

4-Hydroxy-3-methoxy-5-isopropyl-propiophenon: Darstellung aus 6-Iso-propylguajacol¹⁹⁾ analog dem obigen propylsubstituierten Keton. Aus Hexan und Benzol-Hexan umkristallisiert, Prismen vom Schmp. 87–88°; Ausb. 60% d. Theorie.

$C_{13}H_{18}O_3$ (222.3) Ber. C 70.24 H 8.16 OCH₃ 13.96 Gef. C 70.07 H 8.16 OCH₃ 13.80

Äthyl-[4-hydroxy-3-methoxy-5-isopropyl-phenyl]-carbinol (VIIIa): Darstellung analog dem voranstehenden *n*-Propylderivat. Helles Öl, das nicht kristallisierte.

Coniferyl-methyläther (XIX): Die Lösung von 1 g Coniferylalkohol (XVI) in 80 ccm Chloroform wurde mit 80 ccm einer gesättigten (ca. 0.5 *m*) Lösung von trockenem HBr in Chloroform, entspr. ca. 6 Moll. HBr pro Mol. XVI, versetzt. Nach 1 Min. wurde zweimal mit je 200 ccm gesätt. NaHCO₃-Lösung durchgeschüttelt. Zu der durch Filtrieren getrockneten gelben Chloroformlösung wurden 20 ccm Methanol und 0.25 ccm HBr in Chloroform (entspr. 0.02 Mol. HBr pro Mol. XVIII) gegeben. Nach 15 Min. wurde die nun farblose Lösung mit verd. NaHCO₃ durchgeschüttelt, hierauf mit entwässertem Gips getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl wurde i. Hochvak. bei 150° Badtemp. destilliert. Ausb. 0.40 g eines fast farblosen Öls (XIX, UV-Spektrum s. Abbild. 5, Kurve 3).

Aus 0.35 g des öligen Produkts wurden bei Umsetzung mit Phenylisocyanat 0.49 g des Phenylurethans von XIX erhalten. Schmp. 118° (Lit.¹⁹⁾, 119°).

$C_{18}H_{19}O_4N$ (313.3) Ber. N 4.47 OCH₃ 19.81 Gef. N 4.56 OCH₃ 19.24

44. Werner Kuhn: Über das Alter der Sauerstoffatmosphäre der Erde

[Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel]

(Eingegangen am 26. September 1955)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Es ist wahrscheinlich, daß an Stelle der heute vorhandenen Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre der Erde ursprünglich eine reduzierende Atmosphäre, d. h. eine Atmosphäre mit bedeutendem Wasserstoffüberschuß vorhanden war. Die heutige Atmosphäre ist dieser Auffassung gemäß aus der ursprünglichen Atmosphäre dadurch entstanden, daß zunächst überschüssiger Wasserstoff und anschließend aus Ammoniak und Wasser chemisch freigesetzter Wasserstoff das Schwerefeld der Erde verlassen hat. Eine genauere Untersuchung der Bedingungen, welche für das Entweichen von Wasserstoff als H-Atome, H-Ionen usw. gültig sind, zeigt, daß eine Zeit von etwa $2 \cdot 10^9$ Jahren für die Umwandlung der ursprünglichen Atmosphäre mit Wasserstoffüberschuß in die heutige Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre tatsächlich genügt hat. Dies bedeutet, daß der Beginn des Lebens auf der Erde in einer Zeit stattgefunden haben dürfte, in welcher der heutige Sauerstoffüberschuß in der Atmosphäre noch nicht oder kaum und dafür mehr organische Substanz vorhanden war.

1. Problemstellung

In einer Arbeit über den Zustand des Erdinnern und seine Entstehung aus einem homogenen Urzustande haben W. Kuhn und A. Rittmann u. a. hervorgehoben¹⁾, daß die heute an der Oberfläche der Erde vorhandene Sauer-

¹⁹⁾ R. Adams, M. Hunt u. R. C. Morris, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2972 [1938].

¹⁾ Geol. Rdsch. **32**, 215 [1941], insbes. S. 251 ff.

stoffatmosphäre wohl nicht von Anfang an vorhanden war, daß vielmehr in einem früheren Zustande in der Atmosphäre ein großer Überschuß von Wasserstoff vorlag. Dementsprechend mußte in jenem Zeitpunkte der heute in der Atmosphäre vorhandene Sauerstoff als Wasser, der Stickstoff als Ammoniak und ein großer Teil des Kohlenstoffs als Methan neben überschüssigem Wasserstoff an der Oberfläche der Erde und in der Atmosphäre vorgelegen haben.

Die Tatsache, daß das Magma reduzierende Eigenschaften besitzt und daß die bei Vulkanausbrüchen aus der Tiefe zutage geförderten Gasmassen etwa 2% oder auch mehr freien Wasserstoff enthalten, zeigt in Übereinstimmung damit, daß die unter der Erdkruste vorhandene Substanz auch heute noch eine Wasserstoff im Überschuß enthaltende Atmosphäre liefern würde, wenn wir die Substanz für sich genommen auf Raumtemperatur brächten und aus den entweichenden Gasen eine neue Atmosphäre aufbauen würden.

Die Entstehung der heutigen Sauerstoffatmosphäre hätte man sich nach der angedeuteten Auffassung so vorzustellen, daß sich aus den obersten Schichten der Atmosphäre zunächst der überschüssige und dann weiterer durch Zerfall des Methans, des Ammoniaks und eines Teils des Wassers frei gesetzter Wasserstoff aus dem Schwerefeld der Erde entfernte. Naturgemäß käme das Entweichen von chemisch frei gesetztem Wasserstoff und damit die Bildung der Stickstoff-Sauerstoff-Atmosphäre erst von einem Zeitpunkte an in Frage, in welchem sich die auch heute noch andauernde Nachlieferung von freiem Wasserstoff aus dem Erdinnern infolge der Bildung einer festen Erdkruste genügend verlangsamt hatte. Wir gelangen also zu der Vermutung, daß die Stickstoff-Sauerstoff-Atmosphäre der Erde erst nach der Bildung einer festen Erdkruste entstanden ist. Für alle Fragen, welche mit der Entstehung des Lebens auf der Erde zu tun haben, ist diese Vermutung deswegen von Interesse, weil, wenn die Vermutung zutrifft, zur Zeit und unmittelbar nach der Entstehung der Erdkruste eine Atmosphäre vorlag, in welcher Wasser, Ammoniak und Kohlenwasserstoffe an Stelle von freiem Sauerstoff und Stickstoff zugegen waren, ein Zustand, welcher naturgemäß die Bereitstellung von größeren Mengen spezieller organischer Verbindungen wie Kohlenwasserstoffen und Aminosäuren wesentlich erleichterte²). Ich bin auf diesen Punkt gesprächsweise durch Herrn H. Kautsky aufmerksam gemacht worden, ebenso auf die damit zusammenhängende Frage, ob überhaupt die Bedingungen für das Entweichen von Wasserstoff aus dem Schwerefeld der Erde so beschaffen sind, daß sich die Bildung der heutigen Atmosphäre aus einer ursprünglich Wasserstoff im Überschuß enthaltenden Atmosphäre in der in Frage kommenden Zeit von 1 bis 3mal 10^9 Jahren praktisch vollzogen haben kann. Die nachfolgenden überschlagsmäßigen Betrachtungen werden zeigen, daß diese Zeit tatsächlich genügt hat.

²) In dieser Richtung angestellte Versuche sind vor einiger Zeit von St. L. Miller, *Science* [Washington] 117, 528 [1953], veröffentlicht worden.

2. Betrachtung über das Entweichen von Gasen aus dem Schwerfeld eines Planeten

Eine quantitative Betrachtung über die Möglichkeit des Entweichens einzelner Elemente aus dem Schwerfeld eines Planeten ist zuerst von J. H. Jeans³⁾ angestellt worden. Diese Betrachtung geht davon aus, daß wir in der Gasatmosphäre beispielsweise der Erde infolge der nach außen stetigen Druckabnahme (Barometerformel) eine Stelle, etwa im Abstände r vom Mittelpunkt des Planeten, angeben können, von der aus Atome oder Moleküle, deren Geschwindigkeit den erforderlichen Minimalbetrag übersteigt, ohne Zusammenstöße mit anderen Teilchen zu erfahren, das Schwerfeld des Planeten verlassen können. Die Zahl der Moleküle oder Atome, deren Geschwindigkeit den erforderlichen Betrag übersteigt, wird ihrerseits aus dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz entnommen. Ist n die Zahl von Molekülen oder Atomen der betrachteten Sorte pro ccm der Gasatmosphäre an der Stelle r , ferner g die dort vorhandene Schwerebeschleunigung, T die absolute Temperatur, k die Boltzmann'sche Konstante und m die Masse des einzelnen Moleküls oder Atoms, so ist (nach Jeans) die Anzahl ν von Teilchen der betrachteten Sorte, welche von der Stelle r aus pro cm² pro Sekunde die Planetenatmosphäre verlassen, gleich

$$\nu = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-\frac{mgr}{kT}} \left[1 + \frac{mgr}{kT} \right] \quad (1)$$

Unter der Annahme, daß von Drucken von etwa 10^{-9} Atm an praktisch keine gaskinetischen Zusammenstöße mehr stattfinden, befindet sich die Stelle, von der aus Teilchen, ohne Zusammenstöße zu erfahren, aus dem Gravitationsfelde der Erde entweichen können, in etwa 500 bis 700 km Entfernung von der Erdoberfläche, also in einem Abstände r von rund 7000 km vom Erdmittelpunkt. Da der mittlere Erdradius bekanntlich etwa gleich 6370 km ist, heißt dies, daß sich die Schwerebeschleunigung g an der Stelle r von der Schwerebeschleunigung an der Erdoberfläche nur wenig unterscheidet, so daß wir in den folgenden ungefähren Betrachtungen für g den der Erdoberfläche entsprechenden Wert von $g = 981$ benutzen werden. Setzen wir in Formel (1) für m die Masse des Wasserstoffatoms ein und setzen wir an der Stelle r einen Wert $T = 700^\circ$ abs., was den Verhältnissen in den oberen Schichten der Atmosphäre, insbesondere wenn dieselben von der Sonne bestrahlt sind, ungefähr entspricht⁴⁾, und bezeichnet n_H die Anzahl von Wasserstoffatomen pro ccm an

³⁾ Dynamische Theorie der Gase, Verlag Fr. Vieweg & Sohn, A. G., Braunschweig, 1926, S. 428 ff.

⁴⁾ Die Temperatur an der Stelle r ist mit $T = 700^\circ$ abs. eher zu tief als zu hoch angesetzt, indem in der neueren Literatur Temperaturen von 1400° und mehr angegeben werden. Siehe z. B. N. C. Gerson in Geophysics [Hrsg. H. E. Landsberg, New York 1952], S. 165, sowie M. Nicolet in The Earth as a Planet; The Solar System II [Hrsg. G. P. Kuiper, Chicago 1954] S. 651. Dafür ist umgekehrt der Druck an der Stelle r mit 10^{-9} Atm eher zu hoch angesetzt; eine Änderung der Annahmen im Sinne einer Erhöhung der Temperatur und einer gleichzeitigen Erniedrigung des Druckes an der Stelle r würde die im Text beschriebenen Verhältnisse nur wenig und die Schlußfolgerungen nicht ändern.

der Stelle r so ist die Anzahl $[\nu_{\text{H}}]_{\text{H}}$ von Wasserstoffatomen, welche die Erdatmosphäre als Wasserstoffatome pro cm^2 pro Sekunde verlassen, zufolge von Gl. (1)

$$[\nu_{\text{H}}]_{\text{H}} = n_{\text{H}} \cdot 10^6 \cdot e^{-10} = n_{\text{H}} \cdot 50 \quad (1a)$$

(Entweichen von Wasserstoff in Form von atomarem Wasserstoff; $T = 700^\circ \text{ abs.}$)

Für die Anzahl von Wasserstoffatomen, welche die Erde in Form von Wasserstoffmolekülen (in Form von H_2) verlassen, würde entsprechend

$$[\nu_{\text{H}}]_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \cdot \frac{2}{\sqrt{2}} \cdot \frac{50}{2 \cdot 10^4} \cdot 20 = n_{\text{H}_2} \cdot \frac{1}{15} \quad (1b)$$

(Entweichen von Wasserstoff in Form von molekularem Wasserstoff; $T = 700^\circ \text{ abs.}$)

Neben dem Entweichen von Wasserstoffatomen und Molekülen kann, wie schon von W. Kuhn und A. Rittmann angedeutet und von W. Kuhn genauer ausgeführt wurde⁵⁾, ein Entweichen von Wasserstoff in Form von H^\oplus -Ionen oder H_2^\oplus -Ionen von großer Bedeutung werden. In ionisierten Atmosphären entweichen, wie dort aufgeführt wurde, die Elektronen infolge ihrer kleineren Masse leichter als alle andern in der Atmosphäre vorhandenen Teilchen, mit der Folge, daß eine positive elektrostatische Aufladung der Planetenatmosphäre gegen den Weltraum entsteht und daß positive Ionen infolge der hinzutretenden elektrostatischen Abstoßung leichter als ungeladene Teilchen entweichen können. Wie in der genannten Arbeit gezeigt wurde, erniedrigt sich der Faktor $e - \frac{mgr}{kT}$ in Gl. (1) ungefähr auf $e - \frac{mgr}{2kT}$. Für das Entweichen von Wasserstoff in Form von H^\oplus -Ionen erhalten wir daher

$$[\nu_{\text{H}}]_{\text{H}^\oplus} = n_{\text{H}^\oplus} \cdot 50 \cdot \sqrt{2} \cdot 10^2 = n_{\text{H}^\oplus} \cdot 7 \cdot 10^3 \quad (1c)$$

(Entweichen von Wasserstoff in Form von H^\oplus aus dem Schwerefeld der Erde; $T = 700^\circ \text{ abs.}$)

und für das Entweichen in Form von Wasserstoffmolekülonen

$$[\nu_{\text{H}}]_{\text{H}_2^\oplus} = n_{\text{H}_2^\oplus} \cdot 140 \quad (1d)$$

(Entweichen von Wasserstoff in Form von Wasserstoffmolekülonen; $T = 700^\circ \text{ abs.}$)

Für die Anzahl von Wasserstoffatomen, welche sich in Form von H_2 , H , H^\oplus und H_2^\oplus insgesamt pro cm^2 pro Sekunde aus der Erdatmosphäre entfernen, würden wir hiernach als Summe von (1a) bis (1d) erhalten:

$$\nu_{\text{H}} = 50 \cdot n_{\text{H}} + \frac{1}{15} \cdot n_{\text{H}_2} + 7 \cdot 10^3 n_{\text{H}^\oplus} + 140 \cdot n_{\text{H}_2^\oplus} \quad (2)$$

(für $T = 700^\circ \text{ abs.}$)

⁵⁾ Verhandlungen der Naturforsch. Gesellschaft in Basel 59, 62 [1948].

3. Abschätzung der für eine Änderung der Zusammensetzung der Atmosphäre benötigten Zeit

Auf Grund dieser Überlegungen würde eine aus fast reinem Wasserstoff bestehende Atmosphäre aus dem Schwerefeld der Erde rasch entweichen, insbesondere dann, wenn wir an der Stelle r eine unter Wirkung der Sonnenbestrahlung eintretende Aufspaltung des H_2 in Atome berücksichtigen. Setzen wir nämlich $n_H = 3 \cdot 10^{10}$ (entsprechend einem Druck von 10^{-9} Atm an der Stelle r) und vernachlässigen alles übrige in (2), so würden pro cm^2 pro Sekunde $1.5 \cdot 10^{12}$ Wasserstoffatome weggehen. In einem Jahr wären dies $5 \cdot 10^{19}$ H-Atome pro cm^2 und in 10^7 Jahren $5 \cdot 10^{26}$ Atome oder 1000 g/cm^2 . Wir können daher annehmen, daß sich überschüssiger Wasserstoff relativ rasch aus der Atmosphäre der Erde entfernt hat, und zwar mit solcher Geschwindigkeit, daß eine Abnahme des Wasserstoffdrucks um eine Atmosphäre in 10^7 Jahren erfolgte, möglicherweise, bei Berücksichtigung der Ionisierung, noch wesentlich rascher.

Nach Entfernung des überschüssigen Wasserstoffs aus der Atmosphäre und zum Teil schon vorher war an der Stelle r nicht Wasserstoff, sondern ein Gemisch von Wasserstoff mit NH_3 , H_2O usw. vorhanden. Für diese Phase der Änderung der Erdatmosphäre kann n_H an der Stelle r nicht mehr gleich $3 \cdot 10^{10}$ gesetzt werden. Das Entweichen von Wasserstoff muß also in dieser Phase langsamer erfolgt sein. Wie eingangs bemerkt wurde, mußte der Wasserstoff, bevor er in einer der in (1a) bis (1d) genannten Form entweichen konnte, zunächst aus NH_3 und aus H_2O freigesetzt werden. Die Freisetzung dürfte unter Wirkung des UV-Anteils der Sonnenstrahlung im Falle des NH_3 ziemlich rasch erfolgt sein.

Wenn die Erdatmosphäre nach der besprochenen, relativ raschen Entfernung von überschüssigem Wasserstoff von der heute vorhandenen Atmosphäre dadurch unterschieden war, daß der heute vorhandene Stickstoff als NH_3 und der heute vorhandene freie Sauerstoff als Wasser vorlagen, so ergibt sich die Menge des chemisch frei zu setzenden und dann aus der Atmosphäre zu entfernenden Wasserstoffs offenbar in folgender Weise: Über einem Quadratcentimeter der Erde befinden sich heute ungefähr 750 g Stickstoff, an welchen, wenn dieser Stickstoff seinerzeit als Ammoniak vorlag, $750 \cdot \frac{3}{14} = 160 \text{ g}$ Wasserstoff gebunden waren. Über einem Quadratcentimeter der Erde befinden sich außerdem ungefähr 250 g Sauerstoff, an welchen, wenn dieser Sauerstoff damals als Wasser vorlag, $250 \cdot \frac{2}{16} = 30 \text{ g}$ Wasserstoff gebunden waren.

Nach Entfernung des zunächst vorhandenen überschüssigen freien Wasserstoffs waren also pro cm^2 der Erde insgesamt $160 + 30 = 190 \text{ g}$ Wasserstoff oder $1.140 \cdot 10^{26}$ Wasserstoffatome aus NH_3 oder H_2O freizusetzen und ins Weltall abzugeben, um aus der, nach Entfernung des freien Wasserstoffs, vorliegenden Atmosphäre die heutige Atmosphäre entstehen zu lassen. Wenn sich von jedem cm^2 der Erdoberfläche diese Wasserstoffmenge im Laufe von $2 \cdot 10^9$

Jahren oder $6 \cdot 10^{16}$ Sekunden entfernt haben soll, so sieht man, daß durchschnittlich pro cm^2 und pro Sekunde an der Stelle r ungefähr

$$\nu_{\text{H}} = 2 \cdot 10^9 \text{ H-Atome} \quad (3)$$

in Form von H , H^{\oplus} , H_2^{\oplus} oder H_2 entfernt werden mußten. Um dies zu ermöglichen, mußten offenbar nach Gl.(2) an der Stelle r , an der sich insgesamt etwa $3 \cdot 10^{10}$ Atome oder Moleküle pro cm^2 befinden (entspr. einem Druck von 10^{-9} Atm), vorhanden gewesen sein

$$n_{\text{H}} = \frac{\nu_{\text{H}}}{50} = 4 \cdot 10^7 \text{ H-Atome pro ccm} \quad (3a)$$

oder

$$n_{\text{H}^{\oplus}} = \frac{\nu_{\text{H}}}{7 \cdot 10^3} = 3 \cdot 10^5 \text{ H}^{\oplus}\text{-Ionen pro ccm} \quad (3b)$$

Nach (3a) würde es also genügen, daß etwa ein Promille der an der Stelle r vorhandenen Atome und Moleküle Wasserstoffatome waren, und nach (3b), daß etwa der 10^{-5} te Teil der dort vorhandenen Elementarteilchen H^{\oplus} -Ionen waren, bzw. es würde eine entsprechende Kombination, z. B. je die Hälfte der genannten Konzentrationen von H-Atomen und H^{\oplus} -Ionen genügen, um die Ausbildung der Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre in einem Zeitraum von $2 \cdot 10^9$ Jahren möglich zu machen. In Anbetracht der bekannten starken Ionisierung der Stratosphäre⁶⁾ und der intensiven photochemischen Wirkung der auf sie auftreffenden Sonnenbestrahlung⁷⁾ können diese Zahlen als plausibel betrachtet werden. Offenbar ist diese zahlenmäßige Übereinstimmung eine starke Stütze für die Auffassung, daß zur Zeit unmittelbar nach der Bildung einer festen Erdkruste eine Atmosphäre mit Überschuß an Wasserstoff und mit großem Gehalt an Ammoniak und Kohlenwasserstoffen vorhanden war und daß die heutige Stickstoff-Sauerstoff-Atmosphäre der Erde zeitlich wesentlich nach Bildung der festen Erdkruste durch Entweichen von ursprünglich vorhandenem überschüssigem und anschließend durch Entweichen von chemisch freigesetztem Wasserstoff aus den obersten Schichten der Atmosphäre zustande gebracht wurde, in solcher Weise, daß sich die Entstehung des Lebens auf der Erde unter Bedingungen vollzog, welche für die Entstehung einer Vielfalt organischer Verbindungen günstiger als die heute vorhandenen Bedingungen waren.

⁶⁾ Es befinden sich z.B. in der Ionosphäre in einer Höhe von 400 km über der Erdoberfläche etwa $7 \cdot 10^5$ Elektronen pro ccm. Siehe z.B. D. R. Bates, *The Physics of the upper Atmosphere* in „*The Earth as a Planet*“ (*The Solar System II*) [Hrsg. G. P. Kuiper, Chicago 1954]. Für Angaben über ähnliche Elektronendichten beispielsweise in 158 km über der Erdoberfläche siehe z.B. J. C. Seddon, *Rocket Exploration of the upper Atmosphere* [Hrsg. R. L. F. Boyd u. M. J. Seaton, London 1954], S. 221; siehe auch W. J. Berning, ebenda S. 265.

⁷⁾ Es sei beispielsweise angegeben, daß jedem cm^2 der Erdoberfläche pro Sekunde ungefähr 10^{16} Lichtquanten, deren Wellenlänge zwischen 2000 und 3000 Å liegt, von der Sonne zugestrahlt werden.