

worden. In der 5. Ausgabe hieß es in dem Artikel Ammonium carbonicum (Ammoniumcarbonat): „Die Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$.“ In der 6. Ausgabe ist hingegen die Begriffsbestimmung in dem Sinne erweitert worden, daß auch Ammoniumbicarbonat darunterfällt. Es heißt

dort: „Ammoniumcarbonat hat wechselnde Zusammensetzung: Es besteht entweder aus Ammoniumbicarbonat oder einem wechselnden Gemische von Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat, entsprechend einem Gehalt an Ammoniak von etwa 21 bis 33 Prozent.“
[A. 93.]

Organische Stoffe der Urzeit.

Von Prof. Dr. OSCAR LOEW, Berlin.

(Eingeg. 5. November 1927.)

Die Frage nach den ersten organischen Stoffen auf der Erde hatte von jeher ein hohes Interesse für den Chemiker. Seit Moissans großen Arbeiten über Metallcarbide ist es nun höchst wahrscheinlich geworden, daß Kohlenwasserstoffe den Anfang gemacht haben.

Bekanntlich liefern die verschiedenen Metallcarbide teils Methan, teils Acetylen, aber auch in einigen Fällen flüssige und feste Kohlenwasserstoffe. So hat Moissan aus Uran-Carbide außer Methan, Acetylen, Äthylen auch flüssige und teste Kohlenwasserstoffe in einer Menge erhalten, daß sie zwei Drittel der gesamten Kohlenwasserstoffmenge ausmachten.

Brunn hat gefunden, daß durch Erhitzen von Eisen-carbid mit Ammoniumchlorid ein dem Paraffin ähnlicher Kohlenwasserstoff, begleitet von gasförmigen Kohlenwasserstoffen und freiem Wasserstoff, entsteht.

Die Entstehung von Kohlenwasserstoffen auf der Erde kann natürlich erst nach beträchtlicher Abkühlung aus dem Urzustand erfolgt sein. Nach der Theorie von Moissan war der gesamte Kohlenstoffgehalt der Erde ursprünglich an Metall gebunden, und aus diesen Carbiden gingen erst dann Kohlenwasserstoffe hervor, als beim Sinken auf bestimmte Temperatur Wasser aus seinen Elementen gebildet werden konnte. — Es müssen zu jener Zeit geradezu ungeheure Mengen von Kohlenwasserstoffen erzeugt worden sein. Gelegentliche Blitzschläge mögen dann Brände hervorgerufen haben, wodurch die Atmosphäre mit Kohlensäure angereichert wurde.

In Hinsicht auf Moissans Theorie ist es von wesentlichem Interesse, auch die in den Meteoriten gefundenen Kohlenwasserstoffe in Betracht zu ziehen, denn die kohlenwasserstoffhaltigen Meteoriten konnten nur von einem Weltkörper stammen, welcher bei seiner Zerstörungskatastrophe in seiner Entwicklung mindestens jenen Zustand der Erde erreicht hatte, bei welchem die Bildung von Kohlenwasserstoffen möglich geworden war.

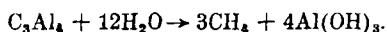
Von Metallcarbiden wurden bis jetzt nur Eisen-carbid (als Bestandteil von Meteoreisen) in Meteoriten aufgefunden, und zwar von Cairns¹⁾, Winkler und Santos²⁾, Daubré³⁾, und Riggs⁴⁾. Manche Proben von Meteoreisen ergaben aber bei der Prüfung nur freien Kohlenstoff als Beimengung. Über Kohlenwasserstoffe in Meteoriten haben u. a. berichtet: Trotterelli⁵⁾, welcher in einem am 3. Februar 1890 bei Terni gefallenen hauptsächlich aus verschiedenen Silicaten bestehenden Meteorsteinen 0,56% eines gelblich-weißen in Benzol löslichen Kohlenwasserstoffs fand. — Von einem durch Äther extrahierbaren Kohlenwasserstoff, der in einem in Chile gefallenen Meteorstein ent-

halten war, haben Will und Pinnow⁶⁾ berichtet. — Einen harzartigen, mit Alkohol extrahierbaren Körper hat Meunier in einem Meteoriten von Mighoi (Rußland) beobachtet⁷⁾. — In Frankreich, Rußland und Kapland sind Meteoriten gefallen, welche eine kohlenstoffhaltige, braune, lockere Masse enthielten. — In einem am 10. Februar 1926 bei Madrid gefallenen Meteoriten fand Mirat 0,85% eines stickstoffhaltigen Körpers und 0,284% Wasser. Der Meteorit enthielt außer verschiedenen Silicaten auch metallisches Eisen und Spuren von Chrom und Kupfer. — Hervorzuheben ist das Vorkommen von Methan, welches sowohl Wright⁸⁾, als auch Ansdel und Deewar⁹⁾ in Meteoriten eingeschlossen fanden.

Das Methan hat auch auf unserer Erde eine schon sehr wichtige Rolle gespielt. In vorhistorischer Zeit war es — wahrscheinlich an einer seiner Quellen vom Blitz entzündet — die Veranlassung zur Religion der Feueranbeter. — In den Vereinigten Staaten, in England, China, Persien und Rußland strömt das Methan seit langer Zeit aus der Erde und hat praktische Verwendung gefunden. In Pennsylvania wurde im Jahre 1893 so viel aus der Erde stromendes Methan in technischen Betrieben und im Haushalt verwendet, daß ein Verbrauch von Kohle und Holz im Werte von 3 991 968 Dollar erspart wurden; im Staate Indiana waren es rund 1,4 Millionen Dollar und im Staate Ohio rund 367 000 Dollar. Diese Methanquellen haben aber seither abgenommen.

In diesen Staaten bilden die Methanquellen eine Begleiterscheinung von Petroleumquellen, welche nach Mendelejeff und nach Moissan ihren Ursprung den Metallcarbiden verdanken. Diese Auflösung ist auch weit natürlicher als die Theorie Englers, welcher Tier- und Pflanzenfette als Ursprungsmaterial annimmt. Man bedenke nur, welche fabelhafte Anhäufung von Tieren und Pflanzen an den Orten, wo jetzt Pittsburgh und Baku liegen, nötig gewesen wäre, um bei der trockenen Destillation die ganz enormen Vorräte von Petroleum, die noch immer nicht erschöpft sind, zu liefern. Zudem sind ja viele Tiere recht mager, und bei Pflanzen sind ja nur ausnahmsweise größere Mengen von Fett, wie z. B. bei ölfreichen Samen, vorhanden. Die Urtiere und Urpflanzen dürften auch wohl kaum fetter gewesen sein als die Tiere und Pflanzen der Jetzzeit.

Nach den Forschungen Moissans kommt wesentlich das Aluminiumcarbid für die Methanerzeugung in Betracht.



⁵⁾ Chem. Ztbl. 1890 II, 957.

⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 1890, 346.

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 109. — Ber. Dtsch. chem. Ges. 1890.

⁸⁾ Jahresbericht der Chemie 1876, 1313.

⁹⁾ Proceed. Roy. Soc., London, 1886.

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1873.

²⁾ Ebenda 1878 und 1879. ³⁾ Ebenda 1877.

⁴⁾ Amer. Journ. Science [STILLMAN] 1886. — Chem. Ztbl. 1886.

Die Methanquellen waren früher jedenfalls viel zahlreicher als heutzutage; denn auch die bestehenden Methanquellen nehmen allmählich ab. Eine Methanquelle, welche vor etwa zwanzig Jahren bei Hamburg erbohrt wurde, versiegte schon nach wenigen Jahren. Es ist hier wie bei den Vulkanen, welche in der Urzeit sehr viel zahlreicher gewesen sein mußten als heutzutage. Man kennt ja auch in Deutschland mehrere Regionen, die heute noch verraten, daß ehemal Vulkane dort tätig waren.

Das Methan ist besonders auch deshalb von Interesse, weil es der Ausgangspunkt mancher anderen organischen Verbindungen sein kann, denn es ist wohl kaum zu bezweifeln, daß es ebenso wie der Methylalkohol durch katalytische Oxydation mittels Eisenoxyd oder Kupfer in Formaldehyd übergehen kann. Formaldehyd aber kann zu Synthesen dienen. — Nehmen wir an, was ja durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt, daß ein Methanstrom in der Nähe eines Vulkans ausmündete, dann war, durch die Berührung mit glühender Lava reich an Eisenoxyd, die Möglichkeit der Bildung von Formaldehyd sofort gegeben. Kam ferner in der Nähe der glühende Lavastrom mit Kalkstein in Berührung, so konnte gebrannter Kalk entstehen. Wenn nun durch Regen Formaldehyd und Kalkmilch in Vertiefungen zusammengetragen wurden, so waren die Bedingungen zur Kondensation des Formaldehyds zu Zuckerarten gegeben, nämlich eines Gemenges von Formose mit etwa 20% i-Fructose.¹⁰⁾ Wurde der Kondensationsvorgang durch Zutritt von kleinen Mengen Säure — Salzsäure und schweflige Säure entströmen ja häufig den Vulkanen — vorzeitig unterbrochen, so konnten auch niedere Glieder der Zuckerrreihe das Endprodukt bilden. Alle diese organischen Stoffe konnten sich in Vertiefungen ansammeln, hier konzentrierter werden und lange Zeit unverändert bleiben; denn die Erdenwelt war ja damals noch steril.

Während die Zuckerbildung in der Urzeit völlig im Bereich der Möglichkeit liegt, ist die Frage nach der Bildung von labilen Eiweißstoffen weit schwieriger zu beantworten, weil jedenfalls ein besonderer Katalysator dabei mitwirken mußte. Das labile Eiweiß mußte aber vorhanden gewesen sein, ehe der noch völlig dunkle Organisationsvorgang zu den ersten lebenden Gebilden, dem Urprotoplasma, führen konnte, einem labilen Apparat aus labilem Material.

Was jedoch die Eiweißbildung in den lebenden Pflanzenzellen betrifft, wo die chemische Energie der lebenden Substanz in Form des Zellkernes katalytisch wirkt, so kann man wenigstens einige Anhaltspunkte feststellen. Diese sind:

1. Viele Bakterienarten können Methylalkohol in 1%iger Lösung als einzigen organischen Stoff zur Eiweißbildung verwenden.

2. Natriumacetat ist eine ganz vorzügliche Kohlenstoffquelle zur Eiweißbildung für Schimmelpilze und viele Bakterienarten.¹¹⁾

3. Die höheren Homologen der Essigsäure sind keineswegs günstiger als diese. Sie werden erst dann günstige Nährstoffe für Bakterien und Schimmelpilze, wenn durch Eintritt von Hydroxylgruppen die chemische Kohäsion im Molekül gelockert wird, d. h. die Zersetbarkeit erleichtert wird. Das gilt auch für die homologe Reihe der Alkohole gegenüber Methylalkohol.

¹⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 1889, 478.

¹¹⁾ Nach den ausführlichen Untersuchungen von Paasch kann Essigsäure auch bis zu einem gewissen Grade im Tierkörper (Kuh) zur Eiweißbildung verwendet werden.

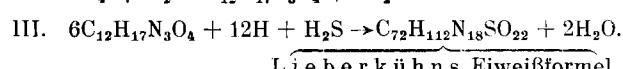
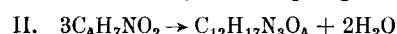
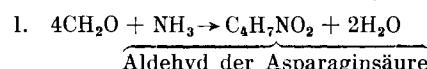
4. Während niedere Pilze aus sehr einfach konstituierten organischen Verbindungen ihre Eiweißmoleküle aufbauen können, verwenden die grünen Pflanzen wesentlich die Glykose, welche sie ja so leicht in ihren Chloroplasten aus Kohlensäure erzeugen können.

5. Als Stickstoffquelle können sowohl Ammoniak als auch Nitrate dienen, als Schwefelquelle Sulfate, wie ja längst bekannt ist. Nitrate und Sulfate müssen bei der Mitwirkung reduziert werden. Niedere Oxydationsstufen des Schwefels wirken giftig auf lebende Zellen oder werden wenigstens schwieriger zur Eiweißbildung verwendet.

6. Als einziges Zwischenglied oder richtiger als Umwandlungsprodukt eines Zwischengliedes muß bei grünen Pflanzen das Asparagin angesehen werden. — Die Ansicht, daß der Eiweißaufbau in den Pflanzen durch Verknüpfung von 16 Aminosäuren zustande komme, findet keine Unterstützung durch pflanzenphysiologische Tatsachen.

7. Der außerordentlich rasch verlaufende Prozeß der Eiweißbildung in lebenden Zellen bei geeignetem Ausgangsmaterial läßt folgern, daß hier ebenso wie bei der Zuckerbildung die Kondensation die Hauptrolle spielt, wobei der Aldehyd der Asparaginsäure in Betracht kommt.

Ich habe bei Zugrundelegung jener Tatsachen den Eiweißbildungsvorgang durch folgende Formulierung verständlich zu machen versucht.¹²⁾



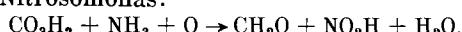
Dieses Endprodukt ist noch sehr labiler Natur, da sowohl Aldehydgruppen als auch Aminogruppen im Molekül noch vorhanden sind. — Es können also zwei verschiedene Ausgangspunkte als Stufen der Eiweißbildung in Betracht kommen:

1. Essigsäure → Formaldehyd → Asparaginsäurealdehyd
2. Glykose → Asparaginsäurealdehyd.

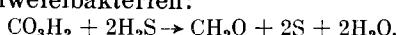
Auf eine interessante Tatsache mag noch in diesem Zusammenhang hingewiesen werden, nämlich, daß es lebende Zellen gibt, welche ohne Mithilfe von Chlorophyll organische Substanz aus Kohlensäure herstellen können, es sind besonders die salpeterbildenden Bakterien des Bodens und die Schwefelbakterien in Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser (Winogradski). Es ist wohl nicht zu weit gegangen, zu folgern, daß solche Bakterien die Vorläufer der niedersten chlorophyllhaltigen Algen waren.

Jene Bakterienarten arbeiten bei der Assimilation der Kohlensäure verschieden von dem Chlorophyllapparat und scheiden keinen freien Sauerstoff aus. Es muß aber auch hier Formaldehyd als erstes Assimilationsprodukt angenommen werden. Wahrscheinlich kann hier die Formaldehydbildung nach folgender Formulierung vor sich gehen¹³⁾:

Bei Nitrosomonas:



Bei Schwefelbakterien:



[A. 133]

¹²⁾ Die chemische Energie der lebenden Zellen, 2. Aufl., Teubner, Leipzig; Chem.-Ztg. 1920, Nr. 65, und 1926, Nr. 61. Über labiles Fleisch siehe auch: Biochem. Ztschr. 143, 156; Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2805; Biol. Ztrbl. 45, 373; Münch. Med. Wchschr. 1925, 298.

¹³⁾ O. L., Biochem. Ztschr. 140, 524.