

Chemie: ein Köcher voller Pfeile**

Santiago Alvarez*

Abstrakte Kunst · Chemiegeschichte · Chemische
Gleichungen · Klee, Paul · Symbolik in der Chemie

Professor Michel Verdaguer gewidmet

Der Pfeil^{***} ist in nahezu allen Bereichen menschlicher Betätigung allgegenwärtig. Er war die Waffe des Apoll und der Diana, und er symbolisierte sowohl im antiken Griechenland wie auch im präkolumbianischen Amerika den Sonnenstrahl. Unbestreitbar ist indes auch, dass seine Form phallische Assoziationen weckt.^[2] Diana, die römische Göttin der Jagd (Artemis in der griechischen Mythologie), Tochter von Zeus und Leto und Zwillingsschwester von Apoll, wurde Pfeile und einen goldenen Bogen tragend dargestellt. Pfeile wurden auch von Amor, dem römischen Gott der Liebe, Schönheit und Fruchtbarkeit, sowie seinem griechischen Pendant Eros benutzt. In der christlichen Ikonographie wird der Heilige Sebastian von Pfeilen durchbohrt dargestellt.

Der ursprüngliche Gebrauch des Pfeils als Waffe ist längst Vergangenheit, und doch besitzt noch jedes archäologische Museum der Welt eine Sammlung prähistorischer Pfeilspitzen. Viele Darstellungen von Pfeilen können auch in Höhlenmalereien gefunden werden.^[3] Ein berühmtes Beispiel ist die Jagdszene an den Wänden der Valltorta-Höhlen in Spanien (Abbildung 1). Interessant ist an dieser Zeichnung, dass die Pfeilspitzen – ganz entgegen unserer Erwartung – keine Richtung abbilden. Die Pfeile, welche die Jäger im Begriff sind abzuschießen, haben keine Spitzen, und die Interpretation des Geschehens bleibt dem Beobachter überlassen – natürlich müssen die Pfeile vom Bogen zum Tier fliegen. Dass die Pfeilspitzen, die aus den getroffenen Tieren herausragen, in die „falsche“ Richtung zeigen, mag eine bewusste Entscheidung des Künstlers gewesen sein, um so eine einfache Linie als einen Pfeil erkennbar zu machen.



Abbildung 1. Jäger mit Pfeil und Bogen. Prähistorische Zeichnung in den Valltorta-Höhlen, Castelló, Spanien.

Pfeile gibt es in unzähligen Formen.^[4] Ein typischer Pfeil besteht aus einem Schaft, einer Nocke (oder Kerbe) mit Federn und einem Kopf oder Spitz. Pfeile unterscheiden sich in der Zusammensetzung und Form der Nocke, der Zahl und Länge der Federn, der Art des Schaftholzes, dem Material, welches für die Spitze verwendet wurde (z.B. Obsidian, Achat, Jaspis, Bronze, Holz) und der Form der Spitze.

Heute sind Pfeile allgegenwärtige Symbole, man denke nur an die verschiedensten Verkehrsschilder. Auch in der Chemie nehmen zahlreiche Arten von Pfeilen eine zentrale Rolle ein, vor allem bei chemischen Gleichungen. Bis dato wurde diesem Thema jedoch nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt, mit einer kürzlich erschienenen Ausnahme.^[5] Es gab zwei Artikel über chemische Gleichungen, von denen sich der eine nur am Rande mit dem Thema Pfeile befasst,^[6] während der zweite ungenau in Bezug auf die Einführung von Pfeilen in chemische Gleichungen ist.^[7] Der vorliegende Essay gibt einen Überblick über Konzepte für die Verwendung von Pfeilen, über die Bedeutung von Pfeilen als Werkzeuge zur Abstraktion und Darstellung sowie über die feinen Unterschiede in der Bedeutung von Pfeilen aus der Sicht der chemischen Symbolik.

1. Chemische Gleichungen

Pfeile waren ein fester Bestandteil des in der Alchemie und frühen Chemie verwendeten Symbolsatzes (Abbildung 2), bevor Hasenfatz und Adet ein neues System von Symbolen vorschlugen.^[8] Obwohl die Symbole der Alche-

[*] Prof. S. Alvarez

Departament de Química Inorgànica and Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona
Martí i Franquès, 1-11; 08028 Barcelona (Spanien)
E-Mail: santiago@qi.ub.es

[**] Der Autor dankt dem Ministerio de Investigación, Ciencia e Innovación (MICINN, Projekt CTQ2008-06670-C02-01-BQU) und der Generalitat de Catalunya (2009SGR-1459) für finanzielle Unterstützung.

[***] Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201101767>.

[**] **Pfeil.** 1. ein schmales, gerades und normalerweise spitzes Geschoss mit Federn am Ende des Schaftes zur Steuerung des Flugs. 2. ein Gegenstand, der in Form, Funktion oder Charakter einem Pfeil entspricht. 3. ein geradliniges Gebilde mit keilförmigem Ende, das in Karten, architektonischen Zeichnungen usw. genutzt wird, um eine Richtung oder Platzierung anzudeuten.^[1]

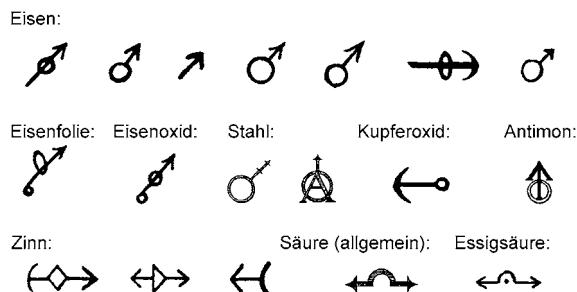


Abbildung 2. Verschiedene Arten von Pfeilen, die von Alchemisten und frühen Chemikern als Symbole für chemische Substanzen verwendet wurden. Nach Murúa^[10] und De Saporta.^[11]

misten kaum standardisiert waren, bestand eine allgemeine Einigkeit darüber, Eisen und den damit assoziierten Planeten Mars durch eine Kombination aus Pfeil und Kreis darzustellen. Die umfangreiche Sammlung alchemistischer Symbole nach der *Encyclopédie* von Diderot und D'Alambert (1751–1772) beinhaltet außer den in Abbildung 2 gezeigten Symbolen auch Pfeile für Vorgänge wie Aufreinigung oder Schichtung sowie für Substanzen wie Schleim, Alaun, Menninge und Urin. Mit der Einführung der 1814 von Berzelius vorgeschlagenen AtomSymbole^[9] verschwanden die Pfeile dann aus chemischen Texten, und viele Jahre vergingen, bevor sie wieder in die Chemie zurückkehrten, nun beginnend mit der Verwendung von Gleichungen zur Darstellung chemischer Reaktionen.

Lavoisier schlug als erster eine Art chemische Gleichung vor,^[12] indem er in der Beschreibung der Vergärung von Zuckern Ausgangsstoffe und Produkte mit einem Gleichheitszeichen verband [Gl. (1)].^[13] Er fügte hinzu, dass die Substanzen, welche vergoren werden, sowie die Produkte der Reaktion Teile einer algebraischen Gleichung bilden, die verwendet werden kann, um ihre Mengenverhältnisse zu berechnen. Es verging allerdings eine lange Zeit, bis die Verwendung chemischer Gleichungen zur gängigen Praxis wurde. Eine Inspektion von Chemiebüchern des 19. Jahrhunderts (Abbildung 3; siehe Hintergrundinformationen für eine vollständige Liste) offenbart die fünfte Auflage von Thénards *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique* (1827)^[14] als den ersten Text, der die von Lavoisier vorgeschlagene chemische Gleichung mit Gleichheitszeichen enthält. Die betreffende Gleichung bezieht sich auf die Erzeugung von Wasserstoff in der Reaktion von Zink mit Schwefelsäure

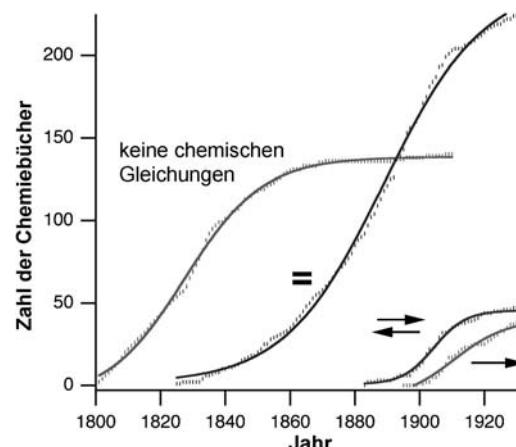
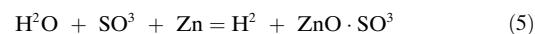
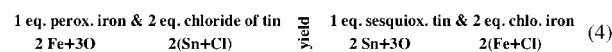
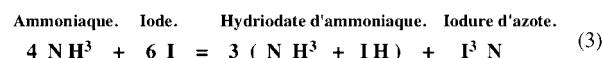
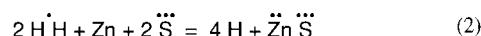


Abbildung 3. Zeitliche Entwicklung der kumulierten Zahl an Chemiebüchern, in denen sich folgende Symboliken finden (von links nach rechts): keine chemischen Gleichungen; chemische Gleichungen ausschließlich mit dem Gleichheitszeichen; Gleichungen mit Doppelpfeilen für Gleichgewichtsreaktionen und Gleichheitszeichen für die übrigen Reaktionen; Gleichungen mit Einfachpfeilen.

[Gl. (2), in der die Punkte über den Atomsymbolen Sauerstoffatome repräsentieren]. Später wurden solche Gleichungen auch von anderen Autoren verwendet, z. B. von Baudrumont [Gl. (3)].^[15] Turner verwendete recht ähnliche Gleichungen und fügte das Wort „yield“ („Ausbeute“) zwischen den Ausgangsstoffen und Produkten ein [Gl. (4)].^[16] In einer Neuauflage seiner Abhandlung schrieb Ténard Gleichungen in einer aktualisierten Formulierung der Ausgangsstoffe [Gl. (5)].^[17] Weitere Buchautoren wie Reid^[18] und Guérin-Varry^[19] übernahmen das Gleichheitszeichen, wenn auch in unbalancierten Gleichungen. In den Büchern anderer bekannter Autoren wie Berzelius und Raspail^[20] blieben chemische Gleichungen indes noch eine ganze Zeit lang fern, und erst gegen 1860 erschienen Gleichungen in praktisch allen Chemiebüchern (Abbildung 3).



Einige Jahrzehnte später schlug Van 't Hoff in seinem 1884 erschienenen Buch *Étude de Dynamique Chimique*^[21] vor, das Gleichheitszeichen durch einen Doppelpfeil (\rightleftharpoons) zu ersetzen, um damit die Umkehrbarkeit mancher Reaktionen hervorzuheben. Auf diese Weise wurde dem Formalismus der chemischen Gleichung das Konzept des chemischen Gleichgewichts hinzugefügt, also die dynamische Balance zweier entgegenwirkender Reaktionen. Im ersten Teil seines Buches verwendete Van 't Hoff noch das Gleichheitszeichen für



Santiago Alvarez wurde in Panamá geboren, studierte Chemie in Barcelona (Spanien) und ist Professor für Anorganische Chemie an der Universität de Barcelona. Seine Forschungsinteressen gelten elektronischen Strukturen und der chemischen Bindung sowie den Strukturen und Symmetrien von Übergangsmetallkomplexen.

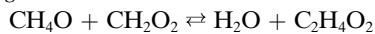
chemische Gleichungen, erst im Kapitel über das chemische Gleichgewicht führte er den Doppelpfeil für die Dissoziation von N_2O_4 [Gl. (6)] ein. Er erklärte jedoch nicht die Bedeutung des Pfeils, ganz so, als handele es sich bei dem Symbol um eine etablierte Konvention. In einem Anhang erklärt er mit Bezug auf den Doppelpfeil, dass „mit dem folgenden Symbol“ ein chemisches Gleichgewicht ausgedrückt wird:

Die Einführung des Doppelpfeils wurde später von Van 't Hoff in seinem Nobelpreisvortrag 1901 sowie in einer Vor-



tragsreihe an der Universität von Chicago im selben Jahr eindeutig erklärt.^[22] Der Pfeil wurde in Gleichungen für die Reaktion von Methanol und Ameisensäure zu Wasser und Methylformiat verwendet:

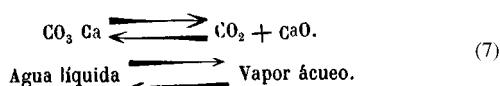
„Dies kann in der Formel durch Einführung des Zeichens für eine reversible Reaktion anstelle des Gleichheitszeichens ausgedrückt werden:



Solche Umwandlungen laufen dann in beide Richtungen ab: Der Endzustand wird als chemisches Gleichgewicht bezeichnet.“

Während einer Übergangszeit kombinierten einige Autoren das Gleichheitszeichen mit dem Doppelpfeil, während andere weiterhin nur das erstere benutzten. Zur letzteren Gruppe zählten Autoren wie Remsen, Perkin, Ramsay und Moissan (siehe Hintergrundinformationen). Es gibt jedoch einige bemerkenswerte Ausnahmen. Im Jahre 1884, dem Jahr, in dem Van 't Hoff seinen Vorschlag unterbreitete, veröffentlichte Eugenio Mascareñas eine Zusammenfassung seiner Vorträge an der Universität von Barcelona^[23] und erklärte zur Existenz chemischer Gleichgewichte: „... dieser Fall muss in Formeln durch ein spezielles Symbol ausgedrückt werden. Das von J. H. van 't Hoff vorgeschlagene Symbol erscheint uns sehr akzeptabel, da es die Möglichkeit von gegenläufigen Reaktionen und dem Gleichgewichtszustand andeutet, die durch die Reaktionsbedingungen bestimmt werden.“ Die beiden von Mascareñas vorgestellten Beispiele sind in Gleichung (7) gezeigt. Obwohl die darauffolgenden Seiten wenige Gleichungen aufweisen und keine davon Doppelpfeile enthalten, hat Mascareñas diese Symbolik in späteren Auflagen des Buches konsequent verwendet.^[24] In wissenschaftlichen Veröffentlichungen tauchten Doppelpfeile erst viel später auf,^[25] eine genaue Datierung kann in Ermangelung systematischer Suchen jedoch nicht gegeben werden. Weitere Beispiele finden sich in den Lehrbüchern von Holleman^[26] und Newth,^[27] die 1900 bzw. 1902 erstmals veröffentlicht wurden.

Über mehrere Jahre verwendeten Arrhenius, Nernst, Hofmann und andere^[28,29] weiterhin das Gleichheitszeichen, achteten aber genau darauf, einen Doppelpfeil zu zeichnen, wenn eine reversible Reaktion diskutiert wurde. Widerstand



gegen die neue Symbolik wurde durch Hildebrand^[30] laut, der in einem Kapitel über Gleichgewichte den Doppelpfeil wie folgt einführt:

„Es ist häufig wünschenswert, in einer Reaktionsgleichung die Umkehrbarkeit der Reaktion auszudrücken. Dies geschieht durch Ersetzen des Gleichheitszeichens durch einen Doppelpfeil, \rightleftharpoons . Da aber praktisch alle Reaktionen reversibel sind, ist der Doppelpfeil in der Wirklichkeit überflüssig, außer wenn auf die Umkehrbarkeit einer Reaktion besonders hingewiesen werden soll. Mit Blick auf diese Tatsachen werden wir den Doppelpfeil auf den folgenden Seiten daher üblicherweise nicht verwenden.“

Nichtsdestotrotz illustrierte Hildebrand das Konzept des Gleichgewichts und die Benutzung des Doppelpfeils mit einem plastischen Beispiel:

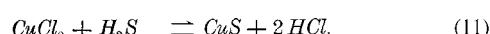
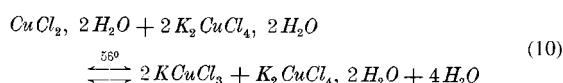
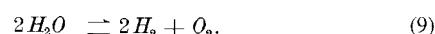
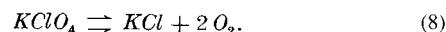
„Wir können diesen wichtigen Punkt am Beispiel eines Pferderodeos erklären, bei dem Cowboys auf wilden Pferden reiten. Um fünfzig reitende Cowboys zu haben, müssen mehr als fünfzig Cowboys und fünfzig Pferde vorhanden sein, weil wir annehmen, dass die Cowboys in einem fort abgeworfen werden.“

Mann + Pferd \rightleftharpoons bemanntes Pferd

Umgekehrt wiederum beschwert sich Alexander Smith in seiner 1904 erschienenen Buchbesprechung zu Pattison Muirs Buch, dass der Doppelpfeil nur selten benutzt wurde.^[31]

Van 't Hoff's Doppelpfeil wurde 1902 von Hugh Marshall^[32] modifiziert, indem er die innere Spitze jedes Pfeils entfernte. Dies brachte die Doppelpfeile mit halben Spitzen hervor, \rightleftharpoons , die seitdem noch weiter zu dem Symbol \rightleftharpoons vereinfacht wurden. Marshall begründete seinen Vorschlag mit dem Hinweis, dass einfache Pfeile in der organischen Chemie verwendet wurden, „nur um die Stufen und Methoden anzugeben, mit denen eine Substanz aus irgendeiner anderen Substanz hergestellt werden kann. Da in solchen Fällen die Beiprodukte keine Beachtung finden, ist nichts von der Art einer Gleichung beteiligt.“ Daher schlug er vor, Pfeile für Abfolgen von Ausgangsstoffen und Produkten zu benutzen, während das Gleichheitszeichen nur bei gewöhnlichen Gleichungen zum Zweck von Berechnungen benutzt werden soll, ohne dass die Substanzen auf der einen Seite der Gleichung notwendigerweise in diejenigen auf der anderen Seite umgewandelt werden. Für chemische Gleichungen schlug er vier Symbole vor, die in den Gleichungen (8)–(11) dargestellt sind.

Der Doppelpfeil mit halben Spitzen wird manchmal so modifiziert, dass Pfeile unterschiedlicher Länge verwendet



werden, um eine Verlagerung des Gleichgewichts auf die eine oder andere Seite der Reaktion anzudeuten.

2. Der einfache Pfeil

Der einfache Pfeil, wie er heute in chemischen Reaktionsgleichungen verwendet wird, wurde erst nach dem Doppelpfeil in die Literatur eingeführt. Eine frühe Ausnahme stammt von Gustavus D. Hinrichs, der, als Professor an der Universität Iowa, neben Mendeleev auch an der Entwicklung des Periodensystems beteiligt war. In einem 1894 veröffentlichten Buch^[33] repräsentierte er die Schritte chemischer Reaktionen, indem er Form und Textur von Ästen mit der Direktionalität von Pfeilen kombinierte (Abbildung 4). Hin-

richs' Pfeile waren jedoch nicht die einzigen, die die Richtung von Reaktionen anzeigten. Marshall wies später bei der Einführung der halben Pfeile darauf hin, dass diese sequenziellen Pfeile nicht mit richtigen Reaktionspfeilen verwechselt werden sollten und sie nicht dazu gedacht waren, das Gleichheitszeichen zu ersetzen. Sequenzielle Pfeile wurden um 1899–1900 vor allem unter organischen Chemikern allgemein gebräuchlich. Sie sind auch in Zeitschriften wie dem *Journal of the American Chemical Society* und dem *Bulletin de la Société Chimique de Paris* zu finden. Daher ist es nicht verwunderlich, dass Marshall 1902 versuchte, zwischen Pfeilen zu unterscheiden, die eine qualitative Beziehung zwischen den Ausgangs- und Endprodukten einer Reaktion herstellen, und solchen, die die quantitative Beziehung einer chemischen Gleichung ausdrücken.^[32]

Fast unbemerkt begannen einige Autoren chemische Gleichungen mit einfachen Pfeilen in wissenschaftliche Publikationen aufzunehmen.^[35] Zunächst wurden Pfeile mit unterschiedlichen Stilen verwendet, von denen die gebräuchlichsten die gefederten Pfeile im *Journal of the American Chemical Society* waren, \rightarrow . Zu Beginn des 20. Jahrhunderts erschienen aber auch Pfeile mit komplizierteren Formen, von denen einige in Abbildung 5 gezeigt sind.^[36–38] Pfeile mit Federn wurden für einige Zeit auch verwendet, um die Richtung des durch eine chemische Reaktion produzierten galvanischen Stroms anzudeuten.^[39] Allmählich wurden aber nur noch die einfacheren, stilisierten Pfeile in chemischen Gleichungen benutzt.

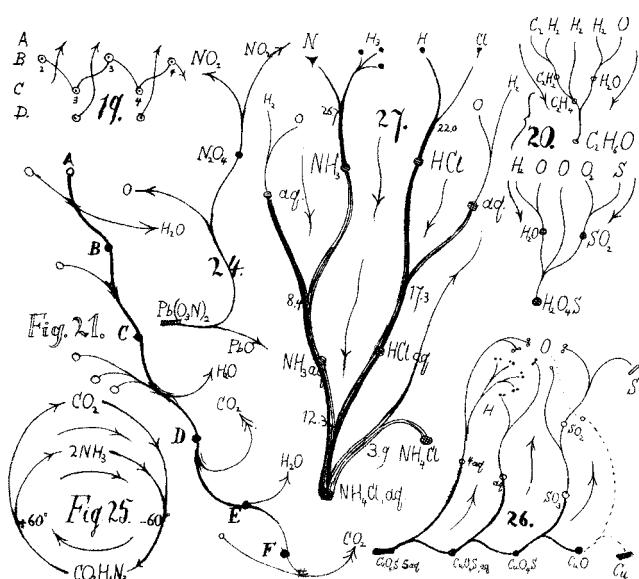


Abbildung 4. Ein fröhliches Beispiel für die Verwendung von Pfeilen zur Darstellung chemischer Reaktionen aus einem Lehrbuch von Gustavus D. Hinrichs. Die dargestellten Reaktionen umfassen die Synthese von Ethanol (20), die Oxidation eines Alkohols (21), die Zersetzung von Bleinitrat durch Erhitzen (24), die reversible Zersetzung von Ammoniumcarbonat (25), die Zersetzung von Kupfersulfat (26) und die Bildung von Ammoniumchlorid aus den Elementen.

richs' weitgehende Verwendung von Pfeilen ist besonders deshalb bemerkenswert, da solche Symbole zu dieser Zeit nicht von Chemikern verwendet wurden. Wann also wurde der Pfeil zu einem Standardsymbol für chemische Gleichungen?

Aus einer Untersuchung von Chemiezeitschriften und Büchern, die Ende des 19. und zu Beginn des 20. Jahrhunderts erschienen sind (siehe Hintergrundinformationen für weitere Details), können wir vorläufig schließen, dass bis etwa 1890 zur Beschreibung von chemischen Reaktionen fast ausschließlich das Gleichheitszeichen verwendet wurde. In den *Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft* erschienen einfache Pfeile bereits 1894.^[34] Diese waren „sequenzielle Pfeile“, welche andeuten, dass ein organischer Stoff (auf

Abbildung 5. Verschiedene Pfeilformen, die in chemischen Gleichungen um 1900 verwendet wurden. Quellen: a) Lit. [38]; b,c) Lit. [36]; d) Lit. [37].

Das älteste der hier untersuchten Bücher, das einfache Pfeile in chemischen Gleichungen aufweist, ist *Essentials of Chemistry for Secondary Schools*, das 1902 von John C. Hessler und Albert L. Smith herausgegeben wurde.^[40] Wie erwähnt, erschien der Einzelpfeil ein Jahr später in den Aufzeichnungen zu den Vorträgen,^[22] die Van 't Hoff 1901 an der Universität von Chicago gegeben hatte. Da sowohl Hessler als auch Smith zu der Zeit in Chicago tätig waren und ersterer dort als Chemiedozent lehrte, ist es wahrscheinlich, dass ihre Verwendung des chemischen Pfeils von Van 't Hoffs Vorträgen inspiriert war. Hessler und Smith präsentierten auf jeden Fall eine gründliche Diskussion der in chemischen Gleichungen verwendeten Symbole und ihrer Bedeutungen. Der innovative Charakter dieser Symbolik wurde in einer Anmerkung des Herausgebers hervorgehoben: „*Chemiedozenten muss nicht erklärt werden, dass inzwischen der Pfeil immer öfter anstelle des Gleichheitszeichens verwendet wird. Dies wird in diesem Buch folglich so gehandhabt. Es macht die Gleichung klar verständlich und bedeutet für den Chemiker mehr als das übliche (alte) Gleichheitszeichen.*“ In den Hintergrundinformationen sind weitere Bücher aus der Folgezeit

aufgeführt, in denen Pfeile verwendet wurden. Es ist wichtig zu betonen, dass die erste Verwendung eines zweiteiligen Pfeils, wie von Marshall vorgeschlagen [Gl. (8)], vermutlich auf Wilhelm Ostwald zurückgeht, dessen Buch^[41] 1907 veröffentlicht und zwei Jahre später ins Englische übersetzt wurde.^[42]

In einer 1906 erschienenen Buchbesprechung von Alexander Smiths *General Inorganic Chemistry* wird die Zurückhaltung deutlich, die neue Symbolik anzunehmen.^[43] Inmitten eines sehr lobenden Kommentars schreibt Lawrence Bigelow,^[44] dass „... der Tausch des Gleichheitszeichens gegen einen einfachen Pfeil eine Neuerung ist, die der Rezensent offengestanden nicht mag.“

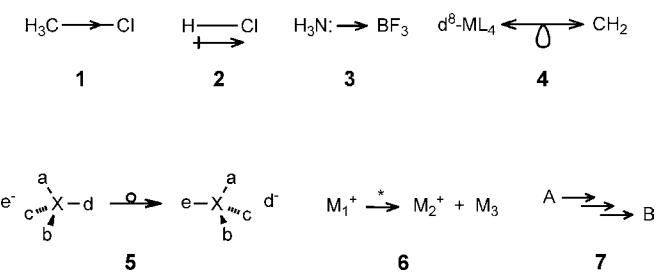
Die Verwendung des Pfeils anstelle des Gleichheitszeichens bedeutete nicht einfach die Einführung eines anderen Symbols, vielmehr war es auch ein wichtiger konzeptioneller Schritt. Während das Gleichheitszeichen, so wie es in mathematischen Gleichungen benutzt wird, eine symmetrische Beziehung zwischen den Stoffen auf beiden Seiten andeutet, führt der Pfeil einen Hinweis auf die Richtung der Reaktion ein und unterscheidet klar zwischen Ausgangsstoffen und Produkten. Kolb merkte an,^[6] dass die linke Seite in einer chemischen Gleichung zur rechten Seite nur in Bezug auf Masse und Anzahl der Atome äquivalent ist. Daher ist die Bezeichnung „chemische Gleichung“ im strengsten Sinn eigentlich eine Fehlbezeichnung. Newth, der immer noch das Gleichheitszeichen verwendete, wies auch auf die unterschiedliche Bedeutung des + Zeichens auf den beiden Seiten der Gleichung hin: Während es auf der linken Seite als „reagiert mit“ zu verstehen ist, deutet es auf der rechten Seite lediglich das gleichzeitige Vorhandensein der Reaktionsprodukte an, die oft eine Mischung bilden.^[27] Eine ähnliche Beobachtung wurde von Roscoe und Schorlemmer^[45] gemacht, als sie die Zersetzung von Kaliumchlorat zu Kaliumchlorid und Sauerstoff diskutierten: „das + Zeichen verbindet die beiden Produkte und bedeutet ‘zusammen mit’.“

3. Andere horizontale Pfeile

Das Konzept der Mesomerie,^[46] das 1933 von Pauling in drei Artikeln seiner Reihe über *Die Natur der chemischen Bindung*^[47] und später im Buch selbigen Titels bekannt gemacht wurde, war 1924 von dem deutschen Chemiker Fritz Georg Arndt (1885–1969) eingeführt worden,^[48] der auch die Verwendung eines doppelköpfigen Pfeils zur Darstellung mesomerer Strukturen vorschlug. Arndt führte den gleichen Pfeil auch für chemische Tautomerien ein. Es ist interessant, dass das gleiche Symbol sowohl für alternative Beschreibungen der elektronischen Struktur desselben Moleküls (Mesomerie), als auch für die Beschreibung chemischer Prozesse, in denen zwei Moleküle ineinander umgewandelt werden (Tautomerie), verwendet wurde.

Weitere Anwendungen horizontaler Pfeile in der Chemie werden hier nur kurz angesprochen. Ein Pfeil mit der Spitze in der Mitte zeigt einen induktiven Effekt oder eine Bindungspolarisation in einem Molekül an, wobei die Spitze zum elektronegativsten Element der Bindung zeigt (**1**). Ein gekreuzter Pfeil (**2**) wird allgemein benutzt, um die Richtung

des Dipolmoments in einem Molekül anzudeuten, wobei die Pfeilspitze zum negativen Pol zeigt und das gekreuzte Ende ein + Zeichen repräsentiert (auch wenn ein Dipolmoment laut IUPAC-Empfehlung umgekehrt definiert werden sollte). Ein einfacher Pfeil zwischen einem freien Elektronenpaar und einer Lewis-Säure stellt eine kovalente, koordinative Bindung dar (**3**), von der man paradoxerweise erwartet, dass ihr Dipolmoment durch einen in die entgegengesetzte Richtung deutenden Pfeil repräsentiert wird. Ein Doppelpfeil mit Schlaufe (**4**) wurde von R. Hoffmann vorgeschlagen, um isolobale Analogien anzudeuten.^[49] Gemäß dem *IUPAC Gold Book* kann das Auftreten einer Walden-Inversion statt durch einen einfachen Pfeil von den Ausgangsstoffen zu den Produkten auch durch das in **5** gezeigte Symbol gekennzeichnet werden. Wird eine Fragmentierungsreaktion mit einem Stern über dem Pfeil geschrieben (**6**), dann bedeutet das, dass sie durch Beobachtung eines metastabilen Peaks im Massenspektrum bestätigt wurde. Schließlich werden mehrere Pfeile wie in **7** verwendet, um mehrere Zwischenschritte in einer chemischen Reaktion anzudeuten.

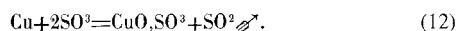


Die jüngste Erweiterung der Palette an Pfeilen für chemische Gleichungen ist der Retrosynthesepfeil, \Rightarrow , der 1971 von E. J. Corey eingeführt wurde. Dieser Pfeil zeigt von den Produkten zu den Ausgangsstoffen und ist bei der Entwicklung eines durchführbaren Reaktionswegs, welcher zu einfachen Ausgangsstoffen zurückführt, von Nutzen.^[50] Die Richtung dieses Pfeils hat die entgegengesetzte Bedeutung zu der des einfachen Pfeils: Der Stoff links vom Pfeil kann aus demjenigen auf der rechten Seite gewonnen werden. Das Symbol dient auch als Beispiel, wie ein Pfeil seinen ikonischen Charakter verlieren kann, da wohl kaum jemand einen physischen Pfeil mit zwei Schäften und einzelner Spitze erinnern würde.

4. Vertikale und diagonale Pfeile

In chemischen Gleichungen nutzen wir vertikale Pfeile, um die Entwicklung von Gas (\uparrow) oder die Bildung eines Niederschlags (\downarrow) anzuzeigen. Ursprung und Zeitpunkt der Einführung vertikaler Pfeile in chemische Gleichungen sind nicht genau zu ermitteln. Ein frühes Beispiel stammt aus einem Lehrbuch für Physik und Chemie, das 1892 von Manuel Rico und Mariano Santisteban, Professoren an der Universidad Central in Madrid, veröffentlicht wurde. In den ersten beiden Auflagen ihres Buches machten sie in Textrepräsentationen chemischer Gleichungen ausgiebigen Gebrauch von

horizontalen Pfeilen mit Federn, um Gasbildung zu symbolisieren.^[51] In späteren Auflagen wurden aufwärts gerichtete diagonale Pfeile für gasförmige Reaktionsprodukte und abwärts zeigende diagonale Pfeile für die Bildung von Niederschlägen oder Kristallen verwendet [Gl. (12) und (13)].^[52] Die mit diesen Symbolen verbundene Konvention erklärten sie in einer Fußnote, woraus man schließen kann, dass diese zur damaligen Zeit noch nicht verbreitet war: *Wir verwenden die Pfeile, um in der chemischen Gleichung die Körper zu kennzeichnen, die in Gasform entstehen (↗), sowie diejenigen, die sich in chemischen Reaktionen aus Flüssigkeiten niederschlagen (↘).*



Drei Jahrzehnte später tauchten diagonale Pfeile in Büchern von Hinrichs^[53] und Mermet^[54] erneut wieder auf. Hinrichs Buch enthält eine Sammlung von 100 Vorträgen in anorganischer Chemie, und am Ende von Vortrag 28, der sich chemischen Reaktionen widmet, findet sich folgende Bemerkung:

„Reaktionsdiagramme sollten in der einfachsten Weise geschrieben werden. Die wichtigsten Merkmale der Reaktionen, wie Unlöslichkeit, Flüchtigkeit und ähnliches, sollten besonders gekennzeichnet werden. Die tatsächlich eingesetzten Substanzen werden übereinander geschrieben; die BESTIMMENDE REAKTION wird nun durch eine in einem Pfeil endende dicke Linie markiert, die FOLGEREAKTION wird mit einer dünnen doppelten Linie markiert. Für Gase und Dämpfe sollte die Linie aufwärts und für Niederschläge abwärts gerichtet sein, so wie hier in einigen Beispielen gezeigt ist.“

In vielen von Hinrichs chemischen Gleichungen werden die Formeln der Ausgangsstoffe daher übereinander geschrieben, und die Reaktionsprodukte werden durch diagonale Linien angedeutet, welche die Komponenten der Produkte miteinander verbinden, so wie in der in **8** gezeigten Reaktion von Eisensulfid mit Chlorwasserstoff (oder „Hydrogenmuriat“).



Walker und Ullmann begannen bald nach Hinrichs, die Bildung von Gasen wie HCl durch diagonale Pfeile darzustellen.^[55] Bemerkenswert ist auch die Verwendung von vertikalen Pfeilen in einem Lehrbuch von Adam im Jahr 1903,^[56] die vom Autor wie folgt definiert werden:

steht für eine Reaktion, für die eine Rückreaktion möglich ist;

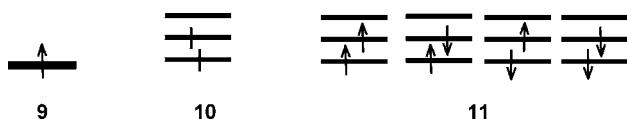
↗ steht für Gasentwicklung;

↖ steht für die Destillation einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers [sic];

↓ steht für die Bildung eines Niederschlags.

Es gab offensichtlich eine lange „Induktionsperiode“, bevor vertikale Pfeile allgemein als Standardsymbole akzeptiert wurden, beispielsweise in Büchern von Stähler^[29] und Smith.^[57] Letzterer machte ausgiebigen Gebrauch von vertikalen Pfeilen und gab auch eine Definition für ihre Verwendung: „Wenn diese relative Vollständigkeit durch Ausfällen oder Verdampfen bedingt ist, so wird dies durch vertikale Pfeile angezeigt.“ Smith verwendete den aufwärts zeigenden Pfeil auch, um ein gelöstes Reagens anzudeuten. Kombiniert bilden die auf- und abwärts zeigenden Pfeile den Rückflusspfeil, ↓↑, der manchmal mit den Reaktionsbedingungen und dem benutzten Lösungsmittel über oder unter den Pfeil geschrieben wird. Die Tatsache, dass in den Jahren zwischen Ricos und Hinrichs Büchern keine ähnlichen Pfeile gefunden wurden, deutet darauf hin, dass ersteres Buch als ein isolierter Fall betrachtet werden kann und nicht die gängige Praxis der Zeit repräsentiert. Auch der Umstand, dass Smith in seinem Lehrbuch eine Definition einfügte, lässt darauf schließen, dass es sich um eine relativ neue Symbolik handeln musste.

Beim Konzept des Elektronenspins begegnen uns ebenfalls auf- und abwärts zeigende Pfeile (**9**). Eine bedeutende Abstrahierung ist das Entfernen der Pfeilspitzen (**10**). Dieses



Schema repräsentiert sämtliche Beschreibungen zweier Elektronen mittels zweier Orbitale eines entarteten Satzes, die sich zu 36 Spinorbitalen summieren – oder genauer gesagt 15 Spinorbitalen, die dem Pauli-Prinzip der Antisymmetrie gehorchen (vier davon sind in **11** dargestellt). Auf diese Weise ist eine riesige Menge an Information in dem erstaunlich schlichten Diagramm wie **10** codiert, welches die wahrscheinlich abstrakte Version eines Pfeils zeigt und uns zurück zu den prähistorischen Pfeilzeichnungen in Abbildung 1 führt.

5. Photonen, Anregung, Relaxation und gewellte Pfeile

Photophysikalische Prozesse wie strahlungslose Relaxation oder Lumineszenz werden in Jablonski-Diagrammen durch unterschiedliche Pfeilarten dargestellt (Abbildung 6). Strahlungsprozesse (Lichtabsorption oder -emission) werden im Allgemeinen durch gerade Pfeile symbolisiert. Strahlungslose Übergänge (Intersystem-Crossing oder strahlungsloses Abklingen) werden meist durch gewellte Pfeile dargestellt, ↘, wobei für Intersystem-Crossing auch gestrichelte Pfeile verwendet werden können. Dies scheint eine paradoxe Wahl zu sein, da wir gewellte Pfeile mit der Wellennatur des Lichts verbinden, wie es in einem Diagramm für stimuliertes Strahlungsemission dargestellt ist (Abbildung 7). Die Darstellung erinnert an die Nomenklatur von Hassenfratz und Adet, die eine vertikale gewellte Linie zur Darstellung von Licht vorschlugen.^[8] In der Kernphysik wird die von einem zerfallenden Kern emittierte Strahlung ebenso durch einen gewellten Pfeil symbolisiert, wohingegen die ei-

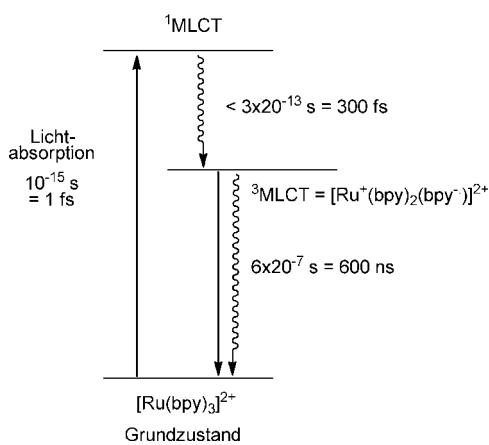


Abbildung 6. Ein typisches Jablonski-Diagramm mit strahlenden Übergängen (gerade Pfeile) und strahlunglosen Übergängen (gewellte Pfeile).^[58]

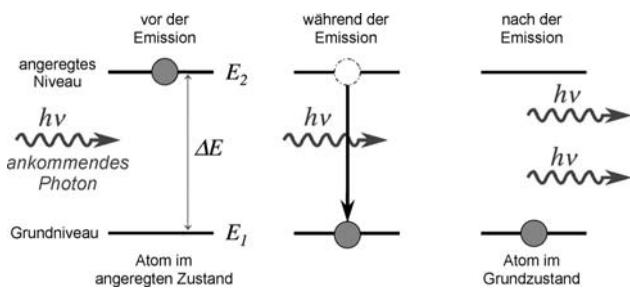


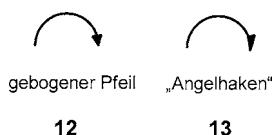
Abbildung 7. Stimulierte Strahlungsemision, wie sie in Lasern stattfindet (Quelle: Wikimedia Commons).

gentliche Kernreaktion durch einen geraden Pfeil dargestellt wird.

6. Gebogene Pfeile und Kreise

Die Angabe von Elektronenumlagerungen durch gebogene Pfeile (**12**) wird zur Beschreibung von Reaktionsmechanismen benutzt. Das Symbol beschreibt die Umlagerung von Elektronenpaaren und wurde 1922 von Sir Robert Robinson eingeführt,^[59] um die Reaktivität von Hexatrien zu erklären. Zeitgleich publizierte Arthur Lapworth einen Artikel, in dem gebogene Pfeile die Bewegung von „Teilvalenzen“ anzeigen, ein Konzept, das weniger erfolgreich war.

Der „Angelhaken“ (13) wird statt des gebogenen Pfeils verwendet, wenn die Bewegung eines einzelnen Elektrons angezeigt werden soll. Ein typischer Fall ist die homolytische Spaltung einer Bindung in zwei Radikale. Das Symbol wurde von Carl Djerassi und Mitarbeitern eingeführt, um elektronenstoßinduzierte Fragmentierungsmuster in den Massen-



spektren organischer Verbindungen zu erklären.^[60] Vor kurzem wurde der Versuch unternommen, einen federartigen gebogenen Pfeil^[61] anstelle des normalen gebogenen Pfeils einzuführen.

In Anbetracht dessen, dass uns gebogene Pfeile mittlerweile sehr geläufig sind, scheint es schwer, den Grad an Abstraktion in diesen Symbolen zu erkennen. Zunächst einmal ist es offensichtlich, dass die ikonischen Bedeutung des geraden Pfeils in seinem gebogenen Gegenstück verloren gegangen ist. Natürlich stellt der gebogene Pfeil kein physikalisches Objekt dar. Um die Bedeutung gebogener Pfeile in der Chemie zu verstehen, sollten wir uns jene parabelförmigen Pfeile in Erinnerung rufen, mit denen die Flugbahn eines Projektils dargestellt wird. In diesem Symbol deutet die Pfeilspitze eine Richtung an, während der Schaft durch eine Kurve ersetzt ist, die eine Trajektorie darstellt. Trotz der geometrischen Ähnlichkeit zwischen dem ballistischen Pfeil und dem gebogenen Pfeil ist letzterer aber nicht als Trajektorie gedacht, sondern dient lediglich dazu, die Anfangs- und Endpunkte einer Elektronenpaarumlagerung miteinander zu verbinden. Untersuchungen von Reaktionsmechanismen bieten Beispiele für Versuche einer dreidimensionalen Darstellung chemischer Vorgänge mittels gebogener Pfeile, beispielsweise von konzertierten atomaren Bewegungen in kon- oder disrotatorischen elektrocyclischen Reaktionen.

Eine andere Art von gebogenen Pfeilen wird zur Beschreibung der Einzelschritte in einem Katalysezyklus verwendet. Betrachten wir als Beispiel die Hydroformylierung von Olefinen mit einem Cobaltkatalysator, eine Reaktion, die allgemein als Oxo-Prozess bekannt ist (Abbildung 8). Die in Katalysezyklen verwendeten Pfeile können unterschiedliche Bedeutungen haben: **a**: einfache gebogene Pfeile bedeuten $A \rightarrow B$; **b**: gegabelte Pfeile bedeuten $A \rightarrow B + C$, wobei C ein Produkt der Reaktion ist und A und B Zwischenstufen sind; **c**: zusammenlaufende Pfeile bedeuten $A + B \rightarrow C$, wobei A ein Ausgangsstoff ist, und B und C Zwischenstufen; **d**: gegabelte Pfeile, die aus dem Zyklus herausführen, zeigen die

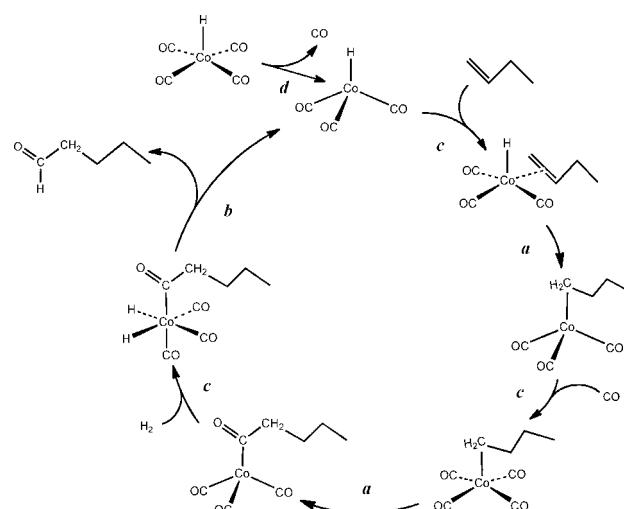


Abbildung 8. Beispiel eines Katalysezyklus, in diesem Fall die Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart von $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ (Oxo-Prozess). Die Ziffern **a–d** markieren gebogene Pfeile unterschiedlicher Bedeutungen.

Bildung der katalytisch aktiven Spezies aus dem Präkatalysator an.

Wenngleich ich in den vorangehenden Sätzen der Einfachheit halber gerade Pfeile zur Darstellung der Fälle **a**, **b** und **c** verwendet habe, muss betont werden, dass die Verwendung gebogener Pfeile in einem Katalysezyklus nicht bloß aus dekorativen Gründen erfolgt. Vielmehr weisen diese Pfeile eindeutig darauf hin, dass es sich um Schritte in einem Katalysezyklus handelt und nicht um eine stöchiometrische Reaktion.

7. Pfeile, die auch Physiker und Künstler verwenden

Neben ihrer Verwendung in chemischen Gleichungen haben Pfeile noch viele andere Bedeutungen in der Chemie. Beispielsweise verwendeten einige Autoren Pfeile, um den Fall darzustellen, dass Atome sich gemeinsame Elektronen teilen. Einige dieser Verwendungen, von denen manche inzwischen überholt sind, sind in einem klassischen Buch über Symbolik und Formeln in der Chemie diskutiert worden.^[62] Entsprechend den Konventionen in der Mathematik und Physik werden Pfeile auch häufig zur Darstellung aller Arten von Vektoren verwendet, insbesondere für Koordinatenachsen und Verschiebungsvektoren, die Auslenkungen oder Schwingungsmoden darstellen. In Diagrammen von experimentellen Aufbauten werden Pfeile verwendet, um Stoffflüsse anzudeuten, beispielsweise den Luftstrom in einem Luftbad^[63] oder die Wasserzirkulation in einer Destillationskolonne, so wie es Roald Hoffmann poetisch beschrieb:^[64]

*You can see inside
every vessel
without reflections, without getting wet,
and explore every link
in a copper condenser.
Flames are outlined cypresses
or a tulip at dawn,
and some Klee arrows
help to move gases and liquids the right way*

Es könnte interessant sein, die Parallelen zwischen der Verwendung von Einfach- und Doppelpfeilen in der Chemie und in anderen Disziplinen zu ergründen, etwa in der Kunst. Eine solche Parallelie findet sich in einem Kommentar von Tufte^[65] zum Titelbild des Buchs *Cubism and Abstract Art*, das 1936 von Alfred H. Barr, Jr. veröffentlicht wurde. Das Titelbild zeigt ein Diagramm, das mithilfe von Pfeilen die wechselseitigen Einflüsse verschiedener Kunststile anzudeuten versucht (z.B. Fauvismus auf Expressionismus oder Dadaismus auf Surrealismus). Tufte weist darauf hin, dass es keine gepaarten Pfeile (\rightleftharpoons) gibt und kritisiert Barr, dass er weder diese noch doppelköpfige Pfeile (\leftrightarrow) verwendet, die jeweils einen wechselseitigen Einfluss signalisieren würden. Die Ähnlichkeiten zwischen den von Tufte vorgeschlagenen und den in chemischen Gleichungen verwendeten Pfeilen ist möglicherweise kein Zufall, da Tufte eine Vielzahl an wissenschaftlichen Graphiken analysierte, darunter auch aus Paulings *General Chemistry*.

Ein Maler, der die Verwendung von Pfeilen in der Kunst personifiziert, ist Paul Klee. Betrachten wir seine Werke

deshalb einmal aus der Sicht eines Chemikers. Klees Pfeile sollen Bewegung, Kraft, Gleichgewicht oder Spannung ausdrücken, ähnlich der Bedeutung von Pfeilen in der Physik. Aber in Klees Händen können sie sich auch in ein Fenster, einen Kamin, in Uhrzeiger, Wetterfahnen, Blitze, Gedanken, Zeit und Raum, Ursache und Wirkung, Schöpfung und kosmische Kräfte verwandeln.^[66] Pfeile sind in fast 700 seiner Werke dargestellt (siehe Abbildung 9 sowie die Hintergrundinformationen für eine vollständige Liste). Obwohl die

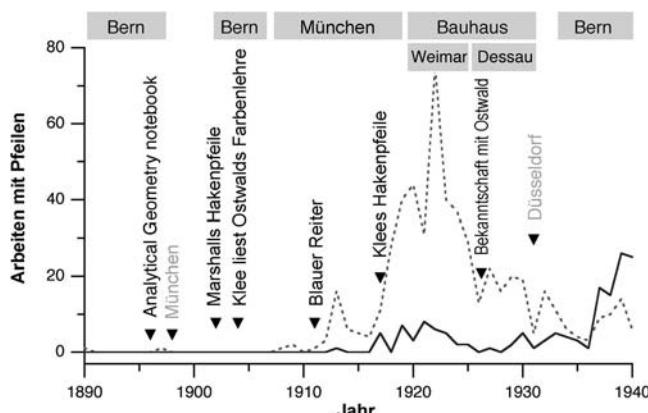


Abbildung 9. Chronologie der Kunstwerke Paul Klees, die Pfeile mit halben Spitzen (durchgezogene Linie) und andere Pfeiltypen wie Speere und Harpunen enthalten (gestrichelte Linie). Ereignisse, die für den Vergleich der Verwendung von Pfeilen in chemischen Gleichungen und Klees Kunstwerken relevant sind, sind kenntlich gemacht (siehe Text).

meisten Werke in seinen Bauhaus-Jahren (1920–1931) entstanden^[67] – mit einem Höhepunkt um 1922 –, zeigt die hier vorgestellte Chronologie deutlich, dass Klees systematische Verwendung des Pfeils als graphisches Element begonnen hatte, bevor er sich dem Bauhaus anschloss. Die Chronologie zeigt außerdem, dass Klee möglicherweise von Kandinsky beeinflusst wurde, da der erste Höhepunkt in Klees Verwendung von Pfeilen auftrat, nachdem er dem von Kandinsky und Franz Marc geführten „Blauen Reiter“ beigetreten war. Darüber hinaus kommen Entwürfe, in denen Pfeile eine wichtige Rolle spielen, in seinen Aufzeichnungen aus den Bauhaus-Jahren häufig vor.^[68]

Laut J. Daniel^[69] war Klee mehr an der Darstellung von Bildung und Bewegung als an der Darstellung von Formen interessiert, weshalb er in seinen Gemälden häufig Pfeile verwendete. In Klees eigenen Worten: „Also kann Form nie als Lösung, Ergebnis, Ende betrachtet werden, sondern vielmehr als Schöpfung, Wachstum und Essenz.“

Aus Sicht des Chemikers ist vor allem die Verwendung von Pfeilen mit halber Spitze (\rightarrow) in Klees Werken interessant. Über 100 solcher Arbeiten erschienen zwischen 1913 und seinem Tod im Jahr 1940 (Abbildung 9; siehe Hintergrundinformationen für eine vollständige Liste). Verborgene halbe Pfeile tauchen in mehreren Werken als Bestandteil figurativer Elemente auf: als Insektenstachel, Angelhaken, Hände, Füße, Nasen, Bäume, Segel, Äxte oder Flaggen. In anderen Fällen können diese Pfeile inmitten von abstrakten Elementen ohne offensichtliche figurative Funktion ausge-

macht werden. Außerdem gibt es noch eine bedeutende Gruppe von Werken, in denen halbe Pfeile eindeutig präsent sind und ähnliche Rollen wie Klees ganze Pfeile übernehmen.

Man könnte vermuten, dass Klees halbe Pfeile von Speeren oder Harpunen abgeleitet sind, jedoch erscheinen solche Elemente wesentlich seltener in seinen Arbeiten und wenn, dann nur als Waffen. Ganz im Gegenteil spielen seine halben Pfeile eine ähnliche Rolle wie ganze Pfeile und deuten Richtung oder Bewegung an. Angelhaken erscheinen in einer frühen Serie von vier Aquarellen von Fischen und bilden einen weiteren möglichen Ursprung der halben Pfeile.^[70] Ein möglicher Einfluss von Chemiebüchern scheint eine begründete Hypothese, wenn man Klees bekanntes Interesse an den Naturwissenschaften bedenkt. Aichele merkte an, dass Klee möglicherweise Ostwalds *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* kannte, das zur damaligen Zeit an Gymnasien verbreitet war.^[71] Während seiner Schulzeit fertigte Klee viele Zeichnungen in seinen Geometrie-, Physik- und Chemieheften an. Es ist daher nicht ungewöhnlich, dass Klee in einigen seiner Zeichnungen Symbole aus dem Chemie- und Physikunterricht verwendete, wobei wir aber nicht vergessen dürfen, dass in der Chemie halbe Pfeile erst später eingeführt wurden. Unbestreitbar ist jedoch, dass halbe Pfeile erstmals 1913 in Klees Arbeiten auftauchen (sofern wir einige der vielen Linien in einer unbenannten Zeichnung [Katalognummer 1081] als halbe Pfeile ansehen), was eindeutig nach ihrer Einführung in die Chemie durch Marshall und darauffolgende Lehrbücher datiert.^[29,42,72] Klees halbe Pfeile wurden einige Jahre später zu eindeutig erkennbaren und eigenständigen Symbolelementen, zunächst in seiner Zeichnung *Bedrängter kleiner Herr* (Abbildung 10), später auch häufiger in anderen

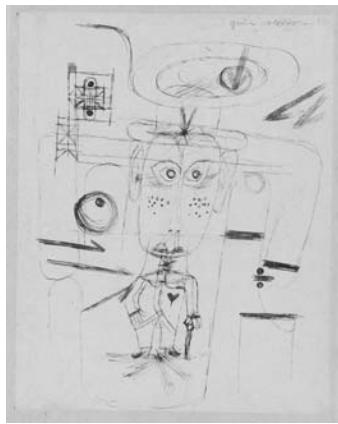


Abbildung 10. *Bedrängter kleiner Herr* von Paul Klee, 1919, 133, Stift auf Papier auf Karton. Zentrum Paul Klee, Bern, Schenkung Livia Klee. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung.

Arbeiten (*Station L112, Stürmische Ausfahrt, Die Posaune tönt* und viele andere, siehe Hintergrundinformationen). Wenn man den Zeitrahmen (Abbildung 9) sowie Paul Klees Interesse am wissenschaftlichen Fortschritt bedenkt, ist es durchaus denkbar, dass seine Verwendung von Pfeilen mit halben Spitzen durch ihr Erscheinen in chemischen Gleichungen beeinflusst wurde – dies kann aber nur eine Hypothese sein.

Ein persönlicher Einfluss Ostwalds auf Klees Verwendung halber Pfeile sollte ausgeschlossen werden, da beide erst später dem Bauhaus beitreten (1920 bzw. 1926) und sich noch nicht getroffen hatten, als diese Symbole in Klees Arbeiten zu erscheinen begannen. Obwohl wir wissen, dass Klee 1904 Ostwalds Buch zur Farbenlehre gelesen hatte und es nicht interessant fand,^[73] ist es unwahrscheinlich, dass diese Tatsache mit seiner Verwendung halber Pfeile in irgendeiner Verbindung steht.

Dasjenige Werk Klees, das mich im Zusammenhang mit diesem Essay am meisten gefesselt hat, ist die Zeichnung *Abstraktes Trio*, die am ehesten deutlich macht, wie Klee wissenschaftliche Graphiken als Inspirationsquelle verwendet haben könnte. Es wurde vorgeschlagen,^[71] dass die protokubistischen Zeichnungen Klees aus dem Jahr 1912, vor allem seine Illustrationen für Voltaires *Candide*, von Jean Perrins Darstellung der Brownschen Bewegung beeinflusst waren. Es scheint mir allerdings, dass das *Abstrakte Trio* viel offensichtlicher von Perrins Diagramm inspiriert wurde, wie ein Vergleich der beiden Werke zeigt (Abbildung 11). In Klees Händen verwandelt sich jede von Perrins Brownschen Trajektorien in einen Musiker des Trios.

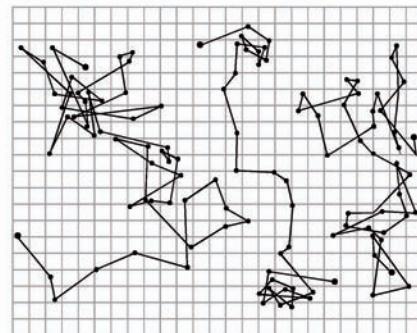
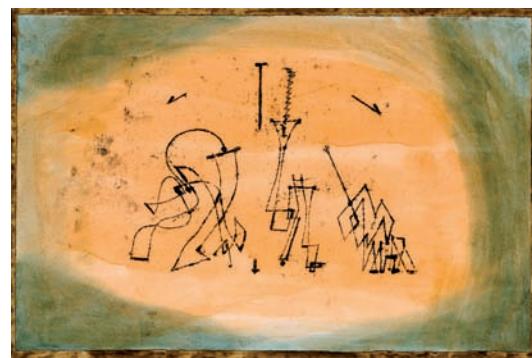


Abbildung 11. Oben: *Abstraktes Trio* von Paul Klee, 1923, Wasserfarbe und Tintentransferdruck auf Papier, Sammlung Berggruen. Urheberrecht: The Metropolitan Museum of Art/Art Resource/Scala, Florenz. Unten: Diagramm zur Beobachtung Brownscher Bewegung nach Jean Perrin.^[74]

Da Klee ein ausgezeichneter Geiger war, ist es vielleicht kein Zufall, dass er diesem Werk halbe Pfeile hinzufügte, deren Aussehen an Viertelnoten und Achtelpausen erinnern. Ersichtlich ist dies an einer von einem dreiteiligen Satz J. S. Bachs inspirierten Bildvorlage, die in Klees pädagogischen

Aufzeichnungen enthalten ist.^[68] Daher könnten die halben Pfeile in diesem Fall sowohl Musiknoten als auch die Richtung der Klangausbreitung von den Instrumenten des Trios repräsentieren, um so ein Gefühl der Stereophonie zu vermitteln. Der Entstehungszeitpunkt des Gemäldes ist möglicherweise relevant; es entstand nach der ersten Stereoübertragung über eine Telefonleitung von Clément Ader im Jahr 1881, jedoch vor der ersten Stereoradioübertragung durch die BBC im Jahr 1925. Ein anderer bemerkenswerter Aspekt ist, dass das als Saxophon wahrzunehmende Instrument des linken Musikers ebenfalls die Form eines halben Pfeils besitzt. Deutlicher erkennbar als im Gemälde *Abstraktes Trio* sind diese und andere weniger offensichtliche Pfeile in einer vorhergehenden Zeichnung (*Maskentheater*, 1922), in der die zugrundeliegende Struktur von Punkten und Linien in Anlehnung an Perrins Diagramm besser ersichtlich ist. Interesanterweise kaufte derselbe Alfred H. Barr, Jr., der das Titelbild seines Buchs über abstrakte Kunst mit Pfeilen füllte, 1930 das Gemälde *Abstraktes Trio*.^[75]

8. Zusammenfassung und Ausblick

Historisch gesehen lässt sich die Verwendung von Pfeilen in der Chemie auf alchemistische Symbole für Elemente oder Verbindungen zurückverfolgen. Die verschiedenen Pfeilarthen, von denen wir heute ausführlich Gebrauch machen, sind jedoch keine direkten Abkömmlinge der alchemistischen Pfeile, sondern entwickelten sich – nach mindestens einem Jahrhundert „pfeilfreier“ Chemie – völlig eigenständig hier von. Ein entscheidendes Ereignis war die Einführung von „chemischen Gleichungen“ zur vereinfachten und quantitativen Beschreibung chemischer Reaktionen (ca. 1833), deren Konzept auf Lavoisier zurückgeht (1787) und die auf die 1814 von Berzelius eingeführten Atomsymbole zurückgreifen. Pfeile erschienen erstmals in chemischen Gleichungen, als Van 't Hoff die Umkehrbarkeit mancher Reaktionen verdeutlichen wollte und vorschlug, in diesen Fällen das Gleichheitszeichen durch zwei in entgegengesetzte Richtungen zeigende Pfeile zu ersetzen (1884). Rund ein Jahrzehnt später setzte der Gebrauch des einfachen Pfeils in chemischen Gleichungen ein, wobei Urheber und genaues Datum im Rahmen dieser Studie nicht zu eruieren sind. Fest steht, dass Van 't Hoff und Marshall entscheidende Rollen bei der Verbreitung und Standardisierung von Reaktionspfeilen gespielt haben, und dass Hessler und Smith gute Kandidaten für den Titel der ersten Buchautoren sind, die den einfachen Pfeil für chemische Gleichungen benutzt haben. Abbildung 12 zeigt eine vorläufige Zeitleiste für die Einbindung verschiedener Pfeile in chemische Gleichungen.

Interessant ist die Feststellung, dass die hier diskutierten Symbole in der chemischen Fachwelt erst akzeptiert wurden, als Wissen und Nomenklatur reif für ihre Einführung waren. In diesem Sinne können Lavoisier und Hinrichs als Vorläufer für die Einführung chemischer Gleichungen bzw. des Reaktionspfeils gelten, auch wenn ihre Vorschläge jahrzehntelang praktisch ignoriert wurden. Eine Analyse chemischer Schriften zeigt (Abbildung 3), dass die Einführung chemischer Symbole zunächst eine Induktionsperiode von bisweilen

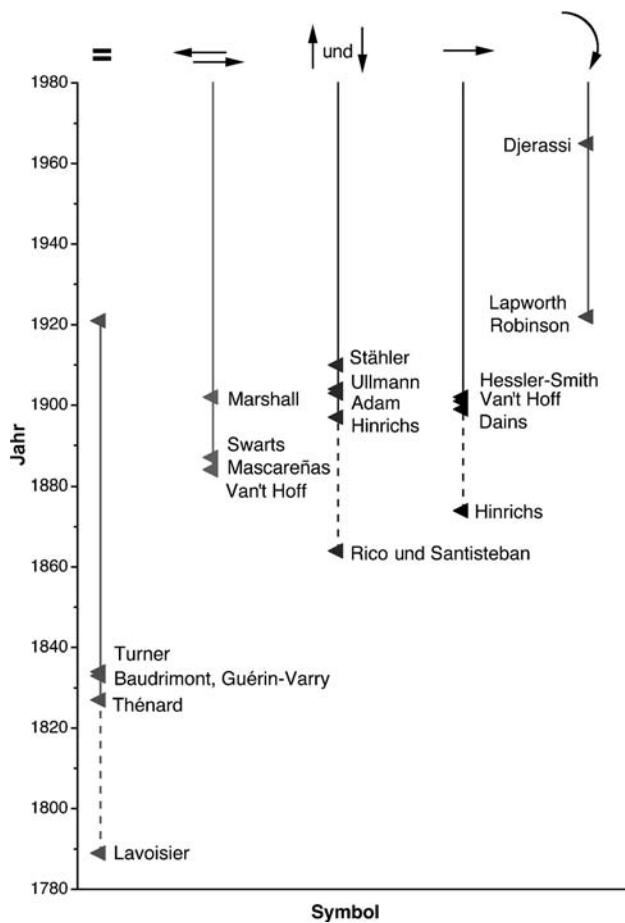


Abbildung 12. Zeitlicher Verlauf der Einführung verschiedener Symbolarten in chemische Gleichungen. Die gestrichelten Linien verweisen auf die erstmalige Verwendung eines Symbols, ohne dass jedoch ein unmittelbarer Einfluss auf die Einführung in den allgemeinen Gebrauch bestand (siehe auch Abbildung 3).

mehreren Jahrzehnten benötigt, bevor sich der jeweilige Gebrauch letztendlich durchsetzt.

Die Verschiedenheit von Bedeutungen, die ein solch einfaches Symbol wie der Pfeil haben kann, scheint verblüffend. Allein in der Chemie kann ein vertikaler Pfeil solch unterschiedliche Dinge wie Gasbildung während einer chemischen Reaktion oder den positiven Spin eines Elektrons andeuten. Wir haben auch gesehen, dass ein gebogener Pfeil, wie er meist zur Beschreibung von Elektronenumlagerungen in organischen Molekülen verwendet wird, unterschiedliche Bedeutungen haben kann, wenn er an verschiedenen Stellen eines Katalyzyklus steht. Ein gewellter Pfeil kann je nach Kontext sogar entgegengesetzte Konzepte ausdrücken, nämlich entweder die Emission von Licht oder einen strahlungsfreien Zerfall. Die große Ausdruckskraft des Pfeils zeigt sich auch in den gravierend verschiedenartigen Bedeutungen, die z.B. horizontale, nach oben oder nach unten zeigende Pfeile haben können. Es gibt wenig Zweifel, dass der höhere Informationsgehalt des horizontalen chemischen Pfeils im Vergleich zum Gleichheitszeichen sowie sein Vermögen, den „Summanden“ links und rechts vom Pfeil unterschiedliche Bedeutungen zu verleihen, wichtige Faktoren für den letz-

endlichen Austausch des Gleichheitszeichens gegen den Pfeil in der chemischen Literatur waren.

Ich habe hier versucht zu zeigen, dass Pfeile in chemischen Gleichungen einen Bedeutungsgehalt haben, der über die rein ikonische Funktion weit hinausgeht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Wissenschaftler zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts zunehmend mit abstrakter Kunst in Berührung kamen und dies durchaus auch den Boden für die Verwendung von Pfeilen in chemischen Gleichungen bereitete. Während der klassische Pfeil ein allgegenwärtiges Symbol ist und außer in der Chemie auch in vielen anderen Wissensfeldern und Bereichen visueller Kommunikation vorkommt, scheint der halbe Pfeil vor allem ein chemisches Symbol zu sein. Paul Klees häufige Verwendung halber Pfeile als Bildelemente ist daher bemerkenswert, und es spricht für die Vorstellung, dass das Einführen von Abstraktion in Chemie und Kunst gleichzeitig erfolgte, wie es sich auch in den hier aufgezeigten zeitlichen Parallelen widerspiegelt. Ein besonders relevantes Beispiel ist die Verwendung von halben Pfeilen in Klees Gemälde *Abstraktes Trio*, welches unverkennbar von Perrins Darstellungen der Brownschen Bewegung inspiriert wurde. Um William Blake zu zitieren, könnte man folgern, dass sowohl die moderne Chemie als auch die abstrakte Kunst „mit Speeren des Intellekts und langen geflügelten Gedankenpfeilen“ entwickelt wurden.

Eingegangen am 11. März 2011

Online veröffentlicht am 7. Dezember 2011

- [1] Übersetzt aus: *Webster's Encyclopedic Unabridged Dictionary of the English Language*, Gramercy, New York, **1996**.
- [2] J. E. Cirlot, *Diccionario de símbolos*, Siruela, Madrid, **2001**. Englische Übersetzung: *A Dictionary of Symbols*, Philosophical Library, New York, **1962**.
- [3] A. Leroi-Gourhan, *L'art pariétal. Langage de La préhistoire*, Editions Jérôme Millon, Grenoble, **1992**.
- [4] C. Miles, *Indian and Eskimo Artifacts of North America*, American Legacy Press, New York, **1963**.
- [5] A. Lakshminarayanan, *Resonance* **2010**, *15*, 51.
- [6] D. Kolb, *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 184.
- [7] W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1461.
- [8] J.-H. Hassenfratz, P. A. Adet in *Méthode de Nomenclature Chimique* (Hrsg.: L.-B. Guyton de Morveau, A.-L. Lavoisier, C.-L. Berthollet, A.-F. Fourcroy), Cuchet, Paris, **1787**.
- [9] J. J. Berzelius, *Ann. Phil.* **1814**, *3*, 51.
- [10] A. Murúa y Valerdi, *Mem. Acad. Cienc. Artes Barcelona* **1916**, *12*, 283.
- [11] A. De Saporta, *Les theories et les notations de la Chimie Moderne*, J.-B. Baillière et Fils, Paris, **1889**.
- [12] H. M. Leicester, *Panorama histórico de la química*, Alhambra, Madrid, **1967**.
- [13] A. Lavoisier, *Traité élémentaire de Chimie*, Vol. 1, Cuchet, Paris, **1789**.
- [14] L.-J. Thénard, *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique*, 5. Aufl., Crochard, Paris, **1827**.
- [15] A. Baudrimont, *Introduction a l'Étude de la Chimie par la Théorie Atomique*, Louis Colas, Paris, **1833**.
- [16] E. Turner, *Elements of Chemistry*, 5. Aufl., John Taylor, London, **1834**.
- [17] L. J. Thénard, *Traité de chimie élémentaire théorique et pratique*, 6. Aufl., Crochard, Paris, **1834**.
- [18] D. B. Reid, *Rudiments of Chemistry*, William and Robert Chambers, Edinburgh, **1836**.
- [19] R.-T. Guérin-Varry, *Nouveaux éléments de chimie théorique et pratique*, F.-G. Levraud, Paris, **1833**.
- [20] J. J. Berzelius, *Tratado de Química*, spanische Übersetzung der 5. Aufl., Ignacio Boix, Madrid, **1845**; F.-V. Raspail, *Nouveau système de chimie organique*, 2. Aufl., Baillière, Paris, **1838**.
- [21] J. H. Van 't Hoff, *Études de Dynamique Chimique*, Frederik Muller, Amsterdam, **1884**.
- [22] J. H. Van 't Hoff, *Physical Chemistry in the Service of the Science*, The University of Chicago, Chicago, **1903**.
- [23] E. Mascareñas, *Introducción al Estudio de la Química. Compendio de las lecciones explicadas en la Universidad de Barcelona*, Crónica Científica, Barcelona, **1884**.
- [24] E. Mascareñas, *Elementos de Química General y Descriptiva*, Pedro Ortega, Barcelona, **1903**; E. Mascareñas, *Elementos de química general y descriptiva*, 2. Aufl., Pedro Ortega, Barcelona, **1913**.
- [25] W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.* **1896**–**7**, *1*, 337; A. E. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1896**–**7**, *1*, 1; S. W. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1897**, *19*, 851.
- [26] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Veit, Leipzig, **1900**.
- [27] G. S. Newth, *A Text-Book of Inorganic Chemistry*, Longmans, Green, and Co., London, **1902**.
- [28] S. Vila Vendrell, *Tratado teórico-experimental de Química General y Descriptiva, con aplicación a la Medicina, Farmacia e Industria*, Agustín Bosch, Barcelona, **1915**; S. Arrhenius, *Theorien der Chemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1906**; W. Nernst, *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*, 6. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart, **1909**; F. A. Philbrick, E. J. Holmyard, *A Text Book of Theoretical and Inorganic Chemistry*, Dent and Sons, London, **1932**; F. S. Taylor, *Inorganic and Theoretical Chemistry*, 8. Aufl., William Heinemann, London, **1947**; K. A. Hofmann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vieweg, Braunschweig, **1919**.
- [29] A. Stähler, *Einführung in die anorganische Chemie*, J. J. Weber, Leipzig, **1910**.
- [30] J. H. Hildebrand, *Principles of Chemistry*, Macmillan, New York, **1918**.
- [31] A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1904**, *26*, 1175.
- [32] H. Marshall, *Proc. R. Soc. Edinburgh* **1902**, *24*, 85; H. Marshall, *Z. Phys. Chem.* **1902**, *41*, 103.
- [33] G. Hinrichs, *The Principles of Chemistry and Molecular Mechanics*, Egbert & Fidlar, Davenport, **1874**.
- [34] E. Bamberger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 914; H. Schiff, A. Ostrogovich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 960.
- [35] C. Hoitsema, *Z. Phys. Chem.* **1898**, *25*, 686; F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* **1899**, *21*, 136; R. Wegscheider, *Z. Phys. Chem.* **1900**, *35*, 513; J. Stieglitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1901**, *23*, 797; T. W. Richards, N. Stull, *Z. Phys. Chem.* **1902**, *41*, 544; H. L. Wheeler, T. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1902**, *24*, 680.
- [36] Anonymous, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* **1906**, *4*, 339.
- [37] Anonymous, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* **1906**, *4*, 453.
- [38] E. Piñerúa, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* **1904**, *2*, 141.
- [39] A. Findlay, *Practical Physical Chemistry*, **1915**; G. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1905**, *27*, 540.
- [40] J. C. Hessler, A. L. Smith, *Essentials of Chemistry*, B. H. Sanborn, Boston, **1902**.
- [41] W. Ostwald, *Prinzipien der Chemie: Eine Einleitung in alle chemischen Lehrbücher*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1907**.
- [42] W. Ostwald, *The Fundamental Principles of Chemistry*, Longmans and Green, London, **1909**.
- [43] A. Smith, *General Inorganic Chemistry*, The Century Co., New York, **1906**.

- [44] S. L. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.* **1906**, 28, 1081.
- [45] H. E. Roscoe, C. Schorlemmer, *A Treatise on Chemistry*, D. Appleton, New York, **1901**.
- [46] F. Arndt, E. Scholz, P. Nachtwey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 57, 1903.
- [47] L. Pauling, J. Sherman, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 679; L. Pauling, J. Sherman, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 606; L. Pauling, G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 362.
- [48] P. Cintas, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6012; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5888; E. Campagne, *J. Chem. Educ.* **1959**, 36, 336.
- [49] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
- [50] E. J. Corey, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1971**, 25, 455.
- [51] M. Rico, M. Santisteban, *Manual de Física y elementos de Química*, Eusebio Aguado, Madrid, **1856**; M. Rico, M. Santisteban, *Manual de Física y elementos de Química*, 2. Aufl., Eusebio Aguado, Madrid, **1858**.
- [52] M. Rico, M. Santisteban, *Manual de Física y Química*, 3. Aufl., Eusebio Aguado, Madrid, **1862**.
- [53] G. Hinrichs, *Introduction to General Chemistry*, C. G. Hinrichs, St. Louis, **1897**.
- [54] A. Mermet, *Manipulations de Chimie: Métalloïdes*, Paul Dupont, Paris, **1899**.
- [55] F. Ullmann, *Travaux pratiques de chimie organique: méthodes de préparation des substances organiques*, Dunod, Paris, **1904**; J. Walker, *Elementary Inorganic Chemistry*, George Bell & Sons, London, **1901**.
- [56] F.-E. Adam, *Leçons de Chimie*, Ch. Delagrave, Paris, **1903**.
- [57] A. Smith, *Introduction to Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., George Bell, London, **1916**.
- [58] A. Vlček, Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 933.
- [59] D. O'Hagan, *Chem. World* **2010**, April, 54; W. O. Kermack, R. Robinson, *J. Chem. Soc. Trans.* **1922**, 121, 427.
- [60] H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, **1965**.
- [61] A. R. Straumanis, S. M. Ruder, *J. Chem. Educ.* **2009**, 86, 1389.
- [62] R. M. Caven, J. A. Cranston, *Symbols and Formulae in Chemistry. An Historical Study*, Blackie & Son, London, **1928**.
- [63] E. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1894**, 16, 31.
- [64] R. Hoffmann, *Gaps and Verges*, University of Central Florida Press, Orlando, **1990**.
- [65] E. R. Tufte, *Beautiful Evidence*, Graphics Press, Cheshire, **2006**.
- [66] M. L. Rosenthal, Ph.D. Thesis, The University of Iowa, **1979**.
- [67] D. Chevalier, *Paul Klee*, Flammarion, Paris, **1979**.
- [68] J. Spiller, *Klee: The Thinking Eye*, 2. Aufl., Wittenborn, New York, **1964**.
- [69] J. Daniel, Senior Honors Thesis, Ohio State University, **2007**.
- [70] F. P. Gianadda, *Klee*, Martigny, **1985**.
- [71] K. P. Aichele, *Leonardo* **1993**, 26, 309.
- [72] W. McPherson, W. E. Henderson, *An Elementary Study of Chemistry*, 2. Aufl., Ginn and Company, Boston, **1906**.
- [73] P. Klee, *Tagebücher 1896–1918*, Dumont, Köln, **1957**.
- [74] J. Perrin, *Rev. Sci.* **1911**, 49, 774.
- [75] S. Rewald, *Paul Klee. The Berggruen Klee Collection in The Metropolitan Museum of Art*, The Metropolitan Museum of Art, New York, **1988**.