

Bonner Akademische Reden

33

CHEMISCHE REAKTIONEN IN DER ATMOSPHÄRE

Rede
zum Antritt des Rektorates
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn
am 27. November 1965
gehalten von
DR. WILHELM GROTH
ordentlichem Professor für Physikalische Chemie

PETER HANSTEIN-VERLAG GMBH BONN
1966

Chemische Reaktionen in der Atmosphäre.

Wenn auch die Verfassung der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn keine Angaben über Rechte und Pflichten des neuen Rektors bei der feierlichen Rektoratsübergabe nach Ablegung des Amtseides enthält, so ist es doch ein schöner Brauch, daß er bei dieser Gelegenheit einen Vortrag aus seinem engeren Arbeitsgebiet hält.

Für einen Vertreter der exakten Naturwissenschaften verknüpfen sich damit einige Schwierigkeiten. Naturwissenschaften und Technik greifen tief in unser aller Leben ein, so tief, daß sie nicht nur das persönliche Dasein von früh bis spät beeinflussen, sondern auch auf eine Art, die nicht von allen Seiten hinreichend erkannt und beachtet wird, das gesamte Leben unseres Volkes, insbesondere zahlreiche innen- und außenpolitische Entscheidungen berühren. Dennoch ist es nur in wenigen Fällen möglich, einem Zuhörerkreis, der sich zum überwiegenden Teil aus Nicht-Fachleuten zusammensetzt, Probleme nahezubringen, die üblicherweise einer Darstellung durch mathematische oder chemische Formeln, zum mindesten einer graphischen Interpretation bedürfen.

Ich habe deshalb ein Thema gewählt, von dem ich glaube, daß es sich weitgehend mit Worten des täglichen Lebens beschreiben läßt und zugleich von entscheidender Bedeutung für uns alle ist: die chemischen Reaktionen in der

Atmosphäre der Erde, die das organische Leben auf der Erde in seiner jetzigen Form erst ermöglichen. Ich hoffe, daß es mir gelingt, Ihnen zu zeigen, daß der ahnungsvolle Ausspruch des holländischen Physiologen Mole-schott, daß „das Leben durch Licht aus Luft gewoben“ sei, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit hat, indem ich versuche, den Weg der Erschaffung des Lebens in der Uratmosphäre der Erde zu skizzieren.

Beim Betrachten des Himmelsblaus an einem sonnigen, wolkenlosen Tag oder des Sternhimmels in einer klaren Nacht erscheint der Gedanke an chemische Reaktionen, die sich in der durchsichtigen Atmosphäre der Erde abspielen, sicherlich nicht sehr naheliegend. Und doch laufen dort Reaktionen, im wesentlichen photochemische, durch das auf die Erdatmosphäre einfallende Sonnenlicht verursachte Reaktionen, von ungeheurem Ausmaß ab.

Um Ihnen eine Vorstellung von den Energien zu geben, die bei diesen Reaktionen in der Erdatmosphäre umgesetzt werden, möchte ich kurz auf die Photosynthese eingehen, den Prozeß, durch den grüne, d. h. chlorophyllhaltige Pflanzen mit Hilfe des Sonnenlichtes aus Kohlendioxid und Wasser organische Substanzen, Zucker und andere energiereiche Verbindungen synthetisieren und Sauerstoff freisetzen. Es ist der einzige Vorgang, mit dessen Hilfe die grünen Pflanzen chemische Energie akkumulieren, während alle anderen Organismen sie zerstreuen. Dabei wandelt die Photosynthese nicht nur einen Zustand niederer Energie in einen von höherer Energie um, sie verwandelt außerdem einen ungeordneteren und deshalb vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus wahrscheinlicheren Zustand, in dem die Kohlendioxid- und Wassermoleküle sich frei in ihrer Umgebung bewegen können, in einen geordneteren und deshalb weniger

wahrscheinlichen Zustand von großen organischen Molekülen. Mit den Worten des Physikochemikers: sie führt zu einer Abnahme der Entropie, und deshalb ist der Gewinn an freier Energie bei der Photosynthese sogar größer als der der Gesamtenergie.

Um zu einer Abschätzung der Menge an Kohlenstoff zu kommen, die jährlich durch die Photosynthese gebunden wird, kann man von der bekannten Menge an verfügbarer Sonnenenergie und dem Bruchteil ausgehen, der im Mittel für die Photosynthese ausgenutzt wird.

Die Energie der Sonnenstrahlung, welche die oberste Grenze der Erdatmosphäre erreicht, liegt in der Größenordnung von 10^{24} cal pro Jahr, eine ungeheure Menge von Strahlung, von der aber nur 40% bis zur Erdoberfläche durchdringen, während der Rest von der Atmosphäre gestreut und absorbiert wird. Das heißt also, daß der Umsatz der photochemischen Reaktionen in der Atmosphäre etwa in der gleichen Größenordnung wie der der Photosynthese liegt.

Nun sind 50% der Strahlung, welche die Erdoberfläche erreicht, in der Form ultraroter und extrem roter Wellenlängen für die Photosynthese unwirksam, und mindestens 20% werden von Felsen, dem Sand der Wüsten oder brachliegenden Feldern absorbiert oder von Eis und Schnee reflektiert. Von der schließlich auf pflanzenbedecktes Land und von Plankton erfülltes Meer fallenden Strahlung gehen etwa 10% durch Reflexion an der Wasseroberfläche verloren, und weitere Verluste treten durch die Absorption sichtbaren Lichtes durch Wasser und im Wasser gelöste Ionen ein; ferner werden auf den Kontinenten 10—20% aller Strahlung, die auf pflanzenbedeckte Gebiete fällt, diffus reflektiert.

Insgesamt werden pro Jahr maximal etwa 10^{23} cal von den Pflanzenpigmenten absorbiert. Die Energieausbeute bei der Assimilation grüner Pflanzen liegt unter normalen Bedingungen bei 2%. Damit wird die jährliche Energieakkumulierung durch die Photosynthese etwa $3 \cdot 10^{21}$ cal, und das entspricht der Bindung von $3 \cdot 10^{11}$, d. h. von 300 Milliarden Tonnen organischen Kohlenstoffs.

Diese Zahl stimmt recht gut mit den Zahlen für die jährliche Kohlenstoff-Fixierung auf dem Lande und in den Weltmeeren überein, wenn Erfahrungswerte für den Ertrag pro Hektar bebauten Landes und planktonerfüllten Meeres verwendet werden.

Um deutlich zu machen, daß die Reduktion von Kohlendioxid durch die Photosynthese der weitaus größte chemische Einzelprozeß auf der Erde ist, wollen wir die Bildung von 300 Milliarden Tonnen organischen Kohlenstoffs mit dem Gesamtumsatz der chemischen, metallurgischen und Bergwerksindustrie auf der Erde vergleichen. Dieser liegt oder lag vor einigen Jahren in der Größenordnung von 10^9 , d. h. 1 Milliarde Tonnen Kohlenstoff pro Jahr. Die durch die Photosynthese umgesetzte Energie ist also mindestens 100 mal größer als die Verbrennungswärme aller Kohle und allen Öles, die in der gleichen Zeit auf der ganzen Erde gefördert werden. Wir hatten früher die für unsere weiteren Betrachtungen wichtige Abschätzung gemacht, daß innerhalb der Erdatmosphäre durch das absorbierte Sonnenlicht photochemische Reaktionen ausgelöst werden, deren Umsatz in der gleichen riesigen Größenordnung liegt.

Ein wenig müssen wir auf den Aufbau und die Beschaffenheit dieser Atmosphäre eingehen. Außer den Haupt-

bestandteilen: Stickstoff, Sauerstoff und den Edelgasen, deren Konzentrationen als praktisch konstant angesehen werden können, wenn nicht geologische oder kosmologische Zeiträume betrachtet werden, enthält sie eine große Zahl von Bestandteilen von sehr unterschiedlicher Konzentration und sehr verschiedenem Verhalten. Die wichtigsten sind Wasserdampf, Ozon, Kohlendioxid, Wasserstoff und Methan; außerdem sind in geringen Mengen Kohlenoxid, Formaldehyd, Stickoxide, Ammoniak, Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff, Chlor oder Chlorverbindungen und Jod nachgewiesen worden.

Die Verteilung der atmosphärischen Bestandteile wird von der barometrischen Höhenformel bestimmt, nach der der Druck mit der Höhe exponentiell abfällt. Der Luftdruck, der an der Erdoberfläche 760 mm Quecksilbersäule beträgt, ist in 50 km Höhe auf etwa 0,1 mm, in 100 km auf weniger als 1/1000 mm, in 150 km auf einige Millionstel mm Quecksilbersäule abgesunken. Die Folge davon ist, daß die mittlere freie Weglänge, d. h. die Strecke, die ein Teilchen im Mittel zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt, und die an der Erdoberfläche nur etwa 1/100 000 cm beträgt, in 50 km Höhe auf 0,5 mm, in 100 km auf 10 cm und in 150 km auf mehr als 20 m angestiegen ist. Diese Tatsache wird bei späteren Überlegungen von Wichtigkeit sein.

Die barometrische Höhenformel enthält auch die Masse der Luftpartikeln; es wäre deshalb eine Entmischung der atmosphärischen Bestandteile zu erwarten: eine relative Anhäufung der schweren Gase nahe dem Erdboden, der leichteren in größeren Höhen. Diese Entmischung tritt infolge der stets vorhandenen konvektiven Durchmischung mit Sicherheit nicht unterhalb von 60 km, wahr-

scheinlich erst oberhalb von 120 km ein: hier ist der Wasserstoff tatsächlich relativ häufiger als Sauerstoff und Stickstoff.

Eine bemerkenswerte Verteilung hat das Ozon, dessen Gesamthäufigkeit sehr gering ist: wenn man sich die gesamte Erdatmosphäre auf einen Druck von 760 mm Quecksilbersäule, d. h. 1 Atmosphäre, zusammengedrückt vorstellt, würde ihre Höhe etwa 8000 m betragen. Das Ozon hätte unter den gleichen Bedingungen eine Schichthöhe von nur 0,36 cm. Diese äußerst geringe Ozonmenge, die durch die Absorption des schädlichen ultravioletten Sonnenlichtes unterhalb von 2900 Å, wo der Sauerstoff noch durchlässig ist, von entscheidender Bedeutung für das gesamte organische Leben auf der Erde ist, befindet sich in einer Schicht zwischen 0 und etwa 60 km Höhe mit einem Maximum bei etwa 35 km.

Das Ozon wird durch den wichtigsten photochemischen Prozeß in der Erdatmosphäre, die Aufspaltung der Sauerstoffmoleküle durch das Sonnenlicht in Atome, gebildet. Diese Photodissoziation macht sich oberhalb von 40—50 km bemerkbar; die Sauerstoffatome rekombinieren mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon, O₃. Oberhalb von 120 km werden die Sauerstoffatome häufiger als Sauerstoffmoleküle; in 150 km Höhe sind praktisch nur noch Sauerstoffatome vorhanden.

Ein Wort über die Temperaturverteilung in der Atmosphäre, die später von Interesse sein wird. Oberhalb der Erdoberfläche sinkt die Temperatur gleichmäßig bis zu einem Minimum von etwa -60° C in der Stratosphäre ab; sie steigt dann — bedingt u. a. durch die dort ablaufenden chemischen Reaktionen — zu einem Maximum

von etwa 0°C in 50 km Höhe an, sinkt zu einem zweiten Minimum von -90°C in etwa 80—90 km Höhe ab und steigt in größeren Höhen zu sehr hohen Werten von nahezu 1000°K an.

Was nun die chemischen Reaktionen in der Atmosphäre betrifft, so werden sie im Zusammenhang mit drei verschiedenen Aspekten atmosphärischer Forschung diskutiert, die zum mindesten teilweise durch die Höhe bestimmt werden, in der die Reaktionen ablaufen.

Die beiden ersten Aspekte werden als „Chemie der Atmosphäre“ definiert. Einer dieser Zweige kann als Geochemie der Troposphäre und Stratosphäre bezeichnet werden; sie befaßt sich mit den Vorgängen unterhalb von etwa 50 km, einem Höhenbereich, der mit Ballons und Flugzeugen großer Höhen untersucht werden kann. Die Dynamik und die Zusammensetzung dieses Bereiches ist bis zu einem gewissen Grad mit der Troposphäre, d. h. den untersten Schichten der Atmosphäre, verknüpft. Von besonderer Bedeutung ist in diesem Bereich das schon erwähnte Ozongleichgewicht, das aus der temperaturunabhängigen Bildungsreaktion des Ozons und einer temperaturabhängigen Zersetzungsreaktion neben einer photochemischen Dissoziation des Ozons besteht. Die Kenntnis der Intensitätsverteilung der Sonnenstrahlung, der Absorptionskoeffizienten von Sauerstoff und Ozon, der Zusammensetzung und der Temperaturverteilung der Atmosphäre in den verschiedenen Höhen und der Geschwindigkeitskoeffizienten der ablaufenden Reaktionen hat es ermöglicht, genaue Rechnungen über die zu erwartende Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der Höhe, der Temperatur, der Jahreszeit und der geographischen Breite durchzuführen, die gut mit den experimen-

tellen Ergebnissen übereinstimmen. Die Frage des Ozongleichgewichts, die ein eigenes Forschungsgebiet darstellt, kann deshalb als weitgehend gelöst betrachtet werden.

Ein zweites wichtiges Problem in diesem Höhenbereich ist das der Aerosole, d. h. kleinster Teile, die als neutrale oder geladene Kerne die Voraussetzung für die Bildung von Wolken und Niederschlägen bilden und für die Erscheinungen der Luftelektrizität und andere elektrische Eigenschaften der Atmosphäre bestimmend sind. Sie spielen trotz ihrer geringen Konzentration in der Meteorologie eine wichtige Rolle.

In engem Zusammenhang mit diesen beiden Problemen stehen die chemischen Reaktionen, die sich in verunreinigten Atmosphären abspielen, verunreinigt im wesentlichen durch die Abgase der Kraftfahrstoffe, die aus Stickoxiden und bestimmten Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Olefinen, bestehen. Unter der Wirkung des Sonnenlichtes werden aus diesen Ausgangsstoffen oxidierende Verbindungen, Augenreizstoffe, Pflanzengifte und Aerosole gebildet. Die Bedingungen, unter denen diese Stoffe in schädlichen Mengen gebildet werden, treten sicherlich am häufigsten und in schwerster Form im Los Angeles-Becken in den USA auf. Aber sie sind keineswegs auf dieses Gebiet beschränkt. Je stärker der Kraftwagenverkehr und damit die Produktion der Verunreinigungen, und je empfindlicher die Nachweismethoden werden, in desto mehr Gebieten in der ganzen Welt, auch in Deutschland, werden die charakteristischen Symptome des „Smogs“ gefunden werden.

Die Gesamtreaktion ist kompliziert und noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Sie enthält mehrere photochemische Primärprozesse, wie die Photodissoziation von

Stickstoffdioxid und eine große Zahl von Sekundärreaktionen. Unter den oxidierenden Verbindungen spielt das Ozon die Hauptrolle; Augenreizstoffe sind vor allem Formaldehyd, Acrolein und bestimmte organische Nitrite oder Nitrate. Die Bildung von Aerosolen wird durch die Gegenwart von Schwefeldioxid stark erhöht, aber die chemische Natur des entstehenden Materials ist nicht vollkommen geklärt. Sicher ist, daß bei der Gesamtreaktion die Reaktion von Sauerstoffatomen mit molekularem Sauerstoff zu Ozon einerseits, mit Olefinen andererseits eine Rolle spielt. Ferner können die Reaktion von Stickoxid mit Ozon, die Photolyse von Aldehyden und Nitriten, die Photooxidation von Schwefeldioxid und die Reaktion von intermediär gebildeten freien organischen Radikalen von Bedeutung sein.

Vom Standpunkt der physikalischen Chemie von weit größerem Interesse sind die Vorgänge, die sich in etwa 90—100 km Höhe abspielen. Hier ist noch der größte Teil der auf die Erdatmosphäre einfallenden Sonnenstrahlung vorhanden, außerdem sind bei Drucken von etwa $\frac{1}{1000}$ mm Quecksilbersäule, wie sie hier herrschen, noch so viele Teilchen in einem ccm enthalten, daß genügend viele Zusammenstöße stattfinden, die Anlaß zu chemischen Reaktionen geben. Das ist in noch größeren Höhen nicht mehr der Fall; sie sind vom chemischen Standpunkt aus deshalb weniger interessant.

Oberhalb von 50 km wird die Zusammensetzung der Atmosphäre durch photochemische und Korpuskularprozesse bestimmt, die so spezifisch sind, daß ein besonderer Name für diese Region — nämlich Chemosphäre — und für die Erforschung ihrer Eigenschaften — nämlich Aeronomie — gerechtfertigt ist.

Um das Verhalten der Chemosphäre zu untersuchen, gibt es zwei verschiedene Wege. Der direkte Weg ist, Raketen, die mit den notwendigen Instrumenten, Spektrometern, Massenspektrometern, Zählapparaturen usw. ausgestattet sind, in das interessierende Gebiet in 90, 100, 120 km Höhe hinaufzusenden und die Messungen dort auszuführen — ein Weg, der in den USA und in anderen Ländern seit vielen Jahren mit Erfolg beschritten worden ist. Die andere Methode ist, die Bedingungen der oberen Atmosphäre im Laboratorium zu simulieren. Die direkte Methode des Experimentierens mit Raketen ist sicherlich um viele Größenordnungen kostspieliger, aber sie muß angewendet werden, wenn die tatsächlichen Bedingungen in der oberen Atmosphäre festgestellt werden sollen, zum Beispiel die Intensitätsverteilung der von der Sonne ausgesendeten und der in den oberen Schichten der Atmosphäre absorbierten Strahlung, die Zahl und Arten der vorhandenen Neutralteilchen, Atome und Moleküle, und der positiven und negativen Ionen.

Wenn aber einmal durch Raketenexperimente diese Bedingungen experimentell festgestellt worden sind, können im Laboratorium all die chemischen Reaktionen, die in der oberen Atmosphäre ablaufen, simuliert und untersucht werden. Dabei ist allerdings ein wichtiger Punkt zu beachten: wir hatten gesehen, daß in 100 km Höhe der Druck nur etwa $\frac{1}{1000}$ Torr ist, wie man auch $\frac{1}{1000}$ mm Quecksilbersäule nennt; das Gebiet, in dem die meisten Ionenreaktionen ablaufen, liegt in noch wesentlich größeren Höhen, wo Drucke von 1 Millionstel bis 1 Hundertmillionstel Torr herrschen. Bei Drucken von $\frac{1}{1000}$ Torr ist die mittlere freie Weglänge der Teilchen, wie wir gesehen haben, schon etwa 10 cm, bei 1 Millionstel Torr in der Größenordnung von 20 m. Es ist deshalb klar, daß

keine einfachen Experimente im Laboratorium durchgeführt werden können, die den Bedingungen in der oberen Atmosphäre entsprechen. Die Chemosphäre wirkt wie ein riesiges Reaktionsgefäß ohne Wände, während in konventionellen Laboratoriumsexperimenten bei Drucken von $1/1000$ Torr oder weniger wegen der nahezu unbehinderten Diffusion der Teilchen an die Wände Wandreaktionen vorherrschend werden. Deshalb wurden bisher die meisten Versuche mit der Absicht, die Reaktionen in der oberen Atmosphäre zu simulieren, bei 1000 mal höheren Drucken, d. h. bei etwa 1 Torr, durchgeführt, unter Bedingungen, bei denen die Zahl der Zweierstöße eines Teilchens etwa 1000 mal, die der Dreierstöße aber etwa 1 Million mal größer ist als in der Chemosphäre.

In manchen Fällen ist es möglich, die Ergebnisse dieser Versuche zu den niedrigeren Drucken zu extrapolieren, die in der Atmosphäre herrschen; es gibt jedoch zahlreiche Arten von Reaktionen in der oberen Atmosphäre, die auf diese Weise nicht in Laboratoriumsversuchen simuliert werden können. Es ist zum Beispiel bekannt, daß Moleküle, die in Dreierstößen gebildet werden, ursprünglich oft sehr viel Schwingungsenergie enthalten, und diejenigen, die in Zweierstößen entstehen, sich in einem elektronisch angeregten Zustand befinden können. Bei sehr niedrigen Drucken können diese Moleküle ihre Anregungsenergie vorwiegend in Form von Licht ausstrahlen, während unter normalen Laboratoriumsbedingungen die Strahlungsaussendung verhindert werden kann, weil die Anregungsenergie durch Stöße mit anderen Teilchen abgeführt wird. Beispielsweise ist bekannt, daß die im Nachthimmelleuchten beobachtete grüne Linie des atomaren Sauerstoffs bei der Rekombination zweier Sauerstoffatome entsteht, falls der Dreierstoß-

partner ein weiteres Sauerstoffatom ist und dieses angeregt wird. Die ebenfalls im Nachthimmelleuchten beobachteten Herzberg- und die sogenannten atmosphärischen Banden des Sauerstoffs werden ausgesendet, wenn bei der Rekombination elektronisch angeregte Sauerstoffmoleküle gebildet werden, die ihre Anregungsenergie ausstrahlen.

Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, d. h. um Versuche bei niedrigen Drucken in der Größenordnung von $1/1000$ Torr durchführen zu können, ohne von Wandreaktionen gestört zu werden, wird neben meinem Institut zur Zeit eine Kugel aus Edelstahl von 7,5 m Durchmesser, also nahezu so hoch wie dieser Raum, in Betrieb genommen, die auf 350°C geheizt und bis zu einem Druck von einigen Milliardstel Torr evakuiert werden kann. Mit dieser neuen, etwas ungewöhnlichen Versuchsanordnung wird es möglich sein, bei Drucken von $1/1000$ Torr und Verunreinigungen, die in der Größenordnung von 1 Millionstel liegen, Atom- und Ionenreaktionen zu untersuchen.

Es sind im wesentlichen vier Arten von Reaktionen, mit denen wir uns beschäftigen, da sie sich in der oberen Atmosphäre abspielen: Rekombinations- und Zweierstoßreaktionen, Reaktionen geladener Teilchen und Reaktionen optisch angeregter Teilchen.

Die ultraviolette Sonnenstrahlung dissoziiert und ionisiert alle Arten von Teilchen, die in der Chemosphäre vorhanden sind. Ich hatte schon darauf hingewiesen, daß die Dissoziation der Sauerstoffmoleküle in Atome auf Grund ihrer außerordentlich hohen Absorptionskoeffizienten bei weitem der häufigste photochemische Prozeß

in der oberen Atmosphäre ist. Rekombinationsreaktionen hatten wir beim Ozongleichgewicht in der Stratosphäre kennengelernt. Da in Höhen über 100 km der größte Teil des Sauerstoffs in Form von Atomen vorhanden ist, spielt hier die Ozonbildung eine geringere, die Rückbildung von Sauerstoffmolekülen im Dreierstoß die Hauptrolle. Daß der Sauerstoff in der oberen Atmosphäre oberhalb von 100 km vorwiegend in der Form von Sauerstoffatomen existiert, kann aus folgenden Gründen als sicher angenommen werden:

Erstens erbrachten Raketenexperimente das eindrucksvolle Ergebnis, daß die Atmosphäre oberhalb von 100 km im Wellenlängenbereich von 1450 Å, in dem molekularer Sauerstoff ein außerordentlich hohes Absorptionsmaximum besitzt, praktisch völlig durchlässig ist. Das ist nur möglich, wenn der Sauerstoff nahezu vollständig in Atome dissoziiert ist.

Zweitens ergaben weitere Raketenexperimente, bei denen Stickoxid in größeren Mengen in der 100 km-Gegend freigelassen wurde, eine Leuchterscheinung, die sinnvollerweise nur einer Reaktion des Stickoxids mit Sauerstoffatomen zu angeregtem Stickstoffdioxid zugeordnet werden kann.

Drittens zeigen theoretische Berechnungen unter Verwendung der bekannten Sauerstoffmoleküle dissoziierenden Ultraviolettintensität der Sonne, der ebenfalls bekannten Geschwindigkeitskoeffizienten der Rekombination, in Übereinstimmung mit den Experimenten, daß während des Tages der Sauerstoff bis herunter zu einem Druck von $\frac{1}{1000}$ Torr, entsprechend einer Höhe von etwa 95 km, dissoziiert wird.

Die Sonnenstrahlung wird auch die Stickstoffmoleküle in Atome zerlegen. Allerdings sind die beiden Stickstoffatome des Moleküls mit über 200 Kcal/Mol aneinander gebunden, die beiden Sauerstoffatome nur mit 117 Kcal/Mol. Der Stickstoff absorbiert deshalb erst unterhalb von etwa 1000 Å im extremsten Ultraviolett, der Sauerstoff dagegen beginnt schon in der Gegend von 1850 Å stark zu absorbieren. Es ist zur Zeit schwierig, zuverlässige Abschätzungen über die stationäre Konzentration von Stickstoffatomen in der oberen Atmosphäre zu machen, besonders, da auch Ionenreaktionen bei ihrer Bildung eine Rolle spielen. Unter Vernachlässigung der Ionenmitwirkung ergibt eine rohe Abschätzung, daß die obere Grenze der primär gebildeten Stickstoffatome in der Größenordnung von nur 1 % der primär gebildeten Sauerstoffatome liegt. Wenn der Stickstoff stärker absorbieren würde, und eine wesentlich größere Zahl von Stickstoffatomen in der oberen Atmosphäre vorhanden wäre, würde ein von Laboratoriumsversuchen her bekannter, komplizierter Rekombinationsmechanismus ablaufen, bei dem Stickstoffbanden im Gelben, aber auch im Roten emittiert würden. Der Himmel wäre dann in der Nacht nicht schwarz, sondern hätte eine schöne goldgelbe Färbung; die Konsequenzen dieser Erscheinung überlasse ich Ihrer Vorstellungskraft.

Wenn es auch verständlich ist, daß die stationäre Stickstoff-Atomkonzentration oberhalb von 100 km Höhe nicht genau bekannt ist, ergibt sich ein qualitativer Beweis für das Vorhandensein von Stickstoffatomen einerseits durch die Ausstrahlung von Spektrallinien, die von Stickstoffatomen herrühren, andererseits aus Raketenexperimenten, bei denen Massenspektrometer in diese Höhe geschossen wurden und einwandfrei die Masse 14

der Stickstoffatome nachwiesen. Eine obere Grenze der Stickstoffatom-Konzentration wird durch das Fehlen der Ausstrahlung der Stickoxid-Banden gegeben, die im Laboratorium bei der Dreierstoßrekombination von Stickstoff- und Sauerstoffatomen beobachtet wird.

Bimolekulare Reaktionen laufen vor allem im Stickstoff-Sauerstoff-System ab; an ihnen nehmen Atome, Moleküle und Stickoxide teil. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der zahlreichen in Betracht kommenden Prozesse läßt sich errechnen, daß sowohl Stickoxid als auch Stickstoffdioxid nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden sein können. Für das in der oberen Atmosphäre gefundene N_2O — Stickoxidul — scheint die Reaktion von Stickstoffmolekülen mit optisch angeregten Sauerstoffatomen verantwortlich zu sein, die wir vor einigen Jahren im Laboratorium reproduzieren konnten.

Von großem Interesse sind die durch photochemische Dissoziation von Wasserdampf entstehenden Wasserstoffatome. Der Wasserdampf gelangt durch Diffusion aus der Troposphäre in die Stratosphäre und Mesosphäre. Ebenso gelangt das aus Fäulnisprozessen auf der Erdoberfläche entstehende Sumpfgas, das Methan, in die Stratosphäre und reagiert hier mit Sauerstoffatomen zu Methylen und Wasserdampf ab. Die aus der Wasserdampfdissoziation entstehenden Wasserstoffatome haben einerseits die Möglichkeit, in genügend große Höhen zu diffundieren und infolge ihrer kleinen Masse und der hohen dort herrschenden Temperaturen in den Weltraum zu entweichen. Andererseits geben sie in der Mesosphäre zu einer komplizierten Reihe von chemischen Prozessen Anlaß. Mehr als 30 Reaktionen können daran beteiligt sein, aber wir beschränken uns auf ganz wenige, besonders wichtige.

Zunächst können die Wasserstoffatome sich an Sauerstoffmoleküle zum Radikal HO_2 anlagern; ferner reagieren die Wasserstoffatome mit großer Geschwindigkeit mit Ozon. In diesem Fall entstehen OH-Radikale in einem optisch angeregten Zustand und senden im Ultraroten die sogenannten Meinel-Banden aus, die im Himmelsleuchten mit merklicher Intensität beobachtet werden.

Die Ionosphäre, die sich von etwa 50 km bis weit jenseits von 300 km Höhe erstreckt, ist das Produkt einer Vielzahl von Reaktionen, an denen auch korpuskulare Strahlung teilnimmt, die aber in der Hauptsache durch Photoionisation neutraler Teilchen durch sehr kurzwellige ultraviolette Sonnenstrahlung entstehen. Dabei kann in Abhängigkeit von der Wellenlänge der ionisierenden Strahlung und von den absorbierenden Bestandteilen durchaus mehr als ein photoionisierender Prozeß ablaufen. Die Menge von primär gebildeten Ionen und deshalb der Gesamtbetrag der chemischen Ausbeuten über Ionenreaktionen ist allerdings sehr gering, verglichen mit der Menge von ungeladenen Dissoziationsprodukten, die durch die ultraviolette Sonnenstrahlung gebildet wird.

Raketenversuche, bei denen die Konzentration der positiven und negativen Ionen direkt gemessen werden konnte, haben wichtige Informationen ergeben. In 100 km Höhe sind während des Tages außer NO^+ - nur Sauerstoffmolekül- und -atomionen vorhanden, dagegen werden keine Stickstoffmolekül- und -atomionen in beträchtlichen Mengen beobachtet. In 200 km Höhe ist das Sauerstoffatomion die häufigste Ionenart, dann kommen NO^+ und das Sauerstoffmolekülion. Stickstoffmolekül- und -atomionen werden offensichtlich durch Ladungsübertragungs- oder Ionen-Molekülreaktionen verbraucht.

Es wurde ferner festgestellt, daß die Sauerstoffmolekül- und -atomionen während der Nacht nicht verbraucht werden, was unmittelbar zeigt, daß die oberen Grenzen der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion dieser Ionen recht gering sein müssen.

Reaktionen zu elektronisch angeregten Molekülen sind schon mehrfach erwähnt worden. Es scheint nur vernünftig, daß durch Dreierstoßrekombination von Sauerstoffatomen ebenso wie im Falle des aktiven Stickstoffs elektronisch angeregte Sauerstoffmoleküle gebildet werden. Die beobachtete Intensität der von ihnen ausgesendeten Banden ist aber um viele Größenordnungen geringer als die im Laboratorium beobachtete Lichtemission von aktivem Stickstoff oder der NO-Bildung unter analogen Bedingungen. Der Grund liegt darin, daß im Falle des Stickstoffs und des Stickoxids elektronisch angeregte Zustände existieren, von denen aus erlaubte, lichtaus-sendende Übergänge zu energetisch tieferen Zuständen erfolgen können, während im Falle des Sauerstoffs die elektronisch angeregten Teilchen nur verbotene oder stark verbotene Übergänge machen können. Die Folge davon ist, daß die aktivierten Sauerstoffmoleküle durch Stöße desaktiviert werden, bevor sie Licht aussenden.

Alle bisherigen Beobachtungen haben gezeigt, welche überwiegende und in jedem Sinne entscheidende Bedeutung der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre in allen ihren Schichten hat. Ebenso bemerkenswert ist die Tatsache, daß in keiner der übrigen Planetenatmosphären Sauerstoff in freier Form gefunden worden ist. Es ergibt sich die Frage, ob diese hohe Sauerstoffkonzentration in der Erdatmosphäre ein stationärer Zustand ist, ob auch die Uratmosphäre der Erde bereits Sauerstoff enthalten hat,

und wann und durch welche Vorgänge sich dieser im Planetensystem der Sonne einmalig hohe Sauerstoffpartialdruck aufgebaut hat.

Zunächst läßt sich abschätzen, daß bei den gegenwärtigen Geschwindigkeiten der photosynthetischen Aktivität und des Sauerstoffverlustes durch Oxidation das atmosphärische Kohlendioxid in 300 oder 400 Jahren, der gesamte Sauerstoff der Atmosphäre in etwas mehr als 2000 Jahren verbraucht und ersetzt werden, und daß das gesamte Wasser der Ozeane den biologischen Prozeß in etwa 2 Millionen Jahren durchläuft. Der Ursprung des gegenwärtigen atmosphärischen Sauerstoffs scheint also ohne Zweifel aus der Photosynthese zu stammen. Aber diese Entwicklung setzte erst zu einer verhältnismäßig späten Periode der Erdgeschichte ein; und viele Arbeiten beschäftigen sich mit dem Problem, wie die Erdatmosphäre vorher beschaffen war.

Ohne im einzelnen auf die Theorien über die Entstehung der Erde einzugehen — ob ihre Akkumulierung in verhältnismäßig kurzer Zeit erfolgte, so schnell, daß ihre eigene Gravitationsenergie ausreichte, daß sie in geschmolzenem Zustand entstand oder ob der Akkumulationsprozeß hunderte von Millionen Jahren erforderte, so daß die Temperatur der Erde während ihrer Bildung niedrig war — Eines scheint sicher zu sein: daß nämlich die Erde ohne eine Uratmosphäre war, und daß ihre sekundäre Atmosphäre durch die mit der Kontinentbildung verbundene lokale Erhitzung und vulkanische Exhalationen entstand. Für diese Annahme gibt es sehr triftige Gründe: Der eine ist die bemerkenswerte Nichtübereinstimmung zwischen den kosmischen Häufigkeiten der Edelgase, wie Neon, Argon, Krypton und Xenon und ihrer maximalen terrestrischen Häufigkeit relativ

zu einem Hauptelement wie Silizium. Die sogenannten Mangelfaktoren dieser Elemente liegen in der Größenordnung von 1 : 1 Million bis 1 : 10 Milliarden. Aus ihnen folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß bei dem Prozeß der Erdbildung kein nennenswerter Bruchteil irgendeiner Substanz zurückblieb, die damals primär in gasförmigem Zustand vorlag.

Ebenso scheint die relativ große Häufigkeit der leichteren Elemente wie Wasserstoff und Helium auf der Sonne im Vergleich mit ihrer relativen Armut auf der Erde und den inneren Planeten ein unbezweifelbarer Beweis zu sein, daß die inneren Planeten einschließlich der Erde bei ihrer Bildung den größeren Teil der Masse verloren haben, welche die normale Häufigkeit dieser gasförmigen Elemente, mit der sie etwa auf der Sonne vorhanden sind, bestimmt. Von vielen Forschern ist auch aus diesem Grunde die Folgerung gezogen worden, daß die erste Erdatmosphäre vollständig verloren ging, und daß die heutige Gashülle ein sekundäres Phänomen ist.

Die Zusammensetzung der ersten sekundären Erdatmosphäre läßt sich abschätzen, wenn man die plausible Annahme macht, daß sie einerseits durch die vulkanischen Exhalationen zunächst chemisch gebundener Gase gebildet und durch die Entweichungstendenz des Wasserstoffs in den Weltraum modifiziert wurde. Da die Substanzen, welche auf der Oberfläche der entstehenden Erde akkumuliert wurden, sicherlich metallisches Eisen und Wasser enthielten, wurde bei höheren Temperaturen zunächst Wasserstoffgas produziert. Bei der Abkühlung der Erde auf niedrigere Temperaturen müssen Reaktionen aufgetreten sein, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff Methan, aus Stickstoff und Wasserstoff Ammoniak bilden, und diese Verbindungen sollten mindestens für einen gewissen

Zeitraum vorhanden gewesen, d. h. die Erdatmosphäre sollte in chemischem Sinne reduzierend gewesen sein. Mit großer Sicherheit kann gesagt werden, daß diese erste Erdatmosphäre keinen freien Sauerstoff enthalten hat. Das folgt nicht nur aus den chemischen Gleichgewichten, an denen Sauerstoff beteiligt ist — auch jetzt noch enthalten die vulkanischen Exhalationen keinen Sauerstoff —, wir werden sehen, daß es einen zweiten Grund für diese Annahme gibt, der aus den sich mehrenden Beweisen für die molekulare Grundlage der Evolution und der wachsenden Kenntnis über die Entwicklung des Lebens auf der Erde folgt. Danach ist es unmöglich, daß in der frühen Erdatmosphäre größere Mengen von Sauerstoff existiert haben; denn wenn das Leben in einer logischen Folge evolutionärer Entwicklungsstufen entstanden ist, die von anorganischem und einfachsten organischem Material nichtbiologischen Ursprungs ausgehend mit der organisierten Zelle endet, so ist während der Phase der Bildung nichtlebender organischer Verbindungen der Sauerstoff ein mächtiger Zerstörer, der sie vernichten würde, sobald sie entstanden sind.

Wenn die Erdatmosphäre zu einer Zeit, zu der der Wasserdampf bereits zum größten Teil kondensiert war, im wesentlichen aus Wasserstoff, Methan, Ammoniak und Wasserdampf bestanden hat, so ist es klar, daß die gesamte ultraviolette Sonnenstrahlung, die jetzt vom Sauerstoff und von der Ozonschicht absorbiert wird, in diese Atmosphäre eindringen und photochemische Wirkungen erzielen konnte. Eine der Hauptwirkungen war die Photodissoziation des Wasserdampfes in Sauerstoff und Wasserstoff. Zusammen mit dem primären Wasserstoff entwich dieser aus der hohen Atmosphäre in den Welt- raum, während der Sauerstoff zurückblieb. Allmählich

wurde das Ammoniak zu Stickstoff und das Methan zu Kohlendioxid oxidiert. Aber in intermediären Oxidationsstufen bildeten sich viele einfache organische Verbindungen wie Aldehyde, Säuren, Amine, Aminosäuren usw. Die Meere waren deshalb mehr oder weniger schwache oder konzentrierte Lösungen von organischen Verbindungen. Diese organischen Verbindungen sind im allgemeinen im chemischen Gleichgewicht instabil gegenüber den vollständig reduzierten oder oxidierten Verbindungen. Aber es ist zu bedenken, daß das extreme ultraviolette Licht der Sonne oder vielleicht auch atmosphärische elektrische Vorgänge die Bildung solcher thermodynamisch instabilen Verbindungen verursachten, die im Wasser löslich sind und in Abwesenheit organischen Lebens und freien Sauerstoffs für eine lange Zeitdauer in den primitiven Ozeanen verblieben. Nachdem es amerikanischen Forschern gelungen war, durch elektrische Entladungen aus einer Atmosphäre von Wasserdampf, Methan und Ammoniak Aminosäuren, die Bausteine der komplizierten Eiweißstoffe, herzustellen, konnten wir vor einigen Jahren zeigen, daß auch unter der Wirkung ultraviolett Lichtes genügend kurzer Wellenlängen aus einer Mischung dieser einfachen Gase, die einmal die primitive Erdatmosphäre gebildet haben, eine Reihe von Aminosäuren gebildet werden kann, nachdem es uns schon früher gelungen war, aus Mischungen von Wasserdampf und Kohlendioxid durch die gleiche kurzwellige Strahlung Aldehyde herzustellen.

Jetzt ist die Bildung dieser Moleküle aus zwei Gründen unmöglich: erstens, weil das kurzwellige Ultraviolett durch die Ozonschicht der Erdatmosphäre abgeschnitten wird, und zweitens wegen der fast universellen Gegenwart des Lebens, das solche Moleküle zerstören würde,

wenn sie auf irgendeine Weise entständen. Das Leben selbst hat also die ursprünglichen Bedingungen, die zu seiner Entstehung notwendig waren, von Grund auf geändert.

Ein Gleichgewichtszustand in der Atmosphäre mag sich ausgebildet haben, der von großer Dauer gewesen sein kann, und in dessen Verlauf sich über eine Vielzahl von Zwischenstufen anaerobe Arten von lebenden Organismen entwickelt haben mögen, die zum mindesten eine magere Quelle von freier Energie gefunden haben können, um ihre Lebensvorgänge aufrechtzuerhalten. Als Quelle ihrer freien Energie könnten sie die Reaktionen photochemisch produzierten Wasserstoffes mit den photochemisch oxidierten organischen Verbindungen verwendet haben. Wenn die Hälfte des gegenwärtigen, auf der Erdoberfläche befindlichen Kohlenstoffs als lösliche organische Verbindung existierte, und wenn nur 10% des gegenwärtigen Meereswassers auf der Oberfläche der Erde vorhanden war, würden die primitiven Meere annähernd eine 10%ige Lösung organischer Verbindungen gewesen sein, und diese salzhaltige Nährbrühe würde sicherlich eine sehr günstige Vorbedingung für die Entstehung des Lebens ergeben, für die der russische Forscher Oparin in faszinierender Weise skizziert hat, wie die abiogenen organischen Verbindungen in kolloidale Systeme polymerisierten und kondensierten, und durch den Aufbau stabiler Umwandlungsprozesse zwischen ihnen primitive lebende Organismen erschaffen wurden.

Die Frage, wann diese ersten primitiven Organismen entstanden und damit das Leben auf der Erde begann, kann nach unseren bisherigen Kenntnissen nicht beantwortet werden und wird wohl für immer offen bleiben. Nur so viel scheint sicher zu sein: das Tempo der Evolution des

Lebens war im Anfang sehr gering und beschleunigte sich immer mehr. Die abiogene, vor der Entstehung des Lebens liegende Periode in der Geschichte unserer Erde war zweifellos außerordentlich lang. Die primitivsten uns bekannten Lebewesen, die im Vergleich mit den ersten Anfängen schon als hochentwickelt anzusehen sind, entstanden vor mehr als drei Milliarden Jahren. In Zeiträumen dieser Größenordnung ist also zu denken, wenn von der allerfrühesten Periode der Entwicklung des Lebens die Rede ist; sie ist von besonderer Bedeutung, da in dieser Zeit diejenigen Eigenschaften entstanden, die allen Lebewesen eigentümlich sind, Eigenschaften, die vom rein chemischen Standpunkt aus durch eine fast beliebig große Zahl von Variationen chemischer Prozesse und ihrer Kombinationen realisiert werden können. Mit dem Auftreten des Lebens werden aber die Gesetze der Physik und Chemie allein zur Ermittlung der einzelnen Schritte der Evolution unzureichend. Neue, biologische Gesetzmäßigkeiten, die auch hier schon als eine Form von natürlicher Auslese bezeichnet werden können, müssen hinzutreten, um diese Wege zu bestimmen. Ich komme auf dieses Problem zurück.

Übrigens zeigt eine genauere biochemische Analyse, daß die Kombinationen von Reaktionen die ursprünglichen waren, die vom Sauerstoff unabhängig sind, während die Sauerstoff benötigenden, wie z. B. die Atmungsreaktionen, erst später hinzutraten. Das ist ein weiterer, sehr überzeugender Beweis dafür, daß das Leben auf der Erde unter den Bedingungen einer reduzierenden Atmosphäre entstand.

Man kann mit Bernal, Wahl u. a. einige weitere Gesichtspunkte in die Theorie der Entstehung des Lebens einführen, die vom gleichen Anfangszustand, der mit

abiogenen organischen Molekülen angefüllten Nährbrühe ausgehend, zu den ersten primitivsten Lebewesen führt.

Auch diese Forscher versuchen als ersten Schritt die Bildung der komplizierten organischen Moleküle zu erklären, ohne die Organismen nicht entstehen konnten. In ihrer endlosen Vielfalt sind sie unübersehbar. Aber nicht nur eine ungeheure Zahl solcher Substanzen ist in den richtigen Mengen und Verhältnissen erforderlich, ebenso wichtig ist ihre richtige Anordnung, ihre Struktur. Die Struktur auch der allerprimitivsten Lebewesen ist von einer Kompliziertheit, mit der verglichen die komplizierteste Maschine, die je von Menschen erdacht oder geschaffen wurde, äußerst primitiv ist. Und es kommt hinzu, daß diese Kompliziertheit sich in den Dimensionen von Molekülen abspielt; sie besteht aus einer nahezu unfaßbaren Anpassung von einem Molekül an das andere, wie kein Chemiker sie jemals erreichen kann.

Diese Aufgabe scheint auf den ersten Blick unmöglich; aber sie verliert ein wenig von ihrer Unmöglichkeit, wenn zwei Tatsachen berücksichtigt werden, von denen die erste schon angeklungen ist. Wie unwahrscheinlich auch immer die Entstehung des Lebens oder einer der unzähligen Schritte ist, die ihr vorangingen — das Unwahrscheinliche wird möglich, das Mögliche wahrscheinlich, und schließlich das Wahrscheinliche zu einer Gewißheit, wenn nur die Zeit lang genug ist, die für diese Entwicklung zur Verfügung steht. Wir waren schon früher zu der Erkenntnis gekommen, daß diese Zeit in der Größenordnung von Milliarden Jahren liegt. Dann wird es sinnlos, etwas als unmöglich zu betrachten, weil es der menschlichen Erfahrung widerspricht; die Zeit ist das Grundphänomen oder, wie Wahl sagt, der Held der Entwicklungsgeschichte.

Die zweite Tatsache, die berücksichtigt werden muß, liegt in dem Bestreben gewisser abiogener organischer Moleküle, das Gleichgewicht zwischen Synthese und Abbau, das man normalerweise weit auf die Seite des Abbaus verschoben vermuten würde, durch Kräfte zu modifizieren, von denen manche noch nicht verstanden werden und andere wahrscheinlich noch entdeckt werden müssen, die zum Beispiel einfach mit der Größe der Moleküle oder mit ihrem spontanen Streben zur Bildung bestimmter Strukturen zusammenhängen können.

In dieser Weise können wir ahnen, wie der Fortschritt zum ersten, primitiven lebenden Organismus erfolgt ist: nicht sprunghaft oder in großen Schritten, sondern sehr allmählich, in kleinsten Stufen. Tatsächlich folgen auch aus dieser chemischen Geschichte der Erde in natürlichster Weise die Bedingungen, die Oparin postulierte.

Es ist sehr reizvoll, wenn auch nicht von einer stärker bindenden Beweiskraft, den Gedanken zweier amerikanischer Wissenschaftler, Berkner und Marshall, zu folgen, die eine große Zahl entwicklungsgeschichtlicher Tatsachen durch den wachsenden Anstieg des Sauerstoffs in der Atmosphäre zu deuten versuchen, im besonderen das sogenannte Rätsel der evolutionären Explosion im Kambrium vor etwa 600 Millionen Jahren. Die Prämissen dieser Theorie sind die gleichen, die bisher geschildert wurden: die Abwesenheit einer Uratmosphäre und das Entstehen einer sauerstofffreien Erdatmosphäre aus sekundären Quellen. Dann werden die Quellen des Sauerstoffs zusammen mit den Verlusten betrachtet, die zu verschiedenen Perioden das Gleichgewicht des Sauerstoffs bestimmt haben.

Als Ursprung des primitiven Sauerstoffs wird auch von ihnen die Photodissoziation von Wasserdampf durch die ultraviolette Sonnenstrahlung angenommen. Die Sauerstoffkonzentration in dieser primitiven Atmosphäre würde schon durch ihre oxidierende Wirkung begrenzt werden; aber es kommt hinzu, daß das ultraviolette Absorptionsband des Sauerstoffs das Band für die Photodissoziation von Wasserdampf überdeckt, und daß infolgedessen die Produktion von Sauerstoff durch seinen Abschirmeffekt bei einer bestimmten, sich selbst regulierenden Konzentration begrenzt würde. Eine überschlägige Rechnung zeigt, daß diese Konzentration bei weniger als $1/1000$ des gegenwärtigen atmosphärischen Gehaltes liegt.

Bei dieser Sauerstoffkonzentration würde ultraviolettes Licht in genügend hohen Intensitäten bis zur Erdoberfläche vordringen, um die Energie für die Synthese von Aminosäuren und von Enzymen zu liefern. Die Sauerstoffgehalte sind gleichzeitig genügend niedrig, um zu verhindern, daß synthetisches organisches Material oxidiert wird. Mit dem Erscheinen der ersten, mit Photosynthese versehenen Zellen vor mindestens 3 Milliarden Jahren wurde nun eine zusätzliche Quelle von Sauerstoff erschlossen. Die zusätzlichen Geschwindigkeiten der Sauerstoffproduktion durch die ersten photosynthetisierenden grünen Algen oder ihre evolutionären Vorgänger waren zunächst klein. Der Anstieg des Sauerstoffgehaltes war eine Folge der kleinen Differenz zwischen zwei sehr viel größeren, entgegengesetzten Effekten, der photochemischen Dissoziation von Wasserdampf und der Photosynthese auf der positiven, der Oxidationseffekte von Sauerstoff und Ozon auf das Oberflächenmaterial und der Atmungsvorgänge auf der negativen Seite. Zu-

nächst wurde deshalb der primitive Gehalt an Sauerstoff von etwa $1/1000$ des gegenwärtigen durch den Beginn der Photosynthese kaum gestört.

Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß lebende Organismen von ultravioletter Strahlung unterhalb 2900 Å zerstört werden. Bei dem primitiven Sauerstoffgehalt dringt ultraviolettes Licht dieses Wellenlängenbereiches, da es nicht durch atmosphärisches Ozon abgeschirmt wird, tief in das Wasser ein. Das ultraviolette Licht war also nicht nur für die Chemosynthese von organischem Grundmaterial vorhanden, es war gleichzeitig tödlich für lebende Zellen, die nicht durch mindestens 5—10 m Wassersäule geschützt waren. Die ersten Organismen mußten also in dieser Tiefe leben, aber nicht tiefer als notwendig, um vor dem Ultraviolett geschützt zu sein und gleichzeitig möglichst viel Sonnenlicht nicht-tödlicher Wellenlängen zu erhalten, das für die Photosynthese erforderlich ist.

Eine weitverbreitete Photosynthese war unter solchen stark einschränkenden ökologischen Bedingungen unwahrscheinlich; ihre Geschwindigkeit war ja durch die Lichtenergie bestimmt, die noch in Wassertiefen von der Größenordnung von 10 m vorhanden war; das Leben in den Gesamtozeanen war sehr schwierig oder wahrscheinlich für primitive Organismen wegen der leichten Konvektion in die tödliche Nähe der Oberfläche unmöglich. Aber es ist zu erwarten, daß mit dem langsamen Anwachsen der Kontinente und den über geologische Zeiten hinweg sich ändernden klimatischen Bedingungen die für das Leben günstigen Bedingungen sich allmählich verbesserten. Wenn dadurch die photosynthetische Produktion von Sauerstoff genügend groß wurde, um die Bedingungen für eine Zunahme des Sauerstoffgehalts der

Atmosphäre zu erfüllen, sollte sich dieser Gehalt ziemlich schnell erhöhen — schnell heißt in diesem Fall, daß er in 10—100 Millionen Jahren von $\frac{1}{1000}$ auf $\frac{1}{100}$ des jetzigen atmosphärischen Gehalts anwächst.

Eine große Zahl geologischer und paläontologischer Erfahrungen deutet daraufhin, daß der Anstieg des Sauerstoffs auf etwa $\frac{1}{100}$ des gegenwärtigen atmosphärischen Gehalts ein erster kritischer Punkt in der Geschichte unserer Erde gewesen ist; er mag die explosiven evolutionären Veränderungen im Beginn des Kambriums hervorgerufen haben, die nicht als Folge irgend eines isolierten Mutationszufalls, sondern als ein Vorgang angesehen werden können, der in logischer Weise mit dem Anstieg des Sauerstoffgehalts in unmittelbarem Zusammenhang steht. Einige Tatsachen, die mit diesem Anstieg eng zusammenhängen — es könnten noch zahlreiche andere Erscheinungen aufgezählt werden — sind:

Erstens: die tödliche Ultraviolettstrahlung von weniger als 2800 Å wird auf die oberen wenigen cm Wasser beschränkt; Organismen konnten sich deshalb zum ersten Mal auf das ganze Gebiet der Ozeane ausdehnen.

Zweitens: bei einem Sauerstoffgehalt von 1 % des gegenwärtigen gehen viele Organismen von der Gärung zur Atmung über; der Gärungsprozeß setzt etwa 20 cal/Mol frei, der Oxidationsprozeß der Atmung dagegen 675 cal/Mol, so daß die für das Wachstum komplexerer Organismen verfügbare Energie um den Faktor 20—50 erhöht wird und ein mächtiger Motor für die Entfaltung des Lebens angeworfen wird. Das mag der Grund sein, daß schon im Kambrium Vertreter fast aller Tiergruppen — mit Ausnahme der Wirbeltiere — existierten, die heute noch in den Meeren gefunden werden.

Mit der explosiven Ausdehnung der Photosynthese während des Kambriums muß sich der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre sehr viel schneller erhöht haben als vorher, und die Tatsache, daß die ersten Landpflanzenformen, vielleicht in örtlich geschützten Lagen, sich im mittleren Silur, die fortgeschritteneren Lebensformen sich im späteren Silur, vor etwa 420 Millionen Jahren fanden, kann so interpretiert werden, daß zu dieser Zeit genügend viel Sauerstoff in der Atmosphäre vorhanden war, um die Ozonschichten zu bilden, die erforderlich sind, um das tödliche Ultraviolett von der Erdoberfläche abzuschirmen. Dieses mag bei etwa $\frac{1}{10}$ des gegenwärtigen atmosphärischen Sauerstoffgehalts im oberen Silur der Fall gewesen sein, und deshalb wird dieser Sauerstoffgehalt als der zweite kritische Gehalt bezeichnet, für den es wiederum eine große Zahl von ökologischen und paläontologischen Hinweisen gibt.

Dieser kurze Überblick über die chemischen Reaktionen in der Atmosphäre und im Zusammenhang damit über den Ursprung und die Entwicklung des Lebens auf der Erde zeigt, daß sich jetzt Möglichkeiten eröffnen, diesen Phänomenen mit Worten und mit Begriffen näherzukommen, die unserer Kenntnis der nicht-lebenden Sphäre unserer Umwelt entnommen sind. Das soll — ich möchte das betonen — nicht bedeuten, daß die biologischen Probleme auf die kausal-quantitativen der Physik zurückgeführt werden können. Einem Physiker mag es in diesem Zusammenhang erlaubt sein, an eine Hypothese zu erinnern, die Niels Bohr, der Schöpfer der klassischen Atomtheorie, aufgestellt hat, und die sehr allgemein den Zusammenhang zwischen materiell-physikalischen und Lebensvorgängen zu deuten versucht. Sie beruht auf einer Anwendung des Komplementaritätsprinzips, das in der

Quantenmechanik eine so wichtige Rolle spielt und beispielsweise aussagt, daß Ort und Geschwindigkeit eines Elementarteilchens zueinander komplementär sind, d. h. daß eine genaue Kenntnis und Festlegung des Ortes eines Teilchens die seiner Geschwindigkeit ausschließt. Bohr vermutet, daß materielle Vorgänge und Lebensvorgänge in ähnlicher Weise zueinander komplementär sind, d. h. daß eine Determinierung der materiellen Vorgänge und der Lebensvorgänge sich gegenseitig ausschließen. Diese Hypothese bedeutet nicht, daß die physikalischen Gesetze im lebenden Organismus nicht gültig sind; sie bedeutet nur, daß diese Gesetze nicht verifiziert werden können, solange der Körper ungestört lebt. Ein Versuch, in einem Organismus die Gültigkeit der Gesetze der Physik nachzuweisen, würde positiv ausfallen; aber der Körper würde infolge dieses Eingriffs nicht mehr leben.

Die Bohrsche Idee enthüllt die trostreiche Möglichkeit einer zukünftigen Wissenschaft vom Leben in anderen Kategorien als denen eines kausalen, zwangsläufigen Ablaufs. Und darin scheint mir ihre tiefste Bedeutung zu liegen. Denn wenn eine Wissenschaft auch nur die Erwartung vertreten würde, daß Lebensvorgänge auf physikalisch-deterministische Weise bestimmt sind, so wäre die Ehrfurcht vor dem Leben auf das Tiefste bedroht. Die Erkenntnisse der exakten Naturwissenschaften tragen nicht zu einer Entheimlichung der Welt bei, sondern sie heben ihre Geheimnisse nur auf eine höhere, weniger vordergründige Ebene.

