

Lothar Kolditz

Chemie und Zeit

Nach einem Vortrag vor dem Arbeitskreis Zeit und Evolution der Leibniz-Sozietät am 14. Oktober 2004

Der Anfang der Zeit

Zeit ist an den Vergleich mit ablaufenden Vorgängen gebunden. Ohne verlaufende Ereignisse existiert keine Zeit. Unser heutiges Verständnis der Zeit in dem von uns beobachtbaren Universum beginnt mit dem Anfang im Urknall. Die Expansion des Weltalls setzt ein, und die Temperatur sinkt.

Kurz nach dem Urknall setzte sich der Stoff des Weltalls aus Strahlung und Gluonen zusammen, aus Quarks und Antiquarks, den Bestandteilen der Elementarteilchen. Mit der Abkühlung bildeten sich daraus Elektronen, Protonen und Neutronen sowie ihre Antiteilchen, Positronen, Antiprotonen und Antineutronen. Teilchen und Antiteilchen zerstrahlen bei Begegnung. Wahrscheinlich war die Verteilung von Teilchen und Antiteilchen nicht gleich. Es war ein Teilchenüberschuss vorhanden, so dass schließlich Teilchen übrig blieben, als die Antiteilchen verbraucht waren. Betrachtungen zum Vorkommen von Materie und Antimaterie zum möglichen Aufbau von Welten und Antiwelten ist ein faszinierendes Gebiet, das aber in diesem Zusammenhang nicht diskutiert werden kann. Nach heutiger Anschauung gibt es keine vollkommene Symmetrie beim Entstehen von Teilchen und Antiteilchen, Symmetriebrechungen wurden nachgewiesen. Das Buch von Dieter B. Herrmann „Antimaterie“ vermittelt einen sehr guten Überblick über diese Thematik [1].

Bei weiterer Abkühlung kamen sich die Teilchen so nahe, dass Kernkräfte wirksam werden konnten. Die Temperatur war auf 3000 K gesunken und 300000 Jahre waren verstrichen. Elektronen und Protonen verbanden sich, und es entstanden Wasserstoffatome. Neutronen traten hinzu, die Wasserstoffisotope bildeten sich. Durch Protoneneinlagerung kamen Heliumisotope zu Stande, die Eingliederung eines dritten Protons führte zu Lithium. Die ersten leichten Elemente waren entstanden [2]. Zusammenlagerung von Materie führte zur Sternbildung. Höhere Elemente entstanden dann und entstehen

noch heute in den Kernfusionsreaktoren der Sterne sowie bei schwereren Elementen als Eisen über Neutronen- und Protoneneinfangprozesse und anschließende β -Zerfälle, d. h. Elektronenabspaltungen aus dem Atomkern [3].

Die Chemie

Wann kam die Chemie? Nach Entstehen der Wasserstoffatome war die Voraussetzung für die Zusammenlagerung der Atome zu Wasserstoffmolekülen gegeben, der erste chemische Prozess konnte bei weiter sinkender Temperatur ablaufen. Supernovaexplosionen verstreuten die in den Sternen gebildeten Elemente und schufen so die Grundlage für Reaktionen zwischen den Elementen und damit für das Leben.

Etwa 10 Milliarden Jahre waren seit dem Urknall vergangen, das Sonnensystem mit der Erde war entstanden. Die Zeitspanne von 10 Milliarden Jahren übersteigt die zur Entwicklung des Lebens benötigte beträchtlich. Es war aber auch ein weiter Weg von der Entstehung der leichten Elemente, ihrer Verdichtung an einzelnen Stellen trotz der allgemeinen Expansion des Weltalls, der Erzeugung schwererer Elemente, ihrer explosionsartigen Zerstreung, Verdichtung durch Gravitation,¹ Begegnung reaktionsbereiter Partner und chemische Vereinigung.

In diesem frühen Chaos wirkten bereits die chemisch-thermodynamischen Gesetze unter Vorgabe der Reaktionsrichtungen. Ein wichtiger Teil war die Umsetzung der Elemente mit Sauerstoff, die zu Wasser und Kohlendioxid führten und zu einfachen und komplizierteren Mineralien wie den unter Erdbedingungen festen Silikaten der Erdkruste.

Stickstoff und der am häufigsten im Weltall vertretene Wasserstoff bildeten Ammoniak. Die für die jeweiligen Reaktionen direkt benötigten Zeiten waren wohl nicht der Hauptanteil an der verflissenen Zeit, sondern vielmehr die zur Zusammenführung der Elemente notwendigen Abläufe.

Durch den Verbrauch des sehr reaktionsfreudigen Sauerstoffs war die Erdatmosphäre an Sauerstoff verarmt. Sie bestand im Wesentlichen aus Stickstoff, Wasserstoff, Wasser und Kohlendioxid. Das war ein Gasgemisch, dessen Komponenten nach Anregung durch Zufuhr äußerer Energie, etwa

1 Das beobachtete Ausmaß der Gravitation im Weltall wird durch die als bekannt vorhandene sichtbare Materie zu etwa 10% abgedeckt, so dass die Annahme von zusätzlich vorhandener, sich unserer Beobachtung entziehender Materie gemacht wurde. Sie wird dunkle Materie genannt. Die Hypothese der dunklen Materie und gleichbedeutend der dunklen Energie ist ein sehr plausibler Erklärungsversuch zur Gravitation im Weltall. Ein anderer Erklärungsversuch geht von der Nichtkonstanz der Naturkonstanten aus.

durch elektrische Entladungen, miteinander reagierten. Durch Reaktion aller Komponenten unter Einbeziehung des immer wieder entstehenden Ammoniaks bildeten sich Aminosäuren, die Bausteine der Eiweiße und damit Grundlagen des Lebens. Man kann im Labor die Bedingungen der Uratmosphäre simulieren und die Aminosäurebildung nachweisen. Bei diesen Reaktionen entstehen nicht nur einfache Aminosäuren, sondern auch ihre Kondensationsprodukte, einfache niedermolekulare Eiweiße, die Oligopeptide, bei weiterer Kondensation höhere Polypeptide.

Die Richtung, in der die Reaktionen ablaufen, ist, wie gesagt, durch die Gesetze der Thermodynamik bestimmt, die ja wiederum nur ein zusammengefasster Ausdruck für die Kraftwirkungen zwischen den Masseteilchen, für ihre Bindungseigenschaften und damit zusammenhängenden Energieumsätzen darstellen.

Verbindungen bildeten sich an Orten, wo zufällig die Bedingungen zu ihrer Entstehung gegeben waren, nämlich zusammentreffende reaktionsbereite Teilchen und geeignete Temperatur- und Druckbedingungen. Die Verbindungen zerfielen auch wieder. Eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Verbindungsbildung aber auch für die Zersetzung war die Temperatur. Irgendwo reicherten sich die Verbindungen an und reagierten dann weiter zu höheren komplexen Gebilden.

Transport und Reaktion

Zwei Zeitskalen können unterschieden werden, die Zeiten der eigentlichen chemischen Reaktionen, die von Konzentration, Temperatur und Reaktionsbeschleunigern (Katalysatoren) abhängig sind, und die Zeiten, die vergehen, um die richtigen Komponenten unter günstigen Voraussetzungen zusammenzuführen. Die letzte Zeitskala liegt um Größenordnungen höher als die erste. Viele Jahrmillionen brauchte die Weiterentwicklung, mehr und mehr wurde bei der Evolution der Verbindungen der Energieinhalt bereits vorhandener Substanzen genutzt, wie das bei chemischen Reaktionen üblich ist. Nicht jede komplizierte Verbindung wurde aus den Elementarbestandteilen immer wieder erzeugt, sondern das Baukastenprinzip kam zur Anwendung. Eine Weiterentwicklung fand besonders dort statt, wo energiereiche Verbindungen zum Aufbau höherer Aggregate verfügbar waren. Verbindungen, die den Energieinhalt anderer Verbindungen besonders gut zu ihrem Aufbau nutzen konnten, waren im Vorteil. Das Prinzip von Fressen und Gefressenwerden ist also in der chemischen Thermodynamik oder letztlich durch die Materieeigenschaften bedingt.

Die Höherentwicklung erfolgte durch Selektion der am besten geeigneten Systeme, deren Anpassungsfähigkeit an herrschende Bedingungen am weitesten entwickelt war. Die Systeme wurden dadurch immer komplexer und kamen durch Selbstorganisation zur Möglichkeit der eigenen Reproduzierung als Voraussetzung für eine weitgehende Verbreitung.

Was für die Entwicklung der Eiweiße gilt, ist sinngemäß auch zutreffend für andere Leben unterstützende Verbindungssysteme, z. B. für die Kohlenhydrate. Ein Zusammenspiel der verschiedenen Gruppierungen, hervorgerufen durch eine lange Zeit der Selektion, führte zu höchst leistungsfähigen Grundsystemen, die als Bausteine weitergegeben und in immer höheren Systemen mit gleichen Strukturprinzipien zur Wirkung gelangten, wie die DNA, die in allen lebenden Organismen die Erbanlagen enthält (vgl. auch [4], [5]).

Beim Aufbau der Eiweiße wird in der Natur die L-Form der Aminosäuren verwendet, deren räumliche Struktur sich zur D-Form² wie Bild und Spiegelbild verhält. Es gibt nur ganz wenige Ausnahmen in den Zellwänden gewisser Bakterien, bei denen D-Aminosäuren festgestellt wurden. Man kann sich eine vollkommen funktionierende Welt des Lebens auch auf der Basis von D-Aminosäuren vorstellen. Sie wäre nur mit unserer Welt nicht kompatibel. Ein Vergleich zu Welt und Antiwelt drängt sich auf. Warum die L-Aminosäuren unsere Basis des Lebens bilden, wissen wir nicht. Das Gleiche gilt für den Aufbau der Kohlenhydrate auf der Grundlage von D-Glucose. Bei der Erzeugung von Aminosäuren oder von Grundbausteinen der Kohlenhydrate in der Uratmosphäre etwa durch elektrische Entladungen sind gleiche Anteile von L- und D-Formen zu erwarten. Wege zur Auftrennung solcher Gemische mit Hilfe anderer geeignet räumlich strukturierter Stoffe oder der unterschiedlichen Reaktionsbeeinflussung der Komponenten durch polarisiertes Licht sind bekannt. Verständlich ist auch die Verwendung einheitlicher Grundformen, eine Erklärung für die Auswahl von L-Aminosäuren und D-Zuckern ist jedoch noch nicht gefunden.

Gleichgewicht und fernab vom Gleichgewicht

Wird bei einer chemischen Reaktion der Gleichgewichtszustand erreicht, so ist die Geschwindigkeit der Reaktion in einer Richtung gleich der Geschwin-

2 Die Bezeichnung L-Aminosäuren deutet darauf hin, dass diese Verbindungen die Ebene des polarisierten Lichtes nach links drehen (lat. laevus = links), die spiegelbildlich dazu aufgebauten D-Aminosäuren drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts (lat. dexter = rechts).

digkeit der Rückreaktion. Es tritt also makroskopisch keine Veränderung mehr ein. Funktionierende lebende Systeme reagieren nicht im chemischen Gleichgewicht, sondern fernab vom Gleichgewicht, indem Substanzen in der Umsetzung zwar in Richtung auf das Gleichgewicht reagieren, die produzierten Verbindungen aber vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes weiterverwendet werden. Es existiert kein ruhendes Gleichgewicht, sondern ein Fließgleichgewicht. Substanzen werden am Anfang der Kette zugeführt und am Ende ausgeschieden. Dabei wird hochwertige Energie von den Organismen aufgenommen, genutzt und minderwertige Energie abgegeben. Die Entropie wird erniedrigt und damit der Ordnungszustand in dem offenen System des Organismus erhöht.

Die Energieausnutzung ist fernab vom Gleichgewicht weniger gut als im Gleichgewicht, also bei gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten in entgegengesetzten Richtungen. Andererseits ist das Umsetzungspotential und damit der Reaktionsfluss fernab vom Gleichgewicht wesentlich höher als im Gleichgewicht oder auch in dessen Nähe. Deshalb sind Kompromisse nötig in Bezug auf den Abstand vom Gleichgewicht, der stets bei funktionierenden lebenden Systemen eingehalten und dessen Größe auch je nach Lage eingestellt wird. Eine große Entfernung vom Gleichgewicht verschlechtert die Ökonomie der Energieverwertung, erhöht aber die Leistung. Der im Verlaufe der Evolution eingerichtete Kompromiss beinhaltet eine Optimierung von Reaktionsflüssen und Energieausnutzung [6].

Diese Vorgänge laufen mit unterschiedlichen Kompliziertheitsgraden in allen lebenden Organismen ab, ob in Archaeobakterien, in Prokaryoten oder in Eukaryoten. Es ist ein zeitlich genau abgestimmtes Zusammenspiel nötig zwischen dem Transport der reagierenden Stoffe an die richtige Stelle, dem zeitlichen Verlauf der Umsetzung und dem Weitertransport über Membran- und Kanalstrukturen der Zellen. Eingebaute Kontrollen sorgen im Normalfall für Korrekturen und ungestörten Verlauf. Fehlerberichtigungssysteme führen Reparaturen aus, sobald die Kontrollfunktion einen Fehler feststellt. Das alles muss zeitlich genau abgestimmt sein, wenn der Organismus funktionieren soll. Die Vorgänge sind bereits in Einzelzellen sehr komplex, das Zusammenwirken vieler Zellen potenziert die Ansprüche an ein exaktes zeitliches Regime und erfordert die Weitergabe von Informationen über wiederum zeitlich abgestimmte Stoffströme zwischen den Zellen.

Vor etwa 4 Milliarden Jahren, als die Grundlagen zur Entstehung des Lebens auf der Erde nach verflissenen 10 Milliarden Jahren im Weltall entstanden waren, setzte die Entwicklung zur Bildung lebender Systeme ein. Die

Hominiden als am weitesten entwickelte Organsysteme traten wiederum in der Zeitspanne der 4 Milliarden Jahre relativ spät auf, nämlich als homo habilis vor etwa 2 Millionen Jahren, als homo sapiens vor etwa 100 000 Jahren.

Reaktionsgeschwindigkeiten und Katalyse

Dass chemische Reaktionen eine gewisse Zeit erfordern, war dem Urmenschen nicht bewusst, aber seine Erfahrung zeigte, dass das Garen von Nahrungsmitteln im Feuer an einen zeitlichen Ablauf gebunden ist. Das Sammeln von Erfahrungen ohne tiefgründige Untersuchung der Vorgänge änderte sich lange Zeit nicht.

Die frühen Alchimisten waren immer noch auf Erfahrung angewiesen. In ihren Arbeitsvorschriften wird die erforderliche Zeit mystisch umschrieben. Erst in der Mitte des 19. Jahrhunderts wurden Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten bekannt. Die chemische Kinetik als Lehre von den Reaktionsgeschwindigkeiten entwickelte sich. Zunächst bezogen sich die Ermittlungen auf die Messung des makroskopischen Voranschreitens chemischer Reaktionen im Volumen, auf die Erklärung der entsprechenden Umsatzgeschwindigkeiten und die Analyse der Reaktionswege. Wichtig war die Entdeckung der Katalyse, der Reaktionsbeschleunigung durch Stoffe, die durch ihre Beteiligung an der Reaktion energetische Hemmschwellen beseitigen, ohne selbst im Regelfall verbraucht zu werden.

Autokatalyse

Ein besonders interessantes Kapitel ist die Autokatalyse, die dann auftritt, wenn ein in der Reaktion gebildeter Stoff selbst als Katalysator fungiert, also in eben diese Reaktion beschleunigend eingreift. Die Ausgangsstoffe werden dadurch immer schneller umgesetzt. Wir haben es mit einer positiven Rückkopplung zu tun. Ein chemisches System kann sich durch positive Rückkopplung der Autokatalyse weit vom Gleichgewicht entfernen, womit wir wieder bei den für lebende Systeme notwendigen Bedingungen angelangt sind. Eine ungebremste Rückkopplung wäre aber möglicherweise mit katastrophalen Folgen verbunden. In der funktionierenden Natur treten deshalb immer wieder Regelvorgänge auf, die einen Vorgang nicht ausufern lassen.

Wenn der in der Reaktion gebildete Autokatalysator selbst zu einem weiteren Stoff reagiert, der wiederum autokatalytisch diese Umsetzung beeinflusst, wird der erste Autokatalysator zunehmend schneller verbraucht, die entsprechende Reaktion also verlangsamt. Reagiert der zweite Autokatalysa-

tor weiter zu einem Stoff, der nicht mehr autokatalytisch wirkt, so wird der Vorgang insgesamt gebremst und käme zum Erliegen, wenn nicht der erste Stoff, der Ausgangsstoff, nachgeliefert wird. Das Gleiche gilt für eine Kette von hintereinander wirkenden Autokatalysatoren.

Ein Arbeiten im Durchfluss, also ständige Nachlieferung des ersten Stoffes und Abführung des letzten Stoffes, die beide nicht autokatalytisch wirken, hält das System im Fließgleichgewicht, und zwar stets entfernt vom chemischen Gleichgewicht. Das ist ein primitives Modell einer Reaktion, wie sie in der lebenden Zelle ablaufen kann. In der Realität kommen unzählig viele Reaktionen dieser Art vor, wobei die Transportwege durch Membranen und Ionenkanäle, durch Strukturen im Zellplasma optimiert und gesteuert werden. Dieses zeitliche Ineinandergreifen wurde durch Einschleifen während langer, langer Selektionsperioden erreicht. Gravierende Änderungen, sogenannte von *Hawking* und anderen vorgeschlagene Verbesserungen [7], wie Einführung zusätzlicher synthetischer Basen in die DNA zur Erhöhung der Codierungsmöglichkeiten oder auch der Einführung weiterer Aminosäuren in lebende Systeme, müssten sich katastrophal auswirken, denn in diesem Fall fehlt die lange Eignungsprüfung. Es ist nicht zu erwarten, dass bei solchen Prozessen ein paar Supermenschchen übrigbleiben.

Zeitzyklen

Zyklisch sich ändernde Umweltbedingungen, Tag- und Nachtrhythmus, Jahreszeiten, zeitrhythmische Komponenten der Sonnenaktivität dürften als Biorhythmen nicht ohne Einfluss im Laufe der Evolution geblieben sein. Die Untersuchungen von *Halberg* u. a. [8] über chronobiologische Effekte sind in diesem Zusammenhang von großem Interesse, z. B. der Nachweis der von *Richardson* in Satellitendaten gefundenen 1,3-Jahreskomponente des Solarwinds als Abdruck in der Herzfrequenz, im Blutdruck und im Myocardinfarkt-Vorkommen durch Auswertung von Daten über 29 Jahre bei Menschen in Minnesota USA.

Schnelle Reaktionen

Wir kehren wieder zur chemischen Kinetik zurück. In der neueren Zeit wurden mit der Entwicklung der Experimentiertechnik besonders die schnellen Reaktionen Untersuchungsgegenstand der Kinetik, der sich im Gegensatz zu der oben angeführten Untersuchung des Makrogeschehens mehr den Mikrovorgängen zuwendet. Hilfreich war in dieser Hinsicht die Entwicklung der

Blitzmethoden und der Pulsradiolyse. Chemische Bindungen werden durch energiereiche Lichtimpulse gespalten und die dabei ablaufenden Vorgänge mit Hilfe der Kurzzeitspektroskopie beobachtet. Extrem kurz gepulste Laser haben noch in den beiden letzten Jahrzehnten des vergangenen Jahrhunderts wesentlich zur Beobachtung des beginnenden Bildens oder Lösens einer chemischen Bindung beigetragen und zur Entwicklung der Femtochemie geführt [9]. Im Gegensatz zu den oben betrachteten superlangen Zeiträumen der Evolution kommen wir jetzt in den Femtosekundenbereich, das sind 10^{-15} Sekunden. Man ist weiterhin dabei, in den Attosekundenbereich (10^{-18} sec) vorzustoßen, der die direkte Beobachtung von Elektronenbewegungen bei Bindungsänderungen erlauben sollte. Dabei treten allerdings Quantenphänomene auf, deren Aufklärung noch weiterer Untersuchung bedarf. Bei der Streuung von schnellen Neutronen und von schnellen Elektronen an kondensierter Materie wurde im Attosekundenbereich der Quanteneffekt der Verschränkung festgestellt, der sich darin äußert, dass Protonen mit Elektronen oder anderen Kernen ihrer Umgebung kurzzeitig verschränkt und dadurch im Nachweis nicht erfasst werden. Wasser erscheint so anstatt H_2O die Zusammensetzung $H_{1,5}O$ und Benzol statt C_6H_6 die Formel $C_6H_{4,5}$ zu besitzen [10]. Denkbar wäre, dass sich die Verschränkung als Wechselwirkung mit den Quarks der Protonen herausstellt.

Zurück zum Urknall

Mit dem in Angriff genommenen Attosekundenbereich ist die Chemie in eine Zeitgrößenordnung gekommen, die dem experimentellen Bereich der Hochenergiephysik zur Erforschung der Vorgänge nach dem Urknall entspricht oder ihn sogar übersteigt. Durch Aufeinanderprallen von Materieteilchen mit nahezu Lichtgeschwindigkeit gelang es in der Hochenergiephysik, eine Temperatur zu erreichen, die in Grad ausgedrückt 10^{16} K beträgt. Dieser Zustand entspräche dem Weltall 10^{-12} sec nach dem Urknall. Für die Zeit danach ist durch die Experimente eine Aussage über das Verhalten des Strahlungs-Materie-Gemischs nach dem Urknall möglich. Für die Zeit davor sind nur Extrapolationen machbar. Sie wird deshalb Extrapolationsepoche oder Graue Epoche genannt. Sie setzt bei 10^{-42} sec ein, der sogenannten Planck-Zeit. Bis dahin wird die Weiße Epoche formuliert, von der wir überhaupt nichts wissen. Vorgänge sind nicht bekannt, ein Zeitverlauf ist damit in dieser Epoche auch nicht zu definieren [2]. Wir sind also wieder angekommen bei den Abläufen, wie ich sie am Anfang meiner Ausführungen beschrieben habe.

Literatur

- [1] Dieter B. Herrmann, Antimaterie – Auf der Suche nach der Gegenwelt, Verlag C. H. Beck, München 1999, 2. aktualisierte Auflage 2004, ISBN 3-406-44504-7.
- [2] Rudolf Kippenhahn, Kosmologie für die Westentasche, Piper-Verlag GmbH, München 2003, ISBN 3-492-04497-2.
- [3] Jörn Müller, Harald Lesch, Vom Urknall zum roten Riesen – die Entstehung der chemischen Elemente, Chem. Unserer Zeit 39 [2005] S. 100–105, Wiley-VCH Verlag Weinheim.
- [4] Rolf Löther, Zeit und Evolution der Lebewesen, Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät Band 68, Jahrgang 2004, S. 67–78, ISSN 0947-5850, ISBN 3-89626-494-X.
- [5] Lothar Kolditz, Entwicklung von Toleranz, Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät Band 65, Jahrgang 2004, S. 19–26, ISSN 0947-5850, ISBN 3-89626-491-5.
- [6] Wolfgang Wieser, Die Erfindung der Individualität oder Die zwei Gesichter der Evolution, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg; Berlin 1998, S. 219–223 u.a., ISBN 3-8274-0304-9.
- [7] Kevin Davies, Die Sequenz – Der Wettlauf um das menschliche Genom, Carl Hanser Verlag München Wien 2001, S. 344–345, ISBN 3-446-20073-8.
- [8] Franz Halberg u. a., Neuroendocrinol. Lett. 2003; 24 (6), S. 421–440, ISSN 072-780X.
- [9] Frans C. de Schryver, Steven de Feyter, Gerd Schweitzer (Herausgb.), Femtochemistry. Wiley-VCH, Weinheim, Chichester u. a. 2001. ISBN 3-527-30259-X.
- [10] C. Aris Chatzidimitrou-Dreismann, Nachrichten aus der Chemie 52 [2004] S. 773–776. ISSN 1439-9598.