

Replikation und Evolution in anorganischen Systemen^[**]

Von Armin Weiss^[*]

Am Beispiel von Schichtsilicaten läßt sich nachweisen, daß das Prinzip der Replikation, d. h. die spontane Selbstvervielfachung eines Informationsträgers, eine allgemeine Eigenschaft bestimmter makromolekularer Systeme ist. Replikationsfehler und Rückkopplung solcher Fehler können zusammen mit dem Milieu zu Varianten mit höherer oder niedriger Replikationsgeschwindigkeit führen, also eine Evolution ermöglichen. Aufgrund dieser Erkenntnisse muß man im Zusammenhang mit Fragen nach der Entstehung des Lebens diskutieren, ob die chemische Evolution auf der Erde direkt zum Nucleinsäure-Protein-System geführt hat, also zu dem genetischen Prinzip, das heute von allen bekannten lebenden Systemen verwendet wird. Es wäre auch plausibel, daß sich zunächst einfachere replikationsfähige Systeme gebildet und eine Evolution durchlaufen haben, an deren Ende das Nucleinsäure-Protein-System steht.

1. Einleitung

Im Verlauf der galaktischen Evolution ist unsere Erde vor etwa 4.5 Milliarden Jahren entstanden. Zu diesem Zeitpunkt hat auch ihre chemische Evolution eingesetzt. Die ältesten Mikrofossilien konnten in Gesteinen mit einem Alter zwischen 3.3 und 3.5 Milliarden Jahren nachgewiesen werden. Zu diesem Zeitpunkt hatte also die biologische Evolution bereits begonnen, die ihrerseits in einer Rückkopplung die chemische Evolution auf der Erde massiv beeinflußt hat.

Im Verlauf der chemischen Evolution hat sich aus den kleinen Molekülen der Uratmosphäre – vor allem H_2 , H_2O , NH_3 , HCN , $(CN)_2$, CO , CO_2 , $HCHO$ und H_2S – eine Vielzahl von Molekülararten gebildet, unter ihnen Aminosäuren, Purine, Pyrimidine, Fettsäuren und Zucker. Die meisten dieser Synthesen könnten durch elektrische Entladungen und die UV-Strahlung der Sonne ausgelöst worden

sein. Diese Strahlung war auf der präbiotischen Erde um ein Vielfaches intensiver als heute, weil der schützende Ozongürtel fehlte. Freier Sauerstoff ist wahrscheinlich erst durch die Photosynthese lebender Systeme entstanden.

Aus den Ausbeuten von Simulationsversuchen kann man folgern, daß die Urozeane einen hohen Gehalt an solchen Verbindungen enthalten haben. Durch adsorptive Anreicherungs- und Selektierungsprozesse konnten sie lokal besonders stark konzentriert werden. Meteore können auch extraterrestrisch gebildete Moleküle auf die Erde gebracht haben. Mit zunehmender Konzentration können nach Fox^[1] aus Peptiden auch Protoproteine entstanden sein. Unter dem Einfluß hydrophober Wechselwirkungen mußten sich amphiphile Moleküle zu strukturierten Aggregaten ordnen oder membranartige Systeme bilden.

Die Kenntnisse über die nächsten Schritte sind noch sehr lückenhaft. Bei der chemischen Evolution von Makromolekülen und organisierten Molekülaggregaten müßten Proteine und Nucleinsäuren entstanden sein, d. h. das genetische Material. Das Auftreten des genetischen Prinzips ist der Meilenstein in der chemischen Evolution. Dieses Prinzip ist chemisch das gleiche für alle bisher bekannten lebenden Systeme. Es besteht in der Replikation der Informationen, die in der DNA fixiert sind, und bedeutet den Beginn der biologischen Evolution.

[*] Prof. Dr. A. Weiss

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Nach einem Vortrag bei der 111. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, am 23. September 1980 in Hamburg.

Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen war die Frage: Sind die Nucleinsäuren das einzige zur Replikation befähigte System, d. h., ist das Prinzip der Replikation zwangsläufig mit der Entstehung des Lebens verknüpft, oder gibt es andere, zur Replikation befähigte Systeme, die eventuell aus anderen, vielleicht auch einfacheren Verbindungen bestehen? Wenn die Replikation eine allgemeinere Eigenschaft bestimmter makromolekularer Systeme ist, könnte das DNA-Protein-System eine besonders perfekte Realisation dieses Prinzips sein, allen anderen weit überlegen hinsichtlich der maximalen Replikationsgeschwindigkeit, der Entropieproduktion und der Anpassung an die sich durch die chemische Evolution verändernde Umwelt und deshalb von allem Leben, das wir kennen, ausschließlich verwendet.

In einer solchen Gedankenkette muß man neben dem Evolutionsschema, das bisher allgemein diskutiert wird (Abb. 1a), ein weiteres in die Überlegungen einbeziehen (Abb. 1b). Bei der chemischen Evolution könnte auf der

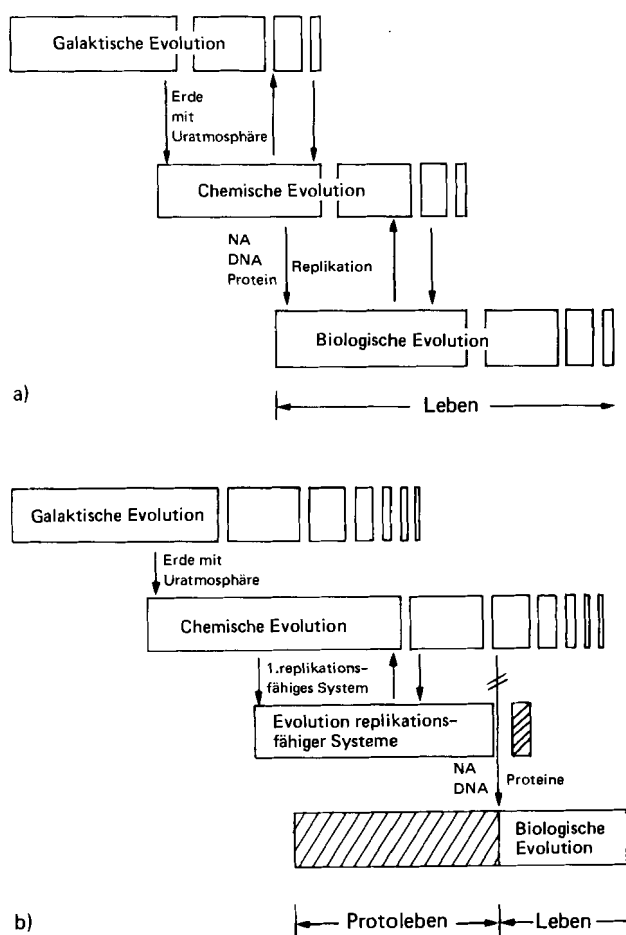


Abb. 1. Schema der Evolution. a) Unmittelbare Bildung des genetischen Nucleinsäure-(NA-)Protein-Systems bei der chemischen Evolution; b) zwischen chemische und biologische Evolution ist eine Evolution replikationsfähiger Systeme eingeschoben (Protolen).

Erde schon sehr früh ein primitives replikationsfähiges System entstanden sein^[2]. Das Replikationsprinzip könnte eine eigenständige Evolution durchlaufen und schließlich zum DNA-Protein-System geführt haben. In diesem Falle müßte man auch die Existenz andersartigen Lebens diskutieren oder von Protolen sprechen.

2. Bedingungen für ein einfaches replikationsfähiges System

Als replikationsfähig kann man ein System nur dann bezeichnen, wenn es sich spontan vervielfachen kann und wenn dabei Informationen von der Muttereinheit auf die Tochterseinheiten übertragen werden. Die Informationen können codiert sein – wie in der DNA – oder in voller Länge ausgeschrieben. Sie müssen jedoch entweder den Bauplan für die Synthese mehrerer Katalysatoren mit unterschiedlichen Funktionen enthalten oder selbst Träger mehrerer katalytischer Eigenschaften sein. Dies setzt in der Regel Makromoleküle voraus. Es ist nicht möglich, in einzelnen kleinen Molekülen mehrere Informationen langfristig zu speichern.

Die Chemie des Systems sollte einfach sein. Die Synthese sollte keine oder allenfalls ubiquitäre Katalysatoren wie H^+ oder OH^- erfordern. Damit scheiden z. B. Stoffe mit einem Kohlenstoffgerüst aus. Die Bindungen und Konformationen müssen in dem Milieu, das zum Vervielfachungsprozeß notwendig ist, hinreichend stabil sein. Dies bedeutet, daß auch reine Ionenverbindungen ungeeignet sind.

Die Replikation, d. h. die Übertragung der Informationen von der Matrix auf die Replica, sollte möglichst genau sein. Erwünscht ist ferner, daß eventuell auftretende Replikationsfehler die weitere Replikation entweder fördern oder hemmen, denn die Hemmung führt zur Eliminierung der fehlerhaften Replica, die Förderung zur Durchsetzung des geänderten Informationsgehaltes.

Es sollte auch möglich sein, Matrix und Replica so weit voneinander zu trennen, daß auch die Replica als selbständige Matrix wirken kann.

Dieses Postulat schließt alle einfachen Kristallwachstumsphänomene aus. Viele Kristalle können bekanntlich durch den Einbau von Fehlern eine Fülle unterschiedlicher Informationen enthalten. Eine Schraubenversetzung, die an der Oberfläche eines Kristalls austritt, kann z. B. ein Ort verminderter Aktivierungsenergie, also eine katalytisch aktive Position sein^[2]. Die katalytische Aktivität kann durch den Abstand zwischen den Versetzungen, die Versetzungsdichte, quantitativ oder sogar qualitativ verändert werden. Ein derartiger Kristall ist zweifellos ein Informationsträger. Wenn er in eine geeignete Lösung kommt, wächst er weiter, und die Schraubenversetzungen wachsen in der Regel mit. Die katalytischen Positionen werden also reproduziert. Alter und neuer Teil lassen sich jedoch nicht ohne weiteres voneinander trennen. Nur durch Fremdeinwirkung kann der Kristall in kleinere Stücke zerbrechen, von denen jedes zu einem neuen Kristall auswächst. Aus all den Bruchstücken, die Versetzungen enthielten, werden selbständige größere Kristalle mit Versetzungen entstehen, deren Verteilung auf die einzelnen Kristalle aber rein zufällig sein wird.

Damit Matrix und Replica sich durch einen spontanen Prozeß voneinander trennen, also eine Vervielfachung möglich wird, müssen besondere Mechanismen wirksam werden. Um eine größere Anzahl von Informationen chemisch in einer Einheit zu speichern, sind Makromoleküle oder komplexere Systeme aus mehreren kleinen Einheiten notwendig. Wenn diese replizieren, haften sie aufgrund der vielen Kontaktstellen relativ fest aneinander. Dies ist

aus Adsorptions- und Desorptionsversuchen mit Makromolekülen seit langem bekannt. Eine sichere Trennung gelingt in der Regel nur durch Milieuänderungen, die entweder eine Veränderung der Oberflächenladung oder eine reversible Konformationsänderung zur Folge haben.

3. Schichtsilicate als Modelle

Ein einfacher Mechanismus zur reversiblen Aufteilung eines hochmolekularen Systems in gleiche Einheiten unter Erhaltung struktureller Feinheiten des hochmolekularen Systems ist von dem Tonmineral Montmorillonit und seinen Homologen bekannt. U. Hofmann et al. haben diesen Vorgang als innerkristalline Quellung bezeichnet^[3]. Montmorillonit ist ein Schichtsilicat. Im Kristall liegen gleichartige Schichten parallel übereinander (Abb. 2a). Bei Zutritt von wäßrigen Lösungen erhöht sich der Abstand zwischen den Schichten. Solange der Elektrolytgehalt relativ hoch ist, verläuft diese Abstandsänderung in Stufen (Abb. 2b). Wird der Elektrolytgehalt bei einem 1,1-Elektrolyten jedoch auf weniger als 10^{-3} M verringert, so sinkt die anziehende Wechselwirkung zwischen den parallelen Schichten auf die Größenordnung der thermischen Energie; der Kristallverband desintegriert, und die einzelnen Schichten werden zu selbständigen kinetischen Einheiten (Abb. 2c).

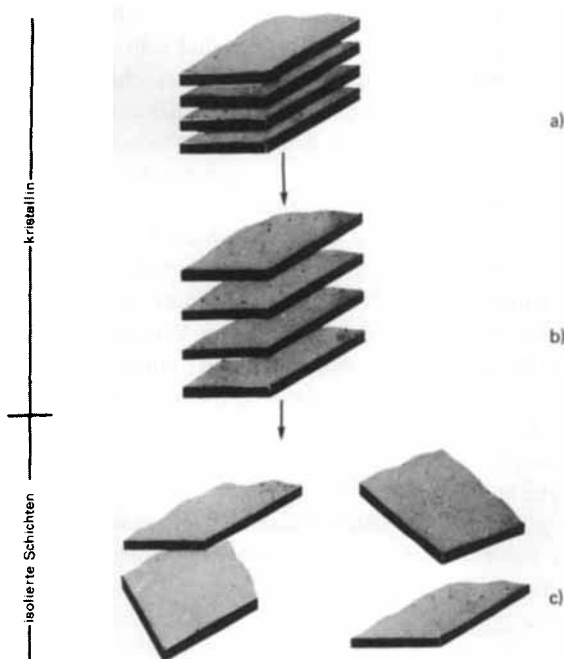


Abb. 2. Schema der reversiblen Aufteilung eines Montmorillonit-Kristalls. a) Im Kristall parallel übereinander gelagerte Schichten; b) Erhöhung des Schichtabstandes durch Aufnahme von Wasser zwischen den Schichten (Abnahme der Elektrolyt-Konzentration); c) Aufteilung des Kristalls in einzelne, voneinander unabhängige Schichten bei geringem Elektrolytgehalt ($c \leq 1 \cdot 10^{-3}$ M eines 1,1-Elektrolyten).

Wird die desintegrierte Montmorillonit-Dispersion stark verdünnt und in eine geeignete „Nährlösung“ gebracht, wirkt jede isolierte Schicht als Wachstumskeim für die Bildung neuer Schichten. Die Anlage neuer Schichten wird durch den Keimbildungsschritt stark beeinflusst. Die Aktivierungsenergie für diesen Schritt ist in Gegenwart von „Matrixschichten“ etwa um den Faktor 0.25–0.35 niedriger

als die Keimbildung aus homogener Lösung^[*]. Dadurch hat die Nucleation aus freier Lösung kaum eine Chance gegenüber der Nucleation auf einer Matrixschicht.

In der Natur liefert jeder Wechsel von Schneeschmelze oder Regenzeit und Dürre einen „Vermehrungszyklus“. Der Elektrolytgehalt von Schmelzwasser ist so niedrig, daß die Desintegration in Einzelschichten möglich wird. Zugleich wird stark verdünnt, so daß die Teilchenkonzentration sehr klein wird. Mit der Zunahme des Elektrolytgehaltes als Folge von Verdunstung und Auflösungsvorgängen des Gesteins werden die Bedingungen für die Neusynthese auf den Matrixschichten geschaffen. Dieser Zyklus funktioniert allerdings nur, wenn das Verhältnis der zweiwertigen Ionen Mg^{2+} und Ca^{2+} zu den einwertigen Ionen Na^{+} und K^{+} einen kritischen Wert nicht überschreitet. Mg^{2+} und Ca^{2+} begrenzen die Wasseraufnahme zwischen den Schichten; in Gegenwart dieser Ionen werden die Schichten maximal ca. 12 Å voneinander getrennt. Eine Desintegration in Einzelschichten ist nicht möglich.

Wie in Abschnitt 5 gezeigt wird, sind die einzelnen Montmorillonitschichten Informationsträger. Wenn die Informationen beim Matrix-induzierten Wachstum neuer Schichten auf diese übertragen würden, könnte der Montmorillonit als replikationsfähiges System bezeichnet werden. Experimente, durch die eine Übertragung der Informationen bei den Reaktionscyclen

Aufteilung in einzelne Schichten und starke Verdünnung →

Synthese neuer Schichten auf den Matrixschichten → erneute Aufteilung in einzelne Schichten und starke Verdünnung →

erneute Synthese neuer Schichten auf isolierten Einzelschichten usw.

erkannt werden sollte, waren allerdings wenig erfolgreich. Die Informationsübertragung war bereits in der ersten Tochtergeneration nicht mehr mit Sicherheit nachzuweisen. Dies ist allerdings nicht verwunderlich, wenn man den detaillierten Bau einer einzelnen Silicatschicht betrachtet. Sie ist ca. 9.2 Å dick und besteht aus sechs Atomlagen (Abb. 3).

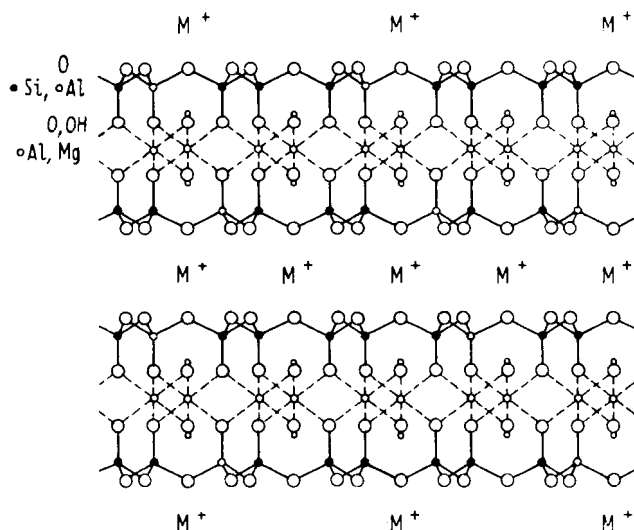


Abb. 3. Schematische Darstellung des Aufbaus einer einzelnen Montmorillonitschicht. M^{+} = einwertiges Kation.

[*] Die Abschätzung der Aktivierungsenergie für die Keimbildung ist experimentell sehr aufwendig. Die Absolutwerte sind mit einem großen Fehler behaftet.

Si-Atome sind tetraedisch von vier O-Atomen umgeben. Drei davon gehören jeweils einem benachbarten Tetraeder an, vernetzen diese also über gemeinsame Ecken zu einem zweidimensionalen Schichtverband. Das vierte O-Atom der SiO_4 -Tetraeder steht senkrecht aus der Schicht heraus, ist aber einheitlich nach einer Seite der Schicht orientiert. Zwei solcher Tetraederschichten sind über eine oktaedrisch gebaute $\text{Al}(\text{O},\text{OH})$ -Schicht miteinander kondensiert. Informationen, welche bei der Synthese auf die Replikaschichten übertragen werden sollten, bestehen auf atomarer Ebene in Substitutionsfehlern, z. B. dem Ersatz von Si^{4+} durch $\text{Al}^{3+} + \text{M}^+$ oder von Al^{3+} durch $\text{Mg}^{2+} + \text{M}^+$. Eine getreue Abbildung dieser Fehler in der Replikaschicht würde stark ordnende Kräfte mit einer Reichweite von ca. 23 Å erfordern. Solche Kräfte werden hier nicht wirksam.

4. Die intercalierende Synthese von Silicatschichten

Formal kann man für eine replikative Synthese solcher Silicatschichten auch ein anderes Reaktionsprinzip postulieren. Durch geeignete Zusammensetzung und Konzentration der Elektrolyte im Synthesemedium könnte man den Abstand zwischen den Matrixschichten gerade so einstellen, daß eine neu zu synthetisierende Schicht in den Schichtzwischenraum hineinwächst. Aus Untersuchungen über den Mechanismus von Intercalationsreaktionen ist bekannt, daß die einzelnen Schichten während einer Intercalationsreaktion elastisch deformiert werden. An die Stelle der Reaktionsfront aus intercalierenden, kleinen Molekülen würde dabei die Wachstumszone der neuen Silicatschicht treten, welche die Zone der elastischen Deformation vorantreibt (Abb. 4a). Auf diese Weise könnten Informationen über strukturelle Besonderheiten von der Unterseite der darüberliegenden Matrixschicht auf die Oberseite der neuen Schicht und von der Oberseite der darunterliegenden Matrixschicht auf die Unterseite der neuen Schicht übertragen werden, ohne daß besonders weitreichende Kräfte wirksam werden. Im Prinzip kann dieser Mechanismus als primitives zweidimensionales Modell der Replikation der DNA-Doppelhelix betrachtet werden, was in Abbildung 4b in einem grob vereinfachten Schema dargestellt ist.

Eine intercalierende Synthese in Schichtsilicaten ist im Prinzip schon lange bekannt. Unter leicht hydrothermalen

Bedingungen lassen sich zwischen benachbarte Montmorillonitschichten z. B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schichten einschieben, wodurch Chlorite entstehen. Diese Synthese spielt neben der Neusynthese bei der Chloritisierung eine wichtige Rolle^[4].

Der eindeutige experimentelle Nachweis einer intercalierenden Synthese ganzer Silicatschichten stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Wenn die eingeschobene Tochter-schicht mit den Matrixschichten identisch ist, lassen sich beide Arten nicht mehr unterscheiden. Daher kann auch nicht festgestellt werden, ob die neuen Schichten intercalierend entstanden oder auf der äußeren Oberfläche der Matrix aufgewachsen sind. Eine Entscheidung war hier unter Verwendung des relativ seltenen Schichtsilicates Allevardit^[5] möglich. In ihm liegen im Prinzip Silicatschichten mit gleichem Bau wie im Montmorillonit vor. Im Gegensatz dazu sind aber die einzelnen Schichten stark asymmetrisch. Der diadoche Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} innerhalb der beiden Si-O-Tetraederverbände einer Schicht ist etwa um den Faktor drei verschieden. Im Kristallverband sind die asymmetrischen Schichten so übereinander angeordnet, daß sich regelmäßig die Tetraederschichten mit hohem diadochen Ersatz oder mit geringer Substitution gegenüberstehen. Jeder diadoche Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} bedingt eine negative Überschußladung. Zum Ladungsausgleich müssen Kationen mit äquivalenter Ladung in den Schichtzwischenraum eingebaut werden. Die beschriebene Stapelung der asymmetrischen Schichten führt daher zu Schichtzwischenräumen mit abwechselnd sehr hoher und sehr niedriger Packungsdichte der Zwischenschicht-Kationen. Die hohe Kationendichte entspricht der in Glimmern. Hier ist die elektrostatische Anziehung zwischen den Zwischenschicht-Kationen und den angrenzenden negativen Schichten so groß, daß unter normalen Bedingungen keine Hydratation möglich und daher der Abstand zwischen den Schichten starr ist. Die niedrige Kationendichte entspricht den Verhältnissen im Schichtzwischenraum von Montmorilloniten. Es kann Hydratwasser unter Vergrößerung des Schichtabstands aufgenommen werden; unter geeigneten Bedingungen kann sich der Abstand auch hier bis zur völligen Desintegration des Kristalls vergrößern. Die kleinsten kinetischen Einheiten sind aber hier nicht einzelne Silicatschichten, sondern Schichtpaare. Dementsprechend kann eine intercalierende Synthese nur zwischen jede zweite Schicht erfolgen. Dies ermöglicht einen einfachen experimentellen Nachweis.

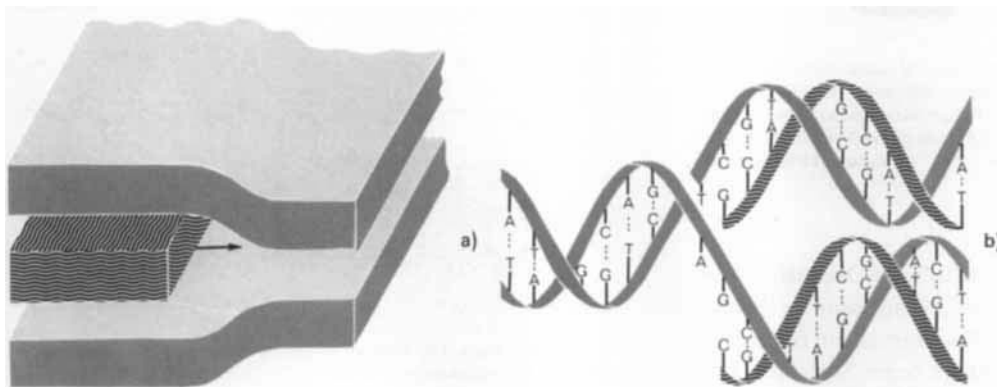


Abb. 4. Vergleich der intercalierenden Synthese einer Montmorillonitschicht mit der Replikation der DNA. a) Intercalierende Synthese einer Silicatschicht; b) grob vereinfachtes Schema der DNA-Replikation. (Matrix: dunkel; Replika: schraffiert).

Die röntgenographisch meßbare Identitätsperiode von Allevardit in Richtung der Schichtnormalen beträgt unter Standardbedingungen 24.6 Å, umfaßt also zwei Silicatschichten, von denen eine 10.2 Å (=glimmerartiger Bereich), die andere 14.4 Å (=Silicatschicht+2 Wasserschichten) beansprucht (Abb. 5a). Nach der intercalierenden Synthese je einer Schicht beträgt der gemessene Abstand d ca. 39 Å ($=10.2 \text{ Å} + 14.4 \text{ Å} + 14.4 \text{ Å} = 39.0 \text{ Å}$). Bereits kurz nach Beginn der Synthese erscheinen neue Reflexe in 1. und 2. Ordnung, allerdings noch stark verbreitert. Nach ca. 48 h ist die ursprüngliche Reflexserie vollständig verschwunden und die neue Serie scharf ausgebildet (Abb. 5b). Führt man die Synthese über einige Wochen fort, wird eine andere neue Serie beobachtet, die einer Identitätsperiode von ca. 68 Å entspricht (Abb. 5c). Dies bedeutet, daß nunmehr zwischen die Matrixschichten und die erste intercalierte Schicht jeweils noch eine Schicht synthetisiert wurde ($d=10.2 \text{ Å} + 14.4 \text{ Å} + 14.4 \text{ Å} + 14.4 \text{ Å} + 14.4 \text{ Å} = 67.8 \text{ Å}$).

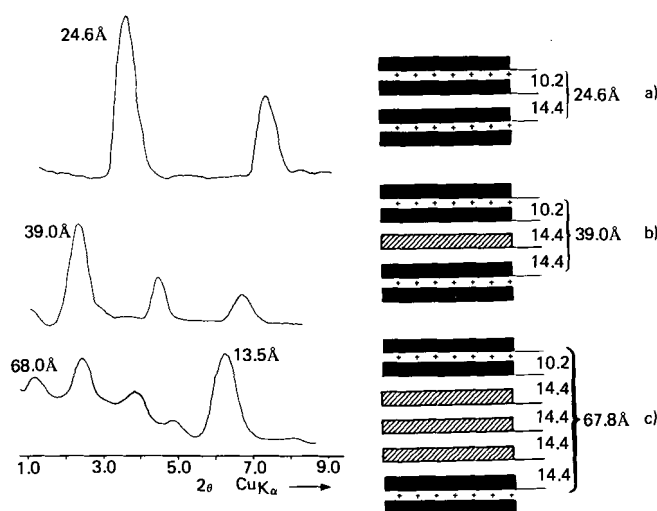


Abb. 5. Nachweis der intercalierenden Synthese von Silicatschichten an Allevardit. Links: Intensitäten der (001)-Interferenzen im Bereich $2\theta=1.0$ bis 9.0 bei einem Wasserdampfpartialdruck von 6 Torr ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung); rechts: Anordnung der Schichten übereinander. Die Identitätsperiode in Richtung der Schichtnormalen ist durch eine geschweifte Klammer gekennzeichnet. a) Ausgangs-Allevardit; b) Probe gegen Ende der intercalierenden Synthese der ersten Schicht; c) weit fortgeschrittene Intercalation von drei neu synthetisierten Schichten (Matrix: dunkel; Replica: schraffiert).

Für diese intercalierende Synthese müssen die experimentellen Bedingungen sehr sorgfältig kontrolliert werden. Wir verwendeten selektierten Allevardit von Sarospatak (Ungarn). Die Gesamtelektrolytkonzentration darf 0.02 N nicht überschreiten. Das Verhältnis $\text{Na}^+ : \text{K}^+ : \text{Mg}^{2+}$ muß innerhalb enger Grenzen konstant gehalten werden. Al^{3+} wird zweckmäßig als niedrig geladener Komplex verwendet, SiO_2 als $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Aus Reihenversuchen ergibt sich, daß die Aktivierungsenergie für die Keimbildung einer neuen Schicht bei der intercalierenden Synthese gegenüber der Keimbildung auf einer einzelnen Matrixschicht noch einmal auf die Hälfte bis ein Drittel vermindert wird. Man kann daher experimentelle Bedingungen auswählen, unter denen sich aus homogener Lösung mit Sicherheit noch keine Keime bilden.

5. Der Informationsgehalt einer Silicatschicht

Die einzelnen Silicatschichten sind nur strukturell, aber nicht chemisch eindeutig charakterisiert, denn das Ausmaß des diadochen Ersatzes schwankt sehr stark. Jede Substitution Si^{4+} gegen Al^{3+} oder Al^{3+} gegen Mg^{2+} oder Mg^{2+} gegen Li^+ schafft mit der negativen Überschußladung eine Lewis-Base-Position. Die Verteilung dieser Positionen innerhalb einer Schicht ist nicht regelmäßig. Es treten Bereiche mit größerer und kleinerer Dichte dieser Positionen auf. Im Schichtzwischenraum liegt jeweils die entsprechende Konzentration an Lewis-Säuren vor.

Es ist allgemein bekannt, daß Lewis-Säure- und Lewis-Base-Positionen häufig auch Orte hoher katalytischer Aktivität sind. Die unterschiedliche Dichte dieser Positionen innerhalb einer Schicht kann deshalb auch unterschiedliche katalytische Eigenschaften in einzelnen Bereichen einer Schicht bedingen. Die Schicht könnte daher einem Multienzymkomplex entsprechen. Die Übertragung der katalytischen Eigenschaften von der Matrix auf die Replicaenheiten würde die einschiebende Synthese zur echten Replikation machen.

Der Zusammenhang zwischen Ladungsdichte und katalytischen Eigenschaften von Schichtsilicaten wurde sehr ausführlich untersucht. Im folgenden werden nur einige wenige charakteristische Beispiele beschrieben, welche zeigen, daß diese Schichten über eine Vielzahl katalytischer Eigenschaften verfügen.

5.1. Dimerisierung und Oligomerisierung ungesättigter Fettsäuren

In der Technik werden Montmorillonite als Katalysatoren zur Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren zu Dicarbonsäuren verwendet^[6]. Der Weltbedarf an diesen Katalysatoren beträgt einige Tausend Tonnen pro Jahr. Von den vielen Montmorillonit-Vorkommen auf der Erde liefern aber nur wenige Lagerstätten hochaktive Präparate. Die Aktivität wird durch die Art der Zwischenschicht-Kationen, vor allem aber durch die Dichte und Dichteverteilung der negativen Überschußladungen auf den Schichten bestimmt.

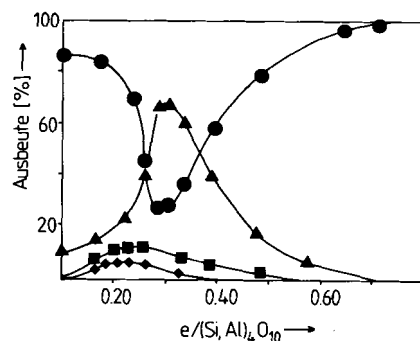


Abb. 6. Oligomerisierung von Ölsäure zu Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren mit $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ -Montmorillonit als Katalysator in Abhängigkeit von der Ladungsdichte. Ausgangskomponente: Ölsäure 98%, 0.5 g Katalysator pro 100 mL Ölsäure. ●: Öl- und Stearinsäure (C_{18}); ▲: Dicarbonsäure (C_{36}); ■: Tricarbonsäure (C_{54}); ◆: Oligosäuren ($\text{C}_{>72}$).

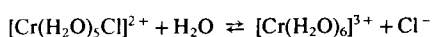
Abbildung 6 zeigt die Ausbeute an unveränderter Ölsäure plus gebildeter Stearinsäure, C_{36} -Dicarbonsäure,

C₅₄-Tricarbonsäure und C_{<72}-Oligosäuren in Abhängigkeit von der isomorphen Substitution. Bei hoher Ladungsdichte (> 0.60 e/(Si,Al)₄O₁₀) wird die verwendete Ölsäure, abgesehen von einer beachtlichen *cis/trans*-Isomerisierung, fast quantitativ zurückgewonnen, d. h., die Dimerisierung wird nicht katalysiert. Bei einer Ladungsdichte von 0.28 e/(Si,Al)₄O₁₀ erreicht die Ausbeute an Dicarbonsäure ein ausgeprägtes Maximum (ca. 66%). Das Maximum für die Ausbeute an Tricarbonsäure liegt bei etwas niedrigerer Ladungsdichte. Bei noch kleineren Dichten entstehen Oligomere, welche die Oberfläche blockieren.

Neben dem Einfluß der Ladungsdichte erscheint diese Reaktion bemerkenswert im Hinblick auf den Einfluß der polaren Endgruppe des organischen Monomers. Katalysiert wird nur die Dimerisierung der Carbonsäure, nicht die des entsprechenden Alkohols oder Nitrils. Man würde erwarten, daß die polare Endgruppe keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktivität der Doppelbindung zwischen C-9 und C-10 hat. Alle drei Verbindungen – Carbonsäure, Alkohol und Nitril – bilden mit dem Montmorillonit-Katalysator Intercalationskomplexe. Den wesentlichen Unterschied bildet die Struktur dieser Komplexe. Die Alkylketten des Alkohols und des Nitrils stehen mit ihrer Längsachse senkrecht oder sehr steil auf den Silicatschichten; deshalb ist die Doppelbindung weit entfernt von der Silicatschicht und kann durch sie nicht aktiviert werden. Im Ölsäurekomplex liegen die Alkylketten flach auf der Schicht. Die Doppelbindung ist mit ihr in direktem Kontakt und kann aktiviert werden, wahrscheinlich über eine Wechselwirkung mit einem 3d-Orbital des Siliciums. Die Ladungsdichte bringt zusätzliche sterische Effekte, denn der primäre Intercalationskomplex wird auch durch die Zwischenschicht-Kationen M⁺ beeinflusst. Bei hoher Kationendichte sind benachbarte Säuremoleküle durch die Kationen voneinander getrennt. Daher ist die Dimerisierung sterisch gehemmt, obwohl die Doppelbindung aktiviert ist (Abb. 7a). Mit abnehmender Kationendichte können sich zwischen den Zwischenschicht-Kationen in steigendem Maße Molekülpaares der Carbonsäure bilden. Durch Aktivierung werden diese Paare in Dicarbonsäuren umgewandelt (Abb. 7b). Bei noch niedrigerer Dichte können sich Molekültripel bilden, die zu Trimeren reagieren. Abbildung 7c zeigt zwischen den Kationen vier Carbonsäuremoleküle, aus denen eine Tetracarbonsäure entstehen kann.

5.2. Isomerisierungsreaktionen

Aus der Literatur ist eine große Zahl von Isomerisierungsreaktionen bekannt, die an und zwischen Montmorillonitschichten ablaufen. Ein besonders einfaches Beispiel ist die Isomerisierung kationischer Komplexe, z. B.



Sie läßt sich spektralphotometrisch sehr einfach verfolgen. Bei hoher Ladungsdichte ist [Cr(H₂O)₆]³⁺ stabil, bei niedriger Ladungsdichte überwiegt [Cr(H₂O)₅Cl]²⁺. Das Verhalten dieses Systems wird durch elektrostatische Wechselwirkungen bedingt. Bei hoher Ladungsdichte ist das höher geladene Kation bevorzugt, bei niedriger Ladungsdichte das niedriger geladene Kation.

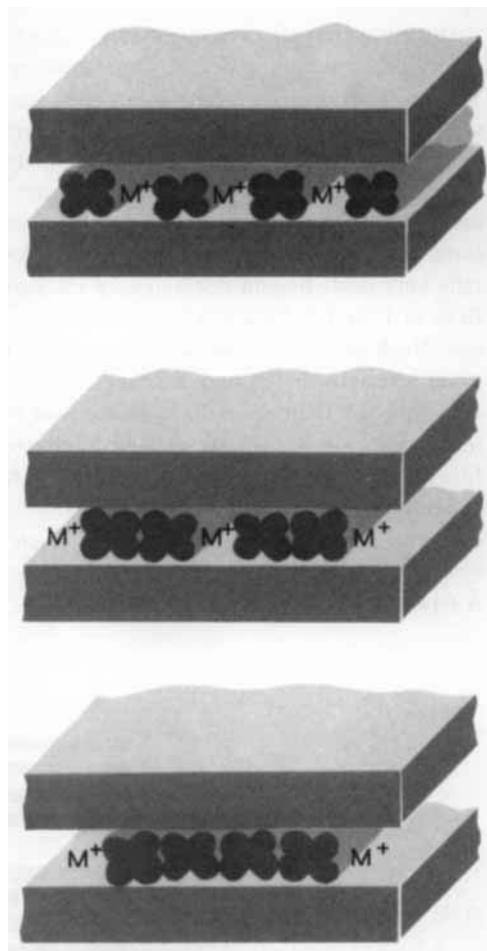
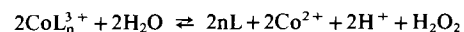


Abb. 7. Einfluß der Packungsdichte von einwertigen Zwischenschicht-Kationen auf die Oligomerisierung von Ölsäure (schematisch, stark vereinfacht). a) Benachbarte Säuremoleküle im Ölsäure-Montmorillonit-Intercalationskomplex durch Zwischenschicht-Kationen voneinander getrennt – keine Bildung von Dicarbonsäuren. b) Paare von Säuremolekülen durch Zwischenschicht-Kationen voneinander getrennt – optimale Ausbeute an Dicarbonsäuren. c) Gruppen von jeweils vier Säuremolekülen durch Zwischenschicht-Kationen voneinander getrennt – Bildung von Tetracarbonsäuren.

5.3. Redoxreaktionen

Montmorillonit kann je nach Ladungsdichte Oxidationen oder Reduktionen katalysieren. Auch dafür gibt es technische Anwendungen. So ist z. B. die Nehmerseite moderner Durchschreibepapiere mit einem geeigneten Montmorillonit beschichtet, um die Oxidation von Leukobasen zu den Farbbasen zu katalysieren, die von der Geberseite des Originalpapiers durch den Druck beim Schreiben freigesetzt werden^[7]. Oxidationsmittel ist häufig der Luftsauerstoff. Als Reduktionsmittel kann auch Wasser wirken.

Bei der Katalyse von Redoxreaktionen spielt die Ladungsdichte keine Rolle, wenn die reduzierten oder oxidierten Verbindungen neutrale Moleküle sind. Sie wird jedoch entscheidend, wenn Kationen von der Redoxreaktion betroffen sind, z. B. bei der Reaktion



In hochgeladenen Montmorilloniten ist das komplexe Ion mit Cobalt in der Oxidationsstufe +3 stabil, in niedrig geladenen dagegen wird der Komplex zerstört und das Cobalt zur Oxidationsstufe +2 reduziert. Das entstehende H₂O₂ zerfällt sofort zu O₂ und H₂O.

Auch hier werden die Reduktion von Co^{3+} und die Zersetzung des Komplexes entscheidend durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Zwischenschicht-Kationen und den in den Schichten fixierten negativen Überschußladungen beeinflusst. Noch ausgeprägter ist der Einfluß der Ladungsdichte auf die Oxidation aromatischer Amine durch Luftsauerstoff. Anilin wird z. B. in hochgeladenen Schichtsilicaten leicht zum schwarzen „Polymer“ oxidiert, bei mittlerer bis niedriger Ladungsdichte zu einem roten oder blauen „Oligomer“; bei sehr niedriger Ladungsdichte bleibt es unverändert. Umgekehrt wird das schwarze „Polymer“ in Gegenwart von niedrig geladenem Schichtsilicat langsam hydrolysiert und reduziert^[8].

5.4. Kondensation und Hydrolyse

Eine katalytische Wirkung der Schichtsilicate auf Kondensationsreaktionen ist nicht auf Montmorillonite beschränkt. In Kaolinit z. B. wird intercaliertes Ammoniumacetat bereits zwischen 60 und 70 °C zu Acetamid dehydratisiert. Ammoniumsalze von Aminosäuren ergeben unter gleichen Bedingungen Peptide. Die gleiche Reaktion tritt auch in Montmorilloniten auf. Die für eine Kondensation erforderliche Temperatur ist um so höher, je höher die Ladungsdichte ist. Bei dieser Kondensation entstehen bevorzugt Di-, Tri- und Hexapeptide (oder andere Peptide aus 3n Aminosäuren). Ähnliche Ergebnisse haben *Paechl-Horowitz*, *Katchalsky* et al. mit Montmorillonit als Katalysator bei Verwendung aktivierter Aminosäuren erhalten^[9]. Die Bevorzugung von 3n-Peptiden hängt wahrscheinlich mit der pseudohexagonalen Symmetrie der Matrixschichten zusammen.

Während in niedrig geladenen Montmorilloniten die Kondensation begünstigt ist, werden in hoch geladenen Proben Peptide und Proteine hydrolysiert, wenn H_3O^+ -Ionen im Schichtzwischenraum zugegen sind. Die Größe der Hydrolyseprodukte hängt von der Ladungsdichte und vom Gehalt an ϵ -Amino- und Guanidinogruppen im Protein ab. Bei vorgegebener Ladungsdichte werden um so mehr Bindungen hydrolysiert, je geringer der Gehalt an Lysin und Arginin ist. Bei vorgegebenem Protein und konstantem pH-Wert werden um so mehr Bindungen gespalten, je höher die Ladungsdichte im Silicat ist^[8].

Die Deutung ist einfach. Es handelt sich um eine Säurehydrolyse, denn die H_3O^+ -Konzentration kann im Schichtzwischenraum Werte erreichen, die ca. 10 N Säuren entsprechen. Die Selektivität wird durch die Ladungsverteilung in der Silicatmatrix bewirkt. H_3O^+ -Ionen reagieren mit den ϵ -Amino- und Guanidinogruppen der Proteine zu Ammonium-Ionen. Dadurch werden die Proteine als Kationen im Schichtzwischenraum fixiert und gespreitet. Bei hoher Ladungsdichte und niedrigem Gehalt an Lysin und Arginin wird nur ein Teil der H_3O^+ -Ionen zur Bildung der Ammonium-Ionen verbraucht; der größere Teil steht zur Hydrolyse von Peptidbindungen zur Verfügung. Diese wird erleichtert, weil einzelne Peptidbindungen infolge der starken elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Ammonium-Ionen des Proteins und den örtlich fixierten negativen Ladungen des Silicats in unmittelbarer Nähe der H_3O^+ -Ionen gezwungen werden.

5.5. Selektive Adsorption

In manchen Fällen werden selektive katalytische Wirkungen von Schichtsilicaten, die von der Ladungsdichte abhängen, durch selektive Adsorptionsvorgänge bedingt. Als Beispiel für selektive Adsorption soll hier die Wechselwirkung mit Aminosäuren und mit Purinen und Pyrimidinen betrachtet werden.

Aus wäßrigen Lösungen von Cystein und einer anderen Aminosäure X im Molverhältnis 1:1 wird in der Regel eine davon bevorzugt adsorbiert. In Abbildung 8 ist das Mischungsverhältnis des am Silicat adsorbierten Aminosäuregemisches nach Erreichen des Gleichgewichts als Funktion der Ladungsdichte aufgetragen.

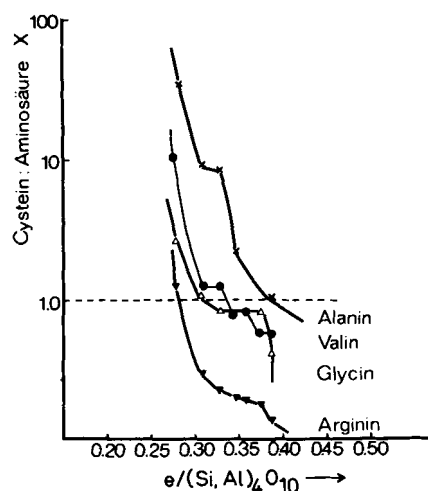


Abb. 8. Einfluß der Ladungsdichte auf die selektive Adsorption von Aminosäuren an Montmorillonit. Ausgangsmischung: Cystein:Aminosäure X = 1:1 (Molverhältnis). Angegebener Quotient: Molverhältnis Cystein:Aminosäure X im Adsorbat nach Gleichgewichtseinstellung. Die Gleichgewichtskonzentration wurde so gewählt, daß gerade das Plateau der Adsorptionsisotherme erreicht wird. Sie ist in allen Fällen vom Langmuir-Typ.

Bei niedriger Ladungsdichte wird Cystein stark angereichert, bei hoher Ladungsdichte vor allem das stärker basische Arginin. Ähnliche Selektivitäten, die einen starken Einfluß der isomorphen Substitution anzeigen, wurden auch bei anderen Aminosäurepaaren beobachtet.

Eine hohe, von der Ladungsdichte abhängige Selektivität zeigte sich auch bei Adsorptionsversuchen von Thymin und Adenin aus 10^{-5} M Lösungen bei $\text{pH}=4.0$ ^[10]. Die Menge des gebundenen Thymins ist vernachlässigbar klein, Adenin dagegen wird stark adsorbiert mit einem breiten Maximum bei mittlerer Ladungsdichte (Abb. 9a).

Anders sind die Verhältnisse, wenn die Adsorption aus Lösungen erfolgt, die Thymin und Adenin im Molverhältnis 1:1 enthalten (Abb. 9b). In einem engen Bereich der Ladungsdichte wird neben Adenin eine erhebliche Menge Thymin gebunden. Eine ähnliche spezifische Adsorption in einem engen Ladungsdichtebereich wird auch mit anderen korrespondierenden Purin- und Pyrimidinbasen-Paaren gefunden, nicht jedoch mit nicht korrespondierenden Paaren.

Der sehr spezifische Wert der Ladungsdichte, bei welchem die Basenpaar-Adsorption erfolgt, ist im wesentli-

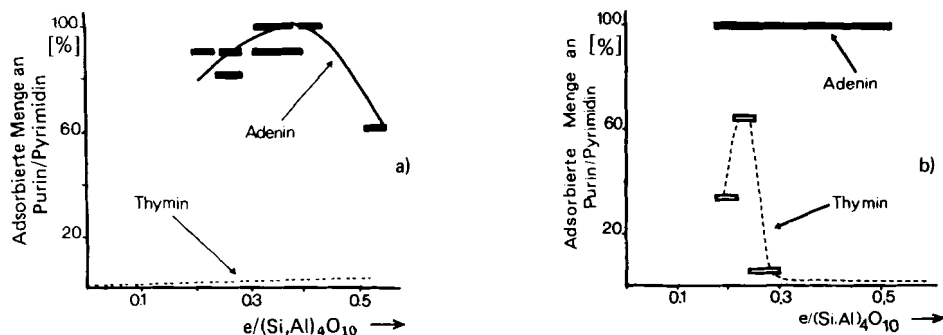


Abb. 9. Adsorption von Adenin und Thymin an Schichtsilicaten mit unterschiedlicher Ladungsdichte (10^{-5} M Lösungen, pH=4,0). a) Adsorption von reinem Thymin oder von reinem Adenin; b) Adsorption aus Mischungen von Thymin und Adenin (1:1) oder sukzessive Adsorption von Adenin mit nachfolgender Adsorption von Thymin an der Adenin-beladenen Probe.

chen durch den Platzbedarf des Paares vorgegeben. Die stärkere Base wird als Zwischenschicht-Kation gebunden, die schwächere nur über Wasserstoffbrücken und Dispersionskräfte. Da die Ringebenen der Basen parallel zu den Silicatschichten angeordnet sind, können sich H-Brücken nur zwischen korrespondierenden Paaren günstig bilden. Der Einfluß von Ladungsdichte und Ladungsverteilung im Silicat ist in Abbildung 10 erläutert. Die stärkere Base besetzt als Kation die Orte auf der Silicatschicht, in denen die negativen Ladungen lokalisiert sind (Abb. 10a). Bei definierten Verhältnissen bleibt dazwischen gerade noch ausreichend Platz zur Paarbildung für die korrespondierende Verbindung (Abb. 10b). Bei höherer Ladungsdichte ist dies sterisch nicht mehr möglich (Abb. 10c). Bei niedrigerer Ladungsdichte stünde ausreichend Platz zur Verfügung (Abb. 10d). Die kinetischen Verhältnisse sind aber sehr ungünstig, da sich der Schichtabstand in diesem Falle besonders stark erniedrigt. Man erreicht deshalb die Gleichgewichtseinstellung nicht.

Die in jeder Silicatschicht vorhandenen Bereiche mit unterschiedlicher Ladungsdichte haben also qualitativ und quantitativ unterschiedliche katalytische Funktionen und Selektivitäten. Der in einer Schicht verankerte Informationsgehalt ist groß. Jede Silicatschicht entspricht mehreren Multienzymkomplexen; die einzelnen katalytischen Funktionen sind voneinander weitgehend unabhängig.

6. Experimenteller Nachweis der Replikation

Die Experimente zum Nachweis dafür, daß bei der intercalierenden Synthese neuer Silicatschichten der volle Informationsgehalt der Matrix auf die Tochterschichten übertragen wird, wurden mit sorgfältig ausgelesenem und gereinigtem Matrixmaterial (Montmorillonit von Schwai-ba, Niederbayern, und von Cyprien) als „Elterngeneration“ (F_0) ausgeführt. Jedem Ansatz wurden etwa 10^{-8} – 10^{-9} g des Eltersilicats zugesetzt. Die „Nährlösung“ enthielt Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} und $Si(OH)_4$ in Konzentrationen, welche in den Modellversuchen mit Allevardit nur die intercalierende Synthese ermöglichten, aber keine Nucleation aus freier Lösung. Um innerhalb von drei Monaten homogene Nucleation aus Matrix-freier Lösung zu erhalten, hätten die Konzentrationen verdoppelt werden müssen. Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde über die Variation der Gesamtionenstärke variiert. Ein Teil von Al^{3+} und Orthokieselsäure wurde als Brenzcatechinkomplex ange-

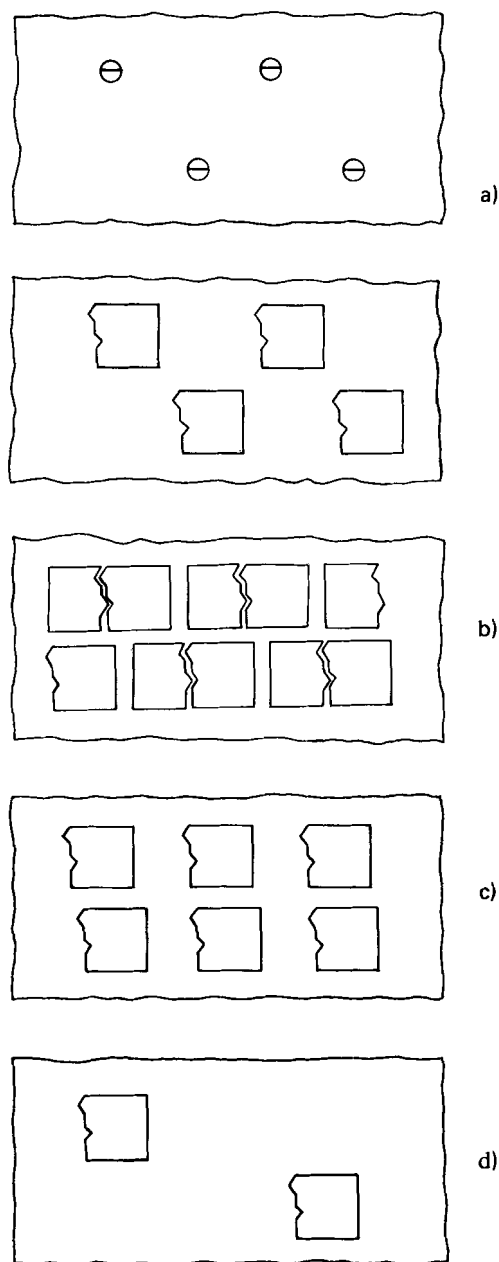


Abb. 10. Schematische Deutung der Abhängigkeit der selektiven Basenpaar-Adsorption von der Ladungsdichte. a) Aufsicht auf eine Silicatschicht mit fixierten negativen Ladungen, darunter eine mit Adenin als Zwischenschicht-Kation; b) räumliche Verhältnisse bei der Bildung des Basenpaares mit Thymin; c) keine freie Fläche für die Paarbildung bei zu hoher Ladungsdichte; d) überschüssige Fläche bei sehr niedriger Ladungsdichte. Die Paarbildung ist hier wegen einer besonders starken Erniedrigung des Schichtabstandes kinetisch gehemmt.

wendet. Die intercalierende Synthese wurde abgebrochen, nachdem sich etwa 10^{-5} – 10^{-6} g Montmorillonit gebildet hatten. Das Reaktionsprodukt („F₁-Generation“) wurde röntgenographisch und chemisch über die katalytischen Aktivitäten charakterisiert. Die mittlere Ladungsdichte und deren unterer und oberer Grenzwert wurden mit der Alkylammonium-Methode bestimmt.

Für die analoge Synthese der F₂-Generation dienten etwa 10^{-8} – 10^{-9} g der F₁-Generation als Matrix. Um das Matrixmaterial zu homogenisieren, wurde es über eine Kationenaustauschreaktion in die reine Na⁺-Form umgewandelt und bis zu einer Elektrolytkonzentration von weniger als 10^{-5} N im Waschwasser ausgewaschen. Die F_n-Generation wurde entsprechend mit 10^{-8} – 10^{-9} g der F_{n-1}-Generation als Matrix gezüchtet.

In Abbildung 11 sind die Ergebnisse einer solchen Versuchsserie aufgetragen. Die Zusammensetzung der „Zuchtlösung“ war derart gewählt, daß homogene Keimbildung in Abwesenheit der Matrixschichten und bei einer um den Faktor 2 erhöhten Konzentration Montmorillonit mit der Ladungsdichte $0.42 \text{ e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ ergeben hätte. Die Matrixschichten (F₀-Generation) hatten eine Überschußladung von $0.28 \text{ e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$. Abbildung 11 zeigt die Verteilung der Ladungsdichten und deren Mittelwerte in den Folgegenerationen F₁ bis F₂₂. Bis zur 10. Generation sind die Abweichungen gering. Ab der 16. bis 18. Generation nimmt die Zahl der Übertragungsfehler rapide zu. In der 20. Generation hat ein beachtlicher Anteil der Schichten Ladungsdichten über $0.33 \text{ e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$; Schichten mit dem ursprünglichen Mittelwert von $0.28 \text{ e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ sind kaum noch vorhanden.

Ergebnisse einer komplementären Versuchsserie sind in Abbildung 12 dargestellt. Hier hatte das Elternmaterial eine Ladungsdichte von $0.42 \text{ e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$, während die

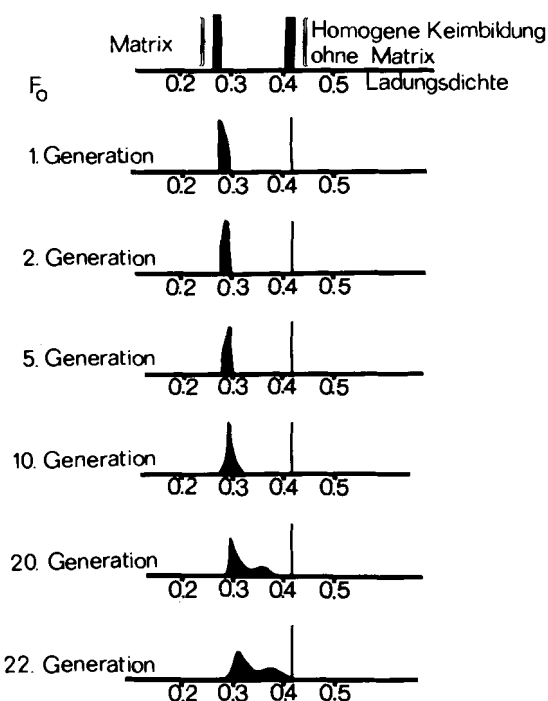


Abb. 11. Ladungsdichteverteilung in den Generationen F₀ bis F₂₂. F₀-Generation: $0.28 \text{ e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$; die Zusammensetzung der Nährlösung führt bei Konzentrationserhöhung in Abwesenheit einer Matrix zu $0.43 \text{ e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$.

Nährlösung in Abwesenheit von Keimen zu Ladungsdichten von 0.26 – $0.29 \text{ e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ geführt hätte.

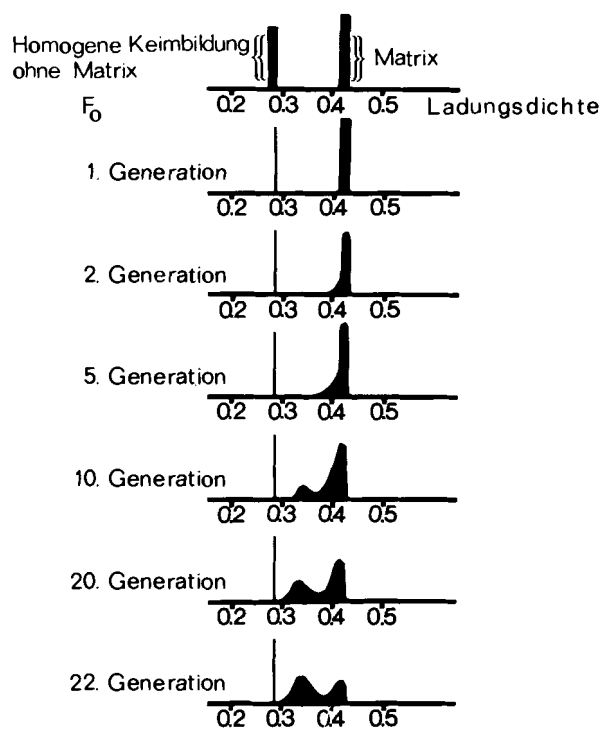


Abb. 12. Ladungsdichteverteilung in den Generationen F₀ bis F₂₂. F₀-Generation: $0.43 \text{ e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$; die Zusammensetzung der Nährlösung führt bei Konzentrationserhöhung in Abwesenheit einer Matrix zu 0.26 – $0.29 \text{ e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$.

In dieser Reihe ist die Fehlerhäufigkeit wesentlich größer als in der vorhergehenden. Bereits in der 10. Generation tritt ein zweites Maximum in der Ladungsdichteverteilung bei ca. $0.34 \text{ e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ auf.

Die katalytischen Aktivitäten sind von Replikationsfehlern in unterschiedlichem Ausmaß betroffen. Dies zeigt sich deutlich bei der Messung von katalytischen Aktivitäten in den einzelnen Generationen (Abb. 13). Die Generationen wurden unter den gleichen experimentellen Bedingungen gezüchtet wie in den Abbildungen 11 und 12. Die katalytischen Aktivitäten sind auf Präparate mit den maximalen Aktivitäten (=100%) normiert. Bei Verwendung niedrig geladener F₀-Proben verliert bereits die 6. Generation an Aktivität für die Reduktion $\text{Co}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$. In der 31. Generation ist der Einfluß der ursprünglichen Matrix (F₀) völlig verschwunden. Bei Verwendung einer höher geladenen F₀-Matrix macht sich eine Zunahme der Reduktionsaktivität erst nach der 20. Generation bemerkbar. Die Aktivität als Oxidationskatalysator, gemessen an der Oxidation von Anilin durch Luftsauerstoff und auf das aktivste Schichtsilicat (=100%) normiert, beginnt in der Serie mit der höher geladenen F₀-Generation von der 20. Generation an zu verfallen (Abb. 13b). In der Versuchsreihe mit der niedriger geladenen F₀-Matrix nimmt sie etwa von der 12. Generation an merklich zu.

Die Kapazität für die selektive Adsorption des Basenpaares Adenin/Thymin bleibt in den Proben, die sich von der niedrig geladenen Matrix ableiten, bis zur 26. Generation erhalten. Sie verbessert sich in den Proben der Gegenreihe von der 20. Generation an. Aus einer Analyse der

Einzelwerte ergeben sich Hinweise über Verteilung und Clusterbildung von Replikationsfehlern.

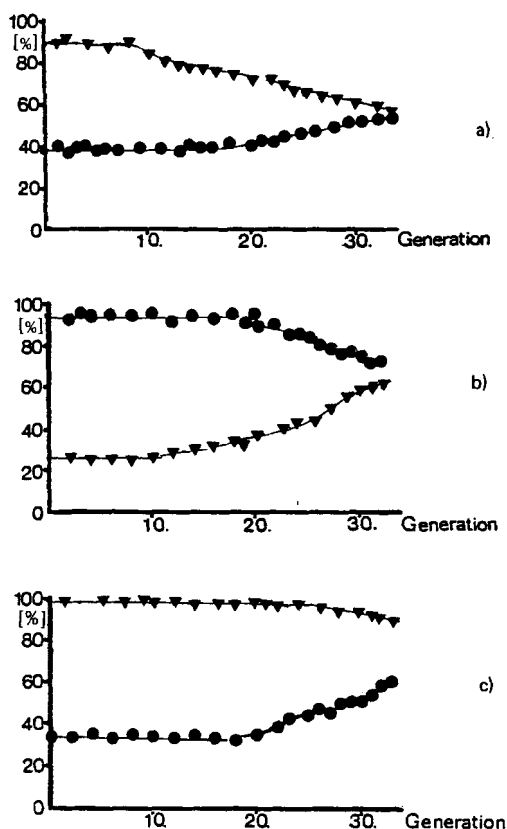


Abb. 13. Änderungen von katalytischen Aktivitäten in den Generationen F_0 bis F_{33} . a) Aktivität bei der Reduktion von Co^{3+} zu Co^{2+} ; b) Aktivität bei der Oxidation von Anilin; c) Aktivität bei der selektiven Adsorption des Paares Adenin/Thymin. ∇ bzw. \bullet : Ergebnisse mit Präparaten, die nach den Versuchsbedingungen in Abb. 11 bzw. 12 hergestellt wurden; Ladungsdichte (F_0): 0.28 bzw. 0.43 $\text{e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$.

Die hier beschriebenen Versuchsreihen beweisen, daß mit der einschließenden Synthese die in den Matrixschichten enthaltenen Informationen auf die Tochterschichten übertragen werden, also eine echte Replikation vorliegt. Die hohe Fehlerhäufigkeit bei der Replikation hängt wahrscheinlich mit der zweidimensionalen Natur des Informationsträgers zusammen, der gegenüber eindimensionalen Informationsträgern, z. B. der DNA, erhebliche Nachteile hat. Man muß aber auch berücksichtigen, daß unsere Experimentiertechnik^[11] möglicherweise noch nicht ausgereift ist.

7. Replikation und Evolution

Aus den bisher dargestellten Ergebnissen geht hervor, daß die stark quellungsfähigen Tonminerale vom Typ des Montmorillonits zur replikativen Selbstvervielfachung befähigt sind. Man kann solche Systeme als Modelle für Protolen betrachten. Replikationsfehler können zu einer Evolution dieses Protolens führen, da sie die in einer Einheit vorhandenen katalytischen Eigenschaften und Selektivitäten verändern. Dadurch kann die Vervielfachungsgeschwindigkeit erhöht oder vermindert werden.

Ein typischer Verzögerungsmechanismus tritt in Kraft, wenn durch die Fehler zusätzliche Bereiche mit hoher La-

dungsdichte entstehen. In solchen Bereichen werden aus der „Nährlösung“ z. B. K^+ -Ionen selektiv gebunden. Beim Überschreiten einer kritischen Konzentration an K^+ -Ionen im Schichtzwischenraum wird die Schichtabstandsänderung bei variablem Elektrolytgehalt und damit die Aufteilung in einzelne Schichten oder Schichtpaare blockiert. Eine solche Blockierung oder Verzögerung der Vervielfachung tritt auch dann auf, wenn eine „Mutante“ bei einer der möglichen katalytischen Reaktionen Produkte mit wesentlich höheren Molekulargewichten liefert. Mit steigendem Molekulargewicht werden die Reaktionsprodukte zunehmend fester gebunden. Sie lassen sich nicht mehr aus dem Schichtzwischenraum verdrängen und schließen damit diese „Mutanten“ von der weiteren Replikation aus.

8. Differenzierung

Eines der Probleme bei der Replikation eines zweidimensionalen Informationsträgers liegt in der Fixierung des Ortes, an dem die replizierende Synthese beginnt. Im analogen eindimensionalen Fall gibt es dafür im einfachsten Falle nur zwei Möglichkeiten. Im zweidimensionalen Fall kann die Replikation entweder statistisch um den ganzen Kristallumfang, sogar an mehreren Stellen gleichzeitig, einsetzen oder selektiv an Orten bestimmter Ladungsdichte starten. Versuchsreihen, bei denen die replikative Synthese abgebrochen wurde, bevor maximal 40% des Matrixmaterials neu synthetisiert waren, weisen auf einen sehr selektiven Start hin. Der Keimbildungsort hängt sehr empfindlich vom Verhältnis $\text{Na}^+:\text{K}^+:\text{Mg}^{2+}$ in der Lösung und von der Ladungsdichte der Matrix ab. Bei relativ hohen Ladungsdichten und großem $\text{K}^+:\text{Na}^+$ -Verhältnis startet die Synthese an den niedriger geladenen Bereichen der Grenzschicht. Bei niedrigem $\text{K}^+:\text{Na}^+$ -Verhältnis setzt sie in Bereichen mit hoher Ladungsdichte ein. Durch vorzeitigen Abbruch der replizierenden Synthese können auf diese Weise bestimmte Informationen selektiv abgegriffen werden. Der Durchmesser der neuen Schichten ist bei einem solchen vorzeitigen Syntheseabbruch natürlich viel kleiner als der der Matrixschichten. Die verwendeten Matrixschichten hatten einen Durchmesser von 600–800 Å; in den selektierten Bereichen betrug er dagegen nur 80–160 Å. Solche kleinen Schichten sind chemisch weniger stabil als die Matrixeinheiten. Daher sind die Möglichkeiten zur Differenzierung in diesem Modellsystem beschränkt. Die Nutzung für die Synthese sehr spezifischer Silikatkatalysatoren erscheint aber grundsätzlich lösbar. Beim Vervielfachungsschritt lassen sich die kleineren Teilchen nämlich wegen der geringeren Kolloidstabilität selektiv flocken.

In unserem Modellsystem fehlen Informationen für den Abbruch der Synthese, wenn die intercalierende neue Schicht die Größe der Matrixschichten erreicht. In der Natur scheint dieses Problem gelöst zu sein: Beim diadochen Ersatz werden anscheinend Spannungen in das Gitter eingebaut. Ist eine Grenzgröße erreicht, wird die Bildung einer neuen Schicht energetisch günstiger als das Weiterwachsen einer verspannten Schicht. In den Modellversuchen war es notwendig, eine entsprechende Information künstlich einzubauen. Zu diesem Zwecke wurden die Si-gebundenen Hydroxygruppen am Rande der Schichten

mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -Gruppen umgesetzt. Diese verhindern einerseits das Weiterwachsen der Matrixschichten und behindern andererseits das Wachstum der neuen Schichten über die Größe der Matrixschichten hinaus.

Ohne künstliche Stopper wachsen im Modellversuch Matrixschichten und Replicaschicht über die ursprüngliche Größe hinaus. Die Replicaschichten erhalten daher alle „genetischen“ Informationen der Matrix; sie übernehmen aber auch zusätzliche Informationen in ihr genetisches Material, welche allein durch die Umwelt bedingt sind. Diese neu aufgenommenen Informationen können an die nächste Generation genetisch weitergegeben werden. Das System ist somit ein einfaches Modell für die Lamarcksche Hypothese.

Bei unseren Versuchen hätte ein Wachstum der Tochterschichten über die Größe der Matrixschichten hinaus die Ergebnisse über die Replikation verfälscht. Deshalb wurden alle Synthesversuche zum frühestmöglichen Zeitpunkt abgebrochen und die Matrixschichten für jede Generation erneut mit Trimethylsilylgruppen „gestoppt“.

9. Die Möglichkeit der Evolution replikationsfähiger Systeme

Mit dem Nachweis, daß das Replikationsvermögen nicht auf das Nucleinsäure-Protein-System beschränkt ist, muß man die in Abbildung 1b angedeutete Möglichkeit überprüfen, nach der zwischen die chemische und die biologische Evolution eine Evolution von Protolen, d. h. eine Evolution replikationsfähiger Systeme, eingeschoben sein könnte.

Bei einer Diskussion über die Evolution des Replikationsprinzips muß nachgewiesen werden, daß die replizierende Synthese von einem gegebenen System auf ein chemisch völlig verschiedenes System übertragbar ist. Die replizierte Einheit sollte trotz veränderter Zusammensetzung den Informationsgehalt der Matrix mehr oder weniger vollständig übernehmen.

Die Informationsspeicherung setzt ein relativ beständiges System voraus, d. h. feste Bindungen und Konformationsstabilität. Abgesehen von den im Matrixsystem verankerten katalytischen Eigenschaften muß seine Synthese ohne zusätzliche spezifische Katalysatoren auskommen. Damit wird die Auswahl stark eingeschränkt.

Wir haben für unsere Versuche Graphitsäure (Graphitoxid) gewählt, die sich bei der Oxidation von Graphit mit ClO_2 , NO_2 oder Mn_2O_7 bildet^[12]. Sie besteht aus zweidimensionalen Schichten aus überwiegend sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff. Die vierte Valenz der meisten C-Atome ist mit funktionellen Gruppen, häufig OH-Gruppen unterschiedlicher Acidität, abgesättigt. Im geeigneten pH-Bereich sind die Schichten zweidimensionale Makroanionen, die über die zum Ladungsausgleich erforderlichen Zwischenschicht-Kationen zusammengehalten werden. Mit sinkendem Elektrolytgehalt bilden die Zwischenschicht-Kationen diffuse Doppelschichten. Die Doppelschichtabstoßung führt bei gleichzeitiger Wasseraufnahme zu einer Erhöhung des Schichtabstands, die wie bei Montmorillonit (Abb. 2) zur Aufteilung in isolierte, kinetisch unabhängige Schichten fortschreiten kann. Die Ladungsdichte auf den

Schichten kann über den pH-Wert einfach gesteuert werden. Trotz dieser formalen Ähnlichkeit mit Montmorillonit kann Graphitsäure selbst nicht als replikationsfähiges System bezeichnet werden. Es stehen keine Katalysatoren zur Verfügung, welche eine direkte Synthese zweidimensionaler Makromoleküle mit C—C-Bindungen aus niedermolekularen Ausgangsstoffen unter Bedingungen ermöglichen, unter denen eine intercalierende Synthese ablaufen kann.

Wir konnten jedoch Graphitsäure als Matrix für die intercalierende Synthese von Montmorillonitschichten verwenden. Zunächst entsteht eine reguläre Interstratifikation Montmorillonit : Graphitsäure = 1 : 1. Bei längerer Synthesedauer geht dieses Verhältnis in 3 : 1 über. Schließlich bildet sich ein Montmorillonit mit statistisch eingelagerten Graphitsäureschichten. Nach Abbruch der Synthese können die aus zweierlei Schichten aufgebauten Kristalle durch Erniedrigung der Elektrolytkonzentration auf $< 10^{-4}\text{M}$ in einzelne Graphitsäure- und Montmorillonitschichten desintegriert werden. Durch pH-Änderung wird die wirksame Ladung der Graphitsäureschichten verändert, was eine Flockung zu reinen Montmorillonitkristallen und Graphitsäurekristallen ermöglicht. Die auf diese Weise abgetrennten Montmorillonitkristalle können dann als Matrix für die weitere replikative Synthese von Montmorillonit verwendet werden.

Bei dieser Reaktionsfolge wird die Ladungsdichteverteilung der Graphitsäure weitgehend auf den Montmorillonit übertragen. Aus einer Nährlösung, die bei homogener Nucleation und höherer Konzentration Montmorillonit mit einer mittleren Ladungsdichte von $0.25\text{ e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ ergeben hatte, wurden zwischen den Graphitsäureschichten unter dem Einfluß der höher geladenen Matrix in zwei Versuchsreihen Silicatschichten mit 0.54 bzw. 0.43 $\text{e}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ erhalten.

Die Ladungsdichte an der Graphitsäure kann außer durch den pH-Wert auch durch Methylierung oder Acetylierung saurer Gruppen verändert werden. Auch solche Veränderungen spiegeln sich in der Ladungsdichte und Ladungsdichteverteilung, d. h. in den katalytischen Eigenschaften der Silicatschichten, wider. Es kann also Informationsgehalt von der Graphitsäure auf replikationsfähige Silicatschichten übertragen werden.

10. Schlußbetrachtung

Das Prinzip der Replikation und Selbstvervielfachung ist eine allgemeine Eigenschaft bestimmter makromolekularer Systeme; es ist nicht auf das Nucleinsäure-Protein-System beschränkt. Im Zusammenhang mit der Entstehung des Lebens muß man daher primitivere Lebensformen oder Formen von Protolen diskutieren. Es ist nicht auszuschließen, daß die Frage nach der Bildung von Nucleinsäuren und Proteinen im Laufe der chemischen Evolution falsch gestellt ist. Beide könnten bei einer Evolution replikationsfähiger Systeme entstanden sein.

Die hochquellfähigen Tonminerale sind ausgezeichnete Modelle für replikationsfähige Systeme; bei ihnen könnte es im Verlaufe vieler Replikationen zu einer Evolution und einer Selektion unter dem Einfluß der Umwelt kommen, wie wir dies auch von primitivsten Formen eines Protolens erwarten.

Die Frage, ob diese Schichtsilicate ein Glied in der Kette replikationsfähiger Systeme waren, kann noch nicht beantwortet werden. Zweifellos waren sie auf der präbiologischen Erde sehr häufig anzutreffen; von der Zahl kinetisch selbständiger Individuen her waren sie wahrscheinlich sogar das mit Abstand häufigste makromolekulare System. Sicher ist ein großer Teil davon durch Adsorption basischer und neutraler C-H-N-Verbindungen, die photochemisch, durch Glimmentladungen oder anders entstanden waren, von einer Selbstvervielfachung ausgeschlossen worden. Dieser Teil hat empfindliche Moleküle selektiv angereichert und gespeichert. Der Rest könnte sich replikativ vermehrt haben. Jeder Cyclus von Schneeschmelze oder Regenzeit und Dürre hat die äußeren Voraussetzungen für einen Replikationscyclus geschaffen.

Ein positiver Hinweis auf eine mögliche Bedeutung ergibt sich, wenn man *Haeckels* Postulat von der „Ontogenie als Abriß der Phylogenie“ auf Systeme von Protolen oder evolutionisierende replikationsfähige Systeme überträgt. Drei charakteristische Eigenschaften dieser Schichtsilicate könnten hier eine tiefere Bedeutung erlangen:

1. Die bemerkenswerte K^+/Na^+ -Selektivität,
2. die ausgeprägte Selektivität für alle korrespondierenden Purin/Pyrimidin-Basenpaare und
3. die Möglichkeit zur Bildung von Ferredoxin-ähnlichen Redoxkatalysatoren.

Aus Lösungen, welche $K^+ : Na^+ = 1 : 1$ enthalten, wird Kalium je nach Ladungsdichte auf 3 : 1 bis ca. 30 : 1 angereichert. Alle heute bekannten lebenden Systeme reichern Kalium ebenfalls innerhalb dieser Grenzen an.

Die korrespondierenden Basenpaare Purin/Pyrimidin bilden die Grundlage für den genetischen Code, der von den einfachsten blau-grünen Algen bis herauf zum Menschen der Gleiche ist.

Ferredoxine sind das entwicklungsgeschichtlich älteste der Enzymsysteme mit übereinstimmendem Grundprinzip: mindestens zwei SH-Gruppen in einem Abstand, der noch eine Thiolatbildung $-S-M-S-$ mit Metallionen ermög-

licht. Die S—M-Bindungslänge beeinflusst die Redoxeigenschaften. Sie wird erzwungen durch den starren Einbau der Cysteingruppen in zwei verschiedene Peptidstränge und deren Tertiärstruktur. In den Montmorillonitmodellen wird die S—M-Bindungslänge durch den Abstand der in den Silicatschichten fixierten negativen Ladungen sowie die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen diesen Ladungen und den NH_3^+ -Gruppen von Cystein erzwungen. Dadurch ist die Selektivität gering, denn die Paarbildung $-S-M-S-$ kann mit allen benachbarten Cysteineinheiten erfolgen. Die Selektivität wird groß, wenn Cysteingruppen zweier Peptidketten mit dem Metallion in Wechselwirkung treten müssen. Die Selektivität nimmt weiter zu, wenn vier Cysteingruppen mit dem Metallion koordiniert sind, wie dies in den entwicklungsgeschichtlich jüngeren Ferredoxinen der Fall ist.

Eingegangen am 15. Juli 1981 [A 384]

- [1] S. W. Fox, *Nature* 205, 328 (1965); *The Sciences* 1, 18 (1980).
- [2] A. G. Cairns-Smith, *J. Theor. Biol.* 10, 53 (1966); *The Life Puzzle*, Oliver & Boyd, Edinburgh 1971.
- [3] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, *Z. Kristallogr. A* 86, 340 (1933).
- [4] S. Caillère, S. Hénin, *Mineral. Mag.* 28, 612 (1949); S. Caillère, S. Hénin, J. Esquevin, *Bull. Soc. Fr. Minéral.* 76, 300 (1953); S. Hénin, O. Robichet, *Clay Miner. Bull.* 2, 110 (1954).
- [5] Armin Weiss, H. O. Becker, G. Lagaly, *Proc. Int. Clay Conf.* 1969, Vol. 2, Israel University Press, Jerusalem, S. 67; F. Veniale, H. W. van der Marel, *ibid.* S. 78.
- [6] W. B. Johnston, US-Pat. 2347562 (1944); F. O. Barrett, C. G. Goebel, K. M. Peters, US-Pat. 2793219 (1957); DBP 1134666 (1962); US-Pat. 3076003 (1963); US-Pat. 3157681 (1964); M. J. A. M. den Otter, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 72, 667, 875, 1056 (1970).
- [7] K. Barrett, R. Green, R. W. Sandberg, US-Pat. 2550469 (1951).
- [8] Armin Weiss, *Clay Clay Miner.* 10, 191 (1963).
- [9] M. Paecht-Horowitz, J. Berger, A. Katchalsky, *Nature* 228, 636 (1970).
- [10] G. E. Lailach, T. D. Thompson, G. W. Brindley, *Clay Clay Miner.* 16, 285, 295 (1968); 17, 95 (1969).
- [11] Unveröffentlicht; Teilergebnisse in G. Mai, Dissertation, Universität München 1969; P. Brunner, *ibid.* 1979; S. Fritz, *ibid.* 1978.
- [12] U. Hofmann, A. Frenzel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 63, 1248 (1930); U. Hofmann, E. König, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 234, 311 (1937); W. Scholz, H. P. Boehm, *ibid.* 369, 327 (1969); R. Krüger, Dissertation, Universität München 1980.