Variation und begrifflicher Wandel sind nicht direkt als Werkzeuge, vergleichbar der anderen Tz, zu begreifen. Sie sollen vielmehr in knapper Form darlegen, dass Sprache nicht trivial oder leicht erlernbar ist und sollen so einen Zugang zu den wieder anwendungs-orientierten Instrumenten der Psychologie schaffen (s. Tz 6.4, S. 59).

Auch wenn sich die meisten Untersuchungen zur Begriffs-Entwicklung auf das Verhalten von Kindern beziehen, stimmen wesentliche Punkte mit den Arbeiten an der adulten Begriffs-Bildung überein.

Die klassischen Methoden ordnen sich in zwei Hauptgruppen:

- *Definitionsmethode* - hier werden bereits fertig ausgebildete Begriffe mit Hilfe einer verbalen Definition ihres Inhaltes untersucht;
- *Methode zur Untersuchung der Abstraktion* - hier werden Funktionen der Begriffsbildung und der Verarbeitung der aus der Anschauung gewonnenen Erfahrungen beurteilt.<sup>127</sup>

Die grösste Schwäche der Definitionsmethode ist das zu starke Einbeziehen der Definitionstechnik. Das führt dazu, dass eher die Beziehungen, die zwischen einzelnen Wörtern oder Wortfamilien bestehen, aufgedeckt werden, als die wichtige *Beziehung des Begriffs zur Wirklichkeit*. Betrachtet man lediglich die Definition eines Begriffes, so erhält man keine Aussage über den Begriff in Aktion, d.h. seine tatsächliche Verwendung und eventuell so begründete Variationen. Den Begriff des *Clusters* nur in seiner strengen Übersetzung als *Bündel, Traube* zu verwenden, oder streng darauf abzuheben, dass er mindestens durch drei Atome repräsentiert wird, geht an der Realität der Chemiker vorbei: Hier wird von *cluster-ähnlichen Bindungs-Verhältnissen* gesprochen, egal um wieviele Atome es sich handelt.

Dieser Mangel soll in der zweiten Methode überwunden werden, denn dort wird gerade der Prozess betrachtet, der den benutzten Begriff in der Realität etabliert

---

<sup>127</sup> *Wygotski, L.S.: Denken und Sprechen. Stuttgart: Fischer- Conditio humana, 1969*

---

oder dort wieder herauslöst: die Abstraktionsfähigkeit, also genau der Vorgang, der die reale Bedeutung erfasst. Cluster bedeutet eben gerade eine, von der üblichen metallischen verschiedene Bindungs-Situation.

Die Methode zur Untersuchung der Abstraktion stellt einen Gegensatz zur ersten dar und auch ihre wesentliche Schwäche ist gegensätzlich: Der komplexe Abstraktionsvorgang wird analysiert, ohne auf die Rolle des Zeichens bei der Begriffsbildung zu achten. Die Bedeutung des *Wortes* bleibt uninterpretiert; die charakteristische *Beziehung der Begriffsbildung zum Wort* wird nicht einbezogen. Das Wort an sich hat einen Einfluss auf die Begriffsbildung, wie Versuche mit künstlichen, sinnlosen Worten zeigen, die nach und nach auch entsprechend ihres Lautbildes zur *Bezeichnung* (☞ Glossar) ganz bestimmter Begriffe herangezogen werden.<sup>128</sup>

Beide Methoden zeigen das gleiche Problem auf, sie trennen das Wort selbst von seiner Entwicklung. Konsequenterweise müssen aber in einer effektiven Methode zur Begriffsentwicklung beide Momente integriert sein: *das Anschauungsmaterial, auf dessen Grundlage sich der Begriff darstellt und das Wort, das ihn bildet.*

Moderne Methoden betrachten die *funktionalen Bedingungen der Entstehung des Begriffes*<sup>128</sup> und fassen den Begriff im Zusammenhang mit einer bestimmten Aufgabe. Es wird gewährleistet, da es um Verstehen und Mitteilen geht, dass die Aufgabe ohne die Bildung eines Begriffes nicht lösbar ist: Ein Kind wird beim Fehlen des Prädikates *fegen* sagen, um die gestellte Aufgabe zu beschreiben, es hätte den Raum "gebest". Es schafft sich einen Ausweg.

So werden realistische Untersuchungsbedingungen erreicht, die von der Probandenzusammensetzung und deren Alter unabhängig sein sollen.

### 15.5.1 Die Entwicklungsgeschichte des Wortes - Etymologie

Die Bedeutung eines Wortes verändert sich im Laufe der Zeit in ähnlicher Weise wie die Entwicklung eines Kindes, vergleiche die Rekapitulation der Phylogenese durch die Ontogenese in der Entwicklungs-Geschichte der Verhaltens-Biologie. So

---

<sup>128</sup> Wygotski, L.S.: Denken und Sprechen. Stuttgart: Fischer- Conditio humana, 1969

---

bezeichnet ein Kleinkind zunächst relativ undifferenziert viele verschiedenartige Gegenstände mit "wau-wau" (selbst ein Fieberthermometer). Im Laufe seiner Entwicklung jedoch werden Anpassungen, aber auch wesentliche Bedeutungsänderungen vorgenommen und schliesslich sind es wirklich nur noch Hunde, die so betitelt werden.

Vergleichbar ist die Veränderung einzelner Formulierungen im Laufe der Geschichte.

Auch im chemischen Wortschatz existieren vielfältige Beispiele für sich im Lauf der Zeit verändernde Bedeutungen: Das Wort *Atom* wurde vom griechischen Wort  $\alpha\tau\omicron\mu\omicron\zeta$  hergeleitet, welches *unteilbar* bedeutet. *Demokrit* (ca. 420 v.Chr.) nahm an, dass die Eigenschaften von Stoffen durch die Form ihrer Atome festgelegt seien. So seien die des Eisens hart und zäh mit einer Art Rückgrat, das sie in einem festen Verband zusammenhielt. Diese, *Atomismus* genannte Vorstellung des Aufbaues der Materie war nicht die einzige der damaligen Zeit, so folgten immer wieder Naturphilosophen der Auffassung *Aristoteles* (ca. 360 v.Chr.), wonach die Materie aus Feuer, Wasser, Luft und Erde kombiniert mit den Eigenschaften heiss, kalt, trocken und feucht aufgebaut sei.

*Descartes* (1596-1650) behandelte in seinen Schriften die Korpuskularstruktur der Materie und *Gassendi* (1592-1652) führte unter dem Begriff *Atomtheorie* einige bis heute gültige Konzeptionen ein.

In den folgenden Tz werden begriffliche und bedeutungs-bezogene Veränderungen als Instrumente der sprachlichen Darstellung diskutiert.

### 15.5.2 Bedeutungsvariationen als Chance und Risiko

Bezeichnet ein Forscher seine Erfindung, seine Theorie oder das von ihm erstellte Gedankengebäude mit einem bestimmten Ausdruck, so folgt er damit einer bestimmten Strategie. Der von ihm gewählte Ausdruck soll sich etablieren und damit auf die Arbeit und den Autor selbst verweisen (vgl. die Schwierigkeiten bei der Einführung eines Begriffes in Tz 6.1, S. 44).

Die Intention bei der Analogiebildung wird in Tz 6.4 (S. 59) ausführlich behandelt.

---

Häufig wird durch bewusste *Negation* innerhalb des Begriffes ein starker Kontrast erzeugt: Non-Verbale Kommunikation, Non-Konformismus, aber auch Non-Plus-Ultra [lat. nicht darüber hinaus]; Nicht-Achtung, Nicht-Metall, nicht-leitend oder nichts-sagend, sowie Ungleichgewicht, ungiftig und irreversibel. Eine andere Möglichkeit ist die Besinnung auf den vergangenen, eventuell ursprünglichen Zustand: Re-Materialisierung, Rück-Besinnung oder back-donation. In Tz 11.3 (S. 157) werden diese Bedeutungs-Variationen zur Begriffs-Bestimmung genutzt.

### 15.5.3 Begrifflicher Wandel

Dieser Exkurs soll die Verständigungs-Problematik der Fachsprache Chemie anhand anschaulicher Beispiele aufzeigen. Gerade diese sprachlichen Schwierigkeiten sollen aber mit dieser Arbeit verringert werden, indem *Problem-Bewusstsein* geschaffen wird.

Der Begriff des *Schwermetalles* bezeichnet ursprünglich alle Metalle, deren Dichte grösser als  $4,5 \text{ g/cm}^3$  ist. Es gibt ungefähr sechzig Schwermetalle, zu ihnen zählen ausnahmslos alle Edelmetalle (mit meist geringer Oxidschicht und daher mit edlem Aussehen) mit einer Dichte von über  $9,5 \text{ g/cm}^3$ . Als Beispiele sind Eisen, Kupfer, Silber und Gold, aber auch Zink und Uran zu nennen, sowie mit der grössten Dichte von  $22,5 \text{ g/cm}^3$  Osmium.

Im Rahmen einer teilweise undifferenziert geführten *(Um-)Welt-Diskussion* mutiert der Begriff zu einer Stoffklasse, die *besonders giftig* ist. In der Paraphrase *Um-Welt* steckt die allgemein verbreitete Ansicht, der Mensch stehe im Mittelpunkt und die Welt sei *um ihn herum*. Für den chemischen Laien wird durch diese Veränderung z.B. **Strontium** (Dichte:  $2,5 \text{ g/cm}^3$ ) zum Schwermetall, obwohl es in seinen häufigsten Darstellungsformen als *Cölestin* ( $\text{SrSO}_4$ ) und *Strontianit* ( $\text{SrCO}_3$ ) schon durch seine geringe Verbreitung kaum zum Problem wird. Völlig unterbewertet mit dem Passus Schwermetall, ist im Gegensatz dazu das radioaktive Isotop  $^{90}\text{Sr}$ , das bei Urankernspaltung entstehen kann und durch seine lange Halbwertszeit problematisch bei der Inkorporation in die Knochen werden kann.

---

**Eisen** hingegen, mit einer Dichte von  $7,87 \text{ g/cm}^3$  ein typischer Vertreter der Schwermetallklasse, wird durch seine alltägliche Verbreitung (und seine zugegebenermassen grösstenteils mindergiftigen Verbindungen) nicht in die Diskussion der Schwermetalle einbezogen.

Schliesslich das edle **Gold**, dass durch seine weite Verbreitung als Schmuckgrundstoff sicherlich intuitiv nicht mit den typischen Vertretern der giftigen Schwermetalle (z.B. Blei und Cadmium) in Verbindung gebracht würde, durch seine Dichte von  $19,3 \text{ g/cm}^3$  und bspw. seine hochgiftige Verbindung  $\text{AuCl}_3$  aber genau in diese Klasse gehört.

Das Beispiel der Schwermetalle zeigt deutlich, wie schwierig eine Diskussion zwischen Fachleuten und Laien werden kann: während der klassisch ausgebildete Chemiker in einer Podiumsveranstaltung fortwährend den definitorischen Charakter des Schwermetalls in bezug auf die Dichte betonen wird, werden eventuell anwesende Journalisten die für sie wesentliche Giftigkeit dieser Stoffklasse hervorheben. Es muss zwangsläufig zu grossen Missverständnissen kommen. Grundlegend dafür ist die Situation der **in sich geschlossenen Fachsprachen**.

Angesprochen wird die Sprachenbildung bereits in Tz 6 und 6.2 (S. 42, 51).

Auch die Diskussionen über die Verwendung des Zahnfüllmaterials *Amalgam* und über Konservierungsstoffe in unserer Nahrung geben Anlass zu Überlegungen, in wie weit unterschiedliche Vorbildung und abweichende Intentionen der Teilnehmer eines Gespräches Folgen für die sachliche Auseinandersetzung haben.

Noch komplexer wird eine Diskussion unter Fachleuten verschiedener Fakultäten, wenn über Begrifflichkeiten kein Konsens existiert: *Konstitution* z.B. meint im medizinischen (vergleichbar dem umgangssprachlichen), im chemischen und im staatsrechtlichen Kontext völlig Unterschiedliches.



## Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, Andreas Wölke, geboren am 17. September 1969 in Hannover, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, alle Hilfsmittel abgegeben und nur diese verwendet habe.

Hannover, den 18. Oktober 1999

---

## Lebenslauf

Name: Andreas Wölke

Geburtsdatum: 17. Sept. 1969

Geburtsort: Hannover

Familienstand: ledig

Wohnort: 31515 Wunstorf, Schlobbenriede 15

Schulverlauf: Grundschule Luthe von Aug. 1976 bis Aug. 1980  
Orientierungsstufe Wunstorf bis Aug. 1982  
Gymnasium Wunstorf bis Mai 1989

Bundeswehr: Okt. 1989 bis Sept. 1990 in Hannover

Studienverlauf: Universität Hannover, Diplom-Chemie seit Okt. 1990  
Vordiplomprüfung Chemie Dez. 1992  
Diplomprüfung Chemie April 1996  
Anorganische Chemie, Lehrgebiet Analytik  
Promotion Chemie Juni 1996 bis November 1999  
Anorganische Chemie, Lehrgebiet Analytik  
Zweitstudium Magister Philosophie seit April 1995  
Drittstudium Diplom-Wirtschaftswissenschaften seit Okt. 1997  
Vordiplomprüfung voraussichtlich 2000

Berufserfahrung: Wissenschaftlicher Mitarbeiter seit Juni 1996, Uni Hannover  
Anorganische Chemie, Lehrgebiet Analytik