

Lothar Kolditz

Evolution der chemischen Verbindungen

Vortrag im Plenum der Leibniz-Sozietät am 8. Dezember 2005

Die Evolutionstheorie

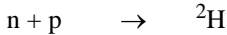
Die Evolutionstheorie der Biosysteme oder der Organismenwelt hat sich nach Darwins Veröffentlichung *Die Entstehung der Arten* zu einem gefestigten Gebäude entwickelt, das nicht zuletzt durch die Ergebnisse der Genforschung hervorragend bestätigt wurde. Die ablaufenden Vorgänge in lebenden Zellen beruhen auf dem Zusammenspiel mehr oder weniger komplizierter chemischer Verbindungen, das schon bei einfachen Organismen durch hohe Komplexität gekennzeichnet ist, die von Organisationsstufe zu Organisationsstufe noch gewaltig steigt. Die Verbindungen sind in ihrem komplexen Zusammenwirken Träger des Lebens, sie waren nicht a priori vorhanden und haben ebenfalls eine Entstehungs- und Entwicklungsgeschichte. Dieser Gedankengang ist zwar logisch, doch noch keineswegs so allgemein bekannt wie die Auffassung von der Evolution der Lebewesen. Inzwischen sind Ansätze zu einer allgemeinen Evolutionstheorie entstanden, die die chemische Evolution [1] sowie die kosmische Entwicklung betreffen. Es wurden sogar Hypothesen über die Evolution der Naturkonstanten aufgestellt [2].

Bei den Evolutionsbetrachtungen der Verbindungen genügt es nicht, die Evolution der Kohlenstoffverbindungen oder organischen Verbindungen zu beleuchten. Die anorganischen Verbindungen müssen mit einbezogen werden. Ohne ihre Mitwirkung wäre ein Zustandekommen der biologischen Evolution nicht möglich gewesen.

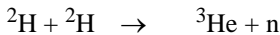
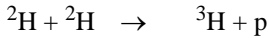
Die Entstehung der Elemente bis Eisen

Alle Verbindungen setzen sich aus Atomen von chemischen Elementen zusammen, deshalb müssen wir uns zunächst mit der Entstehung der Elemente beschäftigen [3], [4], [5], [6].

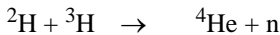
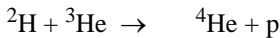
Nach heutiger Kenntnis reagierten die bereits 10^{-6} sec nach dem Urknall gebildeten Neutronen (n) und Protonen (p) in gewaltigen Fusionsreaktionen miteinander zu Deuteriumkernen ${}^2\text{H}$ (1 Proton, 1 Neutron).



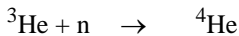
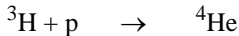
Aus zwei Deuteriumkernen entstanden unter Freisetzung von Protonen Tritiumkerne ${}^3\text{H}$ (1 Proton, 2 Neutronen) oder Helium-3 Kerne ${}^3\text{He}$ (2 Protonen, 1 Neutron) unter Neutronenabspaltung.



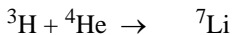
${}^4\text{He}$ Kerne (2 Protonen, 2 Neutronen) bildeten sich durch Verschmelzen eines Deuteriumkernes mit einem ${}^3\text{He}$ Kern unter Abgabe eines Protons oder in der Reaktion zwischen Deuterium- und Tritiumkernen bei Freisetzen eines Neutrons.



Auch der Einfang eines Protons durch einen Tritiumkern lieferte ${}^4\text{He}$ Kerne oder die Anlagerung eines Neutrons an einen ${}^3\text{He}$ Kern.



Tritium- und ${}^4\text{He}$ Kerne lieferten Lithiumkerne ${}^7\text{Li}$ (3 Protonen, 4 Neutronen).



Die Neutronen waren nun praktisch verbraucht, und die Materie im Universum bestand zu 75% aus Kernen von Wasserstoff und 24 % ${}^4\text{He}$, während das noch fehlende Prozent von ${}^3\text{He}$, ${}^2\text{H}$ und ${}^7\text{Li}$ eingenommen wurde.¹

Die Bildung der Atome konnte erst ca. 300000 bis 400000 Jahre nach dem Urknall eintreten, als sich das Universum auf 3000K abgekühlt hatte. Unter diesen Temperaturbedingungen ist der Aufbau von Elektronenhüllen um die Atomkerne möglich. Elektronen waren bereits vor der Protonen- und Neutronenbildung neben Quarks, Neutrinos, Gluonen und Photonen entstanden, und zwar 10^{-32} sec nach dem Urknall.

Aus Wasserstoffatomen konnten sich unter den herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen bereits H_2 -Moleküle bilden, das wären die ersten

1 Tritium ist radioaktiv und zerfällt unter Elektronenabspaltung zu ${}^3\text{He}$.

chemischen Reaktionen in dem von uns betrachteten Universum. Von einer Evolution der Verbindungen ist das aber noch weit entfernt, da die Vielzahl der chemischen Elemente noch nicht entstanden war.

Das Universum muss kurz vor der oben angegebenen Zeitmarke von 10^{-32} sec nach dem Urknall (10^{-35} sec) eine inflationäre Expansion erfahren haben. Die Expansion verlief nun weiter, aber nicht mehr inflationär, und die Temperatur des Universums sank weiter ab. An einigen Stellen jedoch kam es durch die Gravitation zur Bildung riesiger Gaswolken, in deren Innerem Druck und Temperatur anstiegen, bis bei einem Druck von $200 \cdot 10^9$ Atmosphären und einer Temperatur von $15 \cdot 10^6$ K die Wasserstoff-Fusionsreaktion zu Helium zündete. Damit leuchteten die ersten Sterne auf. Die Zeit nach dem Urknall war auf $200 \cdot 10^6$ a angestiegen.

Diese Ursterne bestanden im Wesentlichen aus Wasserstoff und Helium. Ein solches System hat eine viel geringere Möglichkeit, Energie nach außen abzustrahlen, als es spätere Systeme mit schwereren Elementen und daraus gebildeten komplizierteren Molekülen aufwiesen. Wasserstoffmoleküle haben einen nur geringen Kühleffekt, was der Zusammenlagerung von Masse durch die Gravitationswirkung entgegen strebte. Eine ausreichende Gravitation war also nur mit sehr großen Massen zu erreichen. Sterne mit 100- oder 1000fachen Sonnenmassen entwickelten eine riesige Leuchtkraft in einer Größenordnung, wie sie Millionen unserer Sonne abgeben würden. Je massereicher ein Stern ist, umso rasanter laufen seine Fusions- oder Brennprozesse, besonders im Sterninneren, ab. Von Details der Brennprozesse soll in diesem Zusammenhang abgesehen und nur das Ergebnis der Elemententstehung betrachtet werden.

Die massereichen Ursterne lebten wenige Millionen Jahre. In ihrem Inneren stiegen die Temperaturen über die oben genannte Zündtemperatur der Wasserstoff-Fusion hinaus, das Heliumbrennen setzte ein, in dessen Verlauf Kohlenstoff C, Stickstoff N, Sauerstoff O und Fluor F entstanden. Beim Ableben dieser Sterne gab es Supernova-Explosionen, die nun auch schon schwerere Elemente als Helium im Universum verteilten.

In den abgestoßenen Gaswolken können kompliziertere chemische Reaktionen ablaufen als die oben angeführte Bildungsreaktion von Wasserstoffmolekülen. Eine höhere Stufe der Entwicklung war erreicht, zunächst aber soll weiter die Elemententstehung behandelt werden.

Der Ablauf in den verschiedenen aufeinanderfolgenden Sternpopulationen ist im Grunde ähnlich. Wenn die Protonen im Inneren des Sterns verbrannt sind, erlischt das atomare Zentralfeuer. In einer weiter außen liegenden

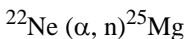
Schale verläuft der Brennprozess noch. Die Gravitationszusammenlagerung steigt im Sterninneren nach Erlöschen des Zentralfeuers, womit sich der Druck auf die äußere Schale erhöht mit dem Ergebnis einer beschleunigten Freisetzung von Energie und Aufblähen des Sternes zum roten Riesen. Im Inneren steigen Druck und Temperatur weiter, höhere Fusionsprozesse springen an. Durch aufeinanderfolgenden Einfang von He-Kernen (α -Prozesse) werden weitere Elemente (Neon Ne, Magnesium Mg, Silicium Si) aufgebaut.

Beim abermaligen Erlöschen des zentralen Feuers wiederholt sich der vorhin beschriebene Vorgang. Die Gravitationsbeschleunigung im Inneren steigt, weiter außen ablaufende Fusionsvorgänge werden beschleunigt. Jetzt aber sind zwei Schalen mit Brennvorgängen vorhanden, weiter innen das Heliumbrennen und außen die Reste des ursprünglichen Wasserstoffprozesses.

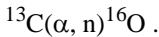
Sterne mit mehr als 8 Sonnenmassen entwickeln eine größere Anzahl verschiedener Brennschalen, wobei die Brenntemperatur von außen nach innen steigt, nämlich von $20 \cdot 10^6$ K bis auf $>10^{10}$ K. In der äußersten Schale verbrennt Wasserstoff zu Helium, die nächste liefert durch Heliumbrennen ^{12}C , ^{16}O und ^{22}Ne . Diese ergeben in der nächsten Schale durch C-Brennen ^{20}Ne , ^{23}Na und ^{24}Mg . Das Nuklid ^{20}Ne spaltet in ^{16}O und α -Teilchen (Heliumkerne) auf, die wiederum ^{20}Ne , ^{24}Mg und ^{28}Si ergeben. Die nächste Schale liefert bei $2 \cdot 10^9$ K durch ^{16}O -Brennen ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{31}S , ^{31}P und ^{32}S . In der innersten Schale entstehen aus Silicium die Elemente Eisen Fe und Nickel Ni. Wenn der innerste Prozess zu Ende kommt, explodiert der Stern in einer gewaltigen Supernova (Typ II) und verstreut nun die Elemente im interstellaren Medium.

Schwerere Elemente als Eisen

Eisen besitzt pro Nukleon² die höchste Bindungsenergie, so dass durch Fusionsreaktionen keine höheren Massen als ^{56}Fe erreichbar sind. Schwerere Elemente entstehen in Neutronen-Einfangreaktionen mit anschließenden β -Prozessen (Elektronenabspaltung aus dem Kern und damit Umwandlung von Neutronen in Protonen und Erhöhung der positiven Kernladung). Dazu werden relativ hohe Neutronendichten benötigt, wie sie in pulsierenden roten Riesensternen bei $30 \cdot 10^6$ K in Reaktionen von ^{22}Ne und ^{13}C mit α -Teilchen auftreten



2 Nukleonen sind Protonen und Neutronen.



Unter diesen Bedingungen liegen die Neutronendichten bei 10^8 n/cm^3 und ergeben, ausgehend von ^{56}Fe , Kerne bis zu Wismut ^{209}Bi .

Ein anderer Prozess benötigt höhere Neutronendichten von 10^{20} n/cm^3 , wie sie in Schockwellen von Supernova-Explosionen bei Temperaturen von $2 \cdot 10^9 \text{ K}$ in Wechselwirkungsreaktionen mit Protonen (p, n), mit Neutronen (n, 2n) oder Gammastrahlung (γ , n) erreicht werden. In diesen Prozessen werden vor allem neutronenreiche Elemente wie Thorium Th und Uran U erzeugt. Die Prozesse überschneiden sich, d. h. es gibt Elemente, die nicht nur nach einem Prozess synthetisiert werden.

Es existiert ein dritter Prozess, der auch in den Schockwellenschichten von Supernova-Explosionen abläuft und Kerne wie ^{24}Se und ^{79}Kr liefert, die nicht über Neutronen-Einfangreaktionen erreichbar sind. Dabei handelt es sich um einfache Protonen-Einfangprozesse oder um aufeinanderfolgende Protonen-Einfangreaktionen mit anschließendem β^+ -Zerfall (Positronenabspaltung, die positive Kernladung erniedrigt sich).

Die Häufigkeitsverteilung der Elemente

Aus zahlreichen Analysen kennen wir die Häufigkeit der Elemente auf der Erde. Für die Erdoberfläche mit Hydrosphäre und Atmosphäre ist die Reihenfolge O, Si, Fe, Al, H, Ca, Na, Mg, K usw. [7]. Vergleicht man damit die aus Spektren folgende kosmische Häufigkeit der Elemente, so ergibt sich Übereinstimmung in der Tendenz, jedoch wird in einigen Fällen die kosmische Häufigkeit mit höheren Werten angegeben als die Häufigkeit auf der Erde. Ganz abgesehen von H und He wird eine bemerkenswert höhere kosmische Häufigkeit u. a. gefunden bei Li, Be, B, F, Sc, Ti, V. Das liegt offensichtlich an Reaktionen mit energiereichen Protonen im stellaren und interstellaren Medium [4]. Für Li, Be, B können dafür Spallationsreaktionen (Kernzertrümmerungsreaktionen) von ^{12}C mit energiereichen Protonen angeführt werden.

Die Synthese von Elementen ist überall im Universum noch im Gange. In Spektren roter Riesen wurde Technetium Tc nachgewiesen, dessen Isotop ^{99}Tc in den Jahren 1936/37 künstlich durch Neutronenbeschuss von ^{98}Mo in einer (n, γ)-Reaktion mit nachfolgender β^- -Abspaltung erhalten wurde. Es besitzt eine Halbwertszeit von $2,1 \cdot 10^5 \text{ a}$. Das langlebigste Isotop ^{98}Tc hat eine Halbwertszeit von $4,2 \cdot 10^6 \text{ a}$. Auf der Erde bildeten sich die ältesten Mineralien vor $4,3 \cdot 10^9 \text{ a}$. Da Technetium keiner radioaktiven Zerfallsreihe angehört, also

aus keinem langlebigen Mutterelement nachgebildet wird, ist eine anfänglich auf der Erde vorhandene Tc-Konzentration heute weitestgehend zerfallen.³

Der Ablauf von Reaktionen

Reaktionen können immer dann ablaufen, wenn freie Energie aus dem System abgegeben werden kann. Die Gegenwart der Reaktionspartner allein genügt aber nicht. Sie müssen auch in einer reaktionsbereiten Form vorliegen bzw. es müssen kinetische Barrieren durch Aktivierung des Systems beseitigt werden, damit die Reaktion in Gang kommt und freiwillig abläuft.

Die Fusionsreaktionen der Elementbildung bis ^{56}Fe sind nach Aktivierung möglich, weil durch die Verschmelzung Nukleonenkombinationen mit höherer Bindungsenergie entstehen, also dabei Energie freigesetzt werden kann.

Der Reaktionsablauf ist mit dem Bild einer Kugel vergleichbar, die auf einem Berggipfel in einer Mulde festgehalten wird. Die Temperatur-Aktivierung hebt die Kugel aus der Mulde heraus – es kann dabei auch eine Durchtunnelung des Walles genutzt werden –, so dass sie bergabwärts rollen kann (Wasserstoffbrennen) bis zum nächsten Vorsprung, wo die Kugel wieder festgehalten wird. Aktivierung leitet nun das Heliumbrennen ein usw., bis die Talsohle mit ^{56}Fe erreicht ist. Die schwereren Elemente sind nicht mehr mit Fusionsreaktionen darstellbar. Sie erfordern eine Energiezufuhr z. B. in einer hohen Neutronendichte. Das System klettert bergaufwärts, gleitet dann aber mit Freisetzen von Energie in die erste gehobene Mulde. Der Vorgang wiederholt sich, die neuen Kerne haben pro Nukleon eine geringere Bindungsenergie als ^{56}Fe . Deshalb können sie auch nach Anregung unter Energiegewinn gespalten werden (^{235}U).

Für die Triebkraft chemischer Reaktionen gilt das Gleiche. Alle Reaktionen haben ein gemeinsames Kriterium. Sie werden gesteuert durch eine Kraftwirkung, die Energieumsätze in bestimmter Richtung ermöglicht. Im Fall der Kernreaktionen ist es die Kraftwirkung zwischen den Nukleonen. Bei

3 1925 gaben Ida Tacke (später Noddack) und Walter Noddack die Entdeckung des Elementes 43 durch Röntgenspektren in angereicherten Columbit- bzw. Tantaliterzen bekannt und nannten es Masurium nach den Vorfahren Walter Noddacks, die aus den Masuren stammten. Während die Isolierung des auf gleiche Weise von ihnen entdeckten Elementes 75 Rhenium – nach Ida Noddacks Abstammung aus dem Rheinland benannt – im Jahre 1928 gelang, war es nicht möglich, wägbare Mengen Masurium zu gewinnen. Mit heutigen Analysenmethoden wurde aber Tc in geringen Konzentrationen in Uranerzen nachgewiesen.

den chemischen Reaktionen handelt es sich um Energieumlagerungen in den Elektronenhüllen der Atome.

In dem oben verwendeten Kugelmodell wird die Kraft durch die Gravitation bewirkt, die möglicherweise die Grundkraft überhaupt darstellt und sich in verschiedenen Formen äußert. Im großen Raum erscheint die Gravitation als allgemeine Massenanziehung, im Atomkernbereich bestimmt sie in zwei Wechselwirkungsarten Aufbau und Abbau der Kerne, in der Elektronenhülle äußert sie sich als chemische Bindungskraft, die elektromagnetische Wechselwirkung mit einschließt als Spezialfall der allgemeinen elektromagnetischen Kraft. Für hinreichend hohe Temperaturen wird nach heutiger Anschauung ohnehin eine einzige Universalkraft angenommen.

Den Energieumsatz und damit die Richtung einer Reaktion gibt der II. Hauptsatz der Thermodynamik an, der für den freiwilligen Ablauf einer Reaktion die Abgabe an freier Energie erfordert, Entropieänderungen werden dabei einbezogen.

Die Reaktion der chemischen Elemente im Universum

Wie die chemischen Elemente entstanden sind und noch immer entstehen, wurde beschrieben. Sternexplosionen verstreuen die Elemente in die unendlichen Weiten des Universums. Nun sollen die Möglichkeiten ihrer gegenseitigen chemischen Reaktionen betrachtet werden.

Die wichtigste Voraussetzung für den Ablauf einer Reaktion ist das Zusammentreffen der Partner. In Gebieten mit sehr geringer Massenverteilung oder geringer Dichte werden solche Begegnungen selten eintreten, aber die lange Zeit, die zur Verfügung steht, gleicht diesen Mangel wieder aus. Die häufigeren Elemente haben bessere Voraussetzungen zur Reaktion als weniger häufige. Sie werden auch die größeren Mengen an Verbindungen bilden. Aber schließlich kommen auch die seltenen Elemente während der langen Zeiten zur Umsetzung.

Die Umsetzungen zwischen den im Universum verstreuten Elementen erfolgen vor allem in den Molekülwolken im interstellaren Raum. Die erste mögliche chemische Reaktion durch Vereinigung zweier Wasserstoffatome zum H_2 -Molekül wurde schon erwähnt. Es kann sich auch das Wasserstoffmolekülion H_2^+ bilden, das nur ein Bindungselektron besitzt und aus einem Wasserstoffatom und einem Proton aufgebaut werden kann oder durch Abspalten eines Elektrons aus Wasserstoffmolekülen entsteht. Das dreiatomige Wasserstoffmolekülion H_3^+ kann z. B. aus der Reaktion von H_2^+ und H_2 unter Abspaltung eines H-Atoms hervorgehen. Es ist wegen seiner hohen Reak-

tionsfähigkeit ein wichtiges Molekül im interstellaren Raum und konnte in der Jupiteratmosphäre nachgewiesen werden [8].

Helium geht normalerweise keine Verbindungen ein, aber der Sauerstoff reagiert mit fast allen Elementen. Mit Wasserstoff bildet er OH-Radikale und Wasser. Auch Wasserstoffatome werden in der Kette von Reaktionen erzeugt, die zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ablaufen.

Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle können unter gewöhnlichen Bedingungen auf der Erde miteinander gemischt werden, ohne dass sie reagieren. Im Volumenverhältnis 2:1 bilden sie das Knallgasgemisch, das nach Zündung heftig explodiert (Aktivierung, Aufheben einer kinetischen Reaktionshemmung).

Im interstellaren Raum ist zwar die Verdünnung sehr stark, Druck und Temperaturen sind niedrig, aber Bedingungen zum Reaktionsstart sind überall gegeben. Nicht alle H-Atome haben sich zu H_2 -Molekülen vereinigt. Es genügt, wenn ein H-Atom auf ein O_2 -Molekül trifft oder ein O-Atom mit einem H_2 -Molekül zusammenstößt. Energiereiche Strahlung ist außerdem vorhanden, die eine Starthilfe zu Reaktionen geben kann.

Kinetische Reaktionshemmungen müssen im Universum nicht beachtet werden. Die Elemente sind nach ihrer Zerstreuung durch Supernova-Explosionen in reaktionsbereitem Zustand. Sie befinden sich gewissermaßen bereits auf dem Rand der Mulde, um das obige Kugelbild des Reaktionsablaufes zu verwenden. Zunächst sind sie noch nicht zu großen Verbänden zusammengetreten. So ist es nicht verwunderlich, dass eine Vielzahl von Molekülen entsteht und spektroskopisch alle möglichen einfachen Verbindungen zwischen Kohlenstoff C, Wasserstoff H, Sauerstoff O, Stickstoff N und schwereren Elementen gefunden werden wie CO, CO_2 , HCHO (Formaldehyd), HCN, NH_3 , CH_3OH , C_2H_5OH , CH_3COOH und natürlich nicht nur die fertigen Moleküle, sondern auch Radikalbruchstücke OH, CN, SiO, SiOH, NaO, KO, AlO, aber auch MgO, das als Einzelmolekül in sehr reaktionsbereitem Zustand vorliegt und noch nicht den energetischen Grundzustand von festem MgO eingenommen hat.

Komplizierte Moleküle im interstellaren Raum

Alle diese Verbindungen können zahlreiche chemisch mögliche Reaktionen eingehen. Die Radikale brauchen dazu keine besondere Aktivierung, und Zeit zur Begegnung ist genügend vorhanden. Prädestiniert für die Ausbildung größerer Moleküle sind die Systeme Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff und Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Stickstoff. Sie können niedere Zucker,

Aminosäuren und Vorstufen der Eiweiße bilden. Anlagerungsbereit sind aber auch die SiO-Radikale. Mit H₂O entstehen daraus Kieselsäuren von lockerer Struktur, mit Metalloxidanteilen bilden sich Silikate, wobei wegen des geringen Druckes in den interstellaren Wolken besonders lockere raumgreifende Strukturen aufgebaut werden.

Bei den Supernova-Explosionen werden die Elemente zwar durcheinandergewirbelt, aber die Wahrscheinlichkeit, dass eine Elementsorte relativ nahe beieinander bleibt, ist relativ hoch, so dass Moleküle aus gleichen Elementen eine hohe Bildungswahrscheinlichkeit besitzen, besonders wenn sie in der Lage sind, höher molekulare Einheiten aufzubauen, wie das auf den Kohlenstoff zutrifft. Die Fullerene mit ihrer Zentralverbindung C₆₀, deren Moleküle aus 60 C-Atomen in Kugelform aufgebaut sind und an einen Fußball erinnern, sind in den kosmischen Staubwolken entdeckt worden [9]. Ihre Synthese auf der Erde ist dann auch gelungen. In dieser Beziehung sind weitere Entdeckungen bei Si und auch bei Kombinationen wie SiO zu erwarten. Metalle können zu Clustern und zu Clusterverbindungen mit anderen Elementen zusammentreten. Das Universum ist ein chemisches Laboratorium mit Bedingungen, die auf der Erde nicht ohne weiteres erreichbar sind.

Die Ausbildung höherer Aggregate nach Abebben des Explosionsdruckes einer Supernova unterstützt die Gravitationswirkung. Es kommt zu Sternentstehung wie die unserer Sonne und zu Planetenbildung. Auf der Sonne läuft die Wasserstoff-Fusion zu Helium. Auf der Erde aber fasst die Gravitation das gesamte Elementbindungsgemisch zusammen und erzeugt durch Druck- und Temperaturanstieg im Erdinneren einen gewaltigen Schmelztiegel. Der Geochemiker Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947) hat in einem Tiegel Silikate, andere Verbindungen und Metalle in der auf der Erde festgestellten Häufigkeitsverteilung geschmolzen und nach dem Erkalten die ausgebildeten Schichten untersucht. Es stellte sich heraus, dass ein metallischer Kern (FeNi) von Erz- und Silikatschichten umgeben ist.

Die chemischen Umsetzungen, die beim Einschmelzen der lockeren, im interstellaren Raum gebildeten Strukturen ablaufen, sind wiederum außerordentlich vielfältig, Vorgänge, die bei weitem auch heute trotz der hochwirksamen Untersuchungsmethoden nicht erfassbar sind. Wir können nur einzelne Teilgebiete beleuchten.

Die Evolution der Verbindungen auf der Erde

Als die Erde sich vor mehr als 4 Milliarden Jahren aus dem durch Gravitation zusammengezogenen kosmischen Verbindungsgemisch gebildet hatte und

die Oberflächentemperatur unter 100°C gesunken war, gab es kaum noch Sauerstoff als Element in der Atmosphäre. Der Sauerstoff war gebunden im Wasser, in Silikaten, Phosphaten, Sulfaten, Carbonaten, anderen Oxosalzen und Oxiden. Die Atmosphäre war reich an Stickstoff, CO₂, H₂O, CH₄. Wasserstoff war auch noch vorhanden, diffundierte aber bevorzugt in äußere Atmosphärenschichten.

Auf die atmosphärische Zusammensetzung jener Zeit kann geschlossen werden aus dem Oxydationszustand mehrwertiger Kationen in Silikaten, die mit der Atmosphäre in Verbindung standen. Bei einem höheren Sauerstoffgehalt wären die niederen Oxydationsstufen z. B. von Eisen und Mangan nicht mehr vertreten.

Im Laboratorium kann gezeigt werden (Miller [10]), dass ein Gasgemisch von dieser atmosphärischen Zusammensetzung bei Anregung z. B. durch elektrische Entladungen, die es allenthalben auf der Erdoberfläche gab, eine Reihe von Verbindungen zu bilden vermag, darunter auch Aminosäuren, im einfachsten Fall Aminoessigsäure oder Glycin CH₂(NH₂)COOH und sogar ihre Kondensationsprodukte, Oligopeptide mit niederem Kondensationsgrad:



Bei dieser Kondensation erfolgt eine intermolekulare Wasserabspaltung. Dazu stammt ein Wasserstoff aus der NH₂-Gruppe des einen Moleküls, der mit OH aus der COOH-Gruppe des anderen Moleküls sich zu H₂O vereint.

Das sind Vorstufen der Eiweiße, Grundlagen zur Entstehung des Lebens. Alle weiteren lebenswichtigen Aminosäuren leiten sich von der Grundform CH(R)(NH₂)COOH ab, bei der ein Wasserstoff der CH₂-Gruppe durch einen Molekülrest ersetzt ist.

Die Ausbildung höher molekularer Verbindungen beginnt in der Regel mit den Grundbausteinen, also im Falle der Eiweiße mit den Aminosäuren. Bei den Zuckern ist Formaldehyd als Ausgangsverbindung anzusehen. Das schließt aber nicht aus, dass sich gebildete niedermolekulare Zwischenverbindungen zu größeren Einheiten zusammenschließen (vgl. auch Umgruppierungen von Polymeren auf Festkörperoberflächen, S. 10).

Die Entwicklung begann auf der Erde. Die Übertragung von Keimen aus dem Weltall (Panspermie⁴) ist sehr unwahrscheinlich, da die Temperaturen im Gravitationsgeschehen der Erdbildung für das Überleben der Keime zu hoch waren. Die Erde war dadurch zumindest zunächst keimfrei. Auch im interstellaren Raum gebildete Aminosäuren und Folgeprodukte waren dabei nicht beständig.

Auf der Erde waren aber nunmehr Bedingungen vorhanden, die eine wesentlich höhere Entwicklung ermöglichten als im interstellaren Raum. Höher molekulare oder kompliziertere Verbindungen lassen sich nicht einfach etwa im Gasgemisch durch elektrische Anregung erzeugen, sondern nur ihre Grundbausteine und ihre niedermolekularen Zusammenlagerungen. Die höhere Entwicklung der komplizierten organischen Verbindungen zu Trägern des Lebens ist auf geeignet vorgebildete Materialien angewiesen, auf Matrizen, die den Aufbau unterstützen. Dieses Prinzip wird bei der Vervielfältigung der höher entwickelten Verbindungen selbst in einer weiter ausgebauten Form verwendet, wie es von der DNA und RNA her bekannt ist.

Besonders wichtig für die Höherentwicklung war die Wirkung einer Substanzgruppe, die über 90 % der festen Erdkruste bildet, der anorganischen Silikate. Sie zeichnen sich aus durch besondere Strukturen und Oberflächeneigenschaften. Dadurch eignen sie sich zur Adsorption niedermolekularer Verbindungen und ihrer Weiterentwicklung auf der Oberfläche zu höheren Einheiten. Sie sind vor allem in der Lage, Reaktionshemmungen zu beseitigen und Reaktionen zu beschleunigen, sie heben, um das oben für Reaktionen verwendete Bild zu benutzen, die Kugel aus der Mulde heraus, damit sie bergabwärts rollen kann.

Evolution der Silikate

Bei den Silikaten hat sich eine Vielzahl an Strukturen entwickelt in Reaktionsabläufen, die durch die Eigenschaften der reagierenden Verbindungen vorgegeben waren. Dabei erfolgt der Aufbau der höheren Verbindungen im-

- 4 Svante Arrhenius vertrat zu Anfang des vorigen Jahrhunderts die Theorie, das Leben auf der Erde habe sich aus tief gefrorenen Sporen entwickelt, die durch den Strahlungsdruck der Sterne aus einer anderen Welt auf die Erde gelangten. Heute wissen wir, dass ungeschützte Bakteriosporen von der kosmischen und UV-Strahlung im Weltraum zerstört werden und ihre Keimfähigkeit verloren geht, wie Experimente mit Satelliten gezeigt haben. In Meteoriten oder Meteoritenstaub eingeschlossen könnten Sporen die Reise von einem Planeten zu einem anderen überstehen [11]. Das würde die Entstehung des Lebens nur auf einen anderen Planeten verlegen, wo ähnliche Bedingungen wie auf der Erde hätten herrschen müssen, z. B. auf dem Mars. Da auf der Erde die Bedingungen zur Entstehung des Lebens offensichtlich vorhanden waren, gibt es keinen Grund, diesen Prozess an einen anderen Punkt des Sonnensystems zu verlegen und eine nachträgliche Überführung auf die Erde anzunehmen. Dass in Meteoriten wie in dem bei Murchison in Australien 1967 niedergegangenen kohligen Chondriten biologisch relevante Moleküle nachgewiesen wurden, bestätigt spektroskopische Beobachtungen von Verbindungsbildungen im interstellaren Raum. Auf diese Weise eingebrachte Substanzen können auch in die Entwicklung mit eingegriffen haben, aber die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten auf der Erde als Quelle für lebenswichtige Verbindungen im Evolutionsgeschehen sind dadurch nicht ausgeschlossen.

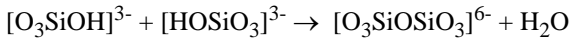
mer auf der Grundlage der vorgebildeten Substanzen, die in diesem Falle als Matrizen dienen.

Als Grundstruktur ist die Monokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ zu nennen, die leicht unter Wasserabspaltung zu höheren Verbindungen kondensiert. Von der Monokieselsäure leitet sich das Monosilikat mit einem abgeschlossenen $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Anion ab, was durch eckige Klammern angedeutet wird. Die negativen Ladungen werden durch positive Metall-Ionen kompensiert.

Monosilikate

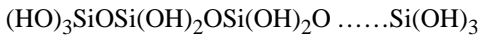
Beispiele $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ Forsterit
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ Granat

Aus monomeren Ausgangsprodukten entstehen höhere Kondensationsverbindungen:



Disilikate $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ Thortveitit

Es können sich lange Ketten

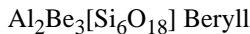


mit unbegrenzter Anionengröße (angedeutet durch geschweifte Klammern) ausbilden:

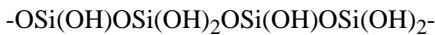
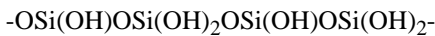
Polysilikate $\{(\text{SiO}_3)^{2-}\}_n$ $\{\text{Mg}(\text{SiO}_3)\}_n$ Enstatit

Die Ketten können zu Ringen mit begrenzten Anionen zusammentreten:

Cyclotri- und Cyclohexasilikate $[(\text{SiO}_3)_m]^{2m-}$, $m = 3$ oder 6



Zwei Ketten können sich zu Bändern wiederum mit unbegrenzter Anionengröße zusammenlagern:



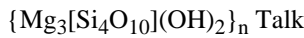
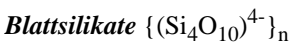
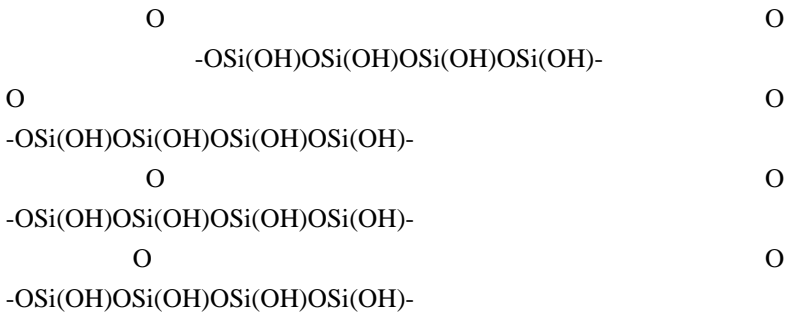
Bandsilikate $\{(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}\}_n$ $\{\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2\}_n$ Tremolit

Überschüssige positive Ladungen werden wie in diesem Fall durch negative OH-Gruppen oder andere negative Ionen z.B. F^- kompensiert.

Kondensation von Bändern in der Ebene führt zu Blättern mit unbegrenzter Anionengröße:

—

—

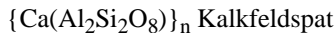
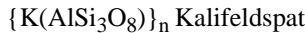


Eine dreidimensionale Vernetzung hat die Raumnetzstruktur zur Folge:

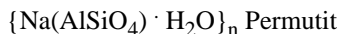
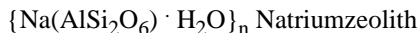
Raumnetzsilikate $\{\text{SiO}_2\}_n \{\text{SiO}_2\}_n$ Quarz, häufigstes Mineral in der Erdkruste

Eine besondere Rolle spielt das Aluminium in den Silikaten. Es ist in der Lage, sowohl negative Ladungen der SiO^- - Bindung zu kompensieren (Aluminiumsilikate) als auch Silicium im Zentrum zu vertreten (Alumosilikate). Da Aluminium nur 3 Elektronen zur Bindung beisteuern kann, während Silicium 4 Elektronen liefert, sind in den Alumosilikaten entsprechend der zentral eingebauten Aluminiumatome zusätzliche negative Ladungen durch Kationen zu kompensieren.

Alumoraumnetzsilikate



Die Zeolithe gehören ebenfalls zu den Alumosilikaten mit Raumnetzstruktur. Sie haben besondere katalytische Eigenschaften und tauschen auch Ionen aus (Wasserenthärtung).



Zeolithe weisen Hohlräume verschiedener Größe je nach Zusammensetzung auf, die sie in die Lage versetzen, verschieden große Moleküle sauber zu trennen. Eingelagerte Verbindungen werden in ihren Bindungen beeinflusst und so Reaktionen zugänglich gemacht, die sie im unbeeinflussten Zu-

stand nicht eingehen (vgl. auch das Biogenesemodell von Hans Kuhn, Abschnitt Die Evolution der organischen Verbindungen S. 13).

Die äußeren und inneren Oberflächen der Silikate sind so vielgestaltig, dass sie die unterschiedlichsten Adsorptionsfunktionen mit zahlreichen katalytischen Reaktionsbeeinflussungen aufweisen. Besonders Blattsilikate sind in der Lage, auch zwischen ihre Schichten Moleküle einzulagern, Wasser und viele andere Verbindungen, darunter auch organische Moleküle.

Alumoblattsilikate $\{KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2\}_n$ Muskovit (Glimmer)

Verbunden mit ihrer Häufigkeit sind die Silikate die prädestinierten Substanzen zur Unterstützung der Höherentwicklung von organischen Verbindungen und damit zur Entwicklung des Lebens. Dabei sollte nicht nur eine Verbindungsart wie die von Cairns-Smith angeführten Tonmineralien, vielmehr sollten verschiedene Strukturen eine Rolle spielen⁵.

Festkörperoberflächen

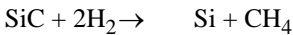
Es gibt außer ihrer Häufigkeit eine Reihe von Gründen, warum die Silikate in Bezug auf die Evolution der organischen Verbindungen eine besondere Rolle gespielt haben könnten.

Im Inneren eines Festkörpers ist die Bindungsabsättigung nach allen Seiten wirksam, nicht so an der Oberfläche, wo gewissermaßen Restvalenzen übrig bleiben, die mit Fremdmolekülen oder Fremdatomen abgesättigt werden. So kommt allgemein das Adsorptionsverhalten von Festkörperoberflächen zustande. Neben ihrer Häufigkeit sind die Silikate durch die Vielzahl und Besonderheiten ihrer Strukturen von vornherein im Adsorptionsgeschehen im Vorteil. Daraus resultiert auch ihre hervorragende Eignung als Reaktionsbeschleuniger oder als Grundlage von Katalysatoren. In der Regel werden angelagerte Verbindungen in ihrer Elektronenstruktur so beeinflusst, dass sie kinetische Reaktionshemmungen überwinden und leichter Reaktionen zugänglich sind. Durch Umgruppierungen in der sehr beweglichen Oberflächen-Adsorptionsschicht können außerdem geeignete räumliche Molekülanord-

5 A. G. Cairns-Smith vertritt unterstützt von David C. Mauerzall eine Theorie, nach der die ersten sich selbst replizierenden Systeme anorganische Kristalle waren, die sich durch Spaltung verdoppeln. Er nannte die Tonmineralien als gut geeignete Replikatoren und führt an, dass durch Austausch von Metallsequenzen zwischen den Silikatschichten eine Höherentwicklung erreicht wurde und vorteilhafte Merkmale an sich entwickelnde Kristalle weitergegeben wurden. Die organischen Moleküle haben die anorganischen Kristalle bei der Replikation unterstützt, um dann später selbständig ihre Replikation durchzuführen [12].

nungen erreicht werden. Umwandlungen sind so auch bei bereits gebildeten Polymeren möglich.

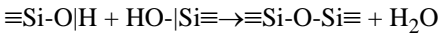
Frisch bearbeitete, etwa einem Sandstrahlgebläse ausgesetzte Oberflächen sind besonders reaktionsfähig, wie aus der Tribochemie bekannt ist, die sich mit den Änderungen des chemischen und physikalisch-chemischen Verhaltens von Festkörpern und der sie umgebenden Reaktionssphäre infolge Einwirkung mechanischer Energie befasst. Es werden Reaktionen ermöglicht, die unter normalen thermischen Bedingungen nicht erreichbar sind, z. B. die Überführung von SiC durch Wasserstoff in Methan.



Das liegt an der großen Reaktionsbereitschaft frisch geschaffener Oberflächenstellen, deren freie Valenzen noch nicht mit adsorbierten Molekülen abgesättigt sind. Auf der Urerde sind derartige Bedingungen gut vorstellbar. Heftige Sandstürme genügen beispielsweise diesen Erfordernissen.

Beim Aufbau der Silikatstrukturen und ihrer Kristallisation werden immer wieder Adsorptionsvorgänge mit ablaufen. Es fällt auf, dass die Silikattypen in zahlreichen Abarten in der Natur erscheinen.

Beim schrittweisen Aufbau von Quarzen aus Kieselsäuren durch Wasserabspaltung (Kondensationsreaktion)



kommt es zu Oberflächenanlagerungen und Reaktionen mit den Verunreinigungen, die dann beim Weiterwachsen eingeschlossen werden. Von den Quarzen seien als Abarten genannt: Amethyst, Citrin, Rosenquarz, Rauchquarz, Tiger-, Katzen-, Falkenauge, Achat, Chalcedon, Karneol, Chrysopas, Heliotrop, Moosstein, Opal. Am wenigsten verunreinigt ist der durchsichtige Bergkristall.

Aus der Entstehungsgeschichte wird deutlich, dass die Quarze auf der Oberfläche außer den Oberflächenrestvalenzen (s. o.) reaktionsfähige Ankerstellen ($\equiv\text{Si-OH}$) besitzen. Diese können mit Metalloxiden reagieren, aber auch Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Das Gleiche gilt nicht nur für Quarze, sondern für alle Silikatstrukturen, und nicht nur beim Aufbau, sondern auch bei Umsetzungen im Verwitterungsprozess (Umkehrung der oben formulierten Kondensationsreaktion), z. B. bei der Überführung von Feldspat in Blattsilikate (Tone) werden HO-Si-Gruppen erzeugt.

Wasserstoffbrückenbindung

Die Wasserstoffbrückenbindung wird als zusätzliche Anziehungskraft wirksam zwischen Elementen hoher Elektronegativität, wie vor allem Fluor, Sauerstoff und Stickstoff. Das Wasserstoffatom wird dabei in der Regel von einem der beiden gleichen oder auch verschiedenen elektronegativen Atome stärker gebunden als von dem anderen, was durch die Schreibweise $X-H \cdots X$ angedeutet wird. Die durchschnittliche Bindungsenergie beträgt 25 kJ/mol. Die stärkste Wasserstoffbrückenbindung ist vom HF_2^- -Ion mit einer Bindungsenergie von 113 kJ/mol bekannt. In diesem Fall handelt es sich um eine symmetrische Bindung.

Im Eis sorgt die Wasserstoffbrückenbindung über Sauerstoff für eine lockere tetraedrische Anordnung der H_2O -Moleküle, eine Struktur, die beim Schmelzen nicht sofort vollständig aufgebrochen wird, woraus die bekannte Dichteanomalie des Wassers herrührt. Die größte Dichte des Wassers tritt bei $4^\circ C$ ein. Wasser dieser Temperatur sinkt nach unten und verhindert im Winter ein Zufrieren der Seen vom Boden her, was für das Überleben von Organismen wesentlich ist.

In den Eiweißen übt die Wasserstoffbrückenbindung einen wichtigen strukturbestimmenden Einfluss auf das Gesamtmolekül aus. Die komplizierte Faltung der Eiweißmoleküle wird durch sie gesteuert. Die richtige Basenpaarung in der DNA wird durch Wasserstoffbrückenbindungen bewirkt. Diese Bindung ist somit von genereller lebensnotwendiger Bedeutung.

Die Wasserstoffbrückenbindung muss auch bei der Anlagerung einfacher organischer Moleküle an die Silikatoberflächen oder bei einer Einlagerung in Zwischenschichten z. B. der Tonmineralien eine Rolle gespielt haben. Die Weiterentwicklung der Verbindungen war damit in einem Wechselspiel der Bindungsarten an äußeren und inneren Festkörperoberflächen vorgegeben.

Koordination

Es gibt eine weitere Wechselwirkung, die in Zusammenhang mit diesen Prozessen zu betrachten ist.

Die Silikate enthalten Metalle, die Koordinations- oder Komplexverbindungen ausbilden können. Diese sind unerlässlich für das Aufrechterhalten von Lebensvorgängen in allen Organismen. Es sei nur an den Magnesiumkomplex Chlorophyll in den Pflanzen und den Eisenkomplex Hämoglobin im Blut erinnert, bei denen die Komplexbildung mit dem Metall-Ion über Stickstoff erfolgt.

Alle Metalle für die Komplexbildung sind in den Silikaten vorhanden. Durch die Gegenwart von komplexbildenden Metallen in der Oberfläche der Silikate sind zusätzliche Haftstellen zu den oben beschriebenen Ankerstellen vorhanden, die auch katalytische Eigenschaften aufweisen. Frei gesetzt werden die Komplexbildner in Verwitterungsreaktionen der Silikate, die in Wechselwirkung mit der Atmosphäre und der Hydrosphäre auftreten. Bei so vielen unterschiedlichen Möglichkeiten werden durch Anlagerung und Zusammenfügen geeigneter Vorprodukte Bedingungen eingetreten sein, die die Weiterentwicklung der Verbindungen gewährleisten. So ist auch die Oberflächen-Metabolismus-These von Wächtershäuser zu verstehen (s. Abschnitt Evolution der organischen Verbindungen, S. 13).

Die räumlichen Grundstrukturen der Aminosäuren und der Zucker

Die einfache Kohlenstoffbindung ist tetraedrisch ausgerichtet, das zentrale C-Atom sitzt im Mittelpunkt eines Tetraeders, und die Bindungen richten sich nach den Tetraeder-Ecken aus. Sind die vier Ecken mit verschiedenen Atomen oder Bindungsgruppen besetzt, so lassen sich für die gleiche Zusammensetzung zwei verschiedene Formen aufbauen, die sich in der Struktur wie Bild und Spiegelbild entsprechen. Charakteristisch für sie ist, dass sie die Ebene des polarisierten Lichtes um gleiche Beträge nach rechts oder links drehen.



Auf diese Weise gibt es zwei Formen der Aminosäuren, die L-Form und die D-Form. Sie werden benannt nach ihrer Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes nach links (lat. *laevus*) bzw. nach rechts (lat. *dexter*) zu drehen. Beim Aufbau der Eiweiße in der Natur wird bei allen Organismen praktisch ausschließlich die L-Form verwendet. Es gibt nur wenige Ausnahmen in den Zellwänden gewisser Bakterien, in Tier- und Pflanzengiften von nicht alkaloider Natur und in gewissen Antibiotika, in denen D-Aminosäuren festgestellt wurden. Man kann sich eine vollkommen funktionierende Welt des Lebens

auf der Basis von D-Aminosäuren vorstellen. Sie wäre nur mit unserer Welt nicht kompatibel.

Das Gleiche gilt für den Aufbau der Kohlenhydrate. Sie beruhen auf der Grundlage von D-Glucose. Bei der Erzeugung von Grundbausteinen sowohl der Aminosäuren als auch der Kohlenhydrate in der Uratmosphäre etwa durch elektrische Entladungen sind gleiche Anteile von L- und D-Formen zu erwarten. Wege der Auftrennung solcher Gemische mit Hilfe anderer geeigneter räumlich strukturierter Stoffe oder der unterschiedlichen Reaktionsbeeinflussung der Komponenten durch polarisiertes Licht, das auch in der Uratmosphäre vorkam, sind bekannt. Warum gerade die L-Aminosäuren und die D-Glucoseformen im natürlichen Aufbau die Oberhand gewannen, ist noch unklar.

Interessant ist aber, dass die Si-O-Bindung auch tetraedrisch ausgerichtet ist und dass es z.B. beim Quarz zwei spiegelbildlich aufgebaute Kristallarten gibt, den Rechts- und den Linksquarz. Solche Kristalle können die Auswahl der Reaktionspartner beeinflussen. Dem Matrizengedanken folgend, sollte ein Zufall bei der Auswahl von L- und D-Formen mitgespielt haben. Dadurch tritt ein Symmetriebruch ein – wir werden trotz der zu bedenkenden Unterschiede an den Symmetriebruch in Bezug auf Materie und Antimaterie erinnert – die häufiger vertretene Form setzte sich dann schließlich insgesamt durch [6].

Die Evolution der organischen Verbindungen

Die Baupläne für die Eiweiße als entscheidende Träger des Lebens sind für alle Organismen in der DNA bzw. z. B. bei den Retroviren auch in der RNA enthalten. Die RNA der Retroviren wird als Erbgut in die DNA der Wirtszelle eingeschleust. Durch die DNA wird der Eiweißaufbau aus den Aminosäuren in der richtigen Reihenfolge und unter Ausbildung der komplizierten räumlichen Strukturen gesteuert. Ohne die Matrizenwirkung der DNA würde die Eiweißsynthese in den Organismen nicht gelingen.

Am Anfang aber war die DNA nicht vorhanden. Einfache Oligopeptide aus Aminosäuren bildeten sich im Uratmosphäremischung nach Anregung relativ leicht, wie oben dargelegt. Unter Vermittlung von Festkörperoberflächen sind auch Umsetzungen in feuchten Systemen denkbar, wobei die Adsorption an den Oberflächen auch in verdünnten Lösungen Konzentrationsprobleme überbrücken konnte. Es waren Zufälle, die geeignete Komponenten zusammenführten, so dass es zu einer Reaktion mit der Synthese einer

neuen Verbindung kam. Die Reaktionen konnten immer nur in Richtung der Gewinnung freier Energie ablaufen (II. Hauptsatz der Thermodynamik) [13].

Es gibt eine Anzahl von Vorschlägen, wie sich die Evolution bei der Entstehung des Lebens vollzogen haben könnte. Im Rahmen dieser Veröffentlichung kann nur eine kurze Charakterisierung verschiedener herausragender Auffassungen erfolgen.

Dazu gehören die Biogenesetheorie von Manfred Eigen [14], die Biogenesemodelle von Hans Kuhn [15], die Biogeneseauffassung von Freeman Dyson [16], sowie die RNA-Welt-Theorie von Walter Gilbert [17].

Eigen legt der Selbstorganisation biologischer Makromoleküle kinetische Überlegungen zu Grunde und verwendet mathematische Formulierungen, die aus der Thermodynamik irreversibler Systeme hergeleitet werden.

Kuhn verweist in seinem Modell auf zyklische Naturphänomene wie Sommer und Winter, Tag und Nacht, Ebbe und Flut, die Vervielfältigungsprozesse antreiben, z. B. durch Temperaturschwankungen. In sogenannten divergenten Evolutionsphasen entstehen viele Moleküle mit gleicher Wahrscheinlichkeit, während in konvergenten Phasen nur die Zufallsmutanten überleben, die sich für einen neuen Zweck am besten eignen. Die Bildung von Aggregaten soll in minimalen Volumina, z. B. in Gesteinsporen erfolgen. Das Modell wurde verfeinert und weiterentwickelt [18], wobei die Vorstellung eine Rolle spielt, dass die Umweltbedingungen komplexe Entwicklungsschritte zum Leben erzwangen.

Nach Dyson gibt es für die Ursprünge des Lebens zwei logische Möglichkeiten. Im ersten Fall hat das Leben nur einen Ursprung, Replikation und Stoffwechsel treten in rudimentärer Form zusammen auf, im zweiten begann das Leben zweimal in verschiedenen Systemen. Einem System gelang der Stoffwechsel ohne Replikation, dem anderen die Replikation ohne Stoffwechsel. Dyson sieht die Bedeutung seines Modells in der Anregung zu neuen Experimenten.

Die RNA-Theorie von Gilbert geht von einem präzellulären Leben aus, das durch einfache Moleküle eine Informationsübertragung und Selbstreproduktion gewährleistete. Für diese einfachen Moleküle kommen Ribonucleinsäuren in Frage, die bis heute eine wichtige Rolle im Zellmechanismus spielen. Unterstützt wird die Theorie durch die Entdeckung, dass das aktive Zentrum des für den Proteinaufbau zuständigen Ribosoms von RNA-Molekülen gebildet wird.

Zur RNA-Theorie gab es auch eine Reihe von kritischen Bemerkungen, die sich vor allem auf die Instabilität der Ribose beziehen und die Schwierig-

keit, unter den Bedingungen der Urerde eine RNA-Bildung ohne Enzymeingriff zu erreichen. In der Suche nach einfacheren Molekülen wurden die Peptidnucleinsäuren gefunden [19], die Polyamidpolymere an Stelle der Ribose-Phosphat-Kette der RNA besitzen. Sie wurden u. a. als RNA-Vorläufer vorgeschlagen.

Die RNA-Welt erfordert für den Beginn des Lebens ein replikationsfähiges System. Wächtershäuser [20] hat dagegen die Oberflächen-Metabolismus-These aufgestellt, die zunächst einen Stoffwechsel an Oberflächen annimmt, aus dem sich später Replikationssysteme entwickelten. Notwendige Reduktionsäquivalente für Bausteine wie CO_2 , CO , H_2 , N_2 am Anfang der Reaktionskette stammen nach Wächtershäuser aus der Bildung von Pyrit FeS_2 aus Eisensulfid und Schwefelwasserstoff:



Von Christian de Duve [21] wird der Übergang von Fe^{2+} zu Fe^{3+} und die Bildung schwer löslicher Mischoxide wie Fe_3O_4 als Reduktionsquelle angeführt.

Es sind aber auch die Reduktionsäquivalente von elementaren Metallen selbst in Betracht zu ziehen, soweit sie noch nicht durch Reaktion mit Sauerstoff verbraucht waren. Allgemein könnten ebenso niedrigere Oxydationsstufen von Metallen in Silikaten (z. B. von Eisen und Mangan) dafür in Frage kommen. Die Ionen Fe^{2+} und ebenso Mn^{2+} haben in alkalischem Milieu besonders hohe Reduktionspotentiale wegen der Bildung von schwerlöslichem Fe_2O_3 bzw. MnO_2 .

Es gibt viele mögliche Wege der Biogenese, so die Ursyntheseannahme bei hydrothermalen Tiefseequellen, die Metallsulfide ausstoßen, woher ihr Name *Schwarze Raucher* stammt und in denen Archaeobakterien leben. Die in den Quellen entdeckten Schwefelbakterien sind Formen primitiven Lebens, deren Mechanismen durchaus bei der Evolution des Lebens eine Rolle gespielt haben könnten. Die Thioester-Welt von Christian de Duve [21] favorisiert die reaktiven Vertreter dieser Schwefelverbindungen als Vermittler zwischen der präbiotischen Phase auf der Urerde und dem entstehenden Leben.

Viele Vorschläge weisen auf lange bekannte Reaktionen hin, die im Labor erprobte Synthesen von lebenswichtigen Verbindungen wie Aminosäuren, Purin- und Pyrimidinbasen (DNA- und RNA-Aufbau) beinhalten. Dazu gehört die Streckersche Aminosäuresynthese aus Aldehyden RCHO , Blausäure HCN und Ammoniak NH_3 . Solche Reaktionen erfordern aber bestimmte hohe Konzentrationen der Reaktionspartner, die unter den Bedingungen der Urerde nicht ohne weiteres annehmbar sind. Die Schwierigkeiten sind zu umgehen

durch die Wirkung äußerer und innerer Festkörperoberflächen (s. S. 10), die mit ihren Adsorptionseffekten die Konzentrationshürde überwinden können.

Mit dieser kurzen Charakteristik sollte auf die große Vielfalt der als möglich erscheinenden Wege zur Entstehung des Lebens hingewiesen werden. Die Aufzählung ist keineswegs vollständig. Einen umfassenden Überblick vermittelt Horst Rauchfuß [1]. Keinem dieser verschiedenen Wege wird Ausschließlichkeit zukommen. Es ist wohl anzunehmen, dass in der Natur zahlreiche Wege begangen wurden, manche endeten, andere führten weiter. So mag es auch verständlich sein, dass keine der vielen Hypothesen kritiklos hingenommen wurde. Es wird noch viel Arbeit zu leisten sein, um das Evolutionsbild immer deutlicher herauszuarbeiten.

Der Zufall war für den Beginn wichtig, dann aber kam die Vorgabe der Reaktionsrichtung. Viele Reaktionen liefen ab, nicht alle brachten eine Weiterentwicklung. Einige aber kamen zu Produkten, die sich weiter umsetzen konnten unter Ausnutzung eines Teiles ihres Energieinhaltes, den sie bewahrten. Dadurch erreichten sie vor anderen Verbindungen einen Vorteil. In langen Zeiten und mit vielen Versuchen kam es nach und nach zu einer deutlichen Höherentwicklung. Je höher der Entwicklungsstand, umso höhere Anforderungen bestanden auch für die Umsetzungsbedingungen.

Eine freie Entwicklung im atmosphärischen Raum oder auch nur in wässriger Lösung war dafür nicht mehr geeignet. Die Anlagerung der entwickelten Verbindungen an Trägermaterialien, wie sie die Silikate in der Natur boten, führte weiter. Reaktionen wurden katalysiert, die ohne Hilfestellung durch die Silikatmatrizen nicht möglich waren. So konnten nach und nach höhere Stufen der Entwicklung erreicht werden. Entstandene nützliche Verbindungen, die einen Vorteil vor anderen aufwiesen, blieben bestehen und wurden weiter entwickelt. Gewiss gab es Katastrophen und erfolgreiche Entwicklungen gingen unter. Dafür war es aber an anderer Stelle weitergegangen. Auf den Matrizen liefen immer wieder gleiche Reaktionen ab. Es kam zur Reproduktion und zu Vorstufen des Lebens, wobei Feuchtigkeit bei der Ablösung gebildeter Verbindungen von den Matrizenoberflächen eine Rolle spielte und so auch der Übergang zu Lösungssystemen erfolgte.

Es konnten sich auf diese Weise nicht nur Aminosäuren und daraus Eiweiße entwickeln, sondern auch Bestandteile der DNA, z. B. die Zucker, die aber nicht nur zum DNA-Aufbau Verwendung fanden, wie u. a. die Stärkebildung zeigt. Es entstanden die Basen der DNA, deren richtige Kombination für das Funktionieren der DNA unerlässlich ist.

Erfolgreiche Entwicklungen dienten nicht nur einem System, sondern wurden im Baukastenprinzip weiter verwendet, so wie die DNA für alle Organismen das gleiche Grundprinzip aufweist. Die in den Genen codierten Vorschriften blieben nicht auf nur eine Lebensform beschränkt, sondern wurden weiterentwickelt und weitergegeben. Ohne die anfänglichen anorganischen Matrizen mit ihren vielfältigen Strukturen hätte jedoch die Entwicklung nicht diesen Verlauf nehmen können. Das ist eine Hypothese, die übereinstimmend mit den heutigen Erkenntnissen zu weiterführenden Untersuchungen anregen soll.

Literatur

- [1] Horst Rauchfuß, Chemische Evolution und der Ursprung des Lebens, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg 2005.
- [2] Lee Smolin, Warum gibt es die Welt? Die Evolution des Kosmos, Verlag C.H. Beck München 1999.
- [3] J. Müller u. H. Lesch; Vom Urknall zum roten Riesen – Die Entstehung der chemischen Elemente, Chem. Unserer Zeit 39 [2005] 100.
- [4] V. E. Viola; Formation of the Chemical Elements and the Evolution of Our Universe, J. Chem. Education 67 [1990] 723.
- [5] E. B. Norman; Stellar Alchemy: The Origin of the Chemical Elements, J. Chem. Education 71 [1994] 813.
- [6] L. Kolditz; Chemie und Zeit, Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät im Druck; http://www.leibniz-sozietat.de/autoren/kolditz_1.htm
- [7] Karl Heinrich Lieser; Nuclear and Radiochemistry, Wiley-VCH Berlin, Weinheim, New York u. a., 2nd Edition 2001, ISBN 3-527-30317-0, S. 309.
- [8] A. Dalgarno, Nature 353 [1991] 502.
- [9] W. Krätschmer, H. Schuster (Hrsg.); Von Fuller bis zu Fullerenen, Verlag Vieweg Wiesbaden 1996, ISBN 3-528-06640-7, Harald W. Kroto, 2. Kapitel; W. Krätschmer, 3. Kapitel.
- [10] St. L. Miller, Science 117 [1953] 528.
- [11] Gerda Horneck u. Petra Rettberg; Überlebenschancen. Bakterien als blinde Passagiere zwischen den Planeten; <http://www.dlr.de/me/publikationen/abstracts/pdf/08-13.pdf>
- [12] Philip Ball; Chemie der Zukunft – Magie oder Design? VCH Weinheim, New York u.a., 1996, ISBN 3-527-29387-6, S. 292; http://de.wikipedia.org/wiki/Chemische_Evolution
- [13] L. Kolditz; Entwicklung von Toleranz, Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät Band 65, Jahrgang 2004, S. 19, ISSN 0947-5850, ISBN 3-89626-491-5.
- [14] M. Eigen, Naturwissenschaften 58 [1971] 465; Quart. Rev. Biophys. 4 [1971] 149.
- [15] H. Kuhn, Angew. Chem. 84 [1972] 838.

- [16]Freeman Dyson, *Zwei Ursprünge des Lebens*, Rasch und Röhring Hamburg 1988.
- [17]W. Gilbert, *Nature* 319 [1986] 618.
- [18]H. Kuhn u. J. Waser, *Angew. Chem.* 93 [1981] 495; U. Lehmann u. H. Kuhn, *Origins of Life* 14 [1984] 497; H. Kuhn u. J. Waser, *FEBS-Letters* 352 [1994] 259, H. Kuhn u. C. Kuhn, *Angew. Chem.* 115 [2003] 272.
- [19]P. E. Nielsen, M. Egholm, R. H. Berg, O. Buchhardt, *Science* 254 [1991] 1497; M. Egholm, O. Buchhardt, P. E. Nielsen, R. H. Berg, *J. Amer. Chem. Soc.* 114 [1992] 1895.
- [20]G. Wächtershäuser, *Microbiol. Rev.* 52 [1988] 452; Order out of Order: heritage of the iron-sulfur-world. In: Trân Thanh Vân J. und K. Mounoulu J. C., Schneider J., Mc Kay C. (Eds.): *Frontiers of Life*. Ed. Frontiers, Gif-sur-Yvette CEDEX 1992, S. 21-39.
- [21]Christian de Duve, *Ursprung des Lebens*, Spektrum-Verlag Heidelberg 1994; *Aus Staub geboren*, Spektrum-Verlag Heidelberg 1995.