

# **Die Produktivität von Funkenentladungen in Miller-Experimenten**

**Eine Untersuchung im Rahmen von  
Jugend Forscht  
1991**

**Laurence Loewe**

**Gutenbergstr. 2d  
W-8520 Erlangen  
Tel. (09131)65403**

**Werner-Sombartstr. 37/648  
W-7750 Konstanz  
Tel. (07531)50448**

DIE PRODUKTIVITÄT VON FUNKENENTLADUNGEN IN  
MILLER-EXPERIMENTEN

Kurzfassung

Laurence Loewe      Werner-Sombartstr.37/648  
W-7750 Konstanz    Tel.(07531)50448      oder:  
Gutenbergstr.2d/8520 Erlangen/(09131)65403

In Miller-Experimenten wird versucht, die Entstehung organischer Substanzen auf der Urerde zu simulieren. Als Energiequelle dienen Funkenentladungen in einem Reaktionskolben, der mit 'Uratmosphäre' gefüllt ist. Bei der Übertragung auf die Situation der Urerde wurde bisher angenommen, daß die Produktion organischer Substanz proportional zu der Energie der Funkenentladungen ist (=konstante Produktivität).

In dieser Arbeit wurde die durch unterschiedliche Funken produzierte Menge an Blausäure (HCN) und Formaldehyd (HCHO) gemessen. Es zeigte sich, daß Funken höherer Energie weit weniger produktiv waren, als Funken geringerer Energie. Dieses Ergebnis wirft die Frage auf, ob die Bedingungen der Miller-Experimente ohne weiteres auf die der Urerde übertragbar sind. Denn wenn Funken mit verschiedener Energie im Labor schon so unterschiedlich produktiv sind, so liegt nahe, daß sich die Wirkung der Blitze in der Natur schlecht voraussagen läßt.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	2
2. Material und Methoden	3
2.1. Funkengeneratoren	3
a) Marxgenerator ungedämpft	3
b) Marxgenerator gedämpft	3
c) Pulsgenerator	3
d) Funkeninduktor	4
2.2. Meßausrüstung zur Bestimmung der Plasmaparameter	4
2.3. PROF - das Auswertungsprogramm	4
2.4. Apparatur und Ablauf der Experimente	5
2.5. Blindproben und Blindversuche	5
2.6. Analytik	5
3. Die Plasmaparameter der Funken	6
3.1. Kriterien der Beurteilung von Funken und Blitzen	6
3.2. Interessante Plasmaparameter	6
4. Resultate der Experimente	7
4.1. Methylamin wird in Mengen produziert	7
4.2. Hydrolyse ist für Aminosäuresynthese nötig	7
4.3. Produktivitäten sind nicht konstant	7
5. Diskussion und Bedeutung der Resultate	8
5.1. Methylamin blockiert Kettenwachstum	8
5.2. Hydrolysebedingungen erschweren Kondensationen	8
5.3. Produktivitätendifferenzen verkomplizieren alles	8
6. Schluß	9
7. Literatur	9
8. Danksagung	10
Aufbau der Funkengeneratoren	11
Exemplarisches UIP-Bild	12
Aufbau der Apparatur	13
Zusammenstellung wichtiger Meßdaten	14
Vergleich der einzelnen Experimente	15

----- Abkürzungen:

Blitz	: Natürliche elektrische Entladung
Funke	: Künstliche elektrische Entladung
uMarx	: ungedämpfter Marxgenerator (funke)
gMarx	: gedämpfter Marxgenerator (funke)
Puls	: Pulsgenerator (funke)
Fuind	: Funkeninduktor (funke)
UIP-Bild:	Spannungs- Strom- Leistungsverlauf eines Funkens
PROF	: Programm zur Berechnung der <u>PRO</u> duktivität von <u>FUN</u> ken
DC	: <u>D</u> ünnschicht <u>C</u> hromatographie

## 1. Einleitung

Die Frage nach dem Ursprung des Lebens faszinierte schon viele Forscher. Nachdem Pasteur 1864 die Urzeugung widerlegt hatte, entwickelte sich mit der Zeit die Theorie der chemischen Evolution. Sie sagt, daß auf der Urerde anorganische Moleküle durch Energie in organische umgesetzt wurden. In einer wässrigen Lösung angereichert, - salopp 'Ursuppe' genannt - sollen sie sich durch chemische Prozesse zur ersten Zelle entwickelt haben.

Das erste Modell einer Ursuppe wurde 1955 von Miller durch Funken in einem Gasgemisch erzeugt und enthielt u.a. Aminosäuren.

Seine Arbeit wurde als experimentelle Bestätigung chemischer Evolution gewertet und war Ausgangspunkt für viele weitere Experimente, so daß die Chemie von Ursuppen heute relativ gut bekannt ist (1,11,12).

Solche Ursuppenexperimente sind Simulationen von (angenommenen) Prozessen auf der Urerde und es muß geprüft werden, in wie weit sie sich tatsächlich auf letztere übertragen lassen (vgl.: Diskussion in 2-5,26-31).

Bei Millers Experimenten ist zu diskutieren:

- (1) die Zusammensetzung der Gase (Kolben  $\leftrightarrow$  Uratmosphäre)
- (2) die Energiequelle (künstliche Funken  $\leftrightarrow$  natürliche Blitze)
- (3) die Folgen des geringen Volumens des Kolbens (Viele Prozesse wirken anders in der Weite der Urerde)
- (4) unterschiedliche katalytische Effekte im Kolben (z.B. durch Glaswände, Elektroden) die in der Natur fehlen und umgekehrt
- (5) Die Unterschiede im Hydrolysegeschehen.

Im Rahmen dieser Arbeit können nicht alle diese Fragen thematisiert werden. Der Schwerpunkt soll hier auf der Frage nach der Vergleichbarkeit unterschiedlicher Funken liegen, da dies in der einschlägigen Literatur scheinbar nicht diskutiert wird.

Zum Vergleich wird die Produktivität (mol/J) herangezogen; sie sagt aus, welche Menge einer bestimmten Substanz dieser Funke unter gegebenen Umständen synthetisiert.

Bisher wurde die Übertragbarkeit der Produktivität von Funken auf Blitze nicht überprüft und diskutiert. Vielmehr wurde für beide die gleiche Produktivität vorausgesetzt. Folgende Gedankengänge aus einem Standardwerk der Chemischen Evolution (11; S.60) sollen verdeutlichen, wie man bisher gerechnet hat:

Ein Blitz hat im Mittel 6.7 GJ Energie. Wenn man 420 kJ braucht, um 1 Mol Blausäure (HCN) zu synthetisieren, dann hätte der durchschnittliche Blitz auf der Urerde etwa 430 kg HCN zur Ursuppe beigetragen (Produktivität: 2400 nMol/J).

Der gleiche Ansatz findet sich auch in neueren Arbeiten. Es wird davon ausgegangen, daß man die Menge von Molekülen auf der Urerde abschätzen kann, indem man die Produktivität einer Energiequelle mit der vermutlich vorhandenen Menge dieser Energie kombiniert (23).

Mathematisch formuliert gilt demnach für eine bestimmte Substanz:

$$P(\text{na}) = \frac{P(\text{fu})}{E(\text{fu})} * E(\text{bl}) \quad (\text{Gl.1})$$

Wobei:  $P(\text{na})$  = Produktion in mol eines Blitzes in der Natur

$P(\text{fu})$  = Produktion in mol eines Funkens

$E(\text{fu})$  = Energie des Funkens (im Labor)

$E(\text{bl})$  = Energie eines Blitzes in der Natur

Hier wird vorausgesetzt, daß die Produktivität von Laborfunken und Blitzen in etwa gleich ist. Wenn dies richtig ist, dann sollte entsprechendes erst recht für verschiedene Funken im Kolben gelten, da sie sich untereinander mehr ähneln als den Blitzen. Um diese Annahme zu prüfen, sollen verschiedene Funken auf ihre Produktivität hin untersucht werden.

## 2. Material und Methoden

Dafür muß der erste Schwerpunkt auf der Erzeugung und Charakterisierung verschiedener Funken liegen, der zweite auf der Quantifizierung ihrer chemischen Wirkung.

### 2.1. Die Erzeugung unterschiedlicher Funken

Mit den drei im Anhang beschriebenen Funkengeneratoren wurden vier verschiedene Funken erzeugt. Aus der Vielfalt der gesammelten Informationen können hier nur exemplarische Werte weitergegeben werden (vgl. auch Tabelle S.14).

a) Der ungedämpfte Marxgenerator (=uMarx). liefert die energie- und leistungsstärksten Funken und liegt mit etwa 0.6 J und 6-7 Megawatt im Leistungsmaximum (für etwa 20-30ns) an der Grenze der Möglichkeiten von Jugend Forscht Eigenbauten. Beim Bau von Marx mußte viel Zeit in die Isolation investiert werden, da die Ausgangspulse 30 kV deutlich übersteigen. Seine Funken sind gut reproduzierbar, vor allem wenn die Funkenstrecke nicht sehr lang ist. Im Anhang wird das UIP-Bild von uMarx mit 10mm Funkenstrecke gezeigt. Deutlich zu sehen ist das schwingende Verhalten der Entladung mit einem maximalen Strom von ca. 700 A.

b) Der gedämpfte Marxgenerator (=gMarx).

Hier wird die Schwingung durch einen zusätzlichen Widerstand so stark gedämpft, daß sich nur die erste Halbwelle ausbildet. Die Energie liegt bei 0.1 J, das Leistungsmaximum bei etwa 2.5 MW und der maximale Strom bei ca. 400 A.

c) Der Pulsgenerator (=Puls). Da Pulsfunken auch gedämpft schwingen, ähnelt das UIP-Bild qualitativ dem von uMarx. Die Isolationsprobleme sind wegen der deutlich niedrigeren Spannung erheblich kleiner. Dagegen muß wegen der erhöhten Wiederholfrequenz das innere öfters kontrolliert werden: Aggressive Gase und Elektrodenabbrand ändern dort die Schalterzündspannung, die nachgestellt wird. Seine Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit im Langzeitbetrieb ist ausreichend. Seine Energie liegt bei etwa 12 mJ, die maximale Leistung bei über 100 kW und der Maximalstrom bei knapp 30 A.

d) Der Funkeninduktor (=Fuind). Er wurde ursprünglich mit einem wagnerschen Hammer bei hoher Wiederholfrequenz betrieben. Da die so erzeugten Funken sehr unterschiedlich in ihrem Stromverlauf waren und der Unterbrecherkontakt (wegen Elektrodenabbrand der Mo-Schicht) nicht für Dauerbetrieb geeignet war, wurde eine Transistorzündung mit Impulserzeugung gebaut. Diese ist für Dauerbetrieb gut geeignet, unkompliziert und erzeugt reproduzierbare Signale. Seine Funken liegen mit 4 mJ am unteren Ende der Stärkeskala und haben ein qualitativ ähnliches UIP-Bild wie gMarx, nämlich eine Halbwelle. Da diese Funken sehr kurz sind, ergibt sich ein Leistungsmaximum von 150 kW bei einem Strommaximum von nur 17 A.

## 2.2. Meßausrüstung zur Bestimmung der Plasmaparameter.

Um die genauen Eigenschaften der Funken zu bestimmen, wären aufwendige Messungen der Elektronen- sowie Ionen-temperaturen und -konzentrationen im Plasma durchzuführen. Da dies meine Möglichkeiten um ein Vielfaches sprengen würde, möchte ich mich auf Messungen des Strom- Spannungsverlaufs beschränken. Eine Zeichnung des endgültigen Meßaufbaus findet sich auf Seite 11. Gemessen wird in der Versuchsumgebung, um Verfälschungen durch veränderte Zuleitungen etc. zu vermeiden. Meßkabine und abgeschirmte Kabel sind nötig, um vor bildstörenden Hochfrequenz-Signalen schützen.

Um aus dem Strom- und Spannungsverlauf den Leistungsverlauf zu errechnen (= UIP-Bild erzeugen), ist die gleichzeitige Aufzeichnung beider Größen wichtig. Hierzu eignet sich das Digitale Speicher Oszilloskop 4072 von Gould. Da es zu einem Online-Datenaustausch mit meinem Atari ST Computer fähig ist, wurden alle Messungen dort sofort zur Auswertung und Dokumentation abgespeichert.

Durch das computerisierte Auswertungsverfahren ist es möglich viele Bilder eines Funkens zu verrechnen und so bei der Errechnung der Fehlerschranken seine Reproduzierbarkeit zu berücksichtigen. Daran war bei meinen ersten Messungen mit Analogtechnik und manueller Auswertung gar nicht zu denken.

Das Kalibrieren des Tastkopfes geschieht über Testpulse, das der Strompickupspule über Berechnungen aus dem U/I-Verlauf der Marx-Funken. Um Ungenauigkeiten zu vermeiden, muß der Pickup fest montiert werden, da er das Magnetfeld des fließenden Stromes mißt. Der relative Fehler der U-Werte liegt zwischen 4% und 10%, der der I-Werte zwischen 10% und 19%.

## 2.3. PROF - das Auswertungsprogramm

Auf eine detaillierte Beschreibung dieses selbstgeschriebenen Programms (>120kByte Quelltext) zur Berechnung der PROduktivität von Funken wird hier aus Platzgründen verzichtet. Wichtig an PROF ist, daß neben einer enormen Vereinfachung der Berechnung und Auswertung die Angabe von Fehlergrenzen möglich wird. PROF liest die Rohdaten aus dem Oszilloskop aus, verwaltet sie und stellt umfangreiche Hilfen zu deren Bearbeitung bereit.

(Kalibrierungshilfen, rechnerischer Ausgleich der unterschiedlichen Meßkabel­längen, Übereinanderschieben der einzelnen Bilder, Zusammenfassen, u.a.).

Aus den bearbeiteten Rohdaten berechnet es UIP-Bilder, die weiter ausgewertet werden können. Alle Daten zur Berechnung von Plasma­parametern können direkt übernommen werden, bzw. werden eingegeben. Zusammen mit diesen funkenbezogenen Daten werden danach die Mengen der in den Versuchen produzierten Moleküle eingegeben. Aus diesen Daten lassen sich neben der Produktivität auch viele andere Größen berechnen (z.B. Energiedichte, Ladungs­flußdichte u.a.).

#### 2.4. Apparatur und Ablauf der Experimente

Eine Beschreibung der Apparatur findet sich auf Seite 13. Die dort beschriebenen Reinigungsvorschriften wurden nach Erfahrungen mit einigen Blind- und Vorversuchen aufgestellt. Besonderheit der Anlage ist der Einsatz einer Regendüse. Wasser in der Funken­strecke scheint nicht wirkungslos zu bleiben (17), zumal es auch Auswirkungen auf das Zündverhalten zeigt: Pulser und Marx zünden deutlich besser, Fuind kaum noch. Der Regen wird eingesetzt, um das Entnehmen der Probe zu vereinfachen und möglichst viel mit dem Wasser herauszubekommen. Da ein Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase entsteht, und meine Produktmessungen nur die Flüssigphase (in der der größte Teil an Substanzen ist) berücksichtigen, kann sein, daß die absolute Produktivität etwas höher liegt. Insofern messe ich die 'relative' Produktion.

#### 2.5. Blindproben und Blindversuche

sollen anzeigen, wenn gemessene Werte durch Kontamination zustandekommen. Bei den Blindversuchen (1,2,12,14) wurde das Verhalten der Apparatur über längere Zeit unter Experiment­bedingungen nur ohne Funken getestet. Eine Blindprobe wurde bei jedem Versuch vor dem Start der Funken entnommen, und parallel zur Probe verarbeitet. Die Kontrollen belegen, daß meine Meßwerte nicht auf Kontamination zurückgehen.

#### 2.6. Analytik

Die quantitative Bestimmung von Blausäure und Formaldehyd-äquivalenten erfolgt mit CN-Mikroquant und HCHO-Aquamerk (Merk, Darmstadt). Aminosäuren und Methylamin wurden über Dünnschicht-Chromatographie (DC) mit Dansylchlorid analysiert (18).

Für die Hydrolyse wurden jeweils 100 ml Probe bis zur Trockne eingeengt, anschließend mit 6 M HCl versetzt, für 20h auf 100 °C unter Stickstoff erhitzt und dann über KOH getrocknet.

Zur Überprüfung der Resultate der DC, wurden verschiedene Proben auf verschiedenen professionellen Flüssigkeitschromatographie­anlagen analysiert. Wo eine Kontrolle der Ergebnisse möglich war, wurden die DC Werte bestätigt und präzisiert.

### 3. Die Plasmaparameter der Funken

Ein Plasmaparameter ist hier eine innere oder äußere Größe einer elektrischen Entladung (6). Ihre Kenntnis ist für einen fundierten Vergleich von Funken und Blitzen unentbehrlich. Ein solcher Vergleich ist jedoch heute kaum durchführbar, da das Verständnis der Vorgänge in elektrischen Entladungen noch sehr begrenzt ist. Entsprechend unsicher sind Abschätzungen der chemischen Wirkung solcher Entladungen.

#### 3.1. Kriterien der Beurteilung von Funken und Blitzen

Obwohl dieser Punkt so wichtig für das Verständnis von Millers Experimenten ist, wurde er bisher kaum beachtet. Blitzschutztestlabors geben sich ungleich mehr Mühe bei der Simulation und dem Vergleichen mit der Realität als Ursuppenforscher. Uman (19) gelang es mit seinen 4m langen Funken, Blitze in einigen Eigenschaften zu simulieren, was kaum einem Ursuppenfunken gelingen dürfte.

Als sehr grundsätzliches Kriterium der Beurteilung eines Plasmas wird von Drost (6) die Ausbildung eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts beschrieben. Seiner Ansicht nach gibt es:

a) Thermische Entladungen: Hier stoßen die Elektronen oft genug mit neutralen Teilchen und Ionen zusammen, um sie auf die gleiche Temperatur zu bringen. Was wir als Blitz kennen (32), gehört meist zu dieser Kategorie, deren chemische Reaktionen wegen der hohen Temperatur einfach und meist zersetzend sind.

b) Nichtthermische Entladungen: Hier stoßen die Elektronen zwar auch auf die schwereren Teilchen und ionisieren, radikalisieren usw., aber sie heizen das Gas nicht auf Temperaturen auf, die die Rekombinations- und Syntheseprodukte gleich wieder zerlegen. Im Gegensatz zu a) herrscht kein thermodynamisches Gleichgewicht. Hier sind nach Drost(6,S.188) die typischen Ursuppenfunken einzuordnen. Sie können oft relativ komplizierte Reaktionen ausführen, allerdings sind sie wenig selektiv und wegen ihrer geringen Größe nicht für großtechnische Einsätze geeignet. An 'komplizierten' Produkten erzeugen sie mehr als thermische Funken.

#### 3.2. Interessante Plasmaparameter

Um eine fundierte Aussage über Vorgänge im Plasma zu erhalten, sind viele aufwendige Messungen nötig, z.B. die Elektronenkonzentration und -temperatur, interessant wäre auch die zeitliche Auflösung der einzelnen Vorgänge etc.. Diese Größen würden auch eine begründete Zuordnung zu einem der beiden Plasmatypes erlauben, was anhand meiner UIP-Bilder nicht möglich ist. Dennoch belegen die UIP-Bilder und daraus berechenbare Größen, daß die hier eingesetzten Funken zu verschieden sind, um sie über einen Kamm zu scheren. Einige mir zugängliche Größen, die stark variieren, sind Energie, Ladung, Leistung, Strommaximum, sowie Zeit. Erstere lassen sich noch mit den geschätzten Abmessungen des Funkens kombinieren. (Vgl. S.14)

#### 4. Resultate der Experimente

Neben der Beobachtung der Produktivität wurden zwei weitere Dinge deutlich, über die in der Literatur nur wenig geredet wird:

##### 4.1. Methylamin wird in beträchtlichen Mengen produziert.

Von der chemischen Seite ist dies keine Sensation, doch meines Wissens hat - von einigen vagen Daten abgesehen (10) - kaum jemand sich etwas gründlicher mit der Produktion von Methylamin in Ursuppen befaßt, trotz seiner Bedeutung. In Versuch 6 war es z.B. mehr als 10 mal häufiger als Glycin, wie sich an der Intensität der DC-Flecken abschätzen ließ.

##### 4.2. Hydrolyse ist nötig, um Aminosäuren zu erzeugen.

Da bei direkter Probenentnahme keine Aminosäuren und auch kaum andere dansylchloridpositive Substanzen nachweisbar sind, wurde auf Vorschlag von Professor Dose (21) und von Professor Miller (22) ein Teil der Probe von Versuch 6 hydrolysiert. Hierauf ließen sich eine Vielzahl von Verbindungen u.a. Aminosäuren nachweisen, genau so, wie es immer beschrieben wird.

Die Tatsache, daß auch Aminoacetonitril vor der Hydrolyse nicht zu sehen ist, obwohl dies nach der immer wieder zitierten Streckersynthese zu erwarten ist, legt folgende Modifikation als Möglichkeit nahe:

Der Funke erzeugt direkt Blausäure und ein Aldehyd, die zusammen zu einem Cyanhydrin reagieren, was auch bei Raumtemperatur stattfinden kann. Nun wird (nach dem Einengen) bei 100 °C sauer hydrolysiert, wobei Blausäure und alle Nitrile Ammoniak abgeben. In diesem Schritt wird aus dem Cyanhydrin eine Hydroxysäure.

Eine denkbare Möglichkeit für die Entstehung von Aminosäuren ist nun die säurekatalysierte Reaktion der Hydroxylgruppe mit Ammoniak unter Wasserabspaltung bei diesen extremen Bedingungen (vgl. Beyer & Walter (33) S.161+286).

Offenbar ist die Hydrolyse ein entscheidender Schritt bei diesem Experiment, auch wenn das in der Originalliteratur nicht so betont wird.

##### 4.3. Produktivitäten sind nicht konstant.

Zuerst fiel dies bei den Aminosäuren auf: Die Werte für Glycin liegen für Fuind in Versuch 6 mehr als 20 mal höher als bei uMarx in Versuch 11, der weniger als  $5 \cdot 10^{-12}$  mol/J produzierte.

Da die Aminosäuren nicht die Primärprodukte der Funken sind, und die vielfältigen Prozesse im Hydrolysegläschen schwer zu analysieren sind, wurde wie in (23) der analytische Schwerpunkt von Versuch 13-21 auf Blausäure und Formaldehyd gelegt. Auf Seite 14f. sind Beispiele für die gefundenen Werte eingetragen. Sie zeigen, daß die Produktivität mit steigender Energie des Funkens abnimmt.

Eine zunächst verwirrende Beobachtung war, daß die Produktivität absank, wenn man das Experiment länger als ein paar Stunden laufen ließ. Ähnliche Beobachtungen machte auch Miller (13). Sie

lassen vermuten, daß durch die Umsetzungen im Funken die Gasatmosphäre im Kolbens 'verbraucht' wird, so daß spätere Funken nicht mehr so produktiv sind.

## 5. Diskussion und Bedeutung der Resultate

### 5.1. Methylamin blockiert Kettenwachstum

Wenn Methylamin, wie zu erwarten, in der Ursuppe vorliegt, dann trägt es mit anderen monofunktionellen Substanzen (wie z.B. Ameisensäure, (7)) dazu bei, Kettenwachstum von Peptiden zu verhindern. Dies geschieht durch Belegen eines freien Endes einer Aminosäure. Dort kann die Kette nicht weiterwachsen, weil sich an Methylamin keine zweite Aminosäure knüpfen läßt.

Hieraus wird deutlich, daß nicht die absolute Menge sondern das Verhältnis zu bifunktionellen Molekülen besonders interessant ist. Vollmert hat dieses Argument samt den nötigen Berechnungen in gebührender Breite dargelegt und damit gezeigt, daß monofunktionelle Bausteine den nächsten Schritt in der chemischen Evolution, nämlich die Bildung von Kettenmolekülen, wie Polynucleotiden oder Polypeptiden praktisch unmöglich machen (4).

### 5.2. Hydrolysebedingungen erschweren Kondensationen

Daß Aminosäuren nicht direkt, sondern erst durch Hydrolyse entstehen, verhindert nicht die Bildung von Aminosäuren auf der Urerde. Hier gleichen lange Zeiträume eine eventuell ungünstige Kinetik wahrscheinlich aus. Hydrolyse läuft nämlich als thermodynamisch begünstigter Prozeß von selbst ab, im Gegensatz zur Kondensation von Aminosäuren zu Peptiden. Letztere werden mit der gleichen Geschwindigkeit wieder zerlegt, mit der Aminosäuren produziert werden, wenn keine besonderen 'geochemischen Kompartimente' die Prozesse trennen.

Bis heute ist unklar, wie genau Peptide überhaupt auf der Urerde entstanden sein sollen. Die meisten Experimente dazu sind schlecht übertragbar auf die Urerde, da sie konzentrierte, gereinigte Ausgangsstoffe benötigen (2). Diese werden auf der Urerde aber erst dann zu finden sein, wenn dort noch unbekannte chemische Prozesse dafür sorgen.

### 5.3. Produktivitätendifferenzen verkomplizieren alles

Da sich die beobachteten Differenzen nicht durch Artefakte und Meßfehler erklären lassen, ist es angebracht, sich Gedanken über ihre Ursache zu machen. Besonders, da ein scheinbar paradoxer Zusammenhang vorzuliegen scheint: Energieärmere Funken sind produktiver als energiereichere.

Eine mögliche Ursache könnte sein, daß durch viele, kleine Funken mehr Gas in Plasma überführt wird und so mehr Moleküle die Chance haben, umgesetzt zu werden. In stärkeren Funken wäre demnach die Energiedichte höher, ohne daß dadurch mehr umgesetzt würde; die überschüssige Energie ginge verloren, da in der kurzen Zeit der Entladung keine neuen Ausgangsstoffe durch Diffusion herangeschafft werden können.

Eine weitere Ursache könnte auch das Ausmaß der Bildung thermodynamischen Gleichgewichts sein, wie unter 3.1. beschrieben. Ein bekanntes Phänomen der Photochemie ist, daß mehr Energie, als zur Aktivierung der gewünschten Reaktion nötig, eine Nebenreaktion begünstigen kann (24). Man kann sich auch vorstellen, daß Funken mit viel Energie ihre Produkte z.T. auch wieder zerstören. Alle diese Überlegungen müssen jedoch im Moment Spekulation bleiben, da Ursuppenfunken bisher nur ungenügend charakterisiert wurden. Von vielen Forschern wird zwar nach neuen Substanzen gesucht, aber ohne die grundsätzliche Frage nach den Plasmaparametern zu stellen.

## 6. Ausblick

Die vorliegende Arbeit soll keine Antworten geben, sondern die bisher übersehene Frage nach der Charakterisierung der Plasmaparameter in den Brennpunkt des Interesses rücken. Denn nur über das Verständnis der Vorgänge im Plasma von Funke und Blitz wird es möglich sein, die Frage zu klären, ob bisher bekannte Miller-Experimente in diesem Punkt eine brauchbare Simulation darstellen.

Die beobachteten Differenzen in der Produktivität der untersuchten Funken legen nahe, daß die Produktivität von Blitzen wieder ganz anders sein kann, so daß die anfangs angeführte Voraussetzung vieler Ursuppenkonzentrationsberechnungen fraglich erscheint.

Um dennoch zu einer Aussage über Produktivität von Blitzen zu kommen, müßten zuerst in mühevoller Arbeit die entscheidenden Plasmaparameter gefunden werden; dann müßten die Blitze in ihrer enormen Vielfalt (32) und ihre Plasmaparameter bestimmt werden. Um die dann anzustellende Berechnung der Aminosäureproduktion auf der Urerde zu verifizieren, wären noch Großexperimente mit entsprechenden Funken nötig.

## 7. Literatur

1. Dickerson RE (1979) Spektrum der Wissenschaft 9/79, S.98-115.
2. Dose, K (1987) Chemie in unserer Zeit 21:177-185.
3. Shapiro, R (1984) Origins of Life 14:565-570.
4. Shapiro, R (1988) Origins of Life 18:71-85.
5. Vollmert, B (1985), "Das Molekül und das Leben", Reinbek.
6. Drost, H (1978), "Plasmachemie", Berlin.
7. Miller, SL (1955), J.Am.Chem.Soc. 77:2351-2361.
8. Ishigami, M et al. (1975), Origins of Life 12:307-310.
9. Yuasa, S & Ishigami, M (1975), Origins of Life 6:75-81.
10. Hattori, Y et al. (1984), Origins of Life 14:145-150.
11. Miller, SL & Orgel, LE (1974) "Origins of Life on Earth", Englewood Cliffs, New Jersey.
12. Dose, K & Rauchfuss, H (1975), "Chemische Evolution und der Ursprung lebender Systeme", Stuttgart.
13. Miller, SL (1957), Ann.N.Y.Acad.Sci. 69:260-275.
14. Schlesinger, G & Miller, SL (1983), J.mol.Evol. 19:376-390.

15. Schidlowski, M (1981), Spektrum der Wissenschaft 4/1981 S.17-27.
16. Levine, JS et al. (1982) Origins of Life 12:245-259.
17. Park, WK et al. (1975), Origins of Life 6:99-107.
18. Sextl, G et.al. (1980), Biologie in unserer Zeit 1/1980 S.3-8.
19. Uman, M (1971), Proc IEEE 59:457-466.
20. Harada, K et al. (1981), in Y.Wolman(ed.) Origin of Life S.173-180.
21. Dose, K: Telefongespräch vom 25.3.1987.
22. Miller, SL: Brief (auf Anfrage) vom 8.4.1987.
23. Stribling, R & Miller, SL (1987), Origins of Life 17:261-273.
24. Professor Kisch bei einem Gespräch über das Thema am 11.10.89.
25. Gaustat, JE & Vogel, SN (1981), Origins of Life 12:3-8.
26. Hull, DE (1960), Nature 186:694-695.
27. Hullet, HR (1969), J.theor.Biol. 24:56-72.
28. Joyce, GF (1989), Nature 338:217-224.
29. Dose, K (1983), Nachr.chem.tech.Lab. 31:968-970.
30. Dose, K (1987), Naturwiss. Rundschau Bd.40, 2/1987 S.63-64.
31. Yockey, HP (1981), J.theor.Biol. 91:13-31; auch 67(1977):377-398.
32. Uman, M (1969), "Lightning", New York.
33. Beyer, H & Walter, W (1988), "Lehrbuch der organischen Chemie", (21.Aufl.) Stuttgart.

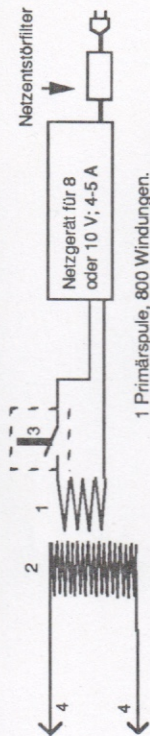
#### 7. Danksagung

Ohne die großzügige Unterstützung von so vielen Seiten, besonders durch die Uni Erlangen wäre diese Arbeit nie zustande gekommen.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. Joachim (Inst.f.Organische Chemie) für die Fertigung, Änderung und Reparatur der Glasapparatur, Herrn Prof. Dr. Christiansen (Physikal. Inst.) und seiner Arbeitsgruppe, besonders Herrn Tinschmann, Herrn Kuhn und Herrn Tkotz, für interessante Gespräche und die Möglichkeit, Pulser und besonders Marx bauen zu können, dafür auch Dank der mechanischen Werkstatt, bes. Herrn Heimpel. Herrn Hager danke ich für die entscheidende Hilfe beim Bau des elektronischen Unterbrechers, meiner ehemaligen Schule (GFE.) für das Leihen des Funkeninduktors und anderer Dinge. Außerdem danke ich Herrn Nickel, Herrn Harrer, sowie Herrn Dr. Steuber (FAG Kugelfischer), Herrn Wetzels (Linde) für das Leihen der Gasanlage. Für Chemikalien und apparative Ausstattung danke ich besonders der Firma Merk für umfangreiche Ausstattung mit Soforttests und DC-Material, den Firmen Schleicher & Schüll, Desaga, Böhringer Mannheim, Millipore, Siemens, Schlick-Düsen der Wolframindustrie Traunstein (Elektroden), sowie Herrn Bauer, Herrn Dr.Röder und Herrn Zeitner. Besonders dankbar bin ich auch Herrn Prof.Dr. Horstmann (Inst.f. physiol. Chemie) für die Möglichkeit in seinem Labor zu arbeiten, zu hydrolysieren und sämtliches Wasser für meine Versuche über ihn zu bekommen. Des weiteren danke ich Herrn Dr. Böttger (Landesunters.anst.), Herrn Dr. Hannapel, Herrn Dr. P.Langer (Pfrimmer), Frau Schütz (Inst.f. Biochemie, Uni Mainz) und Frau Häkerl für Analysen meiner Proben. Herrn Prof.Dr. Dose und vielen anderen danke ich für anregende Gespräche und förderndes Interesse. Zuletzt möchte ich ganz besonders meiner Familie danken, die für vier Jahre die Durchführung solcher Experimente zuhause geduldig getragen und unterstützt hat. Ohne sie wäre alles nicht möglich gewesen.

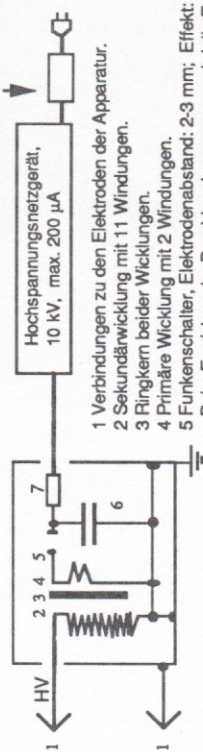
# Die Funkengeneratoren

## Funkeninduktor:



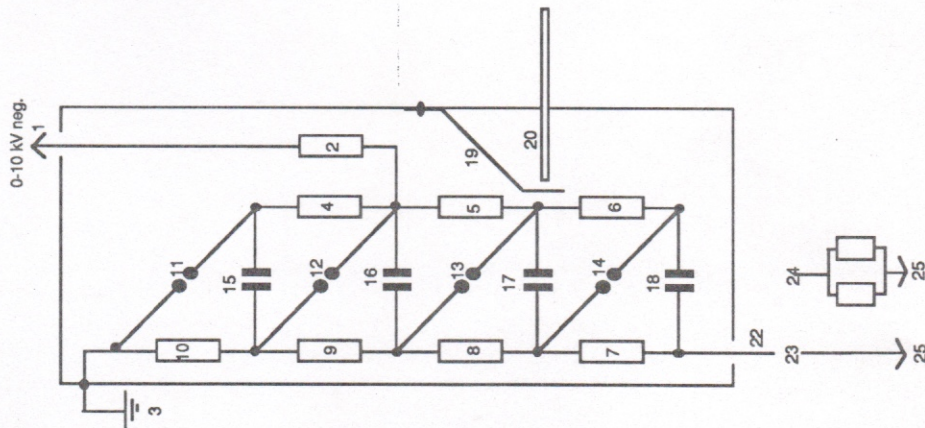
- 1 Primärspule, 800 Windungen.
- 2 Sekundärspule, 26000 Windungen.
- 3 Primärkreisunterbrechung  
Früher Wagnerscher Hammer heute jedoch gegen elektronische Schaltung ersetzt (Schaltplan auf Anfrage). Sie soll den Stromkreis schnell unterbrechen und so für eine große Stromänderung sorgen, die eine hohe Zündspannung und damit den Funken bewirkt.
- 4 Verbindungen zu den Elektroden der Apparatur.

## Pulsgenerator:



- 1 Verbindungen zu den Elektroden der Apparatur.
- 2 Sekundärwicklung mit 11 Windungen.
- 3 Ringkern beider Wicklungen.
- 4 Primäre Wicklung mit 2 Windungen.
- 5 Funkenhalter, Elektrodenabstand: 2-3 mm; Effekt: Beim Erreichen der Durchbruchspannung wird die Energie des Kondensators weitergeleitet um im 'Trafo' hochtransformiert zu werden. Diese Schaltung hat einen sehr niedrigen Wirkungsgrad.
- 6 Kondensator, 6 nF, max. 15 kV; speichert Entladungsenergie.
- 7 Ladewiderstand, 128 kΩ.

## Marxgenerator:

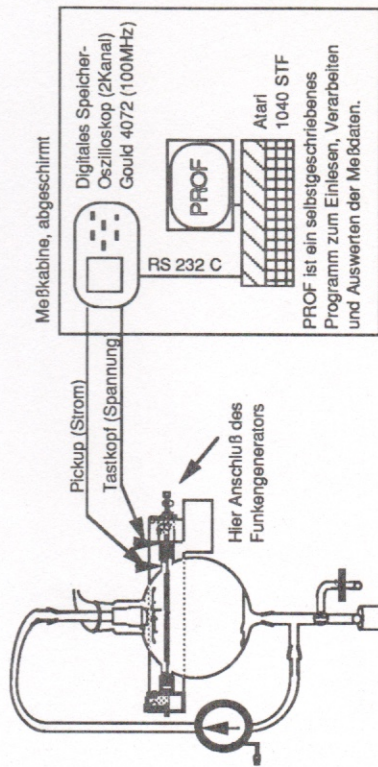


- 1 Stecker zum Anschluß desselben Hochspannungsnetzgerätes wie beim Pulsgenerator.
- 2 Ladewiderstand, 54 MΩ, soll den Ladestrom auf max. 185 µA begrenzen.
- 3 Masse: Das Gehäuse ist über die Ladeleitung des Netzgerätes geerdet.
- 4 Widerstand, 390 kΩ.
- 5-10 Widerstände, 330 kΩ.
- 11-14 Funkenhalter: Wenn die Spannung zwischen den Elektroden die Durchbruchspannung überschreitet, so entsteht ein Funke und die Verbindung ist hergestellt. Die Abstände der Schalter sind variabel; mit dem ersten Schalter wird die Zündspannung (Uz) reguliert; Von dieser hängt die Ausgangsspannung ( $= -4xUz$ ) und die Energie des Funkens ( $= 0.5CxUz(Uz - Verluste)$ ) ab.
- 15-18 Kondensatoren zum Speichern der zu entladenden Energie. Sie sind bis zu 15 kV belastbar und besitzen zusammen eine Kapazität von 40 nF im eingebauten Zustand. Da aber jeder Block für sich knapp 9 nF besitzt und die 4 Blocks beim Entladen in Serie geschaltet sind, ergibt sich als Gesamtkapazität, die in die Schaltungsdauer einget, nur etwa 2,2 nF.
- 19-20 Um die Kondensatoren von außen zu entladen, wird mit dem Plastikstab (20) das Blech (19) gegen einen Kontakt auf der Hochspannungsseite der Kondensatoren gedrückt.
- 22 Der Ausgang des Marxgenerators. Da hier bis zu ca. 35 kV anliegen ist die Isolierung gegen das Gehäuse relativ aufwendig.
- 23 Direktanschluß an die Apparatur.
- 24 Durch optionales Zwischenschalten dieser beiden parallelgeschalteten 27 Ω Widerstände kann das 'Durchschwingen' des Impulses verhindert werden (optimal gedämpfte Schwingung). Allerdings geht so ein Großteil der Funkenenergie im Widerstand verloren und es entsteht ein deutlich unterschiedlicher Funke. Die Induktivität der Anordnung ist jedoch nahezu unverändert zu 23.
- 25 Anschlüsse zur Apparatur.

### Funktionsweise des Marxgenerators:

Das Grundprinzip der Schaltung ist: ZuerstParalleles Laden der Kondensatoren, dann serielles Entladen. Durch die Widerstände 7-10 wird die eine Seite der Kondensatoren auf Masse gehalten, während die andere Seite über den Ladewiderstand und die Widerstände 4-6 solange aufgeladen wird, bis der erste Funkenhalter (11) seine Zündspannung erreicht hat. Schaltet dieser, so wird die Hochspannungsseite der ersten Kondensatorbank (15) auf Masse gerissen (Ein Abfließen der Ladungen wurde durch ausreichend große Dimensionierung der Widerstände (4-10) verhindert). Dieses bewirkt, daß die Masseseite von 15 negatives Potential bekommt und so an Funkenhalter 12 die doppelte Zündspannung anliegt. Dieser schaltet (.....) und so setzt sich die Reihe fort. Dadurch wird eine Spannungsaddition erreicht, die besonders kurze Schwingungsdauer und damit hohe Leistungen ermöglicht. Genaueres dazu findet sich bei: Willis, Wl (1980) "Lecture 3 - Pulse Voltage Circuits", Los Alamos

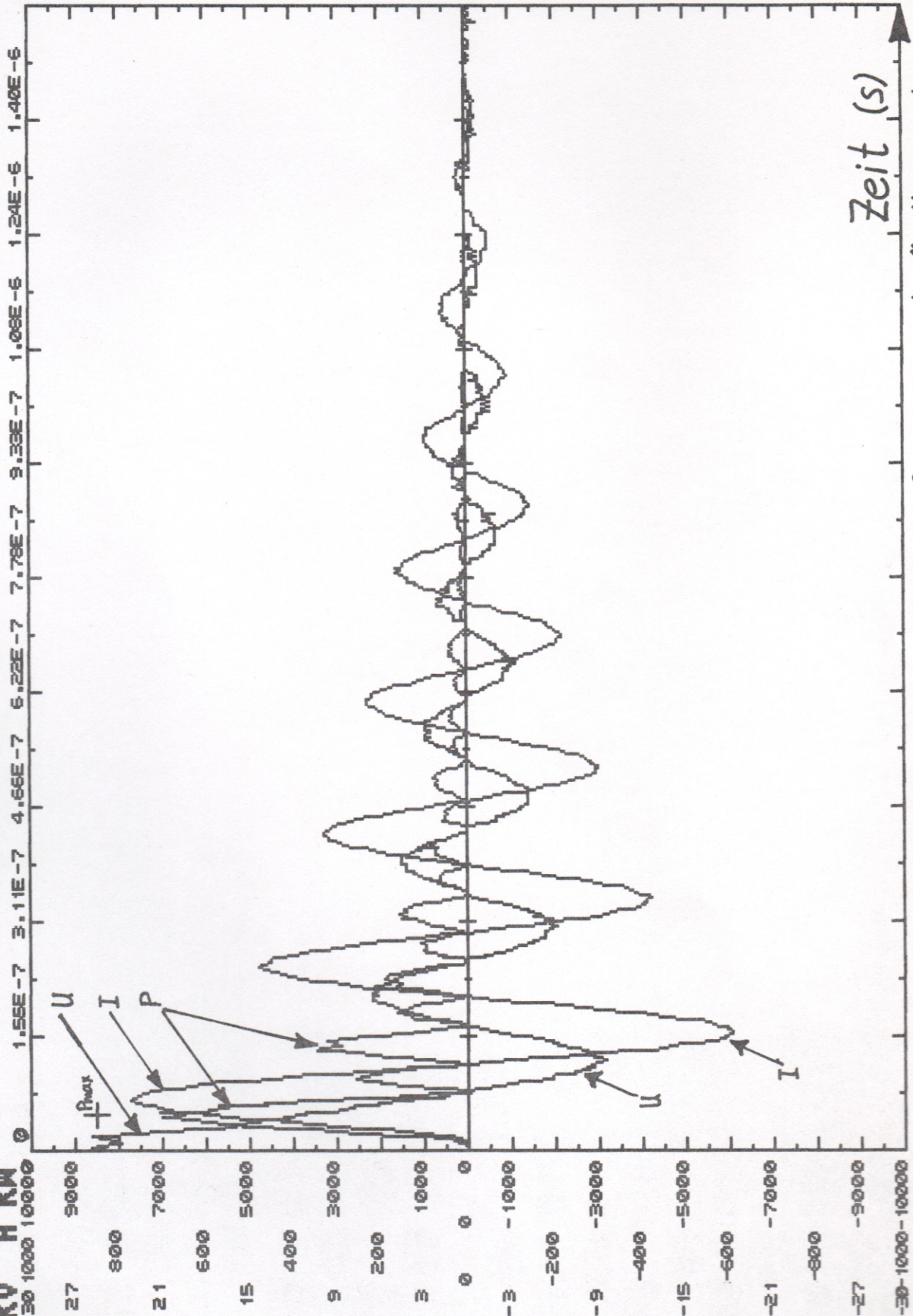
## Aufbau zur Messung der Plasmaparameter:



PROF ist ein selbstgeschriebenes Programm zum Einlesen, Verarbeiten und Auswerten der Meßdaten.

U I P

KV A kW



U-maximum  
14.466 kW  
U-mittel  
11.096 kW  
U-minimum  
9.616 kW  
I-maximum  
727.31 A  
I-mittel  
587.37 A  
I-minimum  
456.48 A  
P-maximum  
1.05E+7 W  
P-mittel  
6.51E+6 W  
P-minimum  
4.38E+6 W  
Tmarkiert  
4.86E-8 s

Darstellung des Strom - Spannungs - Leistungsverlauf am Beispiel des ungedämpften Marxgenerators.  
Der Übersichtlichkeit wegen wurde die Darstellung der jeweiligen Fehlerstrahlen durch PROF unterdrückt.  
Dieses Bild wurde aus 20 Messungen errechnet. Die nicht angegebenen Werte beziehen sich auf das markierte Leistungsmaximum.

U I P



# Zusammenstellung einiger wichtiger Meßdaten

## Parameter der Experimente

Versuchsnummer	13	15	16	17	18	19	20	21
Versuchsdauer	20	16	40	15	14	10	4	36
Funkenart	MG	PU	PU	MU	MU	MG	FU	FU
Strommaximum	400	27	27	640	720	400	17	17
Leistungsmaximum	2500	100	100	6000	7000	2500	150	150
Funkendauer	0,17	2,3	2,3	1	1,7	0,17	0,07	0,07
scheinbares Volumen	12	1,5	1,6	100	40	12	5	5
Ladung	54	43	43	170	420	54	0,8	0,8
Energie/Funke	100	12	12	440	740	100	4	4
Funkenanzahl	24	175	400	27	25	19	320	3200
Volumen aller Funken	0,3	0,2	0,6	2,6	1	0,23	1,5	14
Gesamtenergie	2,5	2,1	4,8	12	18	2	1,3	13

## Chemische Analysen

HCN-Produktion	0,08	0,26	0,2	0,84	0,2	0,14	0,27	2,6
HCHO-Produktion	0,1	0,07	0,17	0,2	0,1	0,04	0,12	0,38
NO3-Produktion	0,024	0,04	0,12	0,03	0,03	0,01	≤0,01	≤0,03

## Auswertung

HCN-Produktivität	30	120	50	80	12	70	200	200
HCHO-Produktivität	50	30	40	20	5	25	100	30
NO3-Produktivität	10	20	26	2	1,5	5	≤5	≤2
HCN, GP/PV - Wert	0,25	1	0,33	0,32	0,22	0,6	0,2	0,2
HCHO, GP/PV - Wert	0,4	0,3	0,28	0,08	0,1	0,18	0,08	0,03

**Legende:** Die Atmosphäre in allen aufgeführten Experimenten bestand aus 2/3 Methan, 1/3 Stickstoff bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur  
 FU = Funkeninduktor      MG = gedämpfter Marxgenerator  
 PU = Pulsgenerator      MU = ungedämpfter Marxgenerator  
 GP/PV - Wert = Gesamtproduktion/scheinbares Volumen aller Funken  
 Angegeben wurden gerundete Mittelwerte

Vergleich der Produktivität von Funken unterschiedlicher Energie.  
 Es wurden typische Experimente ausgewählt.

