

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**CO<sub>2</sub>-Fixierung auf der frühen Erde mittels  
präbiotischer Katalysatoren:  
Ein neuer Erklärungsansatz für den  
Ursprung der organischen Materie als  
ersten Schritt für die Entstehung des Lebens**

Sophia Peters (geboren Schwarz)

aus

Erfurt

2023



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**CO<sub>2</sub>-Fixierung auf der frühen Erde mittels  
präbiotischer Katalysatoren:  
Ein neuer Erklärungsansatz für den  
Ursprung der organischen Materie als  
ersten Schritt für die Entstehung des Lebens**

Sophia Peters (geboren Schwarz)

aus

Erfurt

2023



### **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von §7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Oliver Trapp betreut.

### **Eidesstattliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 14.03.2023 \_\_\_\_\_

(Sophia Peters)

Dissertation eingereicht am: 14.03.2023  
1. Gutachter: Prof. Dr. Oliver Trapp  
2. Gutachter: Prof. Dr. Konstantin Kharaghiosoff  
Mündliche Prüfung am: 12.05.2023



*,A single source of energy or a single process would not account for all the organic compounds synthesized in the solar system.'*

Stanley Miller, Harold C. Urey, and J.Óro, *J. Mol. Evol.* **1976**, *9*, 59-72.



# Danksagung

Das Einreichen dieser Dissertation und die Verteidigung beenden meine Studienzeit an der Ludwigs-Maximilians-Universität. Während dieser Zeit wurde ich von zahlreichen Menschen unterstützt, begleitet und motiviert. Dafür möchte ich ein ganz großes Dank aussprechen.

Während meiner Masterarbeit und Doktorarbeit wurde ich von **Prof. Oliver Trapp** betreut. Für diese Betreuung, das spannende Thema und die dafür benötigte individuelle Laborausstattung möchte ich mich bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei **Prof. Konstantin Kharaghiosoff** für die Zweitkorrektur dieser Arbeit bedanken. Auch für die den anhaltenden fachlichen Austausch und Diskussionen während des Studiums und der Doktorarbeit möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt **Dr. Dmitry Semenov**, welcher mich in Bezug auf die Astrophysik betreut und beraten hat. Für die anregenden, fachlichen Diskussionen, die Zusammenarbeit und das immerwährende Interesse an meinem Thema möchte ich mich zusätzlich bedanken.

**Dr. Rupert Hochleitner** danke ich für die Unterstützung in Bezug auf mineralogischen Fragen und die Bereitstellung von Meteoriten und Mineralien.

Weiterhin gab es eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe von **Prof. Wolfgang Weigand** an der Friedrich-Schiller-Universität, Jena. Für die Möglichkeit, auch in für mich schwierigen Zeiten, zeitweise in Jena arbeiten zu dürfen, möchte ich mich ganz herzlich bei **Prof. Wolfgang Weigand** und seiner Arbeitsgruppe bedanken. Ganz besonders möchte ich mich bei **Dr. Mario Grosch** und **Dr. Robert Bolney** bedanken, welche immer für spannende Diskussionen, Austausch, Besuche und das Bereitstellen von Materialien offen waren.

Zudem möchte ich mich auch bei dem gesamten **AK Trapp** bedanken. Besonders möchte ich mich bei **Dr. Kai Kohler** bedanken, welcher mir bei der Arbeit an der GC-MS stets geholfen hat. Bei **Dr. Alexander Siegle** möchte ich mich für die Durchführung der UPLC-Messungen und der anschließenden Zusammenarbeit bedanken. Ein besonderer Dank geht an **Gloria Betzenbichler** für die gemeinsame und lustige Zeit während ihrer Masterarbeit in unserer gemeinsamen Box.

Im Zuge dieser Doktorarbeit wurden weiterhin zwei Bachelorarbeiten einmal von **Christoph Seifert** und **Fiona Siemens** angefertigt. Ich möchte mich für euer

Interesse an meinem Thema, dass Vertrauen eure Bachelorarbeit unter meiner Co-Betreuung durchgeführt zu haben, für die tollen Gespräche wissenschaftlich, aber auch privat und natürlich für eure sehr gute Arbeit im Labor und schriftlich, bedanken. **Christoph Seifert** fertigte weiterhin eine Masterarbeit unter meiner Co-Betreuung durch. Dabei konnten von mir nicht fertig gestellte Laborarbeiten beendet werden, auch dafür bin ich dankbar.

Weiterhin möchte ich **Dr. Steffen Schmidt** für die intensive Betreuung, die gute Arbeit, die vielen Ratschläge am Rasterelektronenmikroskop und das erneute zusehen der verlorenen Daten bedanken.

Ich bedanke mich bei **Ph.D. Tanner Culpitt** für das Korrektur lesen meiner Paper und der Geduld beim Verbessern meines Englisches.

Ein weiterer besonderer Dank gilt **Dr. Laurens Peters** für die vielen Ratschläge beim Schreiben der Dissertation, das Schreiben von Programmen für das Auswerten meiner Daten und für die sehr vielen Gespräche, Ideen und Diskussionen zu meinem Thema.

Weiterhin möchte ich mich ebenfalls bei **Prof. Joris Peters** bedanken für die vielen Ratschläge während des Schreibens der Dissertation.

**Prof. Trygve Helgaker** möchte ich danken, weil er mir das Einleben in Norwegen durch die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes am Hylleraas Centre erleichterte. Weiterhin möchte ich mich auch für die wunderschönen Abende mit zahllosen interessanten Gesprächen im Valka bedanken. Für diese Abende danke ich nicht nur **Prof. Trygve Helgaker**, sondern dem ganzen Hylleraas Team, besonders Tanner, Andre, Erik, Mihály und Fabian.

Einen weiteren Dank möchte ich meinem jetzigen neuen Manager **Ph.D. Odd Einar Frosta** und meinen Kollegen von Hydro TOS Carbon (Nora, Hanne, Martin, Trond, Hanna, Michal, Viktorija, Inger, Inge, Karin, Kirsti, Dag Herman, Eirik, Petter, Bjarte, Wenche, Sondre, Grete, Terje) geben. Danke für die Unterstützung, die Geduld, die moralischen Unterstützung und das Mitfiebern während der Endzüge dieser Doktorarbeit. Danke auch, dass ihr mich so lieb aufgenommen habt!

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner **Familie**: Meiner Mama Silvia, meinem Papa Hans, meiner Schwester Susanne und ihrer Familie, meinem Bruder Sebastian und seiner Familie, meine Schwieger-Mama Isabelle und Schwieger-Papa Joris, meiner Schwägerin Lynn und Michi, aber vor allem meinem Ehemann Laurens. Danke, dass ihr immer für mich da ward, mich unterstützt, motiviert und zum Weitermachen angeregt habt.

# Acknowledgements

With the submission of this dissertation and the defense, I complete my studies at the University of Munich. During this time I was supported, accompanied, and motivated by numerous people. I would like to take this opportunity to express my sincere thanks for this.

During my master thesis and dissertation I was supervised by **Prof. Oliver Trapp**. I would like to thank him for this supervision, the exciting topic and the individual laboratory equipment needed for it.

Furthermore, I would like to thank **Prof. Konstantin Kharaghiosoff** for the second correction of this thesis. I would also like to thank you for the constant scientific exchange and discussions during my studies and my PhD thesis.

My very special thanks go to **Dr. Dmitry Semenov**, who supervised and advised me in astrophysics. I would like to express additional gratitude for the exciting, scientific discussions, collaboration, and everlasting interest in my topic.

I thank **Dr. Rupert Hochleitner** for his support in mineralogical questions and for providing meteorites and minerals.

Furthermore, there was a cooperation with the working group of **Prof. Wolfgang Weigand** at the Friedrich-Schiller-University, Jena. I would like to thank **Prof. Wolfgang Weigand** and his group for the opportunity to work temporarily in Jena, even in difficult times for me. I would especially like to thank **Dr. Mario Grosch** and **Dr. Robert Bolney**, who always had an open ear for exciting discussions, exchanges, visits, and providing materials.

In addition, I would also like to thank the entire **AK Trapp**. In particular, I would like to thank **Dr. Kai Kohler**, who has always supported me in my work on GC-MS. I would like to thank **Dr. Alexander Siegle** for performing the UPLC measurements and the subsequent collaboration. A special thanks goes to **Gloria Betzenbichler** for the shared and fun time during her master thesis in our common box.

During this dissertation, two bachelor theses were also edited once by **Christoph Seifert** and **Fiona Siemens**. I would like to thank you for your interest in my topic, the confidence to have done your bachelor thesis under my co-supervision, for the great conversations scientifically but also privately and of course for your very good work in the lab and writing. **Christoph Seifert** also did a master thesis under my co-supervision. The lab works, which I did not completed, could be finished, for

which I am also grateful.

Furthermore, I would like to thank **Dr. Steffen Schmidt** for the intensive supervision, the good work, the many advices on the scanning electron microscope and the forwarding of the lost data.

I thank **Ph.D. Tanner Culpitt** for proofreading my papers and being patient while improving my English.

Another special thanks goes to **Dr. Laurens Peters** for the many advices in writing this dissertation, the programs to analyze my data, which are written by himself and for the many conversations, ideas and discussions about my topic.

Furthermore, I would also like to thank **Prof. Joris Peters** for all the advice during the writing of this thesis.

I would like to thank **Prof. Trygve Helgaker** for facilitating my settlement in Norway by providing me with a working space at Hylleraas Centre. In addition, I would also like to thank him for the special evenings with countless interesting conversations in Valka. For these evenings I thank not only **Prof. Trygve Helgaker**, but the entire Hylleraas team, especially Tanner, Andre, Erik, Mihály and Fabian.

I would also like to thank my current manager **Ph.D. Odd Einar Frosta** and my colleagues at Hydro TOS Carbon (Nora, Hanne, Martin, Trond, Hanna, Michal, Viktorija, Inger, Inge, Karin, Kirsti, Dag Herman, Eirik, Petter, Bjarte, Wenche, Sondre, Grete, Terje). Thank you for your support, patience, and moral support, and interest during the final steps of this dissertation. Thank you also for making me feel so welcome!

A very special thank you goes to my family: my mother Silvia, my father Hans, my sister Susanne and her family, my brother Sebastian and his family, my mother-in-law Isabelle and my father-in-law Joris, my sister-in-law Lynn and Michi, but most of all my husband Laurens. Thank you for always being there for me, and supporting me.

# Kurzfassung

Die Erforschung des Ursprungs der organischen Materie ist eine der multidisziplinärsten Themengebiete der Chemie. Dabei werden die von der Astrophysik und Mineralogie postulierten chemo-physikalischen Bedingungen und zur Verfügung stehenden Moleküle auf der frühen Erde oder im Weltraum verwendet, um den ersten Schritt des Ursprungs des Lebens, die Synthese der ersten organischen Materie, unter Laborbedingungen nachzustellen. Die größten Herausforderungen sind hierbei, dass es für die Frühphase der Erdgeschichte (Hadaikum) wenig konkrete Anhaltspunkte gibt und der Prozess sich aller Wahrscheinlichkeit nach verhältnismäßig schnell vollzogen hat, ohne dass der Zeitraum im Moment genauer spezifiziert werden kann.

In dieser Arbeit wurde ein komplett neues Szenario zur Entstehung der ersten organischen Materie entwickelt und experimentell überprüft. Dabei dienten industrielle heterogene Katalyseprozesse als Vorbild (Haber-Bosch-Synthese und Fischer-Tropsch-Synthese). In Autoklavenexperimenten wurden chemische Prozesse zwischen den in der Erdatmosphäre zur Verfügung stehenden Gase (Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff/Wasser, Ammoniak) mit einem präbiotischen Katalysator bestehend aus einer Metallquelle (Meteorit und Vulkanasche) und einem Mineral der frühen Erde initiiert. Die daraus entstandenen Produkte wurden anschließend separiert und mittels GC-MS analysiert und ausgewertet. Als Hauptprodukte konnten Methanol, Ethanol, Acetaldehyd und Formaldehyd und in kleineren Mengen *n*-Alkanen und *iso*-Alkanen zweifelsfrei nachgewiesen werden. Dabei konnte eindrucksvoll belegt werden, dass die Reaktion sogar unter verschiedenen Bedingungen (Temperaturen von 150 – 300 °C, Reaktionszeiten von 3-38 d, Drücke von 9-45 bar, davon CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>-Verhältnisse von 1:20 bis 9:1), Metallquellen (zwei Eisenmeteoriten, ein Steinmeteorit und Vulkanasche) und Mineralien (Kieselgel, Montmorillonit, Diopsid, Olivin und Hydroxylapatit) abgelaufen ist.

Für die Herstellung von stickstoffhaltigen Bedingungen wurden dem oben beschriebenen Szenario Ammoniak bzw. Harnstoff zugeführt und die resultierenden Produkte über UHPLC/qTOF (ESI) bestimmt. Es wurden nicht nur die Massen der Stoffklassen von Amiden, Alkohol-Amiden, Alkohol-Nitrilen, Carbonsäure-Amiden, sondern auch zahlreiche ungesättigte, stickstoff- bzw. sauerstoffreiche Verbindungen detektiert. Über die gebildeten Stoffklassen sowie die nachgewiesenen Urotropine und Purine konnte ein allgemeiner Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Fixierung aufgestellt werden. Wie auch bei den Experimenten ohne Stickstoffquelle, kam es unter den obengenannten variablen Bedingungen zu einer nachweisbaren CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Ammoniak bzw. Harnstoff, wobei stets ähnliche Stoffklassen entstanden, erwartungsgemäß aber in unterschiedlicher Verteilung und Ausbeute.

Als letzte Versuchsreihe wurden noch schwefelhaltige Mineralien eingesetzt, welche zur Bildung von Sulfiden und Disulfiden führte.

Die Experimente zeigen, dass bereits auf der frühen Erde unter verschiedenarti-

gen Bedingungen CO<sub>2</sub> gebunden werden konnte. Dieser Prozess dürfte erstaunlich effizient gewesen sein und hat nach Berechnungen über einen Zeitraum von geschätzten  $\approx 100$  Mio. Jahren organische Materie in einer Größenordnung produziert, die der heutigen Biomasse entspricht. Eine solche Entwicklung und das resultierende breite Produktspektrum könnte den Startschuss für die Entstehung des Lebens markieren.

# Abstract

The study of the origin of organic matter is one of the most multidisciplinary topics in chemistry. It involves using the chemo-physical conditions and available molecules on early Earth or in space postulated by astrophysics and mineralogy to recreate the first step of the origin of life under laboratory conditions. The main challenges here are that there is little concrete evidence for the early phase of Earth's history (Hadaic) and that the entire process had to be very efficient, without one being able to specify the time period more precisely at the moment.

In this work, a completely new scenario for the formation of the first organic matter was developed and experimentally tested. Industrial heterogeneous catalytic processes served as models (Haber–Bosch synthesis and Fischer–Tropsch synthesis). In autoclave experiments, chemical processes were initiated between gases available in the Earth's atmosphere (carbon dioxide, hydrogen/water, ammonia) using a prebiotic catalyst consisting of a metal source (meteorite and volcanic ash) and a mineral from the early Earth. The resulting products were then separated, analyzed, and evaluated by GC-MS. As main products methanol, ethanol, acetaldehyde and formaldehyde and in smaller amounts *n*-alkanes and *iso*-alkanes could be detected. It was impressively demonstrated that the reaction proceeded even under various conditions (temperatures of 150 – 300 °C, reaction times of 3-38 d, pressures of 9-45 bar, including CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> ratios of 1:20 to 9:1), metal sources (two iron meteorites, a stony meteorite, and volcanic ash), and minerals (silica gel, montmorillonite, diopside, olivine, and hydroxyapatite).

For the preparation of nitrogenous conditions, ammonia or urea were added to the scenario described above and the resulting products were determined *via* UH-PLC/qTOF (ESI). Not only the masses of the substance classes of amides, alcohol-amides, alcohol-nitriles, carboxylic acid-amides, but also numerous unsaturated compounds rich in nitrogen or oxygen were detected. A general mechanism of CO<sub>2</sub> fixation could be established by the formed classes of substances as well as the detected urotropins and purines. As in the experiments without a nitrogen source, similar classes of substances were always formed under variable conditions, but in different distributions and yields, as expected.

As a final series of experiments, sulfur-containing minerals were used, which led to the formation of sulfides and disulfides.

The experiments show that already on the early Earth CO<sub>2</sub> could be bound under different conditions. This process is likely to have been remarkably efficient. According to calculations, this reaction could produce organic matter on a scale equivalent to today's biomass over a period of an estimated  $\approx 100$  million years. Such a development and the resulting wide range of products could mark the starting point for the emergence of life.



# Publikationsliste

Teile dieser Monografie wurden in folgenden Artikeln (peer-reviewed) veröffentlicht:

1. **S. Peters**, D. A. Semenov, R. Hochleitner, O. Trapp,  
„Synthesis of prebiotic organics from CO<sub>2</sub> by catalysis with meteoric and volcanic particles“,  
*Sci. Rep.* **2023**, *13*, 6843.
2. M. Grosch, M. T. Stiebritz, R. Bolney, M. Winkler, E. Jückstock, H. Busch, **S. Peters**, A. F. Siegle, J. van Slageren, M. Ribbe, Y. Hu, O. Trapp, C. Robl, W. Weigand, „Mackinawite-Supported Reduction of C1 Substrates into Prebiotically Relevant Precursors“,  
*Chem. Systems. Chem.* **2022**, *4*, e202200010.

Nicht in dieser Arbeit berücksichtigte Artikel:

3. D. Haas, D. Sustac-Roman, **S. Schwarz**, P. Knochel,  
„Directed zincation with TMPZnCl·LiCl and further functionalization of the tropolone scaffold“,  
*Org. Lett.* **2016**, *18*, 6380-6383.



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Entstehung des Lebens</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Physikalischer und mineralogischer Hintergrund</b>	<b>7</b>
2.1	Entstehung und Geschichte des Sonnensystems . . . . .	7
2.1.1	Entstehung der Sonne . . . . .	7
2.1.2	Paradoxon der Sonne . . . . .	8
2.1.3	Entstehung der Erde . . . . .	9
2.1.4	Die frühe Erdgeschichte . . . . .	10
2.2	Ursprung der kleinsten Grundbausteine auf der frühen Erde . . . . .	12
2.2.1	Ursprung von Wasserstoff . . . . .	12
2.2.2	Ursprung von CO <sub>2</sub> und CO . . . . .	12
2.2.3	Ursprung von Wasser . . . . .	13
2.2.4	Mögliche Stickstoff-Quellen . . . . .	14
2.2.5	Mögliche Schwefel-Quellen . . . . .	16
2.3	Bedingungen der frühen Erde . . . . .	18
2.3.1	Uratmosphäre . . . . .	18
2.3.2	Energiequellen . . . . .	19
2.3.3	Physikalische Bedingungen . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Industrielle heterogene Katalyse</b>	<b>23</b>
3.1	Haber–Bosch-Reaktion . . . . .	23
3.1.1	Verwendung von Ammoniak . . . . .	23
3.1.2	Edukte . . . . .	23
3.1.3	Mechanismus . . . . .	24
3.1.4	Katalysator . . . . .	24
3.1.5	Bedingungen . . . . .	25
3.2	Fischer–Tropsch-Reaktion . . . . .	25
3.2.1	Produkte und Verwendung in der Industrie . . . . .	25
3.2.2	Edukte . . . . .	26
3.2.3	Katalysatoren . . . . .	26
3.2.4	Mechanismus . . . . .	26
3.2.5	Bedingungen . . . . .	27
3.2.6	Verwendung von CO <sub>2</sub> anstatt CO . . . . .	28
3.2.7	Wassergas-Verschiebungs-Reaktion . . . . .	28
3.2.8	Zusatz von Ammoniak . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Vorangegangene Arbeiten</b>	<b>29</b>
4.1	Entstehung der organischen Materie im Weltall . . . . .	29

4.2	Entstehung der organischen Materie auf der Erde . . . . .	37
4.2.1	Miller-Urey Experiment . . . . .	38
4.2.2	Hydrothermalquellen . . . . .	39
4.2.3	Eisen-Schwefel-Welt . . . . .	48
4.2.4	Vulkane . . . . .	49
4.3	Vergleich der Energiequellen . . . . .	53
<b>II</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>55</b>
<b>III</b>	<b>Resultate</b>	<b>61</b>
<b>5</b>	<b>Herstellung &amp; Analyse der Katalysatoren</b>	<b>63</b>
5.1	Mögliche Eisenquellen . . . . .	63
5.1.1	Meteoriten . . . . .	64
5.1.2	Vulkanasche . . . . .	66
5.2	Mögliche Mineralien . . . . .	67
5.3	Herstellung der Katalysatoren . . . . .	72
5.3.1	Herstellungsverfahren von metallischen Mikropartikeln . . . . .	72
5.3.2	Herstellungsverfahren von Metall-Nanopartikeln . . . . .	72
5.4	Analyse der Größe der Nanopartikel auf den Präkatalysatoren . . . . .	74
5.5	Zusammenfassung . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Vorüberlegungen &amp; erste Ergebnisse zur CO<sub>2</sub>-Fixierung</b>	<b>81</b>
6.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	81
6.1.1	Ablauf der Reaktion im Labor . . . . .	81
6.1.2	Analytik . . . . .	83
6.1.3	Screening . . . . .	84
6.2	Vergleichs-Messungen . . . . .	86
6.3	Ergebnisse und Produkte . . . . .	87
6.3.1	Produkte und Auswertung der ersten Versuche . . . . .	87
6.3.2	Zusammenfassung . . . . .	94
<b>7</b>	<b>Annäherungen der CO<sub>2</sub>-Fixierung an die frühe Erde</b>	<b>97</b>
7.1	Katalysatoren . . . . .	98
7.1.1	Nanopartikel-Katalysatoren mit Mineralien als Promotoren . . . . .	98
7.1.2	Mikropartikel-Katalysatoren mit Mineralien als Promotor . . . . .	108
7.1.3	Einfluss des Metallanteils und der Partikelgröße . . . . .	111
7.1.4	Zusammenfassung des Einflusses von Katalysatoren . . . . .	114
7.2	Temperatur und Reaktionszeit . . . . .	118
7.2.1	Einfluss der Reaktionszeit . . . . .	118
7.2.2	Einfluss der Temperatur . . . . .	120
7.2.3	Zusammenfassung des Einflusses von Temperatur & Rkt.-Zeit . . . . .	125
7.3	Druck und verschiedene Gaszusammensetzungen . . . . .	127
7.3.1	Einfluss des Drucks . . . . .	127
7.3.2	Einfluss des Partialdrucks . . . . .	129
7.3.3	Einfluss von Wasser . . . . .	131
7.3.4	Zusammenfassung des Einflusses von Partialdruck & Druck . . . . .	132

<b>8</b>	<b>Vorüberlegungen &amp; ein 1. Versuch zur CO<sub>2</sub>-Fixierung mit NH<sub>3</sub></b>	<b>135</b>
8.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	135
8.1.1	Ablauf im Labor . . . . .	135
8.1.2	Analytik . . . . .	136
8.1.3	Programmierung . . . . .	137
8.1.4	Vergleich der CO <sub>2</sub> -Fixierungen mit und ohne (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	139
8.2	Übersicht des Versuchs . . . . .	140
8.2.1	Bedingungen des Versuches . . . . .	140
8.2.2	Verteilungen der #DB, #N, #O und #C . . . . .	140
8.2.3	Überblick der klassifizierten entstandenen Produkte . . . . .	143
8.3	Homologe Reihen . . . . .	146
8.3.1	Überlegungen für die homologen Reihen . . . . .	146
8.3.2	Kriterien für homologe Reihen . . . . .	151
8.3.3	Strukturmöglichkeiten der homologen Reihen . . . . .	151
8.4	Betrachtung von Bio-Molekülen und Ringsystemen . . . . .	164
8.5	Auswertung und Zusammenfassung . . . . .	171
<b>9</b>	<b>Annäherungen der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit NH<sub>3</sub> an präbiotischen Bed.</b>	<b>177</b>
9.1	Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Kinetik) . . . . .	177
9.1.1	Übersicht der Produkte bei veränderten Reaktionszeiten . . . . .	177
9.1.2	Homologe Reihen bei Veränderung der Reaktionszeit . . . . .	181
9.1.3	Bio-Moleküle und Ringsysteme bei veränderter der Rkt-Zeit . . . . .	183
9.1.4	Zusammenfassung des Einflusses der Reaktionszeit . . . . .	184
9.2	Abhängigkeit von der Ammoniak-Konzentration . . . . .	185
9.2.1	Berechnung vom Partialdruck von NH <sub>3</sub> . . . . .	185
9.2.2	Übersicht der Produkte bei veränderter NH <sub>3</sub> -Konz. . . . .	185
9.2.3	Homologe Reihen bei veränderter NH <sub>3</sub> -Konz. . . . .	188
9.2.4	Bio-Moleküle und Ringsysteme bei veränderter NH <sub>3</sub> -Konz. . . . .	190
9.2.5	Zusammenfassung des Einflusses der NH <sub>3</sub> -Konz. . . . .	190
9.3	Abhängigkeit von den CO <sub>2</sub> - und H <sub>2</sub> -Partialdrücken . . . . .	192
9.3.1	Bedingungen . . . . .	192
9.3.2	Übersicht der Produkte bei veränderten CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> -Verhältnis . . . . .	193
9.3.3	Homologe Reihen bei Veränderung vom H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> -Verhältnis . . . . .	195
9.3.4	Bio-Moleküle & Ringsysteme bei verändertem H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> -Ver. . . . .	197
9.3.5	Zusammenfassung des Einflusses vom H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> -Verhältnis . . . . .	197
9.4	Abhängigkeit vom Druck . . . . .	198
9.4.1	Übersicht der Produkte bei verändertem Druck . . . . .	199
9.4.2	Homologe Reihen bei verändertem Druck . . . . .	201
9.4.3	Bio-Moleküle und Ringsysteme bei verändertem Druck . . . . .	202
9.4.4	Zusammenfassung des Einflusses vom Druck . . . . .	202
9.5	Abhängigkeit der Temperatur . . . . .	203
9.5.1	Übersicht der Produkte bei veränderter Temperatur . . . . .	204
9.5.2	Homologe Reihen bei veränderter Temperatur . . . . .	206
9.5.3	Bio-Moleküle und Ringsysteme bei veränderter Temperatur . . . . .	207
9.5.4	Zusammenfassung des Einflusses von der Temperatur . . . . .	207
9.6	Löslichkeit der entstandenen Produkte in Wasser . . . . .	208
9.6.1	Übersicht der wasserlöslichen Produkte . . . . .	208
9.6.2	Wasserlösliche homologe Reihen . . . . .	210

9.6.3	Wasserlösliche Bio-Moleküle und Ringsysteme . . . . .	211
9.6.4	Zusammenfassung der in Wasser löslichen Produkte . . . . .	211
9.7	Harnstoff als Stickstofflieferanten . . . . .	212
9.7.1	Übersicht der Produkte mit Harnstoff als Edukt . . . . .	212
9.7.2	Homologe Reihen mit Harnstoff als Edukt . . . . .	213
9.7.3	Bio-Moleküle und Ringsysteme mit Harnstoff als Edukt . . . . .	216
9.7.4	Vergleich Ammoniumcarbonat und Harnstoff . . . . .	217
9.7.5	Zusammenfassung des Einflusses von Stickstofflieferanten . . . . .	217
<b>10</b>	<b>Herstellung schwefelhaltiger Verbindungen</b>	<b>219</b>
10.1	CO <sub>2</sub> -Fixierung Fe, Mg-Tochilinit . . . . .	219
10.1.1	Experimentelle Durchführungen & Herausforderungen . . . . .	219
10.1.2	Produkte und Temperatur-Einfluss . . . . .	220
10.1.3	Sulfidierungsreaktion - Addition von oxy. Produkten . . . . .	220
10.2	Mackinawit für die Bildung von C1-Substraten . . . . .	221
10.3	Zusammenfassung . . . . .	223
<b>11</b>	<b>Diskussion</b>	<b>225</b>
11.1	Genauere zeitliche Einordnung der CO <sub>2</sub> -Fixierung . . . . .	225
11.2	Ausbeute der CO <sub>2</sub> -Fixierung auf der Erde im Hadaikum . . . . .	227
11.2.1	Abschätzung der Menge der extraterrestrischen Metallpartikel . . . . .	227
11.2.2	Abschätzung der Menge der vulkanischen Aschepartikel . . . . .	229
11.2.3	Partikelgrößen dieser Metallquellen . . . . .	230
11.2.4	Berechnung der synthetisierten organischen Stoffe . . . . .	230
11.3	Einfluss von Wasser auf die Reaktion . . . . .	234
11.4	Überlegungen eines Mechanismus der CO <sub>2</sub> -Fixierung . . . . .	235
11.4.1	Vorüberlegungen . . . . .	235
11.4.2	Postulierter Mechanismus . . . . .	235
11.4.3	Erklärung des zweiten Prozesses (Mechanismus) . . . . .	237
11.4.4	Erklärung für die vermuteten stickstoffhaltigen Verbindungen . . . . .	238
<b>IV</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>243</b>
<b>A</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>251</b>
A.1	Allgemeine Angaben . . . . .	251
A.2	Materialien und Geräte . . . . .	252
A.2.1	Materialien und die Herstellung der Säule (SE-30) . . . . .	252
A.2.2	Materialien und Geräte CO <sub>2</sub> -Fixierung . . . . .	252
A.2.3	Geräte . . . . .	252
A.3	Analysen der natürlichen Materialien . . . . .	253
A.3.1	Beschaffung & Herstellung der Katalysator-Materialien . . . . .	253
A.3.2	Analysen der Mineralien . . . . .	253
A.3.3	Analysen der Metallquellen . . . . .	254
A.4	Synthese der oxidierten Katalysatoren . . . . .	256
A.4.1	Synthese der oxidierte NP-Katalysatoren-Feuchtimprägnierung . . . . .	256
A.4.2	Stammlösung . . . . .	256
A.4.3	Durchführung der Herstellung der oxidierten Katalysatoren . . . . .	256
A.4.4	Herstellung der oxidierten Mikrometer-Katalysatoren . . . . .	258

---

A.5	Analysen der oxidierten Katalysatoren . . . . .	259
A.6	Verfahren zur CO <sub>2</sub> -Fixierung ohne Zugabe . . . . .	260
A.6.1	Reduktion der geträgerten oxidierten Katalysatoren . . . . .	260
A.6.2	Reaktionsverfahren . . . . .	260
A.7	Analysen der Produkte . . . . .	261
A.7.1	Blank-Messungen . . . . .	261
A.7.2	Trennung und qualitative Analyse der entstandenen Produkte . . . . .	261
A.7.3	Quantitative gaschromatographische Analyse . . . . .	262
A.8	Verfahren zur CO <sub>2</sub> -Fixierung mit Zugabe von Ammoniak . . . . .	265
A.8.1	Reduktion der oxidierten Katalysatoren . . . . .	265
A.8.2	Reaktionsverfahren . . . . .	265
A.8.3	Analytik . . . . .	265
A.8.4	Blank-Messungen . . . . .	266
<b>B</b>	<b>Daten</b>	<b>267</b>
B.1	CO <sub>2</sub> -Fixierung ohne Zugabe . . . . .	267
B.2	CO <sub>2</sub> -Fixierung mit Stickstoff-Lieferanten . . . . .	305
<b>C</b>	<b>CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Zusatz von Ammoniak - homologe Reihen</b>	<b>325</b>
C.1	Experimente mit veränderter Reaktionszeit . . . . .	325
C.2	Experimente mit verändertem Lösungsmittel bei der Extraktion . . . . .	351
C.3	Experimente mit Harnstoff als N-Lieferant . . . . .	362
C.4	Experimente ohne Zugabe von Gasen . . . . .	388
C.5	Experimente mit unterschiedlicher Temperatur . . . . .	402
C.6	Experimente mit verändertem Partialdruck . . . . .	410
C.7	Experimente mit veränderter Ammoniumcarbonat-Konzentration . . . . .	416



Teil I

Einleitung



# Kapitel 1

## Entstehung des Lebens

Vor geschätzten 3,5 Milliarden (Mrd.) Jahren entstanden die ersten Lebewesen auf unserem Planeten. Als Nachweis dafür gelten genannte Stromatolithen. Diese biogenen Sedimentgesteine besitzen einen charakteristischen Aufbau aus vielen Schichten, welcher sich nur durch die Photosyntheseaktivität von Mikroorganismen, den Cyanobakterien, erklären lässt. Es wird angenommen, dass der Stoffwechsel der Bakterien zum Auskristallisieren von Kalkgestein führte, welcher wiederum die Bakterien einschloss. Diese starben ab und es lagerte sich eine neue Schicht Cyanobakterien an, welche wiederum eine neue Sedimentschicht bildeten. So entstanden nach und nach meterhohe Gebilde, die Stromatolithen. Ab diesem Zeitpunkt ist Leben nur noch aus Leben entstanden und wurde immer komplexer.

Die Frage, wie genau sich die ersten Cyanobakterien vor 3,5 Mrd. Jahren gebildet haben, lässt sich nur sehr schwer beantworten. Hier bedarf es der Zusammenarbeit von Wissenschaftlern aus verschiedenen Gebieten, wie der Physik, Mineralogie, Chemie und Biologie, um die wenigen Hinweise aus dieser Zeit zu analysieren und zu interpretieren. Die Frage nach den physikalischen Bedingungen (Temperatur, Druck etc.), der Atmosphäre und den vorhandenen Molekülen und Mineralien vor 4,0 - 3,5 Mrd. Jahren fällt in den Fachbereich der Physik und Mineralogie. Einen kurzen Überblick über die heutigen Annahmen sind in dem Kapitel 2 näher beschrieben. Auf die Teilgebiete der Biochemie bzw. Biologie, welche sich vor allem mit den Funktionen und dem Aufbau der ersten Organellen und Zellen beschäftigen, wird nicht näher eingegangen.

Dem Chemiker obliegt es herauszufinden, welche chemischen Prozesse stattgefunden haben könnten, damit am Ende ein funktionierender Einzeller entsteht. Es wird vermutet, dass hier die Zusammenlagerung von Makromolekülen, welche in der Lage waren, sich durch Anlagerung anderer Moleküle zu vergrößern und sich selber zu reproduzieren, entscheidend ist. Ob es sich bei diesen Makromolekülen um RNS-Moleküle<sup>1</sup>, Proteine oder Lipide handelt, wird heute noch in der Wissenschaft diskutiert. Dabei müssen nicht nur Reaktionswege bzw. Netzwerke unter präbiotischen Bedingungen bestimmt werden, sondern auch die Frage der Homochiralität<sup>2</sup> geklärt werden. Dieses komplette Teilgebiet der Chemie wird präbiotische Chemie oder chemische Evolution genannt. Die präbiotische Chemie wird wiederum in vier

---

<sup>1</sup>Die Hypothese der RNS-Welt, in der das erste Molekül, welches sich reproduzieren konnte, die RNS ist, ist eine sehr weitverbreitete Hypothese.

<sup>2</sup>Die Homochiralität beschreibt das Vorhandensein nur eines Enantiomers in lebenden Organismen (z.B. L-Aminosäuren und D-Zucker).

Schritte und somit in vier große Teilgebiete unterteilt:

1. Entstehung der ersten organischen Substanzen
2. Entstehung der Grundbausteine des Lebens
3. Reaktionen der Grundbausteine zu komplexeren Molekülen
4. Entstehung von Makromolekülen

Im ersten Teilschritt werden aus anorganischen Stoffen einfache organische Moleküle synthetisiert. Der zweite Schritt beschreibt die Reaktionen, welche die erste organische Materie in die „Grundbausteine des Lebens“ überführen. Diese sind: Aminosäuren, Nukleobasen, Zucker und Fettsäuren. Im dritten Schritt reagieren die Grundbausteine zu komplexeren Molekülen oder organischen Katalysatoren. Letztere können beispielsweise eine enantioselektive Reaktion katalysieren, um die enantiomeren Biomoleküle zu erhalten.[1, 2] Weiterhin werden einige Grundbausteine phosphoryliert. Der vierte und letzte Schritt ist die Bildung der erwähnten Makromoleküle. Alle Schritte der präbiotischen Chemie bauen aufeinander auf. So liefert beispielsweise die Entstehung der ersten organischen Materie (Schritt 1) das Ausgangsmaterial für die Entstehung der Grundbausteine des Lebens (Schritt 2). Eine Zusammenfassung der Teilgebiete befindet sich in Abbildung 1.1.

In dieser Arbeit werden neue Erkenntnisse über die Entstehung der ersten organischen Materie (erster Teilschritt) beschrieben. Wie in der Abbildung 1.1 bereits angedeutet ist, werden dazu Metalle, Mineralien und Gase verwendet, um die organische Materie zu bilden. Diese Art von Reaktion nennt man heterogene Katalyse, da sich der Katalysator, hier die Mineralien und Metalle, im festen Aggregatzustand und die Edukte, in dem Fall die frühe Erdatmosphäre, im gasförmigen Aggregatzustand befinden.<sup>3</sup> Da heterogen katalysierte Reaktionen vor allem in der chemischen Industrie Verwendung finden, werden zwei dieser Reaktionen im Kapitel 3 kurz vorgestellt. In dem letzten Kapitel der Einleitung (Kapitel 4) werden ausgewählte, vorangegangenen, wissenschaftliche Arbeiten vorgestellt, welche sich auch mit der Synthese der ersten organischen Materie befassen.

---

<sup>3</sup>Für eine heterogene Katalyse muss der Katalysator nicht fest sein und die Edukte nicht gasförmig. Es bedeutet nur, dass der Katalysator einen anderen Aggregatzustand hat als die Edukte.

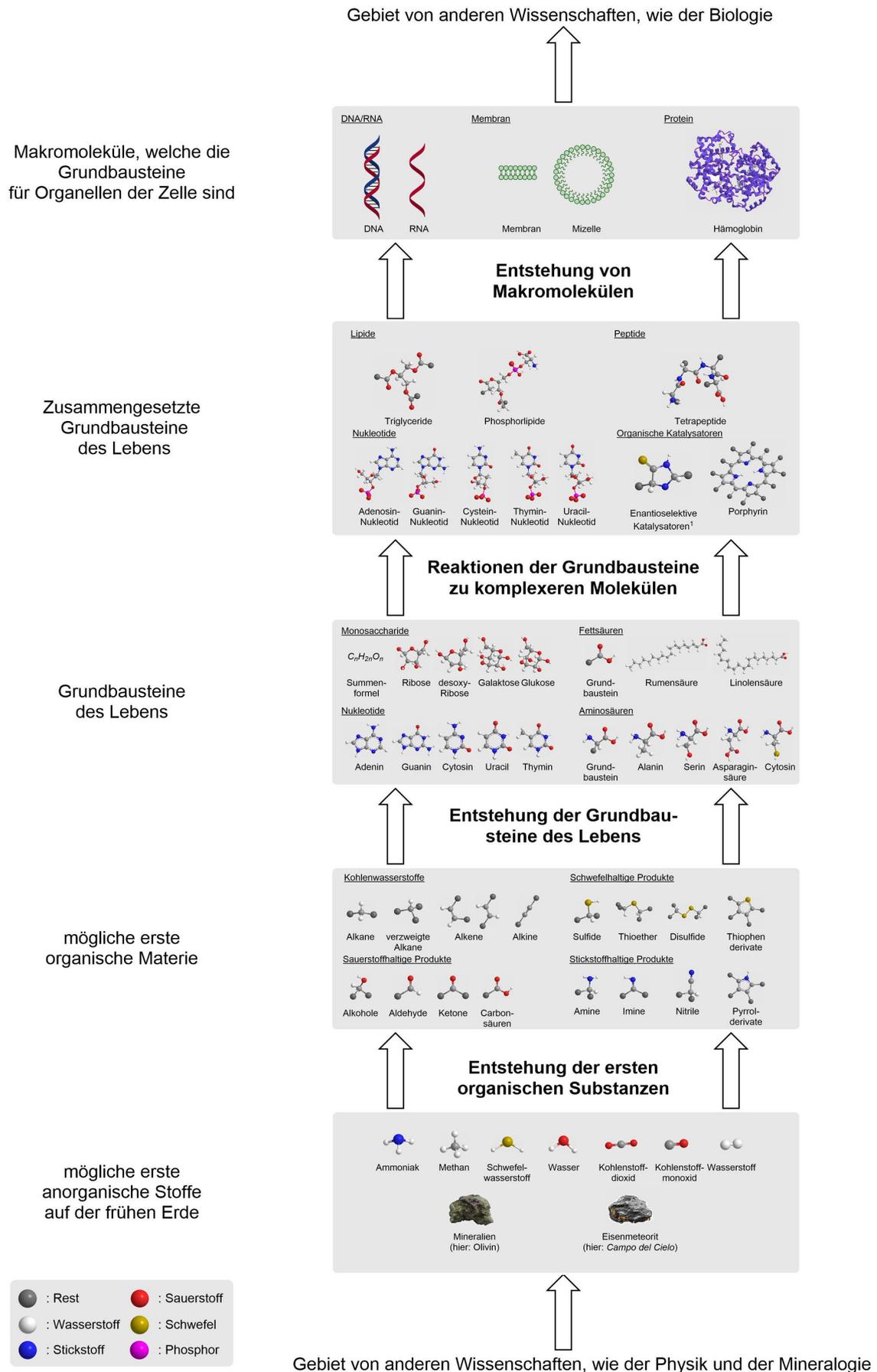


Abbildung 1.1: Übersicht der Teilschritte der präbiotischen Chemie (Pfeile) und den daran beteiligten Molekülen dargestellt durch Kugelatome (Legende für die Atome befindet sich unten links).



# Kapitel 2

## Physikalischer und mineralogischer Hintergrund

Die Bedingungen auf der frühen Erde sind der Schlüssel für die Bildung der ersten organischen Materie. Deshalb versuchen Physiker durch Beobachtungen des Welt- raums und Simulationen (Kapitel 2.1), die Bedingungen auf der frühen Erde heraus- zufinden, während Mineralogen dafür Mineralien von der frühen Erde (Kapitel 2.3) analysieren. Basierend auf Gesteinsanalysen lässt sich zusätzlich ermitteln, welche Elemente und Mineralien damals vorhanden waren (näheres befindet sich in Kapi- tel 5.2 und 5.1). Physiker können außerdem eine Aussage darüber treffen, welche physikalischen Vorgänge zum Leben geführt haben könnten: Beispielsweise welche Energien oder Prozesse möglich waren.

In diesem Kapitel werden zunächst die astrophysikalischen und mineralogischen Kenntnisse über die Entstehung und die Geschichte des Sonnensystems (Kapitel 2.1) diskutiert. Anschließend werden die Herkunft und die kleinen Moleküle auf der frühen Erde vorgestellt (Kapitel 2.2). Zum Schluss werden die Bedingungen in der Frühphase der Erdentwicklung (Kapitel 2.3) beschrieben.

### 2.1 Entstehung und Geschichte des Sonnensystems

Um ein Verständnis für die Entstehung der ersten organischen Materie zu bekom- men, muss man zunächst wissen, wie die Bedingungen der frühen Erde gewesen sein könnten. Da diese Bedingungen sich im Laufe der Zeit stark verändert haben und bestimmte Ereignisse die Bedingungen stark beeinflusst haben, wird in diesem Kapi- tel die Entstehung der Sonne (Kapitel 2.1.1), das Paradoxon der Sonne (Kapitel 2.1.2), die Entstehung der Erde (Kapitel 2.1.3) und die weitere frühe Erdgeschichte (Kapitel 2.1.4) vorgestellt.

#### 2.1.1 Entstehung der Sonne

Unser Sonnensystem entstand vor etwa 4,6 Milliarden (Mrd.) Jahren aus einer dichten, kalten Materie, welcher solarer Nebel oder Molekülwolke genannt wird. Diese Wolken bestehen zu 70% aus molekularen Wasserstoff und Helium. Neben Was- serstoff und Helium gab es noch mikrometergroße Staubpartikel, welche aus Was- ser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, anderen Kohlenstoffverbindungen, Ammoniak und Siliziumverbindungen, bestanden.[3, 4] Während die Wasserstoffatome und der

Großteil des Heliums schon beim Urknall entstanden sind, wurden die Staubpartikel und die darin enthaltenen Elemente  $\approx 50\%$  durch eine Explosion eines ehemaligen Sterns (Supernova) gebildet und  $\approx 50\%$  durch sanfteren Massenverlust von alten Sternen. Letzteres entsteht durch sogenannte stellare Winde. Der frisch gebildete Staub kann sich bereits im diffusen interstellaren Raum durch Akkretion von Elementen aus der Gasphase vergrößern.

Es gibt zwei verschiedene Szenarien, wie ein Stern aus dieser Molekülwolke gebildet werden könnte. Zum einen könnte sich diese Molekülwolke durch ihre eigene Schwerkraft immer weiter zusammen ziehen und anschließend kollabieren. Dabei entsteht in der Mitte eine Verdickung, welche später den massenreichen Stern bildet. Zum anderen könnte die Gaswolke durch eine naheliegende Supernova gestört werden. Die dabei entstehende Schockwelle bildet eine Verdichtung der Materie, welche zu einem massenarmen Stern „heranreift“. Da unsere Sonne ein massenarmer Stern ist<sup>1</sup>, wird davon ausgegangen, dass die Sonne durch eine Schockwelle entstanden ist. Diese Idee wird durch den Überschuss an <sup>26</sup>Al- und <sup>60</sup>Fe-Isotopen erklärt. Diese werden durch r-Prozess<sup>2</sup> in einer Kern- und Kollaps-Supernova gebildet, welche einen Stern mit einer Masse von  $>\approx 25\times$  benötigt. Allerdings zeigen neue Daten, dass der Überschuss an <sup>60</sup>Fe-Isotopen auch durch normale galaktische Entwicklungen erklärt werden kann.

Massenarme Sterne sind bessere Voraussetzungen für die Entstehung von Leben, da diese eine längere Lebenszeit, etwa 10-20 Mrd. Jahre, haben und somit genug Zeit ist, damit sich das Leben bilden kann. Massenreiche Sonnen werden nur einige Millionen (Mio.) Jahre alt.

Nachdem die Schockwelle neue Materie mitgebracht und sich eine Verdickung gebildet hat, wurde diese, aufgrund ihrer größeren Schwerkraft und damit verbundenen stärkeren Anziehungskraft (Gravitation), immer größer. Dadurch vergrößerte sich auch der Radius, in dem die Staubpartikel und Moleküle angezogen wurden. Durch die hohe Anziehungskraft im Inneren der Verdickung stieg die Temperatur stetig an, da die Dichte der Teilchen immer höher wurde. Nach ein paar Mio. Jahren hat sich diese Verdickung zu einem Protostern entwickelt. Nach nochmaligen 10 Mio. Jahren hatte die Sonne eine Temperatur von mehrere Mio. Grad erreicht und es kam zur Kernfusion. Dabei wurden die Wasserstoffatome zu Helium verschmolzen. Durch diese Verschmelzungen wurde sehr viel Energie frei, welche die Sonne bis heute nach außen hin abgibt. Die nun entstandene Sonne fehlt es zwar noch an „Kraft“, aber diese wird im Laufe der nächsten Mrd. Jahren immer mehr zunehmen.[5]

### 2.1.2 Paradoxon der Sonne

Man vermutet, dass die frühe Sonne weniger strahlungsintensiv (25-30%) war, als die heutige. Dies liegt am niedrigeren Verhältnis von Helium (He) und Wasserstoff (H) zur damaligen Zeit. Würde man diese Strahlungsintensität annehmen, würde die Temperatur auf der frühen Erde so niedrig sein, dass Wasser im gefrorenen Zustand vorlag.[6, 7] Allerdings belegen Sedimentgesteine, welche 3,5 Mrd. Jahre alt sind, dass es flüssiges Wasser gab. Ein weiteres Indiz für flüssiges Wasser, liefert ein

<sup>1</sup>Im Vergleich zu massenschweren Sonnen wiegt unsere Sonne mindestens acht mal weniger.

<sup>2</sup>r-Prozess ist ein Neutroneneinfangprozess, welcher vermutlich durch Verschmelzen zweier Neutronensterne oder einer Supernova entsteht. Dieser Prozess benötigt eine hohe Neutronendichte und Temperaturen.

3,9-4,28 Mrd. alter Zirkonkristall, welcher einen erhöhten Anteil vom  $^{18}\text{O}$  aufweist. Dies lässt sich nur durch das Auskristallisieren der Zirkone in Kontakt mit Wasser erklären.[8]

Die Erklärung für dieses Phänomen lässt viele verschiedene Theorien vor allem im Bereich der früheren Atmosphäre zu. So könnte ein Aufheizen der Erde durch z.B. Treibhausgase, wie Kohlenstoffdioxid[6, 7], Carbonylsulfid[9] und Mischungen aus Treibhausgasen (Methan, Wasserdampf und Kohlendioxid)[10], erklärt werden. Das Aufheizen der Atmosphäre durch Kohlenstoffdioxid schlugen schon die Entdecker Sagan und Mullen vor (weitere Diskussionen werden im Kapitel 2.3.1 aufgezeigt). Weitere Erklärungsansätze sind 1. Astrophysikalische Deutungen, wie mögliche Klimateinflüsse der galaktischen kosmischen Strahlung[11], Bahnparameter und Erdrotation[11, 12] oder einfach eine starke, junge Sonne[13] oder 2. Biologische Deutungen wie die Gaia Hypothese[14], welche die Erde und seine Biosphäre als ein selbstähnlichen<sup>3</sup>, makroskopischen lebenden Organismus besitzt. Zu den Eigenschaften des Lebens zählt die Autopoiesis<sup>4</sup> und Homöostasis<sup>5</sup>. Dabei werden in diesen Prozessen die eigenen Bedingungen geschaffen erhalten und entwickelt.

Allerdings ist der Erklärungsansatz über die Atmosphäre und Treibhausgase, der am häufigsten verwendete Ansatz. Genauere Erklärungen werden im Kapitel über die frühe Erdatmosphäre diskutiert (siehe Kapitel 2.3.1).

### 2.1.3 Entstehung der Erde

Während der Protostern immer mehr Materie in seinem Umkreis einverleibt, bildet sich aus den noch vorhandenen Gasen und Staubpartikeln der Akkretionsscheibe<sup>6</sup> das restliche Sonnensystem aus. Dabei vergrößerten sich zunächst die Staubpartikel. Durch die Gravitation sammelten sich immer mehr Staubpartikel an und wuchsen zu Mio. von Planetismalen heran. Diese Planetismalen wuchsen teilweise bis zu einer Größe von mehreren Kilometern heran. Erst wenn diese Größe erreicht wurde, kam es zum nächsten Schritt: Den heftigen Kollisionen von den Planetismalen, welche anschließend die Protoplaneten bildeten.

Die kleiner werdende Anzahl an Planetismalen, führte zu einer Verringerung der Kollisionen. Falls es allerdings zu Kollisionen kam, waren die Temperaturen, aufgrund der höheren Masse der Stoßpartner, höher. Ab einer Temperatur von 2000 °C trennte sich das Material nach chemischen Vorlieben in Kern- und Mantelmaterial auf. Das Kernmaterial bestand aus einer Eisenschmelze, in der sich siderophile Elemente<sup>7</sup>, wie Cobalt, Nickel, Phosphor und Germanium, befanden und der Mantel bestand aus einer Silikatschmelze, in welche sich lithophile Elemente<sup>8</sup>, wie Aluminium, Magnesium, Calcium und Bor anlagerten.<sup>9</sup>

---

<sup>3</sup>Selbstähnlichkeit ist ein in der Physik und Mathematik verwendeter Ausdruck für Objekte, die in allen Skalen die gleiche oder ähnliche Struktur besitzen, sodass die Vergrößerung eines Teils/Ausschnitts dem ganzen Objekt ähnelt. Ein typisches Beispiel ist das Sierpinski-Dreieck.

<sup>4</sup>Autopoiesis wird in der Biologie ein Prozess genannt in dem ein System sich selbst erhält und schafft.

<sup>5</sup>Homöostasis ist ein Spezialfall der Selbstregulation und beschreibt einen Gleichgewichtszustand eines offenen dynamischen Systems, welcher dadurch einen internen regelnden Prozess aufrecht erhält.

<sup>6</sup>Die Akkretionsscheibe ist eine rotierende Scheibe aus Partikeln um den Stern.

<sup>7</sup>Siderophile Elemente sind Eisen-liebende Elemente.

<sup>8</sup>Lithophile Elemente sind Silikat-liebende Elemente.

<sup>9</sup>Die Einteilung der Elemente in lithophil und siderophil erfolgt nach der Goldschmidt-

Die späteren Kollisionen sind auch für die Entstehung der Meteoriten verantwortlich und erklären ihre Klassifizierung: Die Eisenmeteoriten wurden aus der flüssigen Eisenschmelze im Inneren der Planetismale gebildet, während die Steinmeteoriten aus dem Mantel der Planetismale gebildet wurden.

Nach wenigen Mio. Jahren, etwa vor 4,5 Mrd Jahren, ist die Erde entstanden. Damit Leben entstehen konnte, war es wichtig, dass die frühe Erde vor großen Meteoriteneinschlägen geschützt wurde. Dies passierte durch die sehr hohe Masse von Jupiter. Jupiter bildete sich vermutlich eher am äußeren Rand unseres Sonnensystems (dort, wo sich heute Uranus befindet) und war zunächst nur klein. Als Protoplanet wanderte dieser dann zur Sonne hin und schließlich zu dem Punkt an dem er heute noch ist. Dabei nahm er so viele Gase und andere Himmelskörper auf, dass seine Masse heute doppelt so schwer ist, wie alle anderen Planeten des Sonnensystems zusammen. Dadurch konnte Mars vermutlich nicht weiter wachsen (es waren keine Kollisionspartner mehr vorhanden), gibt es keinen weiteren Planeten zwischen Mars und Jupiter neben dem Asteroidengürtel und die Erde war geschützt vor weiteren Asteroiden.[15] Letzteres erleichterte die Entstehung des Lebens deutlich, da sonst vermutlich alle 100.000 Jahre ein Asteroid einschlagen würde, welcher eventuell laufende Prozesse der Molekülbildung erheblich gestört, wenn nicht sogar zum Stillstand gebracht hätte.[5]

### 2.1.4 Die frühe Erdgeschichte

Die Geschichte der Erde wird in vier verschiedene Äonen eingeteilt: Hadaikum, Archaikum, Proterozoikum und Phanerozoikum. Diese sind in Abbildung 2.1 zusammengefasst und zeitlich eingeordnet.

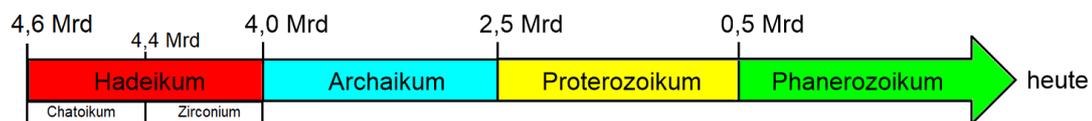


Abbildung 2.1: Zeitskala der Erdgeschichte mit der zeitlichen Einordnung der Äonen in Milliarden (Mrd.) Jahren.

Das Hadaikum beginnt mit der Entstehung des Protoplaneten der Erde vor rund 4,543 Mrd Jahren (siehe Kapitel 2.1.3).

In der ersten Ära des Hadaikum bildete sich die erste dünne Erdkruste über den noch sehr heißen, flüssigen eisen- und nickelhaltigen Erdkern aus. Allerdings wurde diese Bildung häufig gestört durch zahlreiche Kollisionen deshalb belegt man die Ära mit dem Begriff „Chaotikum“. Diese Ära dauerte geschätzte 163 Mio. Jahre an und endete mit der Entstehung des Mondes. Von dieser Ära ist nicht sehr viel bekannt, da keine Mineralien aus dieser Zeit erhalten geblieben sind. Die bisher bekannten Theorien gründen auf Berechnungen, Altersbestimmungen von Meteoriten und Analysen von Mondgesteinen. Der Mond ist durch eine Kollision mit einem marsgroßen Protoplaneten (Theia), vor ungefähr 4510 Mio. Jahren, entstanden. Durch die Kollisionen

wurde viel Mantelmaterial in den Orbit geschleudert, welches den Mond langsam bildete.<sup>10</sup> [16] Dadurch wurde der Erdmantel teilweise wieder zerklüftet bzw. verflüssigt. Aus der zweiten und letzten Ära des Hadaikums gibt es allerdings mineralogische Überreste, die Zirkone, welche aus Magma herauskristallisiert wurden. Deshalb wird diese Ära auch Zirkonium genannt und umfasste die Zeitspanne von 4,4-4,0 Mrd. Jahre.

Trotz der häufigen Einschläge von Meteoriten kühlte sich die Erde ab und es bildete sich eine Erdkruste. Das Hadaikum endet mit dem Beginn des großen Bombardements. Das große Bombardement („Late Heavy Bombardement“, LHB) beschreibt eine kurze Phase des Sonnensystems mit vielen Einschlägen von kleinen bis großen Asteroiden. Der Grund dieser Annahme ist die Untersuchung der Mondgesteine, welche die Apollo-Astronauten (1970-1976) mitbrachten. Ob das große Bombardement allerdings stattgefunden hat, ist bis heute umstritten.

Mit Beginn des Archaikums kühlte die Erdoberfläche ab und die Ozeane konnten sich bilden. Dennoch gab es weiterhin große Meteoriteneinschläge, wie z.B. der vor rund 3 Mrd. Jahren in Barberton-Grünsteingürtel, welcher ungefähr 37-58 km groß gewesen sein muss und somit weitreichende Folgen, wie enormes Aufheizen der Erdoberfläche und riesige Tsunamis, für die noch junge Erde gehabt haben muss. Trotz der vielen Meteoriteneinschläge bildete sich bereits in diesem Äon, kurz nach der Bildung der Erdkruste, Leben. Die frühesten Funde sind 3,5 Mrd. alt und zeigen Fäden im Sedimentgestein, welche Rückschlüsse auf Cyanobakterien zulassen (siehe dazu Kapitel 1). Im Laufe der Zeit wurde das Leben immer komplexer und die ersten Lebewesen bevölkerten die Erde. Deshalb nennt man dieses Äon Proterozoikum, welches vor 2500 Mio. Jahren begann und vor 541 Mio. Jahren endete. Das Äon, welches bis heute anhält nennt man Phanerozoikum.

---

<sup>10</sup>Die Mondentstehung ähnelt der Erdentstehung in Kapitel 2.1.3.

## 2.2 Ursprung der kleinsten Grundbausteine auf der frühen Erde

Für die Erforschung des Ursprungs der ersten organischen Materie ist es essentiell zu wissen, welche Moleküle und in welchen Mengen diese vorhanden gewesen waren. Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel auf die Entstehung und Menge der drei bzw. vier wichtigen Moleküle: Wasserstoff (Kapitel 2.2.1), Wasser (Kapitel 2.2.3) und Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid (Kapitel 2.2.2) eingegangen. Weiterhin werden mögliche Stickstoff-Lieferanten (Kapitel 2.2.4) und Schwefellieferanten (Kapitel 2.2.5) vorgestellt.

### 2.2.1 Ursprung von Wasserstoff

Wasserstoff ( $H_2$ ) ist das häufigste Molekül im Universum und der Hauptbestandteil unserer Sonne. Die Molekülwolke, welche unser Sonnensystem bildete (Kapitel 2.1.1), enthielt vermutlich, wie die heutigen, gemessenen Molekülwolken, 70% Wasserstoff. Deshalb liegt die Vermutung Nahe, dass auch die Erde eine Wasserstoffreiche Atmosphäre hatte, wie Oparin bereits 1922 annahm.[17] Diese Theorie wird bekräftigt, da im Erdkern nur elementares Eisen vorkommt und keine oxidierten Varianten. Letzteres bedeutet allerdings nur, dass die Uratmosphäre keine oxidative Atmosphäre war. Die Frage der Uratmosphäre war sehr lange sehr umstritten und ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt. Zum einen weil die frühe Erde aufgrund ihrer geringeren Masse und der vielen Sonnenstürme, welche in der Zeit der Erdentstehung wesentlich häufiger und intensiver waren, so ein leichtes Molekül wie Wasserstoff nicht halten hätte können und zum anderen das Leben ohne Wasserstoff nicht möglich ist, da in jedem Biomolekül Wasserstoff vorkommt.

Eine andere Möglichkeit ist die Entstehung von Wasserstoff in chemischen Reaktionen. Bei der Chemie von hydrothermalen Quellen (siehe Kapitel 4.2.2) entsteht z.B. Wasserstoff. Es wurde gezeigt, dass der Fe(II) - Anteil in Olivin bei 500 K und 500 bar (typische Bedingungen an hydrothermalen Quellen) oxidiert wird und Wasser zu Wasserstoff reduziert wird.[18] Die Theorien der Uratmosphäre werden in Kapitel 2.3.1 ausführlicher diskutiert.

### 2.2.2 Ursprung von $CO_2$ und CO

Kohlenstoffdioxid ist durch seinen Treibhauseffekt vor allem in der heutigen Zeit sehr bekannt. Dieses Gas verursacht vermutlich nicht nur in der heutigen Zeit eine Temperaturerhöhung, sondern auch schon ungefähr vor 4 Mrd. Jahren. Man geht davon aus, dass der  $CO_2$ -Gehalt in der Uratmosphäre das Paradoxon der Sonne (siehe Kapitel 2.1.2) teilweise erklären kann.[19]

Allerdings liegt im Weltraum nicht soviel  $CO_2$  vor. Durch astrophysikalische Beobachtungen und Berechnungen wird vermutet, dass von den kalten Bereichen der molekularen Wolke die Kohlenstoffquelle festes kohlenstoffhaltiges Material (z.B. kohlige Chontride) ist, welches mit steigender Temperatur, über mehrere unterschiedlich vorliegenden elementaren Kohlenstoffstrukturen und Methan, zu Kohlenstoffmonoxid oxidiert wird. Die Kohlenstoffquelle im solaren Nebel ist somit hauptsächlich elementarer Kohlenstoff, Methan ( $CH_4$ ) und Kohlenstoffmonoxid.[20] Aufgrund der höheren Masse konnte vermutlich das Kohlenstoffmonoxid von der Erde

gehalten werden. Dieses Kohlenmonoxid (CO) reagiert mit oxidischen Mineralien zu Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>). Dieses Kohlenstoffdioxid löst sich im Wasser und wird in Silikatgesteinen in Form von Carbonaten gebunden. Weiterhin sind vermutlich auch schon Carbonate im Erdmantel vorhanden gewesen, da in kohligen Chondriten und Steinmeteoriten auch Carbonate nachgewiesen wurden. Allerdings sind diese eher im geringeren Anteilen erhalten als die Silikate. Ein Grund, warum einige Wissenschaftler von einem hohen Druck bzw. Kohlenstoffdioxidgehalt (CO<sub>2</sub>-Gehalt) ausgehen, ist der hohe Carbonat-Anteil in der Erdkruste. Diese Carbonate setzen Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) unter hoher Temperatur frei.[21, 22]

Bei der Betrachtung, welches Gas CO oder CO<sub>2</sub> vorlag, muss auch die Wassergas-Verschiebungs-Reaktion betrachtet werden. Dabei wird Kohlenstoffmonoxid (CO) mithilfe von Wasser (H<sub>2</sub>O) und einem Katalysator, z.B. Eisen, zu Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) umgewandelt (für eine genauere Erklärung siehe Kapitel 3.2). Da vermutlich viel Wasser/Wasserstoff und Eisen auf der frühen Erde vorlag, ist die klare Abtrennung von CO<sub>2</sub> und CO schwieriger. Über die Theorien bezüglich der Uratmosphäre wird in Kapitel 2.3.1 weiter diskutiert.

### 2.2.3 Ursprung von Wasser

Es gibt zwei verschiedene Ansätze zur Herkunft von irdischen Wasser:

1. Durch Ausgasung des Erdinneren [23, 24]
2. Durch Extraterrestrische Quellen [25]

Welche der beiden Möglichkeiten entscheidend war hängt vom Vorhandensein von Wasser in der Akkretionsscheibe ab. Wenn das Wasser durch die Ausgasung des Erdinneren gekommen ist, muss somit die Akkretion schon Wasser enthalten haben.[23] Dabei ist eine „feuchte“ Molekülwolke schwer zu erklären aufgrund der hohen Temperaturen während der Erdentstehung und der Nähe zur Sonne. Allerdings könnte dies durch Adsorption von Wasser auf den Staubpartikeln, welche aufgrund der fraktalen Struktur<sup>11</sup> der Partikel eine sehr hohe Oberfläche besitzen, erklärt werden. Allerdings zeigt das Isotopenverhältnis<sup>12</sup> mit dem irdischen Wasser keine Übereinstimmung.

Für die Annahme, dass das Wasser extraterrestrischen Ursprungs ist, muss die Akkretion trocken gewesen sein. Dies wird dadurch belegt, dass die Planetisemale sich in einem Bereich des frühen Sonnensystems gebildet haben, indem es kaum oder nur wenig Wasser gegeben hat. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, dass kohlige Chondrite von außerhalb der Schneegrenze, welche zwischen Mars und Jupiter verläuft, bis zu 10 Massen-% Wasser enthalten. Gewöhnliche Chondrite bzw. Enstatit, welche von innerhalb der Schneegrenze kommen, bestehen größtenteils nur aus 0,1 Massen-% Wasser. Weiterhin konnte die Erde vermutlich das Wasser aufgrund der vielen Sonnenstürme nicht halten und diffundierte, wie der Wasserstoff und die frühe Atmosphäre, weg. Zwar zeigte das Isotopenverhältnis von Meteoriten, welche in der Nähe der Erde entstanden sind, keine Übereinstimmung, aber die kohligen Chondriten aus dem Asteroidengürtel zeigten eine Übereinstimmung.[26] Das

---

<sup>11</sup>Ist ein Begriff der Geometrie und wird für Objekte und Figuren verwendet, welche bei Vergrößerung eines Abschnittes dem Original ähnlich oder identisch ist.

<sup>12</sup>Im Allgemeinen wird das Isotopenverhältnis von Wasserstoff (H, <sup>1</sup>H) zu Deuterium (D, <sup>2</sup>H) bestimmt.

mittlere D/H-Verhältnis der Ozeane von  $1,55 \times 10^{-4}$  ist bemerkenswert nahe an dem von Chondriten mit  $\approx 1,5 \times 10^{-4}$ , während das Wasser in Kometen normalerweise eine große Bandbreite von  $\approx 1,5^{-6} \times 10^{-4}$  zeigt. Deshalb geht man davon aus, dass das Wasser von Protoplaneten aus dem äußeren Astoiridengürtel gekommen ist. Ein großer Teil des Wassers könnte auch von Theia<sup>13</sup> stammen, was Untersuchungen der Molybdän-Isotopenverteilung zeigen.[27]

### 2.2.4 Mögliche Stickstoff-Quellen

Für den Einbau von Stickstoff in die „Grundbausteine des Lebens“ (organische Moleküle) wird ein Stickstoff-Lieferant benötigt. Stickstoff ist auf Platz 5 der häufigsten Atome im Weltraum, nach Wasserstoff, Helium, Sauerstoff und Kohlenstoff. Vier plausible Stickstoff-Lieferanten werden in Abbildung 2.2 dargestellt.

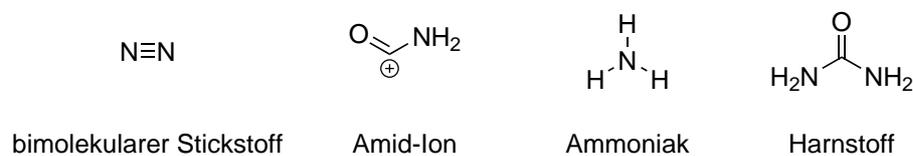


Abbildung 2.2: Mögliche Stickstoff-Lieferanten auf der frühen Erde.

Bei der Wahl des Stickstoff-Lieferanten sind drei Überlegungen erforderlich:

- Reaktivität
- Plausibilität
- Produkte

Das Molekül muss ausreichend reaktiv sein damit Stickstoff in andere Moleküle „eingebaut“ werden kann. Zudem muss es in ausreichenden Mengen auf der frühen Erde existiert haben um als plausible Quelle zu gelten. Zum Schluss sollten noch etwaige Produkte des Stickstoff-Lieferanten, mit beispielsweise  $\text{CO}_2$ , diskutiert werden. Im Folgenden werden die drei Kriterien für die obigen Stickstoff-Lieferanten besprochen.

#### Amid

Durch das Herschel-Teleskop wurden Spektrallinien von Molekülwolken gemessen, um herauszufinden, welche Moleküle in der Molekülwolke enthalten sind.[28–30] Dabei wurde eine Spektrallinie entdeckt, welches dem Amid-Ion zugeordnet wurde.[31] Durch Versuche mit dem Tetrahertz-Spektroskopie wurde allerdings diese These wieder widerlegt und es gibt keinen Beweis oder Hinweis, dass Amid-Ionen in der Molekülwolke vorliegen.[32]

Durch die fehlende Plausibilität wird das Amid-Ion, welches auch schwierig im Umgang wäre, da es sich in Wasser zersetzt und ein Gegenion bräuchte<sup>14</sup>, nicht weiter betrachtet.

<sup>13</sup>Der Protoplaneten, welcher mit der Erde kollidierte und so der Mond gebildet wurde (Kapitel 2.1.3).

<sup>14</sup>Das Gegenion könnte die Reaktionen im Autoklaven beeinflussen.

### Bimolekularer Stickstoff

Bimolekularer Stickstoff ist Hauptbestandteil unserer Atmosphäre ( $\approx 80\%$ ) und ist deshalb ein naheliegender Stickstoff-Lieferant. So haben Venus und Mars auch einen kleinen Anteil an Stickstoff. Allerdings ist die Reaktivität von bimolekularem Stickstoff sehr gering. Lediglich Stickstoff-fixierende Enzyme, die Nitrogenasen, oder die harschen Bedingungen bei der Haber–Bosch-Reaktion (siehe Kapitel 3.1) führen zu einer Umsetzung des Stickstoffs. Für letztere Reaktion muss zunächst Wasser zu Wasserstoff reduziert werden bei 1000 bar und  $300 - 800\text{ °C}$  mithilfe von Magnetit/Ameisensäure/metallischem Eisen. Anschließend wird dieser Wasserstoff mit bimolekularem Stickstoff unter den oben genannten Bedingungen zu Ammoniak reduziert. Um die sehr harschen Bedingungen abzumildern, können auch verschiedene Metalle/Metalloxide wie z.B. Mischungen von  $\text{Mo}^{III}$ -,  $\text{Ti}^{II}$ -,  $\text{V}^{II}$ -,  $\text{Mn}^{II}$ -,  $\text{Ta}^{III}$ -Hydroxiden zur Stickstoff-Fixierung verwendet werden. Der benötigte Druck wird so auf 100 bar gesenkt.[33] Dies sind sehr harsche Bedingungen für die frühe Erde und Wasser, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, welche vermutlich in hoher Konzentration in der Erdatmosphäre vorhanden waren, stellen temporäre Katalysatorgifte dar. Ein weiterer plausibler präbiotischen Ansatz zur Synthese von Ammoniak auf der frühen Erde lieferten Wolfgang Weigand *et al.* Dazu verwendeten sie Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), bimolekularen Stickstoff und Eisen(I)sulfid zur Stickstoff-Fixierung. Dabei liegt die Triebkraft in der exergonischen Oxidation von Eisen(I)sulfid zu Eisen(II)sulfid (siehe Abbildung 2.3).[34]

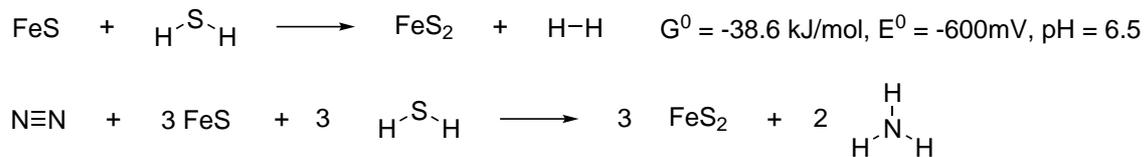


Abbildung 2.3: Herstellung von Ammoniak aus bimolekularem Stickstoff und Schwefelwasserstoff mithilfe von Eisen(I)-Sulfid nach Weigand *et al.*[34]

Deshalb läuft diese Reaktion auch bei sehr viel niedrigeren Temperaturen und Drücken ab: Normaldruck und  $70 - 80\text{ °C}$ .

Da die präbiotisch möglichen Reaktionen meist Stickstoff zu Ammoniak umwandeln, wird der Gebrauch von Ammoniak im folgenden diskutiert.

### Ammoniak

Eins der ersten Moleküle, welches in Molekülwolken entdeckt wurde, ist Ammoniak. Spuren von Ammoniak kommen auch auf Jupiter, Saturn und Neptun vor.[35–37] Zwei kohlehaltige Chondrite (Yamato 791198 und Yamato 793321) besitzen gebundenen Stickstoff in Form von Carlsbergit ( $\text{CrN}$ ), welches die gleiche Isotopenverteilung des Stickstoffs aufwies, wie der Stickstoff auf der Erde. Dies weist daraufhin, dass die Stickstoff-Quelle gleichen Ursprungs ist. Aufgrund der Bildung von Carlsbergit lassen sich Rückschlüsse auf den Stickstoff-Lieferanten schließen. Carlsbergit kann nicht aus bimolekularem Stickstoff gebildet worden sein, da bimolekularer Stickstoff zu unreaktiv ist, um dieses Mineral zu bilden. Die wahrscheinlichste Bildungsform ist somit Ammoniak, welcher aus dem Weltraum-Eis stammte und protoplanetar um die frühe Sonne kreiste. Durch Schockwellen könnte das stickstoffhaltige Eis ge-

schmolzen sein und anschließend das Mineral gebildet haben.[38] Es wird vermutet, dass dieses Eis eventuell von Jupiter mitgebracht und zurückgelassen wurde (siehe Kapitel 1 2.1.3) oder es wurde, wie auch Wasser, in Form von Ammoniak eines Asteroiden, welcher mit der Erde kollidierte, auf die Erde transportiert. Es könnte aber auch, wie im vorangegangenen Kapitel 2.2.4 diskutiert, durch Reaktionen auf der Erde entstanden sein.

Aufgrund der Reaktivität und Basizität wird Ammoniak sehr häufig als Stickstoff-Lieferant verwendet, auch in der Präbiotik (siehe Kapitel 4). Ammoniak wurde auch schon in der Fischer–Tropsch-Reaktion, welche im Kapitel 3.2 erläutert wird, eingesetzt. Dabei erhielt man, Nitrile, Amine und Amide.[39–41] Aufgrund der möglichen spannenden und komplexen Produkte, der Reaktivität und der Plausibilität wird Ammoniak als Stickstoff-Lieferant gewählt.

### Harnstoff

Harnstoff bildet sehr schnell beim Erhitzen Polymere, wie Melamin, Barbitursäure, Coffein, Hydrazin, oder Harnstoffharze (Dies wird genauer im Kapitel 9.7 beschrieben). Deshalb könnte Harnstoff auch ein sehr wichtiger Stickstoff-Lieferant sein. Ein möglicher Reaktionspfad von Ammoniak und Kohlenstoffdioxid zu Harnstoff ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

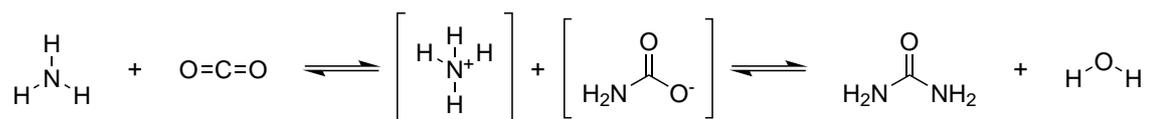


Abbildung 2.4: Herstellung von Harnstoff in einem geschlossenen erhitzten, wässrigen System. Ammoniak und Kohlestoffdioxid reagieren zu Carbamat und schließlich zu Harnstoff. Dabei ist der erste Schritt durch Wasser katalysiert, während der zweite Schritt nur bei Wasserausschluss abläuft.

Harnstoff lässt sich durch Ammoniumcarbamat herstellen, welches aus Ammoniak und Kohlenstoffdioxid bei höheren Drücken und unter Wasserausschluss gewonnen wird. Ammoniumcarbamat wird wiederum aus Ammoniak und Kohlenstoffdioxid gewonnen. Dabei beschleunigen Temperaturerhöhungen und die Zugabe von Wasser die Reaktion. Diese Prozesse könnten auch auf der frühen Erde abgelaufen sein. Deshalb wird auch Harnstoff als Stickstoff-Lieferant in dieser Arbeit verwendet.

### 2.2.5 Mögliche Schwefel-Quellen

Wie auch bei den möglichen Stickstoff-Lieferanten, werden auch bei den Schwefel-Lieferanten mögliche Schwefel-Quellen diskutiert. Diese könnten Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) oder Schwefelhaltige Mineralien sein.

Schwefelwasserstoff entsteht beim Ansäuern von Eisensulfid, wird aber auch bei Vulkanausbrüchen, in unterschiedlicher Konzentration, frei. Der Zusatz von Ammoniumsulfid, welches beim Erhitzen zu Schwefelwasserstoff und Ammoniak zerfällt, zeigt keinen Einbau von Schwefel in die Moleküle, sondern nur die üblichen Verbindungen der  $\text{CO}_2$ -Fixierung.[42]

Schwefeldioxid ist Hauptbestandteil in Vulkanwolken. Da es allerdings nur als Reduktionsmittel, Lösungsmittel und, in Wasser gelöst, als Säure fungiert, ist es

als Schwefel-Lieferant ungeeignet, da sich der Schwefel in ein anderes Molekül nur schwer einbauen lässt.

Neben den gasförmigen Schwefel-Lieferanten gibt es auch Mineralien, welche als Schwefelquelle gedient haben könnten. Mögliche Mineralien sind die in der Natur vorkommenden Mineralien: Pyrrhotin<sup>15</sup> und Mackinawit<sup>16</sup>. Mackinawit ist kein sehr häufiges Mineral, kann aber durch eine einfache Synthese aus Eisen und Schwefel bei Raumtemperatur bzw. 80 °C mit einer 1:1 Mischung von Eisen:Schwefel gewonnen werden.[43] Weiterhin kommt Eisensulfid in Meteoriten als Troilit<sup>17</sup> oder Tohilinit<sup>18</sup> vor. Für Tohilinit wurde von Robert Bolney während seiner Dissertation eine Syntheseweg herausgefunden und optimiert.[44] Aufgrund des besseren Umgangs, Reaktivität und Verfügbarkeit wurde für den Schwefeleinbau Tohilinit in einem gemeinsamen Projekt mit Robert Bolney und Christoph Seifert verwendet (siehe Kapitel 10). Eine genauere Beschreibung vom Tohilinit befindet sich in Kapitel 5.2.

---

<sup>15</sup>Pyrrhotin ist ein sehr häufig vorkommendes Mineral und kommt in den Summenformeln FeS bis Fe<sub>11</sub>S<sub>12</sub> vor.

<sup>16</sup>Mackinawit ist ein wenig verbreitetes Mineral mit der Summenformel (Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.

<sup>17</sup>Troilit ist ein sehr selten vorkommendes Mineral und liegt fast ausschließlich in Meteoriten vor. Es besitzt die Summenformel FeS.

<sup>18</sup>Tohilinit ist auch ein nicht sehr häufiges Mineral, welches allerdings häufig in Chondriten gefunden wird. Es hat die Summenformel 6(Fe<sub>0,9</sub>S)·5[(Mg,Fe)(OH)<sub>2</sub>].

## 2.3 Bedingungen der frühen Erde

Für die Planung von präbiotischen Experimenten muss zunächst geklärt werden, welche Bedingungen auf der frühen Erde vorgelegen haben könnten, damit die Parameter im Labormaßstab umgesetzt werden können. Dabei ist die Zusammensetzung der Atmosphäre (Kapitel 2.3.1), die Energiequellen (Kapitel 2.3.2) und die herrschenden physikalischen Bedingungen (Kapitel 2.3.3), wie Druck und Temperatur entscheidend für die Reaktion und die resultierenden Produkte.

### 2.3.1 Uratmosphäre

Die Diskussion um die Uratmosphäre ist ein zentraler Streitpunkt in der Frage nach dem Ursprung des Lebens. Auch hier liegt die Schwierigkeit darin, dass es keine Gesteine und auch sonst keine Möglichkeiten gibt diese zu bestimmen.

Oparin[17] und Haldane[45] gingen von einer Zusammensetzung mit hauptsächlich Wasserstoff ( $H_2$ ), geringeren Mengen an Methan ( $CH_4$ ), Wasser ( $H_2O$ ), Ammoniak ( $NH_3$ ) und Spuren von Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) aus. Durch den hohen Anteil an Wasserstoff ist die Atmosphäre, chemisch betrachtet, *reduktiv*. Die Begründungen für die Zusammensetzung der Uratmosphäre unterscheiden sich bei den beiden Wissenschaftlern Oparin und Haldane.

Während Haldane seine Behauptung mit der anaerob verlaufenden Glykolyse, welche die erste Quelle zur Energiegewinnung in den lebenden Organismus darstellte, begründet, stützt Oparin seine Begründung auf der Theorie von Mendelejew, welcher die Herstellung des Erdöls auf abiogene Prozesse zurückführte. Weiterhin bestärkte Oparin diese Theorie durch zu diesem Zeitpunkt schon bekannten, Atmosphäre der Sonne, welche aus Wasserstoff besteht.

Der Geochemiker William Rubey vertrat die Hypothese einer Kohlenstoffdioxidreichen Atmosphäre, welche durch die vielen Vulkanausbrüche entstanden sein soll. Folglich wird in dieser Hypothese von einer *weniger reduktive* Atmosphäre ausgegangen. Diese Hypothese wurde bestärkt durch zwei neue Erkenntnisse: Zum einen ist die Masse der Erde sehr viel kleiner, als die des Jupiters, welcher eine Wasserstoffatmosphäre besitzt und somit die Gravitationskraft der Erde nicht ausreicht um den Wasserstoff zu halten und zum anderen gab es neue Erkenntnisse darüber, dass die Vulkanausbrüche heute und die vor etwa vier Mrd. Jahren sich nicht wesentlich unterschieden. Dies wird argumentiert, da das Erdinnere sich während der Erdgeschichte nicht geändert hat und somit das Magma und die Gase noch heute eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen.[46]

Die genaue Voraussage bzw. Verallgemeinerung der Zusammensetzung der Vulkanwolke ist nicht möglich, da sich die Zusammensetzung je nach Vulkan (und seinem Gestein) ändert. Allerdings sind die Hauptbestandteile gleich: Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ), Schwefeldioxid ( $SO_2$ ) und Wasser ( $H_2O$ ). Dabei variiert der Gehalt der drei Substanzen. Weitere gefundene Komponenten, welche nur in Spuren vorkommen, sind Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ), Wasserstoff ( $H_2$ ), Kohlenstoffmonoxid ( $CO$ ), Salzsäure ( $HCl$ ), Fluorwasserstoff ( $HF$ ), Methan ( $CH_4$ ), Ammoniak ( $NH_3$ ) und Carbonylsulfid ( $COS$ ). Es wurden auch Argon, Sauerstoff und Stickstoff detektiert, welche allerdings eher durch Verunreinigung der Probe mit Luft nachgewiesen wurden.[47–50]

Diese relativ „neutrale“ Atmosphäre wird bekräftigt durch die Annahme, dass

auf der frühen Erde sehr viele Vulkanausbrüche vorgekommen sind. Der Grund für die Annahme von vielen Vulkanausbrüchen ist die zu schnell abkühlende, frühe Erde. Dabei gehen Modelle davon aus, dass der Erdmantel sehr dünn war und durch ständige Vulkanausbrüche immer dicker wurde. Durch die ständigen neuen Schichten kühlte sich die Erde schneller ab als es ohne Ausbrüche möglich wäre.[51] Die vielen durch Risse in dem dünnen Erdmantel entstandenen Vulkanausbrüche häuften sich zudem durch Meteoriteneinschläge, welche ebenfalls zu Rissen in dem Erdmantel führten. Ein weiteres Argument des hohen CO<sub>2</sub>-Gehalts ist die Klärung des „Paradoxons der Sonne“ (siehe Kapitel 2.1.2). Da CO<sub>2</sub> ein Treibhausgas ist und durch die Annahme eines hohen CO<sub>2</sub>-Anteil der Atmosphäre auf der frühen Erde, wurde dieses Paradoxon teilweise geklärt.

Aus diesen Argumenten wird heutzutage eine sehr kohlenstoffdioxidreiche Atmosphäre, ähnlich wie bei Vulkangasen der Fall, angenommen. Allerdings ist die Herstellung von organischen Molekülen und biorelevanten Molekülen in so einer Atmosphäre nicht ohne Weiteres möglich, da Wasserstoff als wichtiges Element nur geringfügig vorhanden war. Allerdings wurde 2005 eine Lösung des Problems von Tian *et al.* vorgeschlagen indem sie zeigten, dass der Wasserstoff vermutlich langsamer entwich und zu einem nahezu konstanten Wasserstoffmischungsverhältnis von mehr als 30% führte.[52]

Ein weiteres Indiz für die Zusammensetzung der Uratmosphäre ist die Identifizierung der Flüssigkeiten in Einschlüssen von Quarzkristallen von 4000 bis ca. 2500 Mio. Jahren. Diese sind zwar entstanden, als es vermutlich schon Leben auf dem Planeten gab, aber lassen dennoch Rückschlüsse auf die frühe Erde zu. Diese Einschlüsse wiesen eine Vielzahl von verschiedenen organischen Substanzen auf.[53] Eine genaue Beschreibung der Produkte und Beschreibung ist im Kapitel 4.2 dargestellt.

### 2.3.2 Energiequellen

Die Hypothese von Oparin (wird im Kapitel 4 näher erläutert), in der Moleküle aus der Atmosphäre miteinander reagieren, benötigt Energie für die Anregung dieser Moleküle und für die anschließenden Reaktionen. Diese verschiedenen Energiequellen werden in diesem Kapitel beschrieben. Die meisten Energiequellen sind auch auf der heutigen Erde zu finden, allerdings unterscheiden sie sich in ihrer Intensität.

Eine sehr konstante Energiequelle ist der radioaktive Zerfall von instabilen Isotopen (<sup>40</sup>K, <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U und <sup>232</sup>Th) in den Gesteinen der Erdkruste und des Erdmantels. Diese Energieform wird meistens in Wärme umgewandelt oder wieder abgestrahlt. Die genaue Menge an Isotopen auf der frühen Erde kann nur abgeschätzt werden. Man kann allerdings sagen, dass vermutlich mehr instabile Isotopen vor 4,5 Mio. Jahren vorlagen.[54]

Eine weitere Energiequelle könnte die Energie von Stoßwellen sein. Diese Energien entstehen durch die Druckwellen bei Blitzen, Vulkanausbrüchen und Meteoriteneinschlägen. Durch die häufigeren Vulkanausbrüche, den darin entstehenden Blitzen und durch die häufigen Meteoriteneinschläge ist dies eine sehr effektive Energiequelle, welche auch schon für Synthesen organischer Moleküle verwendet wurde.[55] Nicht nur die Energie der Stoßwellen von Blitzen und Vulkanausbrüchen enthalten Energie, sondern auch der Blitz und die Vulkanausbrüche an sich. Die Blitze setzen Energie durch die elektrische Entladung frei. Dies zeigt das berühmte Miller-Experiment[56], welches durch elektrische Entladung organische Materie herstellt.

Dieses Experiment wird in den Kapitel 4.2.1 erklärt. Die Vulkanausbrüche setzen Wärmeenergie frei durch das Herausbrechen des flüssigen, heißen Eisenkerns.[50]

Die Energie des Sonnenlichts könnte auch als Energiequelle fungiert haben. Obwohl die Sonne vor 4,5 Mrd. Jahren noch nicht so intensiv war, wie heute, war die Atmosphäre eventuell dünner, weshalb die Sonnenstrahlung beinahe ungehindert auf die frühe Erde traf. Diese Strahlung kann kleine Moleküle, wie sie sich in der Uratmosphäre befunden haben, anregen und somit Reaktionen in der Gasphase in Gang setzen.

Eine weitere Energiequelle ist auch die Reibung, welche durch z.B. Einschläge von Meteoriten auf die Erdkruste entsteht. Diese mechanische Energie kann z.B. für die präbiotische Synthese von Zuckermolekülen genutzt werden.[57]

### 2.3.3 Physikalische Bedingungen

Um präbiotische chemische Reaktionen durchzuführen, ist es unabdingbar die damals herrschenden physikalischen Bedingungen zu kennen. Allerdings sind die genauen physikalischen Eigenschaften, wie Druck ( $p$ ) und Temperatur ( $T$ ), genau wie die frühe Erdatmosphäre, nur schwer bzw. kaum festzulegen. Deshalb muss man genau wie bei der Uratmosphäre (Kapitel 2.3.1) vorgehen.

Um Aussagen über den Druck auf der frühen Erde treffen zu können, ist es naheliegend sich einen ähnlichen Himmelskörper, wie die Venus, anzuschauen. Die Venus ähnelt der Erde in Größe, Dichte und Masse. Da diese physikalischen Größen den Druck beeinflussen, ist die Venus ein guter Planet, um den damaligen Druck zu assoziieren. Die Venus hat einen momentanen Druck von 93 bar in der ungefähr 96.5%<sub>mol</sub> Kohlenstoffdioxid, 3.5%<sub>mol</sub> Stickstoff und Spuren von Edelgasen, Wasser, Schwefeldioxid und Kohlenstoffmonoxid enthalten sind.[58] Der Druck der frühen Erde könnte also wesentlich größer gewesen sein, als der heutige. Dies deckt sich mit der Erklärung des „Paradoxons der frühen Sonne“. Da nach dem idealen Gasgesetz<sup>19</sup> (Gleichung 2.1), der Druck proportional zur Temperatur ist. Somit ist die Temperatur auf der frühen Erde durch den erhöhten Druck auch höher.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad (2.1)$$

wobei  $p$  der Druck,  $V$  das Volumen,  $n$  die Stoffmenge,  $R$  die ideale Gaskonstante und  $T$  die Temperatur ist.

Ein weiteres wichtiges Argument für einen hohen Druck auf der frühen Erde ist der hohe Carbonatanteil in der Erdkruste. Rechnet man diesen Carbonatanteil auf eine CO<sub>2</sub>-Atmosphäre zurück, so erhält man einen CO<sub>2</sub> Druck von 80 bar bis 100 bar.[59, 60] Sowohl Druck, als auch die Temperatur, haben sich im Laufe der Zeit sehr verändert. Der Druck ist vermutlich im Laufe der Zeit durch chemische und mineralogische Prozesse weniger geworden bis zu unseren heutigen 1 bar.

Bei der Temperatur verhält es sich ähnlich, auch wenn hier mehr Faktoren, wie Druck, Treibhausgase, Vulkane, etc. eine Rolle spielen. Bei der Entstehung des Mondes im Hadaikum, war die Erde ungefähr 2000 °C heiß durch den flüssigen heißen

---

<sup>19</sup>Das ideale Gasgesetz ist hier eine Näherung, da nicht alle Gase in der Uratmosphäre (und vor allem nicht CO<sub>2</sub>) ideale Gase sind.

Erdkern und der vorangegangenen Supernova. Im Laufe der Zeit ist die Temperatur rasch gesunken, verstärkt durch die vermehrten Vulkanausbrüche, welche heißes Magma hervorbrachte. Dieses Magma erstarrte und wurde ein Teil der neuen Erdkruste. So wurde die Erdkruste immer dicker und die Erde kühlte sich rasch ab.[51]

Für die Temperatur (und auch für den Druck) ist die Periode der Erdentstehung relevant. So sind vermutlich z.B. die ersten organischen Moleküle bei wesentlich höheren Temperaturen entstanden, als die anschließenden ersten präbiotischen „Bausteine des Lebens“ (Nukleotide, Aminosäuren, Zucker, Fettsäuren etc.). Weiterhin war die Temperatur, wie heutzutage auch, lokal unterschiedlich. Genauere Beschreibungen befinden sich im Kapitel 2.3.2 über die verschiedenen Energiequellen.



# Kapitel 3

## Industrielle heterogene Katalyse

Die für die Entstehung der organischen Materie wichtigsten, zur Verfügung stehenden Substanzen sind die atmosphärischen bzw. im solaren Nebel enthaltenen Gase. Um diese Gase in organische Materie umwandeln zu können, benötigt es entweder einen Katalysator oder eine starke Energiequelle. Benötigt man einen Katalysator, welcher beispielsweise Meteoriten oder Mineralien sein könnten, ist die Art der Reaktion eine heterogene Katalyse, da der Katalysator fest und die Reaktanten gasförmig sind. Diese Art von Reaktionen gibt es sehr häufig in der chemischen Industrie und um diese in der Präbiotik besser erklären zu können, werden in diesem Kapitel zwei industrielle Prozesse näher erläutert. Die beiden Prozesse sind zum einen die Haber–Bosch-Reaktion zur Synthese von Ammoniak (Kapitel 3.1) und zum anderen die Fischer–Tropsch-Reaktion (Kapitel 3.2) zur Synthese von Kohlenstoffketten. Beide Reaktionen könnten auch wichtige Prozesse auf der frühen Erde darstellen.

### 3.1 Haber–Bosch-Reaktion

Die Haber–Bosch-Reaktion wurde von Fritz Haber und Carl Bosch 1905-1913 zur Synthese von Ammoniak entwickelt.[61, 62] Die Verwendung von Ammoniak, die verwendeten Edukte, der Mechanismus, die Katalysatoren und die Bedingungen für diese Reaktion sind im folgendem näher erläutert.

#### 3.1.1 Verwendung von Ammoniak

Ammoniak wird in der Industrie für die Synthese von Harnstoff, Ammoniumnitrat und Ammoniumphosphat benötigt, welche wichtige Substanzen für Düngemittel sind. Weiterhin ist Ammoniak ein umweltfreundliches und energieeffizientes Kältemittel. Ammoniak wird auch (und das ist die für die Präbiotik die wichtigste Eigenschaft) oft als Ausgangsmaterial von vielen organischen stickstoffhaltigen Substanzen verwendet.

#### 3.1.2 Edukte

Bei der Haber–Bosch-Reaktion werden Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak umgewandelt. Der Stickstoff wird meistens durch den sehr hohen Gehalt in der Luft aus der Atmosphäre (78.08%) gewonnen.<sup>1</sup> Der Wasserstoff wird allerdings meist durch

---

<sup>1</sup>Die Gewinnung von Stickstoff aus der Luft erfolgt durch das Linde-Verfahren.

die Verwendung von Synthesegas<sup>2</sup> bereitgestellt.<sup>3</sup>

### 3.1.3 Mechanismus

Die experimentelle Bestimmung des Mechanismus ist unter anderem durch den „pressure gap“ (zu Deutsch „Druck-Lücke“)<sup>4</sup> schwierig. Die Aufklärung des Mechanismus gelang Gerhardt Ertl, wofür er unter anderem den Nobelpreis in Chemie 2007 verliehen bekommen hat. Der Mechanismus ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

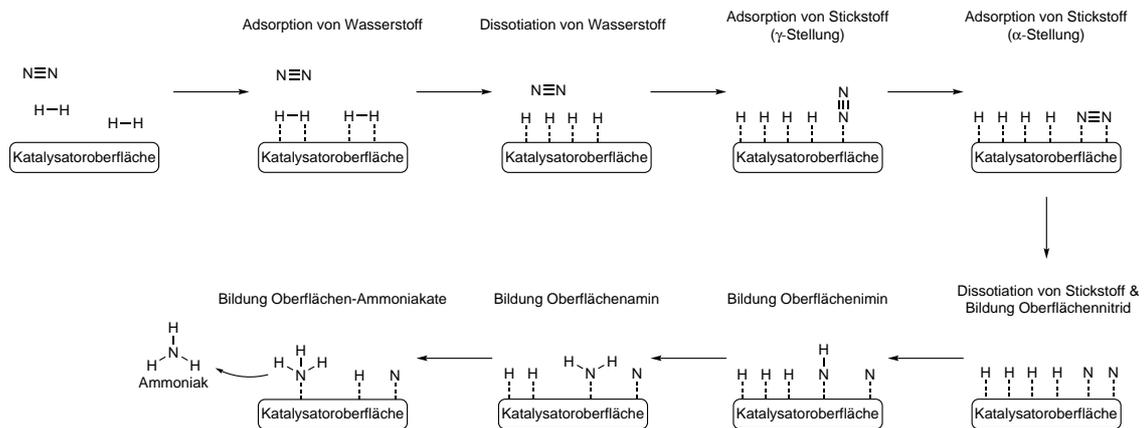


Abbildung 3.1: Mechanismus der Haber–Bosch-Reaktion.[63–66]

Der erste Schritt dieser Reaktion ist die Adsorption der Gase (Stickstoff und Wasserstoff) an der Katalysatoroberfläche. Der Wasserstoff dissoziiert schneller als der Stickstoff. Deshalb ist die Dissoziation der Stickstoffatome der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in dieser Reaktion. Dabei adsorbiert zunächst eines der Stickstoffatome des bimolekularen Stickstoffs senkrecht auf der Metalloberfläche in der  $\gamma$ -Stellung. Anschließend adsorbiert auch das zweite Stickstoffatom auf der Katalysatoroberfläche ( $\alpha$ -Stellung). Neben einer  $\sigma$ -Bindung zwischen Stickstoff und dem Metall, kommt es zu einer  $\pi$ -Rückbindung aus dem d-Orbital des Metalls und dem  $\pi^*$ -Orbitals des Stickstoffs. Durch diese Schwächung kann der Stickstoff dissoziieren und bildet somit ein sogenanntes Oberflächennitrid aus. An diesem Nitrid bilden sich schnell Oberflächenimine ( $\text{NH}$ ), Oberflächenamine ( $\text{NH}_2$ ) und Oberflächen-Ammoniakate ( $\text{NH}_3$ ) durch Addition von freistehenden, sich bewegenden Hydriden. Letzteres lässt sich gut desorbieren und wird zu Ammoniak.[63–66]

### 3.1.4 Katalysator

Durch den aufgezeigten Mechanismus ist es naheliegend, dass ein Katalysator verwendet werden muss, der eine so starke Wechselwirkung mit Stickstoff hat, dass die Dissoziation von Stickstoff schneller abläuft als die Desorption, aber keine zu starke Bindung zu Stickstoff bildet, damit keine Metallnitride entstehen. Deshalb wurde eine sehr lange Zeit nur Eisen verwendet, da die Elemente im Periodensystem links

<sup>2</sup>Synthesegas ist eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid

<sup>3</sup>Das Synthesegas wird durch das Dampfreformierungs-Verfahren gewonnen.

<sup>4</sup>Dies beschreibt den Umstand, dass die Reaktion einen bestimmten Druck braucht, um abzulaufen, aber die meisten Analyse-Methoden nur bei sehr geringen Druck durchgeführt werden können.

neben Eisen eine zu starke Bindung haben und die Elemente im Periodensystem rechts neben Eisen Stickstoff in zu geringem Maße adsorbieren. Heutzutage werden eher Ruthenium-Katalysatoren verwendet, welche dieselbe Aktivität bei gleichem Druck, aber niedrigeren Temperaturen aufzeigen.

Oberflächen-Promotoren bzw. Träger werden in der Industrie verwendet, um die Oberfläche zu vergrößern und somit die Aktivität des Katalysators zu steigern. Dazu werden der Katalysator gelöst (und oxidiert) und mit dem Oberflächen-Promotor vermischt. Dabei entstehen fein verteilte, nanometergroße Partikel (Nanopartikel). Diese Oberflächen-Promotoren sind bei einem Eisenkatalysator beispielsweise Aluminiumoxid, Kaliumoxid, Calciumoxid oder Magnesiumoxid.[61, 62] Bei einem Ruthenium-Katalysator werden andere Promotoren, wie Zeolithe, Spinelle und Kohlenstoff verwendet.[67]

### 3.1.5 Bedingungen

Die Aktivierungsenergie für die Dissoziation des Stickstoffes ist sehr hoch, allerdings ist der komplette Reaktionsschritt exotherm. Die Anlagerungen der Wasserstoffatome an den Stickstoff ist leicht endotherm, aber es kann hier die Reaktionswärme der Dissoziation des Stickstoffes verwendet werden. Dies bedeutet, dass die Reaktion bei hoher Temperatur (400 bis 500 °C) ablaufen muss, damit die Aktivierungsenergie für die Dissoziation aufgebracht werden kann. Eine Erhöhung der Temperatur führt jedoch zu einer schnelleren Desorption des Stickstoffes. Um dies zu kompensieren, werden meist sehr hohe Drücke (150 bis 350 bar) verwendet.

## 3.2 Fischer–Tropsch-Reaktion

Die für die Synthese der präbiotischen Materie weitaus wichtigere heterogene Katalyse ist die Fischer–Tropsch-Reaktion, welche von Franz Fischer und Hans Tropsch entwickelt wurde.[68, 69] Sie ist deshalb so wichtig, weil sie eine Vielzahl von unterschiedlichen Produkten, welche alle eine homologe Reihe<sup>5</sup> bilden, hervorbringt. Im Folgendem wird auf die entstandenen Produkte, Edukte, Katalysatoren, mögliche Mechanismen und Bedingungen eingegangen. Des Weiteren werden die Verwendung von Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) statt Kohlenstoffmonoxid (CO) und die Wassergas-Verschiebungs-Reaktion, welche eine Konkurrenzreaktion darstellt, näher erläutert. Zum Schluss wird noch die Addition von Ammoniak in die Fischer–Tropsch-Reaktion diskutiert.

### 3.2.1 Produkte und Verwendung in der Industrie

Im Gegensatz zur Haber–Bosch-Reaktion werden bei der Fischer–Tropsch-Reaktion sehr viele unterschiedliche Produkte erhalten. Die Hauptprodukte und in der Industrie hauptsächlich gewollten Produkte sind die *n*-Alkane. Es entstehen allerdings auch Alkene, verzweigte Alkane, sauerstoffhaltige Kohlenstoffketten (wie Alkohole, Carbonsäuren, Aldehyde) und Aromaten.[68–70] In der Industrie wird die Fischer–Tropsch-Reaktion zur Herstellung von kurzkettigen und langkettigen Alkanen, wel-

---

<sup>5</sup>Homologe Reihen sind eine Abfolge von Molekülen mit gleichen Strukturmerkmalen. Ein Beispiel: Methan, Ethan, Butan, Pentan, Hexan.

che z.B. als Dieselkraftstoffe, synthetisches Motoröl, Klebstoffe und Wachse verwendet werden.

### 3.2.2 Edukte

Für die Fischer–Tropsch-Reaktion wird Synthesegas verwendet, welches aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff besteht. Dieses wird aus Kohle, Erdgas, Erdöl oder Biomasse gewonnen.

### 3.2.3 Katalysatoren

Als Katalysatoren werden am häufigsten Eisen, Cobalt, Nickel und Ruthenium verwendet. Eisen und Cobalt werden in großtechnischen Verfahren genutzt, da Ruthenium zu teuer ist und bei Nickel zu viel Methan als Nebenprodukt entsteht. Eisen findet eher bei der Hoch-Temperatur Methode Verwendung, welche bei 300 - 350 °C stattfindet und für die Herstellung von Benzin und lineare Olefine mit niedrigem Molekulargewicht verwendet wird, während Cobalt eher bei der Niedrig-Temperatur Methode, welche bei 200 - 240 °C durchgeführt wird und für die Synthese von linearen Wachsen mit hohem Molekulargewicht verwendet wird. Schwefelverbindungen oder Chloride sollten vermieden werden, da diese Katalysatorgifte sind.[70]

Auch in der Fischer–Tropsch-Reaktion werden Oberflächen-Promotoren verwendet, welche häufig Metalloxide mit großer spezifischer Oberfläche, wie Aluminiumoxid, Kieselgur, Kieselgel oder Titanoxid, sind. Allerdings müssen bei Eisen-Katalysatoren meist noch zusätzlich chemische Promotoren<sup>6</sup> verwendet werden. In den meisten Fällen werden Kaliumsalze als chemische Promotoren zugesetzt. Die Aktivität von Cobalt-Katalysatoren hängt hingegen kaum von chemischen Promotoren ab. Allerdings steigern Zusätze von Edelmetallen wie Ruthenium die Katalysatoraktivität.<sup>7</sup>

### 3.2.4 Mechanismus

Die Fischer–Tropsch-Reaktion (FT-Reaktion) ist eine sehr komplexe Reaktion, was die Aufklärung des Mechanismus nicht einfach macht. Weiterhin liegt auch hier das „pressure gap“ vor. Franz Fischer selber ist davon ausgegangen, dass Kohlenstoffmonoxid als erstes dissoziiert und ein Eisencarbid als Intermediat entsteht. Dies wurde allerdings schnell widerlegt, da keine Carbidphase auf Cobalt und Ruthenium nachgewiesen wurde.[71]

1951 wurde eine neue Idee für den Mechanismus von Storch, Golumbic und Anderson postuliert. In diesem wird der Wasserstoff als erstes an das Kohlenstoffmonoxid gebunden, wodurch eine Oxymethylen Spezies gebildet wird, welche wiederum durch Kondensation von zwei Spezies und anschließender Reduktion zur Kettenverlängerung führt (siehe Abbildung 3.2, blau). Allerdings wurde bisher kein Beweis für die Intermediate gefunden und somit gilt der Mechanismus als überholt.

Eine andere Überlegung von Roginski, Pichler, Sternberg und Wender basierte auf Überlegungen der Komplexchemie. Dabei benutzten sie die Überlegungen von

---

<sup>6</sup>Chemische Promotoren sind Substanzen, welche die Katalysatoraktivität steigern, aber selber keine aktive Katalysatorkomponente besitzen.

<sup>7</sup>Einen Überblick über die Bedingungen sind in dem Review [70] zusammengefasst. In diesem ist auch die Primärliteratur enthalten.

Roelen zur Erhöhung der Selektivität von Aldehyden und Alkoholen bei der Fischer–Tropsch-Reaktion. Roelen hatte allerdings schnell erkannt, dass die Synthese von Aldehyden und Alkoholen eine anschließende Reaktion ist (Hydroformulierung).[72] Der Mechanismus beinhaltet die Insertion eines CO-Fragments zwischen dem Metall und der Alkygruppe, welche anschließend wieder reduziert werden (siehe Abbildung 3.2, dunkelgrün). Für diesen Ansatz sprechen die oxygenierten Produkte der FT-Reaktion und Experimente mit markierten  $^{14}\text{C}$ -Alkoholen zusätzlich zum Synthesegas. Letztere zeigten den Einbau von Alkoholen in die Produktmoleküle unter Entfernung des Sauerstoffs. Es ist also möglich, dass Alkohole Intermediate der FT-Reaktion sind, da auch die Alkohol-Produkt-Verteilung in der Fischer–Tropsch Synthese Merkmale der sekundären Sauerstoffentfernung, aufweist.

Anstatt einer CO-Insertion könnte aber auch eine „Olefin-Insertion“ stattgefunden haben, denn die Zugabe von  $^{14}\text{C}$ -markierten Olefinen zeigten ebenfalls einen Einbau in die Kohlenstoffketten.[73]

Allerdings ist die Homologie der Komplexchemie bei einer Gas-Feststoff Katalyse und Eisen als Katalysator nur schwer möglich, weshalb man heutzutage von einer Dissoziation von Kohlenstoffmonoxid zu einem „ $\text{CH}_2$ “-Fragment ausgeht (Abbildung 3.2, violett), analog zum Mechanismus der Haber–Bosch-Reaktion. Dieser Mechanismus wurde von Sachtler und Biloen postuliert.<sup>8</sup>

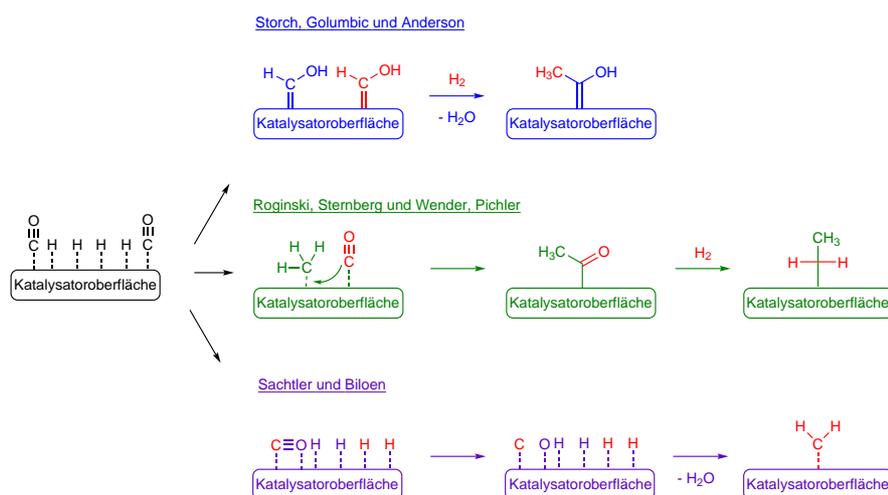


Abbildung 3.2: Im Review von Schulz aufgezeigte mögliche Mechanismen der FT-Reaktion.[74]

### 3.2.5 Bedingungen

Die Temperatur hat in der Fischer–Tropsch-Reaktion einen großen Einfluss auf die Produktverteilung. Eine Temperaturerhöhung führt zu kürzeren Kohlenstoffketten, hydrierten Produkten und erhöht den Verzweigungsgrad. In einem geschlossenen System bewirkt eine Druckerhöhung, eine Erhöhung des Umsatzes.[70] Dies stimmt mit dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier überein.

Ein niedriger Partialdruck von Kohlenstoffmonoxid führt zu einem niedrigeren Bedeckungsgrad der  $\text{CH}_2$ -Spezies auf der Oberfläche. Dies senkt die Wahrscheinlichkeit

<sup>8</sup>Einen Überblick über die Überlegungen der Mechanismen sind in dem Review [74] zusammengefasst. In diesem ist auch die Primärliteratur enthalten.

einer Kettenverlängerung, was wiederum zu einer höheren Wahrscheinlichkeit der Desorption der  $(\text{CH}_2)_n$ -Spezies führt. Es entstehen somit meist kurzkettige Produkte. Ein hoher Partialdruck von Wasserstoff führt zu einer höheren Wahrscheinlichkeit der Desorption und somit auch zu kurzkettigen Alkanen.<sup>9</sup> Die Kettenlänge und Produktverteilung ist bei der Fischer–Tropsch-Reaktion also von Temperatur, Druck, Partialdrücken ( $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ ), dem Katalysator und den verwendeten Promotoren abhängig.

### 3.2.6 Verwendung von $\text{CO}_2$ anstatt $\text{CO}$

Neue Forschungen untersuchen die Fischer–Tropsch-Reaktion mit Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) anstatt des sehr viel reaktiveren Kohlenstoffmonoxids ( $\text{CO}$ ), meist als Beitrag zur Lösung der Klimaerwärmung. Dabei entstehen Methanol<sup>10</sup>, Kohlenstoffmonoxid (über Wassergas-Verschiebungs-Reaktion; siehe nächstes Kapitel), Dimethylether, Formiat, Ameisensäure zusätzlich zu den üblichen Fischer–Tropsch-Produkten (Aromaten, leichte Alkene, Alkane, etc.).[76–82]

### 3.2.7 Wassergas-Verschiebungs-Reaktion

Die in der Fischer–Tropsch-Reaktion verwendeten Metalle katalysieren allerdings auch eine konkurrierende Reaktion, die Wassergas-Verschiebungs-Reaktion, welche in Abbildung 3.3 dargestellt ist.

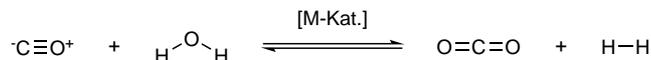


Abbildung 3.3: Gleichgewichtsreaktion der Wassergas-Verschiebungs-Reaktion.

Diese Reaktion ist leicht exotherm und ist stark temperaturabhängig. Nach Le Châtelier liegt somit das Reaktionsgleichgewicht auf der linken Seite bei Temperaturerhöhung.[83] Dabei ist auch der Aggregatzustand von Wasser entscheidend für das Gleichgewicht, wie im Kapitel 11.4.3 diskutiert wird.

### 3.2.8 Zusatz von Ammoniak

Ammoniak gilt als Katalysatorgift in der Fischer–Tropsch-Reaktion. Bei einem Cobalt-Katalysator erzeugt Ammoniak einen Ausbeuteverlust, wirkt sich aber positiv auf die Selektivität von kurzkettigen und langkettigen Alkanen (je nach gewähltem Katalysator) aus.[41] Allerdings sind Eisenkatalysatoren bis zu einer hohen Menge an Ammoniak robust.[40] Bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren bilden sich bei Zugabe von Ammoniak statt oxygenierten Produkten, wie Alkoholen, Aldehyden, Carbonsäuren und Methyl-Ketonen, stickstoffhaltige Produkte, wie Amine, Nitrile und Amide.[39]

<sup>9</sup>Einen Überblick über die Bedingungen sind in dem Review [70] zusammengefasst. In diesem ist auch die Primärliteratur enthalten.

<sup>10</sup>Einen Überblick über die Gewinnungsmöglichkeiten von Methanol aus  $\text{CO}_2$  sind in den Reviews [75] und [76] zusammengefasst. In diesem ist auch die Primärliteratur enthalten.

# Kapitel 4

## Vorangegangene Arbeiten

Die Frage nach dem Ursprung des Lebens stellten sich die Wissenschaftler aller Zeitepochen. Die richtigen Anfänge der präbiotischen Chemie begannen allerdings erst ab dem Anfang des 20. Jahrhunderts, als unabhängig voneinander, die Forscher J. B. S. Haldane[45] und A. Oparin[17] eine Theorie zum Ursprung des Lebens aufstellten. Diese Theorie besagte, dass die erste organische Materie aus der Uratmosphäre unter Einwirkung von einer äußeren Energiequelle (z.B. Blitze) gebildet wurde. Dazu musste angenommen werden, dass die Atmosphäre reduzierend sein muss, da sich sonst die Moleküle nicht bilden könnten bzw. sofort zerfallen wären. Diese Moleküle sammelten sich auf der Erdoberfläche, wie Meere, an. Diese „Meere“ nannte Oparin „primordial Soup“ (zu Deutsch „präbiotische Suppe“). In dieser Suppe liefen dann zahlreiche Reaktionen ab, die im Laufe der Zeit die erste lebende Zelle entwickeln sollte. Diese Theorie war ausschlaggebend und der Beginn der präbiotischen Chemie, obwohl erst 1953 durch Stanley Lloyd Miller und Harold Clayton Urey Experimente zu dieser Hypothese durchgeführt und publiziert wurden (siehe Kapitel 4.2.1). Seitdem gibt es weitere zahlreiche Theorien und Experimente zu diesem Thema. Einige dieser Theorien werden hier in diesem Kapitel vorgestellt. Diese werden sich hauptsächlich auf den ersten Teilschritt der präbiotischen Chemie (Ursprung der organischen Materie) beziehen, da sich diese Arbeit ausschließlich mit diesem Thema befasst.

Die verschiedenen Theorien unterscheiden sich zumeist in der örtlichen Lokalisation. Die zwei wichtigsten sind einmal die im Weltraum ablaufenden Reaktionen zur Herstellung der organischen Materie (im solaren Nebel oder in Meteoriten) oder die auf der Erde (an Vulkanen oder Hydrothermalquellen). Zunächst wird auf die Herstellung der organischen Materie im Universum eingegangen (Kapitel 4.1). Anschließend werden die verschiedenen Herstellungsmöglichkeiten auf der Erde diskutiert (Kapitel 4.2) und zum Schluss werden nochmals die Energiequellen und Theorien miteinander verglichen (Kapitel 4.3).

### 4.1 Entstehung der organischen Materie im Weltall

Die Theorie, dass die erste organische Materie auf der Erde, extra-terrestrischen Ursprungs ist, wird durch das Vorhandensein von organischer Materie in Meteoriten belegt.[84] Der erste Vertreter, welcher den Zusammenhang zwischen organischer Materie und den Meteoriten herstellte, war Joan Oró.[85] Durch diese Annahme wird die Entstehung der ersten organischen Materie erleichtert, da so die Moleküle

nicht erst durch aufwendige Reaktionen nachgewiesen werden müssen. Die Moleküle können anhand von Messungen der organischen Materie im Meteoriten bestimmt und somit für den nächsten Schritt in der präbiotischen Chemie verwendet werden. Weiterhin ist so die Aufklärung der Bedingungen der frühen Erde erst ab dem Archaikum notwendig. Da es aus dem Archaikum wenigstens schon ein paar wenige Nachweise gibt, ist die Bestimmung der Bedingungen einfacherer. Allerdings stellt sich so die Frage, wo die organische Materie von den Meteoriten im Weltraum gebildet wurde, da der Druck und Temperatur im Weltraum sehr gering sind. Dazu gibt es zwei verschiedene Theorien[86]:

1. Entstehung auf einem anderen zerrütteten Planeten oder Mond [87–90]
2. Entstehung der organischen Materie im solarem Nebel[86]

Da es sich bei der ersten Theorie nur um eine Verschiebung auf einen anderen Planeten als der Erde handelt und dies im nächsten Kapitel diskutiert wird, werden hier nur Forschungsarbeiten vorgestellt, welche den solaren Nebel simulieren.

Die Sonne hat sich aus einem solarem Nebel gebildet, welcher sich während der Entstehung verdichtete (Kapitel 2.1.1). Dadurch stieg der Druck auf  $10^{-2} - 10^{-4}$  ATM<sup>1</sup> und somit auch die Temperatur auf bis zu 1000 - 2000 °C an.[91] Da der solare Nebel Kohlenstoffmonoxid bzw. Wasserstoff und winzige Staubpartikel, welche Eisen bzw. Mineralien aufweisen, enthält, könnte eine Art Fischer–Tropsch-Reaktion (ähnlich wie im Kapitel 3.2 beschrieben wird) im solaren Nebel stattgefunden haben.

Ein Vertreter, der die Fischer–Tropsch-ähnliche Reaktion (FTT-Reaktion) im solaren Nebel experimentell simulierte, war Martin H. Studier. Für die Experimente verwendeten er und seine Mitarbeiter Kohlenstoffmonoxid, da bei 1000 - 2000 °C diese Form des Kohlenstoffs dominant vorliegt.[92] Um Verunreinigungen zu vermeiden verwendeten sie in den ersten Experimenten Deuterium (<sup>2</sup>H; D<sub>2</sub>), statt Wasserstoff (<sup>1</sup>H, H<sub>2</sub>). Als Katalysator verwendeten sie 0.01 – 0.25 g eines pulverisierten Eisenmeteoriten (*Canyon Diabolo*), aber auch einen kohlenstoffhaltigen Chondrit (*Cold Bokkeveld*) und einen gewöhnlichen Chondrit (*Bruderheim*), welche durch Oxidation und Reduktion gereinigt wurden. Die entstandenen Produkte wurden *via* Gaschromatografie gekoppelt an einen Massenspektrometer (GC-MS) identifiziert. Die Produkte waren alle linearen Alkane von Methan bis Eicosan und höher, *iso*-Alkane und andere verzweigte Alkane, Isoprenoide, Alizyklen und Aromaten, aber keine oxygenierten Produkte.<sup>2</sup> Es zeigte sich, dass die Temperatur, Reaktionszeit, Katalysator und H:CO Verhältnis einen großen Einfluss auf die verschiedenen Produktverteilungen hatte.<sup>3</sup> Folgende Aussagen wurden über die verschiedenen Bedingungen getroffen:

- Temperatur

1. Bei Temperaturen > 500 °C werden nur Spuren von Ethan und höheren Alkanen, aber dafür mehrkernigen Aromaten detektiert. Die Ausbeute letzterer steigt mit zunehmender Temperatur.

---

<sup>1</sup>ATM bedeutet physikalische Atmosphäre. Dabei entspricht eine Atmosphäre (1 ATM) 1.01325 bar.

<sup>2</sup>Diese Produkte ähneln den Produkten der Fischer–Tropsch-Reaktion, siehe Kapitel 3.2.

<sup>3</sup>Die starke Abhängigkeit der FT-Reaktion von den experimentellen Bedingungen ist auch in der Industrie bekannt.

2. Bei Temperaturen  $> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden Alkane von Methan bis Eicosan gebildet.

- $\text{H}_2:\text{CO}$ -Verhältnis

1. Bei Erhöhung dieses Verhältnisses werden im Allgemeinen kürzere Kettenlängen beobachtet. Es werden zusätzlich leichte Olefinen gebildet.

Bei der Entstehung von Aromaten bildet sich zunächst Benzenderivate mit unterschiedlich langen Ketten bis sich ab  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  mehrkernige Aromaten bilden. Eine Zusammenfassung, welche Aromaten und ungesättigten Verbindungen bei  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebildet wurden, ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

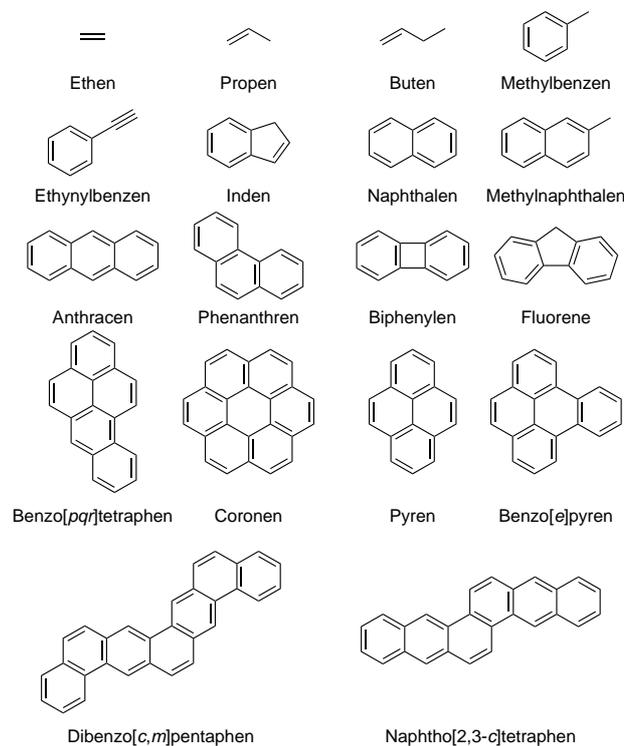


Abbildung 4.1: Entstandene Aromaten und ungesättigte Verbindungen, welche bei der FTT-Reaktion mit den Bedingungen wie im solaren Nebel von Martin H. Studier *et al.* gebildet wurden. [86]

Bei den Steinmeteoriten wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Katalysatoren

1. Bei dem gewöhnlichen Chondrit wurden ab  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  Methan, Ethan, Benzen und verschieden alkylierte Benzene gebildet.

2. Bei dem kohlenstoffhaltigen Chondrit wurden bei  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  Alkane bis Dodekan detektiert.

Studier *et al.* gingen davon aus, dass der enthaltene Schwefel in beiden Meteoriten der Grund für die geringere katalytische Aktivität ist.[86]

Weiterhin zeigte er in mehreren Artikeln, dass die Produkte der Fischer-Tropsch-ähnlichen Reaktion (FTT-Reaktion) mit den isolierten Produkten von Meteoriten annähernd übereinstimmen.[86, 93, 94] Deshalb kamen Studier *et al.* zu dem Schluss, dass die Fischer-Tropsch-Reaktion ein wichtiger Prozess im Weltall ist und dass dieser immer stattfindet, wenn Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und meteoritischer Staub schnell abkühlt. Dieser Prozess fand viele Male in der Geschichte des Sonnensystems statt z.B. während der Einschläge von Planetesimalen oder Kometen auf der Erde, Mond und Mars. Weiterhin beachteten sie schon, dass die organische Materie im Inneren des Meteoriten beim Einschlag durch die hohe Hitze wieder in Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zerfällt. Allerdings vermuteten sie, dass die Reaktion so schnell ist, dass während des Abkühlens die Produkte wieder am Meteoriten-Staub entstehen.[86]

Als nächsten Schritt, setzten sie zu den Reaktionen Ammoniak hinzu. Dabei erhielten sie einfache stickstoffhaltige Verbindungen, wie Blausäure und Acetonitril, Stickstoffmonoxid[95, 96], Vorläufermoleküle von Porphyrinen[97] und Nucleobasen (auch methylierte)[97, 98] und Aminosäuren[96]. Alle Moleküle sind in Abbildung 4.2 aufgezeigt.

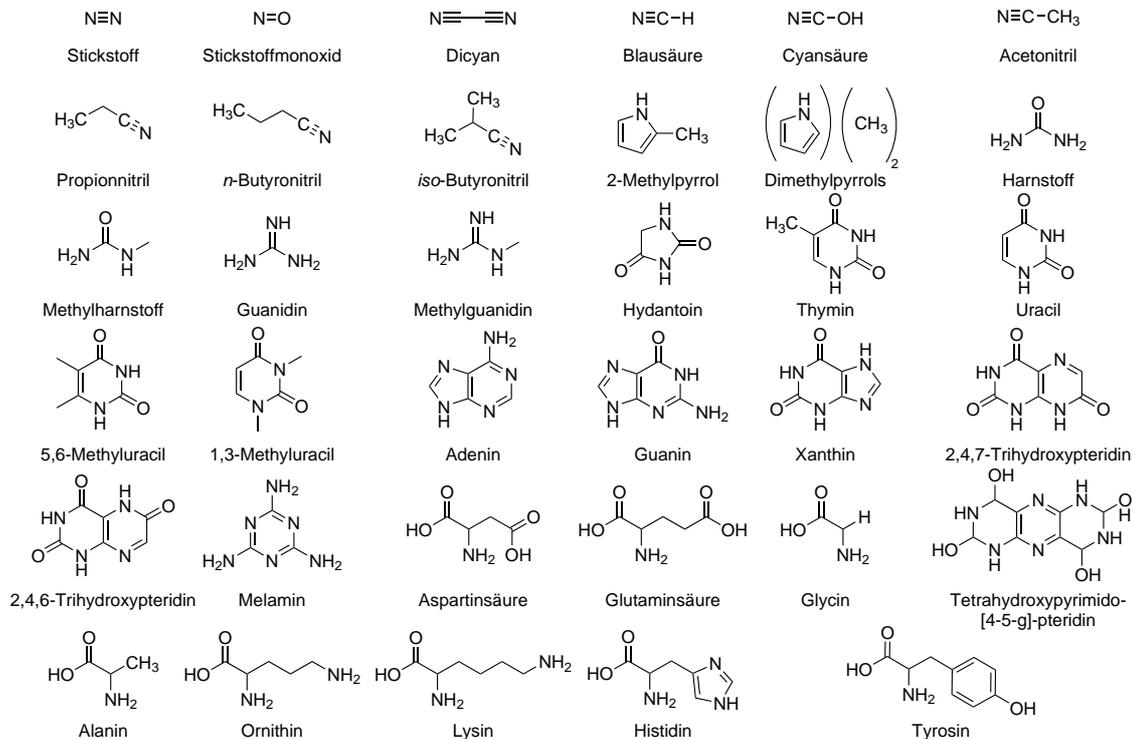


Abbildung 4.2: Entstandene stickstoffhaltige Verbindungen, welche bei der FTT-Reaktion von Martin H. Studier gebildet wurden.[95–98]

1973 führten sie Reaktionen mit Ammoniak durch. Dabei verwendeten sie folgende Reaktionsbedingungen: Einen Druck von  $10^{-5}$  ATM, Temperaturen von 360–380 °C und als Katalysator Staubkörner von Magnetit oder hydratisierte Silikaten. Dabei stellten sie fest, dass die meteoritischen Verbindungen durch Fischer-Tropsch-ähnliche Reaktionen im solaren Nebel entstanden sein könnten.[94]

Weiterhin stellten sie auch organische Polymere mithilfe der FTT-Reaktion her.[99] In einer weiteren Publikation von Martin H. Studier verwendeten sie: Temperaturen von 300 bzw. 250 °C, ein Kohlenstoffmonoxid Partialdruck von 1 ATM, ein

Wasserstoff zu Kohlenstoffdioxid-Verhältnis von 1:1, eine Reaktionszeit von 1 - 9 d und *Canyon Diablo* (C.D.)<sup>4</sup>, Montmorillonite<sup>5</sup> und eine Kombination aus beiden, als Katalysatoren. Die Produkte sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Ergebnisse und Bedingungen von Martin H. Studier *et al.* bei der Analyse von flüchtigeren Substanzen mit Ammoniak Zugabe.[94] Bemerkung: Mit \*-markierte Stoffe entstehen nur bei 300 °C, mit +-markierte Stoffe entstehen nur bei 250 °C, rot-markierte Stoffe entstehen nur bei C.D., orange-gefärbte Stoffe entstehen nur bei der Mischung von C.D. und Montmorillonite, blau-markierte Stoffe entstehen nur bei Montmorillonite und schwarz-gefärbte Stoffe entstehen bei mindestens zwei Katalysatoren.

Stoffklasse	Produkte
Alkane	Ethan*, Propan*, Butane, Pentane, Hexane Oktane, Nonane, Dekane und Dimethylcyclohexan
Alkene	Ethen*, Propen*, Butene, Pentene, Hexene, Heptene, Oktene, Nonene, Dekene und Dimethylcyclohexan
Alkine	Ethin*, Propin*, Butin*, Diacetylen*
Diene	Propandien*, Pentadien*, Hexadien*
Aromaten	Benzol+, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
Alkohole & Ester	Methanol Ethanol, Isopropanol+, Propanol Isobutanol+, Butanol, Pentanol+, Methylformiat,
Aldehyde	Formaldehyd, Acetaldehyd+, Propanaldehyd+,
Ketone	Trioxan+, Trimethyltrioxan, Aceton+, Methethylketon+
Ether	Diemthylether, Methylethylether, Diethylether, Methyl- <i>iso</i> -propylether+, Ethyl- <i>iso</i> -propylether+
Furane	2, 5-dihydrofuran+, Methyl-2,5-dihydrofuran, Dimthyl-2,5-dihydrofuran*, 2, 2- Dimethyldihydrofuran+
Nitrile und Isonitrile	Blausäure, Isocyansäure, Acetonitril, Propionitril*, Butyronitril*, Acrylnitril*, Cyanoacetylen*
Amine	Methylamin*, Ethylamin*
N-haltige Aromaten	Pyridin*

Davon lassen sich folgende Aussagen über den Einfluss der Bedingungen treffen[94]:

- Temperatur
  1. Bei  $\approx 200$  °C sind die Hauptprodukte *n*-Alkane, oxygenierte Produkte und Amine.
  2. Bei  $> 200$  °C sind die Hauptprodukte Alkene, verzweigte Alkane, alkylierte Benzene, Diene, Acetylene und Nitrile.
- Katalysatoren
  1. Alle Katalysatoren zeigten keinen wesentlichen Unterschied in der Produktverteilung.

<sup>4</sup> *Canyon Diablo* ist ein Eisenmeteorit

<sup>5</sup> Montmorillonite ist ein Mineral, welches im Kapitel der Katalysatoren 5.2 näher beschrieben wird.

2. Bei Montmorillonit zeigte sich allerdings eine höhere Ausbeute für Alkane, verzweigte Alkane, alkylierte Benzene, Ether und Furane sowie ein inhibierendes Effekt von Ammoniak.

- Reaktionszeit

1. Eine längere Reaktionszeit führte zu längeren Alkanen.
2. Die Reaktionszeit hat denselben Effekt wie die Temperatur: Verbindungen, die sich bei hohen Temperaturen leichter bilden, überwiegen in der Regel in den späteren Phasen der Reaktion.

Der Grund für die höhere Ausbeute von manchen Stoffklassen bei der Verwendung von Montmorillonit liegt vermutlich daran, so Anders *et al.*, dass manche dieser Produkte durch eine zweite Reaktion von Alkanen und Alkoholen entstanden sind. Dies kann erklärt werden durch die Verwendung von Montmorillonit, da dieses ein guter Katalysator für Cracking- und Dehydratisierungsreaktionen ist.[94]

Ein weiterer Vertreter dieser Theorie für die Entstehung der organischen Materie im solaren Nebel *via* FTT-Reaktion war der schon genannte Joan Oró. Dieser verwendete ein geschlossenes Fischer-Tropsch System und zunächst meteoritisches Eisen, Eisenerz und eine Nickel-Eisen-Legierung. Zu letzteren wurde in manchen Experimenten kohlenstoffhaltige Chondrite, Aluminiumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat zugesetzt. Für die Reaktion wurde ein Druck von 2.6 ATM mit unterschiedlichen Molverhältnissen von Deuterium ( $D_2$ ) und Kohlenstoffmonoxid (CO) ( $D_2:CO = 0.5:1, 1:1, 2:1, 5:1$  oder  $10:1$ ) verwendet. Die Temperaturen betragen  $195\text{ °C}$  bis  $370\text{ °C}$  und die Reaktionszeit war zwischen 6 - 480 h. Die Ausbeuten und verwendeten Bedingungen sind in Tabelle 4.2 zusammen gefasst.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Ergebnisse und Bedingungen von Joan Oró *et al.* mit den Katalysatoren Canyon Diablo (C.D.), red./ox. Canyon Diablo (C.D.\*), Nickel-Eisen-Legierung (Ni-Fe-L.) und Eisenerz, der Temperatur in °C, der Zeit in h, das D<sub>2</sub>:CO-Verhältnis und die Ausbeute von linearen Alkanen (*N*) in ppm und die Ausbeute von verzweigten Alkanen (*Br*) in ppm.[100]

Katalysator	Additive	T [°C]	t [h]	D <sub>2</sub> :CO	<i>N</i> [ppm]	<i>Br</i> [ppm]
C.D.	-	300	6	1:1	57.2	16
C.D.	-	300	6	2:1	41.2	13.6
C.D.	-	300	6	5:1	56.9	17.7
C.D.	-	300	6	10:1	8.2	2.5
C.D.	-	260	6	2:1	45.6	4.8
C.D.	-	200	72	2:1	0.2	-
C.D.	-	195	480	10:1	69.3	1.3
C.D.	Orgueil	305	6	10:1	-	-
Ni-Fe-L.	-	300	65	1:1	215.3	69.4
C.D.*	-	300	65	1:1	233.5	69.5
Eisenerz	-	300	65	1:1	1286.7	384.5
Ni-Fe-L.	-	370	65	1:1	222.9	58.4
C.D.	-	370	65	1:1	97.7	70.3
C.D.*	-	370	65	1:1	-	-
Eisenerz	-	370	45	1:1	3.7	3.1
C.D.*	akt. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	370	65	1:1	34.3	23.6
C.D.*	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	370	65	1:1	193.5	244.0
C.D.*	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	370	65	1:1	-	-
Ni-Fe-L.	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	370	65	1:1	65.3	94.5
C.D.	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	370	65	1:1	219.3	218.2
Eisenerz	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	370	65	1:1	711.3	403.3
C.D.	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	370	7	1:1	62.0	67.6
Ni-Fe-L.	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	300	65	1:1	110.2	57.5
C.D.	akt. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	370	65	1:1	48.3	37.2
C.D.*	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	370	50	0.5:1	116.8	81.1

Joan Oró *et al.* zeigten, dass die FTT-Reaktion in einem weiten Bereich der Temperatur und dem D<sub>2</sub>:CO-Verhältnis ablaufen kann. Weiterhin wiesen sie nach, dass die qualitative Reproduzierbarkeit gut ist, aber die quantitative nicht. Der genaue Einfluss der Bedingungen wird in folgenden Stichpunkten beschrieben[100]:

- D<sub>2</sub>:CO-Verhältnis
  1. Die Verhältnisse zwischen *n*-Alkanen und *br*-Alkanen ist nicht abhängig vom D<sub>2</sub>:CO-Verhältnis.
- Temperatur
  1. Mit der Temperatur nimmt die Ausbeute ab.
  2. Eine Erhöhung der Temperatur von 70 °C zeigte eine kleine Änderung der Produktverteilung: Die Ausbeute der Aromaten wurde erhöht.
- Katalytische Zusätze

1. Das *Orgueil*<sup>6</sup> Pulver hat eine inhibierende Wirkung.
2. Aluminiumoxid erhöhte mit *Canyon Diablo* ox./red. und nicht-oxidierten *Canyon Diabolo* deutlich die Ausbeute von Alkanen, aber die Ausbeute von Aromaten wurde deutlich reduziert.
3. Natriumcarbonat hat fast keinen Effekt auf die Produktverteilung.
4. Bei Zugabe von Kaliumcarbonat überstiegen die Ausbeute und Strukturen der Aromaten die der Alkane und es wurden ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet. Die einzige Ausnahme bildete dabei das Eisenerz, da dort keine Aromaten detektiert wurden.

- Katalysatoren

1. Nickel-Eisen-Legierung (Ni-Fe-L.), Eisenerz und *Canyon Diablo* (C.D.) lieferten annähernd die gleichen Ergebnisse bei 300 °C.
2. Die Ausbeute des Eisenoxids und *Canyon Diablo* ox./red. (C.D.\*) haben eine deutlich höhere Ausbeute, als die Nickel-Eisen-Legierung, Eisenerz und der nicht-oxidierte *Canyon Diabolo*.

Aufgrund der inhibierenden Wirkung von dem *Orgueil* kommen Joan Oró *et al.* zu demselben Schluss, wie Martin H. Studier vor ihm, dass Schwefel die Reaktion inhibiert.

Es wurde ebenso diskutiert, dass die Chromatogramme bei annähernd gleichen Bedingungen im geschlossenen FTT-System und im offenen FTT-System ähnlich sind. Der einzige Unterschied ist, dass im geschlossenen FTT-System nur Monomethylierte Alkane analysiert werden konnten, während im geschlossenen FTT-System auch Dimethylierte Alkane detektiert wurden.[100–102] Zusammengefasst kamen Joan Oró *et al.* zu dem Schluss, dass durch Erhöhung der Reaktionszeit und Veränderung des Katalysators keine Aromaten gebildet werden bzw. dies kein Effekt auf die Ausbeute der verzweigten Alkane (*Br*) hat. Weiterhin haben Joan Oró *et al.* versucht, Fettsäuren nachzuweisen, welches ihm in einem späteren Fachbericht 1979 mit anderen Bedingungen gelang.[103]

---

<sup>6</sup>*Orgueil* ist ein kohliges Chondrit.

## 4.2 Entstehung der organischen Materie auf der Erde

Sowohl Joan Oró *et al.*, als auch Martin H. Studier *et al.* haben belegt, dass eine FTT-Reaktion im solaren Nebel hätte stattfinden können. Den Transport von der organischen Materie auf die frühe Erde sah auch Martin H. Studier, als kritischen Punkt der Hypothese, da die Meteoriten beim Eintritt in die Atmosphäre bis zu 8000 °C heiß werden und somit die organische Materie wieder in Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoff zerfällt. Somit müssen es sehr viele, sehr große Meteoriten gewesen sein, die die organische Materie auf die Erde gebracht haben.[104, 105]

Um dies zu vermeiden, gibt es zahlreiche Theorien, welche sich mit der Idee, dass die organische Materie auf der frühen Erde gebildet wurde, beschäftigen. Für die Überlegungen der Entstehung der ersten organischen Materie auf der Erde gibt es zwei Schwierigkeiten: Zum einen, dass nach heutigem Kenntnisstand zu wenig Kohlenstoffmonoxid für eine FTT-Reaktion vorhanden war (Kapitel 2.3.1) und zum anderen, dass die Bedingungen der frühen Erde (siehe Kapitel 2.3.3) und die des solaren Nebels unterschiedlich sind. Allerdings deuten verschiedene Messungen von Einschlüssen in Quarz-Kristallen daraufhin, dass eine Art FTT-Reaktion stattgefunden haben könnte. Die folgende Tabelle (Tabelle 4.3) listet die gefundenen Substanzen der Quarzkristalle, welche in und um den Jack Hills gefunden wurden und sich vermutlich bereits vor 3,2 Mrd. Jahren gebildet haben, auf.

Tabelle 4.3: Von Schreiber *et al.* indentifizierte organische Moleküle aus den Einschlüssen von Quarzkristallen in und um den Jack Hill.[53]

Stoffklasse	Stoff
Alkane	Methan, Ethan, <i>n</i> -Butan
Alkene	Ethen, 1-Buten, 3-Methylpropen
Alkine	Ethin
Chlorverbindungen	2,2-Dichlorethanol, 1, 1, 2, 2-Tetrachlorethan 3-Chlor-1-propanol, 1,1-Dimethyl-3-chlorpropanol 3,3-Dichlor-1-propanol, 1,3-Dichlor-2-propanon 2,2,3-Tripropanal, 1,1,3-Trichlor-1-propen 1,1,2,2- Tetrachlorethan
Alkohole	4-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-4-penten-1-ol 3-Hexen-1-ol, Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol
Aldehyde	Heptanal, Octanal, Nonanal Decanal, Undecanal, Dodecanal Tridecanal, Tetradecanal, Pentadecanal Hexadecanal, Heptadecanal, 3-Methoxybutanal
Unbekannt	$C_7H_9N_5$ , $C_5H_6N_6O_3$ , $C_7H_{12}N_6O_4$ $C_7H_{12}N_6O_4$ , $C_9H_{16}N_6O_5$ $C_{15}H_{18}N_6O_4$

Hans R. Schoeler *et al.* legen dar, dass die aufgelisteten Alkane und Alkene durch eine FTT-Synthese an den mineralischen Oberflächen in Krustenhöhlen stattgefunden haben könnte. Durch anschließende Umsetzung dieser Alkane oder Alkene mit Chlor oder Salzsäure könnten die chlorierten Produkte erklärt werden. Diese chlorier-

ten Alkane und Alkene könnten dann im basischen Wasser zu Alkoholen hydrolysiert worden sein. Diese wiederum könnten zu Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren oxidiert worden sein.

Sie erklärten weiterhin, dass die chlorierten Alkane und Alkene die Vorläufer von Aminosäuren sein könnten, da mithilfe von Ammoniak der benötigte Stickstoff eingebaut werden kann und sich anschließend durch Oxidation Aminosäuren bilden können. Die entstandenen Carbonsäuren bildeten mit mehrwertigen Alkoholen verschiedene Ester, welche die ersten Lipid-Moleküle gewesen sein könnten. Die mehrwertigen Alkohole selber sind Vorläufer von Zuckermolekülen.[53]

Allerdings gibt es nicht nur die Idee von FTT-Reaktionen für die Herstellung der ersten organischen Materie auf der Erde. Drei weitere Theorien sowie die Orte an denen die Reaktion stattgefunden haben sollen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt:

1. Reaktionen in der Atmosphäre mithilfe von Blitzen (Miller-Urey Experiment) (Kapitel 4.2.1)[56, 106]
2. Reaktionen an Vulkanen (Kapitel 4.2.4)[50, 107]
3. Reaktionen an hydrothermalen Quellen (Kapitel 4.2.2) [108–119]

#### 4.2.1 Miller-Urey Experiment

Stanley L. Miller und Harold C. Urey setzten erstmals die Hypothese von Oparin (Kapitel 4) experimentell um. Dazu verwendeten sie sehr viel Wasserstoff, da die damalige Ansicht der Uratmosphäre reduktiv war, Ammoniak als Stickstoffquelle und Methan als Kohlenstoffquelle. Als Energiequelle verwendeten sie elektrische Ladungen, welche Gewitterblitze simulieren sollten. Es entstanden ungefähr 18% Biomoleküle und eine teerartige Masse.[56] Der Aufbau der Apparatur und die entstandenen und nachgewiesenen Produkte sind in der Abbildung 4.3 zusammengefasst.

Miller und Urey gingen davon aus, dass die Aminosäuren sich vermutlich aus Blausäure und Aldehyden *via* der Strecker-Synthese bilden. Dieser Mechanismus ist in der Abbildung 4.4 gezeigt.[56, 120, 121]

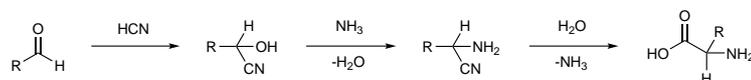


Abbildung 4.4: Postulierter Mechanismus *via* der Strecker-Synthese für die Bildung von Aminosäuren im Miller-Urey-Experiments.[56, 120, 121]

Eine andere Möglichkeit des Mechanismus beinhaltet radikalische Zwischenstufen, welche bei elektrischer Entladung eindeutig nachgewiesen werden konnten.

Mittlerweile wurde dieses Experiment in vielen verschiedenen Varianten wiederholt. Da sich die Ansicht einer stark reduzierenden frühen Erdatmosphäre im Laufe der Zeit verändert hat (s. Kapitel 2.3.1), wurde z.B. mehr Stickstoff und Kohlenstoffdioxid dem Experiment zugesetzt. Dies steigerte die Ausbeute der Aminosäuren. Dennoch wurden nicht alle biogenen Aminosäuren hergestellt.[56, 106, 122, 123]

Es gibt auch die Annahme, dass das Miller-Urey-Experiment im Weltraum abgelaufen sein könnte. Es wurde sogar schon gezeigt, dass ein Meteorit die gleichen

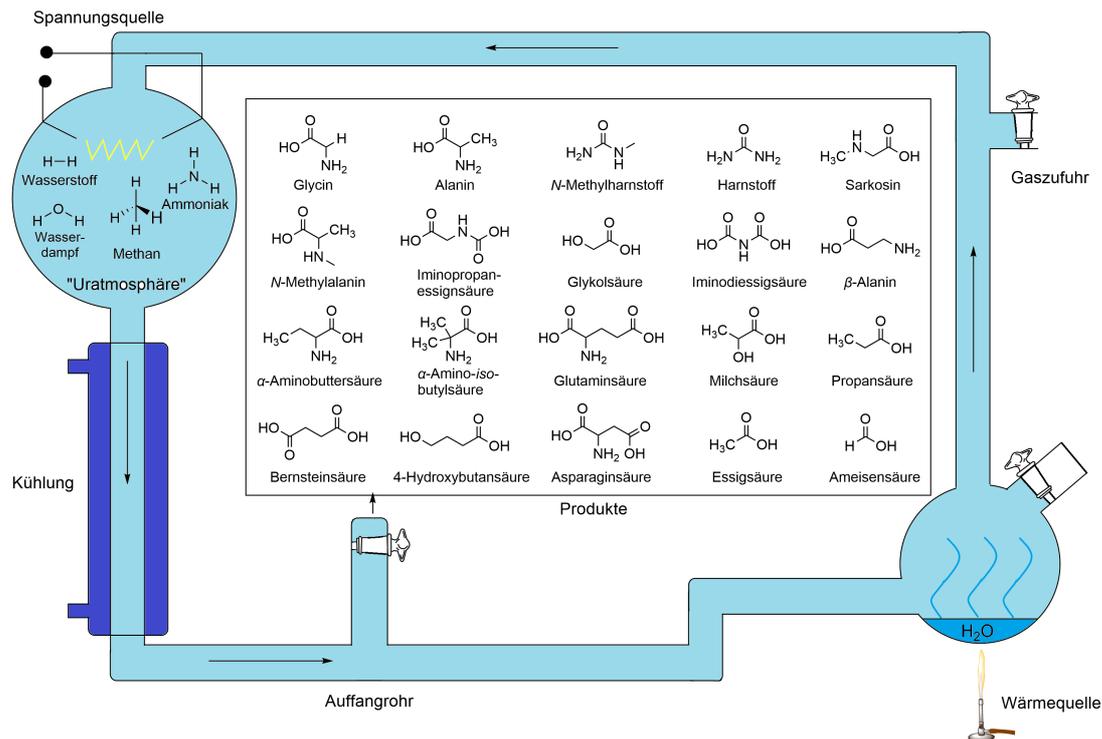


Abbildung 4.3: Apparatur und Produkte des Miller-Urey-Experiment.[56, 106]

Aminosäuren in der gleichen Ausbeute enthält, wie in dem Experiment. Dafür müsste sehr viel flüssiges Wasser im Meteoriten vorhanden sein, weshalb es nur in mondgroßen Asteroiden ablaufen könnte. Diese Art von Asteroiden wäre auch eine plausible Umgebung für elektrische Stürme.[124] Allerdings wäre hier wieder der Weitertransport auf die Erde schwierig.

### 4.2.2 Hydrothermalquellen

Ein weiterer Ort an der die erste organische Materie entstanden sein könnte, ist die Tiefsee. Die Tiefsee hat einen sehr mineralstoffreichen Boden, welcher für die Katalyse verwendet werden kann. Weiterhin herrscht in der Tiefsee ein hoher Druck, welcher durch die hohe Menge an Wasser entsteht. Eisen-haltige Mineralien und hoher Druck fördern C-C-Knüpfungen durch heterogene Katalyse (wie im Kapitel 3.2 gezeigt wird). Allerdings reichen Druck und Katalysatoren nicht aus für die Entstehung der organischen Materie, denn die Temperaturen und auch die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff in der Tiefsee sind zu niedrig.

Aber es gibt ganz besondere Stellen im Ozean, wo gute Bedingungen für die Entstehung der organischen Materie vorliegen. Diese Orte sind Hydrothermalquellen. Dies sind mineralreiche Vulkanschlote am Boden der Tiefsee, welche sich zwischen Kontinentalplatten befinden. An dieser Stelle tritt heißes Wasser mit verschiedenen gelösten Substanzen aus und vermischt sich mit dem kaltem Wasser der Tiefsee. Die Substanzen erstarren und im kalten Wasser entstehen röhrenförmige mineralische Gebilde. Da es Vulkanschlote sind, sind auch die Temperaturen hoch. Durch die hohen Temperaturen im Erdinneren und das sehr kalte Wasser entsteht ein Temperaturgradient. Aufgrund dieses Gradienten ist ein breiter Bereich an Temperaturen möglich. Weiterhin ist der Kohlenstoffdioxidgehalt erhöht, da die Car-

bonate im Erdmantel durch die hohen Temperaturen zu Kohlenstoffdioxid zersetzt werden.[125] So entsteht das benötigte Kohlenstoffdioxid, welches als Kohlenstoffquelle benutzt werden kann. Der Wasserstoff entsteht durch die Umwandlung von den Mineralien Olivin (Fosterit, Fayalit), Pyroxen (Diopsid) und Enstatit zu Serpentin  $[(\text{Mg,Fe,Ni})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$  (Serpentanisierungsreaktion). In Abbildung 4.5 ist die Bildung von Wasserstoff über Fayalit gezeigt.

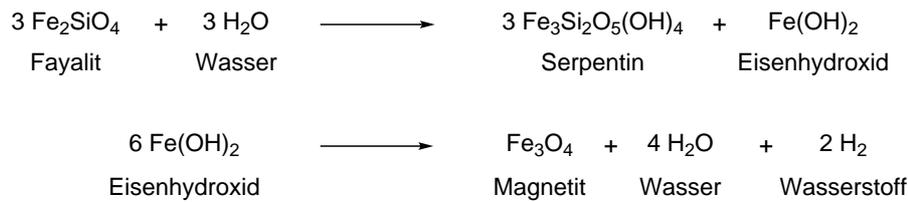


Abbildung 4.5: Serpentinisierungsreaktion von Fayalit zu Serpentin und Eisenoxid mithilfe von Wasser. Anschließende Umsetzung von Eisenoxid zu Magnetit, Wasser und Wasserstoff.

Das Fayalit setzt sich unter Aufnahme von Wasser (Hydratation) ab 260 °C zu Eisenhydroxid [Fe(OH)<sub>2</sub>] und Serpentin um. Anschließend reagiert das Eisenhydroxid [Fe(OH)<sub>2</sub>] zu Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub>), Wasser (H<sub>2</sub>O) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>).

Es konnte nachgewiesen werden, dass der Eisen(II)-Anteil im Olivin bei 500 K und 500 bar zur Reduktion von Wasser zu Wasserstoff führt.[18]. Weiterhin wurden an diesen Hydrothermalquellen schon Methan (CH<sub>4</sub>) detektiert. Der gebildete Wasserstoff könnte mit dem gelösten Kohlenstoffdioxid über eine Fischer-Tropsch-ähnliche Synthese Kohlenwasserstoffe bilden. Einige Forscher, unter anderem Wächtershäuser [126] und später auch Russell[110, 111], postulierten, dass das Leben an hydrothermalen Quellen begann. Horita und Berndt untersuchten 1999 die Methanbildung an den hydrothermalen Quellen. Sie fanden heraus, dass Ni-Fe-Legierungen, welche auch in der ozeanischen Kruste vorkommen, die Reaktion von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff zu Methan beschleunigen. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 4.6 gegeben.

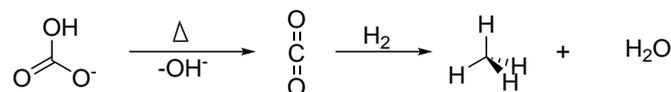


Abbildung 4.6: Umsetzung von Hydrogencarbonat mit Wasserstoff bei 197 – 397 °C und 500 bar.[127]

Dazu versetzten sie Hydrogencarbonatlösungen mit Wasserstoff und erhitzen es auf 197 – 397°C bei 500 bar. Da sich die Reaktion durch Zugabe von einer Ni-Fe-Legierungen beschleunigte, gingen sie davon aus, dass es sich um eine FTT-Reaktion handeln muss.[127]

Da Olivin sowohl im Erdmantel, als auch in Meteoriten vorkommt, ist es eines der häufigsten Mineralien im Sonnensystem. Auf dem Mars wurden Methanschwankungen aufgezeigt, welche durch eine Serpentinisierungsreaktion und anschließenden FTT-Reaktion, wie Horita zeigte, erklärt werden können.

Mittlerweile wurden und werden umfangreiche Forschungen an Hydrothermalquellen im Zusammenhang mit dem Ursprung des Lebens durchgeführt. Eine dieser Forschungsarbeiten wurde von McCollom, Ritter und Simoneit durchgeführt. Dazu verwendeten sie Oxalsäure bzw. Ameisensäure, als Edukt und Kieselgel, Montmorillonit und Montmorillonit-Aluminiumoxid Mischung in Abwesenheit von Metallen als Katalysatoren bei einer Temperatur von 175 °C und 2-3 Tage als Reaktionszeit. Der Zerfall von Oxalsäure bei höheren Temperaturen wird in Abbildung 4.7 gezeigt.

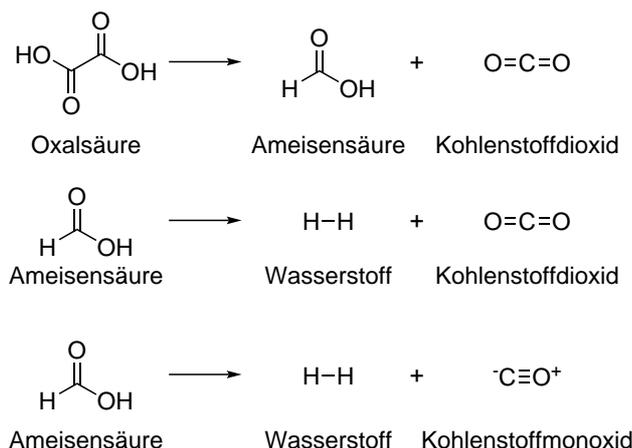


Abbildung 4.7: Umsetzung von wässriger Oxalsäure.[128, 129]

Oxalsäure Dihydrat wurde verwendet, da es mit einem Überschuss an Wasser bei Temperaturen über 160 – 230 °C zunächst zu Ameisensäure reagiert [128] und anschließend bei höheren Temperaturen disproportioniert zu Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, Wasser und Wasserstoff.[129]

Höhere Mengen an den verwendeten Mineralien führten zu einer höheren Produktausbeute. Dies könnte daran liegen, so McCollom, Ritter und Simoneit, dass die Produkte am Katalysator adsorbiert bleiben und sich nach dem Le Châtelier Prinzip das Gleichgewicht auf die Produkt-Seite verschiebt. Dabei entstanden homologe Reihen von *n*-1-Alkoholen, *n*-Carbonsäuren, *n*-Alkenen, *n*-Alkanen, *n*-Ketonen, Alkyl-Formiat Estern und Spuren von verzweigten Alkanen. Weiterhin wurden gesättigte *n*-Alkohole und *n*-Alkansäuren als Hauptprodukte aufgeführt und eine abnehmende Häufigkeit von Verbindungen mit zunehmender Kohlenstoffanzahl beobachtet.[113] Eine weitere Forschungsarbeit von Simoneit beschäftigt sich mit der FTT-Reaktion unter hydrothermalen Bedingungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Auch hier verwendeten sie wieder Oxalsäure. Dabei stellte Rushdi *et al.* fest, dass die Ausbeute von 100 – 300 °C zunahm und anschließend wieder abnahm und somit die optimale Temperatur bei einer wässrigen FTT Reaktion zwischen 150 bis 250 °C liegt. Oberhalb dieser Temperaturen beginnt der Cracking Prozess. Die Produkte wurden *via* GC-MS analysiert und sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der gebildeten Stoffklassen (Stoffklasse) von Simoneit *et al.* mit der Kettenlänge (Alkanlänge bei  $T_{max}$ ), dem Temperaturbereich (T-Bereich) in dem sie gebildet werden und der Temperatur ( $T_{max}$ ) bei der die meiste Ausbeute der genannten Gruppe entstanden ist. Für die Reaktionen wurde Montmorillonit und Oxalsäure verwendet.[130]

Stoffklasse	T-Bereich [°C]	$T_{max}$ [°C]	Kettenlänge bei $T_{max}$
<i>n</i> -Alkohole	150-250	200	8–32
<i>n</i> -Carbonsäuren	150-400	300	7–18
Alkylformiate	150-250	200	9–26
<i>n</i> -Aldehyde	150-250	200	10–19
<i>n</i> -Ketone	150-200	150	10-11
<i>n</i> -Alkane	150-<400	300	12–34
<i>n</i> -Alkene	150-250	200	12–20
Methyl-Alkane	250-400	350	13–33
Phenyl-Alkane	ab 400	400	16–18

Die Einflüsse der Temperatur auf die unterschiedlichen Stoffklassen sind:

1. Alkene, *n*-Alkohole, Alkylformiate, *n*-Aldehyde und *n*-Ketone haben einen Temperaturbereich von 150-250 °C und ihre maximale Ausbeute liegt zwischen 200 und 250 °C.
2. Die *n*-Carbonsäuren haben einen breiten T-Bereich (150-400 °C) und ihr Ausbeutemaximum liegt bei 300 °C.
3. Die *n*-Alkane entstehen ab 150 °C und haben ihr maximale Ausbeute bei 300 °C.
4. Die Methyl-Alkane entstehen erst ab 250 °C und ihre maximale Ausbeute liegt bei 350 °C.
5. Die Phenylalkane entstehen, wie es auch schon Martin H. Studier gezeigt hat, erst ab 400 °C.

Aufgrund dieser Produktverteilungen postulierten sie einen Mechanismus, welcher in Abbildung 4.8 gezeigt ist.

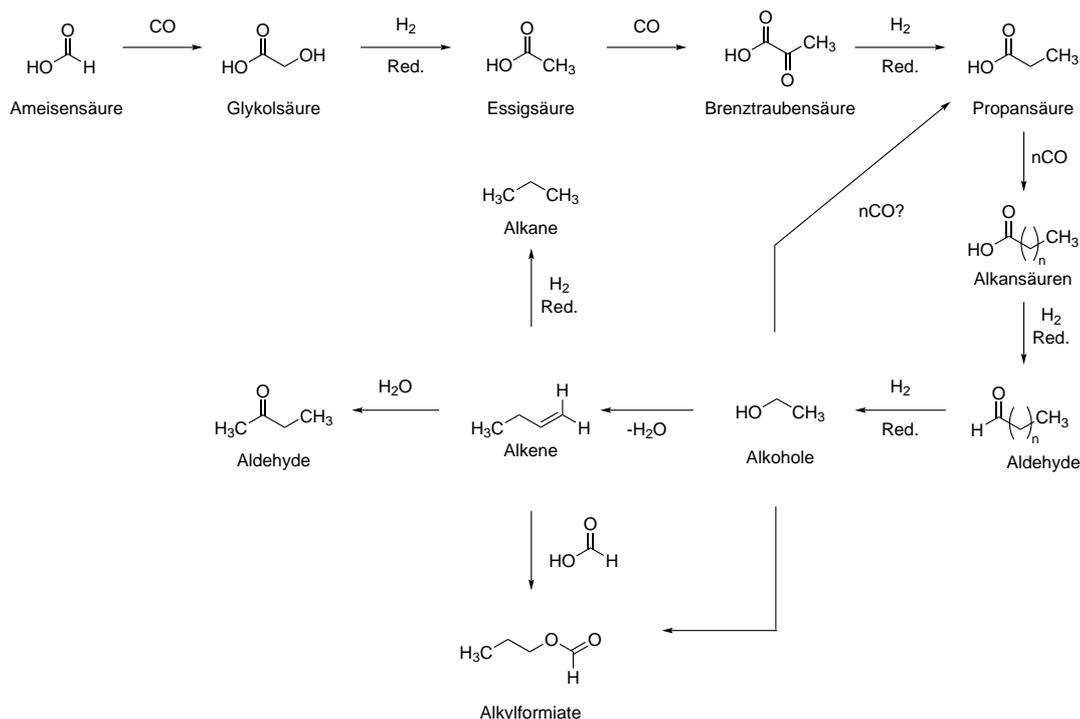


Abbildung 4.8: Von Rushdi und Simoneit postulierter Mechanismus beginnend mit Ameisensäure, welche sich bei der Zersetzung von Oxalsäure bildet.[130]

In diesem postulierten Mechanismus werden „CO“-Fragmente in die Ameisensäure eingebaut und bilden so die homologen Reihen, ähnlich wie beim postulierte Mechanismus der Fischer–Trosch-Reaktion von Roginski, Sternberg und Wender, Pichler (siehe Abbildung 3.2, grün). Der Mechanismus beginnt mit Ameisensäure in der ein „CO“-Fragmente eingebaut wird und bildet Glyoxylsäure, welche anschließend zu Essigsäure reduziert wird. An die Essigsäure wird nun wieder ein „CO“-Fragment eingefügt, welches wieder reduziert wird und Propansäure bildet. Diese Kettenverlängerung wird weiter fortgeführt und bildet die Gruppe der Alkansäuren. Diese Alkansäuren werden wieder reduziert und führen so zu Aldehyden. Durch weitere Reduktion werden die Alkohole gebildet, welche mit Ameisensäure zu Alkylformiaten reagieren, mit  $n$  „CO“-Fragmenten wieder zu Alkansäuren reagieren oder durch Wasserabspaltung die Alkene bilden. Die Alkene reagieren entweder mit Wasser zu den Ketonen oder werden reduziert zu Alkanen. Rushdi und Simoneit betonten, dass der Mechanismus der wässrigen FTT-Reaktion sich von dem Mechanismus der Gasphasen-FTT-Reaktion unterscheidet, welche durch „ $\text{CH}_2$ “-Fragmente Alkane bildet (siehe Kapitel 3.2).[130]

Durch das Einbringen von Ammonium/Ammoniak in dieses System können sich Amide, *N*-Methylamide und Amine bilden. Dies zeigten Rushdi und Simoneit 2004. Dazu verwendeten sie wieder eine wässrige Oxalsäure-Lösung, welche diesmal mit Ammoniumcarbonat versetzt wurde und erhitzen diese auf 300 °C. Dabei entstanden Nitrile, sekundäre *N*-Methyl-Alkylamide, Diamide und Amide. Erklärt haben sie diese Produkte mit dem gleichen Mechanismus und verwendeten Alkansäuren als Ausgangspunkt (siehe Abbildung 4.9)

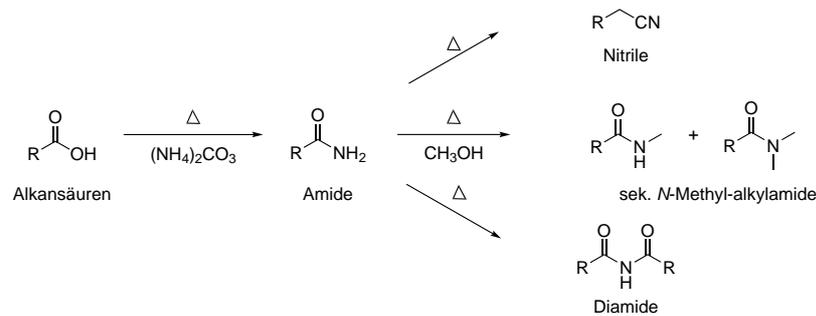


Abbildung 4.9: Postulierter Mechanismus von Rushdi und Simoneit mit dem Zusatz von Ammoniak.[108]

Durch Erhitzen von Ammoniumcarbonat und Ameisensäure entstehen die Amide, welche 1. durch Wärme polymerisieren oder zu Diamiden oder zu Nitrilen reagieren und 2. mithilfe von Methanol zu sekundäre *N*-Alkylamiden reagieren (siehe Abbildung 4.9).[108]

Sie verwendeten nicht nur Ammoniumdicarbonat, sondern auch Kohlenstoffdisulfid, um Schwefel in die Produktmischung einzubauen. Dabei erhielten sie unterschiedlichste Schwefelverbindungen. Diese sind in Abbildung 4.10 dargestellt.[131]

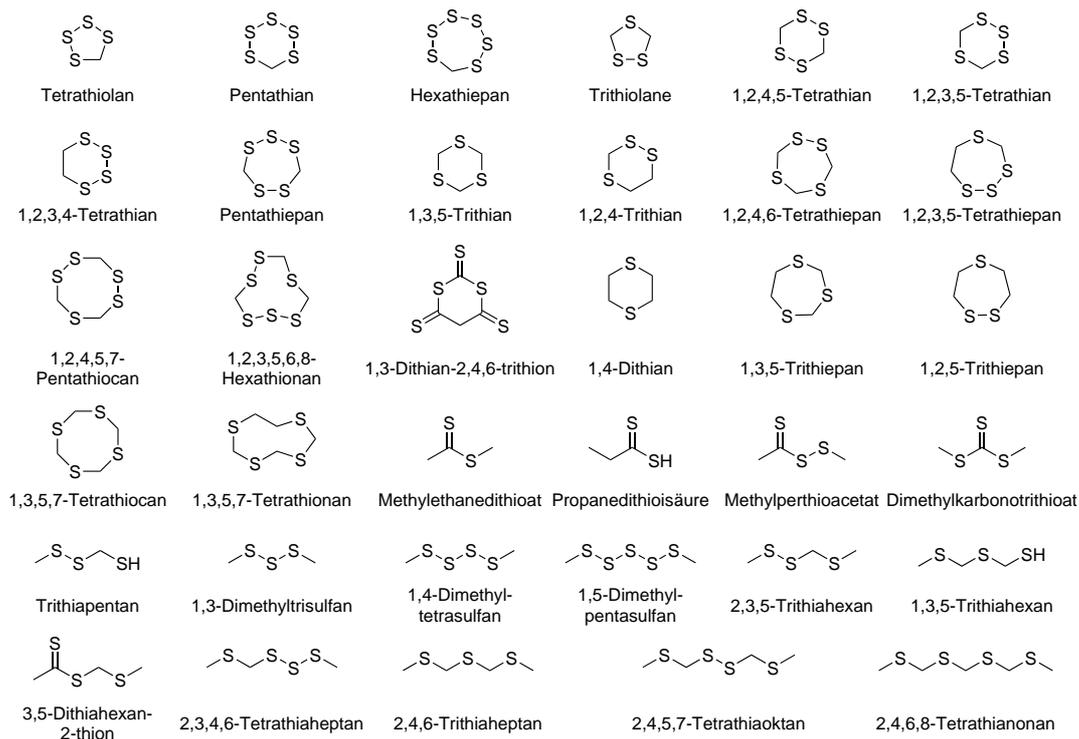


Abbildung 4.10: Produkte der von Rushdi und Simoneit durchgeführten FTT-Reaktion mit Kohlenstoffdisulfid.[131]

2008 wurde von Proskurowski *et al.* nachgewiesen, dass die Serpentinisierung Wasserstoff produziert, welcher anschließend Kohlenstoffdioxid zu Methan reduzieren kann.[109] Experimentelle Simulationen von hydrothermalen Systemen können Methan, kurze Alkane und kleine Mengen von Ameisensäure und Spuren von Essigsäure bilden.[132]

Martin und Russell stellten gemeinsam eine Theorie zur Entstehung der Biochemie an alkalischen Hydrothermalschloten dar und belegten diese Theorie mit Experimenten.[115, 116] Dabei verwendeten sie den Acetyl-CoA-Weg, die CO<sub>2</sub>-Fixierung und den zentralen Stoffwechsel, als Grundlage für die Synthese von Purinen und Pyrimidinen. Sie gingen davon aus, dass die Acetogenese und Methanogenese die Urform des Energiestoffwechsels in den ersten freilebenden Eubakterien bzw. Archaeobakterien waren. Sie nahmen an, dass Metallsulfide, Ameisensäure, Kohlenmonoxid, Dimethylsulfid, Essigsäure, Formylphosphat, Carboxyphosphat, Carbamat, Carbamoylphosphat, Thioessigsäure, Acetylphosphat, möglicherweise Carbonylsulfid und schließlich Pterine, wichtige Moleküle in der Präbiotik seien. Diese sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

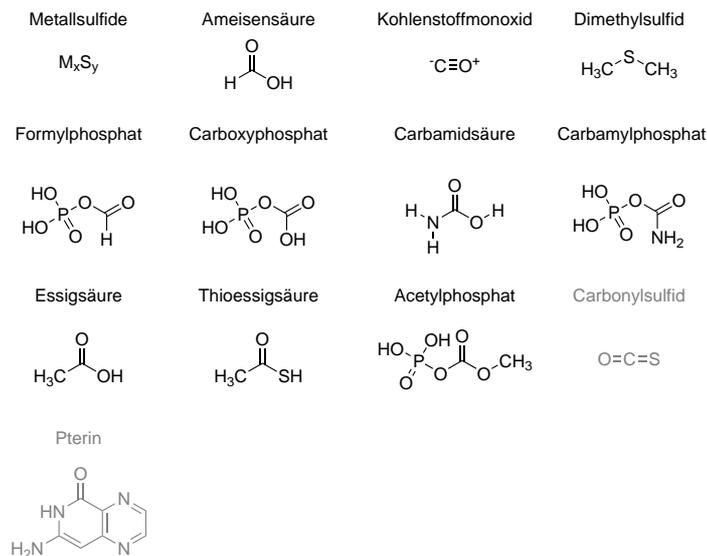


Abbildung 4.11: Die wichtigsten Moleküle zur Entstehung des Lebens nach Russel und Martin.[115, 116] Dabei sind eventuelle Produkte in grau dargestellt.

Dabei wurde davon ausgegangen, dass der damalige Stoffwechsel sich nicht wesentlich von der Pyruvat-Synthase-Reaktion und dem unvollständigen umgekehrten Zitronensäurezyklus unterscheidet. Als energiereiche Zwischenprodukte dienten dabei vermutlich Acetylthioester und Acetylphosphat. Ammoniak diente dabei als Stickstofflieferant und wurde entweder über die reduktive Transaminierungen von  $\alpha$ -Ketosäuren oder die Synthese von Carbamoylphosphat in den Kreislauf eingeschleust. Vermutlich wurde der Protonengradient an der Luft-Ozean-Grenzfläche über eine ATPase genutzt.[115, 116]. 2010 wurde weiterhin die Theorie aufgestellt, dass die Serpentinisierung (siehe Abbildung 4.5) auch als Energiequelle für die Synthese von der ersten organischen Materie genutzt werden kann.[133]

Diese Theorien machten sich Varma, Muchowska, Chatelain und Moran zu nutze und führten CO<sub>2</sub>-Fixierung an verschiedenen Metallpulvern (Fe, Co, Ni, Mn, Mo and W) aus, um die ersten Moleküle (Acetat, Pyruvat, Methanol und Formiat) des Acetyl-CoA-Weges zu synthetisieren. Dazu erhitzten sie das Metall in einer wässrigen Kaliumchlorid-Lösung auf 100 °C mit einem CO<sub>2</sub>-Druck von 35 bar für 16 h. Die Produkte wurden mittels NMR ausgewertet und quantifiziert. Acetat, Methanol und Formiat wurden bei allen verwendeten Metallen detektiert. Pyruvat ist hingegen nur bei der Verwendung von Eisen, Cobalt und Nickel entstanden.

Daraufhin veränderten sie systematisch die Temperatur, Druck, Zeit, pH-Wert, Salz und Salzkonzentration und benutzten dabei nur noch Eisen, da Eisen das häufigste Metall auf der Erde ist. Die Ergebnisse sind:

- Temperatur (30 – 150 °C)
  1. < 100 °C wurde hauptsächlich Acetat gebildet und Spuren von Pyruvat und Formiat.
  2. Ab 100 °C wird auch Methanol gebildet.
  3. Ab 150 °C wird Methanol zum Hauptprodukt und Pyruvat wird nicht mehr gebildet.
- CO<sub>2</sub>-Druck (1 ATM bis 40 ATM)
  1. Bei niedrigem Druck wurde hauptsächlich Acetat gebildet und kleinere Mengen an Pyruvat.
  2. Die Ausbeute von Pyruvat und Acetat wurde geringer mit zunehmendem Druck.
  3. Ab 30 ATM wurde auch Formiat gebildet, welches bei 40 bar mehr gebildet wird als das Pyruvat.
- Reaktionszeit
  1. Bei einem Druck von 1 bar, 30 °C und 6 h bis 60 h nahm zunächst das Acetat zu bevor die Konzentration von Acetat bei über 40 h abnahm.
  2. Bei einem Druck von 35 bar, 100 °C und von 6 h bis 90 h wurde zunächst ein höherer Anstieg der Konzentration von Formiat sichtbar, welcher bei ungefähr 6 h wieder abnahm und anschließend langsamer wieder anstieg bis 60 h und dann wieder abnahm. Bei 60 h hatten die Konzentrationen von Methanol, Formiat und Pyruvat ihr Maximum, bevor die Konzentration wieder abfiel und nach 85 h hat sich Ethanol gebildet.
- Katalysator-Zusätze
  1. Nur bei den zweifach positiv geladenen Kationen (Mg<sup>2+</sup> und Ca<sup>2+</sup>) wurden auch Pyruvat und Methanol, ansonsten wurde mit Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> nur Acetat gebildet.

Weiterhin wurde bemerkt, dass nach 60 h kein elementares Eisen mehr sichtbar war, weil das Eisen vermutlich zu Eisen(II) oxidiert wurde. Da nur  $\approx 1\%$  der verfügbaren Elektronen des Eisens für die Bildung der organischen Materie verbraucht wurde, wird unter diesen Bedingungen vermutlich Wasser zu Wasserstoff reduziert.[134] Weiterhin zeigte sich, dass der pH-Wert einen großen Einfluss auf die Reaktion hat. Durch weitere Untersuchungen konnten sie einen möglichen Mechanismus (siehe Abbildung 4.12) aufstellen basierend auf folgenden Beobachtungen:

1. Bei einer Aufarbeitung ohne Base (Kaliumhydroxid), konnten keine Produkte in der Lösung nachgewiesen werden.

2. Die Einleitung von Formiat, Methanol oder Acetat führte nicht zu einer Kettenverlängerung unter den typischen Bedingungen. Damit sind Formiat, Methanol und Acetat in freier Lösung keine Intermediate.
3. Lactat (reduzierte Form von Pyruvat) wurde in keinen dieser Experimente nachgewiesen.
4. Bei einer Reaktion mit CO anstatt CO<sub>2</sub> wurden nur kleine Anteile an Acetat und kein Pyruvat gebildet.

Daraus ergab sich bei Varma *et al.* der Mechanismus, welcher in Abbildung 4.12 aufgezeigt wird.

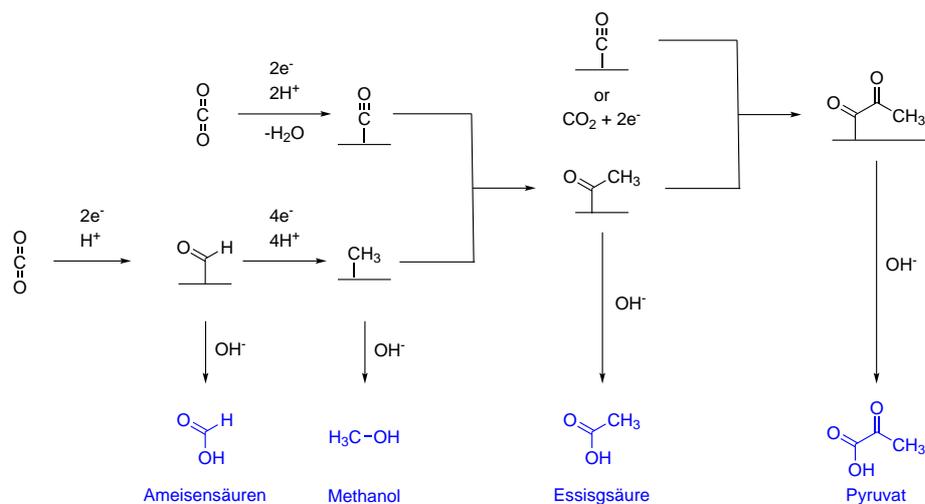


Abbildung 4.12: Postulierter Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Fixierung von Moran *et al.*[117]

In dem Mechanismus wird mithilfe von zwei Elektronen und einem Proton Kohlenstoffdioxid an die Oberfläche absorbiert und reduziert zu einem Oberflächen-Formaldehyd oder mit zwei Protonen, unter Wasserabspaltung, zu einem adsorbierten Kohlenstoffmonoxid. Das Oberflächen-Formaldehyd kann weiter reduziert werden mit jeweils vier Elektronen und Protonen zu einem Oberflächen-Methyl, welches durch basische Aufarbeitung das Methanol bildet oder zusammen mit dem adsorbierten Kohlenstoffmonoxid zu einem Oberflächen-Acetaldehyd, welches anschließend durch basische Aufarbeitung zu Essigsäure weiter reagiert oder wieder mit dem adsorbierten Kohlenstoffmonoxid und basischer Aufarbeitung Pyruvat bildet.[117] In jedem Schritt lässt sich die Metalloberfläche als Base interpretieren die in Konkurrenz zur wässrigen Base steht.

In einer späteren Veröffentlichung hat Varma *et al.* mit Bill Martin zusammengearbeitet und es wurde gezeigt, dass auch an den verschiedenen Mineralien Awaruit (Ni<sub>3</sub>Fe), Greigit (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) und Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), welche sich an Hydrothermalquellen befinden, die CO<sub>2</sub>-Reduktion stattfand und Formiat, Acetat, Pyruvat und Methanol gebildet wurden.[119]

### 4.2.3 Eisen-Schwefel-Welt

Das Vorhandensein von Eisen-Schwefel-Mineralien bei den Hydrothermalquellen zeigen, dass diese Mineralien für die präbiotische Chemie wichtig sein könnten. Wäch-

tershäuser stellte ein Patent von einem neuen Verfahren zur Entstehung von organischen Verbindungen an der Phasengrenze zwischen einem flüssigen Reaktionsmedium und einem darin unlöslichen oder schwer löslichen, anorganischen Feststoff vor. In diesem Patent enthüllt er gleichzeitig auch die Theorie von der Eisen-Schwefel-Welt. Diese Theorie ist eine alternative zur Ursuppen-Theorie von Oparin und stützt sich hauptsächlich auf die methodologischen und kosmischen Theorien von Karl Popper.<sup>7</sup>

Wächtershäuser beschreibt weiterhin, dass der Beginn des Lebens mit einem zweidimensional organisierten oberflächengebundenen „Metabolismus“ beginnt. Dieser „Metabolismus“ hält die Reaktionspartner dicht beieinander und in einer konstanten Orientierung. Dabei werden Substanzen aufgenommen und abgegeben. Letztere können allerdings nicht wieder aufgenommen werden, da diese in den Ozean abgegeben werden. Eine schematische Darstellung dieses „Metabolismus“ ist in Abbildung 4.13 zusammengefasst.

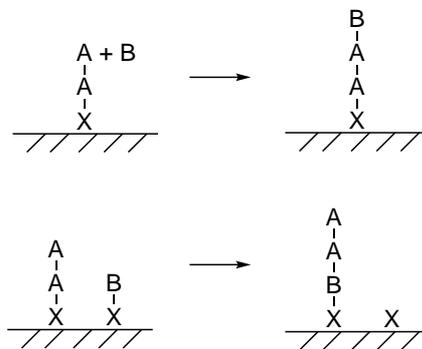


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Grundidee von Wächtershäuser für die Entstehung des Lebens in der Eisen-Schwefel-Welt.[126, 136]

Die Energiequelle dieses „Metabolismus“ sind Eisen-Schwefel-Minerale, wie Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), welche durch die Reduktion von Schwefel ihre Energie erhalten.

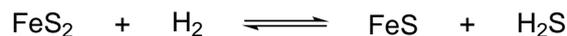


Abbildung 4.14: Postulierte Energiequelle in der Eisen-Schwefel-Welt nach Wächtershäuser.[126, 136]

Für den Aufbau seiner Theorien zieht er, genau wie Russel und Martin, die Grundmechanismen der Biochemie heran. Dabei beginnt er mit den Molekülen, welche auch in Vulkanen vorkommen ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) bis hin zur Polymerisation von Biomolekülen zu Proteinen, RNA, DNA etc. Diese Theorie wurde anschließend in vielen Experimenten umgesetzt. Eines dieser Artikel befasst sich mit einer Synthese von Thiophen und Fettsäuren ( $\text{C}_3$ - $\text{C}_9$ ) unter vulkanischen Hydrothermalquellen auf der Erde mit  $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$  oder  $\text{FeS}$  als Katalysatoren.[137]

#### 4.2.4 Vulkane

Eine wichtige Energie- und Ressourcenquelle sind auch Vulkanausbrüche ohne dass sie in der Tiefsee sind. So werden bei einem Vulkanausbruch nicht nur sehr viel

<sup>7</sup>Karl Popper war ein Philosoph, welcher auf dem Gebiet der Erkenntnis- und Wissenschaftstheorien arbeitete[135]

Kohlenstoffdioxid, Eisen und Mineralien bei hohen Temperaturen an die Oberfläche befördert, es entstehen auch elektrische Entladungen (Blitze). Da die genaue Messung dieser Blitze in den Vulkanen mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist, werden Vulkane im Labor nachgebaut, um so das elektrische Potenzial und verschiedene Eigenschaften der Vulkane zu erforschen. In den Gemischen erzeugt die relative Bewegung geladener Partikel ein Potenzial, welches die Blitze erzeugt. Folglich wird die Häufigkeit/Intensität der Blitze durch die Anzahl/Ladung der Partikel bestimmt. Die relative Bewegung von Clustern geladener Teilchen erzeugt das elektrische Potenzial, das für Blitze notwendig ist.[138] Wie schon in den Kapiteln 2.3.2 und 4.2.1 besprochen, könnten diese Blitze zu der Synthese von organischer Materie führen.

Des Weiteren wurde auch schon gezeigt, dass bei sehr hohen Temperaturen (1000 °C) Kohlenwasserstoffe und Aromaten mit den Edukten Methan und Ammoniumhydroxidlösung und Kieselgel als Katalysator gebildet werden können.[139]

Ein weiteres Indiz ist der Nachweis von organischen Substanzen, wie Aminosäuren, Porphyrine, Kohlenstoffketten und eventuell von Uracil in der Vulkanasche von Tyatya (1973) und Tolbachin (1975-1976).[107]

In dieser Theorie ist es vor allem schwierig herauszufinden, welche Gaszusammensetzungen vorlagen, da sich die Gaszusammensetzung eines jeden Vulkans unterscheiden. [50] Allerdings wurde durch Isotopenmessungen<sup>8</sup> herausgefunden, dass die Exhalation<sup>9</sup> der Hawaii-Vulkane aus einem primordialen, nicht entgasten Reservoirs stammt und somit vermutlich die gleiche Gaszusammensetzungen wie auf der frühen Erde aufweist.[140]

Lavrentiev *et al.* stellten Reaktionen in Vulkanen im Labormaßstab nach. Dazu verwendeten sie Wasserdampf, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Ammoniak in einem Verhältnis von 4:1:1:0.1. Dies entspricht den Gasen und dem Gasverhältnis von den heutigen Exhalationen von Tyatya und Tolbachin. Als Katalysator benutzten sie 170 mesh (30g) pulverisierte Asche von Tolbachin. Die Temperatur betrug 350 °C bzw. 530 °C und die Reaktionszeit war 8 Stunden. Weiterhin benutzten sie Platin-Elektroden, um die elektrische Entladung zu simulieren. Dabei erhielten sie Aminosäuren und Purine. Eine Zusammenfassung der Produkte befindet sich in Tabelle 4.5.

---

<sup>8</sup>Es wird ein radioaktives Isotop gemessen, welches schon bei der Entstehung der Erde vorhanden war, aber aufgrund der langen Halbwertszeit noch nicht komplett zerfallen ist und somit in der Natur vorkommt.

<sup>9</sup>Exhalation ist der Fachbegriff für die Ausgasung eines Vulkans.

Tabelle 4.5: Von Lavtontiev *et al.* nachgewiesene Aminosäuren bei einem simulierten Vulkanausbruch mit den Produkten einer blank-Messung (blank), den durch Extraktion von der Vulkanasche gewonnenen Aminosäuren bei einer Versuchstemperatur (VA) von 530 °C und 350 °C, dem Kondensat bei einer Versuchstemperatur (Kondensat) von 530 °C und 350 °C und einem Versuch ohne Vulkanasche (ohne VA) bei 350 °C.[107]

Molekül	blank	VA 530 °C	VA 350 °C	Kondensat 350 °C	Kondensat 530 °C	ohne VA 350 °C
	[μg]					
Asp	0.64	0.67	2.20	23.72	21.32	3.12
Thr	0.38	0.34	0.83	11.66	9.75	2.30
Ser	0.96	1.23	2.84	45.59	45.73	10.78
Glu	0.57	1.46	3.61	44.91	56.86	5.28
Gly	1.12	1.15	4.27	30.87	37.40	8.75
Ala	0.57	1.24	3.04	26.87	19.56	8.12
Val	0.48	1.39	2.69	12.03	8.12	3.57
Met	-	Spuren	0.63	Spuren	0.50	-
Ile	0.25	0.95	1.28	9.59	8.16	1.98
Leu	0.47	2.05	2.26	15.57	13.52	2.64
Tyr	0.27	1.13	1.47	4.59	2.91	1.60
Phe	0.28	1.02	7.47	6.56	1.27	
Lys	0.26	1.43	1.51	11.75	9.11	3.43
His	-	Spuren	Spuren	5.04	1.96	-
Arg	0.04	-	0.43	1.71	2.97	1.82
Pro	0.18	0.89	0.98	7.52	7.41	1.69

Um Kontermination der Vulkanasche und dem Labor zu vermeiden wurden der Katalysator vorher auf 4500 °C unter einem Stickstoffstrom erhitzt und die aufgefundenen Substanzen wurden überprüft. Die Vulkanasche bzw. die Kontamination im Labor weisen auch fast alle aufgezeigten Aminosäuren auf, allerdings in deutlich geringeren Mengen, als die Produkte (Kondensat und vom Katalysator) nach der Reaktion. Diese Reaktion funktioniert auch ohne die Vulkanasche, ist aber nicht so effizient, wie mit dem Katalysator. Weiterhin bestätigen die Daten, dass eine höhere Temperatur die Ausbeute der Aminosäuren steigert. Die Aminosäure Methionin ist vermutlich eine Kontamination vom Labor, da kein Schwefel verwendet wurde. Weiterhin wurden Urazil, Thymin, Adenin und Guanin nachgewiesen.[107]

Eine Untersuchung über den Mechanismus dieser vulkanischen Experimente lieferten Navarro-González, M. J. Molina and L. T. Molina 1998 in dem sie NO in einer Mikrowellenentladung nachwiesen. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 4.15 gezeigt.



Abbildung 4.15: Bildung von NO in Vulkanblitzen in einer CO<sub>2</sub> dominierten Vulkanwolken nach Navarro *et al.*[141]

Für die Überlegung des Mechanismus benutzen sie als Erklärung die thermische Dissoziation von Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), welches anschließend mit Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) zu Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) reagiert. Das übrig gebliebene Stickstoff-Atom reagiert anschließend wieder mit Kohlenstoffdioxid und bildet wieder ein Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) und Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ) aus. Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) ist sehr reaktiv und könnte als Startpunkt für die Synthese von Aminosäuren und Nucleobasen verwendet werden.

## 4.3 Vergleich der Energiequellen

In diesem Kapitel und in dem Kapitel 2.3.2 wurden unterschiedliche Energiequellen für die Entstehung der ersten organischen Materie diskutiert. Dabei haben sich zwei verschiedene Arten von Reaktionen gezeigt:

1. Reaktionen, welche durch hohe Energie (Miller-Urey, Vulkane) ablaufen
2. Reaktionen, welche durch Katalysatoren (FTT-Reaktionen) ablaufen

Bei der Verwendung von hohen Energien ist eine Aussage über die Ausbeute auf der frühen Erde schwierig, da aufgrund der unbekanntem Anzahl an Blitzen und Vulkanen auf der frühen Erde die Energiehöhe und somit die Ausbeute nicht abgeschätzt werden kann.

Um die beiden Theorien von einer hohen Energiequelle zu vergleichen, wurden Versuche mit zwei unterschiedlichen Energiequellen durchgeführt: Zum einen die thermische Energie (Vulkane) und zum anderen die elektrische Energie (Blitze). Dabei erwies sich die Synthese von Aminosäuren mit thermischer Energie als deutlich effizienter als mit elektrischer Entladung (Miller-Urey).[142]

Die Fischer-Tropsch-Reaktion für die organische Materie ist in den 60-70er Jahren hauptsächlich im solaren Nebel simuliert wurden. Diese zeigten deutlich weniger Ausbeute von Aminosäuren, Purinen und Pyrimidine, als die Miller-Urey Experimente. Weiterhin ist der Transport von der organischen Materie vom solaren Nebel auf den Planeten schwierig. Außerdem ist der Einbau von Ammoniak in die FTT-Reaktion schwierig, da Ammoniak bei so hohen Temperaturen und niedrigen Drücken wie im solaren Nebel wieder in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt. Dennoch ist die FTT-Reaktion eine gute Möglichkeit, um homologe Reihen, wie Fettsäuren und Alkane herzustellen. Diese FTT-Reaktion könnten auch auf der frühen Erde, wie z.B. an Hydrothermalquellen, abgelaufen sein. Diese Theorie rückte, aufgrund der besprochenen Schwierigkeiten, in den letzten Jahrzehnten immer mehr in den Vordergrund, da in der Tiefsee sehr gute Bedingungen (höhere Temperaturen, höherer Druck, Vorhandensein von Kohlenstoffdioxid/Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, Wasser als Lösungsmittel und die Poren als Katalysator) vorliegen. Dennoch benötigt es als Voraussetzung einen Ozean, welcher sich erst im Archaikum, kurz bevor das Leben entstand, gebildet hat. Somit würde sich die benötigte Zeit für die Entstehung der ersten organischen Materie deutlich verkürzen.

Miller, Urey und Óro fassten die bisherigen Ideen, Experimente und Energiequellen mit folgendem Zitat zusammen: „A single source of energy or a single process would not account for all the organic compounds synthesized in the solar system.“[124] (zu Deutsch: Eine einzige Energiequelle oder ein einziger Prozess würde nicht alle organischen Verbindungen erklären, die im Sonnensystem synthetisiert werden.) Somit ist eine hohe Zusammenarbeit aller Fachgebiete erforderlich, um die Frage des Ursprungs der organischen Materie aufzuklären, wobei vermutlich jede vorgestellte Theorie einen Beitrag zur heutigen Biomasse leistete.[124]



Teil II

Zielsetzung



Keine, der im Kapitel 4 erläuterten Theorien, konnte eine wasserunabhängige, auf der Erdoberfläche lokalisierte Fischer–Tropsch-ähnliche Reaktion (FTT-Reaktion) zur Bildung organischen Materie belegen. Aufgrund dessen wurde eine neue Hypothese aufgestellt. Sie postuliert eine Fischer–Tropsch-Reaktion (FT-Reaktion) bei der die Erde als Katalysator und die Uratmosphäre als Edukte fungierten.

Für eine FTT-Reaktion benötigt man eine katalytische Einheit, welche meistens Eisen, Cobalt, Nickel oder Ruthenium ist. Eisen ist eines der häufigsten Elemente sowohl im Weltraum<sup>10</sup> als auch auf der Erde. Dies liegt daran, dass Eisen sehr stabil ist und den Endpunkt der Kernfusionen der Sterne darstellt.[143] Auf der Erde besteht der Erdkern hauptsächlich aus Eisen und Nickel, ähnlich wie bei großen Asteroiden<sup>11</sup>. Daraus ergeben sich zwei Möglichkeiten für eine Eisen- bzw. Nickel-Quelle (fortführend nur noch Metallquelle genannt): Zum einen die Meteoriten, welche in der frühen Erdgeschichte zahlreich waren (siehe Kapitel 2.1.3), und zum anderen Vulkanausbrüche, welche heißes eisenhaltiges Magma aus dem Erdinneren an die Oberfläche förderten. Da das Magma flüssig war und die Meteoriten in die Atmosphäre eindringen bzw. auf die Erdoberfläche einschlugen, wird angenommen dass diese Nano- bzw. Mikrometergroße Partikel bildeten, welche, im Allgemeinen, eine höhere Aktivität in der FTT-Reaktion aufweisen. Um die katalytische Aktivität dieser Metalle nochmals zu erhöhen, werden Oberflächenpromotoren verwendet. Auf der frühen Erde kann eine derartige Rolle von verschiedenen Mineralien übernommen worden sein. Trifft nun ein Meteorit auf die Erdoberfläche oder es findet ein Vulkanausbruch statt, vermischt sich das Mineral mit der Metallquelle und es entsteht ein präbiotischer Katalysator, welcher seine Wirkung über die komplette wasserfreie Oberfläche entfalten kann.

Als Reaktanten werden in der Industrie Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff verwendet. Allerdings lag vermutlich kein Kohlenstoffmonoxid (CO) auf der frühen Erde vor, sondern eher Kohlenstoffdioxid (siehe Kapitel 2.3.1). Letzteres ist zwar ein weitaus in-aktiveres Gas verglichen mit Kohlenstoffmonoxid (CO), jedoch konnte mithilfe von Experimenten gezeigt werden, dass die Verwendung von Kohlenstoffdioxid in einer FTT-Reaktion bzw. CO<sub>2</sub>-Fixierung verwendet werden kann.[76–82, 108, 117, 119, 130, 131] Aufgrund dieser Änderung und um den Unterschied zur gängigen FT-Reaktion zu untermauern, wird diese beschriebene Reaktion im Folgenden CO<sub>2</sub>-Fixierung genannt. Durch die Molekülwolke, welche hauptsächlich aus Wasserstoff bestand, besaß die frühe Erde eine wasserstoffreiche, reduktive Atmosphäre, welche langsam verschwand. Diese vermischte sich vermutlich mit den Gasen der Vulkanwolken.[52] Eine weitere Wasserstoffquelle könnte von Vulkanausbrüchen stammen, da diese auch Wasserstoff enthalten.[50] Der Wasserstoff könnte allerdings auch durch Reaktion, wie die Reduktion von Wasser mithilfe von Eisen oder durch die Wassergas-Verschiebungsreaktion, gebildet wurden sein.

Einen Überblick über die Überlegungen und der neuen vorgestellten Idee befindet sich in Abbildung 4.16.

---

<sup>10</sup>Auf Platz 9 im Universum nach Anzahl der Atomen.

<sup>11</sup>Bei der Zerstörung dieser Asteroiden entsteht aus dem inneren die Eisenmeteoriten und die äußeren Schichten bilden die Steinmeteoriten. Genauere Beschreibungen befinden sich in Kapitel 2.1.3 und Kapitel 5.1.

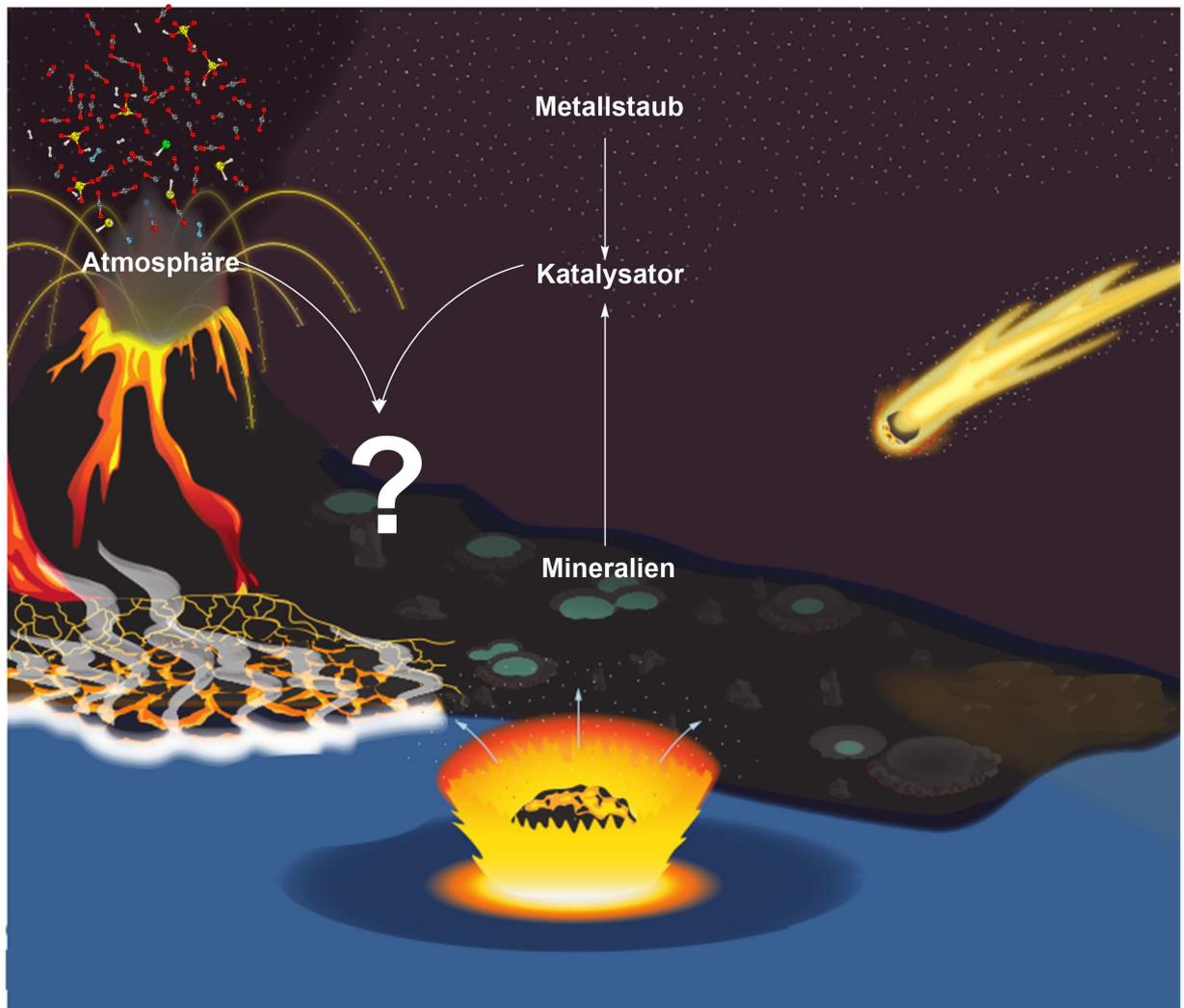


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit untersuchten Erklärungsansatzes für die großräumige Bildung von organischer Materie auf der frühen Erde. Metall-Quellen (katalytische Einheit; weiße Punkte) bilden Nano- und Mikropartikel, die von Meteoriten nach dem Eintritt in die Erdatmosphäre oder beim Einschlag auf der Erde sowie bei Vulkanausbrüchen erzeugt werden. Oberflächen (Promotoren): Mineralien auf der frühen Erdoberfläche. Weiterhin sind die zur Verfügung stehenden Gase in der Atmosphäre und der Vulkanwolke gezeigt (links neben der abgebildeten Reaktion in der Vulkanwolke; rote Kugeln: Sauerstoffatome; blaue Kugeln: Stickstoffatome; gelbe Kugeln: Schwefelatome; graue Kugeln: Kohlenstoffatome; weiße Kugeln: Wasserstoffatome; grüne Kugeln: Chloratome).

Unser Erklärungsansatz geht somit davon aus, dass die in der Erdatmosphäre vorhandenen Gase (hauptsächlich Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid, aber auch Ammoniak) auf der Erdoberfläche mithilfe von Partikeln der Vulkanasche bzw. Meteoriten (=Katalysatoren) und Mineralien (=Promotoren) in organische Materie umgewandelt wurden. Ausgehend von diesem Erklärungsansatz wäre der Einfluss von Wasser in diesem Prozess als gering einzustufen. Letzteres würde zu einer größeren zeitlichen Flexibilität führen, da somit nur die Bedingungen im Hadaikum, jedoch nicht das Vorhandensein von Wasser, entscheidend für den Entstehung der organischen Materie ist. Da der genaue Zeitpunkt für das Vorhandensein von Was-

ser noch nicht eindeutig bewiesen wurde, muss in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden, wann das Wasser auf die frühe Erde kam. Aus diesen ganzen Überlegungen ergibt sich nur ein geringer Einfluss von Wasser.<sup>12</sup> Diese Unabhängigkeit von Wasser führt zu einer größeren Flexibilität in der zeitlichen Einordnung der Entstehung der organischen Materie.

Die erwarteten Produkte werden aufgrund der Fischer–Tropsch-Reaktion in der Industrie, der Fischer–Tropsch-ähnliche Reaktionen im solaren Nebel und der CO<sub>2</sub>-Fixierungen an hydrothermale Quellen vorausgesagt. Eine Übersicht befindet sich in Abbildung 4.17

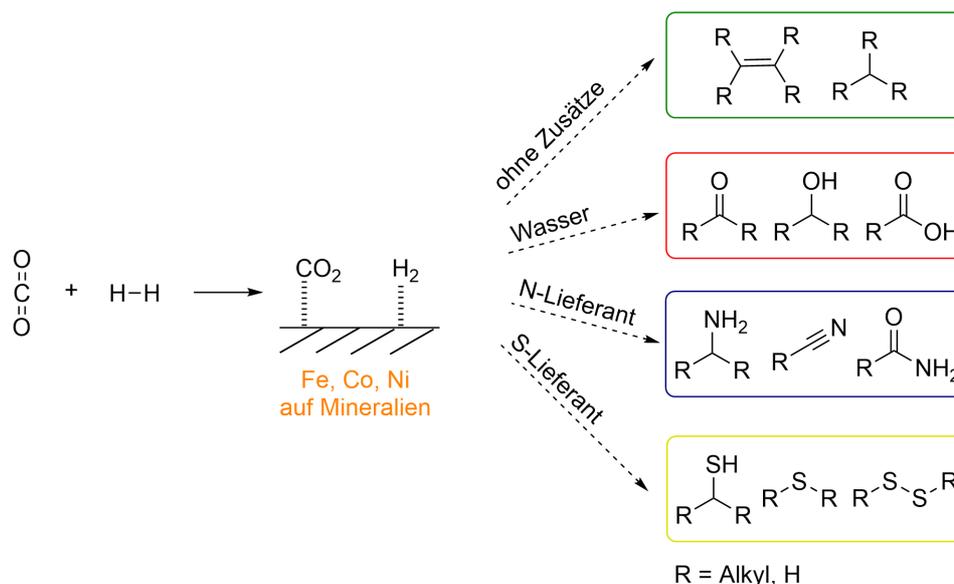


Abbildung 4.17: Die zur Verfügung stehenden Edukte und Katalysatoren und an die Literatur angelehnte Überlegungen von verschiedenen Produkten der CO<sub>2</sub>-Fixierung unter den beschriebenen neuen Umfeld mit den Additiven: keins (grün), Wasser (rot), eines Stickstoff-Lieferanten (blau) und eines Schwefellieferanten (gelb).[39, 92, 94, 100, 108, 112, 113, 131]

Zu den mittels FT-ähnliche Reaktionen erzielten Produkten zählen vor allem die *n*-Alkane und verzweigte Alkane. Diese sind in der Abbildung 4.17 im grünen Rahmen (ohne Zusätze) dargestellt. Da aufgrund der Wasser-Verschiebungs-Reaktion und der Reduktion des Katalysators<sup>13</sup> sich immer Wasser im System befindet, wird davon ausgegangen, dass sich auch Alkohole, Ketone/Aldehyde und Carbonsäuren bilden (siehe Abbildung 4.17, roter Rahmen). Um nicht nur Kohlenstoffketten und oxygenierte Produkte zu erhalten, werden dem System zusätzliche Additive (Stickstoff- und Schwefellieferanten) hinzugefügt. Wie bereits Forschungsarbeiten von Fischer–Tropsch-Reaktionen mit Ammoniak als Zusatz zeigten, bilden sich hauptsächlich Amine, Amide und Nitrile (siehe Abbildung 4.17, blauer Rahmen).[39–41, 94–98, 108] In den Arbeiten über Hydrothermalquellen wurden auch bereits schwefelhaltige Produkte erhalten (siehe Abbildung 4.17, gelber Rahmen), welche Sulfide und Disulfide, als mögliche Produkte lieferten.[131]

<sup>12</sup>Wasser wird nur benötigt um durch Reduktion Wasserstoff herzustellen wenn dieser nicht vorhanden ist.

<sup>13</sup>Dies wird im Kapitel 5 näher erläutert.

Im Zuge dieser Arbeit soll die vorgestellte Hypothese experimentell überprüft werden. Dazu werden zunächst die präbiotischen Katalysatoren in Kapitel 5 vorgestellt. Anschließend werden umfangreiche Laborexperimente diskutiert, welche das angenommene Reaktionsnetzwerk in Abbildung 4.17 bestätigen sollen. Dazu werden zunächst Vorüberlegungen für die Durchführung der CO<sub>2</sub>-Fixierungen (Kapitel 6) erläutert. Aufgrund der vielen verschiedenen möglichen Bedingungen und Katalysatoren auf der frühen Erde (bereits im Kapitel 2.2 und 2.3 erklärt) werden im anschließenden Kapitel die Experimente mit verschiedenen Katalysatoren bzw. Bedingungen und deren Einfluss diskutiert (Kapitel 7). Im Anschluss werden dem System Stickstoff-Lieferanten zugeführt (Kapitel 8) und der Einfluss von verschiedenen Bedingungen (Kapitel 9) erklärt. Der Einfluss von Schwefel-Mineralien auf die CO<sub>2</sub>-Fixierung wird im Kapitel 10 aufgezeigt. Zum Schluss werden die erhaltenen Ergebnisse im Kapitel 11 diskutiert. Dabei wird, basierend auf den experimentellen Ergebnissen, ein Zeitfenster für diese Reaktion und ein Mechanismus postuliert und diskutiert bevor anschließend diese gesamte Arbeit nochmals zusammengefasst wird (Kapitel IV).

Teil III  
Resultate



# Kapitel 5

## Herstellung & Analyse der Katalysatoren

Eine CO<sub>2</sub>-Reduktion oder eine CO<sub>2</sub>-Fixierung beschreibt eine Reaktion, welche Kohlenstoffdioxid zu Kohlenstoffketten reduziert. Dieser Prozess ist von der Durchführung her ähnlich zu einer Fischer–Tropsch-Reaktion (anstatt Kohlenstoffmonoxid wird Kohlenstoffdioxid verwendet). Deshalb wurden die Katalysatoren in dieser Arbeit ähnlich aufgebaut, wie die industriellen FT-Reaktions-Katalysatoren. Dazu werden Metalle, wie Eisen, Cobalt, Nickel und Ruthenium, als katalytische Einheit verwendet, welche mit Promotoren (z.B. Metalloxide) vermischt werden. Promotoren führen zu einer spezifischen Oberflächenvergrößerung und sind häufig Metalloxide (genauere Beschreibung siehe Kapitel 3).

In diesem Kapitel werden zunächst verschiedene Metallquellen auf der frühen Erde analysiert (Kapitel 5.1). Im anschließenden Kapitel 5.2 werden verschiedene Substanzen, welche eine oberflächenvergrößernde Wirkung haben und auf der frühen Erde vorhanden waren, betrachtet. Weiterhin werden zwei verschiedene Herstellungsverfahren vorgestellt, welche metallische Nanopartikel bzw. Mikropartikel hervorbringen (Kapitel 5.3). Erstere werden dann *via* Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert. Zum Schluss werden alle Ergebnisse dieses Kapitels nochmals zusammengefasst (Kapitel 5.5).

### 5.1 Mögliche Eisenquellen

Begründet auf der Idee, dass eine CO<sub>2</sub>-Fixierung dieselbe Art Katalysator benötigt, wie in der Fischer–Tropsch-Reaktion, wurden mögliche Metallquellen auf der frühen Erde zusammengetragen, welche Eisen, Cobalt oder Nickel (siehe Kapitel 3.2) enthalten. Eisen ist, wie bereits im Kapitel II (Zielsetzung) beschrieben, eines der häufigsten Elemente auf der Erde und im Universum.[143] Viele große Himmelskörper besitzen, wie die Erde, einen Eisenkern (für genauere Erklärungen und Entstehung: siehe Kapitel 2.1.3). Folglich ergeben sich zwei mögliche Metallquellen: Zum einen Meteoriten aus dem Weltraum und zum anderen Vulkansche aus dem Erdinneren.

### 5.1.1 Meteoriten

Meteoriten sind Bruchstücke eines Meteoroiden<sup>1</sup>, die beim Eintritt in die Erdatmosphäre nicht vollständig verglüht sind.

#### Klassifizierung der Meteoriten

Es gibt zwei verschiedene Arten von Meteoriten: Undifferenzierte und differenzierte Meteoriten. Undifferenzierte Meteoriten enthalten die älteste und erste Materie im Sonnensystem und gehören zu den Steinmeteoriten. Bei den differenzierten Meteoriten kommt es auf den Abschnitt des Asteroiden an. Stammt der Meteorit aus dem Mantel des Asteroiden zählt er zu den Steinmeteoriten. Meteoriten aus dem Kern des Asteroiden bestehen aus einer Eisen-Nickel-Legierung und werden Eisenmeteoriten genannt. Meteoriten, welche aus dem Übergang von Kern und Mantel stammen, werden Stein-Eisen-Meteoriten genannt.

#### Steinmeteoriten

Steinmeteoriten sind mit 94% die häufigsten Meteoriten im Sonnensystem. Sie bestehen hauptsächlich aus Silikaten (Pyroxen<sup>2</sup>, Olivin<sup>3</sup> und Plagioklas<sup>4</sup>) und besitzen häufig Schmelzkügelchen (Chondren: zu sehen im Bild 5.1; rechts). Meteoriten, welche diese Chondren enthalten, werden Chondrite genannt. Meteoriten, die diese nicht enthalten, sind Achondrite.

#### Eisenmeteoriten

Die meisten Eisenmeteoriten sind 4,5-4,6 Mrd. Jahre alt und stammen somit aus der Frühzeit der Entstehung des Sonnensystems. Sie bestehen größtenteils aus Kamacit<sup>5</sup> und Taenit<sup>6</sup>. Kamacit hat einen Nickelgehalt von 4 – 7,5% und Taenit hat einen Nickelgehalt von 30 – 50%. Der Nickelgehalt ist deshalb in jedem Meteoriten unterschiedlich und variiert zwischen 5 – 20%.

#### In dieser Arbeit verwendete Meteoriten

In dieser Arbeit wurden zwei Eisenmeteoriten, *Campo del Cielo* und *Muonionalusta*, und ein Steinmeteorit, *Gao Guenie*, verwendet (siehe Abbildung 5.1).<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Meteoroiden sind kosmische Festkörper, die in die Erdatmosphäre eindringen.

<sup>2</sup>Pyroxene gehören zu den Kettensilikaten und haben eine verallgemeinerte Summenformel von  $M_1M_2T_2O_6$ .  $M_1 = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Zr^{4+}, Zn^{2+}$ ;  $M_2 = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Li^+$ ;  $T = Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$ .

<sup>3</sup>Olivin gehört zu den Inselsilikaten und besitzt eine Summenformel von  $(Mg,Mn,Fe)_2[SiO_4]$ .

<sup>4</sup>Plagioklas ist eine Spezialform des Feldspats  $(Ba,Ca,Na,K,NH_4)(Al,B,Si)_4O_8$  und gehört somit zu den Gerüstsilikaten. Plagioglas bilden Kristalle der Ab-und-An-Mischkristalle mit den Endgliedern von Albit  $(NaAlSi_3O_8)$  und Anorthit  $(CaAl_2Si_2O_8)$ .

<sup>5</sup>Kamacit ist eine nickelhaltige Varität des Eisens, welche aus Meteoriten stammt mit der Summenformel  $\alpha$ -(Fe, Ni).

<sup>6</sup>Taenit ist eine intermetallische Verbindung bzw. Legierung mit der Summenformel  $\gamma$ -(Fe, Ni).

<sup>7</sup>Die Zusammensetzung der Meteoriten ist allgemein bekannt, da diese auch verkauft werden.



Abbildung 5.1: Bilder der verwendeten Meteoriten: *Campo del Cielo* (Eisenmeteorit, links), *Muonionalusta* (Eisenmeteortit, mitte) & *Gao Guenie* (Steinmeteorit, rechts).

Die elementare Zusammensetzung der Eisen-Meteoriten ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Massenanteile werden in Massenprozent bzw. ppm angegeben.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der Eisenmeteoriten: Name, Anteil an Eisen (Fe, %<sub>Masse</sub>), Nickel (Ni, %<sub>Masse</sub>), Cobalt (Co, %<sub>Masse</sub>), Phosphor (P, %<sub>Masse</sub>), Gallium (Ga, ppm), Germanium (Ge, ppm) und Iridium (Ir, ppm).

Name	Fe	Ni	Co	P	Ga	Ge	Ir
	[% <sub>mass</sub> ]					[ppm]	
<i>Campo del Cielo</i>	92,6	6,68	0,43	0,25	87	407	3,6
<i>Muonionalusta</i>	91,3	8,7	-	-	0,33	0,13	1,6

*Campo del Cielo* setzt sich aus den Metallen Eisen, Nickel und Cobalt zusammen. Germanium, Gallium, Iridium, Phosphate und Sulfide sind nur in sehr geringem prozentualen Anteilen vorhanden. *Muonionalusta* hat einen höheren Nickel-Anteil und geringere Anteile an Gallium, Germanium und Iridium. Weiterhin enthält der Meteorit die Mineralien Chromit<sup>8</sup>, Daubréilit<sup>9</sup>, Schreibersit<sup>10</sup>, Akaganéit<sup>11</sup>, Einschlüsse von Troilit<sup>12</sup> und Stishovit<sup>13</sup>[144].

Der Steinmeteorit *Gao Guenie* stammt aus dem Asteroidengürtel und gehört zu den gewöhnlichen Chondriten. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

<sup>8</sup>Chromit gehört zu der Gruppe der Spinelle und hat die Summenformel  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+})\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

<sup>9</sup>Daubréilit gehört zu der Gruppe der Spinelle mit der Summenformel  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ .

<sup>10</sup>Schreibersit gehört zu der Mineralklasse der Elemente und besitzt eine Summenformel  $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$ .

<sup>11</sup>Akaganéit gehört zu der Mineralklasse der Oxide und Hydroxide und besitzt die Summenformel  $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+})_8(\text{OH}, \text{O})_{16}\text{Cl}_{1,25} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>12</sup>Troilit gehört zu der Mineralklasse der Sulfide und Sulfosalze mit der Summenformel  $\text{FeS}$ .

<sup>13</sup>Stishovit gehört zu der Mineralklasse der Oxide und Hydroxide mit der Summenformel  $\text{SiO}_2$ .

Tabelle 5.2: Zusammensetzung des Steinmeteorits: Namen, Anteile von Eisen und Nickel (Fe & Ni, %<sub>Masse</sub>), Silikaten (%<sub>Masse</sub>) und Kohlenstoff (%<sub>Masse</sub>).

Name	Silicate	Kohlenstoff [% <sub>mass</sub> ]	Fe & Ni
<i>Gao-Guenie</i>	79,43	0,20	20,37

Der Steinmeteorit hat einen hohen Eisen-Nickel-Gehalt. Weiterhin enthält er Olivin<sup>14</sup>, Brucit<sup>15</sup>, Wasser und Kohlenstoff.

### 5.1.2 Vulkanasche

Bei einem Vulkanausbruch steigt heißes Magma aus dem Erdkern, welcher aus Eisen und Nickel besteht. Die Zusammensetzung der aus Sizilien verwendete Vulkanasche ist in Tabelle 5.3 zusammengetragen.<sup>16</sup>

Tabelle 5.3: Zusammensetzung der Vulkanasche, gemessen mittels ICP: Massenanteil in Milligramm pro Gramm Vulkanasche von Eisen (Fe, mg/g), Nickel (Ni, mg/g), Cobalt (Co, mg/g), Phosphor (P, mg/g), Gallium (Ga, mg/g), Germanium (Ge, mg/g), Iridium (Ir, mg/g), Silizium (Si, mg/g), Kalzium (Ca, mg/g), Chrom (Cr, mg/g), Kupfer (Cu, mg/g), Kalium (K, mg/g), Magnesium (Mg, mg/g), Mangan (Mn, g/mg), Natrium (Na, mg/g), Schwefel (S, mg/g), Titan (Ti, mg/g) und Zink (Zn, mg/g).

Elemente	Fe	Ni	Co	P	Ga	Ge	Ir	Si	Ca
m-Anteil [mg/g]	119,60	0,01	0,04	9,22	0,05	0,01	0,03	175,65	46,55
Elemente	Cr	Cu	K	Mg	Mn	Na	S	Ti	Zn
m-Anteil [mg/g]	0,01	0,01	16,93	18,45	2,22	15,97	1,63	17,80	0,25

Die häufigsten Elemente in der Vulkanasche sind Silizium und Eisen. Letzteres könnte katalytisch aktiv sein bei der CO<sub>2</sub>-Fixierung. Das Silizium liegt zumeist als Silikat vor und könnte somit schon als Promotor vorliegen. Weiterhin sind viel Calcium, Magnesium, Natrium, Phosphor, Kalium und Titan enthalten, welche häufig in oxidischer Form als Promotor fungieren. Des weiteren ist Kalium auch als chemischer Promotor bekannt. Der Cobalt und Nickel-Anteil ist wesentlich geringer, als in Eisenmeteoriten. Weiterhin sind Germanium, Gallium, Kupfer, Zink und Schwefel enthalten.

<sup>14</sup>Olivin gehört zu den Inselsilikaten und besitzt eine Summenformel von (Mg,Mn,Fe)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>].

<sup>15</sup>Brucit gehört zu der Mineralklasse der Oxide und Hydroxide mit der Summenformel Mg(OH)<sub>2</sub>.

<sup>16</sup>Da die Vulkanasche magnetisch ist, konnte sie nicht *via* Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert werden. Deshalb wurde die verwendete Vulkanasche mittels Elementaranalyse mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP) analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

## 5.2 Mögliche Mineralien

Die Oberfläche der verwendeten Promotoren wurde *via* Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert und die elementare Zusammensetzung wurde *via* Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt.

Zunächst wurde einfaches Kieselgel ( $\text{SiO}_2$ ) verwendet, um die katalytische Aktivität für Silikate als Träger zu testen. Silizium kommt häufiger im Universum vor als Eisen.<sup>17</sup> Es entsteht beim Sauerstoffbrennen<sup>18</sup>.

Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) wird normalerweise als Filter-, Adsorptionsmaterial oder Trockenmittel verwendet. Kieselgel besitzt Hydroxid-Gruppen an der Oberfläche, welche Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen polaren Gruppen bilden können. Aufgrund dieser Eigenschaft wird Kieselgel nicht nur in der Säulenchromatografie verwendet, sondern auch für die Herstellung von Fischer–Tropsch-Katalysatoren.

Da jegliche polaren Gruppen an den Hydroxid-Enden haften bleiben können, bilden sich Nanopartikel auf der Oberfläche des unbehandelten und unausgeheizten Promotors. In Abbildung 5.2 ist die Oberfläche mit den Nanopartikeln abgebildet.

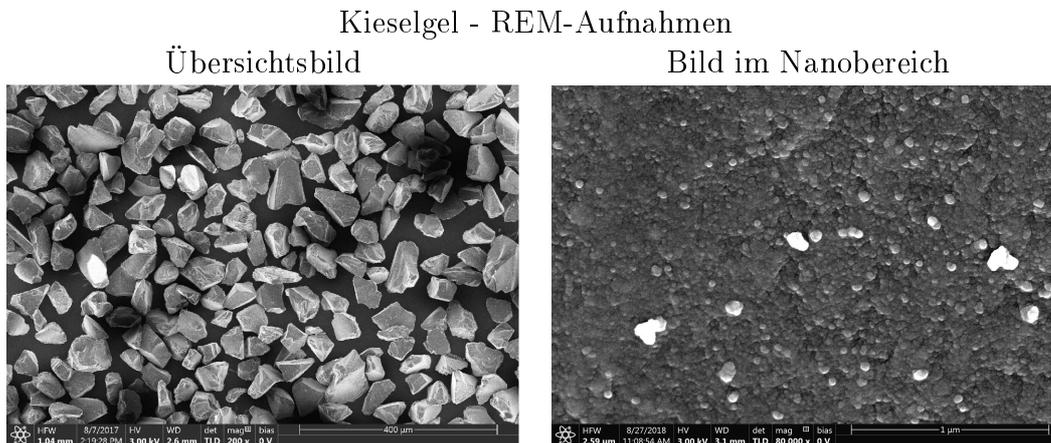


Abbildung 5.2: REM-Aufnahme von unbehandeltem und unausgeheiztem Kieselgel mit unbekanntem Nanopartikeln auf der Oberfläche; Einmal in einem Übersichtsbild (links) und einmal in einer Nahaufnahme (rechts).

Die EDX-Daten und blank Messungen, welche im Kapitel 6.2 genauer diskutiert werden, zeigen allerdings, dass diese Nanopartikel keinen Einfluss auf die  $\text{CO}_2$ -Fixierung haben. Die genaue Zusammensetzung von Kieselgel ist in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Um zu kontrollieren, welchen Einfluss Verunreinigungen, wie z.B. Schwefel, Kalium und Calcium auf die  $\text{CO}_2$ -Fixierung haben, wurde auch Kieselgur, welches hauptsächlich aus fossilen Kieselalgen besteht, verwendet. Neben den benannten Verunreinigungen, weist es eine amorphe Struktur auf. Diese ist in Abbildung 5.3 deutlich zu erkennen.

<sup>17</sup>Die Anzahl an Silizium-Atomen kommt an Platz 8 im Universum.

<sup>18</sup>Sauerstoffbrennen ist eine Gruppe von Kernfusionsreaktionen im inneren von massenreichen Sternen (mindestens acht mal so groß, wie die Sonne). Dabei wird Sauerstoff als Energie freigesetzt.

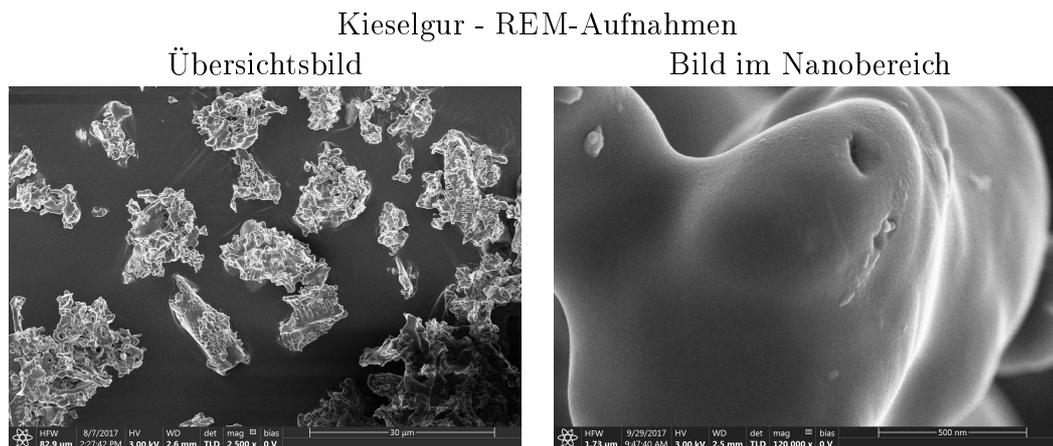


Abbildung 5.3: REM-Aufnahme von Kieselgur: Übersichtsbild (links) und Nahaufnahme (rechts).

Die bisher vorgestellten Promotoren orientieren sich an Industriestandards und werden als Referenzen verwendet. Nun werden im folgenden fünf Mineralien als Promotoren verwendet, welche auch auf der frühen Erde vorgekommen sein könnten.

Eines dieser Mineralien ist Olivin, welches in Abbildung 5.4 dargestellt ist.

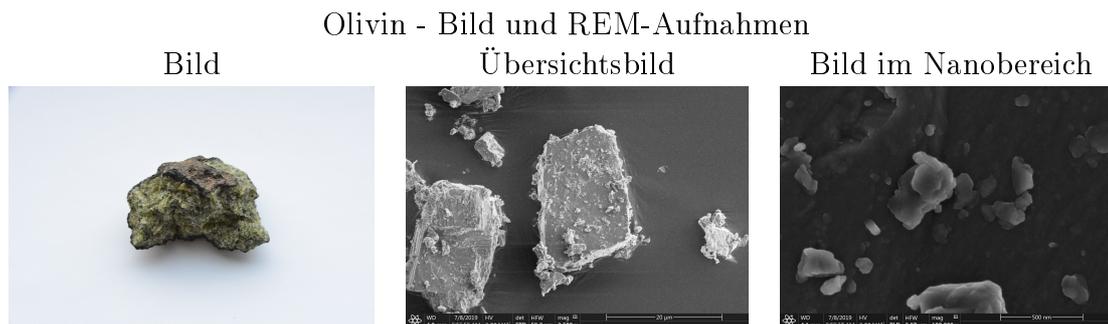


Abbildung 5.4: (REM-)Aufnahme des natürlich vorkommenden Olivins (Quelle: Staatssammlung): Mineral (links), Übersichtsbild (mitte) und Nahaufnahme (rechts).

Olivin ist eines der am häufigsten vorkommenden Mineralien. Es kommt sowohl im Erdmantel, als auch in Meteoriten vor und ist ein Inselsilikat. Als natürlich vorkommendes Mineral, kommt es meistens als Mischkristall von Eisen und Magnesium vor. Dennoch unterscheidet man drei verschiedene Endgruppen: Das magnesiumhaltige Fosterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), das manganhaltige Tephroit ( $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ ) und das eisenhaltige Fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Es wird in basischen oder ultrabasischen Mineralien, wie Gabbro<sup>19</sup>, Peridotit<sup>20</sup> und Basalt<sup>21</sup> gebildet. Dieses Mineral wurde häufig für katalytische Zwecke und für die Gewinnung von Wasserstoff *via* Serpentinisierung verwendet (siehe auch Kapitel 4.2.2). Um zu sehen, ob das natürliche Gestein eine

<sup>19</sup>Gabbro ist ein Gestein, welches durch Abkühlung von Magma entstanden ist (Magmatisches Gestein). Es kristallisiert sich oberflächenfern aus (plutonisch).

<sup>20</sup>Peridotit ist ein Gestein, welches zu 90% aus mafischen Gestein (Minerale, welche sehr eisen- und magnesiumreich sind) besteht.

<sup>21</sup>Basalt ist ein basisches und  $\text{SiO}_2$ -armes Gestein, welches durch kontinentale oder ozeanische vulkanischer Aktivität und anschließendem Abkühlen entsteht.

andere Reaktivität hat als das synthetische Fosterit, wurde dieses auch synthetisch hergestellt. Vom letzteren sind die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.5 dargestellt.

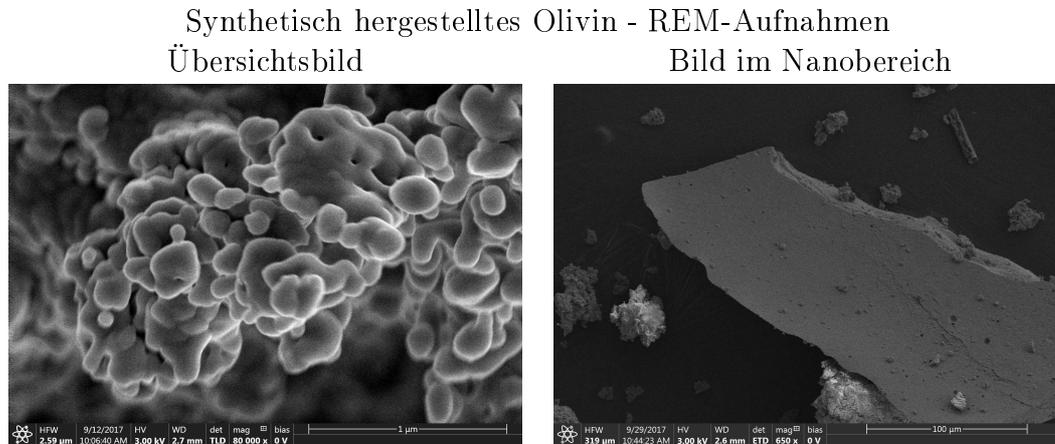


Abbildung 5.5: REM-Aufnahme von synthetisch hergestellten Olivin: Übersichtsbild (links) und Nahaufnahme (rechts).

Ein weiteres, sehr häufig vorkommendes Mineral ist Montmorillonit, welches ein Schichtsilikat ist und eine Summenformel von  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2$  besitzt (Tabelle 5.4). Es wird hydrothermal durch Minerale und Glasbestandteile in vulkanischen Tuffen<sup>22</sup>, Aschen und Bentoniten<sup>23</sup> gebildet. Aufgrund seiner hydrothermalen Bildung, wird davon ausgegangen, dass Montmorillonit bereits auf der frühen Erde vorhanden war. Montmorillonit wurde schon in vielen verschiedenen Reaktionen als Katalysator zur  $\text{CO}_2$ -Fixierung an hydrothermalen Quellen verwendet (siehe Kapitel 4.2.2). Die Oberfläche ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

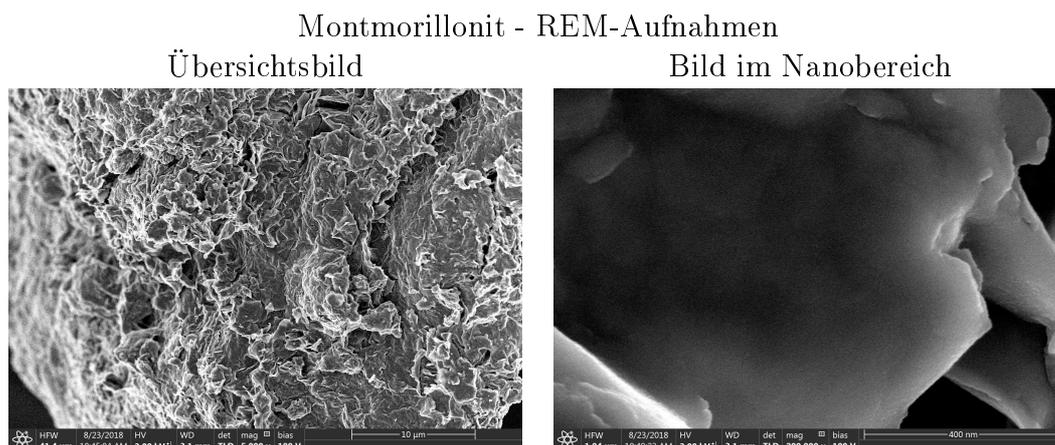


Abbildung 5.6: REM-Aufnahme von Montmorillonit: Übersichtsbild (links) und Nahaufnahme (rechts).

<sup>22</sup>Tuff bezeichnet man ein Gestein, welches in allen Korngrößen vorliegt und 75% aus Pyroklasten besteht. Letzteres sind Fragmente, welche beim Zerreißen, Zerbrecen oder Auskristallisieren in Folge vulkanischer Aktivität entstehen.

<sup>23</sup>Bentonit ist ein Gestein, welches aus einer Mischung aus Tonmineralien besteht. Dabei ist Montmorillonit 60 - 80% enthalten.

Das letzte verwendete Silikat-Mineral ist Diopsid mit der Summenformel  $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$  (siehe Tabelle 5.4), welches ein Kettensilikat ist und zur Gruppe der Pyroxene gehört. Das Mineral und seine Oberfläche ist in Abbildung 5.7 gezeigt.



Abbildung 5.7: (REM-)Aufnahme des natürlich vorkommenden Diopsids (Quelle: Staatssammlung): Mineral (links), Übersichtsbild (mitte) und Nahaufnahme (rechts).

Diopsid ist ein Begleitmineral von Olivin und wird ebenso in basischen oder ultrabasischen Mineralien, wie Gabbro<sup>24</sup> und Peridotit<sup>25</sup> gebildet. Diopsid wurde nicht nur in allen Teilen der Erde detektiert, sondern auch in Gesteinen vom Mond.[145] Dies lässt vermuten, dass es auch schon auf der frühen Erde vorkam.

Ein weiteres verwendetes und häufig vorkommendes Mineral ist Hydroxylapatit mit der Summenformel  $\text{Ca}_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$  (siehe Tabelle 5.4). Es gehört somit zu der Gruppe der Phosphate. Das Mineral und seine Oberfläche sind in der Abbildung 5.8 abgebildet.

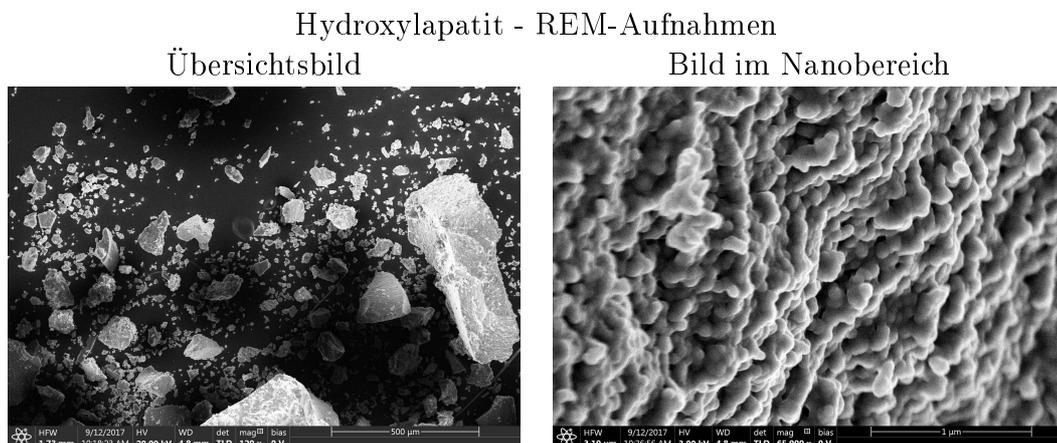


Abbildung 5.8: REM-Aufnahme von Hydroxylapatit: Übersichtsbild (links) und Nahaufnahme (rechts).

Es wird sowohl hydrothermal über Pegmatit<sup>26</sup> als auch metamorph in Serpenti-

<sup>24</sup>Gabbro ist ein Gestein, welches durch Abkühlung von Magma entstanden ist (Magmatisches Gestein). Es kristallisiert sich oberflächenfern aus (plutonisch).

<sup>25</sup>Peridotit ist ein Gestein, welches zu 90% aus mafischen Gestein (Minerale, welche sehr eisen- und magnesiumreich sind) besteht.

<sup>26</sup>Pegmatit ist ein grobkörniges magmatisches Gestein.

nit<sup>27</sup> und Talkschiefer<sup>28</sup> gebildet.

Für die bisher beschriebenen Mineralien werden die Ergebnisse der EDX-Messungen in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Elementare Zusammensetzung der Minerale: Name, atomare Procente von Sauerstoff (O in [%<sub>atom</sub>]), Magnesium (Mg in [%<sub>atom</sub>]), Silizium (Si in [%<sub>atom</sub>]), Calcium (Ca in [%<sub>atom</sub>]), Eisen (Fe in [%<sub>atom</sub>]), Phosphor (P in [%<sub>atom</sub>]), Natrium (Na in [%<sub>atom</sub>]) und Aluminium (Al in [%<sub>atom</sub>]). Da die Proben mit Kohlenstoff beschichtet wurde, ist dieser nicht mit aufgelistet.

Name	O	Mg	Si	Ca [% <sub>atom</sub> ]	Fe	P	Na	Al
Kieselgel	66,51	-	33,49	-	-	-	-	-
Olivin	57,24	26,10	14,24	-	2,42	-	-	-
Diopsid	60,21	9,81	20,08	9,89	-	-	-	-
Montmorillonit	63,64	1,41	22,84	0,78	1,24	-	1,31	8,78
Hydroxylapatit	64,33	-	-	22,06	-	13,61	-	-

Außer Kieselgel zeigten keine weiteren Promotoren Nanopartikel auf der reinen Oberfläche. Alle Promotoren besitzen die Elementzusammensetzung ihrer Summenformel. Weiter verwendete Supports sind Aktivkohle und Calciumcarbonat.

Eine für den Aufbau von Schwefel verwendetes Mineral ist der Tohilinit. Es ist ein selten vorkommendes Mineral mit der Zusammensetzung von  $6(\text{Fe}_{0,9}\text{S}) \cdot 5[(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{OH})_2]$ . Es kommt gelegentlich in Gebieten mit ultramafischem Gestein vor. Allerdings ist der Grund der Verwendung von Tohilinit in dieser Arbeit, dass es sehr häufig in Chondriten vorkommt. Das synthetisierte Mineral wurde von Robert Bolney in Kooperation zur Verfügung gestellt. Die Synthese und die Analyse ist in seiner Doktorarbeit beschrieben.[44].

<sup>27</sup>Serpentinit ist ein metamorphes Gestein, welches sich hauptsächlich aus Peridotiten unter erhöhtem Druck und Temperatur und mit Wechselwirkungen von wässrigen Fluiden in der äußerten Schicht des Erdkörpers bildet.

<sup>28</sup>Talkschiefer ist ein Gestein, welches aus hauptsächlich Talk (Schichtsilikat mit der Summenformel  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ) und anderen Mineralien, wie Serpentin besteht.

## 5.3 Herstellung der Katalysatoren

Für diese Arbeit wurden zwei verschiedene Herstellungsverfahren verwendet, um die Größe der Katalysator-Partikel auf der Promotoren-Oberfläche zu variieren.

### 5.3.1 Herstellungsverfahren von metallischen Mikropartikeln

Die Kugelmühle wird normalerweise zum Zerkleinern und Homogenisierung von Substanzen verwendet. Dies erfolgt durch Rotation der Substanz zusammen mit Mahlkugeln in einem Mahlbecher. Der Aufbau der Kugelmühle ist in Abbildung 5.9 gezeigt.

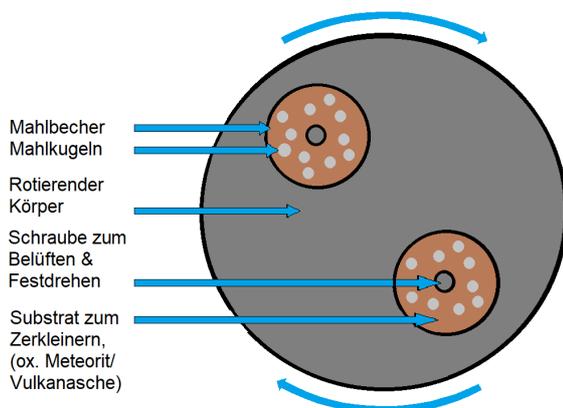


Abbildung 5.9: Schematischer Aufbau der Kugelmühle mit Mahlbecher, rotierenden Körper, Schraube zum Belüften und Festdrehen, dem Substrat und den Mahlkugeln.

Dieser Prozess soll die Reibung beim Aufschlag eines Meteoriten nachstellen, der mit der Erdoberfläche kollidiert. Die Metall-Mikropartikel die dabei entstehen, sind über  $> 10 \mu\text{m}$  groß.<sup>29</sup> Sie könnten somit dieselbe Größe haben, wie Partikel, die bei einem Vulkanausbruch entstehen. Da die Kugeln und der Mahlbecher zumeist aus Eisen bestehen, ist eine Zerkleinerung des Eisenmeteoriten nicht möglich. Deshalb wurde der Eisenmeteorit in wässriger Salpetersäure aufgelöst und anschließend getrocknet. Das nun vorliegende Eisenoxid kann in der Kugelmühle zusammen mit dem Promotor bzw. Mineral homogenisiert werden. Da das Eisen in der Vulkanasche als Eisenoxid vorliegt und die Vulkanasche an sich sehr viel weicher ist, konnte der Oxidierungsschritt weggelassen werden. Weil es auf der frühen Erde nur wenig Metalloxide gab, wurden diese hergestellten Katalysator mit Wasserstoff reduziert. Die oxidierte Variante des Katalysators wird in dieser Arbeit als Prä-Katalysator bezeichnet.

### 5.3.2 Herstellungsverfahren von Metall-Nanopartikeln

Katalysatoren mit Nanopartikeln werden auch in der Industrie für die FT-Reaktion verwendet. In dieser Arbeit wurde für die Herstellung das Feucht-Imprägnierungs-

<sup>29</sup>Die Partikelgröße wurde vom Hersteller Fritsch übernommen. EDX-Messungen konnten nicht durchgeführt werden, da die Proben durch den Eisenabrieb der Kugelmühle magnetisch sind.

Verfahren verwendet.[146]

Bei diesem Verfahren werden die Metalle zunächst mit Salpetersäure aufgelöst bzw. oxidiert. Dann wird der Promotor zu dieser Flüssigkeit gegeben. Die übrige Flüssigkeit und die Nitrat-Ionen verdampfen, während des Trocknungsprozesses in einem Wärmeschrank und werden als Stickoxide abgegeben. Der Zerfall ist in Abbildung 5.10 gezeigt.

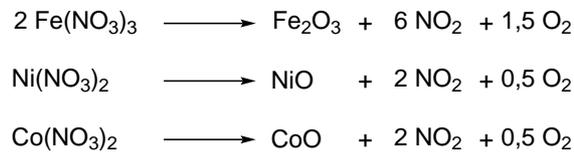


Abbildung 5.10: Zerfall der Nitrat-Ionen und Entstehung der Oxide während des Trocknungsprozesses.

Anschließend wird der Katalysator kalziniert. Der dabei entstandene oxidierte Katalysator wird im folgenden ebenfalls Prä-Katalysator bezeichnet. Dieser wurde mittels REM und EDX charakterisiert und die Größenverteilung der Nanopartikel analysiert (siehe Kapitel 5.4). Auch bei diesem Herstellungsverfahren wurde der Katalysator vor der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Wasserstoff reduziert, da es auf der frühen Erde vermutlich nur wenige Metalloxide gab.

## 5.4 Analyse der Größe der Nanopartikel auf den Präkatalysatoren

Die REM-Aufnahmen und die Nanopartikel-Verteilung der Präkatalysatoren mit *Campo del Cielo* sind in den Abbildung 5.11, 5.12 und 5.13 dargestellt.

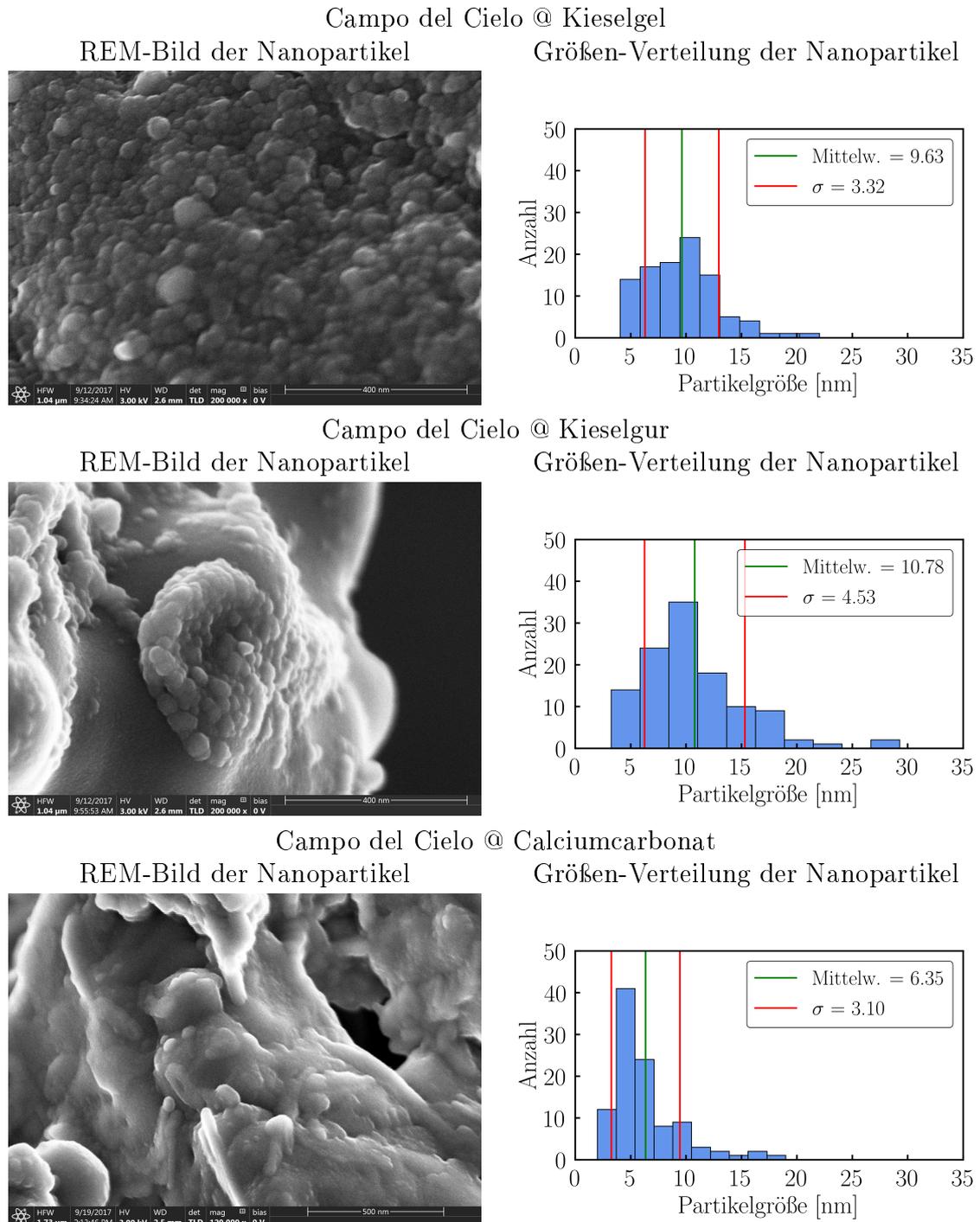


Abbildung 5.11: REM-Bild vom *Campo del Cielo* auf dem Promotor Kieselgel (oben, links), Kieselgur (Mitte, links) und Calciumcarbonat (unten, links). Die dazugehörigen Größenverteilung mit dem Durchschnitt und der Standardabweichung der Partikelgröße sind in der dazugehörigen rechten Spalte angegeben.

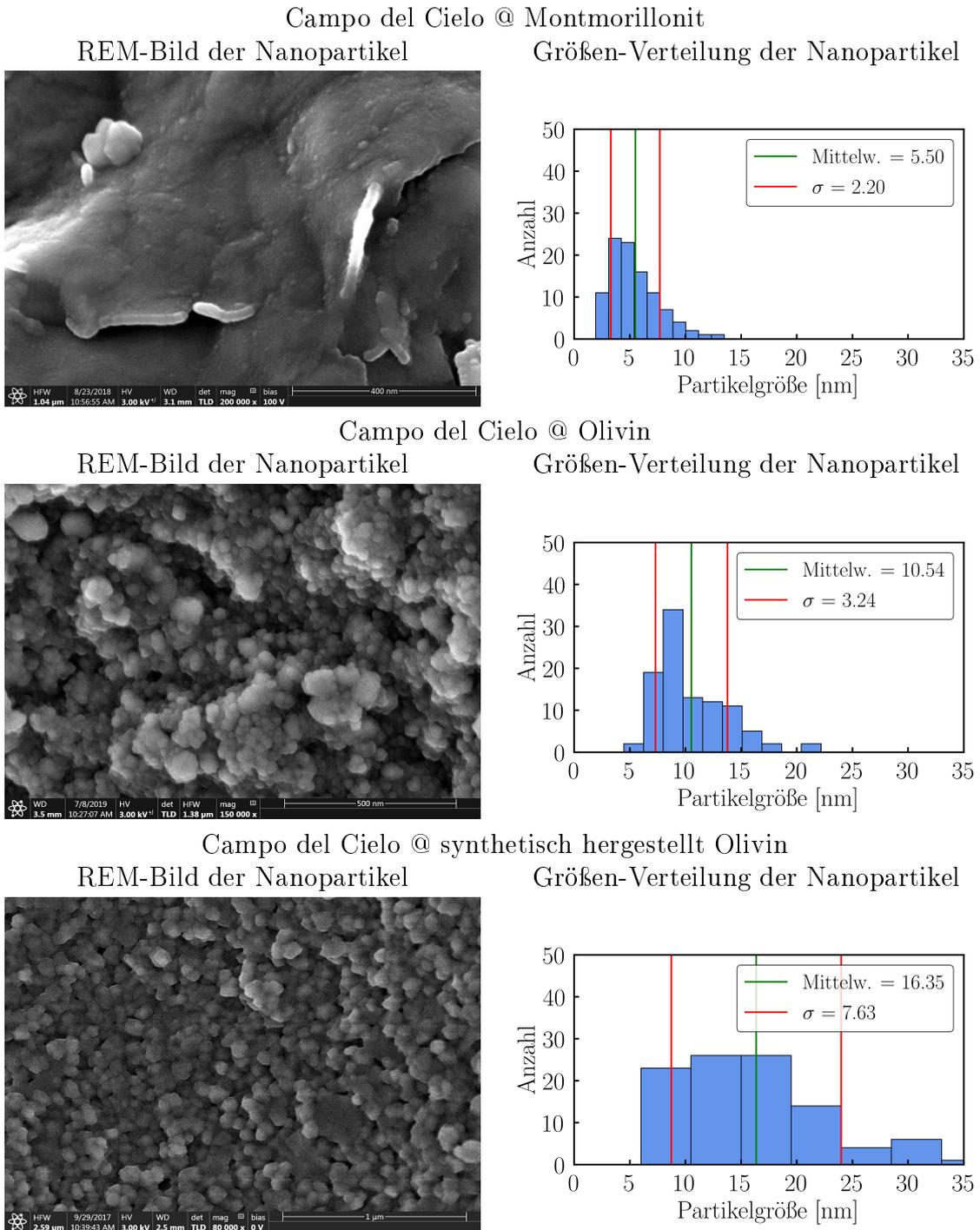


Abbildung 5.12: REM-Bild vom *Campo del Cielo* auf dem Promotor Montmorillonit (oben, links), natürliches Olivin (Mitte, links) und synthetisch hergestelltes Olivin. Die dazugehörigen Größenverteilung mit dem Durchschnitt und der Standardabweichung der Partikelgröße sind in der dazugehörigen rechten Spalte angegeben.

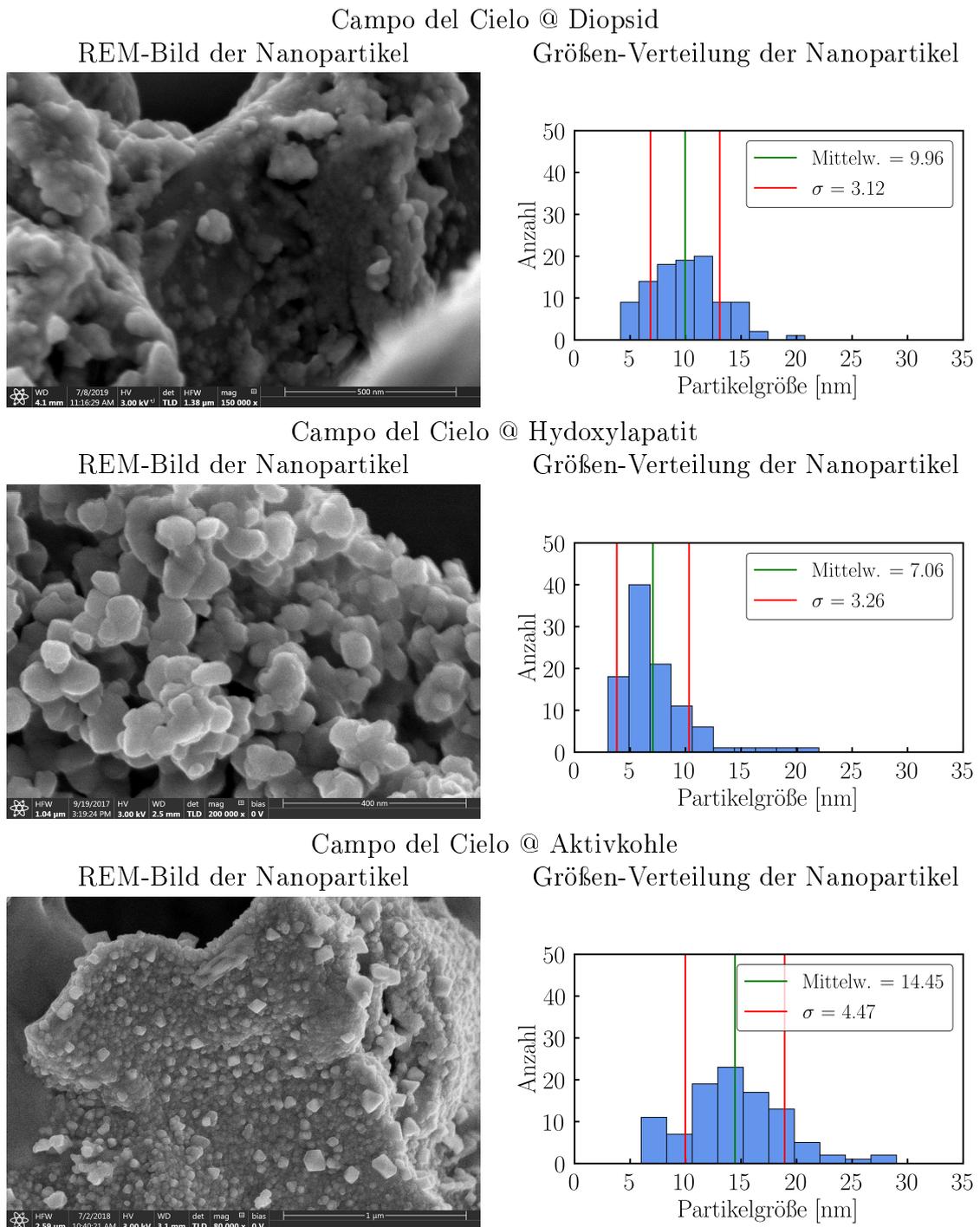


Abbildung 5.13: REM-Bild vom *Campo del Cielo* auf dem Promotor Diopsid (oben, links), Hydroxylapatit (Mitte, links) und Aktivkohle (unten, links). Die dazugehörigen Größenverteilung mit dem Durchschnitt und der Standardabweichung der Partikelgröße sind in der dazugehörigen rechten Spalte angegeben.

Alle Oberflächen zeigen Nanopartikel, welche einen mittleren Durchmesser von 5 und 17 nm haben. Dabei ist die Wahl der Oberfläche für die Partikelgröße wichtig. Den größten Mittelwert der Nanopartikel besitzen die Katalysatoren mit den Promotoren Aktivkohle bzw. dem synthetisch hergestellten Olivin mit 14.45 nm und 16.35 nm. Die kleinsten gemittelten Nanopartikel sind auf den Oberflächen von

Montmorillonit mit 5.50 nm und Calciumcarbonat mit 6.35 nm entstanden. Alle anderen Oberflächen besitzen gemittelte Nanopartikelgrößen von ungefähr 10 nm. Des Weiteren liegen viele Nanopartikel als Konglomerate<sup>30</sup> vor. Dies trifft vor allem bei den Oberflächen von Diopsid, Aktivkohle und Kieselgel zu. Die wenigsten Konglomerate haben die beiden Oberflächen, welche die kleinsten Nanopartikel besitzen. Abgesehen von der Partikelgröße ist noch zu beachten, dass der Katalysator nicht homogen ist und somit eine unterschiedliche Verteilung auf der Metalloxid-Oberfläche aufweist. Diese lokalen Unterschiede findet man vermutlich auch bei den natürlichen Katalysatoren, welche nachgestellt werden sollen. Die inhomogene Verteilung sollte jedoch keinen Einfluss auf die Reaktivität des Katalysators haben, da diese nur von der gesamten Oberfläche des Katalysators abhängt.

Da bei nicht allen Oberflächen die gleichen Verhältnisse von Metallsalzlösung und Promotor verwendet wurden, wurde weiterhin dieses Verhältnis getestet, um zu sehen ob dies mit der Nanopartikelgröße zusammenhängt. Dazu wurde die einfache Oberfläche von Kieselgel verwendet. Die Ergebnisse für Kieselgel sind in Abbildung 5.14 zusammengefasst.

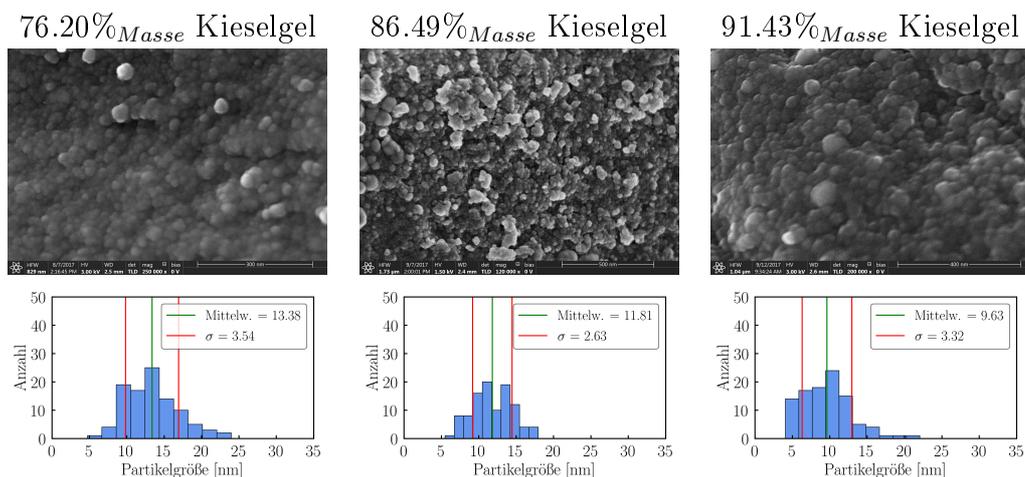


Abbildung 5.14: REM-Bild vom *Campo del Cielo* auf dem Promotor Kieselgel mit den Promotor-Massenkonzentration von 76.20% (links), 86.49% (mitte) und 91.43% (rechts). Die dazugehörigen Größenverteilungen mit dem Durchschnitt und der Standardabweichung der Partikelgröße befinden sich in der Legende oben rechts.

Die REM-Bilder bei verschiedenen Metallsalz-Konzentrationen unterscheiden sich nicht wesentlich, außer dass sich eventuell mehr Konglomerate bilden. Allerdings sinkt die gemittelte Größenverteilung um jeweils 2 nm mit sinkender Metallsalzkonzentration.

Um dies nochmals an echten Mineralien zu testen, wurde eine ähnliche Versuchsreihe mit Montmorillonit durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 zusammengetragen.

<sup>30</sup>Die Konglomerate sind als weiße zusammengelagerte Punkte zu sehen.

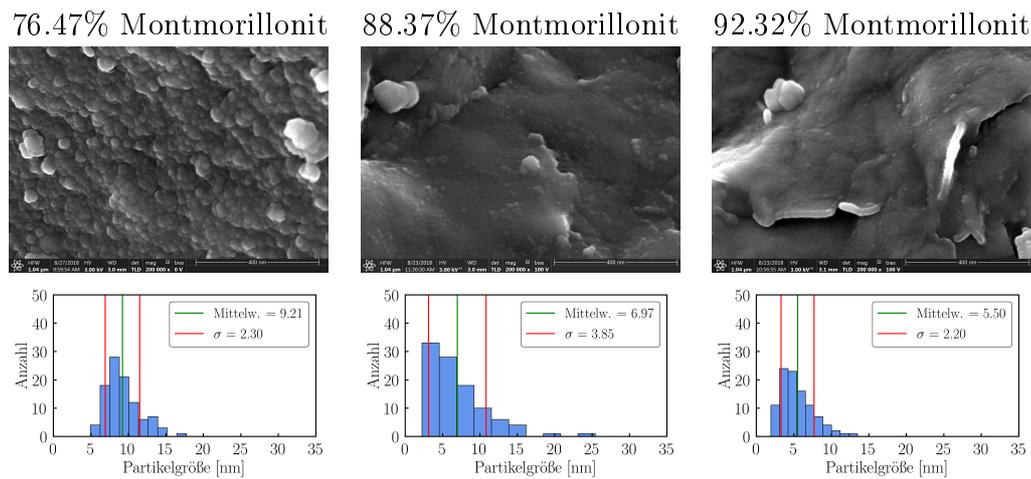


Abbildung 5.15: REM-Bild vom *Campo del Cielo* auf dem Promotor Montmorillonit mit den Promotor-Massenkonzentration von 76.47% (links), 88.37% (mitte) und 92.32% (rechts). Die dazugehörigen Größenverteilungen mit dem Durchschnitt und der Standardabweichung der Partikelgröße befinden sich in der Legende oben rechts.

Es zeigt sich der gleiche Trend, wie bei der Verwendung von Kieselgel mit unterschiedlichen Metallsalzkonzentrationen. Die REM-Bilder der beiden Konzentrationen von 88.37% und 92.32% sehen sehr ähnlich aus, während sich der Katalysator mit der Konzentration von 76.47% nicht nur in der Größe der Partikel unterscheidet, sondern auch in der REM-Aufnahme. Bei 76.47% liegen viel mehr Nanopartikel vor.

## 5.5 Zusammenfassung

Es gibt verschiedene, plausible präbiotische Katalysatoren, die durch Meteoriten und Vulkanasche in Form von Mikropartikeln bzw. Nanopartikeln als katalytische Einheit auf der Oberfläche eines Minerals vorgelegen haben könnten. Einige dieser Katalysatoren wurden hergestellt und die Nanopartikel-Katalysatoren analysiert. Eine Übersicht über die beiden Herstellungsverfahren ist in Abbildung 5.16 und in Tabelle 5.5 zusammengetragen.

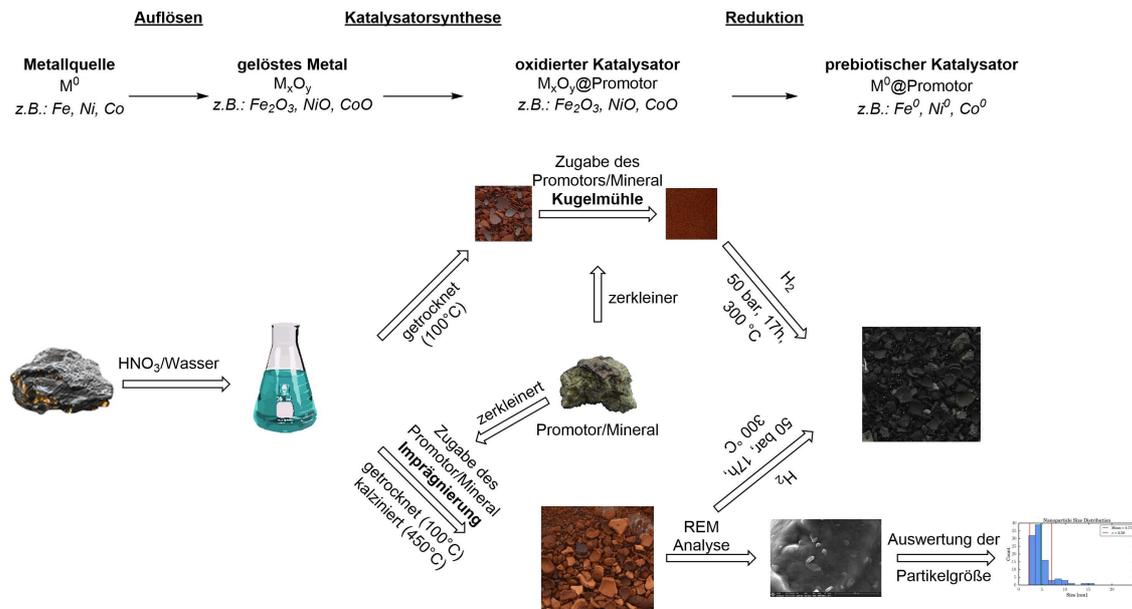


Abbildung 5.16: Herstellung Katalysatoren.

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der Herstellungsverfahren mit der Größenordnung der Metalle (Größe d. M.) und dem Szenario auf der frühen Erde, welches dieses Verfahren nachstellen soll (Einbettung Szenario).

Herstellungsverfahren	Größe d. M-Partikel	Einbettung Szenario
Kugelmühle	$\mu\text{m}$	Vulkanausbruch & Einschlag der Meteoriten auf die Erdoberfläche
Feucht-Imprägnierung	nm	Einschlag des Meteoriten in die frühe Erdatmosphäre & Staub aus dem Universum & Vulkanausbrüche

Wie groß die Metall-Partikel tatsächlich auf der frühen Erde waren, lässt sich nur schwer einschätzen. Für die Simulation vom Aufschlag der Meteoriten auf der Erdoberfläche und das Aufkommen von Magma auf die Mineralien wurde eine Kugelmühle verwendet. Dabei entstehen Partikelgrößen von mehreren Mikrometern. Um die Metall-Nanopartikel, welche beim Einschlag der Meteoriten in die Erdatmosphäre bzw. Vulkanausbrüche entstehen, nachzustellen wurde das industrielle Feucht-Imprägnierungs-Verfahren verwendet.

Eine Zusammenfassung der Größen-Verteilung der Nanopartikel ist in Tabelle 5.6 zu sehen.

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der Größen der Nanopartikel: Promotor bzw. Mineral (Promotor), prozentualer Massen-Anteil des Trägers (Konzentration in %), die durchschnittliche Größe der vermessenen Partikel (gemittelte Größe in nm) und die Standardabweichung der durchschnittlichen Größe der vermessenen Partikel (Standardabweichung in nm). Es wird zwischen natürlichem Olivin (nat. Olivin) und synthetisch hergestelltem Olivin (synth. Olivin) unterschieden.

Promotor	Konzentration	gemittelte Größe	Standardabweichung
Kieselgel	76,20%	13,38 nm	3,54 nm
	86,49%	11,81 nm	2,63 nm
	91,43%	9,63 nm	3,32 nm
Montmorillonit	76,47%	9,21 nm	2,30 nm
	88,37%	6,97 nm	3,85 nm
	92,31%	5,50 nm	2,20 nm
Kieselgur	91,43%	10,78 nm	4,53 nm
Calciumcarbonat	94,67%	6,35 nm	3,10 nm
nat. Olivin	93,70%	10,45 nm	3,24 nm
synth. Olivin	88,23%	16,35 nm	7,63 nm
Diopsid	93,70%	9,96 nm	3,12 nm
Hydroxylapatit	96,39%	7,06 nm	3,26 nm
Aktivkohle	92,56%	14,45 nm	4,47 nm

Die Analyse der Nanopartikel-Katalysatoren zeigt, dass sich auf allen verwendeten Oberflächen (Kieselgel, Kieselgur, Calciumcarbonat, Aktivkohle, Olivin, syn. Olivin, Diopsid, Montmorillonit) Nanopartikel gebildet haben. Weiterhin gilt, dass zum einen die Oberfläche (Promotoren; Mineralien) als auch zum anderen die Metallsalzkonzentration einen Einfluss auf die Größe der Nanopartikel hat. Calciumcarbonat, Aktivkohle und Kieselgur sind Katalysatoren, welche für die Annäherung der natürlichen Mineralien verwendet werden. So ist Calciumcarbonat sehr basisch, wie Hydroxylapatit, Aktivkohle sehr reduktiv und Kieselgur amorph, wie Montmorillonit und Diopsid. Der Einfluss der Größe der Partikel in der Reaktion wird im Kapitel 7.1.4 diskutiert.

# Kapitel 6

## Vorüberlegungen & erste Ergebnisse zur CO<sub>2</sub>-Fixierung

Eine CO<sub>2</sub>-Fixierung beschreibt eine Reaktion, welche Kohlenstoffdioxid zu Kohlenstoffketten reduziert. Dieser Prozess ist von der Durchführung her sehr ähnlich einer Fischer-Tropsch-Reaktion. Deshalb wurden zunächst die Bedingungen der Fischer-Tropsch-Reaktion, wie Druck, Temperatur und Partialdrücke von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid verwendet und erst anschließend, im folgenden Kapitel (Kapitel 7), auf mögliche präbiotische Bedingungen angepasst. Zunächst wird jedoch die experimentelle Umsetzung und das im Kapitel II (in Abbildung 4.16) beschriebenen Szenario diskutiert (Kapitel 6.1). Anschließend werden Vergleichsmessungen diskutiert, um Verunreinigungen zu identifizieren (Kapitel 6.2). Zum Schluss werden die ersten Versuche der CO<sub>2</sub>-Fixierung unter Verwendung von Fisch-Tropsch-Bedingungen vorgestellt (Kapitel 6.3).

### 6.1 Experimentelle Durchführung

In dem aufgezeigten Szenario in Kapitel II, Abbildung 4.16 wurde bereits im Kapitel 5 die Herstellungen möglicher Katalysatoren beschrieben. Für die weitere Umsetzung dieses Szenarios, musste ein Versuchsaufbau entwickelt werden, welcher zum einen die hohen Drücke und hohen Temperaturen standhält und zum anderen ein abgeschlossenes System ist, damit keine Verunreinigungen<sup>1</sup> in das System gelangen und die Ergebnisse verfälschen. Des Weiteren wird beschrieben, wie die Produkte vom Katalysator isoliert werden können. Eine weitere Herausforderung stellte die Analytik dar, welche am Ende dieses Kapitel diskutiert wird.

#### 6.1.1 Ablauf der Reaktion im Labor

Für die hohen Temperaturen und Drücke eignet sich ein Hochdruckautoklav. Ein Hochdruckautoklav besitzt in der Regel ein Temperaturfühler, welcher an den Temperaturregler und dem Heizmantel angeschlossen ist und die Temperatur konstant hält, ein Barometer, um den richtigen Druck abmessen zu können und ein Ventil mit dem das Gas ein- und abgelassen werden kann. Des Weiteren besitzt er zur Sicherheit für den Druck eine Berstscheibe. Für die Sauberkeit des Autoklaven und

---

<sup>1</sup>Eine Verunreinigung könnte beispielsweise der Sauerstoff aus der Luft sein.

zum bessere Befüllen des Autoklaven wird ein Glasrohr (Reaktor) verwendet. Den Aufbau des Autoklaven sowie die hier verwendeten Autoklaven sind in Abbildung 6.1 gezeigt.

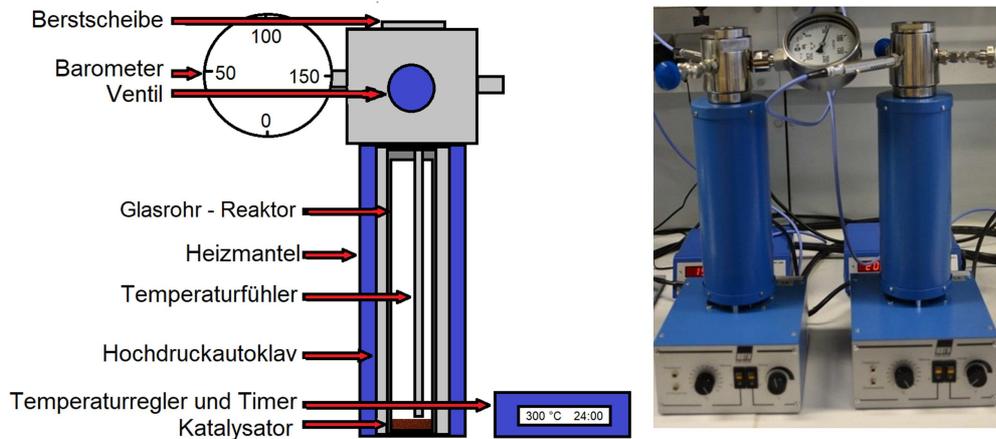


Abbildung 6.1: Die verwendeten Autoklaven (rechts) und ihr schematischer Aufbau (links) mit Berstscheibe, Barometer, Ventil, Reaktor, Heizmantel, Temperaturfühler, Hochdruckautoklav, Temperaturregler und Timer sowie dem Katalysator.

Es ist ein geschlossenes System, welches so vermutlich nicht auf der frühen Erde existiert hat, da von atmosphärischen Bedingungen auszugehen ist, die örtlich variiert haben. Allerdings hatte Joan Oró *et al.* bereits gezeigt, dass ein geschlossenes System nicht viel von einem offenem System abweicht.[100–102]. Weiterhin ist zu beachten, dass nur eine geringe Menge im Gegensatz zum Volumen entsteht.

Nach der Reduktion des Katalysators<sup>2</sup> und dem anschließenden Abkühlen und Ablassens des Wasserstoffs wurde der Autoklav neu befüllt mit den Gasen Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>). Darauffolgend wurde der Autoklav auf die gewünschte Temperatur mittels Heizmantel und Temperaturregler gebracht und für die gewünschte Reaktionszeit erhitzt. Um keine flüchtigen Substanzen zu verlieren, wurde der Autoklav nach der Reaktion auf 0 °C heruntergekühlt.

Nach dem Öffnen des Autoklaven wurden die Produkte vom Katalysator getrennt. Dabei ergeben sich zwei Methoden: Extrahieren und Destillieren. Durch die starke Adsorption des Katalysators von Flüssigkeiten (und Lösungsmitteln), musste sehr viel Lösungsmittel verwendet werden, um die Produkte vom Katalysator zu trennen. Somit war allerdings die Konzentration der Produkte zu gering, um sie anschließend analysieren zu können. Es konnten so keine Produkte durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln (Ethanol, Aceton, Hexan etc.) gewonnen werden.

Deshalb wurde eine Destillation durchgeführt. Der Katalysator wurde entnommen und in ein Glasgefäß überführt und an die Destillationsapparatur angeschlossen. Diese besteht aus einem u-förmigen Glasrohr, welches einen Hahn und an den beiden Enden einen Schliffausgang besitzt. An beiden Enden wurde ein Kolben befestigt, wobei einer leer war und der andere mit dem gefrorenen Katalysator befüllt wurde. Das System wurde geschlossen, der Katalysator mit den Produkten wurden mit flüssigem Stickstoff eingefroren und die Apparatur wurde evakuiert<sup>3</sup>. Folgend wurde der

<sup>2</sup>Bedingungen: T = 300 °C, p = 50 bar Wasserstoff und t = 24 h.

<sup>3</sup>Die Apparatur wurde drei Mal abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff geflutet.

Katalysator auf 180-220 °C erhitzt und der leere Kolben wurde mit flüssigen Stickstoff gekühlt, um die Produkte aufzufangen. In Abbildung 6.2 ist die Apparatur dargestellt.

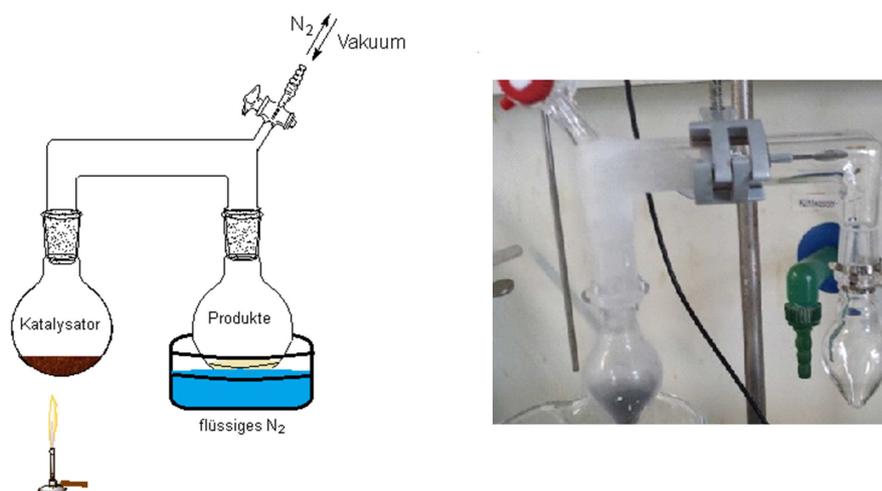


Abbildung 6.2: Verwendete Destillationsapparatur: Einmal schematisch (links) und einmal im Labor aufgenommen (rechts). Dabei symbolisiert der Bunsenbrenner lediglich eine Wärmequelle; Hierfür wurde eine Heizplatte und ein Ölbad verwendet.

Die Nachteile dieser Vorgehensweise sind, dass weder die sehr flüchtigen Substanzen, noch die hoch siedenden Substanzen aufgefangen werden können. Allerdings ist die Wahl der analytischen Methode einfacher<sup>4</sup> (mehr Informationen befinden sich im nächsten Kapitel). Weiterhin reichte die zugeführte Wärme um die Produkte vom Katalysator zu desorbieren.

### 6.1.2 Analytik

Es gibt zwei verschiedene Analytikmethoden die für diese Art von Reaktion in Betracht kommen: Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography; HPLC) oder die Gaschromatografie (GC). Während die HPLC auch schwer flüchtige Substanzen analysieren kann, ist die GC aufgrund der Verdampfbarkeit limitiert. Da allerdings die Substanzen durch eine Destillation vom Katalysator separiert werden, beinhaltet das gewonnene Produktgemisch keine Substanzen, welche einen höheren Siedepunkt als die Destillationstemperatur besitzen. Deshalb wurde für die Analytik zunächst die Gaschromatographie<sup>5</sup> verwendet.

Für die Wahl der Säule wurden Standards (*n*-Alkane, *n*-Aldehyde, *n*-Alkohole und *iso*-Alkane) vermessen, um zu sehen bei welcher Säule die beste Trennung erfolgte. Es wurden folgende Säulen getestet: OV-17, OV-61, HP5-MS, Volamin und GE-SE-30<sup>6</sup>. Allerdings konnte bei keiner der getesteten Säulen Methanol von Acetaldehyd getrennt werden. Die beste Trennung wurde mit der Säule GE-SE-30<sup>7</sup> erreicht. Somit wurde letztere für die folgenden GC-Messungen verwendet.

<sup>4</sup>Die Destillationstemperatur betrug max. 220 °C.

<sup>5</sup>Es wurde ein Thermo Trace Gas Chromatograph verwendet (San Jose, California, USA).

<sup>6</sup>Diese Säulen wurden, bis auf die Volamin, selbst beschichtet.

<sup>7</sup>Die Säule GE-SE-30 besaß einen Durchmesser von 240  $\mu\text{m}$  und eine Länge von 25 m.

Das Temperaturprogramm startete mit einer Temperatur von 40 °C, welche 10 min gehalten wurde. Die Temperatur wurde gewählt um eine Trennung der sehr flüchtigen Substanzen zu ermöglichen. Anschließend lief ein Temperaturgradient von 4 K/min bis 180 °C, welche anschließend nochmals 10 min gehalten wurde. Die Messung wurde isobar mit einem Helium-Druck von 80 kPa durchgeführt. Es wurden zwei Analysatoren verwendet. Für die Identifizierung der Produkte wurde ein Massenspektrometer<sup>8</sup> verwendet. Für die Quantifizierung wurde der Flammenionisationsdetektor verwendet, welche eine Temperatur von 250 °C aufwies. Dafür wurden für jede Substanz Verdünnungsreihen vermessen, um Eichgeraden zur Bestimmung der Konzentration anzufertigen.

Um die flüchtigeren Substanzen, wie Formaldehyd, Methan, Ethen usw. nachzuweisen, wurde zunächst die Gasphase aufgefangen und direkt in das GC-Gerät gegeben. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration<sup>9</sup> ist allerdings zu groß, um andere Verbindungen nachweisen zu können. Bei einem anschließenden Versuch wurde die Gasphase über Trockeneis zu einer Infrarotspektroskopie (IR)-Gaskammer geleitet. Trotz Trockeneis war die Konzentration des Kohlenstoffdioxids zu hoch und man konnte keine weiteren Substanzen identifizieren. Das wichtigste flüchtige Molekül ist Formaldehyd. Deshalb konzentrierten sich die weiteren Gasphasen-Versuche auf Formaldehyd. Dieses ist nicht direkt in der GC detektierbar. Um Formaldehyd detektieren zu können, wird es derivatisiert. Dazu wird Formaldehyd mit Dimedon versetzt und es bildet sich ein Additionsprodukt (6,6'-methylenebis(5-hydroxy-3,3-dimethylcyclohexan-1-one; siehe Abbildung 6.12). Für diese Derivatisierung wurde die Gasphase über eine Kühlfalle (-78 °C) abgeleitet, um das überschüssige CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> von Formaldehyd zu trennen und den hohen Druck zu vermindern. Nach Ablassen der Gasphase wurde das aufgefangene Gas langsam abgetaut und über eine Methanol-Dimedon-Lösung geleitet (siehe Abbildung 6.12). Die Dimedon-Lösung wurde anschließend mittels GC-MS vermessen. Dabei wurden dieselben Geräte und Programme verwendet, außer dass der Flammenionisationsdetektor nicht auf 250 °C, sondern auf 300 °C eingestellt wurde, da das gewonnene Produkt einen ansonsten zu hohen Siedepunkt besitzt.

### 6.1.3 Screening

Die Idee aus Kapitel II wurde wie folgt umgesetzt: Die möglichen präbiotischen Katalysatoren (siehe Kapitel 5) wurden in einen Autoklaven überführt und mit verschiedenen möglichen Bedingungen und einer plausiblen, vereinfachten Atmosphäre<sup>10</sup> der frühen Erde umgesetzt. Nach der anschließenden Reaktion wurden die Produkte mittels Destillation vom Katalysator separiert und mit GC-MS analysiert und quantifiziert (siehe Abbildung 6.3). Zur Auswertung wurden die Produkte in die Stoffklassen oxygenierte Produkte (gelb), *n*-Alkane (rot) und *iso*-Alkane (grün) sortiert und die jeweiligen Ausbeuten addiert.

---

<sup>8</sup>Es wurde das Massenspektrometer Quadrupol Ion Falle (PolarisQ MS) bzw. Quadrupol (ISQ Single Quadrupole MS) verwendet.

<sup>9</sup>Bei Standardbedingungen ist der CO<sub>2</sub>-Druck 15 bar.

<sup>10</sup>Dabei wurden nur CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> verwendet.

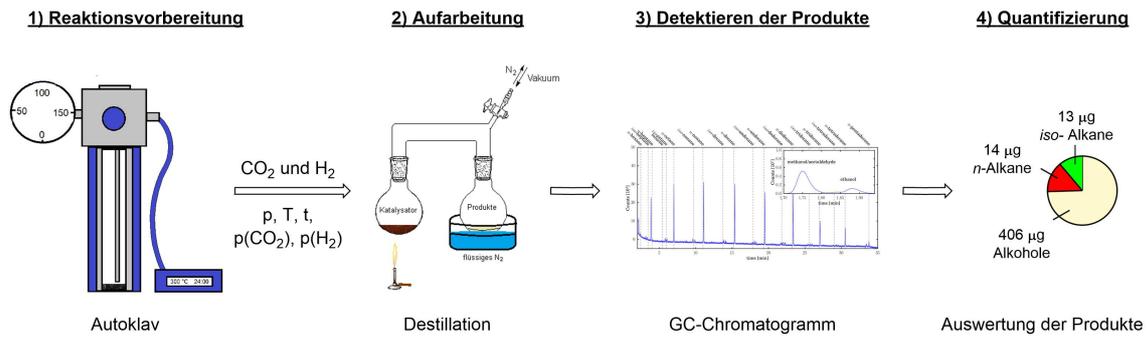


Abbildung 6.3: Ablauf der Reaktion im Labor: Schritt 1) ist die Vorbereitung der Reaktion (Befüllen des Katalysators, Evakuierung, Reduktion, Befüllen des Reaktors mit den Gasen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ ), beim Schritt 2) werden durch Destillation die Produkte vom Katalysator getrennt und aufgefangen, Schritt 3) ist die Analyse *via* GC und Schritt 4) beinhaltet die Quantifizierung, das Zusammenlegen und das Kategorisieren in die Stoffklassen oxygenierte Produkte (gelb), *n*-Alkane (rot) und *iso*-Alkane (grün).

## 6.2 Vergleichs-Messungen

Um sicher zu gehen, dass die Mineralien, der Autoklav, die GC und das Lösungsmittel zum Extrahieren (Dichlormethan) nicht kontaminiert sind, wurden verschiedene Vergleichs-Messungen durchgeführt. Zunächst wurde das Lösungsmittel, Dichlormethan, getestet. Für die Überprüfung des Autoklaven und des Prozesses der Feucht-Imprägnierung (FI) wurde der Katalysator *Campo del Cielo*@Kieselgel nach der Reduktion im Autoklaven destilliert und vermessen. Um Verunreinigung oder eine eventuelle katalytische Aktivität der Mineralien festzustellen, wurden die Mineralien Montmorillonit und Kieselgel unter FT-Standardbedingungen umgesetzt und die herauskommende Produktmischung analysiert. Um zu sehen ob die restlichen Mineralien Olivin, Diopsid und Hydroxylapatit und die Kugelmühle durch den Eisenabrieb<sup>11</sup> katalytisch aktiv bzw. verunreinigt sind, wurden diese Mineralien zunächst in der Kugelmühle zerkleinert und anschließend, wie auch Montmorillonit und Kieselgel, in die Reaktion eingesetzt und die Produkte analysiert. Die resultierenden Produktmassen wurden, genau wie in Abbildung 6.3, in die Masse der oxygenierten Produkte, *n*-Alkane<sup>12</sup> und der Gesamtmasse eingeteilt. Die Ergebnisse und die gewählten Bedingungen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Produktmassen bei blank-Messungen mit unterschiedlichen Metallquellen, Mineralien und Bedingungen.

Katalysatoren <sup>a</sup>			Bedingungen <sup>b</sup>				m(Produkte) <sup>c</sup>		
Metall-Quelle	Mineral	Synthese	t [d]	T [ °C]	H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub>	p [bar]	oxy. P [μg]	N	Σ [μg]
blank	blank	-	<b>Dichlormethan</b>				1	-	1
blank	blank	-	5	300	2:1	45	-	-	-
CdC	Kg	<b>FI</b>	1	300	<b>1:0</b>	50	1	-	1
blank	<b>Kg</b>	-	6	300	2:1	45	-	1	1
blank	<b>Mm</b>	-	6	300	2:1	45	-	4	4
blank	<b>Dp</b>	<b>Km</b>	3	300	2:1	45	-	-	-
blank	<b>Ha</b>	<b>Km</b>	2	300	2:1	45	-	2	2
blank	<b>Ol</b>	<b>Km</b>	4	300	2:1	45	2	-	2

<sup>a</sup> Ohne Metallquelle (blank), *Campo del Cielo* (CdC), Kieselgel (Kg), Montmorillonit (Mm), Diopsid (Dp), Hydroxylapatit (Ha), Olivin (Ol), Kugelmühle (Km), Feucht-Imprägnierung (FI)

<sup>b</sup> Reaktionszeit (t), Temperatur (T), Gesamtdruck (p), H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>)

<sup>c</sup> oxygenierten Produkte (oxy. P), *n*-Alkane (N), Gesamt (Σ)

Die blank-Messungen weisen nur wenige Verunreinigungen und die Mineralien nur eine sehr geringe Aktivität unter diesen Bedingungen auf. Da keiner der Versuche eine Ausbeute von mehr als 4 μg besaß, werden im folgenden alle Versuch mit einer Ausbeute von weniger als 4 μg verworfen.

<sup>11</sup>Durch die hohe Reibung kann es zu einem Abrieb der eisenhaltigen Kugeln und Mahlbecher kommen.

<sup>12</sup>Es wurden keine *iso*-Alkane detektiert.

## 6.3 Ergebnisse und Produkte

Es konnte bisher gezeigt werden, dass die Idee aus Kapitel II und Abbildung 4.16 umgesetzt werden kann und dass die Verunreinigungen der verwendeten Materialien vernachlässigbar sind. Nun werden im nächsten Kapitel die resultierenden Produkte aufgezeigt, die bei Industrie-Standardbedingungen erhalten werden. In diesem Kapitel wird zunächst der industrielle Promotor Kieselgel verwendet. Anschließend werden Promotoren mit bestimmten Eigenschaften verwendet, um den Einfluss dieser zu ermitteln. Als letzten Promotor wird dann ein natürliches Mineral, Montmorillonit, verwendet. Zum Schluss wird alles nochmals zusammengefasst.

### 6.3.1 Produkte und Auswertung der ersten Versuche

Die Industrie-Standardbedingungen wurden an die Labor-Autoklaven angepasst. Die Zeit wurde auf 3-4 Tage festgelegt und als Metallquelle (katalytische Einheit) wurde *Campo del Cielo* verwendet, da er hauptsächlich aus Eisen und Nickel besteht. Als Promotor wurde Kieselgel gewählt, da es eine einfache, glatte, kristalline Oberfläche besitzt (Abbildung 5.2) und bereits in FT-Reaktionen verwendet wurde. Die Bedingungen sind nochmal in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Bedingungen zur CO<sub>2</sub>-Fixierung: Metallquelle, Mineral, Temperatur, Druck, CO<sub>2</sub>-Partialdruck, H<sub>2</sub>-Partialdruck und Reaktionszeit.

Metallquelle	Mineral	T [°C]	p [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	t [d]
<i>Campo del Cielo</i>	Kieselgel	300	45	15	30	3

Unter den gewählten Bedingungen, lief eine CO<sub>2</sub>-Fixierung ab. Das resultierende Chromatogramm ist in Abbildung 6.4 zu sehen. Es wurden *n*-Alkane und wenige *iso*-Alkane gebildet, welche typische Fischer-Tropsch-Produkte sind (wie bereits in den Kapiteln der Einleitung beschrieben). Die eher untypischen Produkte einer FT-Reaktion sind die entstandenen oxygenierten Produkte Methanol und Ethanol. In dem Massenspektrum von Methanol ist auch das Massenspektrum von Acetaldehyd sichtbar. Da die Peaks von Methanol und Acetaldehyd unter keinen Bedingungen getrennt werden konnten, wurde die Menge an Acetaldehyd anhand der beiden Massenpeaks 31<sup>13</sup> bzw. 29<sup>14</sup> und Referenzmessung abgeschätzt. Dabei ergab sich eine Massenprozent von ungefähr 1% Acetaldehyd. Vergleicht man die Integrale im Chromatogramm, sieht man dass die Hauptprodukte dieser CO<sub>2</sub>-Fixierung Methanol und Ethanol sind. Dabei ist der Anteil an Methanol um ein Vielfaches größer als der von Ethanol. Um die prozentuale Massen-Verteilung zu verdeutlichen wurde zunächst ein Kreisdiagramm erstellt, welches die Gruppen: *n*-Alkane, oxygenierte Produkte und *iso*-Alkane zeigt. Anschließend wurde ein Säulendiagramm erstellt, welches für jede Gruppe den prozentualen Anteil der verschiedenen C-Körper wiedergibt.<sup>15</sup> Das Säulendiagramm und Kreisdiagramm sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

<sup>13</sup>m/z = 31 ist ein typisches Fragment HO-CH<sub>2</sub><sup>+</sup> für Methanol.

<sup>14</sup>m/z = 29 ist ein typisches Fragment O=CH<sup>+</sup> für Acetaldehyd.

<sup>15</sup>Bitte beachten, dass dies auch Isomere mit einschließt.

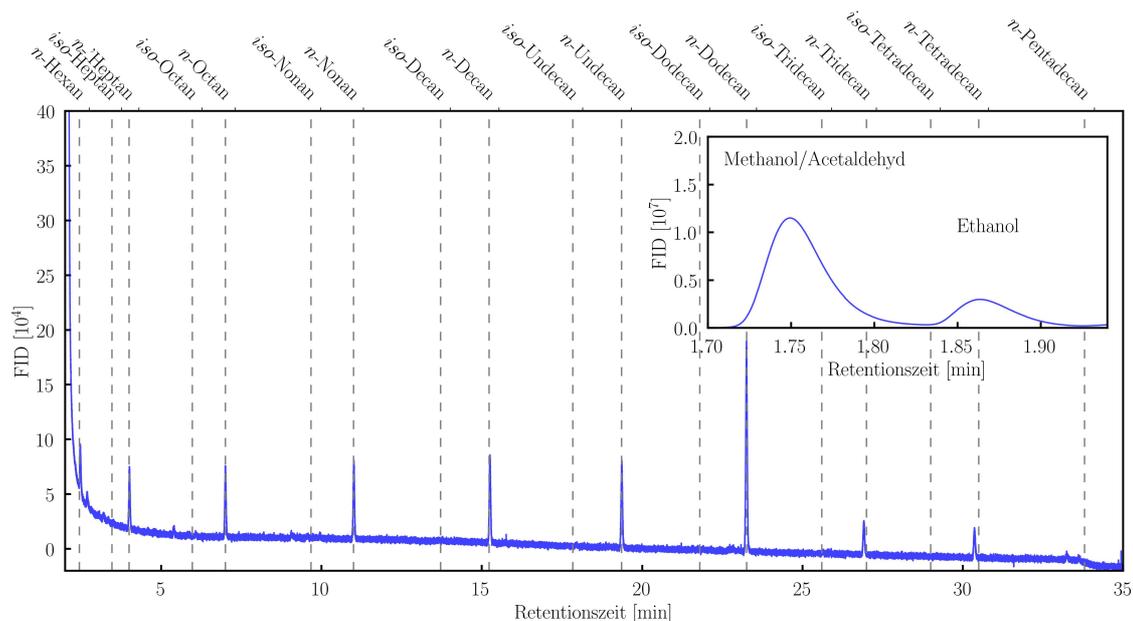
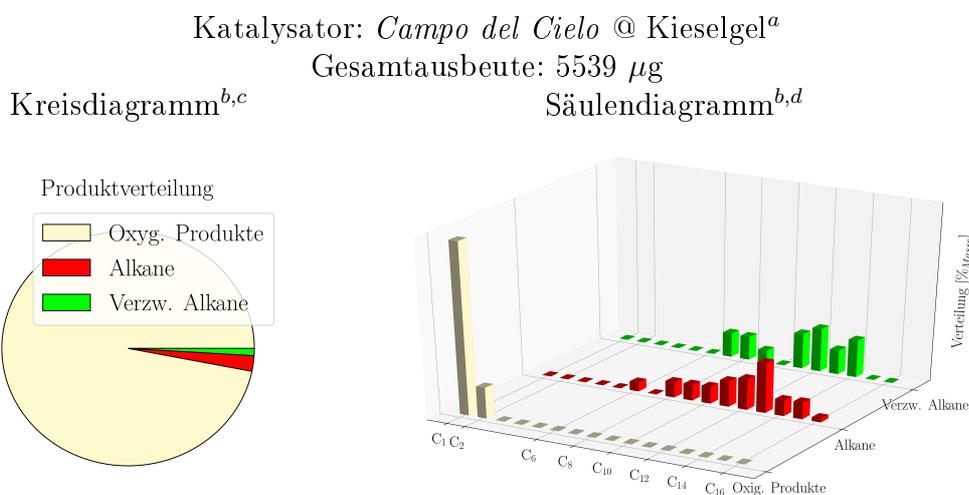


Abbildung 6.4: Chromatogramm mit den Bedingungen  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 45\text{ bar}$ ,  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:2$ ,  $t = 3\text{-}4\text{ d}$  und dem Katalysator *Campo del Cielo*@Kieselgel (Nanopartikel). Folgende Produkte wurden detektiert: Methanol und Acetaldehyd in einem Signal, Ethanol, *n*-Hexan, *n*-Heptan, *n*-Octan, *n*-Nonan, *n*-Decan, *n*-Undecan, *n*-Dodecan, *n*-Tridecan und *n*-Tetradecan.



<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 45\text{ bar}$ ,  $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:2$ ,  $t = 3\text{-}4\text{ d}$

<sup>b</sup> oxygenierte Produkte (gelb; Methanol, Acetaldehyd und Ethanol),  
*n*-Alkane (rot; *n*-Hexan bis -Hexadecan), *iso*-Alkane (grün; *iso*-Heptan bis -Pentadecan)

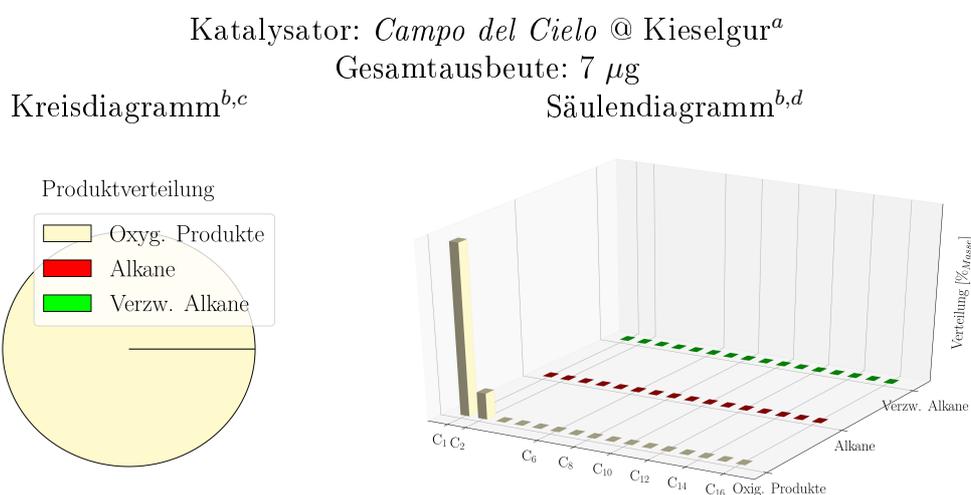
<sup>c</sup> in Massenprozent

<sup>d</sup> in Massenprozent pro Gruppe

Abbildung 6.5: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Kieselgel.

Die oxygenierten Produkte machen mehr als 90% der Gesamtausbeute aus und es liegen nur 10% *n*-Alkane und *iso*-Alkane vor. Während die homologe Reihe der *n*-Alkane eine annähernde Gauß-Verteilung bildet, scheinen sich die *iso*-Alkane eher ohne Muster gebildet zu haben. Dies könnte daran liegen, dass jedes *iso*-Alkane viele Isomere und somit viele Signale beinhaltet. Da sich die Integrale der einzelnen Signale nahe der Detektionsgrenze befinden, kann es sein dass diese nicht erfasst werden und somit keine klare Gauß-Verteilung ergeben.

Da die CO<sub>2</sub>-Fixierung an Kieselgel alles in allem eine überschaubare Zahl an Produkten lieferte, wurde nun mit einer amorphen Oberfläche (Kieselgur) gearbeitet. Diese weist Verunreinigungen von Calcium, Aluminium und Natrium, welche entweder als chemische Promotoren oder in Form von Oxiden als Oberflächen-Promotoren in der FT-Reaktion benutzt werden, aber auch Katalysatorgifte, wie Phosphor und Schwefel, auf. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.6 zusammengefasst. Der Versuch zeigt nur oxygenierte Produkte (Methanol, Acetaldehyd und Ethanol) in sehr geringer Menge. Dies könnte daran liegen, dass zu viele Katalysatorgifte vorliegen. Die Produkt-Verteilung ist in Abbildung 6.6 gezeigt.

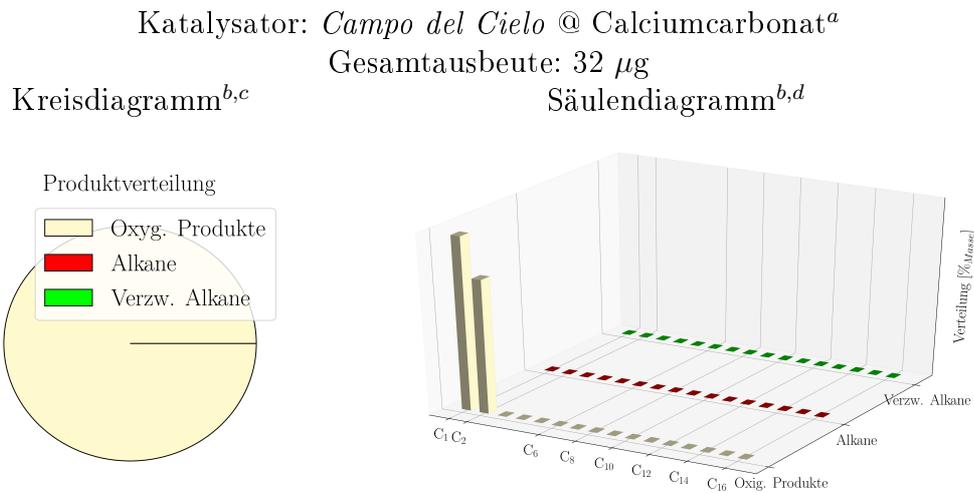


<sup>a-d</sup> Analog zu Abbildung 6.5

Abbildung 6.6: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Kieselgur.

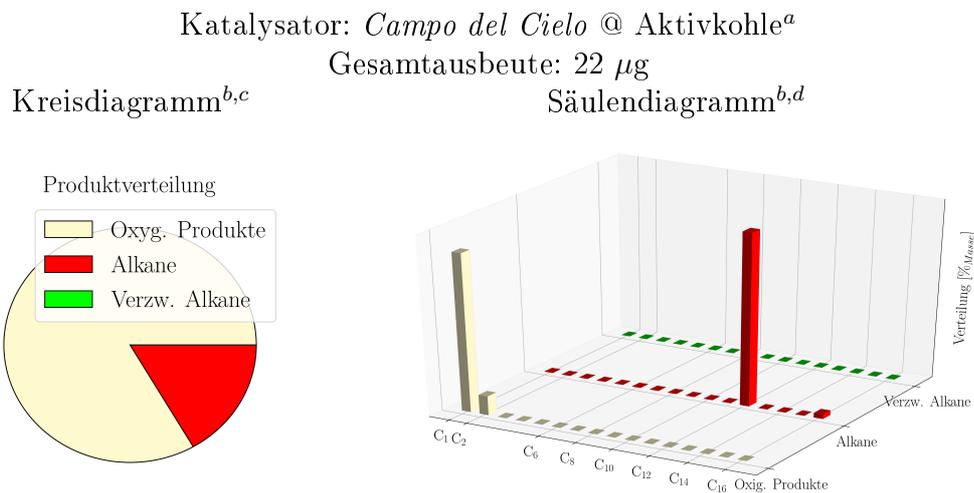
Um zu sehen, ob diese Reaktion auch im basischen verläuft, wurde nun Calciumcarbonat verwendet, welches auch eine kristalline Oberfläche besitzt (siehe Abbildung 6.7). Auch hier wurden nur oxygenierte Produkte gebildet, allerdings mehr als mit dem Promotor Kieselgur (siehe Abbildung 6.7).

Als sehr reduzierender Katalysator wurde nun Aktivkohle verwendet. Das Kreisdiagramm der Produktverteilung und das Säulendiagramm der Kohlenstoff-Verteilung ist in Abbildung 6.8 aufgezeigt. Bei diesem Versuch ließen sich nur die oxygenierten Produkte und zwei *n*-Alkane nachweisen.



<sup>a-d</sup> Analog zu Abbildung 6.5

Abbildung 6.7: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Calciumcarbonat.



<sup>a-d</sup> Analog zu Abbildung 6.5

Abbildung 6.8: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Aktivkohle.

Trotz der sehr geringen Ausbeute bei den vorangegangenen Versuchen (mit Aktivkohle, Calciumcarbonat und Kieselgur) wurde nun ein Mineral als Promotor eingesetzt. Dieser Promotor ist Montmorillonit, da dieser ein häufig verwendetes Mineral in der Hydrothermalquellen-Chemie ist.[108, 112, 130, 131] Es lässt sich feststellen, dass die CO<sub>2</sub>-Fixierung mit diesem Katalysator sogar noch mehr Produkte, darunter *iso*-Alkane, lieferte. Dies zeigt folgendes Chromatogramm (Abbildung 6.9).

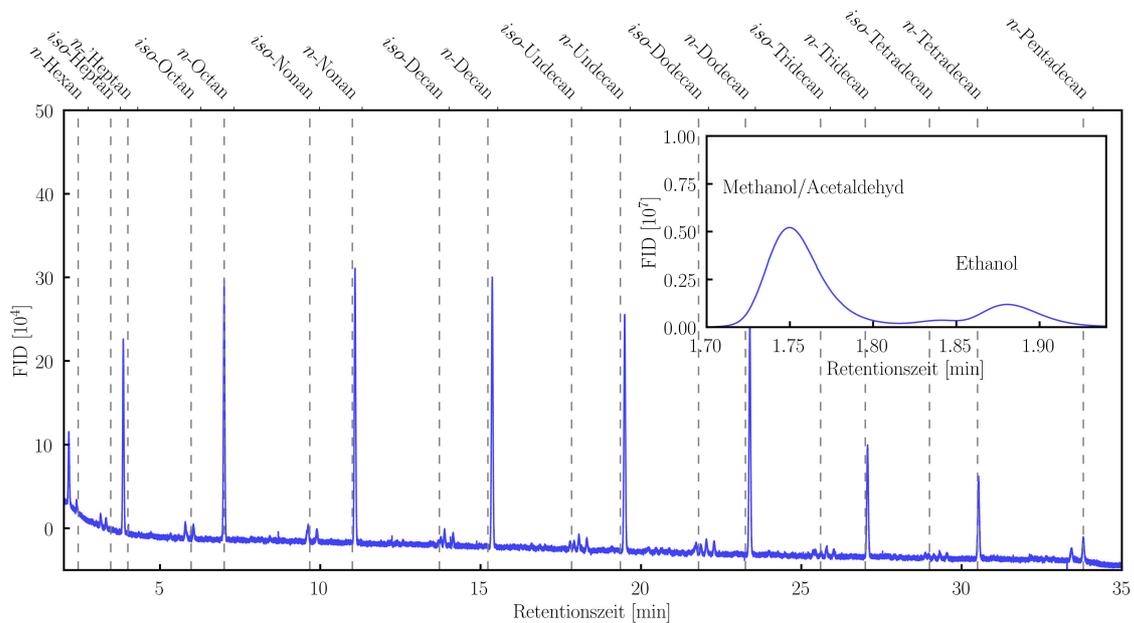


Abbildung 6.9: Chromatogramm mit den Bedingungen  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 45\text{ bar}$ ,  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:2$ ,  $t = 3\text{-}4\text{ d}$  und dem Katalysator = *Campo del Cielo*@Montmorillonite (Nanopartikel). Folgende Produkte wurden detektiert: Methanol und Acetaldehyd in einem Signal, Ethanol, *n*-Hexan, *n*-Heptan, *n*-Octan, *n*-Nonan, *n*-Decan, *n*-Undecan, *n*-Dodecan, *n*-Tridecan und *n*-Tetradecan, *n*-Pentadecan, *iso*-Hexan, *iso*-Heptan, *iso*-Octan, *iso*-Nonan, *iso*-Decan, *iso*-Undecan, *iso*-Dodecan, *iso*-Tridecan und *iso*-Tetradecan.

Die Entstehung dieser *iso*-Alkane wurde bereits von Rushdi *et al.* unter der Verwendung von Montmorillonit gezeigt.[130] Insgesamt führten diese Bedingungen zu 51 Verbindungen. Die Strukturen der gewonnenen Verbindungen werden in Abbildung 6.10 zusammengefasst.

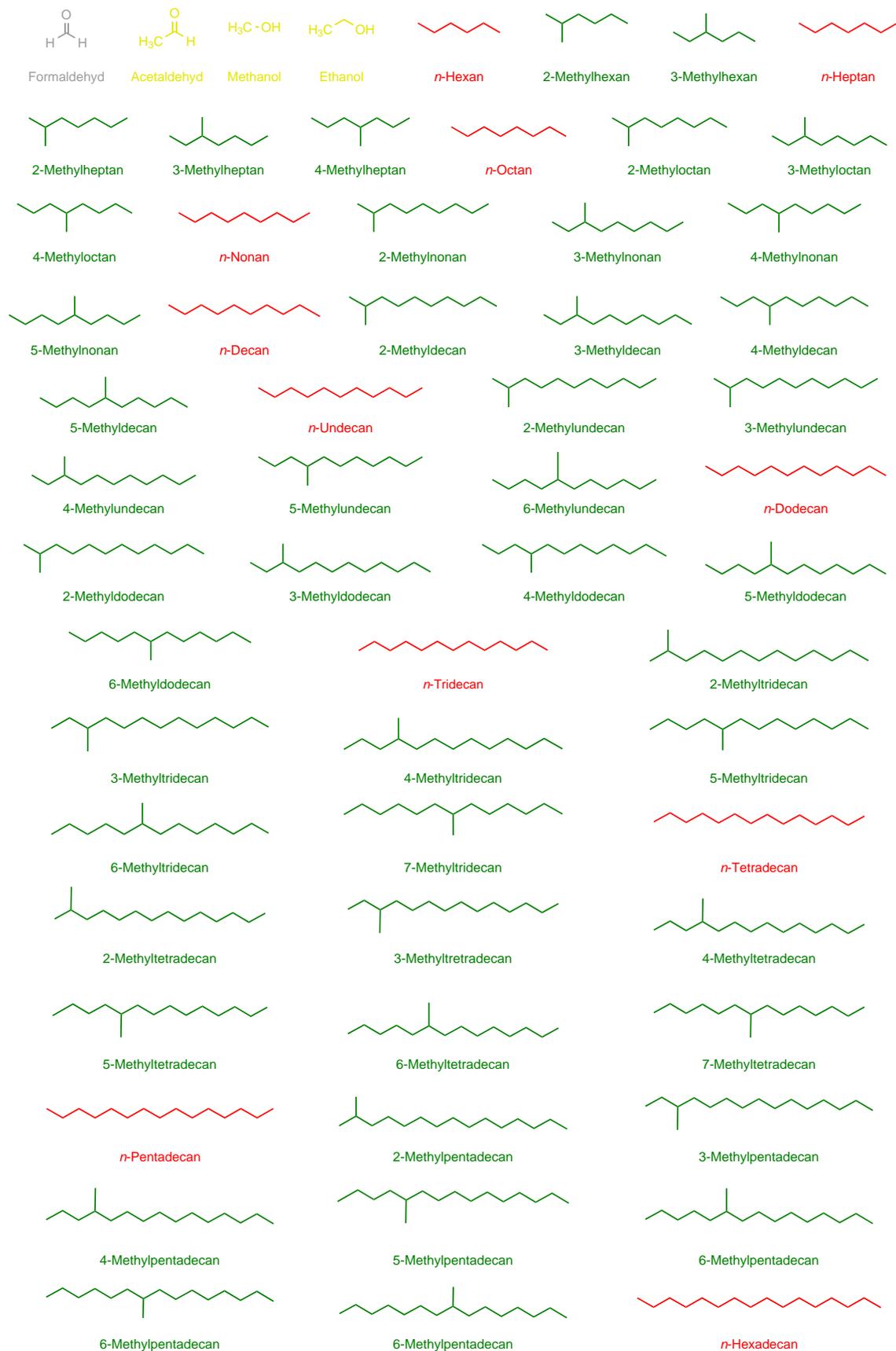
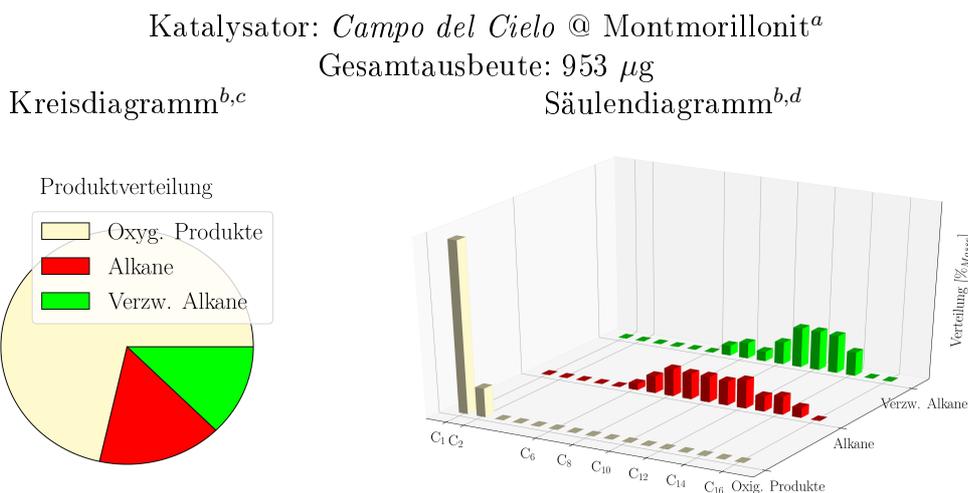


Abbildung 6.10: Produkte aus der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit den Bedingungen T = 300 °C, p = 45 bar, CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:2, t = 3-4 d und dem Katalysator = *Campo del Cielo*@Montmorillonit (Nanopartikel). Rot markierte Moleküle sind n-Alkane, grün markierte Moleküle sind iso-Alkane, gelb markierte sind die oxygenierten Produkte und grau sind Produkte, welche nur qualitativ aber nicht quantitativ nachgewiesen wurden.

Diese Verbindungen wurden, genauso wie im Versuch mit Kieselgel, quantifiziert und in die Gruppen *n*-Alkane, *iso*-Alkane und oxygenierte Produkte eingeteilt und mittels Massenprozent dargestellt. Die Produkt-Verteilung und die Verteilung der Kettenlänge wird in Abbildung 6.11 gezeigt. Mehr als ein Viertel der Gesamtausbeute machen *n*-Alkane und *iso*-Alkane aus. Allerdings sinkt die Ausbeute an oxygenierten Produkten und somit die Gesamtausbeute auf nur  $\approx 17\%$  der erhaltenen Ausbeute mit dem Katalysator *Campo del Cielo*@Kieselgel. Die Verteilung der *n*-Alkane zeigt mit Einberechnung der experimentellen Abweichungen und Näherungen bei der Destillation und der Quantifizierung<sup>16</sup> eine annähernde, breitgezogene Gauß-Verteilung. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der industriellen Fischer-Tropsch-Reaktion. Betrachtet man die verzweigten Alkane, dann werden zwei verschiedene Gauß-Verteilungen sichtbar. Zunächst eine etwas kleinere (von *iso*-Heptan bis *n*-Nonan) und dann eine zweite von *iso*-Dekan bis *iso*-Hexadekan. Bei den verzweigten Alkanen sollte beachtet werden, dass mit der Länge der Kohlenstoffkette die Zahl der Isomere steigt. So hat zum Beispiel *iso*-Heptan nur zwei Isomere und *iso*-Tetradekan vier. Dabei ist das häufigste Isomer das 2-Methyl-Alkan.

---

<sup>16</sup>Die genaue experimentelle Durchführung findet sich im Experimentellen Anhang.



<sup>a-d</sup> Analog zu Abbildung 6.5

Abbildung 6.11: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Montmorillonit.

Formaldehyd wurde mittels Gaseinleitung und Derivatisierung (siehe Kapitel 6.1.2) bei diesen Reaktionsparametern detektiert. Dies gilt lediglich als qualitativer Nachweis. Verluste bei der Gaseinleitung und eine nicht-quantitative Umsetzung mit Dimedon machen eine Quantifizierung unmöglich. Das Chromatogramm und die für den Nachweis benötigte Reaktion ist in Abbildung 6.12 gezeigt.

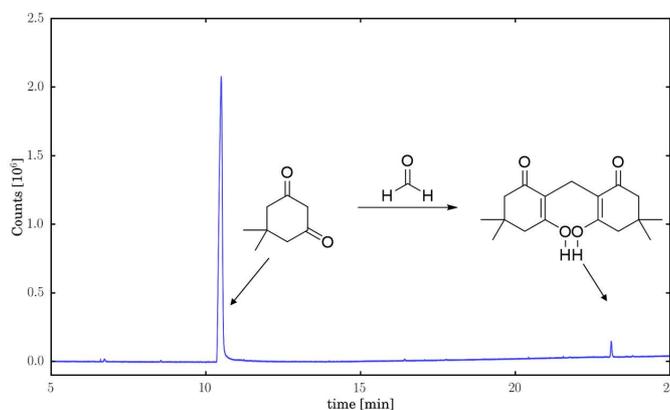


Abbildung 6.12: Chromatogramm der methanolischen Dimedon-Lösung nach Einleitung der Gasphase der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit den Bedingungen T = 300 °C, p = 45 bar, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1:2, t = 3-4 d und dem Katalysator *Campo del Cielo*@Montmorillonit (Nanopartikel). Weiterhin ist die Reaktionsgleichung der Dimedon-Lösung mit Formaldehyd gezeigt.

### 6.3.2 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass unter industriellen Bedingungen (siehe Tabelle 6.2) eine CO<sub>2</sub>-Fixierung unter den beschriebenen und gegebenen Laborbedingungen ab-

laufen kann. In Tabelle 6.3 wurden die verwendeten Promotoren und Bedingungen sowie die resultierende Masse der Produkte zusammengefasst.

Tabelle 6.3: Produktmassen bei der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit der Metallquelle *Campo del Cielo* (CdC, Nanopartikel), unterschiedlichen Trägermaterialien und Bedingungen.

Katalysatoren <sup>a</sup>		Bedingungen <sup>b</sup>				m(Produkte) <sup>c</sup>			
Metall-Quelle	Mineral	t [d]	T [°C]	H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub>	p [bar]	oxy. P	<i>n</i> -Alkane [μg]	<i>Iso</i>	Σ [μg]
Cdc	Kg	3	300	2:1	45	5365	118	55	5538
Cdc	Ak	4	300	2:1	45	18	4	-	22
Cdc	Kgur	3	300	2:1	45	7	-	-	7
Cdc	Cc	4	300	2:1	45	32	-	-	32
Cdc	Mm	3	300	2:1	45	682	152	120	954

<sup>a</sup> Kieselgel (Kg), Aktivkohle (Ak), Kieselgur (Kgur), Calciumcarbonat (Cc), Montmorillonit (Mm)

<sup>b</sup> Reaktionszeit (t), Temperatur (T), Gesamtdruck (p), H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>)

<sup>c</sup> oxygenierten Produkte (oxy. P), *n*-Alkane (*N*), *Iso*-Alkane (*Iso*), Gesamt (Σ)

Mit dem Promotor Kieselgel zeigte sich die höchste Gesamt-Ausbeute, wohingegen der Promotor Montmorillonit die meisten *n*-Alkane und *iso*-Alkane gebildet hat. Der Katalysator mit dem Promotor Kieselgur zeigte die geringste Ausbeute und auch nur oxygenierte Produkte. Dies könnte daran liegen, dass zu viele Katalysatorgifte, wie Phosphor und Schwefel vorliegen. Der sehr basische Katalysator mit dem Promotor Calciumcarbonat bildete auch nur oxygenierte Produkte. Die schlechte Ausbeute könnte allerdings daran liegen, dass Carbonsäuren gebildet wurden, welche mit dieser Analytik-Methode nur schwer detektierbar sind und analog zur basischen CO<sub>2</sub>-Fixierung entstehen.[119] Aktivkohle bildete neben den oxygenierten Produkten auch *n*-Dodekan und *n*-Pentadekan. Letztere sind nahe der Detektionsgrenze und könnten auch Verunreinigungen darstellen. Weiterhin wurde in der Gasphase des Versuchs mit dem Katalysator *Campo del Cielo*@Montmorillonit Formaldehyd nachgewiesen.

Somit ergeben sich folgende zusammengefasste Ergebnisse:

1. CO<sub>2</sub>-Fixierungen laufen unter den in Tabelle 6.2 gezeigten Bedingungen ab und erzeugen die Produkte Methanol, Ethanol und Acetaldehyd, *n*-Hexan bis *n*-Pantodekan und Spuren von *iso*-Alkanen.
2. Katalysatorgifte, wie Phosphor und Schwefel, sowie sehr basische und reduktive Promotoren führen zu einem Rückgang der Produkte und bilden nur oxygenierte Produkte und keine *n*-Alkane und *iso*-Alkane.
3. Die Verwendung von dem Katalysator *Campo del Cielo*@Montmorillonit verringerte zwar die Ausbeute an oxygenierten Produkten, aber erzeugte mehr *n*-Alkane und *iso*-Alkane.
4. Weiterhin wurde Formaldehyd in dem Versuch mit dem Katalysator *Campo del Cielo*@Montmorillonit detektiert.

Da der Katalysator *Campo del Dielo*@Montmorillonit sehr aktiv ist und die vielfältigste Produktverteilung aufweist, wird dieser im nächsten Kapitel als präbiotischen Standardversuch verwendet.

# Kapitel 7

## Annäherungen der CO<sub>2</sub>-Fixierung an die frühe Erde

In diesem Kapitel werden nun die Bedingungen an die präbiotischen Begebenheiten angepasst und umgesetzt. Da die Bedingungen auf der frühen Erde stark variierten, wurde ein breites Spektrum an präbiotischen Bedingungen getestet. So werden zunächst die katalytischen Aktivitäten aller hergestellten Katalysatoren (Kapitel 5) unter Standardbedingungen dargelegt. Anschließend wird der Einfluss der Temperatur (150 – 300 °C), der Reaktionszeit (3-34 d) (Kapitel 7.2), des Druckes (9-46 bar) und die Zusammensetzung der Atmosphäre (Partialdrücke: 1:20 bis 9:1) (Kapitel 7.3) diskutiert.

Die Versuche werden wie im Kapitel 6.1.3 ausgewertet: Zunächst werden die Produkte bestimmt und in Substanzklassen eingeteilt und anschließend wird die Kohlenstoffverteilung dargestellt. Die Substanzklassen werden in oxygenierte Produkte (Methanol, Ethanol, Acetaldehyd), *n*-Alkane (*n*-Hexan bis *n*-Hexadekan) und *iso*-Alkane (*iso*-Heptan bis *iso*-Hexadekan) unterteilt. Die Ausbeuten aller Moleküle einer Substanzklasse werden addiert und in einem Kreisdiagramm prozentual dargestellt. Für die Bestimmung der Kohlenstoffverteilung werden der prozentuale Anteil einer Stoffklasse mit dem jeweils dazugehörigen Kohlenstoff-Anzahl in einem Säulendiagramm eingetragen und ausgewertet. Des Weiteren werden die Versuche unter anderem auch mit dem Standardversuch verglichen. Dies wird in Prozent angegeben und bezieht sich auf den im Kapitel 6.1.3 und die in Tabelle 6.3 gelisteten Produkte des Experiments mit dem Katalysator *Campo del Cielo*@Montmorillonit. Alle grün markierten Ausbeuten haben eine höhere Ausbeute als der Standardversuch.

## 7.1 Katalysatoren

Zunächst werden die Ergebnisse der Versuche mit den Katalysatoren und den natürlichen Promotoren (Mineralien), welche im Feucht-Imprägnierungs-Verfahren hergestellt werden (Nanopartikel), im Kapitel 7.1.1 beschrieben. Anschließend wird die katalytische Aktivität der Mikropartikel (Kapitel 7.1.2), welche mit den natürlichen Promotoren vermischt wurden, dargestellt. Danach wird der Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktion diskutiert (Kapitel 7.1.3). Zum Schluss werden die Ergebnisse im Kapitel 7.1.4 zusammengefasst. Alle Versuche wurden mit den gleichen Bedingungen, welche im vorangegangenen Kapitel verwendet wurden, durchgeführt.

### 7.1.1 Nanopartikel-Katalysatoren mit Mineralien als Promotoren

Zunächst werden die Ergebnisse der Vergleichs-Messungen mit den reinen Metallquellen (ohne Promotor) aufgezeigt. Anschließend werden die Resultate der verschiedenen Katalysatoren in denen die katalytische Einheit (Metallquelle) als Nanopartikel vorliegen mit den fünf unterschiedlichen Promotoren nacheinander diskutiert.

#### Vergleichs-Messungen der reinen Metallquellen ohne Promotor

Zur Vollständigkeit und um zu sehen, ob Promotoren benötigt werden, wurden auch die Katalysatoren ohne Promotor in der Reaktion eingesetzt. Eine weitere Vergleichs-Messung wurde mit dem Meteoriten *Campo del Cielo* durchgeführt. Dieser wurde oxidiert, wie für die Feuchtimprägnierung und anschließend in der Kugelmühle zerkleinert. Alle Ergebnisse dieser Experimente sind in der Tabelle 7.1 zusammengefasst. Der Meteorit *Campo del Cielo* und der Steinmeteorit sind die einzigen, welche ohne Promotor eine signifikante Ausbeute aufweisen. Die Bildung von diesen Produkten kann allerdings auch auf Verunreinigungen zurückgeführt werden. So zeigte der ox/red. *Campo del Cielo* keine katalytische Aktivität, weshalb es vermutlich eher Verunreinigungen auf dem *Campo del Cielo* sind, welche durch das oxidieren und calcinieren verschwinden. Bei dem Steinmeteoriten kann es allerdings auch katalytische Aktivität sein, da er schon Mineralien enthält. Alle anderen Meteoriten zeigen keine katalytische Aktivität.

Tabelle 7.1: Produktmassen und Vergleich zum Standardversuch<sup>a</sup> bei blank-Messungen mit unterschiedlichen Metallquellen ohne Mineralien unter Standardbedingungen<sup>b</sup>. Grün markierte Werte besitzen eine höhere Ausbeute als der Standardversuch.

Katalysatoren <sup>c</sup>		m(Produkte) <sup>d</sup>			Vergleich zum Standardversuch <sup>a</sup>		
Metall-Quelle	Synthese	oxy. P [ $\mu\text{g}$ ]	<i>N</i>	$\Sigma$ [ $\mu\text{g}$ ]	oxy. P [%]	<i>N</i>	$\Sigma$ [%]
Mn	blank	-	2	2	-	1,2	0,2
Cdc	blank	15	1	16	2,2	0,5	1,6
Gg	blank	23	1	24	3,4	0,5	2,5
Va	Km	2	-	2	0,3	-	0,2
Cdc	ox./red. & Km	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> siehe Tabelle 6.3; *Campo del Cielo*@Montmorillonit

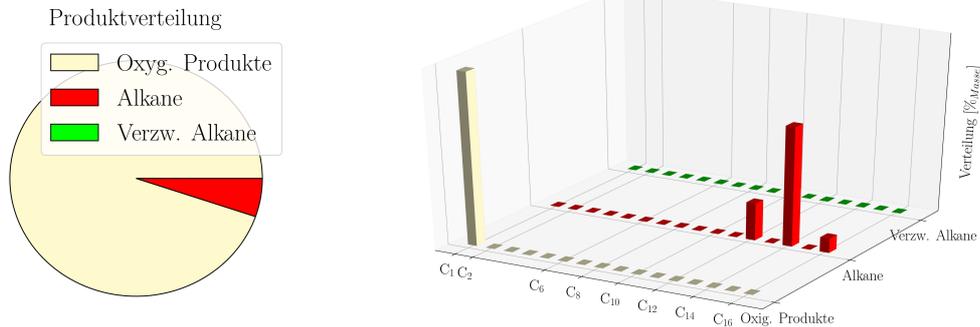
<sup>b</sup> T = 300 °C, p = 45 bar, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1:2, t = 3-4 d

<sup>c</sup> Montmorillonit (Mm), *Campo del Cielo* (CdC), *Guenie-Gao* (Gg), Vulkanasche (Va), unbehandelt (blank), Kugelmühle (Km), oxidiert & reduziert (ox./red.)

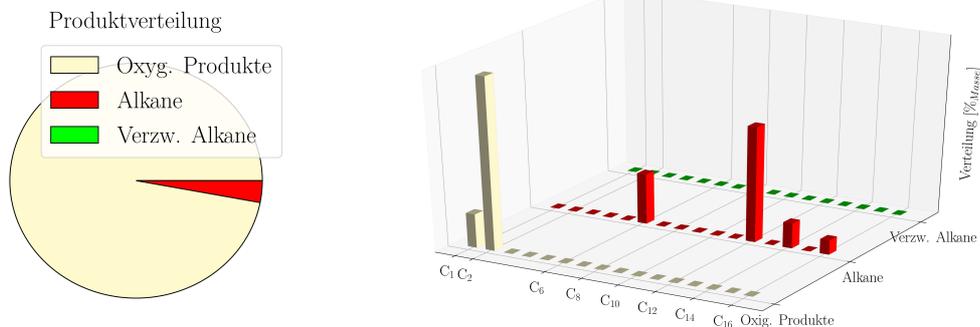
<sup>d</sup> oxygenierte Produkte (oxy. P), *n*-Alkane (*N*), *Iso*-Alkane (*Iso*, falls vorhanden), Gesamt ( $\Sigma$ )

Die Ergebnisse der beiden funktionierenden Reaktionen sind in Abbildung 7.1 mit den Kreisdiagrammen der Produktverteilungen und den Säulendiagrammen der Kohlenstoffverteilungen aufgezeigt. In beiden Versuchen wurden hauptsächlich die oxygenierten Produkte gebildet und ein paar wenige langkettige Kohlenwasserstoffe.

Katalysator *Campo del Cielo* mit der Gesamtausbeute von 16  $\mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Katalysator *Gao Guenie* mit der Gesamtausbeute von 24  $\mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



<sup>a</sup> Standardbedingungen: T = 300 °C, p = 45 bar, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1:2, t = 3-4 d

<sup>b</sup> oxygenierte Produkte (gelb; Methanol, Acetaldehyd und Ethanol),  
 n-Alkane (rot; n-Hexan bis -Hexadecan), iso-Alkane (grün; iso-Heptan bis -Pentadecan)

<sup>c</sup> in Massenprozent

<sup>d</sup> in Massenprozent pro Gruppe

Abbildung 7.1: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit den Katalysatoren ohne Mineralien *Campo del Cielo* (oben) und *Gao Guenie* (unten).

### Ergebnisse bei der Verwendung des Steinmeteorits *Gao-Guenie*

Zunächst wird als Metallquelle der Steinmeteorit *Gao-Guenie* in Kombination mit den Mineralien (Promotoren) genauer betrachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die Zufuhr von einem Promotor führte in diesem Fall zu einer Verschlechterung der Ausbeute (ohne Promotor wurden 23  $\mu\text{g}$  an oxygenierten Produkten erhalten). Dies liegt vermutlich an einen zu geringen Metallanteil im Meteoriten-Mineral-Gemisch. Der einzige Steinmeteoriten-basierende Katalysator, welcher die CO<sub>2</sub>-Reaktion katalysiert hat, ist die Kombination mit dem Mineral Montmorillonit. Hierbei liegt die katalytische Aktivität jedoch unter 2% des Standardversuchs (SV).

Tabelle 7.2: Produktmassen und Vergleich zum Standardversuch<sup>a</sup> bei Experimenten mit *Gao-Guenie* als Metallquelle (Nanopartikel) und verschiedenen Mineralien unter Standardbedingungen<sup>b</sup>. Grün markierte Werte besitzen eine höhere Ausbeute als der Standardversuch.

Katalysator <sup>c</sup>	m(Produkte) <sup>d</sup>			Vergleich zum Standardversuch <sup>a</sup>		
	oxy. P [ $\mu\text{g}$ ]	<i>N</i>	$\Sigma$ [ $\mu\text{g}$ ]	oxy. P [%]	<i>N</i>	Ausbeute [%]
Dp	-	3	3	-	1,7	<b>0,3</b>
Ol	-	-	-	-	-	<b>0,1</b>
Kg	-	-	-	-	-	<b>0,0</b>
Mm	17	-	17	2,6	-	<b>1,8</b>
Ha	1	-	1	0,2	-	<b>0,1</b>

<sup>a,b,d</sup> Analog zu Tabelle 7.1

<sup>c</sup> Diopsid (Dp), Olivin (Ol), Kieselgel (Kg), Montmorillonit (Mm), Hydroxylapatit (Ha)

### Ergebnisse bei der Verwendung des Eisenmeteorits *Mounionalusta*

In Tabelle 7.3 werden die Ergebnisse der Metallquelle *Mounionalusta* zusammengetragen. Der Eisenmeteorit *Mounionalusta* erzielte durch Zugabe eines Promotors eine Erhöhung der Ausbeute, außer bei Hydroxylapatit und Olivin. In aufsteigender Reihenfolge stieg die Ausbeute bei Kombination von *Mounionalusta* mit

Monmorillonit < Diopsid < Kieselgel.

Tabelle 7.3: Produktmassen und Vergleich zum Standardversuch<sup>a</sup> bei Experimenten mit *Mounionalusta* als Metallquelle (Nanopartikel) und verschiedenen Mineralien unter Standardbedingungen<sup>b</sup>. Grün markierte Werte besitzen eine höhere Ausbeute als der Standardversuch.

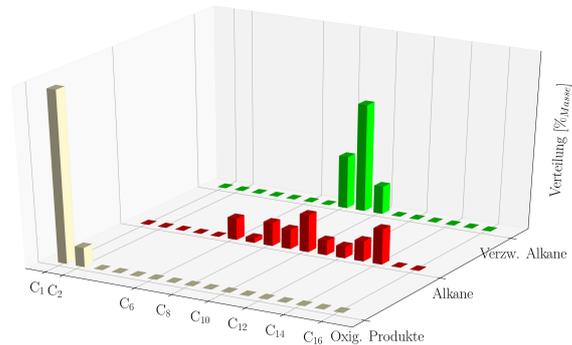
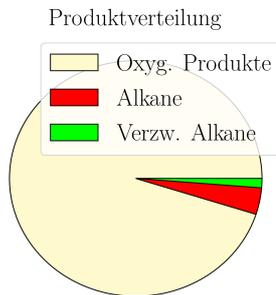
Katalysator <sup>c</sup>	m(Produkte) <sup>d</sup>				Vergleich zum Standardversuch <sup>a</sup>			
	oxy. P [ $\mu\text{g}$ ]	<i>N</i>	<i>Iso</i>	$\Sigma$ [ $\mu\text{g}$ ]	oxy. P [%]	<i>N</i>	<i>Iso</i>	$\Sigma$ [%]
Dp	<b>909</b>	1	-	910	<b>133,4</b>	0,8	-	<b>95,5</b>
Ol	1	1	-	2	0,1	0,7	-	<b>0,2</b>
Kg	<b>2852</b>	77	-	<b>2930</b>	<b>418,4</b>	51,0	-	<b>307,3</b>
Mm	266	10	4	280	39,1	6,7	3,0	<b>29,4</b>
Ha	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a-d</sup> Analog zu Tabelle 7.2

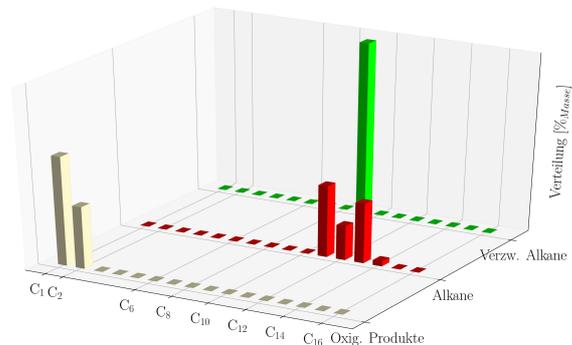
Die genauen Produktverteilungen und Kohlenstoffverteilungen dieser Versuche sind in Abbildung 7.2 dargestellt. In allen drei Versuchen sind die oxygenierten Produkte das Hauptprodukt. Mit den Promotoren Diopsid und Kieselgel wurde sogar eine Ausbeuteerhöhung von oxygenierten Produkten gegenüber dem Standardversuch erzielt. Weiterhin wurden in jedem Versuch *n*-Alkane gebildet und nur in dem Versuch mit dem Promotor Montmorillonit *iso*-Alkane. Das Experiment mit Diopsid als Promotor wies nur drei langkettige *n*-Alkane auf, während der Versuch mit Kieselgel wieder zu einer ähnlichen Kohlenstoffverteilung bei den *n*-Alkanen führte

wie beim Versuch mit dem Katalysator *Campo del Cielo*@Kieselgel (Abbildung 6.5). Das Experiment mit Montmorillonit zeigt kein klares Muster für die Kohlenstoffverteilung.

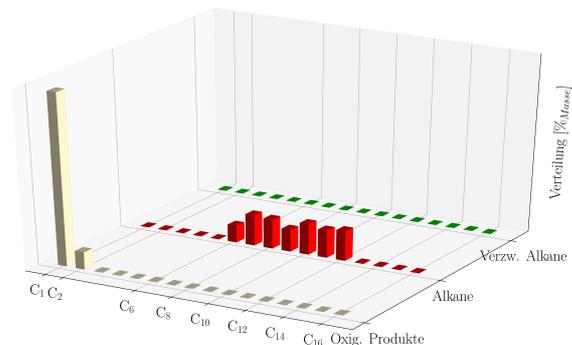
Katalysator: *Muonionalusta* (NP)@Montmorillonit mit der Gesamtausbeute von 280  $\mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Katalysator: *Muonionalusta* (NP)@Diopsid mit der Gesamtausbeute von 910  $\mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Katalysator: *Muonionalusta* (NP)@Kieselgel Gesamtausbeute von 2852  $\mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



<sup>a-d</sup> Analog zu Abbildung 7.1

Abbildung 7.2: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Muonionalusta* (Nanopartikel) auf Montmorillonit (oben), Diopsid (mitte) und Kieselgel (unten).

### Ergebnisse bei der Verwendung des Eisenmeteorits *Campo del Cielo*

Nun wurde als Metallquelle *Campo del Cielo* verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7.4 zusammengefasst. Jeder der Katalysatoren mit *Campo del Cielo* als Metallquelle war in Verbindung mit jedem Promotor katalytisch aktiv. Dabei ist die Reihenfolge der Ausbeute dieser Promotoren:

Olivin < Hydroxylapatit < Montmorillonit < Diopsid < Kieselgel,

wobei sich Olivin im Grenzbereich der blank-Messungen befindet und Hydroxylapatit nur oxygenierte Produkte bildete. Die Promotoren Diopsid und Kieselgel bildeten *n*-Alkane und *iso*-Alkane, allerdings weniger als der Standardversuch. Im Gegensatz dazu bildeten sie sehr viel mehr oxygenierte Produkte und hatten insgesamt höhere Ausbeuten als der Standardversuch.

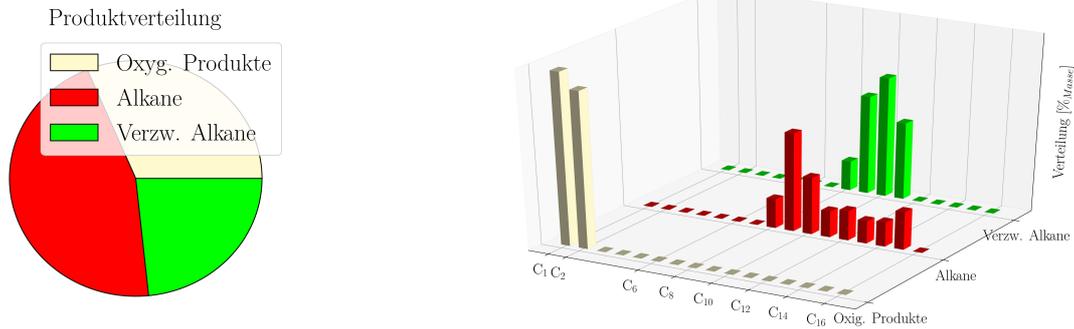
Tabelle 7.4: Produktmassen und Vergleich zum Standardversuch<sup>a</sup> bei Experimenten mit *Campo del Cielo* als Metallquelle (Nanopartikel) und verschiedenen Mineralien unter Standardbedingungen<sup>b</sup>. Grün markierte Werte besitzen eine höhere Ausbeute als der Standardversuch.

Katalysator <sup>c</sup>	m(Produkte) <sup>d</sup>				Vergleich zum Standardversuch <sup>a</sup>			
	oxy. P	<i>N</i>	<i>Iso</i>	Σ	oxy. P	<i>N</i>	<i>Iso</i>	Ausbeute
Mineral	[μg]				[%]			[%]
Dp	2130	74	4	186	2208	312,4	48,7	231,6
Ol	2	3	2	7	0,3	2,0	1,3	0,7
Kg	5365	118	55	5539	787,0	78,0	45,8	580,9
Mm	682	152	120	953	Standardversuch			
Ha	151	-	-	151	22,2	-	-	15,9

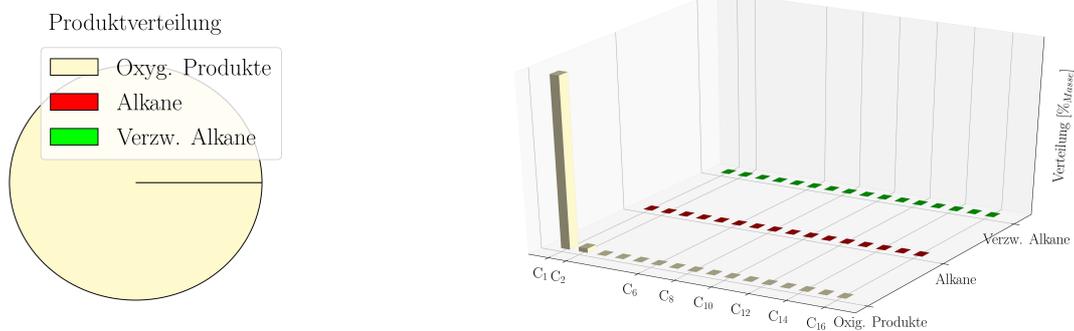
<sup>a-d</sup> Analog zu Tabelle 7.2

Die genaue Produktverteilung in einem Kreisdiagramm und die Kohlenstoffverteilung in einem Säulendiagramm für die Promotoren Olivin, Hydroxylapatit und Diopsid in Kombination mit *Campo del Cielo* ist in Abbildung 7.3 gezeigt. Der Katalysator *Campo del Cielo*@Olivin bildet jede Produkt-Klasse ungefähr zu gleichen Teilen. Dabei haben sich hauptsächlich kurz-kettige *n*-Alkane gebildet und die lang-kettigen haben eine geringere Ausbeute. *Campo del Cielo*@Hydroxylapatit hat nur oxygenierte Produkte gebildet. *Campo del Cielo*@Diopsid hat hauptsächlich oxygenierte Produkte und in einer sehr viel geringeren Ausbeute *n*-Alkane, welche in einer Gauß-Verteilung vorliegen, gebildet. In diesem Versuch liegen auch die *iso*-Alkane in einer Gauß-Verteilung vor.

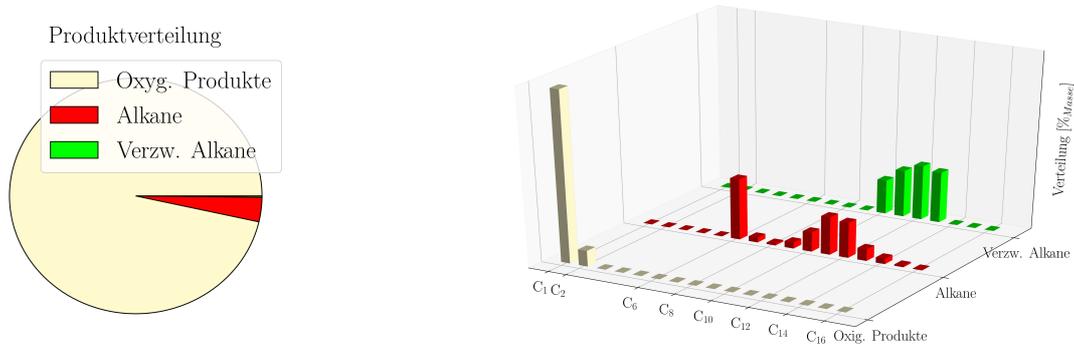
Katalysator: *Campo del Cielo* (NP)@Olivin mit der Gesamtausbeute von  $6 \mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Katalysator *Campo del Cielo* (NP) @Hydroxylapatit mit der Gesamtausbeute von  $151 \mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Katalysator *Campo del Cielo* (NP)@Diopsid mit der Gesamtausbeute von  $2208 \mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



<sup>a-d</sup> Analog zu Abbildung 7.1

Abbildung 7.3: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Olivin (oben), Hydroxylapatit (mitte) und Diopsid (unten).

## Ergebnisse bei der Verwendung der Vulkanasche

Zum Schluss wurde als Metallquelle Vulkanasche verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7.5 zusammengetragen. Die Ausbeute der verschiedenen Promotoren in Verbindung mit Vulkanasche zeigte folgende Reihenfolge

$$\text{Monmorillonit} < \text{Olivin} < \text{Kieselgel} < \text{Diopsid}.$$

Dies entspricht der gleichen Reihenfolge, wie in Kombination mit *Muonionalusta*. Die Gesamtausbeute korreliert mit der Ausbeute an oxygenierten Produkten. Nur die Promotoren Kieselgel und Diopsid führten zu *n*-Alkanen und nur Kieselgel produzierte *iso*-Alkane.

Tabelle 7.5: Produktmassen und Vergleich zum Standardversuch<sup>a</sup> bei Experimenten mit Vulkanasche als Metallquelle (Nanopartikel) und verschiedenen Mineralien unter Standardbedingungen<sup>b</sup>. Grün markierte Werte besitzen eine höhere Ausbeute als der Standardversuch.

Katalysator <sup>c</sup>	m(Produkte) <sup>d</sup>				Vergleich zum Standardversuch <sup>a</sup>			
	oxy. P	<i>N</i>	<i>Iso</i>	Σ	oxy. P	<i>N</i>	<i>Iso</i>	Σ
Mineral	[μg]				[%]			
Dp	1588	23	2	1613	233,0	15,1	1,3	169,2
Ol	96	1	-	97	14,1	0,4	0,4	10,2
Kg	1066	6	6	1077	156,3	4,1	4,7	113,0
Mm	13	1	-	14	1,9	0,4	0,3	1,4
Ha	-	1	1	1	-	0,5	0,5	0,1

<sup>a-d</sup> Analog zu Tabelle 7.2

Die genaue Produktverteilung und Kohlenstoffverteilung ist in Abbildung 7.4 aufgezeigt. Olivin und Montmorillonit bilden nur wenige langkettige *n*-Alkane und *iso*-Alkane. Die Reaktion mit Kieselgel als Promotor zeigt wieder eine ähnliche zweigeteilte Gauß-Verteilung, wie mit den anderen Metallen (siehe Abbildung von *Campo del Cielo*@Kieselgel 7.3 und *Muonionalusta*@Kieselgel 7.2).

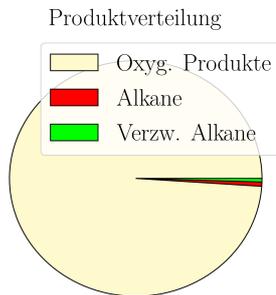
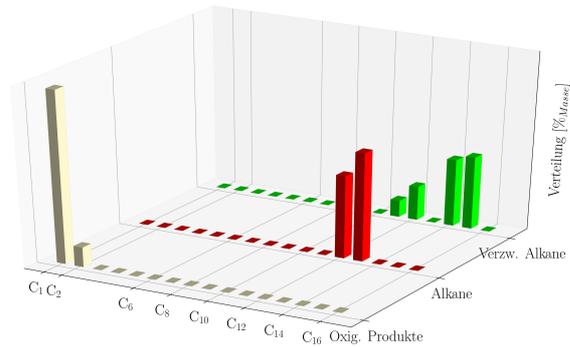
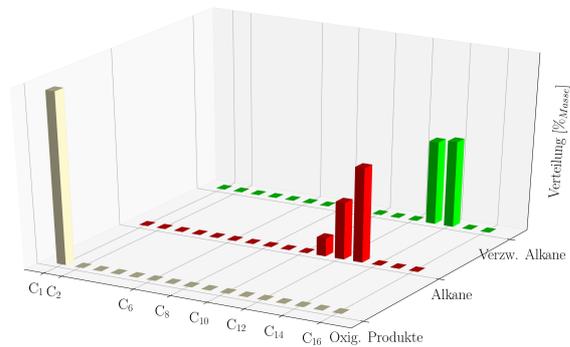
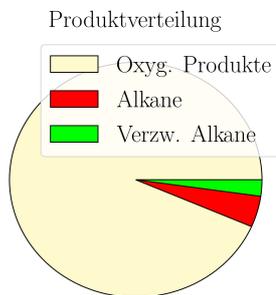
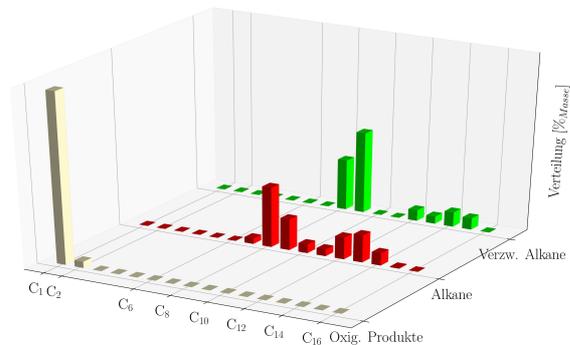
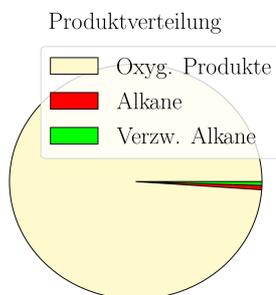
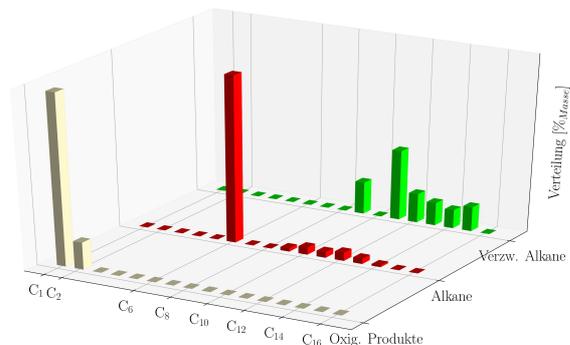
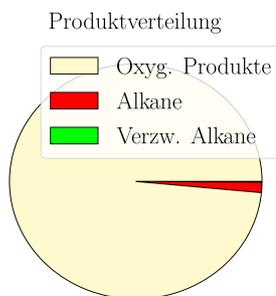
Kreisdiagramm<sup>b,c</sup>Katalysator Vulkanasche (NP) @Olivin mit der Gesamtausbeute von 97  $\mu\text{g}^a$ Säulendiagramm<sup>b,d</sup>Katalysator Vulkanasche (NP) @Montmorillonit mit der Gesamtausbeute von 14  $\mu\text{g}^a$ Katalysator Vulkanasche (NP) @Kieselgel mit der Gesamtausbeute von 1077  $\mu\text{g}^a$ Katalysator Vulkanasche (NP) @Diopsid mit der Gesamtausbeute von 1613  $\mu\text{g}^a$ <sup>a-d</sup> Analog zu Abbildung 7.1

Abbildung 7.4: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator Vulkanasche (Nanopartikel) auf (von oben nach unten) Olivin, Montmorillonit, Kieselgel und Diopsid.

### 7.1.2 Mikropartikel-Katalysatoren mit Mineralien als Promotor

Nun wird die zweite Herstellungsart (siehe Kapitel 5.3) für die Katalysatoren verwendet. Für diese Experimente wurden nur *Campo del Cielo* und die Vulkanasche verwendet, da der Steinmeteorit keine guten Ausbeuten und *Muonionalusta* eine ähnliche Aktivität wie die Vulkanasche besitzt. Für die Experimente wurden der oxidierte *Campo del Cielo* und die Vulkanasche mit dem Promotor vermischt und in der Kugelmühle zerkleinert. Diese Partikelgröße könnte z.B. entstanden sein bei einem Vulkanausbruch oder dem Aufschlag eines Meteoriten auf der Erde. Die Ergebnisse dieser Mikropartikel-Katalysatoren sind in Tabelle 7.6 zusammengetragen. Diese Experimente besaßen eine sehr viel geringere Effizienz, als die Nanopartikel. Allerdings ist auch der Massenanteil im Katalysator um einen Faktor 10 kleiner. Deshalb wurden vermutlich keine *n*-Alkane und *iso*-Alkane gebildet. Die Promotoren, welche in den Versuchen mit Nanopartikeln eine schlechte katalytische Aktivität hatten, bildeten auch mit metallische Mikropartikel keine Produkte (Olivin und Hydroxylapatit). Montmorillonit ergab unter diesen Umständen kaum Produkte.

Tabelle 7.6: Produktmassen und Wechselzahl (TON) <sup>a</sup> bei Experimenten mit *Campo del Cielo* und Vulkanasche als Metallquelle (Mikropartikel) und verschiedenen Mineralien unter Standardbedingungen<sup>b</sup>. Der Metallanteil *r* in Massenpromille ist ebenfalls angegeben.

Katalysator <sup>c</sup>			m(Produkte) <sup>d</sup>				TON <sup>d</sup>					
Metall- quelle	Mineral	r(Met.) [%o]	oxy	P	N	Iso	Σ	oxy.	P	N	Iso	Gesamt
Cdc	Dp	3,0	51	-	-	-	51	8,25	0,04	-	-	8,29
Cdc	Ol	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cdc	Kg	9,0	159	2	1	-	162	8,81	0,11	0,08	-	8,99
Cdc	Kg	5,0	8	-	-	-	8	0,167	-	-	-	0,167
Cdc	Mm	8,4	11	1	-	-	11	0,55	0,04	-	-	0,59
Cdc	Ha	22,8	3	-	-	-	3	0,06	0,01	-	-	0,07
Va	Dp	3,9	41	3	2	-	46	7,70	0,57	0,28	-	8,55
Va	Ol	4,7	1	-	-	-	1	0,15	-	-	-	0,15
Va	Kg	2,8	8	-	-	-	8	1,47	0,01	-	-	1,48
Va	Mm	3,0	-	1	1	-	2	-	0,08	0,08	-	0,15
Va	Ha	9,0	7	-	-	-	8	0,28	0,01	0,01	-	0,31

<sup>a</sup> siehe Gleichung (7.1)

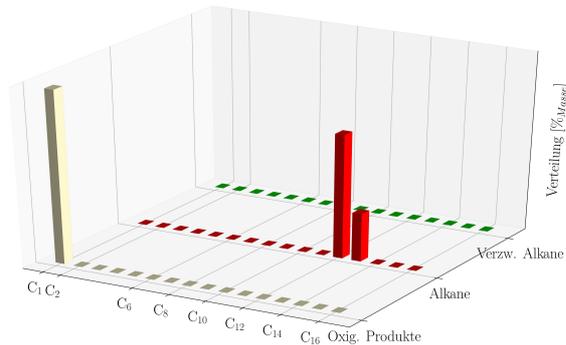
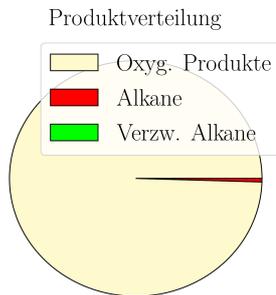
<sup>b</sup> T = 300 °C, p = 45 bar, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1:2, t = 3-4 d

<sup>c</sup> *Campo del Cielo* (CdC), Vulkanasche (Va), Diopsid (Dp), Olivin (Ol), Kieselgel (Kg), Montmorillonit (Mm), Hydroxylapatit (Ha)

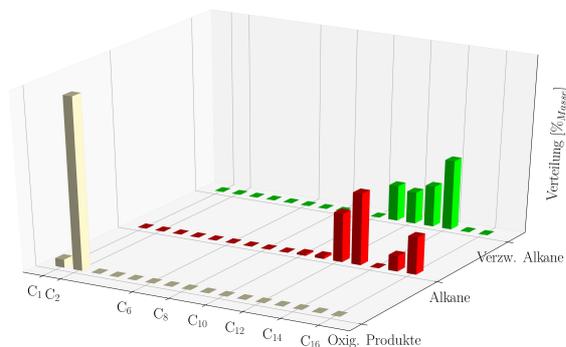
<sup>d</sup> oxygenierte Produkte (oxy. P), *n*-Alkane (N), *iso*-Alkane (Iso, falls vorhanden), Gesamt (Σ)

Betrachtet man nun die beiden Versuche mit Diopsid und Vulkanasche bzw. *Campo del Cielo*, sieht man eine ähnliche Ausbeute und Produktverteilung (Abbildung 7.5). Die Ergebnisse decken sich zudem mit denen welche mit den Nanopartikel-Katalysatoren erhalten wurden. Auch in diesen Versuchen ist mit der Vulkanasche überwiegend Methanol entstanden und bei *Campo del Cielo* mehr *n*-Alkane und *iso*-Alkane.

Katalysator Vulkanasche (MP)@Diopsid mit der Gesamtausbeute von  $46 \mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Katalysator *Campo del Cielo* (MP) @Diopsid mit der Gesamtausbeute von  $51 \mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



<sup>a</sup> Standardbedingungen:  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 45 \text{ bar}$ ,  $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:2$ ,  $t = 3\text{-}4 \text{ d}$

<sup>b</sup> oxygenierte Produkte (gelb; Methanol, Acetaldehyd und Ethanol),

$n$ -Alkane (rot;  $n$ -Hexan bis -Hexadecan),  $iso$ -Alkane (grün;  $iso$ -Heptan bis -Pentadecan)

<sup>c</sup> in Massenprozent

<sup>d</sup> in Massenprozent pro Gruppe

Abbildung 7.5: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator (Mikropartikel) Vulkanasche (oben) und *Campo del Cielo* (unten) auf Diopsid.

Nun werden die beiden Versuche mit der unterschiedlichen Metall-Konzentrationen von *Campo del Cielo* und Kieselgel betrachtet. Für das Kieselgel ist unter  $5.0 \text{ }_00$  nur wenig Umsatz zu erkennen (sowohl bei *Campo del Cielo*, als auch bei der Vulkanasche). Wird der Metallanteil im Katalysator erhöht steigt die Ausbeute auch signifikant. Da der Anteil des Katalysators einen großen Einfluss auf die Ausbeute besitzt, wurde in der Tabelle 7.6 nicht nur die Ausbeute in mg, sondern auch die Wechselzahl (TON) verwendet. Diese Zahl bezieht sich auf die Masse der katalytischen Einheit (Metallquelle) pro Zeit. Die Formel für die Berechnung ist in der Gleichung 7.1 gegeben.

$$TON = \frac{m_{\text{Edukt}}[\text{g}]}{m_{\text{Metall-Anteil}}[\text{kg}] \cdot t[\text{d}]}, \quad (7.1)$$

wobei  $m_{\text{Metall-Anteil}}$  den Metallanteil der katalytischen Einheit in kg,  $m_{\text{Edukt}}$  die Ausbeute in g und  $t$  die Reaktionszeit in Tagen darstellen.

Somit werden bei der Wechselzahl die Masse des Katalysators (also die der Me-

tallquelle) und die Reaktionszeit herausgerechnet, damit die Katalysatoren untereinander besser zu vergleichen sind. Die Experimente mit dem Promotor Diopsid zeigen einen annähernd gleiche Wechselzahl und sind somit ähnlich reaktiv. Da die Reaktivität der Vulkanasche prinzipiell höher ist, stimmt der Versuch in etwa mit den Nanopartikel-Experimenten überein. Deshalb wird eine ähnliche Reaktivität auch für den Promotor Kieselgel erwartet, allerdings zeigen diese Experimente sehr unterschiedliche Wechselzahlen. Der Versuch mit 9.0 ‰ Metallanteil hat eine ähnliche Wechselzahl wie die Experimente mit dem Promotor Diopsid. Die sehr niedrige Wechselzahl bei dem Versuch mit nur 5.0 ‰ Metallanteil und Kieselgel kommt vermutlich durch den zu geringen Metallanteil zustande. Es scheint also eine Art Schwellenwert im Metallanteil zu geben, welcher überschritten werden muss, damit die Reaktion abläuft.

### 7.1.3 Einfluss des Metallanteils und der Partikelgröße

Da der Metallanteil einen so großen Einfluss auf die Reaktion hat, wird nun auch der Massenanteil der Nanopartikel-Katalysatoren betrachtet. In der Tabelle 7.7 sind die Ergebnisse aller Nanopartikel-Katalysatoren mit der Wechselzahl und dem Metallanteil zusammengefasst. Die höchste Wechselzahl auf fast allen Promotoren (außer Montmorillonit und Hydroxylapatit) hat die Vulkanasche. Dies liegt vermutlich daran, dass sie chemische Promotoren besitzt. Der Meteorit *Campo del Cielo* hat bei fast allen Promotoren (außer Diopsid) eine höhere Wechselzahl (und ist somit effizienter) als *Muonionalusta*. Der Steinmeteorit zeigt durchweg niedrige Wechselzahlen. Dies könnte, wie bereits im Kapitel Mikropartikel-Katalysatoren erklärt, daran liegen, dass es einen gewissen Schwellenwert an Metallanteil geben muss. Bei der Vulkanasche scheint dieser Wert, aufgrund der anderen enthaltenen Metalle, wie Kalium (chemischer Promotor), niedriger zu liegen.

Tabelle 7.7: Produktmassen und Wechselzahl (TON)<sup>a</sup> bei Experimenten mit verschiedenen Metallquellen (Nanopartikel) und verschiedenen Mineralien unter Standardbedingungen<sup>b</sup>. Der Metallanteil  $r$  in Massenpromille ist ebenfalls angegeben.

Katalysator <sup>c</sup>			m(Produkte) <sup>d</sup>				TON <sup>d</sup>			
Metall- quelle	Mineral	r(Met.) [%o]	oxy. P	<i>N</i>	<i>Iso</i>	$\Sigma$	oxy. P	<i>N</i>	<i>Iso</i>	$\Sigma$
				[ $\mu\text{g}$ ]		[ $\mu\text{g}$ ]		[ $\frac{\text{g}}{\text{kg}\cdot^\circ\text{C}}$ ]		[ $\frac{\text{g}}{\text{kg}\cdot^\circ\text{C}}$ ]
Va	Dp	8,9	1588	23	2	1613	84,20	1,22	0,08	85,50
Mn	Dp	38,6	909	1	-	910	17,12	0,02	-	17,14
Cdc	Dp	73,3	2130	74	4	2208	7,13	0,25	0,01	7,39
Gg	Dp	10,6	-	3	-	3	-	0,08	-	0,08
Va	Kg	8,8	1066	6	6	1077	37,99	0,22	0,20	38,41
Cdc	Kg	73,5	5365	118	55	5539	35,81	0,79	0,37	36,97
Mn	Kg	85,8	2852	77	-	2930	16,61	0,45	-	17,06
Gg	Kg	10,5	-	-	-	-	-	0,01	-	0,01
Cdc	Mm	73,9	682	152	120	953	2,84	0,63	0,50	3,97
Mn	Mm	73,8	266	10	4	280	1,78	0,07	0,02	1,88
Va	Mm	6,1	13	1	-	14	0,81	0,04	0,02	0,87
Gg	Mm	13,3	17	-	-	18	0,60	0,00	-	0,60
Va	Ol	8,9	96	1	-	97	5,07	0,03	0,03	5,13
Cdc	Ol	54,7	2	3	2	7	0,01	0,02	0,01	0,05
Mn	Ol	32,3	1	1	-	2	0,01	0,02	0,01	0,04
Gg	Ol	15,6	-	-	-	1	0,01	0,01	-	0,02
Cdc	Ha	34,3	151	-	-	151	1,00	-	-	1,00
Va	Ha	8,2	-	1	1	1	-	0,07	0,05	0,12
Gg	Ha	13,3	1	-	-	1	0,03	-	-	0,03
Mn	Ha	31,3	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> siehe Gleichung (7.1)

<sup>b</sup>  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 45\text{ bar}$ ,  $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:2$ ,  $t = 3\text{-}4\text{ d}$

<sup>c</sup> Vulkanasche (Va), *Campo del Cielo* (Cdc), *Mounionalusta* (Mn), *Gao-Guenie* (Gg), Diopsid (Dp), Olivin (Ol), Kieselgel (Kg), Montmorillonit (Mm), Hydroxylapatit (Ha)

<sup>d</sup> oxygenierte Produkte (oxy. P), *n*-Alkane (*N*), *Iso*-Alkane (*Iso*, falls vorhanden), Gesamt ( $\Sigma$ )

Insgesamt belegen diese Versuche den geringen Einfluss des Metallgehalts. Deshalb werden andere Parameter untersucht. Zum Beispiel könnte die Partikelgröße entscheidend sein, da bereits bekannt ist, dass katalytische Aktivität mit der Katalysatoroberfläche korreliert. Da *Campo del Cielo* auch *n*-Alkane und *iso*-Alkane bildet, wurde diese Metallquelle für die Testreihe der Partikelgröße verwendet. Als Promotoren wurden Kieselgel und Montmorillonit eingesetzt. Kieselgel, weil dieser der effizienteste Katalysator in Verbindung mit *Campo del Cielo* ist und der Promotor Montmorillonit, da dieser auch *iso*-Alkane bildet. Die besprochenen Katalysatoren wurden bereits im Kapitel 5 (Partikelgröße, Katalysatoren) genauer beschrieben. Die Ergebnisse der CO<sub>2</sub>-Fixierungen sind in Tabelle 7.8 zusammengetragen. Die Ausbeute an oxygenierten Produkten der Experimente mit Montmorillonit als Promotor sinkt mit sinkendem Metallanteil, während die Ausbeute an oxygenierten Produkten in den Experimenten mit Kieselgel mit zunehmenden Metallanteil steigen. Bei letzterem steigt auch die Ausbeute an *n*-Alkanen. Bei den Experimenten mit Montmorillonit als Promotor werden *n*-Alkane nur in den Experimenten mit dem höchsten und niedrigsten Metallanteil gebildet. Die *iso*-Alkane werden nur bei den niedrigsten Metallanteilen und somit kleinsten Nanopartikeln gebildet. Die Wechselzahl mit dem Promotor Kieselgel ist somit steigend mit dem „Kleiner werden“ der Nanopartikel, wobei sich die Wechselzahl bei Nanopartikel unter 10 nm fast verzehnfacht. Bei Montmorillonit ist die Wechselzahl zwischen den beiden Experimenten mit den kleinsten Nanopartikeln fast identisch geblieben. Dies könnte daran liegen, dass zum einen der Größenunterschied nicht sehr weit auseinanderliegt (6.97 nm vs. 5.50 nm) zum anderen bereits eine Sättigung erreicht ist. Der Katalysator mit dem niedrigsten Metallanteil mit dem Promotor Kieselgel hatte ungefähr eine ähnliche Größe, wie der Katalysator mit Montmorillonit als Promotor, welche den größten Metallanteil nachweist. Somit ist es möglich, dass bei einer Nanopartikelgröße von 5-7 nm die Sättigung erreicht ist und kleinere Nanopartikel keinen Einfluss auf die Effizienz haben. Zusammengefasst zeigte sich, dass die Partikelgröße auch einen Einfluss auf die Reaktivität der Promotoren besitzt. Je kleiner die Nanopartikel sind, desto katalytisch aktiver sind sie, allerdings kann von einer Sättigung ausgegangen werden. Die Nanopartikel bei den Promotoren Hydroxylapatit und Olivin liegen ebenfalls im Bereich von 6-17 nm (siehe Tabelle 5.6). Somit liegt deren ausbleibende katalytische Aktivität nicht an der Partikelgröße, sondern an den Eigenschaften und der Beschaffenheit der Oberfläche.

Tabelle 7.8: Produktmassen und Wechselzahl (TON)<sup>a</sup> bei Experimenten mit der Metallquelle *Campo del Cielo* (Nanopartikel) und verschiedenen Mineralien unter Standardbedingungen<sup>b</sup>. Der Metallanteil  $r$  in Massenpromille und die durchschnittliche Partikelgröße ( $\emptyset$ -Größe) sind ebenfalls angegeben.

Katalysator <sup>c</sup>			m(Produkte) <sup>d</sup>				TON <sup>d</sup>			
Mineral	r(Met.) [%o]	$\emptyset$ -Größe [nm]	oxy. P	<i>N</i>	<i>Iso</i>	$\Sigma$	oxy. P	<i>N</i>	<i>Iso</i>	$\Sigma$
				[ $\mu\text{g}$ ]		[ $\mu\text{g}$ ]		[ $\frac{\text{g}}{\text{kg}\cdot^\circ\text{C}}$ ]		[ $\frac{\text{g}}{\text{kg}\cdot^\circ\text{C}}$ ]
Mm	227,9	9,21	1626	15	-	1642	1,68	0,02	-	1,69
Mm	110,2	6,97	1588	2	-	1590	4,32	0,01	-	4,33
Mm	73,9	5,50	682	152	120	953	2,84	0,63	0,50	3,97
Kg	216,4	13,38	1424	14	-	1438	1,36	0,01	-	1,37
Kg	125,5	11,81	2408	28	1	2437	4,34	0,05	0,002	4,39
Kg	73,5	9,63	5365	118	55	5539	35,81	0,79	0,37	36,97

<sup>a-d</sup> siehe Tabelle 7.7

Die schlechte bis keine Ausbeute bei der Verwendung von Hydroxylapatit könnte an der sehr basischen Oberfläche liegen. Es wurde bereits im Kapitel 6(Produkte) nachgewiesen, dass eine basische Oberfläche nur wenige, oxygenierte Produkte entstehen lässt. Das relativ saure CO<sub>2</sub> kann vermutlich schlechter an die Oberfläche gebunden werden und so kann keine CO<sub>2</sub>-Fixierung stattfinden. Eine andere Möglichkeit ist, dass die basische Oberfläche direkt zu Carbonsäuren führt, wie bereits in der Literatur bekannt ist (siehe Kapitel 4.2.2).[119]

Überraschenderweise stellte sich, trotz der häufigen Verwendung in der FTT-Reaktionen bei Hydrothermalquellen, das Olivin als ein schlechter Promotor heraus. Das Mineral verbesserte die Ausbeute nur geringfügig, aber produzierte dabei jedoch Methanol und Ethanol und in Spuren *n*-Alkane bzw. *iso*-Alkane. Die Erklärung für Olivin könnte eventuell an den Mg-Ionen liegen. Um dies genauer zu untersuchen, wurde Fosterit synthetisch hergestellt. Dabei ergaben sich die in Tabelle 7.9 und Abbildung 7.6 zusammengefassten Ergebnisse. Der Katalysator bildete, in ähnlicher Ausbeute wie der Standardversuch, oxygenierte Produkte und, in Spuren, *n*-Alkane. Es liegt also nicht an den Magnesium-Ionen, dass die Reaktion nicht ablaufen kann. Somit bleiben nur die Struktur der Oberfläche und nicht detektierte Verunreinigungen als Begründungen für die niedrigere Aktivität von Olivin. Allerdings ist im IR-Spektrum des synthetisch hergestellten Fosterits auch Signale für Siliziumdioxid (Kieselgel) zu sehen. Dies könnte die katalytische Effizienz ebenso erklären

Tabelle 7.9: Produktmassen und Vergleich zum Standardversuch<sup>a</sup> bei Experimenten mit *Campo del Cielo* als Metallquelle (Nanopartikel) und synthetischem Fosterit unter Standardbedingungen<sup>b</sup>. Grün markierte Werte besitzen eine höhere Ausbeute als der Standardversuch.

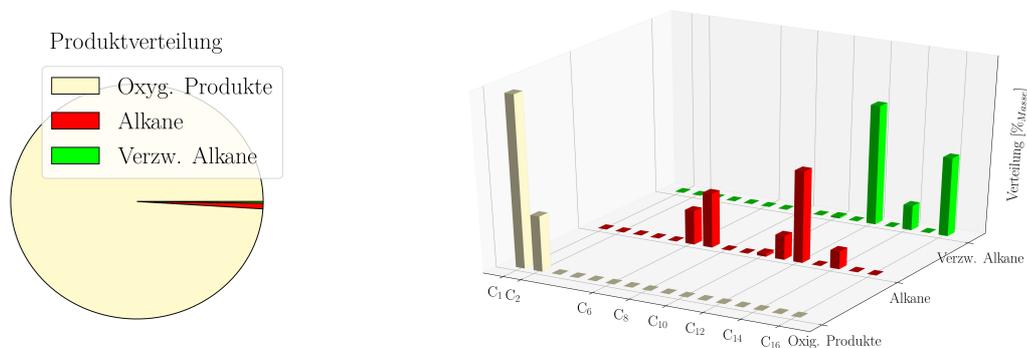
Katalysator <sup>c</sup>	m(Produkte) <sup>c</sup>				Vergleich zum Standardversuch <sup>a</sup>			
	oxy. P	<i>N</i>	<i>Iso</i>	Σ	oxy. P	<i>N</i>	<i>Iso</i>	Σ
Mineral	[μg]			[μg]	[%]			%
Ol (Syn.)	640	5	2	646	93,9	0,7	0,2	<b>94,8</b>

<sup>a</sup> siehe Gleichung (7.1)

<sup>b</sup> T = 300 °C, p = 45 bar, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1:2, t = 3-4 d

<sup>c</sup> oxygenierte Produkte (oxy. P), *n*-Alkane (*N*), *Iso*-Alkane (*Iso*, falls vorhanden), Gesamt (Σ)

Katalysator: *Campo del Cielo* (NP) @Fosterit mit der Gesamtausbeute von 646 μg<sup>a</sup>  
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: T = 300 °C, p = 45 bar, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1:2, t = 3-4 d

<sup>b</sup> oxygenierte Produkte (gelb; Methanol, Acetaldehyd und Ethanol),

*n*-Alkane (rot; *n*-Hexan bis -Hexadecan), *iso*-Alkane (grün; *iso*-Heptan bis -Pentadecan)

<sup>c</sup> in Massenprozent

<sup>d</sup> in Massenprozent pro Gruppe

Abbildung 7.6: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf synthetischem Fosterit.

#### 7.1.4 Zusammenfassung des Einflusses von Katalysatoren

Um die erhaltenen Ergebnisse nochmals genauer und in der Gesamtheit betrachten zu können, wurden die Ergebnisse in ein Blasen-Diagramm übertragen. In Abbildung 7.7 wurden alle verwendeten Katalysatoren unter den Standardbedingungen<sup>1</sup> mit ihrer Produkt-Verteilung (Kreisdiagramme) und Ausbeute (Größe der Kreisdiagramme) aufgezeigt. Auf der x-Achse werden die Metallquellen eingetragen und auf der y-Achse die Mineralien (Promotoren). Zum Vergleich sind auch die blank-Messung aufgetragen.

<sup>1</sup>T = 300 °C, p = 45 bar, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1:2, t = 3-4 d

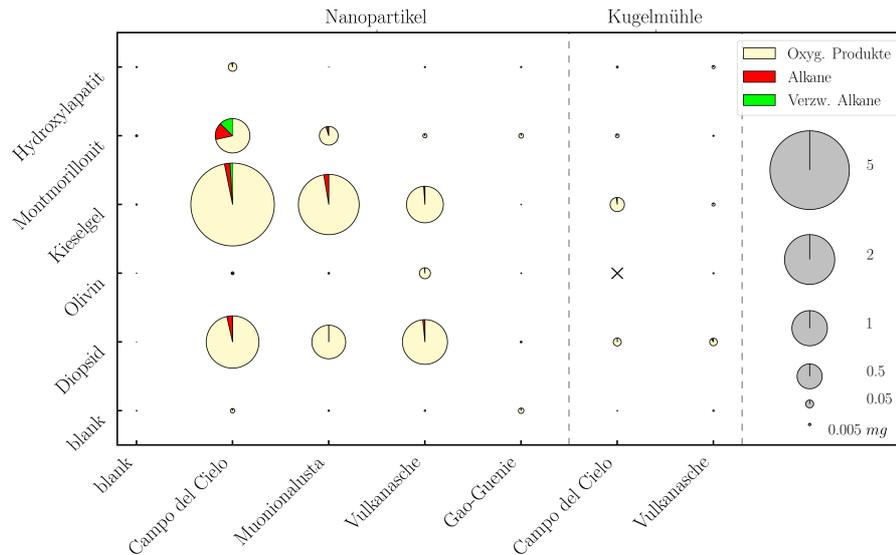


Abbildung 7.7: Reaktionsprodukte und Ausbeuten in mg bei der Katalyse mit Metallpartikeln aus Meteoriten und vulkanischer Asche auf verschiedenen Trägern. Metallquellen als Nanopartikel und aus der Kugelmühle (x-Achse): Blank (Messungen ohne Metallquelle), *Campo del Cielo* (Eisenmeteorit), *Muonionalusta* (Eisenmeteorit), *Gao-Gunie* (Steinmeteorit) und Vulkanasche. Träger (y-Achse): Blank, Kieselgel, Hydroxyapatit, Olivin, Montmorillonit und Diopsid. Ein x bedeutet, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Die Größe der Kreise spiegelt die Ausbeute in mg der verschiedenen Katalysatoren wider (siehe Skala rechts). Die Kreisdiagramme innerhalb dieser Kreise zeigen die Produktverteilung mit den sauerstoffhaltigen Produkten (gelb: Methanol, Acetaldehyd und Ethanol), den *n*-Alkanen (rot: *n*-Hexan bis *n*-Hexadecan) und den *iso*-Alkanen (grün: von *iso*-Heptan bis *iso*-Pentadecan) an. Reaktionsbedingungen:  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:2$ ,  $p = 45 \text{ bar}$ ,  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $t = 3\text{-}4 \text{ d}$ .

Die blank-Messungen der Metallquellen und Mineralien erbrachten nur sehr wenig Umsatz (möglicherweise durch Verunreinigungen). Eine deutliche Steigerung der Ausbeute unter diesen Bedingungen ist nur bei Mischungen von Metallquelle und Mineral zu sehen. Bei den Katalysatoren mit Hydroxyapatit, Olivin und dem Steinmeteoriten sind diese Ausbeuteerhöhungen im Vergleich zu den blank-Messungen niedriger bzw. nicht vorhanden. Die meiste Ausbeute besaß das Experiment mit dem Katalysator *Campo del Cielo*@Kieselgel. Während die Ausbeuten mit dem Promotor Kieselgel bzw. Montmorillonit eine Ausbeute-Steigerung von

$$\text{Vulkanasche} < \text{Muonionalusta} < \text{Campo del Cielo},$$

erbrachte, ist die Ausbeute in den Experimenten mit den Promotoren Diopsid und Olivin in der entgegengesetzten Richtung

$$\text{Campo del Cielo} < \text{Muonionalusta} < \text{Vulkanasche}.$$

Die Katalysatoren, welche in der Kugelmühle synthetisiert wurden, zeigen auch eine Ausbeute, allerdings eine deutlich geringere. Dies könnte an dem sehr geringen Metallanteil liegen. Um dies besser zu veranschaulichen wurde das Blasendiagramm nochmals dargestellt, allerdings diesmal mit der Wechselzahl, welche unabhängig

vom Metallanteil und von der Reaktionszeit ist (siehe Gleichung 7.1). Das Blasen-  
diagramm ist in Abbildung 7.8 aufgezeigt.

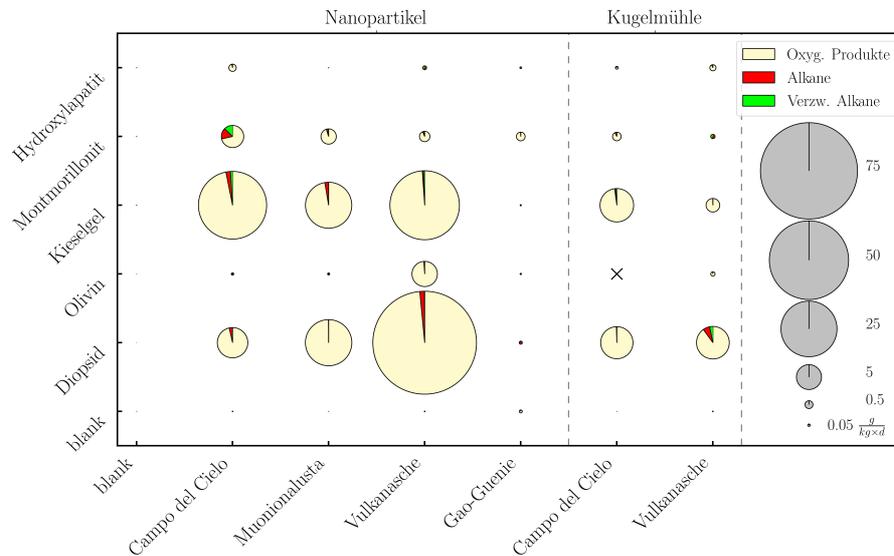


Abbildung 7.8: Reaktionsprodukte und Ausbeuten in TON bei der Katalyse mit Metallpartikeln aus Meteoriten und vulkanischer Asche auf verschiedenen Trägern. Für weitere Erklärungen siehe Abbildung 7.7.

Dabei hat die Vulkanasche die größte Wechselzahl erreicht und somit den besten Umsatz. Dies liegt daran, dass die Vulkanasche chemische Promotoren, wie Kalium und Natrium, enthält. Sämtliche Alkalimetalle werden als chemische Promotoren in der Industrie verwendet (für mehr Information: Kapitel 3.2). Die zweitbeste Wechselzahl hat *Muonionalusta*. Die schlechteste Wechselzahl verbleibt bei dem Steinmeteoriten. Dies könnte daran liegen, dass nur ein sehr geringer Metallanteil vorliegt und es eventuell einen gewissen Schwellenwert braucht, damit die CO<sub>2</sub>-Fixierung ablaufen kann. *Campo del Cielo* hat keine sehr gute Wechselzahl, bildet aber sehr viele Alkane. Es scheint, dass, wenn viele Alkane gebildet werden, die Ausbeute der oxygenierte Produkte und somit auch die Gesamtausbeute sinkt. Bemerkenswert ist allerdings, dass Hydroxylapatit als einziger Promotor nur sehr wenig Ethanol (*Campo del Cielo*) bildet und prinzipiell nur eine geringe Ausbeute besitzt, welches vermutlich an der basischen Oberfläche liegt. Auch bei den Experimenten mit der Zugabe von Olivin wurden nur wenige oxygenierte Produkte detektiert. Dies liegt vermutlich an der Beschaffenheit der Oberfläche oder an Verunreinigungen, welche nicht detektiert werden konnten. Montmorillonit-Katalysatoren bilden häufiger Alkane, als alle anderen Katalysatoren. Dies könnte daran liegen, dass die CH<sub>2</sub>-Fragmente zwischen den Schichten des Silikats (Schichtsilikat) näher beieinander liegen und deshalb mehr *n*-Alkane bilden. Mit Kieselgel wird sehr viel Methanol und Ethanol gebildet, welches vermutlich durch die relativ glatte Oberfläche schnell desorbiert werden kann. Diopsid bildet meist beides oxygenierte Produkte und *n*-Alkane (manchmal auch *iso*-Alkane). Die Mikropartikel-Katalysatoren sind prinzipiell inaktiver und bilden keine Alkane.

Folgende Aussagen können somit zusammengefasst werden:

1. CO<sub>2</sub>-Fixierungen finden nur bei Katalysatoren statt, welche eine Metallquelle und einen Promotor besitzen.

2. Die Metallquellen haben einen großen Einfluss auf die Ausbeute, jedoch nicht soviel Einfluss auf die Produkt-Verteilung (außer *Campo del Cielo*).
3. Die Promotoren haben einen großen Einfluss auf die Produktverteilung.
4. Einige Promotoren (Olivin und Hydroxylapatit) erhöhen nur leicht die Ausbeute.
5. Schichtsilikate (Montmorillonit) scheinen die Produktion von *n*-Alkanen und *iso*-Alkanen zu fördern.
6. Die Metallkonzentration hat einen Einfluss auf die Ausbeute bei den Mikropartikel-Katalysatoren, aber keinen auf die Nanopartikel-Katalysatoren.
7. Die Größe der Partikel hat einen Einfluss auf die Produktverteilung und die Ausbeute der Nanopartikel-Katalysatoren.
8. Nur Katalysatoren mit sehr kleinen Nanopartikeln bilden *n*-Alkane (*N* bzw. *iso*-Alkane (*Iso*)).

## 7.2 Temperatur und Reaktionszeit

Wegen der einfachen Beschaffung von Montmorillonit<sup>2</sup> und der hohen Produktvielfalt von *Campo del Cielo* wurde für das Testen der verschiedenen Bedingungen der Katalysator *Campo del Cielo*@Montmorillonit verwendet. Es werden Temperaturen von 150 – 300 °C und Reaktionszeiten von 3 - 38 d betrachtet. Dabei ist der Versuch bei 3 d und 300 °C wieder der Standardversuch, welcher schon in Kapitel 6 beschrieben wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 7.10 zusammengefasst.

Tabelle 7.10: Produktmassen und relative Veränderung der Ausbeuten bei Variation der Reaktionszeit (t) und Temperatur (T) beim Standardversuch<sup>a</sup>. Grün markierte Werte besitzen eine höhere Ausbeute als der Standardversuch.

Bedingungen		m(Produkte) <sup>b</sup>				Vergleich zum Standardversuch <sup>b</sup>			
t	T	oxy. P	N	Iso	Σ	oxy. P	N	Iso	Σ
[d]	[ °C]	[μg]				[%]			
300	3	682	152	120	953	Standardversuch			
300	8	887	6	-	893	130,1	4,1	-	93,7
300	38	438	60	127	625	64,3	39,3	105,8	65,52
250	7	437	3	-	440	64,1	1,7	-	46,10
200	7	258	3	-	261	37,8	1,9	-	27,34
170	17	2280	4	-	2283	334,43	0,5	-	239,5
150	14	934	10	4	948	137,09	1,41	0,6	99,45

<sup>a</sup> siehe Tabelle 6.3; Katalysator = *Campo del Cielo*@Montmorillonit, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1:2, p = 45 bar, T = 300 °C, t = 3 d

<sup>b</sup> oxygenierte Produkte (oxy. P), *n*-Alkane (N), *Iso*-Alkane (*Iso*, falls vorhanden), Gesamt (Σ)

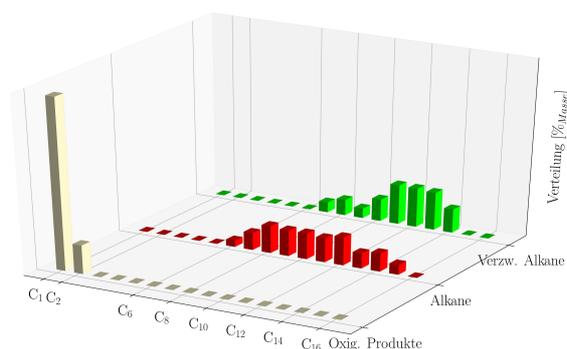
Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt in folgenden Abschnitten: Auswertung der Reaktionszeit (Kapitel 7.2.1), Auswertung der Temperatur (Kapitel 7.2.2), der Auswertung langer Reaktionszeiten und niedrigen Temperaturen (Kapitel 7.2.2), Einfluss der Reaktionszeit und Temperatur bei anderen Katalysatoren und einer Zusammenfassung (Kapitel 7.2.3).

### 7.2.1 Einfluss der Reaktionszeit

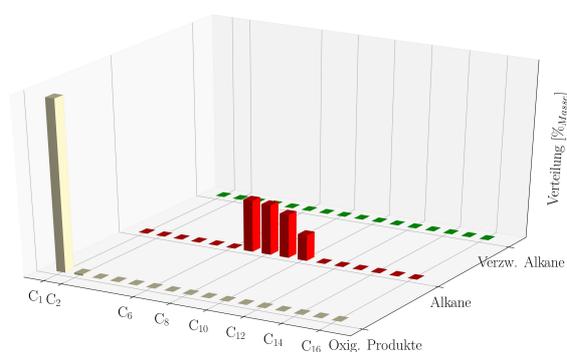
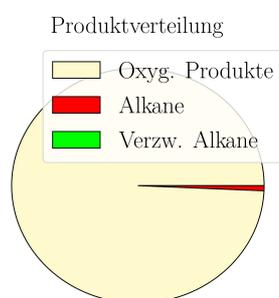
Zunächst wird der Einfluss der Reaktionszeit betrachtet. Vergleicht man die Produkte nach 8 d Reaktionszeit mit dem Standardversuch, sieht man dass die Gesamtausbeute niedriger und die Ausbeute an oxygenierten Produkten höher ist. Die *n*-Alkane (und *iso*-Alkane) haben sich anscheinend zersetzt. Nach weiteren 30 d bildeten sich wieder mehr *n*-Alkane, die Gesamtausbeute sank jedoch weiter. Die Ausbeute der *iso*-Alkane war sogar höher als im Standardversuch. Die Zeit hat somit einen großen Einfluss auf die Produktverteilung und Ausbeute. Die genauen Produktverteilungen und die Kohlenstoffverteilungen sind in Abbildung 7.9 dargestellt.

<sup>2</sup>Das Mineral kann käuflich erworben werden.

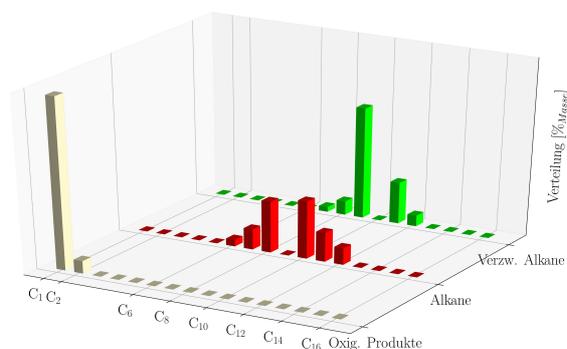
Reaktionszeit 3 d - Standardversuch mit der Gesamtausbeute von  $953 \mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Reaktionszeit 8 d mit der Gesamtausbeute von  $893 \mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Reaktionszeit 38 d mit der Gesamtausbeute von  $625 \mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



<sup>a</sup> Weitere Reaktionsbedingungen:  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 45 \text{ bar}$ ,  $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:2$

<sup>b</sup> oxygenierte Produkte (gelb; Methanol, Acetaldehyd und Ethanol),

$n$ -Alkane (rot;  $n$ -Hexan bis -Hexadecan),  $iso$ -Alkane (grün;  $iso$ -Heptan bis -Pentadecan)

<sup>c</sup> in Massenprozent

<sup>d</sup> in Massenprozent pro Gruppe

Abbildung 7.9: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Montmorillonit und Reaktionszeiten von 3 d (oben; Standardversuch), 8 d (mitte) und 38 d (unten).

Die Produktverteilung verändert sich über die Zeit stark. Nach 3 d entstehen hauptsächlich Methanol (und Acetaldehyd) und Ethanol. Die *n*-Alkane und *iso*-Alkane haben von *n*-Oktan bzw. *iso*-Dodekan bis Tetradekan bzw. *iso*-Tetradekan ungefähr die gleiche Ausbeute; kleinere und größere Alkane weisen eine niedrigere Ausbeute auf. In dem Experiment mit einer Reaktionszeit von 8 d ist das Hauptprodukt nur noch Methanol (und Acetaldehyd) und es haben sich nur kurzkettigen *n*-Alkane mit einer absteigenden Ausbeute gebildet (*n*-Heptan-*n*-Dekan). Es wurden keine *iso*-Alkane detektiert. Nach 38 d bildet sich wieder eine kleine Menge Ethanol und die Verteilungen von *n*-Alkanen und *iso*-Alkanen liegen als Gaußkurven von *n*-Hexan bis Undekan bzw. *iso*-Hexan bis *iso*-Undekan vor. Der Zuwachs an *iso*-Alkanen ist deshalb gestiegen, da sich nicht nur *iso*-Alkane sondern auch dimethylierte Alkane gebildet haben, welche nur nach dieser Reaktionszeit detektiert wurden.

Diese Experimente zeigen, dass sich zunächst alle drei Stoffgruppen nach drei Tagen gebildet haben. Anschließend zerfallen die Alkane wieder und bilden nur kurzkettige *n*-Alkane und keine *iso*-Alkane mehr. Nach weiteren 30 d bilden sich wieder längerkettige *n*-Alkane, aber auch sehr viel mehr *iso*-Alkane bzw. dimethylierte Alkane mit der gleichen Kohlenstoffanzahl<sup>3</sup> wie die *n*-Alkane.

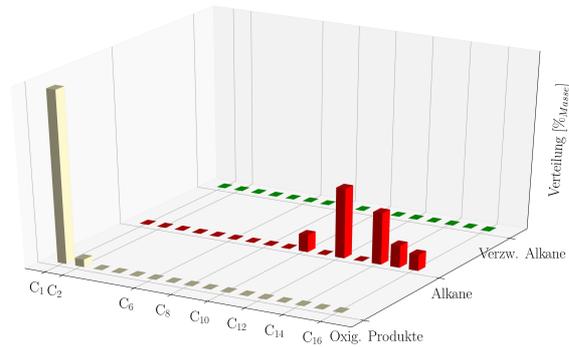
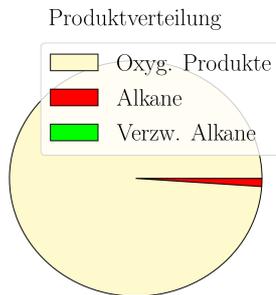
### 7.2.2 Einfluss der Temperatur

Bei einer Temperaturerniedrigung auf 250 °C und 200 °C nach 3 d sind keine Umsätze detektierbar. Deshalb wurde die Reaktionszeit auf 7 d verlängert. Trotz Erhöhung der Reaktionszeit ist die Gesamt-Ausbeute geringer als beim Standardversuch und es bilden sich nur wenige *n*-Alkane und keine *iso*-Alkane. Der Versuch bei einer Temperatur von 200 °C lieferte lediglich 27% der Gesamtausbeute des Standardversuchs. Auch in diesem Versuch werden kaum *n*-Alkane gebildet und keine *iso*-Alkane. In Abbildung 7.10 sind die Produktverteilungen und Kohlenstoff-Verteilungen dargestellt.

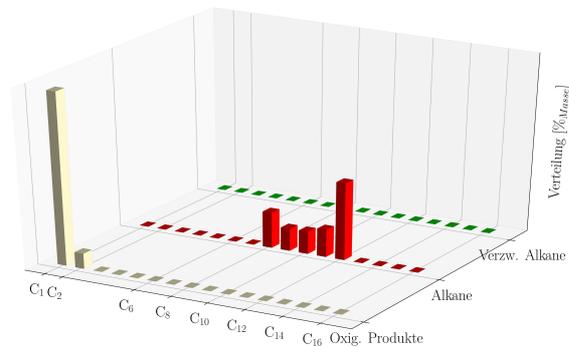
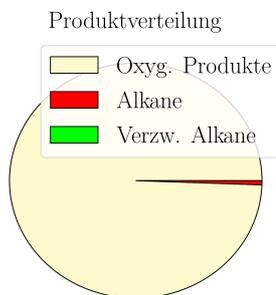
---

<sup>3</sup>Bitte beachten, dass dies auch Isomere mit einschließt.

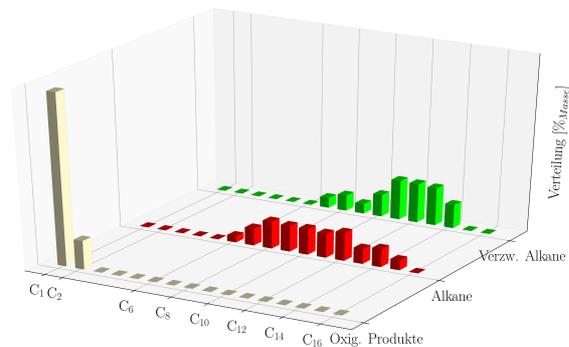
Temperatur und Reaktionszeit 200 °C & 7 d mit der Gesamtausbeute von 261  $\mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Temperatur und Reaktionszeit 250 °C & 7 d mit der Gesamtausbeute von 440  $\mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Temperatur und Reaktionszeit 300 °C & 3 d mit der Gesamtausbeute von 953  $\mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



<sup>a</sup> Weitere Reaktionsbedingungen:  $p = 45 \text{ bar}$ ,  $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:2$

<sup>b-d</sup> analog zu Abbildung 7.9

Abbildung 7.10: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Montmorillonit, Temperaturen von 200 °C (oben), 250 °C (mitte), 300 °C (unten; Standardversuch) und den Reaktionszeiten von 7 d (bei 200 °C und 250 °C) und 3 d (300 °C; Standardversuch).

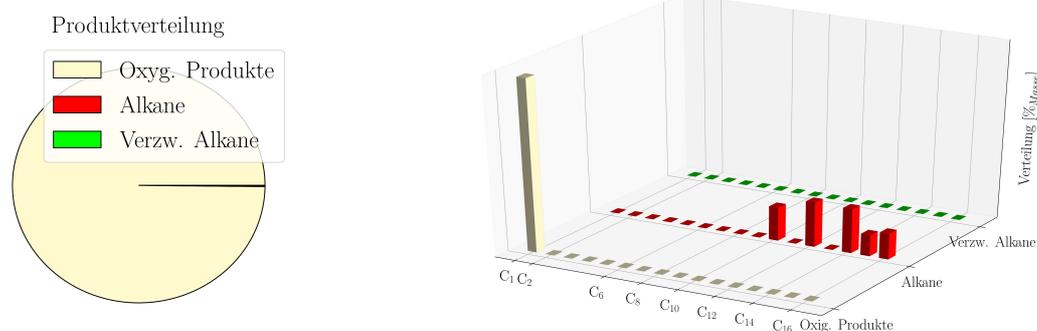
Die Produkt-Verteilungen bei den Experimenten sind fast gleich. Es sind hauptsächlich die oxygenierten Produkte entstanden, wobei der Ethanol-Anteil pro 50 °C zunimmt. Weiterhin ist deutlich sichtbar, dass bei 200 °C fast nur langkettige Alkane

gebildet wurden und bei 250 °C kürzere Alkane. Da hier eine Reaktionszeit von 7 d verwendet wurde und die Reaktionszeit bei 8 d und 300 °C auch nur wenige Alkane bildete, ist schwer zu sagen, ob das an der Temperatur oder an der Reaktionszeit liegt. Da allerdings die *n*-Alkane und besonders die *iso*-Alkane besondere Umstände benötigen (beispielsweise werden sie nur bei manchen Katalysatoren gebildet siehe Kap. 7.1), ist es durchaus möglich, dass sich deshalb nur die oxygenierten Produkte gebildet haben. Dass sich mehr langkettige *n*-Alkane gebildet haben, deckt sich mit Beobachtungen bei der FT-Reaktion in der es zwei Verfahren gibt:

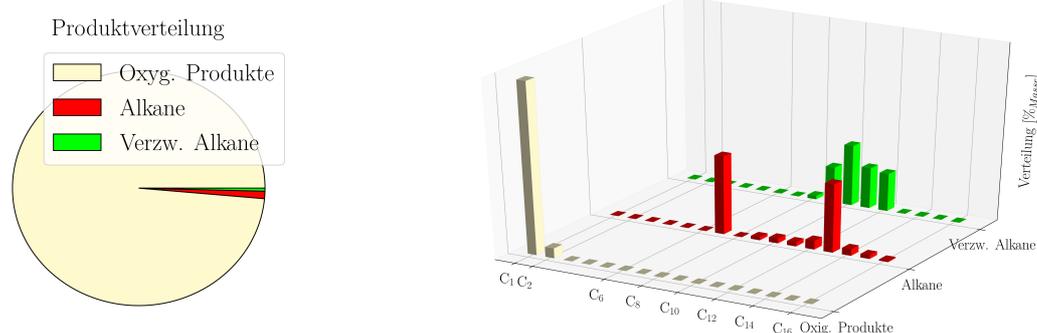
1. Das Niedrig-Temperatur-Verfahren, welches zu langkettigen Alkanen führt
2. Das Hoch-Temperatur-Verfahren, welches zu kurzkettingen Alkanen führt.

Um herauszufinden, ob sich Alkane nach einer längeren Reaktionszeit bilden und ob die Reaktion auch bei niedrigen Temperaturen ablaufen, wurden zwei Versuche mit den Temperaturen 150 °C bzw. 170 °C und den Reaktionszeiten von 14 d bzw. 17 d durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.11 dargestellt.

Temperatur und Reaktionszeit 170 °C & 17 d und der Gesamtausbeute von 2280  $\mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Temperatur und Reaktionszeit 150 °C & 14 d und der Gesamtausbeute von 948  $\mu\text{g}^a$   
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



<sup>a-d</sup> analog zu Abbildung 7.10

Abbildung 7.11: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Montmorillonit, Temperaturen von 150 °C (oben) und 170 °C (unten) und den Reaktionszeiten von 14 d (bei 150 °C) und 17 d (bei 170 °C).

Auch bei 150 °C bzw. 170 °C haben sich nur Spuren von *n*-Alkanen und keine *iso*-Alkane gebildet. Allerdings ist deren Ausbeute gestiegen oder gleich geblieben, wobei die Reaktionstemperatur von 170 °C die Ausbeute an oxygenierten Produkten verdoppelte. Auch in diesen Experimenten nimmt der Ethanol-Anteil zu.

Um zu sehen, ob diese gezeigten Effekte eventuell auch einen Einfluss auf andere Katalysatoren besitzen, wurden die unterschiedliche Katalysatoren in die CO<sub>2</sub>-Fixierung mit unterschiedlichen Temperaturen eingesetzt. Eine Zusammenfassung der Bedingungen, Katalysatoren und Ergebnisse ist in Tabelle 7.11 aufgelistet.

Tabelle 7.11: Produktmassen und relative Veränderung der Ausbeuten bei Variation der Reaktionszeit (t), Temperatur (T) und des Katalysators beim Standardversuch (SV)<sup>a</sup>. Grün markierte Werte besitzen eine höhere Ausbeute als der SV.

Katalysator <sup>b</sup>		Bedingungen		m(Produkte) <sup>c</sup>			Vergleich zum SV <sup>c</sup>		
Metall- quelle	Mineral	t [d]	T [ °C]	oxy. P [μg]	N	Σ [μg]	oxy. P [%]	N	Σ [%]
Cdc	Kg	6	220	1483	1	1484	217.6	0.4	155.6
Cdc	Cc	10	200	66	-	67	9,8	0,2	7,0
Cdc	Ha	10	200	1	8	10	0,1	5,4	1,1
Cdc	Ha	4	200	-	1	1	0,0	0,9	0,1
Va*	Ol*	39	300	39	5	44	5,7	3,0	4,6

<sup>a</sup> siehe Tabelle 6.3; Katalysator = *Campo del Cielo*@Montmorillonit, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1:2, p = 45 bar, T = 300 °C, t = 3 d

<sup>b</sup> *Campo del Cielo* (CdC), Vulkanasche (Va), Kieselgel (Kg), Calciumcarbonat (Cc), Hydroxylapatit (Ha), Olivin (Ol)

\* hergestellt in der Kugelmühle

<sup>c</sup> oxygenierte Produkte (oxy. P), *n*-Alkane (N), *Iso*-Alkane (*Iso*, falls vorhanden), Gesamt (Σ)

Bei dem Experiment mit *Campo del Cielo*@Kieselgel, der Temperatur von 220 °C und einer Reaktionszeit von 6 d, ergibt sich auch hier, dass keine *n*-Alkane gebildet werden und die Ausbeute zwar besser als im Standardversuch aber nicht so gut ist, wie derselbe Katalysator bei 300 °C und 3 d. Auch bei 200 °C und 10 d bzw. 4 d lieferte der Hydroxylapatit-Katalysator keine Produkte. Eine kleine Ausbeutenerhöhung ist bei dem Calciumcarbonat-Katalysator zu sehen. Auch bei Vulkanasche vermischt mit Olivin hat die längeren Reaktionszeit keinen Einfluss auf die Ausbeute. Somit hat eine Temperatursenkung in der Reaktion mit den kaum katalytisch aktiven Materialien keine Veränderung der Aktivität zur Folge. Bei einem katalytisch aktiven Katalysator (*Campo del Cielo*@Kieselgel) zeigten sich die gleichen Ergebnisse: Eine Temperatursenkung verringert die Ausbeute auch bei einer Verlängerung der Reaktionszeit und es werden keine Alkane produziert.

### 7.2.3 Zusammenfassung des Einflusses von Temperatur & Rkt.-Zeit

Die Abhängigkeit der Ausbeute und Produktverteilung (beides in mg) von der Reaktionszeit und Temperatur befindet sich in Abbildung 7.12.

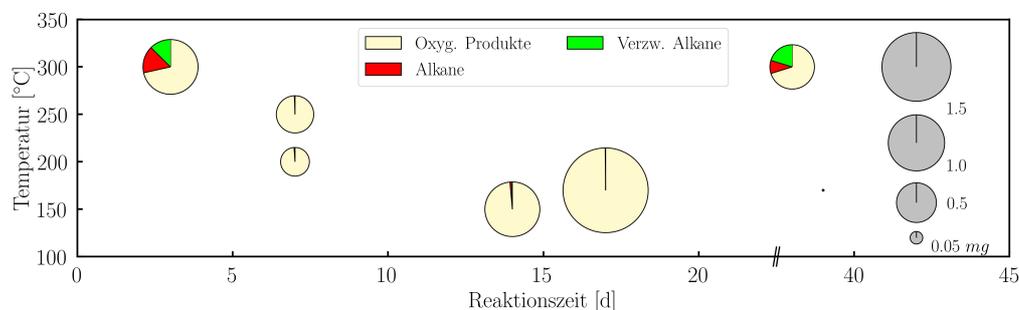


Abbildung 7.12: Produktverteilung und Ausbeute in mg der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Montmorillonit bei verschiedenen Reaktionszeiten (3-38 d) und Temperaturen (150 – 300 °C). Für weitere Erklärungen siehe Abbildung 7.7.

Prinzipiell nimmt die Ausbeute mit der Temperatur und der Reaktionszeit zu. Letzteres trifft allerdings nicht auf die Versuche bei 300 °C zu. Dies sind auch die einzigen Experimente in dieser Reihe, die *n*-Alkane bzw. *iso*-Alkane gebildet haben. Der oxygenierte Anteil nimmt zunächst über die Zeit zu, während der *n*-Alkan-Anteil abnimmt und nur noch kurzkettenige *n*-Alkane vorliegen. *Iso*-Alkane (*Iso*) werden nicht gebildet. Nach 38 d nimmt der Anteil an *n*-Alkanen wieder zu und der Anteil an *iso*-Alkanen übertrifft sogar den Standardversuch. Dies liegt unter anderem daran, dass nun auch dimethylierte Verbindungen gebildet werden.

Um die Katalysatoraktivität zu bestimmen, wurde wieder die Wechselzahl berechnet und ein Blasendiagramm erstellt (Abbildung 7.13).

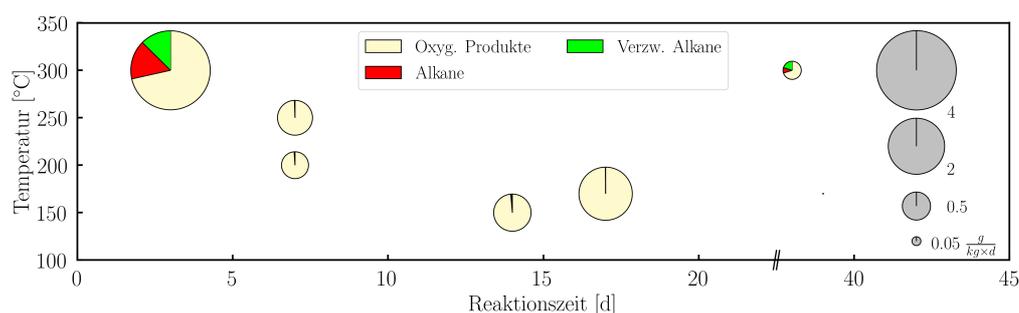


Abbildung 7.13: Produktverteilung und Wechselzahl (TON) der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Montmorillonit bei verschiedenen Reaktionszeiten (3-38 d) und Temperaturen (150 – 300 °C). Für weitere Erklärungen siehe Abbildung 7.7.

In diesem Graphen kann man gut erkennen, dass die Wechselzahl mit der Reaktionszeit abfällt bei 300 °C. Die größte Wechselzahl ist deshalb bei 300 °C und 3 d. Alle anderen Wechselzahlen nehmen über die Zeit oder mit höheren Temperatur zu. Prinzipiell lässt sich sagen, dass bei niedrigen Temperaturen, trotz langer Reaktionszeiten, keine *n*-Alkane oder *iso*-Alkane gebildet werden, obwohl der Versuch bei 38 d und 300 °C, zeigt, dass die prozentualen Anteile von *n*-Alkanen und *iso*-Alkanen bei sehr langen Reaktionszeit zunehmen.

Zusammengefasst zeigen sich also folgende markante Auffälligkeiten:

1. Temperaturerhöhungen führen in der Regel zu einer Ausbeute-Erhöhung.
2. Eine längere Reaktionszeit führt in der Regel zu einer höheren Ausbeute.
3. Unter 250 °C werden kaum *n*-Alkane und keine *iso*-Alkane gebildet.
  4. Die Reaktionszeit hat bei 300 °C einen großen Einfluss auf die Produktverteilung, da vermutlich über die Zeit die Produkte zerfallen und neu gebildet werden.
5. Es wurden dimethylierte Alkane nach 38 d und 300 °C nachgewiesen.
  6. Temperaturen um die 250 °C führen zu kurzkettigen Alkanen,
  7. Temperaturen von 200 °C führen zu langkettigen Alkanen.
8. Temperaturerhöhungen führen zu einem höheren Ethanol-Anteil.

## 7.3 Druck und verschiedene Gaszusammensetzungen

Dieses Kapitel beschäftigt sich zunächst mit der Abhängigkeit der Reaktion vom Druck (Kapitel 7.3.1) und anschließend mit der Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung (Kapitel 7.3.2). Folgend wird der Wasserstoff durch Wasser ersetzt (Kapitel 7.3.3) und zum Schluss werden die Ergebnisse nochmals zusammengetragen (Kapitel 7.3.4). Auch für die Analyse der atmosphärischen Bedingungen (Druck und Verhältnis zwischen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>) wurde der Katalysator *Campo del Cielo*@Montmorillonit bei 300 °C (effizienteste Temperatur; siehe Kapitel 7.2) für 2-3 d verwendet.

### 7.3.1 Einfluss des Drucks

Zunächst wurde eine Minderung des Druckes auf 35 bar, 21 bar und 9 bar mit gleichem H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>-Verhältnis (2:1) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.12 zusammengetragen.

Tabelle 7.12: Produktmassen und relative Veränderung der Ausbeuten bei Variation des Gesamtdrucks p(gesamt) beim Standardversuch<sup>a</sup>. Grün markierte Werte besitzen eine höhere Ausbeute als der Standardversuch.

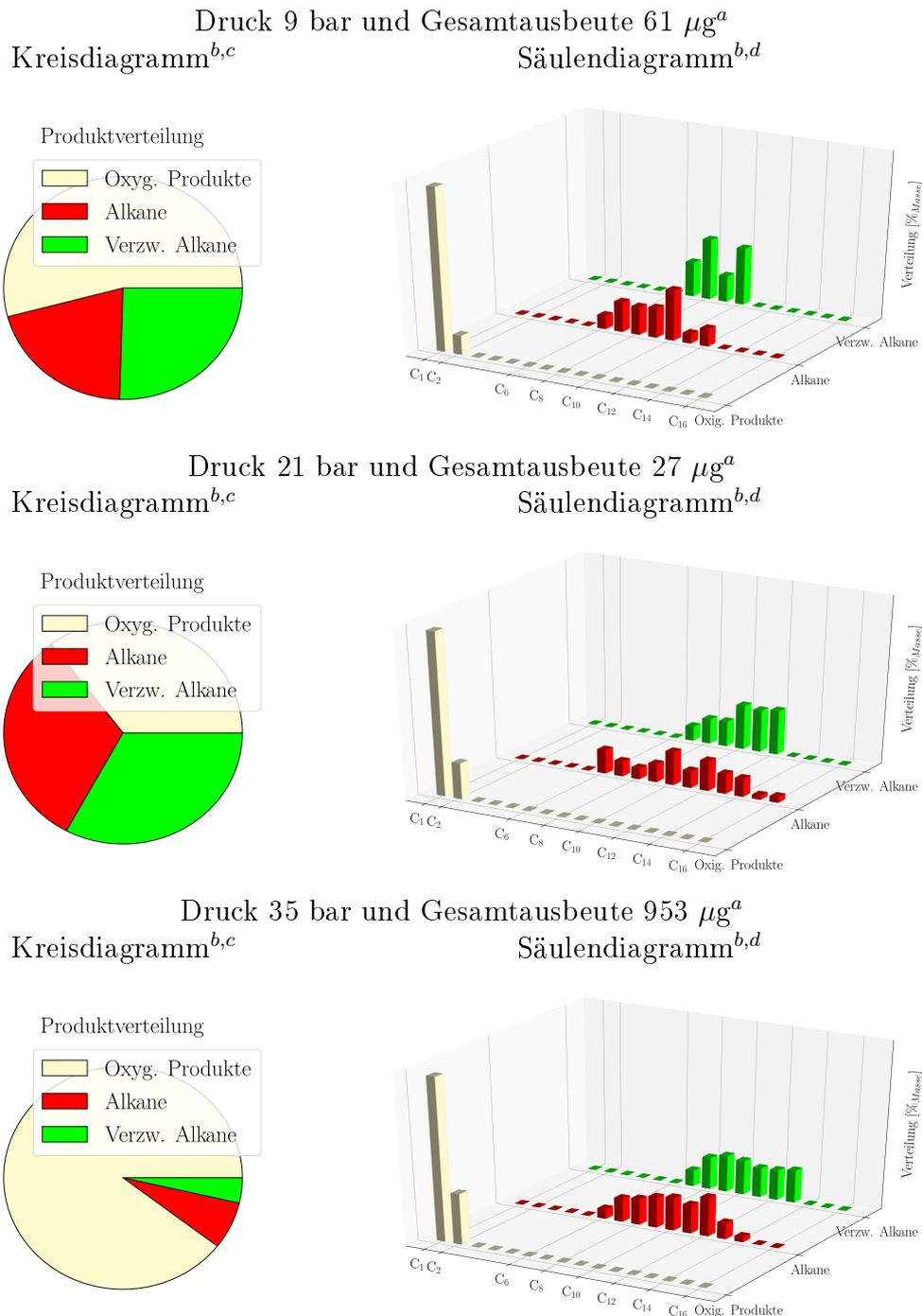
Druck p(gesamt) [bar]	m(Produkte) <sup>b</sup>				Vergleich zum Standardversuch <sup>b</sup>			
	oxy. P [μg]	<i>N</i> [μg]	<i>Iso</i> [μg]	Σ [μg]	oxy. P [%]	<i>N</i> [%]	<i>Iso</i> [%]	Ausbeute [%]
9	33	12	16	61	4,8	8,2	13,0	<b>6,4</b>
21	9	9	9	27	1,4	5,6	7,3	<b>2,8</b>
35	209	23	19	252	30,7	15,3	16,1	<b>26,4</b>
45	682	152	120	953	Standardversuch			

<sup>a</sup> siehe Tabelle 6.3; Katalysator = *Campo del Cielo*@Montmorillonit, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1:2,

p = 45 bar, T = 300 °C, t = 3 d

<sup>b</sup> oxygenierte Produkte (oxy. P), *n*-Alkane (*N*), *Iso*-Alkane (*Iso*, falls vorhanden), Gesamt (Σ)

Wie zu erwarten nimmt durch die Druckerniedrigung die Ausbeute ab. Die genauen Ergebnisse sind in der Abbildung 7.14 zusammengetragen. Fast alle *n*-Alkane und *iso*-Alkane kommen in den Versuchen vor. Während sich der *n*-Alkananteil erhöht, beträgt dessen Ausbeute allerdings nur noch ungefähr ein Drittel des Standardversuchs. Der Versuch bei 21 bar scheint eine Veränderung des Reaktionsmechanismus hervorzurufen, da bei 9 bar der Anteil an *iso*-Alkanen höher liegt als der der *n*-Alkane. Bei 21 bar scheint sich dies zu ändern und der Anteil aller Stoffklassen ist gleich. Dies könnte auch den Ausbeuteverlust bei 21 bar erklären. Wobei dies auch Schwankungen durch Aufarbeitung oder Quantifizierung hervorgerufen werden könnte. Anschließend ist die Reihenfolge der Stoffklassen oxygenierte Produkte, *n*-Alkane und *iso*-Alkane.



<sup>a</sup> Weitere Reaktionsbedingungen: T = 300 °C, t = 2-3 d, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1:2

<sup>b</sup> oxygenierte Produkte (gelb; Methanol, Acetaldehyd und Ethanol),

*n*-Alkane (rot; *n*-Hexan bis -Hexadecan), *iso*-Alkane (grün; *iso*-Heptan bis -Pentadecan)

<sup>c</sup> in Massenprozent

<sup>d</sup> in Massenprozent pro Gruppe

Abbildung 7.14: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Montmorillonit und einem Gesamtdruck von 9 bar (oben), 21 bar (mitte) und 45 bar (unten; Standardversuch).

### 7.3.2 Einfluss des Partialdrucks

Nun werden die Ergebnisse mit der schrittweisen Erhöhung des Partialdrucks von Kohlenstoffdioxid diskutiert. Dabei wurde der Gesamtdruck von 45 bar beibehalten. Die verwendeten Verhältnisse sind: 27:19, 8:7, 1:1, 7:8, 19:26, 1:2. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.13 zusammengefasst.

Tabelle 7.13: Wechselzahlen und relative Veränderung der Ausbeuten bei Variation der Partialdrücke von Wasserstoff  $p(\text{H}_2)$  und Kohlenstoffdioxid  $p(\text{CO}_2)$ . Grün markierte Werte besitzen eine höhere Ausbeute als der Standardversuch<sup>a</sup>.

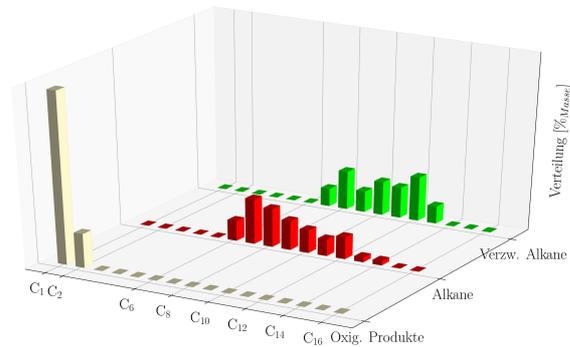
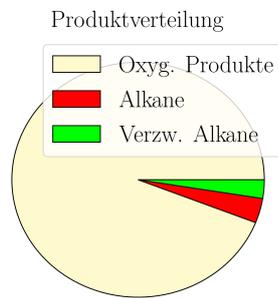
Partialdruck		m(Produkte) <sup>b</sup>				Vergleich zum Standardversuch <sup>b</sup>			
$p(\text{H}_2)$ [bar]	$p(\text{CO}_2)$ [bar]	oxy. P	<i>N</i> [ $\frac{\text{g}}{\text{kg}\cdot^\circ\text{C}}$ ]	<i>Iso</i>	$\Sigma$ [ $\frac{\text{g}}{\text{kg}\cdot^\circ\text{C}}$ ]	oxy. P [%]	<i>N</i> [%]	<i>Iso</i>	Ausbeute [%]
41	5	0,111	0,040	0,013	0,164	3,9	6,3	2,6	<b>4,1</b>
30	15	2,837	0,632	0,499	3,968	Standardversuch			
28	17	5,154	0,091	0,011	5,255	181,7	14,4	2,2	<b>132,4</b>
27	19	5,367	0,224	0,160	5,751	189,2	35,5	32,1	<b>144,9</b>
24	21	6,870	0,248	0,187	7,305	242,2	39,2	37,5	<b>184,1</b>
22,5	22,5	4,345	0,138	0,061	4,544	153,2	21,9	12,2	<b>114,5</b>
21	24	4,729	0,098	0,082	4,908	166,7	15,5	16,4	<b>123,7</b>
19	26	4,985	0,382	0,203	5,571	175,7	60,5	40,7	<b>140,4</b>
15	30	1,749	0,054	0,059	1,863	61,7	8,6	11,8	<b>46,9</b>
5	40	3,343	0,130	0,246	3,719	117,8	20,6	49,2	<b>93,7</b>

<sup>a</sup> siehe Tabelle 6.3; Katalysator = *Campo del Cielo*@Montmorillonit,  $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:2$ ,  $p = 45$  bar,  $T = 300$  °C,  $t = 3$  d

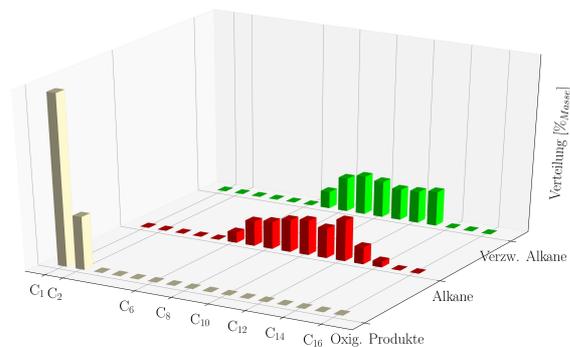
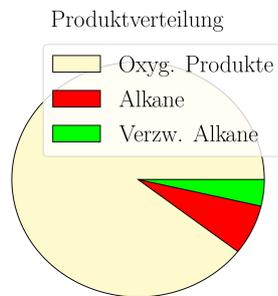
<sup>b</sup> oxygenierte Produkte (oxy. P), *n*-Alkane (*N*), *Iso*-Alkane (*Iso*, falls vorhanden), Gesamt ( $\Sigma$ )

Im Allgemeinen führt eine Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks und eine Erniedrigung des  $\text{H}_2$ -Partialdrucks zu einer höheren Aktivität. Lediglich bei sehr niedrigen  $\text{H}_2$ -Drücken von 15 bar und 5 bar und einem sehr niedrigen  $\text{CO}_2$ -Druck von 5 bar sinkt die Gesamtausbeute im Vergleich zum Standardversuch. Das Maximum der Aktivität scheint nahe dem Verhältnis von 1:1 zu liegen unterliegt aber signifikanten Schwankungen. Die Produktverteilungen und die Kohlenstoffverteilungen einiger ausgewählter Experimente sind in Abbildung 7.15 gezeigt. Bei allen Versuchen sinkt die Ausbeute bei den *n*-Alkanen und *iso*-Alkanen, obwohl alle *n*-Alkane und *iso*-Alkanen gebildet werden.

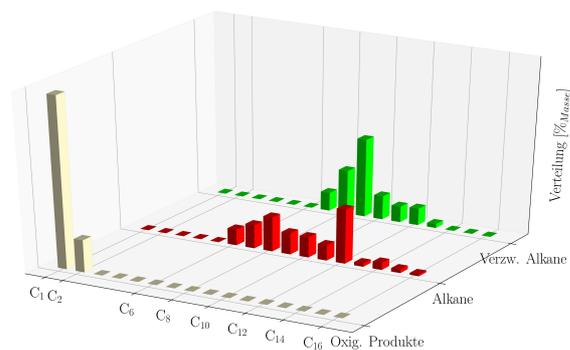
Partialdruck: 24 bar H<sub>2</sub> & 21 bar CO<sub>2</sub> mit der Gesamtausbeute von 1713 µg  
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Partialdruck: 19 bar H<sub>2</sub> & 26 bar CO<sub>2</sub> mit der Gesamtausbeute: 834 µg  
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



Partialdruck: 5 bar H<sub>2</sub> & 40 bar CO<sub>2</sub> mit der Gesamtausbeute von 575 µg  
 Kreisdiagramm<sup>b,c</sup> Säulendiagramm<sup>b,d</sup>



<sup>a</sup> Weitere Reaktionsbedingungen: T = 300 °C, t = 2-3 d, p = 45 bar

<sup>b</sup> oxygenierte Produkte (gelb; Methanol, Acetaldehyd und Ethanol),  
 n-Alkane (rot; n-Hexan bis -Hexadecan), iso-Alkane (grün; iso-Heptan bis -Pentadecan)

<sup>c</sup> in Massenprozent <sup>d</sup> in Massenprozent pro Gruppe

Abbildung 7.15: Gesamtausbeute, Produktverteilung (links) und Kohlenstoffverteilung (rechts) bei der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Montmorillonit und Gasmischungen aus CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 24:21 (oben), 19:26 (mitte) und 1:9 (unten).

### 7.3.3 Einfluss von Wasser

Da die CO<sub>2</sub>-Fixierung auch bei einem niedrigen H<sub>2</sub>-Partialdruck ablief, wurde nun statt Wasserstoff Wasser zugegeben. Eisen kann Wasser zu Wasserstoff reduzieren und es entsteht Eisenoxid (siehe Abbildung 7.16).

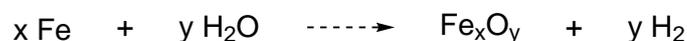


Abbildung 7.16: Reduktion von Wasser zu Wasserstoff mithilfe von Eisen, welches selber zu einem Eisenoxid oxidiert wird.

Da auch Eisenoxid katalytisch aktiv sein kann, ist es naheliegend, dass die CO<sub>2</sub>-Fixierung auch unter diesen Umständen ablaufen könnte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.14 zusammengefasst.

Tabelle 7.14: Produktmassen und Wechselzahl (TON) bei der Reaktion von unterschiedlichen Volumina an Wasser V(H<sub>2</sub>O) und Kohlenstoffdioxid unter Verwendung des Katalysators *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Montmorillonit.

Bedingungen		m(Produkte) <sup>a</sup>			TON <sup>a</sup>		
V(H <sub>2</sub> O) mL	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	oxy. P [μg]	N [μg]	Σ [μg]	oxy. P [ $\frac{g}{kg \cdot ^\circ C}$ ]	N [ $\frac{g}{kg \cdot ^\circ C}$ ]	Σ [ $\frac{g}{kg \cdot ^\circ C}$ ]
0,1	40	3	-	3	0,008	-	0,008
0,2	40	23	-	23	0,074	-	0,074
1,0	40	82	2	84	0,117	0,003	0,120

<sup>a</sup> oxygenierte Produkte (oxy. P), *n*-Alkane (N), *Iso*-Alkane (*Iso*, falls vorhanden), Gesamt (Σ)

Durch Zugabe von Wasser wurde ein minimaler Umsatz detektiert, welcher 0,3%, 2,5% und 8.8% des Standardversuchs entspricht. Die niedrige Ausbeute liegt vermutlich an dem sehr niedrigen Wasserstoff-Partialdruck bzw. an der Tatsache, dass der Katalysator durch die Wasserzugabe teilweise sintert<sup>4</sup>. Sowohl die Ausbeute als auch die Wechselzahl steigen mit der Zugabe von mehr Wasser an. Es wurden allerdings nur oxygenierte Produkte gebildet.

<sup>4</sup>Sintern beschreibt den Vorgang in dem die Aktivität des Katalysators durch Oberflächen-Veränderung nachlässt.

### 7.3.4 Zusammenfassung des Einflusses von Partialdruck & Druck

Die Einflüsse der Gaszusammensetzung und des Druckes auf die Ausbeuten in mg werden in Abbildung 7.17 dargestellt.

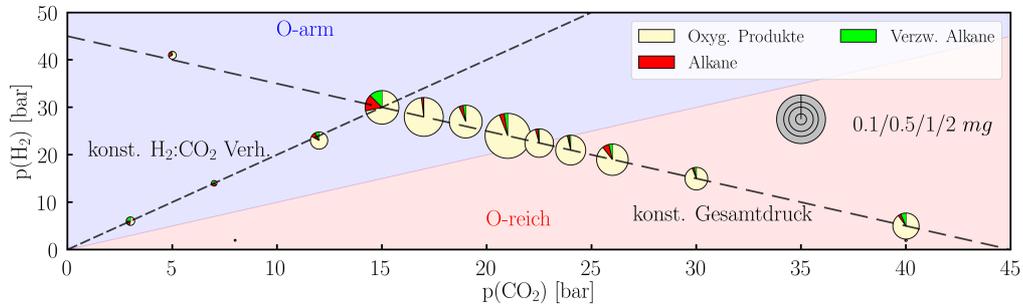


Abbildung 7.17: Produktverteilung und Ausbeute in mg der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Montmorillonit bei verschiedenen Partialdrücken von Kohlenstoffdioxid (3-40 bar) und Wasserstoff (2-40 bar). Für weitere Erklärungen siehe Abbildung 7.7. Blau kennzeichnet die reduktive (sauerstoffarme) Atmosphäre indem Wasserstoff überwiegt und rot markiert die weniger reduktive (sauerstoffreiche) Atmosphäre in der Kohlenstoffdioxid überwiegt.

Die Produktverteilung ändert sich nicht sehr stark bei der Veränderung der Gaszusammensetzung, aber bei der Veränderung des Druckes schon. Während die Ausbeute mit zunehmenden Druck steigt, bleibt sie bei Änderung der Gaszusammensetzung beinahe konstant. Die Einflüsse auf die Wechselzahl (TON) werden in Abbildung 7.18 dargestellt. Die Trends in Abbildung 7.18 decken sich mit denen in Abbildung 7.17.

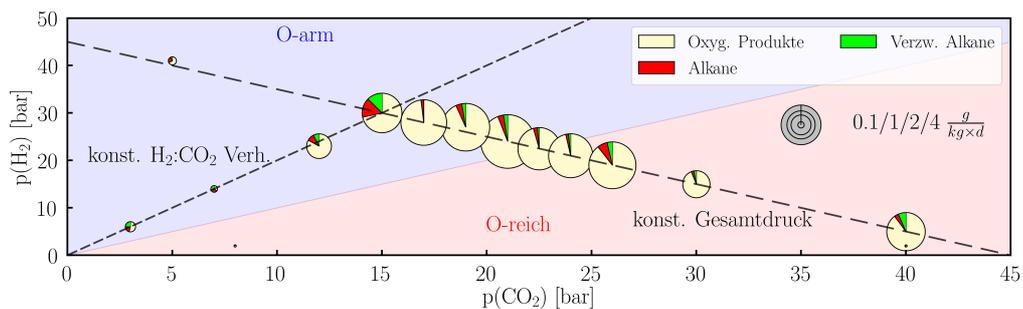


Abbildung 7.18: Produktverteilung und Wechselzahl der Reaktion mit dem Katalysator *Campo del Cielo* (Nanopartikel) auf Montmorillonit bei verschiedenen Partialdrücken von Kohlenstoffdioxid (3-40 bar) und Wasserstoff (2-40 bar). Für weitere Erklärungen siehe Abbildung 7.7. Blau kennzeichnet die reduktive (sauerstoffarme) Atmosphäre indem Wasserstoff überwiegt und rot markiert die weniger reduktive (sauerstoffreiche) Atmosphäre in der Kohlenstoffdioxid überwiegt.

Zusammenfassend lässt sich also folgendes sagen:

1. Die Druckerniedrigung bringt prinzipiell einen Ausbeuteverlust.
2. Bei Druckerniedrigung wird der Anteil der oxygenierten Produkte kleiner.
3. Die Erhöhung des Partialdrucks von Kohlenstoffdioxid führt zu einer höheren Katalysatoraktivität, wobei das Maximum ungefähr bei einem Verhältnis von 1:1  $H_2$  und  $CO_2$  liegt.
4. Bei einem Verhältnis von unter 2:1  $H_2$  und  $CO_2$  hat der Partialdruck von Kohlenstoffdioxid einen Einfluss auf die Ausbeute, aber nur einen geringen Einfluss auf die Produktverteilung.
5. Bei einem Verhältnis von über 2:1  $H_2$  und  $CO_2$  wird die Ausbeute geringer und der Partialdruck von Wasserstoff hat einen Einfluss auf die Produktverteilung.
6. Beim Ersetzen von Wasserstoff mit Wasser wurde ein geringer Umsatz von oxygenierten Produkte detektiert.



# Kapitel 8

## Vorüberlegungen & ein 1. Versuch zur CO<sub>2</sub>-Fixierung mit NH<sub>3</sub>

Da die CO<sub>2</sub>-Fixierung gründlich untersucht wurde und ausreichend Ergebnisse und Produkte lieferte, wurde nun dem System die Stickstoff-Lieferant Ammoniak bzw. Harnstoff (wurden in Kapitel 2.2.4 diskutiert) zugefügt und die Produkte analysiert. Ziel ist eine Synthese der Vorläufermoleküle für stickstoffhaltige Biomoleküle. Dabei wird zunächst die experimentelle Durchführung beschrieben (Kapitel 8.1). Anschließend die Produkt-Verteilungen von einem Versuch (Kapitel 8.2) und folgend die entstandenen homologen Reihen (Kapitel 8.3) diskutiert. Dann wird nochmal auf die Entstehung möglicher Biomoleküle und Ringsysteme eingegangen (Kapitel 8.4) und am Ende wird dieses Kapitel nochmals zusammenfasst (Kapitel 8.5).

### 8.1 Experimentelle Durchführung

Zunächst wird wieder die praktische Umsetzung der Idee in einem Labor-Setup beschrieben (Kapitel 8.1.1). Im Anschluss wird im Kapitel 8.1.2 auf die Analytik und Auswertung eingegangen. Diese beinhaltet auch eine programmierte Datenauswertung, welche genauer im Kapitel 8.1.3 erläutert wird. Zum Schluss werden nochmals die Unterschiede zwischen der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit und ohne Stickstoff zusammengetragen (Kapitel 8.1.4).

#### 8.1.1 Ablauf im Labor

Die Umsetzung dieses Modells sollte ähnlich ablaufen wie die der CO<sub>2</sub>-Fixierungen ohne Stickstoff-Lieferanten. Allerdings ist die Zugabe eines weiteren Gases in den verwendeten Apparaturen nur schwer möglich, unter anderem auch, weil Ammoniak korrosiv ist. Deshalb wurde Ammoniumcarbonat verwendet, welches in Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Wasser bei Temperaturen über 58 °C zerfällt (siehe Abbildung 8.1

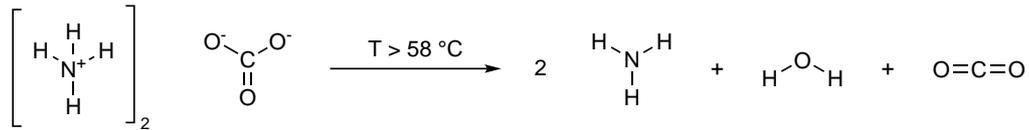


Abbildung 8.1: Zerfall von Ammoniumcarbonat zu Ammoniak, Wasser und Kohlenstoffdioxid bei Temperaturen über 58 °C.

Allerdings ist es nicht möglich, bei den bisher verwendeten Carl Roth Autoklaven ein Pulver hinzuzufügen, da der Autoklav nach der Reduktion nicht geöffnet werden sollte<sup>1</sup> und es keine Öffnung zum nachfüllen an dem Autoklaven gibt. Deshalb wurde auf ein neues Modell von Berghof zurückgegriffen. Dieses Modell hat einen anderen Aufbau, so dass nur Temperaturen bis 265 °C erreicht werden können.

Aufgrund der steigenden Polarität der Moleküle durch den Stickstoffeinbau und der damit verbundenen höheren Siedepunkte, konnte die Aufarbeitung nicht über eine Destillation erfolgen. Deshalb wurde eine Extraktion durchgeführt. Dazu wurde der Katalysator in ein Rundkolben mit Magnetrührer gegeben und der Katalysator wurde anschließend mit 2 mL Methanol versetzt und für 20 min gerührt. Mithilfe einer Spritze wurde die Flüssigkeit abgezogen und mit einem Spritzenfilter gefiltert.

### 8.1.2 Analytik

Aufgrund der sehr viel schwereren und sehr polaren Produkte und der Extraktion, konnte bei dieser Art von Reaktion keine Gaschromatographie verwendet werden. Deshalb wurde auf die Ultra-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (Ultra High Performance Liquid chromatography; UHPLC) umgestiegen. Diese wurde an ein Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometer gekoppelt. Die Trennung erfolgte dabei über die Säule Acclaim RSLC 120 C18 (2.2 μm, 120 , 2.1 x 100 mm). Von der extrahierten Probe wurde der pH-Wert (meist ungefähr bei 8) gemessen, um zu vermeiden, dass zu basische Flüssigkeiten in die UHPLC-qToF und auf die Säule gelangen. Aufgrund der hohen Auflösung der qToF wurde die Flüssigkeit nochmals 1:100 verdünnt und gefiltert.

Die Trennung erfolgte mit den Laufmitteln Wasser und Acetonitril. Es hat mit einem Lösungsmittelgradienten von 95% Wasser und 5% Acetonitril begonnen. Anschließend wurde 40 min ein Gradient verwendet, welcher mit 5% Wasser und 95% Acetonitril endete. Diese Konzentration wurde 20 min gehalten. Anschließend erfolgte die Reäquilibration<sup>2</sup> mit 95% Wasser und 5% Acetonitril. Das mittels eines UV-Detektors erhaltene Chromatogramm zeigte keine neuen Signale, vermutlich durch die niedrige Konzentration. Die Produkte wurden daher über Massenspektrometrie bestimmt. Hier wurde ein Elektronen-Spray-Ionisation verwendet. Bei diesem wird das Molekül nur ionisiert und nicht fragmentiert. Deshalb erhält man nur die exakte Masse und keine Fragmentierung. Dies ermöglicht es, aufgrund der hohen Auflösung, die Summenformel herauszufinden.

<sup>1</sup>Beim öffnen des Autoklaven würden die reduzierten Eisenpartikel wieder oxidiert werden.

<sup>2</sup>Während der Reäquilibration wird das anfängliche Konzentrationsverhältnis wieder hergestellt, damit die nächste Messung die gleichen Gegebenheiten besitzt.

### 8.1.3 Programmierung

Für die Auswertung dieser Versuche wurde mithilfe der Agilent-Software die entstandenen Peaks nach deren Massen, Retentionszeiten und deren Integral katalogisiert, gefiltert und in einer Datei abgespeichert. Mit diesen Dateien wurde weiter gearbeitet. Da diese Datei mehrere tausend Verbindungen aufführte, wurde ein Massen-Suchprogramm<sup>3</sup> geschrieben, welches die exakte Masse von Molekülen mit festgelegter Anzahl (wird angegeben) an den Atomen O, N, C, H erstellt und mit den in der Tabelle enthaltenen experimentellen Daten vergleicht. Als Kriterium wurde die relative Abweichung der berechneten ( $m_{calc}$ ) und experimentell gemessenen Masse ( $m_{exp}$ ) verwendet. Eine Übereinstimmung liegt vor, wenn diese unter 5 ppm lag:

$$\frac{|m_{calc} - m_{exp}|}{m_{calc}} \cdot 10^6 > 5 \text{ [ppm]}, \quad (8.1)$$

Da es nicht klar ausgeschlossen werden kann, dass manche Massen auch durch Verunreinigungen vom Autoklaven, Aufarbeitung, Edukten, Lösungsmitteln, UH-PLC, UHPLC-Säule und der qTOF selber in das System gelangt sein könnten, wurden zusätzliche blank-Messungen durchgeführt: Die Reaktion ohne Metalle (nur mit Montmorillonit bei 230 °C, 45 bar, 2:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>, 5 d) und drei Messungen vom Katalysator nach der Reduktion. Da es zu Verschleppungen vom Autoklaven, der Säule usw. kommen kann oder einer katalytischen Aktivität von Montmorillonit, wurde bei allen über Gleichung (8.1) detektierten Verbindungen der Quotient des Integrals aus den Reaktionen und (falls Vorhanden) aus den blank-Messungen gebildet. Lag dieser Wert unter 2 wurde diese Verbindung im Experiment nicht signifikant mehr gebildet als in den blank-Messungen und wurde deshalb verworfen:

$$\frac{Integral_{exp}}{Integral_{blank}} > 2 \quad (8.2)$$

Durch die vielen verschiedenen Möglichkeiten und großen Produkte, kam es häufig zu Duplikaten.<sup>4</sup> Eine Doppelzählung wurde vermieden, indem nur eine exakte Masse verwendet wurde und zwar diejenige, welche die niedrigste ppm-Abweichung (siehe Formel 8.1) aufwies. Die entstandenen Stoffklassen wurden nach Doppelbindungsgehalt, Stickstoffgehalt und Sauerstoffgehalt sortiert, in ein geeignetes Diagramm übertragen und ausgewertet (siehe mehr in Kapitel 8.2). Der Testlauf hatte den Suchlauf mit Verbindungen bis jeweils 20 Doppelbindungen, Stickstoffatomen und Sauerstoffatomen. Die Anzahl an Kohlenstoffatomen wurde auf 3-21 festgelegt. Dabei wurden zwei verschiedene Extraktions-Dateien verwendet (generiert durch die Agilent-Software):

1. Extraktionsmethode 1: Die Toleranzgrenze für die Retentionszeit wurde auf 0.5 min gesetzt und das Integral auf mindestens 1000.
2. Extraktionsmethode 2: Die Toleranzgrenze für die Retentionszeit wurde auf 1 min gesetzt.

---

<sup>3</sup>Dieses Programm wurde mithilfe von Laurens Peters angefertigt.

<sup>4</sup>Als Duplikate werden in dieser Arbeit Moleküle bezeichnet, die bei unterschiedlicher Summenformel eine ähnliche exakte Masse aufweisen.

So ergaben sich die in Abbildung 8.2 dargestellten Ergebnisse. Dabei gibt die x-Achse die Anzahl an Doppelbindungen, die y-Achse die Anzahl an Sauerstoffatomen an und die Aufteilung im Kreisdiagramm spiegelt die Anzahl an Stickstoffatomen (die verschiedenen Farben zeigen die Anzahl an Stickstoffatomen an; siehe Legende rechts oben im jeweiligen Diagramm) wider. Die Fläche der Kreise entspricht der summierten Integrale der mit der gegebenen Zahl an Doppelbindungen, Sauerstoffatomen und Stickstoffatomen (somit wurde über die Zahl der Kohlenstoffatome summiert) übereinstimmt. Somit zeigt die Größe der Kreise die ungefähre Ausbeute dieser Substanzklassen an.<sup>5</sup> In Abbildung 8.2 werden die beiden verschiedenen Extraktionsmethoden verglichen.

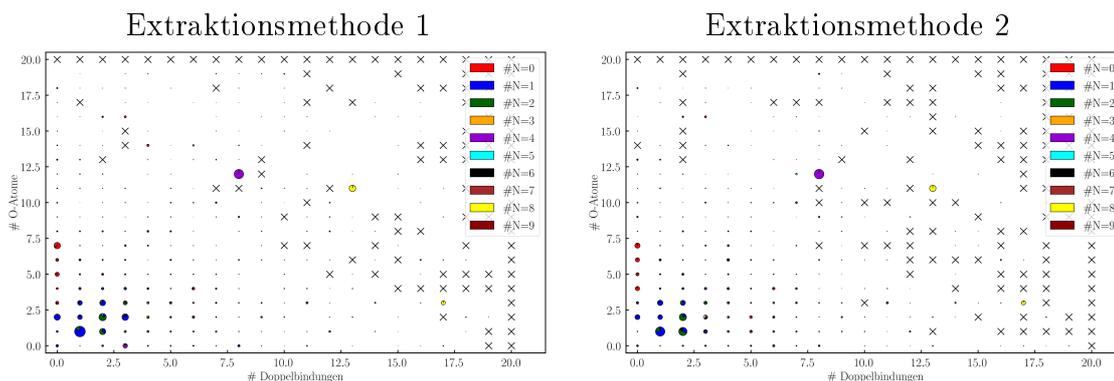


Abbildung 8.2: Reaktionsprodukte und Ausbeuten als summiertes Integral (Int.) bei den zwei getesteten Extraktionsmethoden 1 (links, Toleranzgrenze 0.5 min und Int. > 1000) und 2 (rechts, Toleranzgrenze 1.0 min). Die Produkte wurden nach der Anzahl (#) an Doppelbindungen (x-Achse, 0-20), Sauerstoffatomen (y-Achse, 0-20) und Stickstoffatomen (Farben im Kreisdiagramm, 0-9) sortiert. Ein x bedeutet, dass keine Verbindung detektiert wurde. Die Größe des Kreises spiegelt die Größe der summierten Integrale der Verbindungen wider. Der Bereich der Kohlenstoffatome wurde auf 3-21 Kohlenstoffatome festgelegt. Reaktionsbedingungen: NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:2:3, p = 110 bar, T = 265 °C, t = 5 d. Katalysator: *Campo del Cielo* (Nanopartikel)@Montmorillonit.

Die Abbildung mit der Extraktionsmethode 2 hat etwas weniger Verbindungen als die Abbildung mit der Extraktionsmethode 1. Dies liegt daran, dass mehr Verbindungen mit einer ähnlichen Retentionszeit (Toleranzzeit: 1 min) von den unterschiedlichen Versuchen zusammengefasst werden. Da zu Letzteren auch die blank-Messungen zählen, werden somit mehr Verbindungen herausgenommen und es liegen in der Extraktionsmethode 1 mehr Verbindungen vor, auch wenn hier das Integral mehr als 1000 sein muss.

Bei der Variante 2 der Datenextraktion mit dem Toleranzbereich von 0.5 min für die durchschnittliche Retentionszeit, wurde nochmals angeschaut, ob dadurch wichtige Verbindungen verloren gehen. Da die meisten aussortierten Massen in einem höheren Massenbereich liegen und dieser sehr viel ungenauer ist, wird davon ausgegangen, dass nichts wichtiges durch die Datenextraktion mit Extraktionsmethode 2 übersehen wird. Deshalb wurde für die Auswertung dieser Experimente die Ex-

<sup>5</sup>Aufgrund des komplexen Diagramms und weil keine genauere Interpretation an diesen Diagrammen stattfindet, wurde auf eine Kreisgrößen-Legende verzichtet.

traktionsmethode 2 verwendet (eine Minute Toleranzzeit für die durchschnittliche Retentionszeit).

#### 8.1.4 Vergleich der CO<sub>2</sub>-Fixierungen mit und ohne (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Um die Neuerungen im Labor-Aufbau, Analytik und der prinzipiellen Vorgehensweise nochmal in kurz wiederzugeben, werden die Unterschiede zwischen den beiden Reaktionen in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Tabelle 8.1: Vergleich der Experimente der reinen CO<sub>2</sub>-Fixierung mit den Experimenten der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Zugabe von Ammoniak. Die hier angegebenen Drücke entsprechen den Drücken bei Raumtemperatur.

Kategorie	CO <sub>2</sub> -Fixierung	CO <sub>2</sub> -Fixierung mit NH <sub>3</sub> -Zugabe
Autoklavensystem	Carl Roth	Berghof
Temperaturen [°C]	150-300	150-265
Drücke [bar]	9-45	0, 45
Analytik	GC-MS	UHPLC-MS
Aufarbeitung	Destillation	Extraktion
Lösungsmittel	Dichlormethan	Methanol

Für die Zugabe von Ammoniumcarbonat (oder Harnstoff) musste das Autoklavensystem gewechselt werden. Dadurch konnten nur noch Temperaturen von 265 °C erzielt werden. Weiterhin wurde nur der Standarddruck von 45 bar bei Raumtemperatur verwendet, da sich dieser als effizientester erwiesen hat bei der reinen CO<sub>2</sub>-Fixierung. Allerdings wurden auch Versuche mit keinem zusätzlichen Gas durchgeführt und es wurden auch verschiedene Druckverhältnisse verwendet (0:1, 1:2, 1:1, 2:1, 1:0, bei Raumtemperatur). Weiterhin erforderten die entstandenen Produkte eine andere Analytik-Methode. Somit wurde die UHPLC gekoppelt an die qTOF verwendet. Dazu wechselt die Aufarbeitung von Destillation zur Extraktion und das dazu verwendete Lösungsmittel (Dichlormethan zu Methanol bzw. Wasser).

## 8.2 Übersicht des Versuchs

Zunächst wurde ein Versuch durchgeführt und analysiert. Dazu werden zunächst die Bedingungen näher erläutert (Kapitel 8.2.1) und eine Übersicht über die entstehenden Verteilungen (Kapitel 8.2.2) bzw. Produkte dargestellt (Kapitel 8.2.3). Anschließend werden die möglichen homologen Reihen (Kapitel 8.3.1), die Festlegung der Kriterien für homologe Reihen (Kapitel 8.3.2) und die Strukturmöglichkeiten (Kapitel 8.3.3) diskutiert.

### 8.2.1 Bedingungen des Versuches

Der erste Versuch wurde unter den schon im Kapitel 6.3.1 beschriebenen Standardbedingungen durchgeführt, allerdings betrug die Reaktionszeit in diesem Versuch 5 d. Da allerdings, wie in Abbildung 9.22 beschrieben, das Ammoniumcarbonat in Kohlenstoffdioxid und Ammoniak (und Wasser) zerfällt, tragen diese auch zum Gesamtdruck bei. Weiterhin ändert sich durch Temperaturerhöhung auch der Druck. Der Druck und die Partialdrücke werden durch die Van-der-Waals-Gleichung berechnet (Gleichung 8.3)

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - \frac{a \cdot n^2}{V^2}, \quad (8.3)$$

wobei p der Druck, n die Stoffmenge, T die Temperatur, R die ideale Gaskonstante, V das Volumen, a der Kohäsionsdruck und b das Kovolumen ist. a und b sind stoffabhängige Parameter. Alle damit erhaltenen und verwendeten Bedingungen für diesen Versuch sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Tabelle 8.2: Bedingungen des ersten Versuchs (Standardbedingungen) mit (von links nach rechts) dem Katalysator, der Masse des zugegeben Ammoniumcarbonats (m in g), dem Partialdruck (p in bar) von Ammoniak (NH<sub>3</sub>), Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>), dem Gesamtdruck (Σ), dem ungefähren Gasverhältnis (Verhältnis NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>), der Temperatur (T in °C) und die Reaktionszeit (t in d).

Katalysator	m [g] (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	p [bar]				Σ	Verhältnis NH <sub>3</sub> :CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub>	T [°C]	t [d]
		NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>					
1 g CdC@Mont	4	18	37	55	110	≈ 1:2:3	265	5	

### 8.2.2 Verteilungen der #DB, #N, #O und #C

Um genauere Aussagen über das Verhalten der Reaktion bezüglich der Atomverteilung zu machen, wurden die Integrale aller Verbindungen mit der gleichen Doppelbindungsanzahl bzw. mit der gleichen Anzahl an Sauerstoffatome, Stickstoffatomen oder Kohlenstoffatomen addiert und in einem Säulendigramm zusammengetragen, welches in Abbildung 8.3 zu sehen ist.

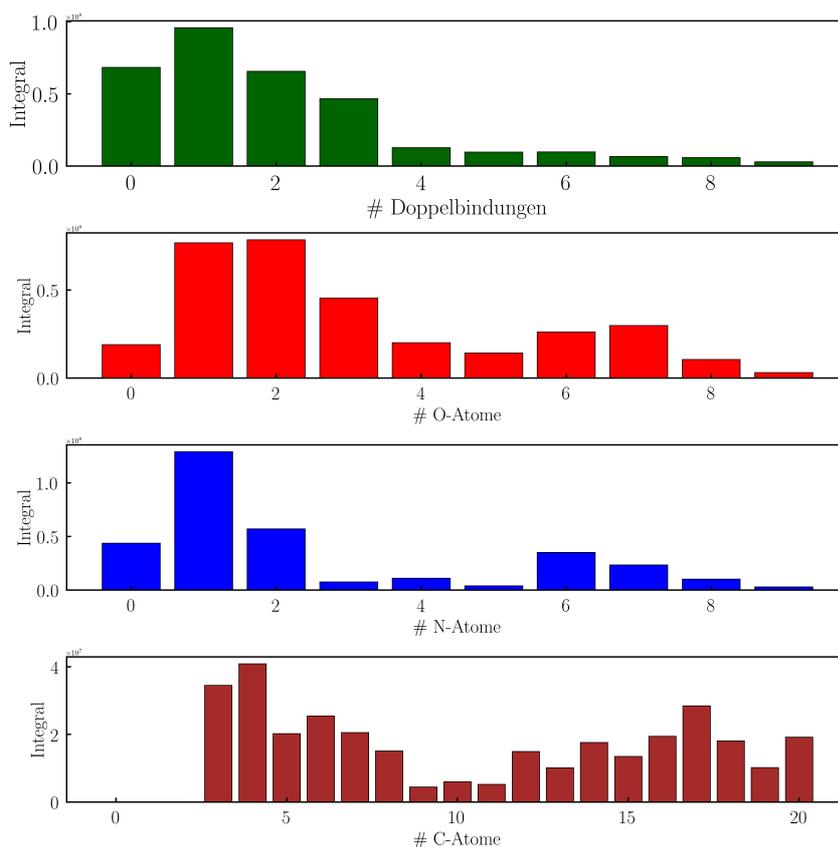


Abbildung 8.3: Verteilungen der Anzahl (#) an (von oben nach unten) Doppelbindungen (in grün dargestellt), Sauerstoffatomen (in rot dargestellt), Stickstoffatomen (in blau dargestellt) und Kohlenstoffatomen (in braun dargestellt) beim ersten Versuch. Die Höhe der Balken entspricht der Summe der Integrale aller Verbindungen die dem Kriterium der x-Achse entsprechen. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 8.2.

In der Produktmischung sind sehr viel gesättigte Verbindungen enthalten. Dies könnte an den sehr reduzierenden Bedingungen liegen. Die höchste Ausbeute weisen die Verbindungen mit einer Doppelbindung auf. Die Produktmenge an Produkten nimmt anschließend mit jeder Doppelbindung ab.

Die Ausbeute nimmt zunächst mit zunehmendem Sauerstoffanteil (0-3) zu. Ab drei Sauerstoffatomen nimmt die Ausbeute wieder ab und steigt leicht wieder bei sechs. Ab acht Sauerstoffatomen sinkt die Ausbeute wieder.

Moleküle mit keinem Stickstoffatom kommen häufig in der Produktmischung vor. Das Maximum liegt jedoch bei den Verbindungen mit einem Stickstoffatom. Bei steigender Zahl an Stickstoffatomen sinkt die Ausbeute erheblich; ein zweites, deutlich kleineres Maximum befindet sich bei sechs Stickstoffatomen.

Die kleinen Moleküle mit 3-4 Kohlenstoffatomen machen die meiste Ausbeute aus. Fünf Kohlenstoffatome haben eine niedrigere Ausbeute. Bei sechs Kohlenstoffatomen steigt die Ausbeute wieder, aber bei sieben bis neun Kohlenstoffatomen sinkt die Ausbeute wieder. Ab elf Kohlenstoffatomen steigt die Ausbeute wieder bis 17 Kohlenstoffatomen, wobei die geraden Kohlenstoffatom-Anzahlen (12, 14, 16) höhere Ausbeuten erzielen, als die ungeraden (11, 13, 15). Nach 17 Kohlenstoffatomen sinkt die Ausbeute wieder und bei 20 Kohlenstoffatomen ist sie leicht erhöht. Der Verlauf der Kohlenstoffatomanzahl unterteilt sich somit in zwei Bereiche (3-10 und

11-20), die jeweils ein Maximum aufweisen. Dieser Trend zeigt sich auch bei der Sauerstoffatom-Verteilung und Stickstoffatom-Verteilung.

### 8.2.3 Überblick der klassifizierten entstandenen Produkte

Wie in der Abbildung 8.2 in Kapitel 8.1.3 aufgezeigt, wurde der Suchlauf zunächst bis zu jeweils 20 Doppelbindungen, Stickstoffatomen und Sauerstoffatomen und 3-20 Kohlenstoffverbindungen verwendet. Da in dieser Abbildung allerdings zu erkennen ist, dass es nur sinnvolle Ergebnisse bis jeweils neun Doppelbindungen, Stickstoffatomen, Sauerstoffatomen und 3-20 Kohlenstoffatomen gibt, wurde ein neuer Suchlauf mit diesen Parametern gestartet. Nach diesem Suchlauf wurden 2445 Verbindungen gefunden. Diese Verbindungen wurden, um Verunreinigungen zu vermeiden, mit den blank-Messungen abgeglichen (siehe Kapitel 8.1.3). Somit wurde die Datensatz auf 1441 Verbindungen reduziert. Diese wurden in ihrer Anzahl an Doppelbindung, Anzahl an Stickstoffatomen und der Anzahl an Sauerstoffatomen unterteilt. So entstanden 460 verschiedenen Substanzklassen. Hier bezeichnet eine Substanzklasse Verbindungen, welche die gleiche Anzahl an Doppelbindungen, Sauerstoffatomen und Stickstoffatomen aufweist. Ein Überblick über die entstandenen Substanzklassen wird in einem Blasendiagramm (siehe Abbildung 8.4) zusammengefasst. Dabei sind wieder die x-Achse die Anzahl an Doppelbindungen, die y-Achse die Anzahl an Sauerstoffatomen. Die Anzahl an Stickstoffatomen ist im Kuchendiagramm (die verschiedenen Farben zeigen die Anzahl an Stickstoffatomen an; siehe Legende) dargestellt. Die Fläche der Kreise entspricht der ungefähren Ausbeute dieser Substanzklassen (aufaddierte Integrale; siehe graue Kreise in der Legende rechts unten).

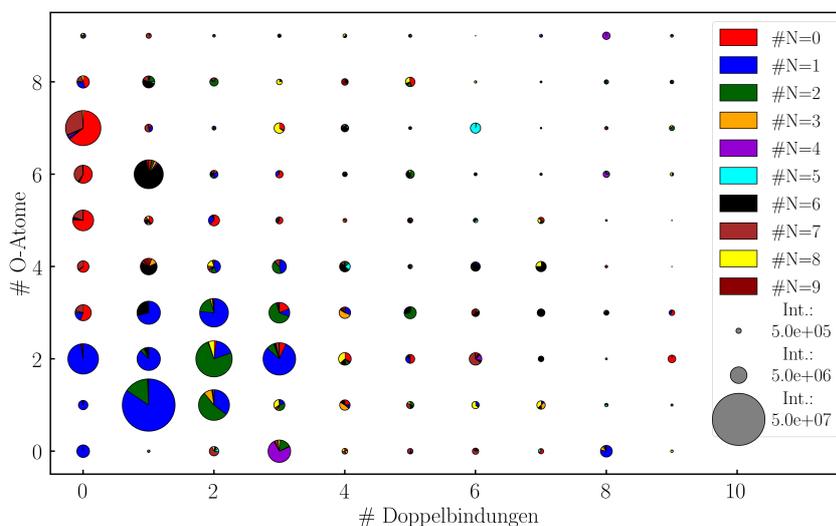


Abbildung 8.4: Reaktionsprodukte und Ausbeuten als summiertes Integral (Int.) beim ersten Versuch. Die Produkte wurden nach der Anzahl (#) an Doppelbindungen (x-Achse, 0-9), Sauerstoffatomen (y-Achse, 0-9) und Stickstoffatomen (Farben im Kreisdiagramm, 0-9) sortiert. Ein x bedeutet, dass keine Verbindung detektiert wurde. Die Größe des Kreises spiegelt die Größe der summierten Integrale der Verbindungen wider (siehe Skala rechts unten). Die Anzahl der Kohlenstoffatome wurde auf 3-21 gesetzt. Extraktionsmethode: Toleranzgrenze 1.0 min. Reaktionsbedingungen: Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 8.2.

Dabei ist zunächst auffällig, dass die Summe der Integrale und somit die Ausbeute prinzipiell sowohl von unten nach oben, als auch von links nach rechts abnimmt.

Die meiste Ausbeute wurde bei 0-3 Doppelbindungen und 0-4 Sauerstoffatomen erzielt. Weiterhin sind kaum Verbindungen ohne Sauerstoffatome entstanden. Die häufigsten Substanzklassen haben einen niedrigen Sauerstoffgehalt (1-3) und eine niedrige Anzahl an Doppelbindungen (0-3). Eine Ausnahme von diesem Trend bilden die gesättigten Verbindungen, welche prinzipiell einen höheren Sauerstoff und/oder Stickstoffanteil haben.

Um die Stickstoffatomanzahl besser interpretieren zu können wurden die Achsen im Blasendiagramm und das Kuchendiagramm vertauscht. Die x-Achse bleibt gleich; die y-Achse zeigt nun jedoch die Anzahl an Stickstoffatomen. Im Kuchendiagramm ist die Verteilung der Sauerstoffatome zu sehen. Die Fläche der Kreise entspricht wieder den summierten Integralen der Signale dieser Verbindungen. Das Diagramm ist in Abbildung 8.5 abgebildet.

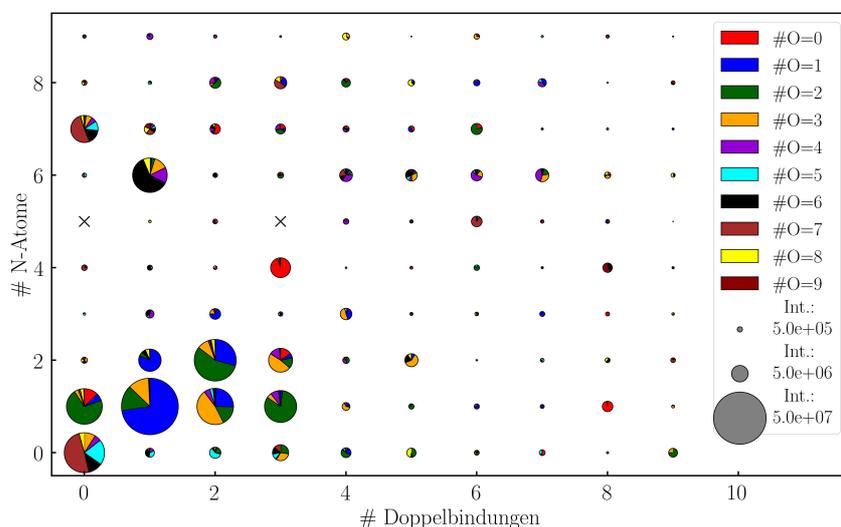


Abbildung 8.5: Reaktionsprodukte und Ausbeuten als summiertes Integral (Int.) beim ersten Versuch. Die Produkte wurden nach der Anzahl (#) an Doppelbindungen (x-Achse, 0-9), Stickstoffatomen (y-Achse, 0-9) und Sauerstoffatomen (Farben im Kreisdiagramm, 0-9) sortiert. Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Abbildung 8.4.

In dieser Abbildung 8.5 ist deutlich zu sehen, dass die meisten Verbindungen im Bereich von 1-2 Stickstoffatomen liegen.

Um zu sehen, welche Substanzklasse die meisten Verbindungen hat, wurde dasselbe Diagramm wie in Abbildung 8.4 verwendet, nur dass statt der Integrale, die Anzahl an Verbindungen verwendet wurde. Dabei wurden nur Substanzklassen mit mindestens zehn Verbindungen in der jeweiligen Substanzklasse verwendet. Darunter fallen beispielsweise Isomere einer Verbindung sowie Verbindungen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Kohlenstoffatomen.

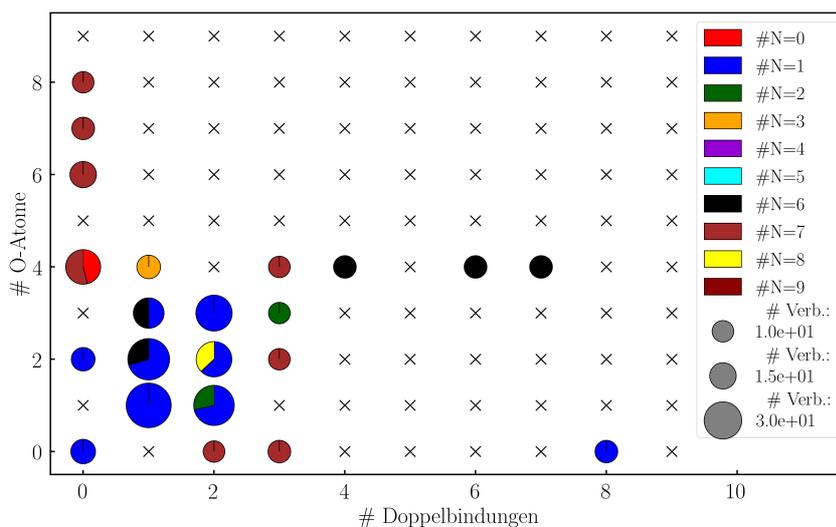


Abbildung 8.6: Reaktionsprodukte und Zahl der Verbindungen (# Verb.) beim ersten Versuch. Die Größe des Kreises spiegelt die Anzahl der Verbindungen mit einer unterschiedlichen Zahl an Kohlenstoffatomen (3-21) oder gleicher Kohlenstoffanzahl und unterschiedlichen Retentionszeiten wider (siehe Skala rechts unten). Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Abbildung 8.4.

Es ist deutlich sichtbar, dass sehr viele Substanzklassen, welche noch in Abbildung 8.5 zu sehen waren, nicht mehr aufgezeigt werden. Die verbleibenden Substanzklassen sind eher unten links im Diagramm angeordnet. Dies liegt nahe, dass die verbleibenden Substanzklassen mit 1-3 Doppelbindungen usw. in homologen Reihen gebildet werden. Diese weisen dieselben funktionellen Gruppen, jedoch eine unterschiedliche Anzahl an Kohlenstoffatomen auf. Viele gesättigte Verbindungen sind auch weggefallen. Die Verteilung der gesättigten Verbindungen verhält sich weiterhin anders als die Verteilung der ungesättigten.

## 8.3 Homologe Reihen

Der Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Fixierung läuft vermutlich ähnlich ab wie die Fischer-Tropsch-Reaktion. Es ist daher naheliegend dass der Mechanismus vermutlich eine Art Kettenverlängerung beinhaltet. Darum wurden, wie schon in den vorangegangenen Kapitel beschrieben, Substanzklassen (Moleküle mit gleicher oder unterschiedlicher Kettenlänge, aber gleicher Anzahl an Stickstoffatomen, Sauerstoffatomen und Doppelbindungen) zusammengefasst (Kapitel 8.3.1). Die größte Schwierigkeit dabei ist, die Substanzklassen, welche durch die CO<sub>2</sub>-Fixierung entstanden sind, von den Substanzklassen, welche durch Weiterreaktion der CO<sub>2</sub>-Fixierungsprodukte entstanden sind, zu unterscheiden. Dazu werden sich Kriterien, die eine Differenzierung ermöglichen, im Kapitel 8.3.2 beschrieben. Zum Schluss werden Strukturüberlegung über die vermuteten homologen Reihe diskutiert (Kapitel 8.3.3).

### 8.3.1 Überlegungen für die homologen Reihen

Zunächst ist es naheliegend, dass die homologen Reihen die meiste Ausbeute besitzt, da die Weiterreaktion deutlich langsamer ablaufen und somit nicht die meiste Ausbeute des Produktgemisches liefern. Folglich werden als erstes die zehn Verbindungen mit den größten Integralen und damit die Substanzklassen mit den vermutlich höchsten Ausbeuten herausgesucht und in Tabelle 8.3 zusammen mit der Anzahl der enthaltenen Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 8.3: Stoffklassen mit der größten Ausbeute als summiertes Integral ( $\Sigma$ -Integral) beim ersten Versuch. Die Klassifizierung erfolgt anhand der Anzahl (#) an Doppelbindungen (DB), Stickstoffatomen (N) und Sauerstoffatomen (O). Zusätzlich ist die Zahl der Verbindungen (# Moleküle) mit einer unterschiedlichen Zahl an Kohlenstoffatomen (3-21) gegeben. Gesättigte Verbindungen sind grau markiert. Extraktionsmethode: Toleranzgrenze 1.0 min. Reaktionsbedingungen: NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:2:3, p = 110 bar, T = 265 °C, t = 5 d. Katalysator: *Campo del Cielo* (Nanopartikel)@Montmorillonit.

# DB	# N	# O	# Moleküle	$\Sigma$ -Integral
1	1	1	43	42444157
2	2	2	8	17829533
0	1	2	12	16501609
3	1	2	8	15372703
0	0	7	7	14442384
1	6	6	6	13099145
2	1	3	28	11399852
2	2	1	10	9270231
1	1	2	26	8588362
1	2	1	8	7456786
1	1	3	10	6956701
3	4	0	1	6797760
2	1	1	25	6024860
0	0	5	9	6004153
3	2	3	9	4997363

Ein weiteres Kriterium könnten die Anzahl an Verbindungen sein. Dazu wurde eine Tabelle (siehe Tabelle 8.4) erstellt, welche die Anzahl der Verbindungen (mehr als 10) aufzeigt. Die Substanzklassen, welche auch in der Tabelle 8.3 mit den höchsten Ausbeuten aufgelistet wurden, werden in der Tabelle 8.4 dick markiert.

Tabelle 8.4: Stoffklassen mit der größten Zahl der Verbindungen (# Moleküle) beim ersten Versuch. Die dick gedruckten Substanzen stellen eine Übereinstimmung mit Tabelle 8.3 dar und haben so auch die größte Ausbeute. Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Tabelle 8.3.

#DB	#N	#O	# Molekülen	#DB	#N	#O	# Molekülen
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>43</b>	3	7	0	11
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>28</b>	4	6	4	11
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>26</b>	6	6	4	11
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>25</b>	8	1	0	11
1	6	3	10	3	2	3	10
0	7	6	15	3	7	2	10
0	7	4	14	3	7	4	10
0	1	0	13	0	7	8	10
0	0	4	12	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>10</b>
<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>12</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>10</b>
1	3	4	12	2	7	0	10
0	7	7	11	2	8	2	10
2	1	2	17	3	2	3	10
1	6	2	11	3	7	2	10
7	6	4	11	3	7	4	10

Diese Kriterien sind nicht ausreichend, um eine homologe Reihe zu bestimmen. Um herauszufinden ob die genannten Substanzklassen eine homologe Reihe sein könnten, muss zunächst nachgewiesen werden, ob sie das gleiche Strukturmuster aufzeigen. Da die Struktur unbekannt ist, wird hierzu die Polarität betrachtet, welche durch die Wahl der Analytik-Methode gegeben wird. Bei der HPLC/UHPLC werden die Substanz-Gemische je nach Polarität und Wechselwirkung mit der Säule getrennt. Somit korreliert die Polarität einer Substanz mit ihrer Retentionszeit. Wenn die funktionelle Gruppe somit bestehen bleibt und es nur zu einer Kettenverlängerung durch ein „ $\text{CH}_2$ “-Fragment kommt, müsste die Polarität und somit die Retentionszeit im gleichen Abstand ansteigen. Somit ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit der Retentionszeit und der Anzahl der Kohlenstoffatome. Deshalb wurde für die Substanzklassen, welche in den Tabellen 8.4 und 8.3 aufgeführt sind, die Retentionszeit gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome aufgetragen und überprüft, ob eine lineare Korrelation vorliegt. Wenn mindestens vier Punkte auf einer Geraden lagen, wurde die Korrelation als linear angesehen. In Abbildung 8.7 ist die Korrelation bei der Substanzklasse (1DB-1N-1O) mit der höchsten Ausbeute und den meisten Verbindungen zu sehen.

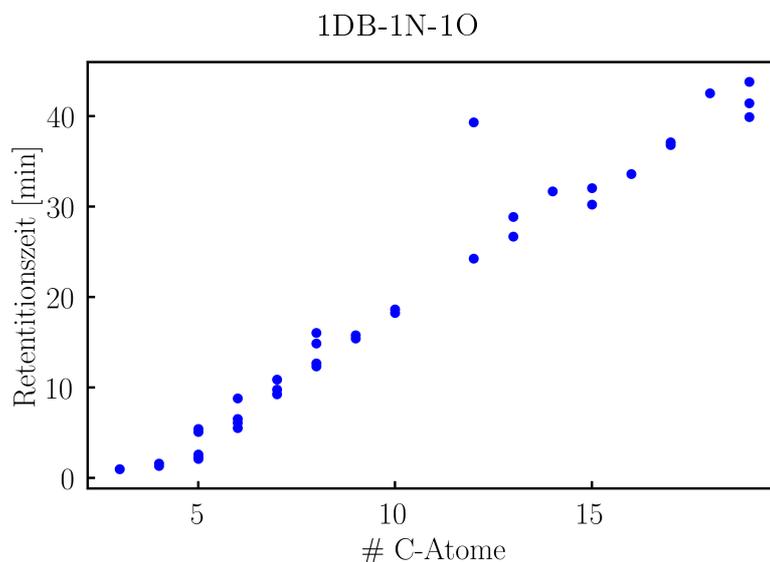


Abbildung 8.7: Lineare Korrelation zwischen Retentionszeit und Anzahl an Kohlenstoffatomen bei der Substanzklasse 1DB-1N-1O (eine Doppelbindung, ein Stickstoffatom und ein Sauerstoffatom) beim ersten Versuch. Für Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 8.3.

Zunächst ist auffällig das viele molekulare Massen mehrere Retentionszeiten besitzen. Dies bedeutet, dass diese Verbindungen Konstitutionsisomere sind. Dies wiederum bedeutet, dass diese Substanzklasse (1DB-1N-1O) mehrere Stoffklassen mit unterschiedlichen Struktureinheiten besitzt. Prinzipiell verlaufen allerdings die Punkte linear und es liegen mehrere mögliche Geraden vor. Die Anzahl an Geraden spiegelt vermutlich die Anzahl an Stoffklassen wieder. Da die Punkte sehr nahe beieinander liegen, ist die Struktur vermutlich sehr ähnlich. Ein Möglichkeit ist z.B. die „Wanderung“ des Stickstoffatoms innerhalb der Kette. Die Strukturmöglichkeiten werden im nächsten Kapitel näher erläutert.

Beispiele von Substanzklassen, welche keine lineare Korrelation besitzen, sind in Abbildung 8.8 gezeigt.

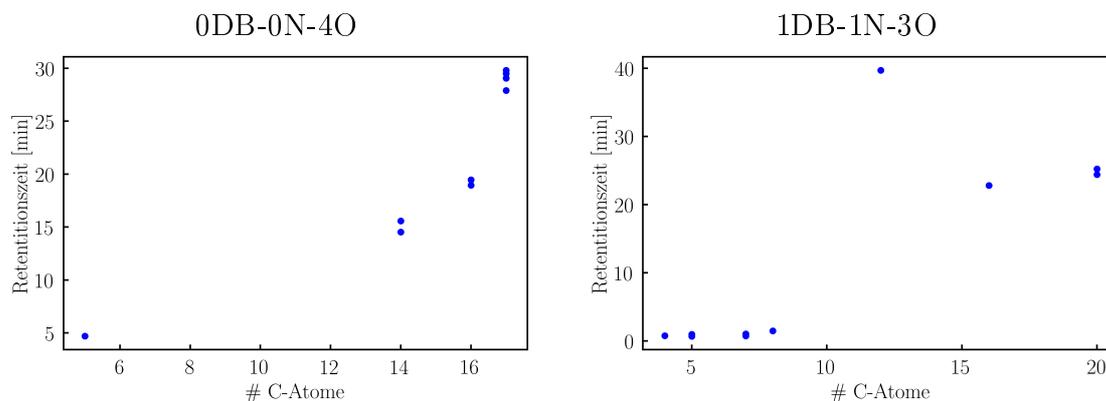


Abbildung 8.8: Keine Korrelation zwischen Retentionszeit und Anzahl an Kohlenstoffatomen bei den Substanzklasse 0DB-0N-4O (links) und 1DB-1N-3O (rechts) beim ersten Versuch. Für weitere Erklärungen und Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 8.3 und Abbildung 8.7.

Die Ergebnisse der linearen Zusammenhänge der Substanzklassen aus den Tabellen 8.4 und 8.3 werden in Tabelle 8.5 zusammengefasst mit ihrer Anzahl an Verbindungen und Isomeren.

Tabelle 8.5: Charakterisierung der Stoffklassen anhand des graphischen Verlaufs der Korrelation zwischen Kohlenstoffatomen und Retentionszeit (s. Abbildung 8.7) und der Anzahl an Molekülen (# Moleküle) und Isomeren (# Isomere). Alle grün markierten Substanzen erfüllen die Kriterien einer homologen Reihe. Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Tabelle 8.3.

#DB	#N	#O	graphischer Verlauf	#Verbindungen	#Isomere
0	0	4	-	12	> 4
0	0	5	-	9	> 4
0	0	7	linear	7	2
0	1	0	linear	13	> 4
0	1	2	linear	12	> 4
0	7	4	linear	14	> 4
0	7	6	linear	15	> 4
0	7	7	linear	11	4
0	7	8	linear	10	2
1	1	1	linear	43	> 4
1	1	2	linear	26	> 4
1	1	3	-	10	3
1	2	1	linear	8	3
1	6	6	-	6	4
2	1	1	linear	25	> 4
2	1	2	-	17	> 4
2	1	3	linear	28	> 4
2	2	1	-	10	> 4
2	2	2	-	8	1
2	7	0	linear	10	4
2	8	2	-	10	> 4
3	1	2	linear	8	2
3	2	3	-	10	4
3	4	0	-	1	-
3	7	0	-	11	4
3	7	2	linear	10	3
3	7	4	-	10	3
4	6	4	-	11	4
6	6	4	linear	11	> 4
7	6	4	linear	11	3
8	1	0	-	11	> 4

Damit die Verbindungen, welche direkt aus der CO<sub>2</sub>-Fixierung gebildet werden von denen getrennt werden, welche durch Weiterreaktion entstehen, müssen zunächst ein linearer Verlauf und genügend Verbindungen vorliegen (ohne Isomere). Somit ergeben sich nur die folgenden Substanzklassen:

- **eine** Doppelbindung, **ein** Stickstoffatom, **ein** Sauerstoffatom
- **eine** Doppelbindung, **ein** Stickstoffatom, **zwei** Sauerstoffatome
- **zwei** Doppelbindungen, **ein** Stickstoffatom, **ein** Sauerstoffatom
- **zwei** Doppelbindungen, **ein** Stickstoffatom, **drei** Sauerstoffatome

Genau diese Substanzklassen haben auch kleinere Kohlenstoffketten und sind somit sehr wahrscheinlich Produkte der CO<sub>2</sub>-Fixierung.

### 8.3.2 Kriterien für homologe Reihen

Die im vorangegangenen, erarbeiteten Kriterien werden nun nochmals kurz zusammengefasst:

1. Die homologe Reihe besitzt mehr als 10 Verbindungen (hierbei müssen Konstitutionsisomere beachtet werden).
2. Die homologe Reihe bildet einen linearen Zusammenhang zwischen Retentionszeit und Anzahl an Kohlenstoffatomen (mehr als 4 Verbindungen liegen auf einer Geraden).
3. Die homologe Reihe besitzt eine hohe Ausbeute.

Eine homologe Reihe bedeutet, dass eine funktionelle Gruppe vorliegt und anschließend bei einer Kettenverlängerung ein „CH<sub>2</sub>“- Fragment angehängt wird.

### 8.3.3 Strukturmöglichkeiten der homologen Reihen

Für diese vier Substanzklassen, werden nun die verschiedenen Strukturmöglichkeiten diskutiert. Dafür werden zunächst alle möglichen funktionellen Gruppen aufgelistet. Anschließend wird genauer auf die herausgefundenen Substanzklassen eingegangen. Dabei werden die verschiedenen Herstellungsverfahren, Stabilität und Plausibilität betrachtet. Nachgewiesene Substanzen werden grün markiert, während plausibel gebildete, eventuelle Produkte blau und unmögliche Verbindungen rot markiert werden.

#### Möglichkeiten für Substanzen mit einer Doppelbindung

Eine Doppelbindung (oder genauer: ein Doppelbindungsäquivalent), könnte als Ring oder als Doppelbindung vorliegen. Da die Verbindungen alle mit 3-4 Kohlenstoffatomen beginnen, kann die Größe des Ringes nicht größer sein als sechs.

## 3-Ringe: Aziridine, Epoxide und Cyclopentane

**Aziridine** werden normalerweise über zwei Wege synthetisiert: Der Monoethanolamin-Prozess[147] und der Wenker-Prozess[148] (siehe Abbildung 8.9).

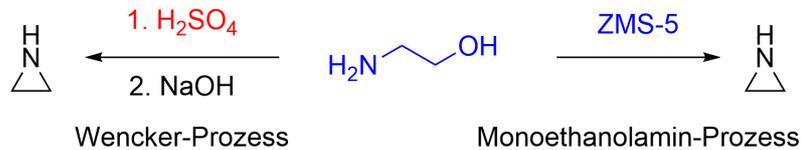


Abbildung 8.9: Mögliche Herstellungsverfahren von Aziridinen.[147, 148] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

In beiden Wegen wird Ethanolamin verwendet. Entweder wird es mit einem Zeolith-Katalysator (ZSM-5) bei 350–450 °C und verminderten Druck (Monoethanolamin-Prozess) oder es wird mit Schwefelsäure und anschließend mit Natronlauge (Wenker-Prozess) umgesetzt. Ethanolamine könnte während der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Ammoniumcarbonat entstanden sein. Allerdings kommt der Wenkerprozess, aufgrund der fehlenden Schwefelsäure nicht in Frage. Aber der Monoethanol-Prozess hingegen schon, da der Katalysator ZSM-5 das Wasser entzieht und somit die Reaktion in die Richtung der Aziridine schiebt. Das Mineral Montmorillonit wirkt ebenfalls wasserentziehend. Jedoch sind die Temperaturen zu hoch, der Druck zu niedrig und die Ausbeute bzw. Selektivität im Wenkerprozess ist zu gering.

**Epoxide** werden meist durch Peroxycarbonsäuren und Alkenen gewonnen. Als Nebenprodukt entstehen dabei auch Carbonsäuren 8.10.[149]

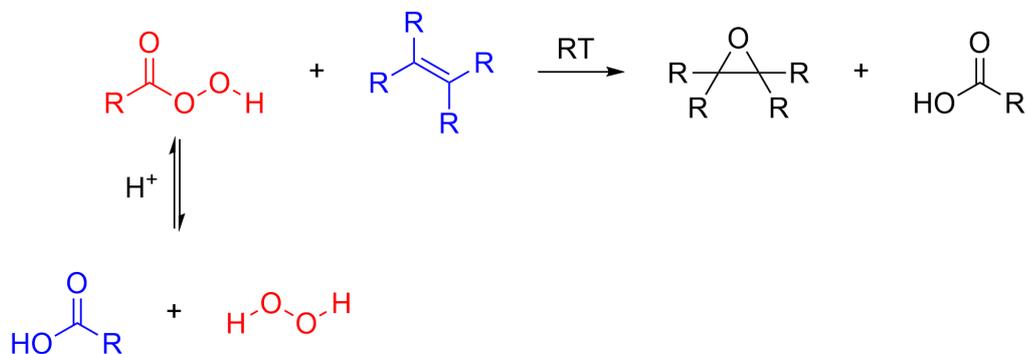


Abbildung 8.10: Mögliches Herstellungsverfahren von Epoxiden.[149] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

Die Bildung von Alkenen bei einer CO<sub>2</sub>-Fixierung oder Fischer-Tropsch-Reaktion ist bekannt, aber die Synthese von Peroxycarbonsäuren, welche aus Carbonsäuren und Wasserstoffperoxid gebildet werden[150, 151], ist unbekannt. Die Herstellung von Wasserstoffperoxid ist dabei unter diesen Bedingungen nicht möglich. Weiterhin wurden nur wenig Carbonsäuren detektiert, weshalb der Ablauf dieser Reaktion auch eher unwahrscheinlich ist.

**Cyclopropan** wird über 1,2-Dihalogenalkane und Zink bzw. Natrium hergestellt, welche in Abbildung 8.11 dargestellt wird.[152]

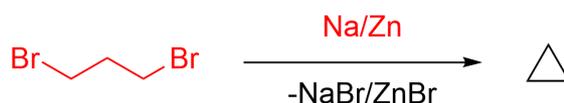


Abbildung 8.11: Mögliches Herstellungsverfahren von Cyclopropan.[152] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

Da keine Halogene, Zink oder Natrium in dieser Reaktion zugesetzt wurden, ist auch diese Reaktion eher unwahrscheinlich.

Drei-Ringe haben aufgrund des sehr kleinen Winkels eine sehr hohe Ringspannung. Deshalb ist die Bildung dieser drei Substanzen (Aziridine, Epoxide und Cyclopentane) während der CO<sub>2</sub>-Fixierung eher unwahrscheinlich. Weiterhin sind sie auch thermodynamisch nicht stabil und reagieren deshalb sehr schnell mit Nucleophilen, welche zu einer Ringöffnung führen. Derartige Produkte (gesättigte Amine) wurden auch nicht im hohen Maßstab nachgewiesen. Aufgrund der Thermodynamik, dem fehlenden Neben- und Anfangsprodukten und der Stabilität ist es eher unwahrscheinlich, dass sich 3-Ringe gebildet haben.

*4-Ringe: Azetidine und Oxetane*

**Azetidine** werden gewöhnlich über 1,3-Diaminpropan und Salzsäure hergestellt (Abbildung 8.12).[153]

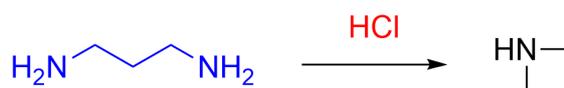


Abbildung 8.12: Mögliches Herstellungsverfahren von Azetidin.[153] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

Die Verbindung 1,3-Diaminpropan könnte in einer CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Ammoniumcarbonat entstehen, aber die Ausbeuten in dieser Reaktion waren verhältnismäßig gering. Weiterhin ist durch die Zugabe von Ammoniumcarbonat die Umgebung sehr basisch und nicht sauer und die Temperaturen sind zu hoch, weshalb die Reaktion vermutlich nicht abläuft.

**Oxetane** können durch Deprotonierung eines Alkohols und einer anschließenden, intermolekularen Substitution entstehen. Dies erfordert die Anwesenheit eines guten Nucleofugs am dritten Kohlenstoffatom (siehe Abbildung 8.13.[154, 155]

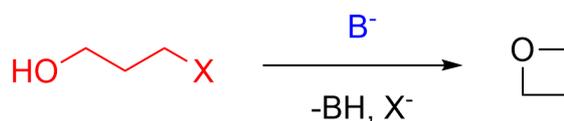


Abbildung 8.13: Mögliches Herstellungsverfahren von Oxetan.[154] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

Die Entstehung von Alkoholen ist in der CO<sub>2</sub>-Fixierung schon nachgewiesen worden und kann durch Ammoniak deprotoniert werden. Allerdings muss sich in diesem

Fall genau in der 3. Position ein Kohlenstoff mit einem Nucleofug befinden. Es gibt kaum funktionelle Gruppen, die entstehen können in dieser CO<sub>2</sub>-Fixierung, welche als Nucleofug fungieren können. Des Weiteren ist die genaue dreier Position ziemlich unwahrscheinlich und somit ist auch dieser Herstellungsreaktion eher unwahrscheinlich. Eine andere Möglichkeit ist die [2+2]-Cycloaddition von Alkenen und Ketonen bzw. Aldehyden. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln kann diese Reaktion nur mit (photochemischer) Anregung ablaufen.[156] Da diese Reaktionen im Dunklen ablaufen, aufgrund der Verwendung von Edelstahl-Autoklaven, läuft auch diese Reaktion vermutlich nicht ab. Weiterhin wurden keine Alkene und Aldehyde in einer verhältnismäßig hohen Ausbeute nachgewiesen.

Vier-Ringe haben ebenso, aufgrund des sehr kleinen Winkels eine sehr hohe Ringspannung und sind deshalb energetisch sehr ungünstig. Deshalb wurden 4-Ringe eher nicht in dieser Reaktion gebildet. Aufgrund der Thermodynamik, dem fehlenden Anfangsprodukten und der Stabilität ist es eher unwahrscheinlich, dass sich 4-Ringe gebildet haben.

*5-Ringe: Oxazolidin und iso-Oxazolidin*

**Oxazolidin** kann über  $\beta$ -Aminoalkohole und Aldehyde hergestellt werden. Die Reaktion ist in Abbildung 8.14 dargestellt.[157]

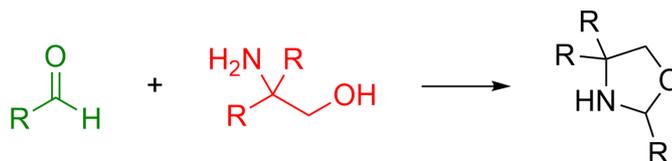


Abbildung 8.14: Mögliches Herstellungsverfahren von Oxazolidin.[157] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

Diese Variante könnte durchaus abgelaufen sein. Jedoch ist die Ausbeute der Ausgangsstoffe sehr gering und die Wahrscheinlichkeit, dass genau  $\beta$ -Aminoalkohole in so einer großen Ausbeute entstehen, ist eher unwahrscheinlich.

*5-Ring-Heteroaromaten: Oxazol, Isonoxazol und Dioxazol*

Oxazol, Isonoxazol und Dioxazol sind Aromaten und sind damit stabil.

**Oxazole** werden z.B. durch die Robinson–Gabriel Synthese gewonnen (siehe Abbildung 8.15).[158–160]

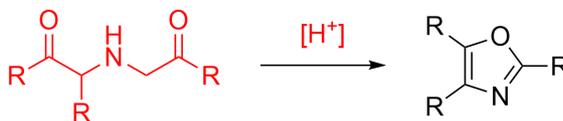


Abbildung 8.15: Mögliches Herstellungsverfahren von Oxazol.[158–160] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

Gegen diese Reaktion spricht die Säurekatalyse und die sehr unwahrscheinliche Edukt-Gruppe der Acylamino-ketone.

*6-Ringe: Oxazol, Isonoxazol und Dioxazol*

Oxazine, Dioxazine und Dioxine sind 6-Ringe, welche aufgrund des Winkels in einem 6-Ring sehr stabil sind.

Für die Herstellung von **Morpholin** z.B. wird unter hohen Druck und Temperaturen und einem Nickel, Kupfer - und Cobaltoxid-Katalysator (auf Aluminiumoxid geträgert) Diethylglykol mit Ammoniak umgesetzt (siehe Abbildung 8.16).[161]

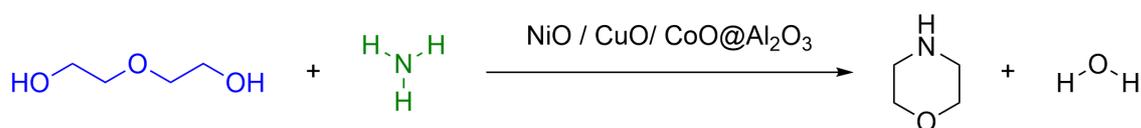


Abbildung 8.16: Mögliches Herstellungsverfahren von Morpholin.[161] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

Der Ablauf dieser Reaktion ist prinzipiell möglich, allerdings besitzt die Substanzklasse mit zwei Doppelbindungen, drei Sauerstoffatomen und keinem Stickstoffatom kaum eine Ausbeute. Weiterhin ist die richtige Struktur des Diethylglykols sehr unwahrscheinlich.

Prinzipiell ist die Bildung also von Ringen als homologe Reihe eher unwahrscheinlich. Dies liegt auch daran, dass die anschließende Kettenverlängerung nur schwer möglich ist und Ringe mit einem langen Kohlenstoffkette bisher auch noch nicht in CO<sub>2</sub>-Fixierungen bzw. Fischer-Tropsch-Reaktionen nachgewiesen wurden.

Die niedrige Anzahl an Doppeldingungen (1-3) werden also vermutlich als Doppelbindungen (oder dreifach Bindung) vorliegen. Dabei kommen ohne Heteroatome z.B. die Alkene in Frage.

#### *Alkene*

Alkene können auf unterschiedlichste Weise gewonnen werden. Eine dieser Möglichkeiten ist die  $\beta$ -Eliminierung.[162, 163] Dabei können z.B. Alkohole, (Di)Halogen-Alkane oder Alkane verwendet werden. Nur die Herstellung aus Alkoholen ist in diesem Reaktionsablauf möglich. Diese  $\beta$ -Eliminierung ist allerdings nur im sauren Milieu möglich, da sich im basischen eher Ether bilden (Williamson-Ethersynthese[164]).

Alkene sind instabiler als andere funktionelle Gruppen. Zudem sind bei der Summenformel mit nur drei Kohlenstoffatomen die Alkene auch nur Imin bzw. Carbonyl-Tautomere (siehe Abbildung 8.19). Letztere gelten als thermodynamisch stabiler. Weiterhin spricht gegen die Bildung von Alkenen, dass Alkene relativ reaktiv sind und gut reduziert werden können zu Alkanen. Aufgrund des sehr hohen Wasserstoffpartialdrucks, den hohen Temperaturen und dem Vorliegen eines Katalysators ist die Reduktion der Alkene, wenn sie überhaupt gebildet werden, sehr wahrscheinlich.

#### *Alkine*

Eine weitere Möglichkeit bei mehr als zwei Doppelbindungen sind auch die Alkine. Allerdings sind diese zu instabil, um unter diesen Bedingungen der CO<sub>2</sub>-Fixierung nachgewiesen werden zu können.

Die Produktion von Alkenen und Alkinen ist somit eher unwahrscheinlich.

### Möglichkeiten für Substanzen mit einem Stickstoffatom

Ein Stickstoffatom könnte als primäres, sekundäres oder tertiäres Amin oder Imin vorliegen.

#### *Amine*

Amine wurden bei dieser Reaktion nachgewiesen, da es bei gesättigten Verbindungen mit Stickstoffatomen keine anderen Strukturmöglichkeiten gibt. Eine bespro-

chene Substanzklasse ist z.B. die gesättigte mit keinem Sauerstoffatom und einem Stickstoffatom. Diese ist sogar linear, allerdings sind nicht genug Messpunkte vorhanden, um nachzuweisen, dass sie während der Reaktion als homologe Reihe gebildet werden. Es könnte also sein, dass sie entweder sofort weiterreagieren zu einer anderen Substanzklasse, sie polymerisieren (zu Substanzklassen mit mehr Stickstoffatomen) oder sie sind ein Resultat von anderen funktionellen Gruppen, welche während der Reaktion aufgrund des hohen Wasserstoffpartialdrucks reduziert werden.

#### Imine

Imine werden normalerweise über die entsprechenden Aldehyde bzw. Ketone und den Aminen gebildet. Sowohl Aldehyde bzw. Ketone, als auch Amine könnten in dieser Art von Reaktion gebildet werden (siehe Abbildung 8.17).[165–167]

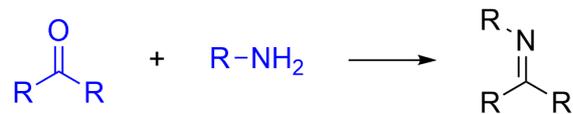


Abbildung 8.17: Mögliches Herstellungsverfahren von Iminen.[165–167] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

Verbindungen mit einem Stickstoff und einer Doppelbindung wurden in dem Produktgemisch nicht in großer Ausbeute nachgewiesen. Allerdings wurden Aldehyde schon in der CO<sub>2</sub>-Fixierung ohne Ammoniumcarbonat nachgewiesen. Imine werden häufig als Zwischenprodukt oder als Edukte in der Strecker-Synthese für die Synthese von Aminosäuren verwendet (siehe Abbildung 8.18).[120, 121]

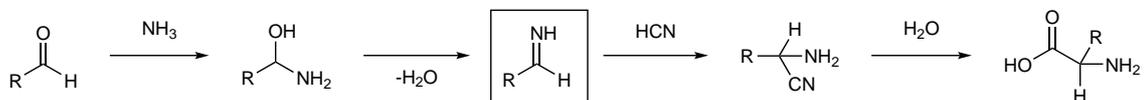


Abbildung 8.18: Ablauf der Strecker-Synthese unter der Verwendung von Aldehyden und Ammoniak, welche unter Wasserabspaltung Imine (mit schwarzem Rahmen gekennzeichnet) bilden und mithilfe von Wasser und Wasserstoffcyanid zu Aminosäuren reagieren.[120, 121]

Falls sich Blausäure und Imine gebildet haben, ist somit die Herstellung von Aminosäuren möglich. Imine polymerisieren sehr schnell. Es wurden allerdings keine Polyimine nachgewiesen, jedoch wurden gesättigte Gruppen mit sieben Stickstoffatomen nachgewiesen (0DB-7N-4,6,7,8O).

### Möglichkeiten für Substanzen mit einem Sauerstoffatom

Die Verbindungen mit einem Sauerstoffatom könnte, wie schon nachgewiesen, als Alkohol, Aldehyd oder Keton vorliegen.

#### Alkohole und Ether

Auch die Alkohole bzw. Ether wurden bei den gesättigten Verbindungen schon nachgewiesen, da es keine andere Strukturmöglichkeit gibt. Auch diese Gruppen waren teilweise linear (0DB-0N-4,5,6,7O) und Alkohole wurden auch bereits bei der CO<sub>2</sub>-Fixierung nachgewiesen. Allerdings liegen zu wenig Messpunkte vor, um diese als homologe Reihe einordnen zu können. Somit sind sie vermutlich eher durch

eine Folgereaktion entstanden oder werden während der Reaktion durch eine Anschlussreaktion verbraucht. Die Bildung von einer Poly-Ethergruppe ist z.B. durch die Polymerisierung des schon in der reinen CO<sub>2</sub>-Fixierung nachgewiesenen Formaldehyds und Acetaldehyds, möglich. Dies würde auch die sehr langen Ketten und den hohen Sauerstoffgehalt erklären.

#### *Aldehyde und Ketone*

Es gibt eine Vielzahl von Reaktionen, welche Ketone bilden, z.B. die Ozonolyse, die Ketonsynthese von Gilman und van Ess oder die Umsetzung von Weinreb-Amiden. Dabei ist kein plausibler Bildungsweg unter den gegebenen Umständen bekannt. Aldehyde wurden bereits in der CO<sub>2</sub>-Fixierung ohne Stickstoff-Lieferant nachgewiesen. Die Bildung von Ketonen in der CO<sub>2</sub>-Fixierung ist komplizierter als die Bildung von Aldehyden. Allerdings sind die Aldehyde reaktiver und bilden häufig Polymere, welche vermutlich auch in der Produktmischung vorliegen (z.B. ODB-0N-7O).

### **Substanzklasse: Eine Doppelbindung, ein Stickstoffatom und ein Sauerstoffatom**

Nachdem die allgemeinen funktionellen Gruppen betrachtet wurden, können nun die einzelnen Strukturmöglichkeiten diskutiert werden. Für die Strukturüberlegung wird zunächst die Summenformel mit drei Kohlenstoffatomen betrachtet.<sup>6</sup> Dabei werden ausschließlich die oben diskutierten Strukturelemente verwendet: 3-Ringe, 4-Ringe, 5-Ringe, Nitroverbindungen, Oxime, Hydroxy-Amin-Alkene, Imin-Alkohole, Keton-Amine und Aldehyd-Amine und Amide. Mögliche Strukturen mit der Summenformel C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO werden in Abbildung 8.19 aufgezeigt. Es werden nicht alle möglichen Strukturen aufgezeigt, da manche dieser Strukturen aufgrund der Stabilität und des Reaktionstyps nicht in Frage kommen. Dabei ist weiterhin zu beachten, dass die Gruppen mit Alkoholen auch als Ether und Amine auch als sekundäre bzw. tertiäre Amine vorliegen können. Weitere Substanzen entstehen durch verzweigte Kohlenstoffketten.

---

<sup>6</sup>Die Verbindungen mit drei Kohlenstoffatomen sind die leichtesten und haben somit die wenigsten Strukturmöglichkeiten.

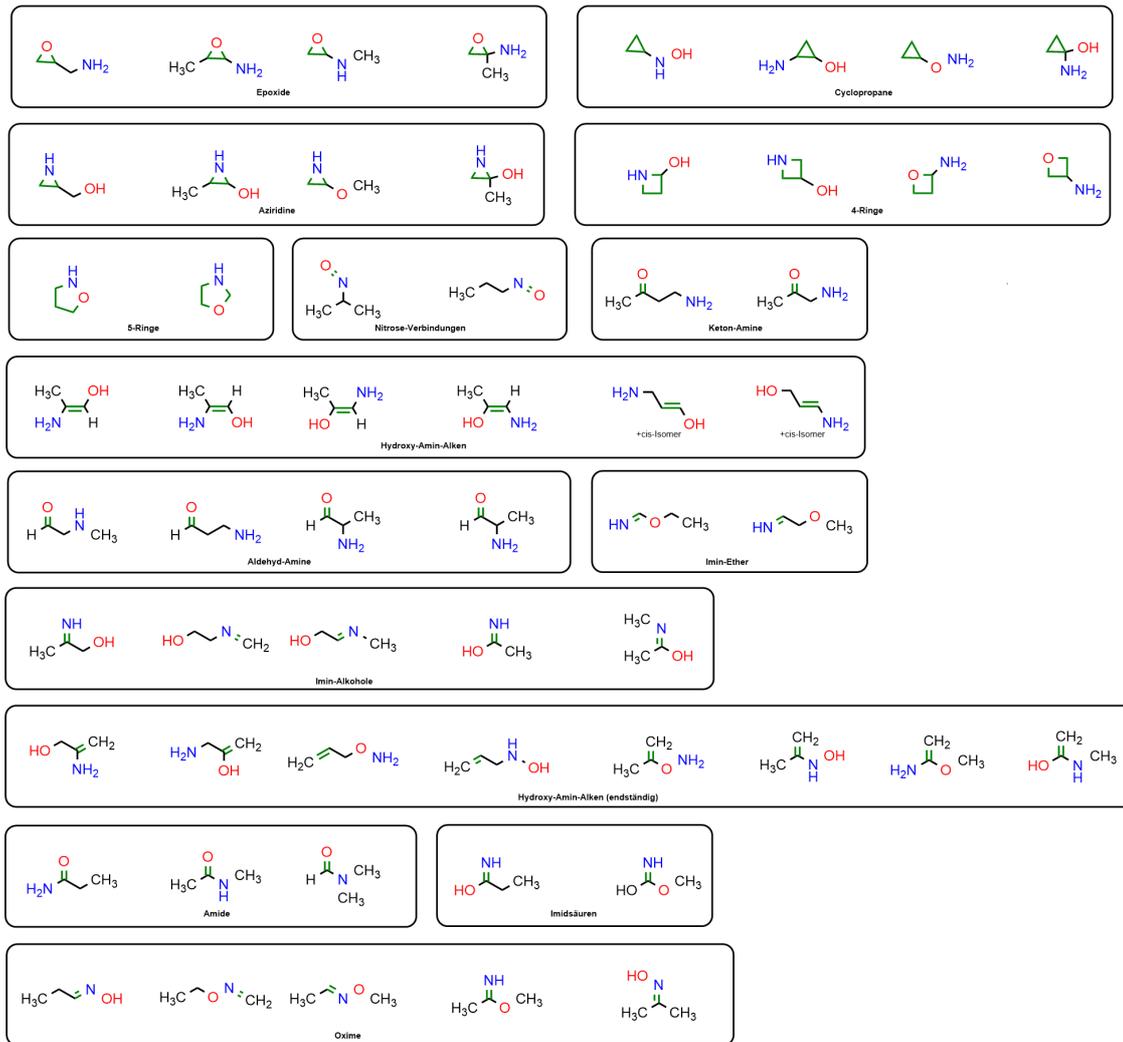


Abbildung 8.19: Zusammenfassung der möglichen Strukturen der Summenformel C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO, welche zur Stoffklasse mit einer Doppelbindung, einem Stickstoffatom und einem Sauerstoffatom gehört. Blau markiert sind die Stickstoffatome, rot markiert sind die Sauerstoffatome und grün markiert sind die Doppelbindungen. Im Rahmen sind die verschiedenen, zur selben Verbindungsklasse gehörenden Substanzen markiert und mit Namen beschriftet.

Wie bereits besprochen fallen die Gruppen, welche als Ring vorliegen und die Alkene als Möglichkeit weg. Die Gruppen der Imin-Alkohole, Keton-Amine und Aldehyd-Amine wurden auch bereits besprochen und können zunächst nicht ausgeschlossen werden.

#### Nitroso-Verbindungen

Nitroso-Verbindungen lassen sich nur schwer herstellen und entstehen nicht aus den gegebenen Molekülen aus der CO<sub>2</sub>-Fixierung.

#### Oxime

Oxime können auf unterschiedliche Weisen hergestellt werden, allerdings werden sie nicht durch die in der CO<sub>2</sub>-Fixierung gebildeten Moleküle gebildet. Weiterhin werden Oxime häufig als Chelatbildner eingesetzt und würden mit den oxidierten Metallen zu farbigen Komplexen reagieren. Weiterhin lassen sich Oxime sehr leicht zu Aminen reduzieren. Falls sich Oxime gebildet haben sollten, würden sie unter

diesen Bedingung vermutlich sofort zu Aminen reduziert werden.

#### Amide

Amide können über Carbonsäureester oder Carbonsäuren mit Aminen hergestellt werden (Abbildung 8.20).[168]

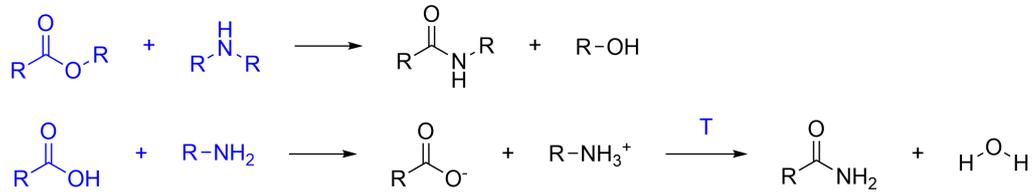


Abbildung 8.20: Mögliches Herstellungsverfahren von Amiden.[168] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

Durch die Verwendung von Carbonsäureestern entstehen sekundäre Amide und Alkohole. Alkohole könnten nachgewiesen worden sein (0DB-0N-7O). Carbonsäuren und Amine bzw. Ammoniak bilden das entsprechende Salz, welches unter hohen Temperaturen Amide bildet. Weiterhin ist ein Katalysator vorhanden, welcher die Reaktivität verändern könnte. Eine andere Möglichkeit könnte die Bildung von Nitrilen sein, welche durch Hydrolyse zu Amiden reagieren. Nitrile könnten bei dieser Reaktion entstanden sein (siehe z.B. 2DB-1N-1O). Eine andere Möglichkeit ist, dass Amide direkt in der CO<sub>2</sub>-Fixierung gebildet werden. Aufgrund dieser vielfältigen Szenarien, sind die Amide die Gruppe, welche am wahrscheinlichsten in der Reaktion entstanden sind. Nicht nur die Bildung ist möglich, sondern es wurden auch Amine detektiert, welche durch Reduktion von Amiden entstehen, und eventuell Nitrile, welche durch Hydrolyse zu Amiden reagieren können. Des Weiteren sind auch Amide thermodynamisch stabil, da sie mesomeriestabilisiert sind.

## Eine Doppelbindung, ein Stickstoffatom und zwei Sauerstoffatome

Die Strukturmöglichkeiten für zusätzliche (neben den bereits genannten) funktionelle Gruppen, welche mit einem Sauerstoffatom mehr entstehen können, sind in Abbildung 8.21 gegeben. Dabei wurde die Summenformel von C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> angenommen.

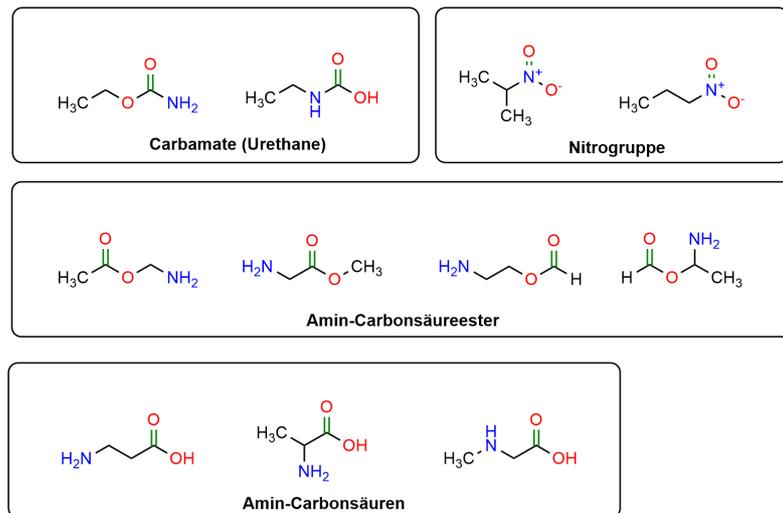


Abbildung 8.21: Zusammenfassung der möglichen Strukturen der Summenformel C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>, welche zu Stoffklasse mit einer Doppelbindung, einem Stickstoffatom und zwei Sauerstoffatomen gehört. Nicht aufgeführt sind Kombinationen der bisher genannten Strukturelemente in Abbildung 8.19. Blau markiert sind die Stickstoffatome, rot markiert sind die Sauerstoffatome und grün markiert sind die Doppelbindungen. Im Rahmen sind die verschiedenen, zur selben Verbindungsklasse gehörenden Substanzen markiert und mit Namen beschriftet.

In dieser Gruppe wurden die meisten Möglichkeiten bereits bei der Substanzklasse mit einer Doppelbindung, einem Stickstoffatom und einem Sauerstoffatom vorgestellt. Die einzigen weiteren Gruppen sind die Nitro-Verbindungen, Carbonsäuren und Carbamate. Erstere sind schwierig herzustellen und sind somit keine plausible Möglichkeit.

### *Carbonsäuren*

Carbonsäuren können aus Carbonsäureamiden oder Nitrilen in einer sauren oder basischen, wässrigen Umgebung, entstehen. Überdies haben Moran *et al.* in einer wässrigen CO<sub>2</sub>-Fixierung mit basischer Aufarbeitung Carbonsäuren detektiert. Dabei kann die Carbonsäure auch als Carbonsäureester vorliegen, allerdings ist dazu ein zweiter Reaktionsschritt notwendig. Die Carbonsäure ist ebenso wie die Amid-Gruppe mesomeriestabilisiert und deshalb besonders stabil.[119]

### *Carbamate*

Carbamate können entweder über *iso*-Cyanate und Alkohole[169] hergestellt werden oder über Amine und CO<sub>2</sub>[170] (siehe Abbildung 8.22).

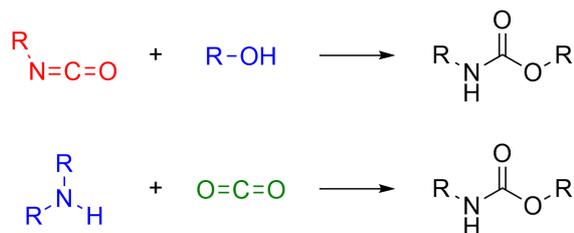


Abbildung 8.22: Mögliches Herstellungsverfahren von Carbamate.[169, 170] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

Der erste Syntheseweg ist aufgrund der Isocyanate vermutlich nicht möglich, aber der zweite Weg über Amine und  $\text{CO}_2$  scheint plausibel. Allerdings sind Carbamate eher instabil und neigen zu Decarboxylierung.

### Zwei Doppelbindungen, ein Stickstoffatom und ein Sauerstoffatom

Bei zwei Doppelbindungen und jeweils einem Sauerstoffatom und einem Stickstoffatom sind weitere funktionelle Gruppen möglich. Die zusätzlichen, funktionellen Gruppen sind: Cyanide, *iso*-Cyanide, Cyanate, *iso*-Cyanat und Alkine. Diese Stoffklassen sind anhand der Summenformel  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$  in Abbildung 8.23 aufgezeigt.

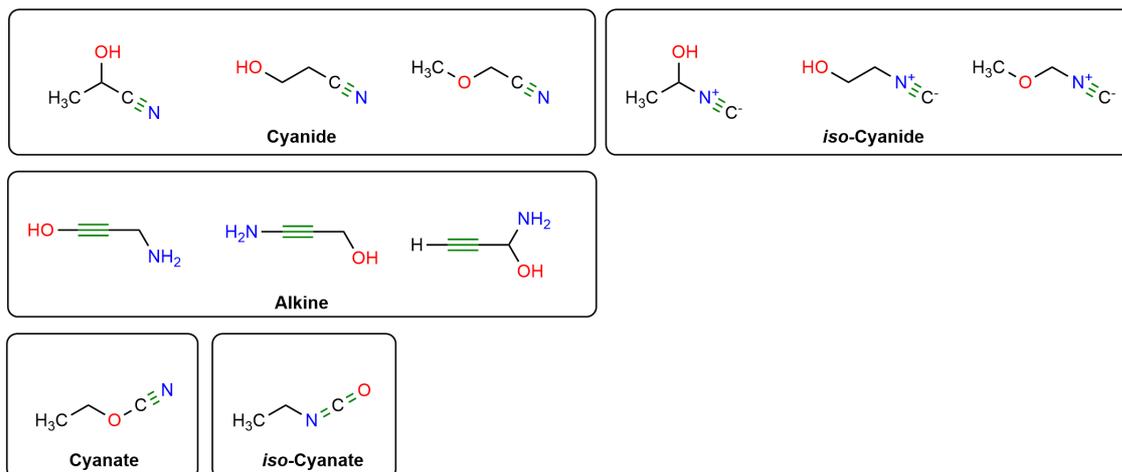


Abbildung 8.23: Zusammenfassung der möglichen Strukturen der Summenformel  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$ , welche zu Stoffklasse mit zwei Doppelbindungen, einem Stickstoffatom und zwei Sauerstoffatomen gehört. Nicht aufgeführt sind Kombinationen der bisher genannten Strukturelemente in den Abbildungen 8.19 und 8.21. Blau markiert sind die Stickstoffatome, rot markiert sind die Sauerstoffatome und grün markiert sind die Doppelbindungen. Im Rahmen sind die verschiedenen, zur selben Verbindungsklasse gehörenden Substanzen markiert und mit Namen beschriftet.

Die Bildung von Alkinen wurde bereits besprochen und ist aufgrund der Instabilität nicht möglich.

#### Cyanide

Für die Herstellung von Nitrilen wird Blausäure benötigt. Diese kann aus Ammoniak und Methan hergestellt werden.[171] Eine andere Möglichkeit ist die Spaltung von Formamid in Cyanwasserstoff und Wasser mithilfe von Metalloberflächen,

wie Eisen.[172] Formamid wiederum wird hergestellt durch Kohlenmonoxid und Ammoniak[173] (siehe Abbildung 8.24).

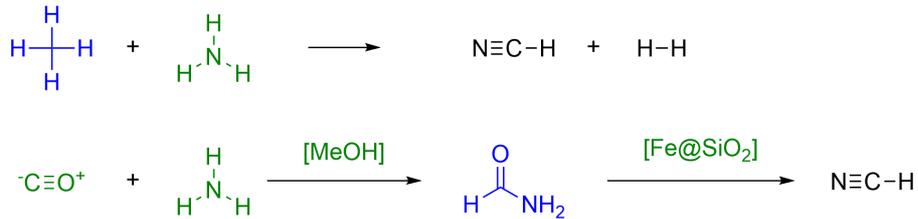


Abbildung 8.24: Mögliches Herstellungsverfahren von Blausäure.[171–173] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

Obwohl die obige Synthese von Formamid aus Kohlenstoffmonoxid prinzipiell möglich wäre, ist dessen direkte Bildung während der CO<sub>2</sub>-Fixierung (wie bereits oben besprochen) wahrscheinlicher. Somit sieht der Herstellung von Blausäure aus Formamid zunächst sehr plausibel aus. Es ist jedoch zu beachten, dass Formamid oberhalb der Temperaturen von 185 °C nicht stabil ist und in CO, CO<sub>2</sub> und Ammoniak zerfällt ohne dass Blausäure nachgewiesen werden kann. Bei Temperaturen über 220 °C ist die Bildung von Ammoniak verstärkt, aber Blausäure wird auch nachgewiesen. Die Temperaturen waren über vier Tage bei 265 °C. Bei einer langen thermischen Belastung wie dieser neigt Blausäure zur Bildung von Purinen.

Cyanide können durch Hydrocyanisierung von Alkenen und Blausäure mithilfe von Nickelverbindungen entstehen. Ein anderer Syntheseweg beschreibt die Reaktion von Acetaldehyd mit Blausäure bei 10 °C und einem basischen pH-Wert (siehe Abbildung 8.25).[172]

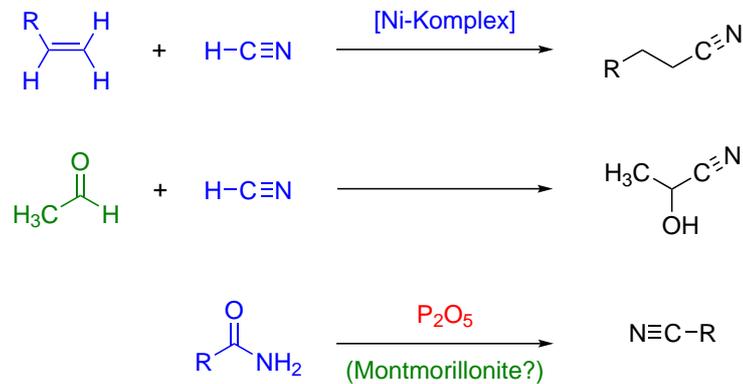


Abbildung 8.25: Mögliches Herstellungsverfahren von Nitrilen.[172, 174–176] Blau: präbiotisch plausibel bzw. es existieren präbiotische Alternativen; rot: präbiotisch unmöglich; grün: vorhanden im System.

Alkene sind vermutlich in der Produktmischung enthalten. Der plausiblere Weg ist allerdings ohne Katalysator durch die Bildung von Alkohol-Nitrilen.[174] Eine weitere Möglichkeit ist die Dehydrierung von Amiden mithilfe von Diphosphor-pentaoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).[175, 176] Da Montmorillonite vermutlich auch eine dehydatisierende Wirkung hat.<sup>7</sup> Des Weiteren entstehen bei der Reduktion von Nitrilen mit

<sup>7</sup>Dies zeigt sich, da es das einzige Mineral ist welches verzweigte Alkane bildet.[94]

Wasserstoff Amine. Amine wurden in der Produktmischung nachgewiesen.

*iso-Cyanide*

*iso*-Cyanide entstehen bei der Umsetzung von primären Aminen mit Chloroform und Kaliumhydroxid. Des Weiteren können sie durch die Reaktion von Halogenalkanen mit Silbercyanid entstehen. Die Herstellungsmethoden von Isonitrilen beinhalten nicht die in dem Reaktor entstandenen Produkte. Des Weiteren haben *iso*-Nitrile einen sehr eigenen und übelriechenden Geruch, welcher beim Öffnen des Autoklaven aufgefallen wäre. Zusätzlich sind Isonitrile sehr reaktiv und würden unter diesen Bedingungen sofort weiterreagieren.

*Cyanate*

Cyanatsäure entsteht in Spuren beim Ansäuern von Cyanaten, aber sie sind sehr instabil, da *iso*-Cyanat das stabilere Isomer ist.

*iso-Cyanat*

Die Herstellung von *iso*-Cyanate erfolgt z.B. durch Amine und Phosgen oder katalytische Carbonylierung von Nitro-Verbindungen bzw. Aminen. Keiner der Herstellungswege ist in der beschriebenen CO<sub>2</sub>-Fixierung möglich. Weiterhin reagieren *iso*-Cyanate mit Wasser zu Aminen und Kohlenstoffdioxid.

Die Herstellung von Nitrilen ist somit, die wahrscheinlichste, da auch hier durch Hydrolyse die Amide entstehen, welche sehr wahrscheinlich nachgewiesen wurden.

### **Zwei Doppelbindungen, ein Stickstoffatom und drei Sauerstoffatom**

Basierend auf den obigen Erkenntnissen, ist diese Gruppe vermutlich eine Zusammensetzung aus den beiden sehr wahrscheinlichen funktionellen Gruppen der Carbonsäuren und Amiden.

## 8.4 Betrachtung von Bio-Molekülen und Ringsystemen

Um auch Substanzen zu betrachten, welche keine homologe Reihe bilden, werden in diesem Kapitel biorelevante Substanzen und Substanzen, welche eventuell durch Anschlussreaktionen gebildet worden sind (z.B. Purin), diskutiert. Dazu werden die Substanzen der Fettsäuren, Zucker, Nucleobasen und Nucleoside, Aminosäuren und Polyaminosäuren und verschiedene Ringsysteme betrachtet.

### Fettsäuren

Die Bildung von Carbonsäuren während der Fischer-Tropsch-Reaktion und der CO<sub>2</sub>-Fixierung wurde bereits nachgewiesen, deshalb wurde auch nach gesättigten bzw. ungesättigten Fettsäuren gesucht. Es wurde allerdings nur eine Fettsäure mit der Summenformel: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> detektiert. Dies könnte daran liegen, dass sich, aufgrund der Reaktionszeit, Stickstoff einlagert und keine reinen Carbonsäuren mehr vorliegen. Die Bildung von Amiden ist somit wahrscheinlicher als die Bildung der Carbonsäuren.

### Tricarbonsäure

Es könnten sich nicht nur einzelne Carbonsäuren (Fettsäuren) gebildet haben, sondern auch Poly-Carbonsäuren. Auch hier sind nur sehr wenige Substanzen gefunden worden, welche drei Carbonsäuren besitzen. Auch dies belegt, dass im Allgemeinen nur wenige Carbonsäuren gebildet wurden. Diese Moleküle sind vermutlich eher in einer Anschlussreaktion entstanden. Die Übersicht 8.4 zeigte bereits, dass sich nur wenig ungesättigte Verbindungen ohne Stickstoff gebildet haben.

### Zucker

Aufgrund der sehr basischen Bedingungen und dem Vorliegen von Acetaldehyd und Formaldehyd, könnte eine Formose Reaktion abgelaufen sein. Die Formose Reaktion wurde von Butlerow bereits 1861 entdeckt.[177, 178] Dafür setzte er eine wässrige Formaldehydlösung unter alkalischen Bedingungen zu einem Gemisch aus Zuckern um. Dies ist eine Selbstkondensation. Ein kleiner, möglicher Teil dieser Reaktion ist in Abbildung 8.26 gezeigt.

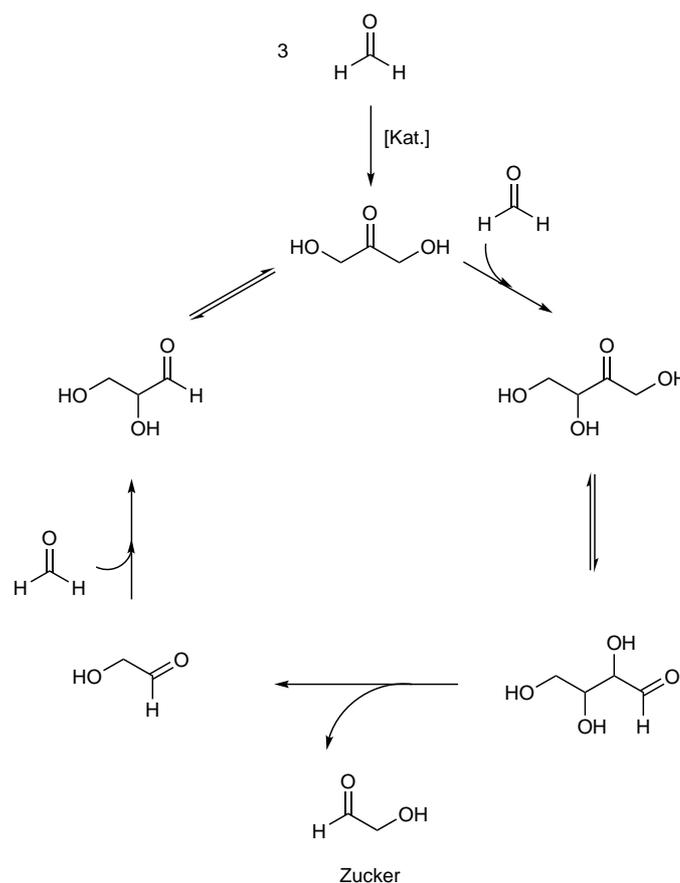


Abbildung 8.26: Ein Teil der Formose-Reaktion beginnend mit Formaldehyd. Der dargestellte Katalysator ist meist  $\text{OH}^-$ .

Formose-Reaktionen können ohne Lösungsmittel und mit Reibung ablaufen (siehe zum Beispiel [57]). Deshalb wurde nach verschiedenen Zuckern im Produktgemisch gesucht. Da aufgrund des Ammoniaks eventuell auch ein Sauerstoff-Stickstoff-Austausch stattfinden kann, wurden auch Zuckeramine gesucht. Es wurde Glukose, ein C4-Zuckeramin, ein C8-Diamin und ein N-Zucker gefunden. Diese Moleküle sind zu wenig, um das Ablaufen der Formosereaktion zu beweisen. Dies könnte daran liegen, dass die Basizität von Ammoniak nicht ausreicht um die Selbstkondensation von Formaldehyd (erste Schritt der Formose-Reaktion) zu initiieren oder dass die gebildeten Zuckern sofort weiter reagieren. Eine dieser Weiterreaktionen kann z.B. die Reaktion zu Nucleosiden darstellen oder eine Reduktion durch den hohen Wasserstoffpartialdruck.

### Nucleobasen und Nucleoside

Da es Hinweise auf die Bildung von Blausäure gibt (siehe Abbildung 8.24), ist es möglich, dass sich auch die Nucleobase Adenin gebildet hat (siehe Abbildung 8.27).[85, 179–181]

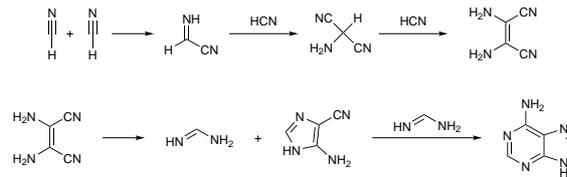


Abbildung 8.27: Vorgeschlagener Mechanismus der Adenin-Synthese aus Blausäure nach Óro.[85, 179–181]

Die Masse von Adenin wurde zunächst nicht detektiert in diesen Versuch, allerdings wurde ein Molekül mit der Summenformel von Cytosin detektiert.

Da sowohl Formaldehyd, Acetaldehyd, als auch eventuell Nucleobasen vorliegen, könnte die Trapp'sche Synthese abgelaufen sein, welche Nucleoside bildet. In Abbildung 8.28 wird die Reaktion anhand von Adenin gezeigt.[182, 183]

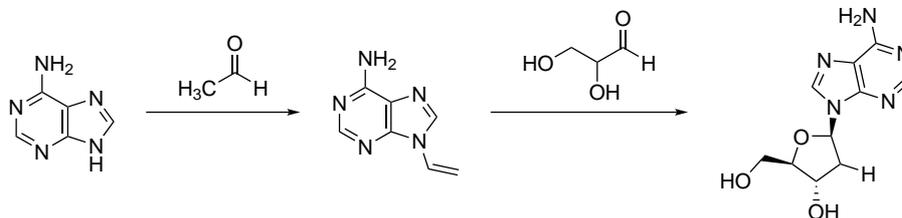


Abbildung 8.28: Die entwickelte neue Trapp-Synthese von DNA-Nucleosiden am Beispiel von Adenin, welches mit Acetaldehyd und Glycerin zu dem DNA-Adenosin reagiert.[182, 183]

Deshalb wurde nach den Nucleobasen mit verschiedenen Zuckern gesucht, da nicht nur Glykolaldehyd vorliegen könnte. Es wurden viele Massen der Nucleobase-Zucker gefunden (die genaue Auflistung ist in Tabelle 8.6 zu finden), aber die meisten Verbindungen liegen in einem sehr hohen Massenbereich, indem sehr viele Strukturmöglichkeiten gegeben sind.

## Aminosäuren

Wie bereits im Strukturkapitel beschrieben könnten Imine oder Blausäure und Aldehyde vorliegen, welche durch die Strecker Synthese 8.18 Aminosäuren bilden könnten. Die Massen von Alanin, Asparagin, Glutamin, Glutamin-Säure, Leucin, Phenylalanin, Prolin und Valin wurden detektiert. Allerdings ist es naheliegend, dass ein Amid mit einer oder zwei Alkohol- bzw. Ether-Gruppe vorliegt, wie bereits im Kapitel 8.3 diskutiert. Es liegen auch keine Konstitutionsisomere vor, weshalb die falsche Struktur für Aminosäuren vermutlich vorliegt.

## Ringsysteme

Zum Schluss werden nochmals spezielle Aromaten und Ringsysteme betrachtet. Zunächst ist es wahrscheinlich, wenn Formaldehyd und Ammoniak bzw. Formamid vorliegt, dass sich Urotropin bildet.[177, 178, 184] Die Darstellung ist in Abbildung 8.29 gezeigt.

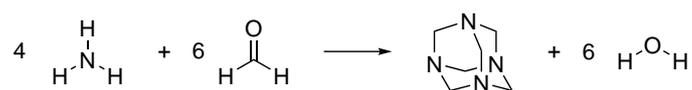


Abbildung 8.29: Bildung von Urotropin aus Ammoniak und Formaldehyd.[184]

Sowohl Urotropin, als auch Methyl-Urotropin wurden detektiert.

Weitere Aromaten sind die Pyrrolopyridin und Purin. Purin bildet sich z.B. durch Blausäure[172] oder Formamid[185], welches lange unter hohen Temperaturen erhitzt wurde. Dabei entsteht Purin als Nebenprodukt. Als Hauptprodukt entsteht ein Purin-Polymer (siehe Bild 8.30).

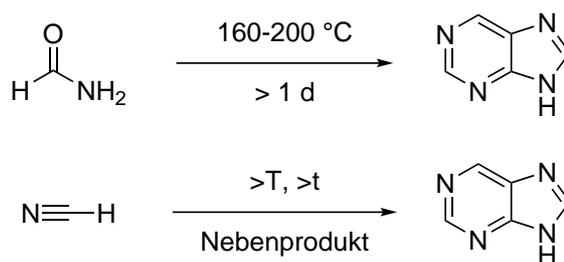


Abbildung 8.30: Bildung von Purin aus Blausäure[172] oder Formaldehyd.[185]

Die Masse von Purin wurde detektiert und ist somit ein weiterer Hinweis auf die Bildung von Blausäure bzw. Formamid. Als Aromaten wurden die Massen von Anilinen gefunden (C9 und C8). Als letztes wurde noch Porphyrin gesucht, da sich eventuell Pyrrol bildet, welches mit Aldehyden und Montmorillonit Porphyrine bilden könnte (Abbildung 8.31).[186]

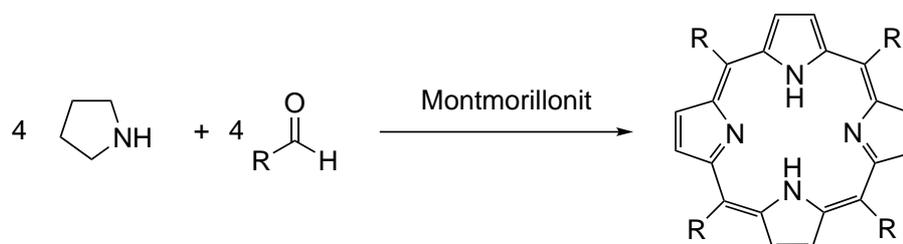


Abbildung 8.31: Synthese von Porphyrin mit Pyrrol und einem Aldehyd als Ausgangsmaterialien.[186]

Die Massen von einem unsubstituiertes Porphyrin und einem substituiertes Porphyrin wurden detektiert. Allerdings ist auch hier die Masse zu groß und es liegen keine Konstitutionsisomere vor, weshalb dies kein eindeutiger Beweis ist, dass es sich gebildet hat.

**Zusammenfassung**

Die gefunden Substanzen werden in Tabelle 8.6 zusammengefasst.

Tabelle 8.6: Nachgewiesene Massen der Bio-Moleküle und Ringsysteme in diesem Experiment mit (von links nach rechts) Substanzklasse und -name (Substanzklasse; Name), der Summe des Integrals über alle Verbindungen mit der gleichen Summenformel ( $\Sigma$ -Integral), der Summenformel (Summenformel) und der Anzahl an Verbindungen (# Ver.). Diese wurden in die folgenden Gruppen (von oben nach unten) unterteilt: Aminosäuren, Zucker-Derivate, ungesättigte Fettsäuren, Tricarbonsäuren, Nucleoside und Ringsysteme.

Substanzklasse	Name	$\Sigma$ -Integral	Summenformel	# Ver.
AS	Alanin	179272	$C_3H_7NO_2$	1
	Asparagin	164011	$C_4H_8N_2O_3$	1
	Glutamin	787268	$C_5H_{10}N_2O_3$	1
	Glutamin-Säure	215238	$C_5H_9NO_4$	1
	Leucin	4804257	$C_6H_{13}NO_2$	1
	Phenylalanin	87277	$C_9H_{11}NO_2$	1
	Prolin	1267400	$C_5H_9NO_2$	1
	Valin	9921093	$C_5H_{11}NO_2$	1
Zucker-Der.	Glukose	22958	$C_6H_{12}O_6$	1
	Zuckeramin	388295	$C_4H_9NO_3$	1
	Zuckerdiamin	107264	$C_8H_{18}N_2O_6$	1
	N-Zucker	4425	$C_7H_{20}N_4O_3$	1
Unges. FS	6H-C7-FS	175184	$C_7H_8O_2$	1
Tricarbonsäuren	Zitronensäure	665235	$C_{12}H_{20}O_7$	1
	Zitronensäure-Amin	302073	$C_{11}H_{19}NO_6$	2
Nucleobasen	Cytosin	83910	$C_4H_5N_3O$	1
Nucleoside	Deoxyadenosin	5229	$C_{10}H_{13}N_5O_3$	1
	Adenin-DeoxyZucker	19825	$C_{13}H_{21}N_5O_7$	1
	Adenin-Zucker	71767	$C_{15}H_{25}N_5O_{10}$	1
	Cytidin	55690	$C_9H_{13}N_3O_5$	1
	Cytosin-DeoxyZucker	28648	$C_9H_{15}N_3O_5$	1
	Guanin-Zucker	93928	$C_{17}H_{29}N_5O_{13}$	1
	Thymidin	303078	$C_{10}H_{14}N_2O_6$	1
	Thymin-Zucker	160803	$C_{13}H_{22}N_2O_{10}$	2
			$C_{15}H_{26}N_2O_{12}$	
Uracil-Zucker	39611	$C_{14}H_{24}N_2O_{12}$	2	
		$C_{16}H_{28}N_2O_{14}$		
Ringsysteme	Purin	3154527	$C_5H_4N_4$	1
	Pyrrolopyridin	21643	$C_7H_6N_2$	1
	Benzol-Der.	606316	$C_8H_{11}N$	2
			$C_9H_{13}N$	
	Benzol-Der.	16865	$C_8H_{11}NO$	1
	Urotropin	6797760	$C_6H_{12}N_4$	1
	Urotropin-Methyl	55580	$C_7H_{14}N_4$	1
	Porphyrin-Der.	120391	$C_{40}H_{54}N_4$	1
	Porphyrin	33781	$C_{20}H_{14}N_4$	1

An dieser Stelle sollte betont werden, dass nur die Massen dieser Substanzen

gefunden, nicht jedoch deren Struktur aufgeklärt wurde. Zunächst wurden die Nucleobasen überprüft. Dabei wurde Cytosin gefunden. Die Wahrscheinlichkeit ist groß, dass sich der 6-Ring gebildet hat, da das am thermodynamisch stabilsten ist bei dieser Anzahl an Doppelbindungen. Allerdings kommt nur ein einziges Isomer vor und es gibt thermodynamisch keine Begünstigung wie dieser 6-Ring substituiert ist. Als nächstes wurden die Aminosäuren betrachtet. Dabei wurden Glutamin und Phenylalanin gefunden. Weitere Aminosäuren wurden bereits unter der Gruppe von 1DB-1N-2O aufgezeigt. Jedoch wird die Struktur vermutlich eher ein Amid sein als ein Carbonsäure-Amin. Da Formaldehyd nachgewiesen wurde und basische Bedingungen durch den Ammoniak vorliegen, ist das Abfließen der Formose-Reaktion möglich. Aufgrund dessen wurde die Suchschleife auf Zucker bzw. Zucker-Amine erweitert. Es wurden Massen von verschiedenen Zucker-Aminen, jedoch nur eine stickstofffreie Substanz (Glukose), nachgewiesen. Die meisten Substanzen haben auch eine zu hohe Kohlenstoffanzahl. Deshalb ist davon auszugehen, dass eine konkurrierende Reaktion abläuft. Da Formaldehyd und Ammoniak vorliegen, wurde nach Urotropin gesucht, welches auch vorliegt. Die verschiedenen gesättigten Ether/Alkohole (siehe erste Spalte in Bild 8.4) und Urotropin zeigen, dass sich vermutlich Formaldehyd bildet, welches allerdings vorher verbraucht wird, bevor die Formose-Reaktion ablaufen kann. Es wurde nur eine Fettsäure detektiert. Dies ist schon im Bild 8.4 erkennbar, da bei mehr als eine Doppelbindung keine stickstofffreien, sauerstoffhaltigen Verbindungen gebildet werden. Weitere mögliche Strukturen sind Nucleosid-Strukturen, welche durch den postulierten Reaktionsablauf von Oliver Trapp gebildet werden könnten, da sowohl Acetaldehyd, als auch mögliche Nucleobasen (siehe Nucleobasen) nachgewiesen wurden. Die verschiedenen Nucleoside liegen zwar vor, allerdings ist die Masse zu groß, um Vermutungen über die vorliegende Struktur machen zu können. Bei den Tricarbonsäuren ergaben sich drei verschiedene Konstitutionsisomere von dem Molekül mit 12 Kohlenstoffatomen. Des Weiteren wurden zwei Massen von Porphyrinen, einmal mit einem Alkyl-Carbonsäure-Substituenten und einmal mit einem Keton-Alkyl-Substituenten detektiert. Die Massen sind wieder zu groß und die Häufigkeit der nachgewiesenen Masse von Porphyrine zu wenig, deshalb ist davon auszugehen, dass bei dieser CO<sub>2</sub>-Fixierung keine Porphyrine gebildet werden. Es wurden die Massen von Alkyl-substituierten Aromaten gefunden, allerdings ist es keine homologe Reihe, weshalb es auf jeden Fall kein Hauptprodukt ist.

## 8.5 Auswertung und Zusammenfassung

Bei dem durchgeführten Experiment mit einer Temperatur von 230 °C, einem Gesamtdruck von 118 bar (nach Erhitzen und Zerfall von Ammoniumcarbonat), einem  $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2$ -Gasverhältnis von 1:2:3 (Zugabe von 4 g Ammoniumcarbonat) und einer Reaktionszeit von 5 d ergab sich eine Vielzahl von Verbindungen. Dabei liegen diese Verbindungen meist in dem weniger oxidativen Bereich<sup>8</sup>. Weiterhin gibt es viele gesättigte Verbindungen, die auch bei höheren Stickstoff- und Sauerstoff-Bereichen existieren.

Die Substanzklassen, welche die meiste Ausbeute und höchste Anzahl an Verbindungen besitzt<sup>9</sup>, wurden näher untersucht. Anschließend wurden Kriterien für die homologen Reihen aufgestellt. Dazu wurde zunächst eine Korrelation der Retentionszeit gegenüber der Kettenlänge betrachtet. War diese linear und besaß genügend Verbindungen, welche auch im niedrigen Kohlenstoffbereich vorlagen, wurde die Klasse als homologe Reihe eingestuft. Dabei ergaben sich folgende homologe Reihen, welche in Tabelle 8.7 zusammengefasst werden. Anschließend wurden Strukturüberlegungen durchgeführt, welche auch in der Tabelle erwähnt werden.

Tabelle 8.7: Zusammenfassung der gefundenen homologen Reihen sowie der vermuteten funktionellen Gruppen im ersten Experiment. Die Klassifizierung erfolgt anhand der Anzahl (#) an Doppelbindungen (DB), Stickstoffatomen (N) und Sauerstoffatomen (O). Extraktionsmethode: Toleranzgrenze 1.0 min. Reaktionsbedingungen:  $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:2:3$ ,  $p = 110$  bar,  $T = 265$  °C,  $t = 5$  d. Katalysator: *Campo del Cielo* (Nanopartikel)@Montmorillonit.

#DB	#N	#O	Vermutete funktionelle Gruppen
1	1	1	Amide
1	1	2	Alkohol-Amide oder Amin-Carbonsäuren
2	1	1	Alkohol-Cyanide
2	1	3	Carbonsäure-Amid

Die Substanzklasse mit jeweils einer Doppelbindung, einem Stickstoffatom und einem Sauerstoffatom besteht wahrscheinlich aus Amid- oder Amine. Diese können reduziert werden und es entstehen gesättigte Amine, welche auch in der Produktmischung vorliegen. Die Substanzklasse mit zwei Doppelbindungen und jeweils einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom ist vermutlich ein Alkohol-Cyanid, welches aus Aldehyden und Blausäure gebildet wurde. Die vermutete homologe Reihe mit zwei Doppelbindungen, einem Stickstoffatom und drei Sauerstoffatomen ist vermutlich ein Molekül mit einer Amid- und einer Carbonsäure-Gruppe. Die Bildung von Carbonsäuren während einer  $\text{CO}_2$ -Fixierung in basischer Umgebung wurde schon in der Literatur beschrieben und ist deshalb auch wahrscheinlich. Dies würde sich mit der Gruppe mit einer Doppelbindung, einem Stickstoffatom und zwei Sauerstoffatomen decken, welche, neben der Gruppe der vermuteten Amide, die einzige Gruppe ist, welche zwei Geraden in dem Retentionszeitplot ausbildet. Für diese Gruppe kommen dieselben Substanzklassen, wie mit zwei Doppelbindungen, einem Stickstoff und drei Sauerstoffatomen in Frage: die Carbonsäuren und die Amide. Der Verlauf zeigt zwei

<sup>8</sup>Dies bedeutet, dass die Verbindungen eher eine niedrige Anzahl an Doppelbindungen, Stickstoffatomen und Sauerstoffatomen besitzt.

<sup>9</sup>Dies sind Substanzklassen mit mehr als 10 Verbindungen

parallel verlaufende Geraden, welche eventuell genau diese beiden Gruppen widerspiegeln könnten. Der Austausch von Sauerstoffatomen und Stickstoffatomen wird im Kapitel der Kinetik genauer diskutiert. In Abbildung 8.32 sind die wahrscheinlichen funktionellen Gruppen zusammengetragen.

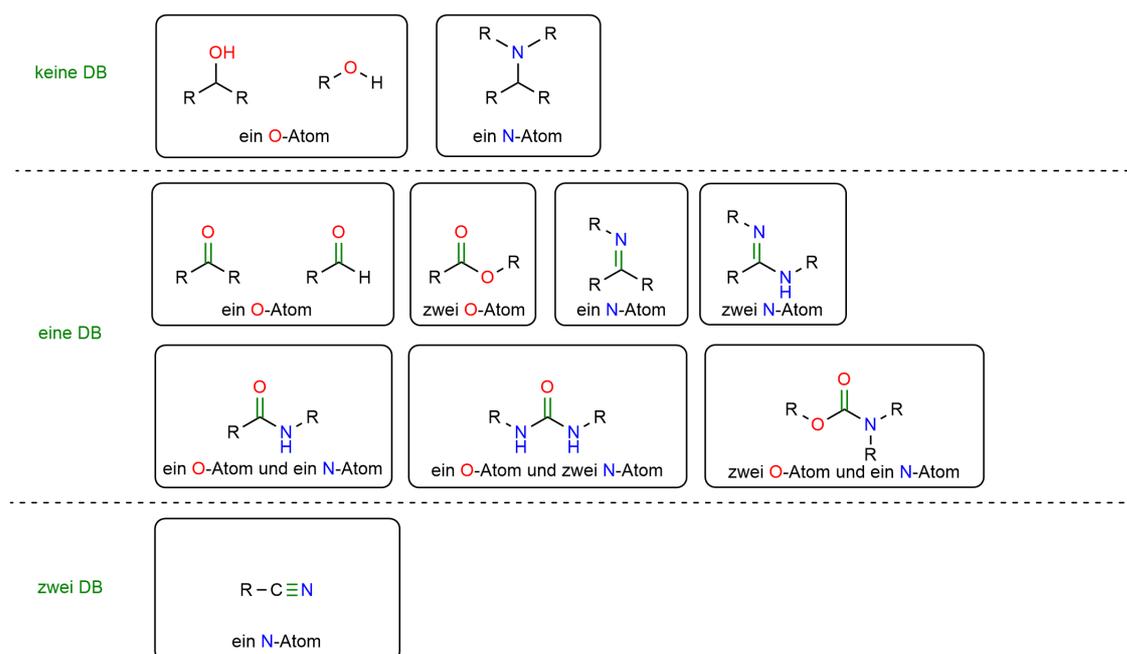


Abbildung 8.32: Mögliche funktionelle Gruppen der homologen Reihen des ersten Versuchs. Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Tabelle 8.7.

Diese funktionellen Gruppen lassen sich im folgenden Reaktionsnetzwerk in Abbildung 8.32 verbinden. Dabei wurden folgende, in der Literatur erwähnte, Reaktionen verwendet (in Abbildung 8.33 dunkelrot markiert):

1. Der Wassergas-Shift liegt vor und bildet aus Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>10</sup>
2. In der FT-Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ), Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) können Nitrile, Imine und Amine entstehen.[39]
3. Bei Zuführung einer Base bei einer  $\text{CO}_2$ -Fixierung entstehen Carbonsäuren.[119]
4. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass die in Kapitel 6 untersuchte  $\text{CO}_2$ -Fixierung weiterhin abläuft und somit Aldehyde und Alkohole gebildet werden.

<sup>10</sup>Eine genauere Diskussion befindet sich in den Kapiteln 3.2 und 11.

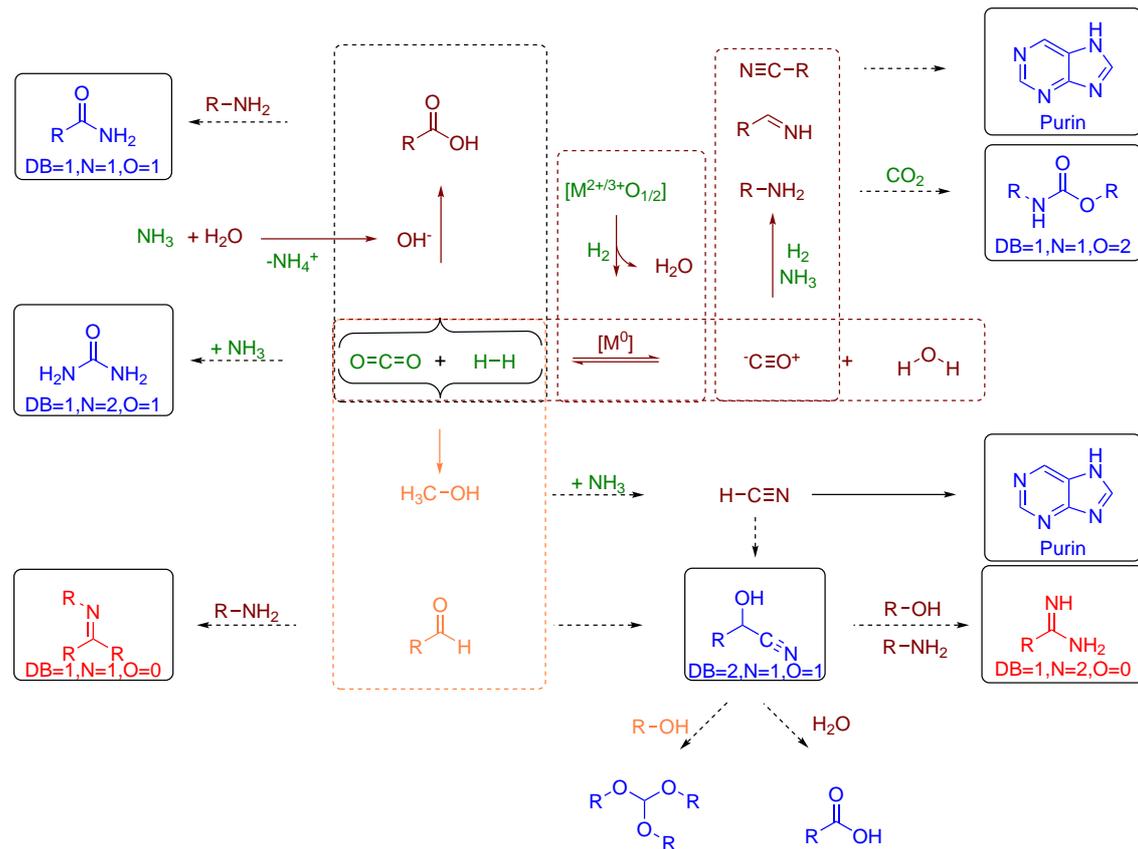


Abbildung 8.33: Mögliche Reaktionen im Autoklaven während des ersten Experiments. Dabei sind in orange markiert die Moleküle, welche bei der hier vorgestellten Reaktion entstanden sind (Kapitel 6.3). In blau markiert sind die Produkte, welche eventuell bei der Reaktion in diesem Kapitel entstanden sind. Dunkelrot markierte Reaktionen und Moleküle wurden bereits in der Literatur nachgewiesen. Grün markiert sind alle Substanzen, die der Reaktion zugeführt wurden. Rot markierte Substanzklassen sind die Substanzklassen in der sich keine homologe Reihe nachweisen lässt.

Aus diesen Substanzen lassen sich Amide, Harstoff, Imine, Carbamate, Amidine, Orthosäuren und Carbonsäuren herstellen. Mit diesen lassen sich die funktionellen Gruppen der homologen Reihen 1DB-1N-1O, 1DB-2N-1O, 1DB-1N-2O und 2DB-1N-1O erklären. Alle weiteren Gruppen haben vermutlich zwei oder mehrere dieser funktionellen Gruppen.

Weiterhin wurde das Reaktionsgemisch auf verschiedene biorelevante Substanzen, welche teilweise in Abbildung 8.32 gezeigt werden, untersucht. Dabei ergaben sich folgende biorelevante Stoffe:

1. kaum bis keine Zucker, Fettsäuren und Tricarbonsäuren
2. Nucleobasen und Zucker-Nucleoside
3. verschiedene Aminosäuren
4. Aromaten-Systeme
5. Urotropin

## 6. Porphyrin

Bei den Aminosäuren besitzen wahrscheinlich eine Amid-Gruppe und sind deshalb Konstitutionsisomere von Aminosäuren. Weiterhin wurden Aromaten-Systeme gefunden, welche bereits früher in FT-Reaktionen nachgewiesen wurden. Die Masse von Urotropin wurde auch detektiert, welches sehr wahrscheinlich gebildet wurde. Weiterhin wurde auch ein Molekül mit der Masse von Porphyrin gebildet, wobei dessen Bildung eher unwahrscheinlich ist.



# Kapitel 9

## Annäherungen der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit NH<sub>3</sub> an präbiotischen Bed.

Nach der genauen Analyse der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Ammoniumcarbonat, soll nun der Einfluss verschiedener Parameter auf die Reaktion untersucht werden. Die Parameter sind die Reaktionszeit (Kapitel 9.1), die Ammoniumcarbonat Konzentration (Kapitel 9.2), die Partialdrücke von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> (Kapitel 9.3) und die Temperatur (Kapitel 9.5). Zusätzlich werden Versuche ohne hinzugefügten Gasen (Kapitel 9.4), Versuche in denen Ammoniumcarbonat durch Harnstoff ersetzt wird (Kapitel 9.7) und die Extraktionen mit Wasser anstatt Methanol (Kapitel 9.6) betrachtet.

Alle Experimente werden analog zum vorherigen Kapitel ausgewertet. Zunächst wird ein Überblick über die Verteilung der Anzahl an Doppelbindungen, Sauerstoffatomen und Stickstoffatomen (und Kohlenstoffatomen) gegeben. Anschließend werden die homologen Reihen in diesen Versuchen diskutiert. Dann werden die zusätzlich zum Standardversuch entstandenen Biomoleküle aufgezählt und zum Schluss wird der Einfluss des jeweiligen Parameters nochmals zusammengefasst.

### 9.1 Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Kinetik)

Zunächst wurde die CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Zugabe von Ammoniumcarbonat in Abhängigkeit der Zeit betrachtet, indem fünf Versuche mit unterschiedlicher Reaktionszeit durchgeführt wurden. Aufgrund des geschlossenen Systems und des hohen Drucks, war es nicht möglich einen Versuch durchzuführen und von diesem, nach gewissen Zeitintervallen, eine Probe zu entnehmen. Dies mindert die Aussagekraft der Versuche, da Schwankungen bei der Aufarbeitung und der Messung entstehen können. Für die Betrachtung der Reaktionszeit wurden dieselben Bedingungen verwendet, wie im ersten Versuch. Die Reaktionszeit variierte von 1, 3, 5 zu 7 Tagen. Dabei ist der Versuch bei fünf Tagen der beschriebene Standardversuch von Kapitel 8.2.

#### 9.1.1 Übersicht der Produkte bei veränderten Reaktionszeiten

Zunächst wird die allgemeine Produktbildung betrachtet, indem die Versuche bis neun Doppelbindungen, neun Stickstoffatomen, neun Sauerstoffatomen und bis zu 21 Kohlenstoffatomen in dem schon beschriebenen Blasendiagramm betrachtet werden. Die Abbildung 9.1 zeigt die Produktverteilung der vier Versuche bei unter-

schiedlichen Reaktionszeiten.

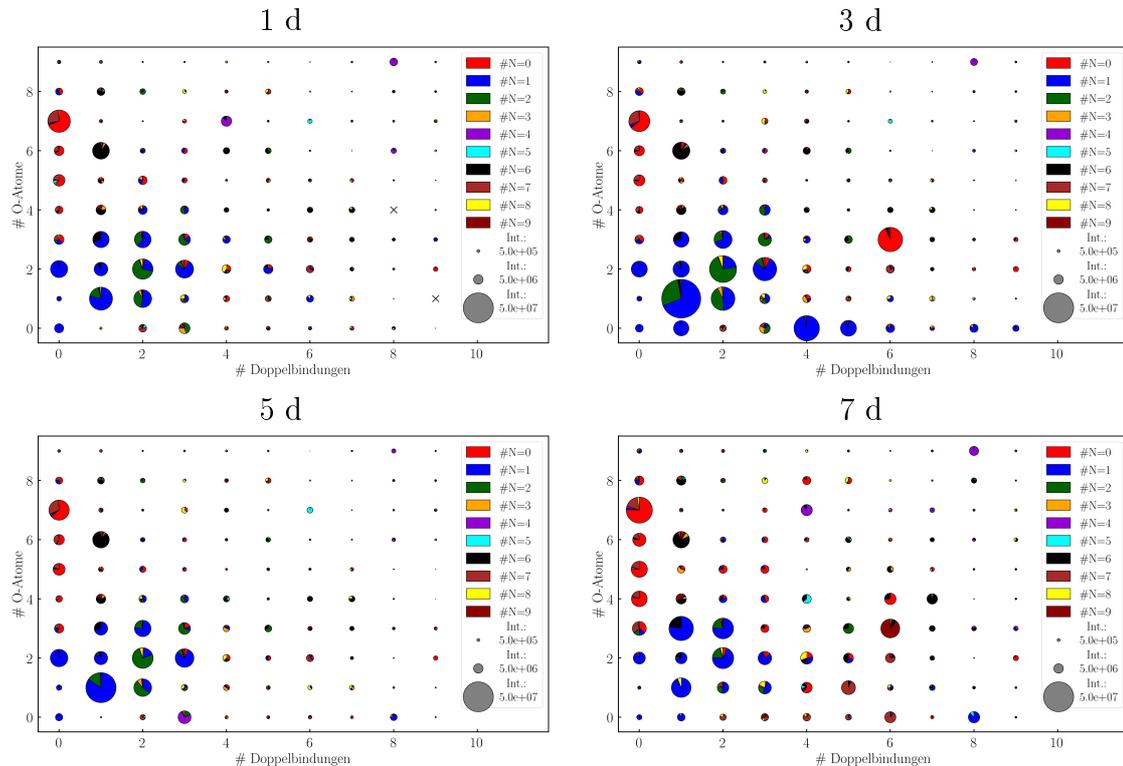


Abbildung 9.1: Reaktionsprodukte und Ausbeuten als summiertes Integral (Int.) bei vier verschiedenen Reaktionszeiten: 1 d (oben links), 3 d (oben rechts), 5 d (links unten, Standardversuch von Kapitel 8) und 7 d (rechts unten). Die Produkte wurden nach der Anzahl (#) an Doppelbindungen (x-Achse, 0-9), Sauerstoffatomen (y-Achse, 0-9) und Stickstoffatomen (Farben im Kreisdiagramm, 0-9) sortiert. Ein x bedeutet, dass keine Verbindung detektiert wurde. Die Größe des Kreises spiegelt die Größe der summierten Integrale der Verbindungen wider (siehe Skala rechts unten). Die Anzahl an Kohlenstoffe wurde auf 3-21 festgelegt. Extraktionsmethode: Toleranzgrenze 1.0 min. Weitere Reaktionsbedingungen:  $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:2:3$ ,  $p = 110$  bar,  $T = 265$  °C. Katalysator: *Campo del Cielo* (Nanopartikel)@Montmorillonit.

Der Unterschied zwischen einem, drei und fünf Tagen spiegelt sich hauptsächlich in der Ausbeute wider. In diesen Reaktionen ist die Ausbeute der gesättigten Verbindungen (erste Reihe in dem Bild) und der vermuteten homologen Reihen mit bis zu drei Doppelbindungen und drei Sauerstoff-Verbindungen (unten links) am meisten. Nach fünf Tagen sieht die Produktverteilung ähnlich aus, wie nach einem Tag. Nach drei Tagen zeigt sich die höchste Ausbeute. Nach sieben Tagen ist die Gesamtausbeute weiter gesunken, die Ausbeute der gesättigten Verbindungen und diverse Verbindungen mit mehr Stickstoffatomen und mehr Doppelbindungen nimmt jedoch zu. Um dies nochmal genauer zu betrachten, werden nun die verschiedenen Gruppen mit jeweils der gleichen Doppelbindung, Stickstoffatomanzahl, Sauerstoffanzahl und Kohlenstoffatomanzahl addiert und in einem Säulendiagramm (siehe Abbildung 9.2) zusammengetragen.

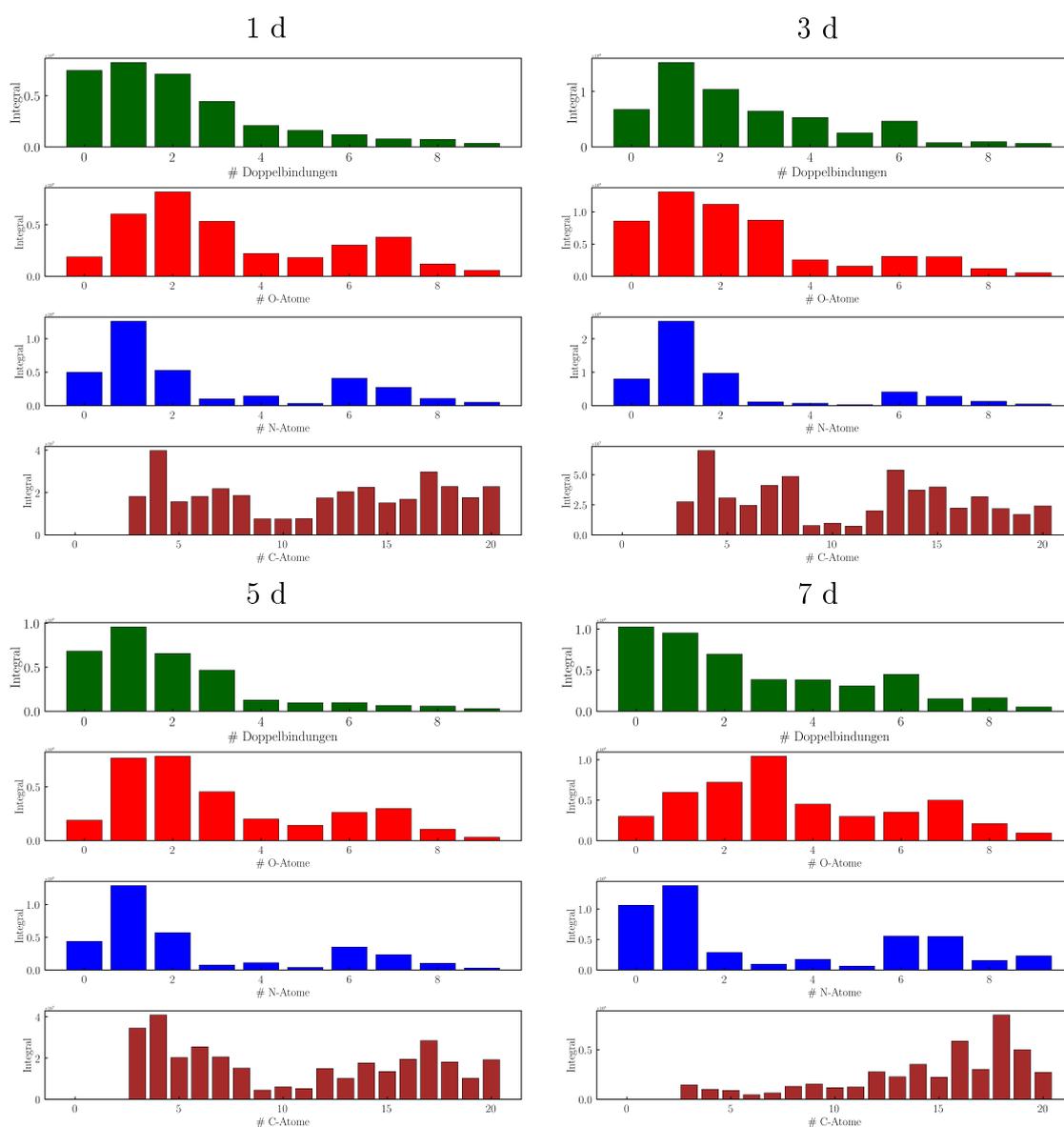


Abbildung 9.2: Verteilungen der Anzahl (#) an (von oben nach unten) Doppelbindungen (grün), Sauerstoffatomen (rot), Stickstoffatomen (blau) und Kohlenstoffatomen (braun) bei vier verschiedenen Reaktionszeiten: 1 d (oben links), 3 d (oben rechts), 5 d (links unten, Standardversuch von Kapitel 8) und 7 d (rechts unten). Die Höhe der Balken entspricht der Summe der Integrale aller Verbindungen die dem Kriterium der x-Achse entsprechen. Für weitere Erklärungen und Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.1.

Die meisten Produkte der drei Experimente 1-5 d besitzen lediglich eine Doppelbindung. Die Ausbeute nimmt bis fünf Doppelbindungen ab, während die gesättigten Verbindungen schwanken. Die Verteilungen der Sauerstoffatome und Stickstoffatome ist auch ähnlich bei den Experimenten von 1-5 d. Die meisten Produkte besitzen 1-5 Sauerstoffatome, wobei die höchste Ausbeute bei einem Sauerstoffatom nach 3d bzw. bei zwei Sauerstoffatomen nach 1 bzw. 5 Tagen vorliegt. Nach sieben Tagen steigt die Ausbeute von 0-3 Sauerstoffatomen und das Maximum liegt bei drei Sauerstoffatomen. Bei mehr Sauerstoffatomen verläuft es ähnlich wie bei den anderen Experimenten: Bei allen Experimenten zeigt sich ein zweites, deutlich kleineres Ma-

ximum bei sieben Sauerstoffatomen. Beim Stickstoff haben in allen Experimenten die meisten Moleküle ein Stickstoffatom folgend von keinem bzw. zwei Stickstoffatom(en). Bei dem Experiment mit 7 d zeigt sich jedoch eine erhöhte Ausbeute von Verbindungen ohne Stickstoffatom. Auch die Verbindungen mit mehr Stickstoff (6-7 N-Atome) haben eine höhere Ausbeute als in den anderen Experimenten. Die Verteilungen der Kohlenstoffatome sind wieder in den Versuchen mit 1 d-5 d gleich und besitzen die beiden (annähernden) Gauß-Verteilungen. Nach sieben Tagen ändert sich dies und der Schwerpunkt der Produkte liegt bei den langen Kohlenstoffketten (12-21 C-Atome).

In Abbildung 9.3 ist das Diversitätsdiagramm gezeigt, welches nur Verbindungen zeigt, welche mehr als zehn Verbindungen besitzen. Anstatt der Ausbeute bestimmt nun die Anzahl an Verbindungen innerhalb einer Klasse die Größe der Kreise.

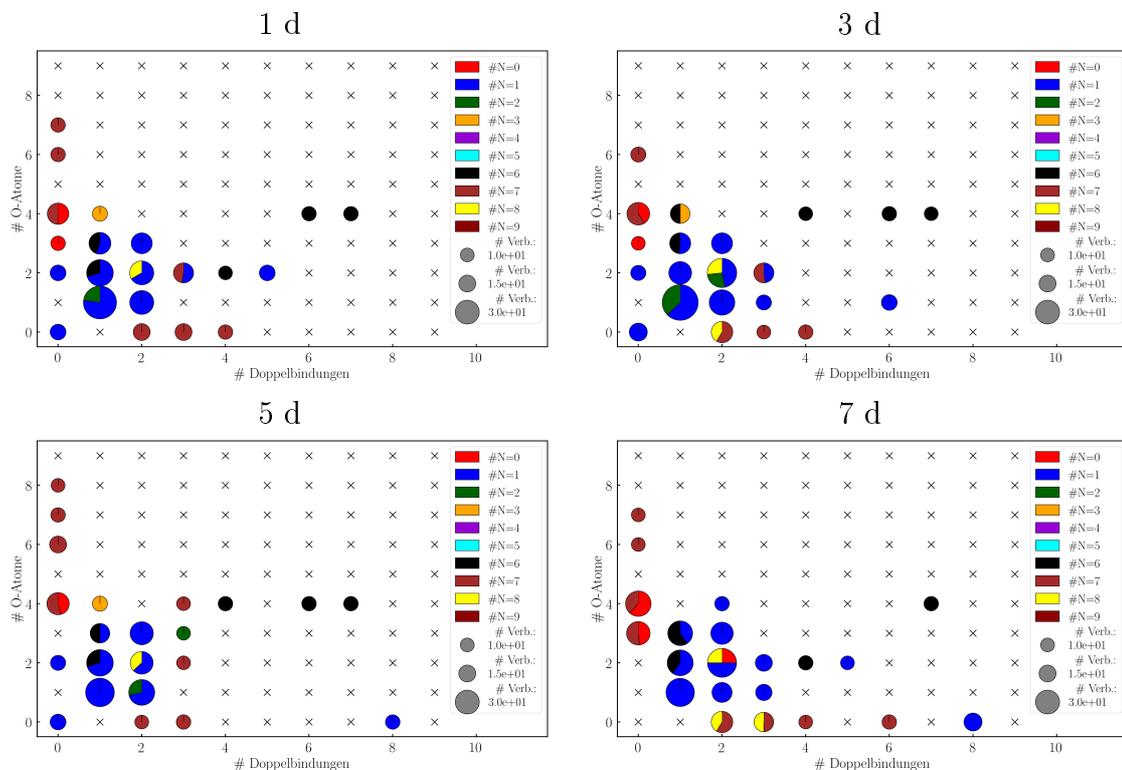


Abbildung 9.3: Reaktionsprodukte und Zahl der Verbindungen (# Verb.) bei vier verschiedenen Reaktionszeiten: 1 d (oben links), 3 d (oben rechts), 5 d (links unten, Standardversuch von Kapitel 8) und 7 d (rechts unten). Die Größe des Kreises spiegelt die Anzahl der Verbindungen mit einer unterschiedlichen Zahl an Kohlenstoffatomen (3-31) wider (siehe Skala rechts unten). Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Abbildung 9.1.

Die Diversitäts-Diagramme unterscheiden sich in den verschiedenen Versuchen nicht signifikant. Dies liegt daran, dass sich die homologen Reihen vermutlich nur geringfügig ändern. Dies wurde bereits in der Fischer-Tropsch-Reaktion ohne Ammoniumcarbonat gezeigt.

### 9.1.2 Homologe Reihen bei Veränderung der Reaktionszeit

Alle ausgewählten Substanzklassen, welche die meiste Ausbeute und/oder bis zu zehn Verbindungen besitzen, werden in der Tabelle 9.1 zusammengetragen. Zudem wird der graphische Verlauf, die Anzahl der Verbindungen und die Anzahl an Isomeren angegeben.

Tabelle 9.1: Charakterisierung der Stoffklassen anhand des graphischen Verlaufs des Retentionsplots (G) und der Anzahl an Verbindungen (# V) und Isomeren (# I) bei drei verschiedenen Reaktionszeiten: 1 d, 3 d und 7 d. Die Klassifizierung erfolgt anhand der Anzahl (#) an Doppelbindungen (DB), Stickstoffatomen (N) und Sauerstoffatomen (O). Alle grün markierten Substanzklassen erfüllen die Kriterien einer homologen Reihe und dick markiert sind Verbindungen, die bereits im ersten Versuch mit 5 d untersucht wurden. Für Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.1.

#DB	#N	#O	1 d			3 d			7 d		
			G	#V	#I	G	#V	#I	G	#V	#I
<b>0</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	lin	11	> 4	lin	10	4	lin	14	> 4
0	0	4	-	12	3	lin	11	3	lin	21	> 4
0	1	0	lin	13	> 4	lin	17	> 4	-	5	-
0	1	2	lin	13	> 4	lin	12	> 4	-	8	2
<b>0</b>	<b>7</b>	<b>3</b>	-	8	-	-	9	-	lin	15	> 4
0	7	4	-	12	2	-	16	> 4	lin	13	> 4
0	7	6	-	11	> 4	-	12	2	lin	10	3
0	7	7	lin	11	2	lin	8	3	lin	10	1
1	1	1	lin	44	> 4	lin	42	< 4	lin	42	< 4
1	1	2	lin	26	< 4	lin	27	< 4	lin	21	< 4
1	1	3	-	14	< 4	-	12	< 4	-	13	< 4
1	2	1	lin	13	< 4	lin	25	< 4	lin	8	1
1	3	4	lin	12	< 4	lin	10	< 4	lin	6	< 4
1	6	2	lin	11	< 4	lin	9	< 4	lin	14	< 4
1	6	3	lin	11	3	lin	11	< 4	lin	19	< 4
1	6	4	lin	9	< 4	lin	10	< 4	lin	7	< 4
<b>2</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	lin	8	3	lin	9	2	lin	11	> 4
2	1	1	lin	30	> 4	lin	34	> 4	lin	21	> 4
2	1	2	-	20	> 4	lin	21	> 4	lin	22	> 4
2	1	3	lin	23	> 4	lin	23	> 4	lin	26	> 4
2	2	2	lin	9	-	-	12	-	-	9	> 4
2	7	0	lin	15	> 4	lin	14	3	lin	14	> 4
<b>2</b>	<b>8</b>	<b>0</b>	lin	8	> 4	lin	10	> 4	lin	10	> 4
<b>2</b>	<b>8</b>	<b>2</b>	-	10	> 4	-	12	> 4	lin	11	> 4
3	1	1	lin.	8	> 4	lin.	12	> 4	-	14	> 4
3	7	0	lin.	15	> 4	-	10	2	-	10	2
3	7	2	lin.	10	> 4	lin.	11	4	-	6	2
4	6	2	lin.	10	> 4	lin.	7	3	lin.	11	2
4	6	4	lin.	8	2	lin.	10	3	-	9	2
4	7	0	lin.	11	1	-	11	> 4	-	10	> 4
<b>5</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	lin.	13	> 4	-	5	3	lin.	10	> 4
<b>6</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	lin.	6	-	lin.	13	> 4	-	7	2
6	6	4	lin.	11	> 4	lin.	11	-	9	3	
<b>6</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	-	5	3	lin.	9	1	lin.	11	4
7	6	4	lin.	11	> 4	lin.	10	2	lin.	11	3
8	1	0	-	7	1	lin.	8	3	lin.	17	> 4

Dabei erfüllen nur die in Tabelle 9.2 zusammengefassten Substanzklasse die Kri-

terien der homologen Reihen (Kapitel 8.3)

Tabelle 9.2: Auswertung der homologen Reihen anhand des Experiments mit der meisten Ausbeute und des zeitlichen Verlaufs der Ausbeute bei vier verschiedenen Reaktionszeiten: 1 d, 3 d, 5 d und 7 d. Dick markiert sind homologe Reihen, die bereits im ersten Versuch mit 5 d untersucht wurden, während grün/rot markierte Reihen eine steigende/sinkende Ausbeute mit der Zeit aufweisen. Weitere Erklärungen und Bedingungen finden sich in Abbildung 9.1 und Tabelle 9.1.

#DB	#N	#O	höchste Ausbeute nach	Zeitverlauf
<b>0</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	7d	-
0	0	4	7d	steigend
0	1	0	1d	sinkend
0	1	2	5d	sinkend
0	7	7	1d & 3d	gleichbleibend
1	1	1	3d	erst steigend, dann sinkend
1	1	2	3d	erst steigend, dann sinkend
1	2	1	5d	steigend
1	3	4	7d	steigend
1	6	2	7d	steigend
1	6	3	7d	steigend
<b>1</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	5d	erst steigend, dann sinkend
<b>2</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	7d	steigend
2	1	1	5d	erst steigend, dann sinkend
2	1	3	7d	steigend
2	7	0	5d & 7d	erst sinkend, dann steigend
<b>4</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	7d	erst steigend, dann sinkend
7	6	4	7d	steigend
8	1	0	7d	steigend

Die Ausbeuten der meisten Substanzklassen steigen mit der Zeit bzw. steigen erst, haben ihr Maximum bei 3 d oder 5 d und sinken anschließend wieder. Nur wenige Substanzklasse verlieren Ausbeute über die Zeit und bei manchen Gruppen ist keinerlei Zusammenhang mit der Zeit feststellbar (vermutlich zu große Fluktuationen bei der Aufarbeitung).

### 9.1.3 Bio-Moleküle und Ringsysteme bei veränderter der Rkt-Zeit

Bei einer längeren Reaktionszeit (ab 7 d) sind zusätzlich die Masse des Polyamins Glycin-Valin ( $C_7H_{14}N_2O_3$ ), eines Purins ( $C_9H_{13}N_4$ ), eines Thymin-Desoxyzuckers ( $C_{10}H_{16}N_2O_6$ ) und von Amin-Urotropin ( $C_6H_{13}N_5$ ) gefunden worden. Bei kürzeren Reaktionszeiten (1 d bzw. 3 d) wurden die Masse von einem Polyvalin ( $C_{20}H_{38}N_4O_5$ ), ein substituiertes Benzol ( $C_6H_{13}N_4$ ) und ein Thymin-Desoxyzucker ( $C_{17}H_{30}N_2O_{13}$ ) zusätzlich detektiert. Nach sieben Tagen konnten allerdings verschiedene Substanzen (Massen von Alanin, Asparagin, Cytosin, Cytosin-Desoxyzucker, Deoxyadenosin und Glukose) nicht mehr gefunden werden.

### 9.1.4 Zusammenfassung des Einflusses der Reaktionszeit

Folgende Aussagen können somit über die Reaktionszeit ausgesagt werden:

1. Die Zeit hat erst nach sieben Tagen einen signifikanten Einfluss auf die Produktverteilung.
2. Die Zeit hat einen großen Einfluss auf die Ausbeute, wobei die meiste Ausbeute bei 3 d gefunden wurde.
3. Die Ausbeute der meisten homologen Reihen nehmen über die Zeit zu.
4. Folgende neue homologen Reihen ergaben sich: 0DB-0N-3O, 1DB-6N-2O, 1SB-6N-3O, 2DB-0N-2O, 4DB-7N-0O.
5. Manche Biomoleküle bzw. Ringsysteme konnten nach 7d nicht mehr nachgewiesen werden (Alanin, Asparagin, Cytosin, Cytosin-DeoxyZucker, Deoxyadenosin und Glukose), aber auch neue Moleküle konnten gefunden werden [Glycin-Valin ( $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ ), ein Purin ( $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_4$ ), ein Thymin-DeoxyZucker ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ ) und Amin-Urotropin ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_5$ )].

## 9.2 Abhängigkeit von der Ammoniak-Konzentration

Da nicht bekannt ist, wie viel Ammoniak auf der frühen Erde vorhanden war, ist die Betrachtung des Ammoniakgehalts interessant, um die Reaktion in ihrer Plausibilität einzuordnen. Bevor die Produkte wie gewohnt ausgewertet werden, werden zunächst die Bedingungen berechnet und beschrieben.

### 9.2.1 Berechnung vom Partialdruck von $\text{NH}_3$

In dieser Versuchsreihe sollte der Ammoniak Partialdruck geringer sein, als der von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$ , da zum einen nicht aller Stickstoff auf der heutigen Erde in Form von Ammoniak vorlag und somit die frühe Atmosphäre vermutlich nicht soviel Ammoniak enthalten hat und zum anderen weniger Stickstoff in Biomolekülen enthalten ist als Kohlenstoff- und Wasserstoffatome. Jedoch darf der Stickstoffgehalt nicht zu gering sein, damit noch genug Stickstoffatome in kurzer Zeit eingebaut werden können. Der Partialdruck des Ammoniaks hängt von der eingewogenen Menge an Ammoniumcarbonat ab. Da keine große Genauigkeit für Berechnung des Partialdrucks von Ammoniak bzw. des Gasverhältnisses benötigt wird, wird wieder die Van-der-Waals-Gleichung verwendet (Gleichung 8.3) Die Ergebnisse sind in der Tabelle 9.3 zusammengefasst. Die anderen Bedingungen entsprechen denen des Standardversuchs von Kapitel 8.

Tabelle 9.3: Mit der Van-der-Waals-Gleichung berechnete tatsächliche Bedingungen der Versuche bei der Änderung der Ammoniakkonzentration mit (von links nach rechts) der Menge an Ammoniumcarbonat, den Stoffmengen von Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, den Partialdrücken von Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, dem Gesamtdruck und dem ungefähren Verhältnis der drei Gase zueinander.

m(Salz) [g]	n [mmol]			p [bar]				Verhältnis
	$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	Ges.	
5	104.07	181.69	237.12	23	39	54	116	1:2:2
4	83.26	171.29	237.12	18	37	54	109	1:2:3
2	41.63	150.47	237.12	9	33	54	96	1:4:6
1	20.81	140.07	237.12	5	30	54	89	1:6:11

Es wurden also Versuche mit Verhältnissen von  $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2$  von etwa 1:2:2 bis 1:6:11 durchgeführt. Dabei sollte beachtet werden, dass nicht nur die Ammoniak-Konzentration sondern auch der Gesamtdruck variiert wurde.

### 9.2.2 Übersicht der Produkte bei veränderter $\text{NH}_3$ -Konz.

In Abbildung 9.4 sind die Verteilungen der vier Versuche mit unterschiedlichen Ammoniumcarbonat-Konzentrationen gezeigt.

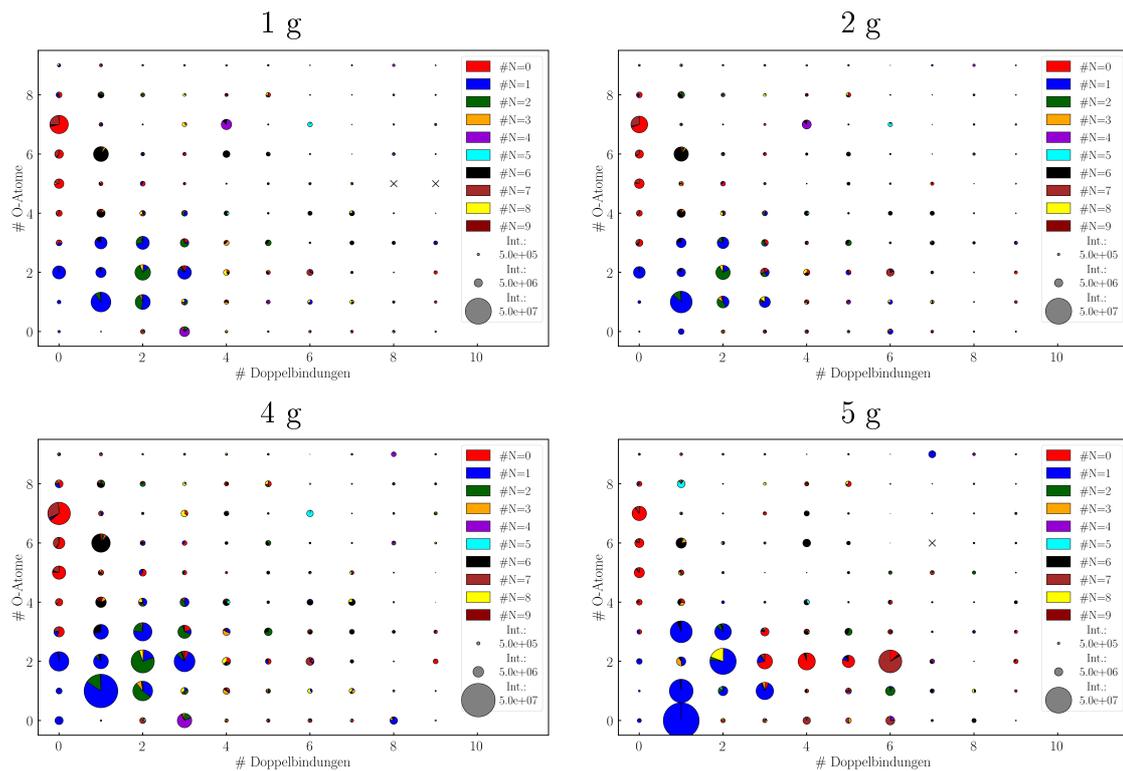


Abbildung 9.4: Reaktionsprodukte und Ausbeuten als summiertes Integral (Int.) bei vier verschiedenen Massen an zugegebenem Ammoniumcarbonat: 1 g (oben links), 2 g (oben rechts), 4 g (links unten, Standardversuch von Kapitel 8) und 5 g (rechts unten). Die Produkte wurden nach der Anzahl (#) an Doppelbindungen (x-Achse, 0-9), Sauerstoffatomen (y-Achse, 0-9) und Stickstoffatomen (Farben im Kreisdiagramm, 0-9) sortiert. Ein x bedeutet, dass keine Verbindung detektiert wurde. Die Größe des Kreises spiegelt die Größe der summierten Integrale der Verbindungen wider (siehe Skala rechts unten). Die Anzahl an Kohlenstoffatomen wurde auf 3-20 festgelegt. Extraktionsmethode: Toleranzgrenze 1.0 min. Weitere Reaktionsbedingungen:  $t = 3-4$  d,  $p = 110$  bar,  $T = 265$  °C. Katalysator: *Campo del Cielo* (Nanopartikel)@Montmorillonit.

Die Verteilung der Substanzen von 0-9 Doppelbindungen, Sauerstoffatomen und Stickstoffverbindungen mit 3-20 Kohlestoffatomen verändert sich kaum bei Zugabe von 1 g, 2 g und 4 g Ammoniumcarbonat. Sie unterscheiden sich lediglich in ihrer Gesamtausbeute. Aber bei einem sehr hohen Ammoniumcarbonat-Zugabe von 5 g, verändert sich die Produktverteilung. Auffällig ist, dass vor allem die Ausbeute im Bereich von zwei Sauerstoffatomen zunimmt. Darüber hinaus fällt die Gruppe mit einem Stickstoffatom und einer Doppelbindung, aber keinem Sauerstoffatom auf. Weitere auffällige Gruppen sind die Gruppen bei drei Sauerstoffatomen und 1-2 Doppelbindungen. Prinzipiell sind die meisten Moleküle, deren Ausbeute zunimmt, Verbindungen mit einem höheren Doppelbindungsanzahl. Um sich dies genauer anzuschauen, wird nun wieder die Verteilung der Doppelbindungen, Stickstoffatome, Sauerstoffatome und Kohlenstoffen betrachtet (siehe Abbildung 10.5). Die Verteilungen bei 1 g, 2 g und 4 g ändern sich nur geringfügig, während sich, wie auch schon in dem Kreisdiagrammen sichtbar, die Verteilung bei 5 g enorm verändert.

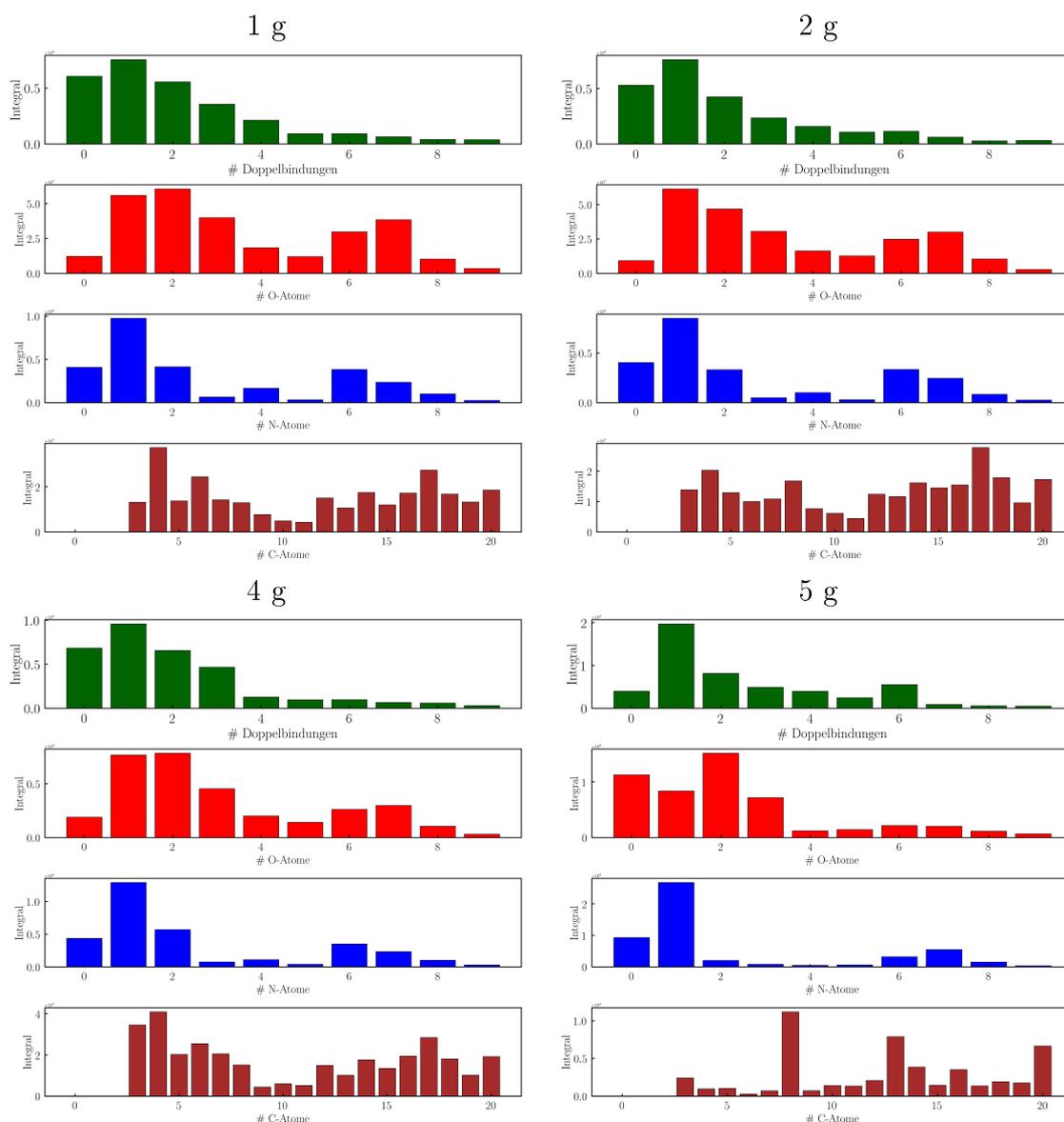


Abbildung 9.5: Verteilungen der Anzahl (#) an (von oben nach unten) Doppelbindungen, Sauerstoffatomen, Stickstoffatomen und Kohlenstoffatomen bei vier verschiedenen Massen an zugegebenem Ammoniumcarbonat: 1 g (oben links), 2 g (oben rechts), 4 g (links unten, Standardversuch von Kapitel 8) und 5 g (rechts unten). Die Höhe der Balken entspricht der Summe der Integrale aller Verbindungen die dem Kriterium der x-Achse entsprechen. Für weitere Erklärungen und Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.4.

Im Versuch mit 5 g Ammoniumcarbonat nehmen die Ausbeuten von gesättigten Verbindungen und zwei Doppelbindungen ab, während die Ausbeuten von 3-6 Doppelbindungen zunehmen. Der Einbau der Sauerstoffatome verändert sich auch. Dabei nimmt vor allem die Ausbeute von Verbindungen mit einem oder einer höheren Anzahl an Sauerstoffatom(en) ab, während die mit keinem oder zwei Sauerstoffatom(en) steigt. Die Stickstoffverteilung ändert sich weniger signifikant. Die Gruppe mit einem Stickstoffatom scheint jedoch dominanter zu werden. Die Kohlenstoffverteilung verändert sich bei 5 g auch signifikant, da die beiden Gauß-Verteilungen nicht mehr zu sehen sind. Stattdessen sind Peaks bei 8, 13 und 20 Kohlenstoffatomen zu

sehen. Ansonsten ist kein klares Muster zu erkennen.

Um einen Überblick der homologen Reihen zu geben, wird nun in Abbildung 9.6 ein Diversitätsdiagramm dargestellt, in dem nur Substanzklassen enthalten sind, welche mehr als zehn Verbindungen besitzen.

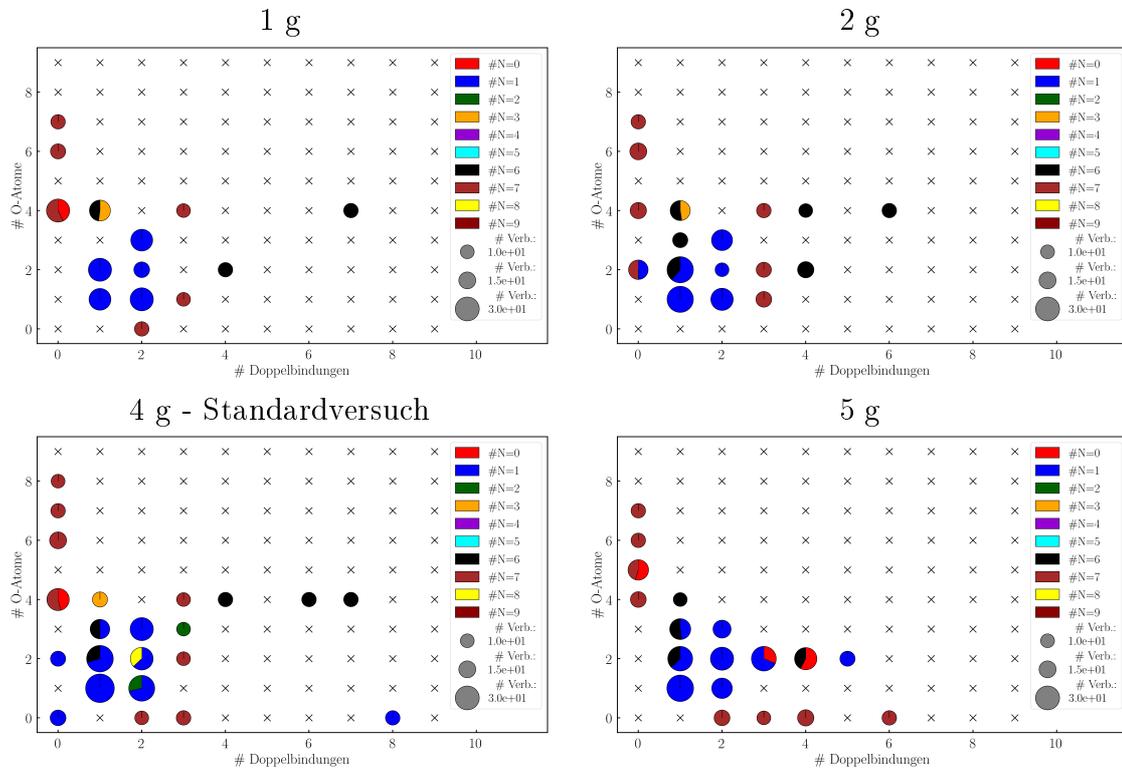


Abbildung 9.6: Reaktionsprodukte und Anzahl der Verbindungen ( $\#$  Verb.) bei vier verschiedenen Massen an zugegebenem Ammoniumcarbonat: 1 g (oben links), 2 g (oben rechts), 4 g (links unten, Standardversuch von Kapitel 8) und 5 g (rechts unten). Die Größe des Kreises spiegelt die Anzahl der Verbindungen mit einer unterschiedlichen Zahl an Kohlenstoffatomen (3-31) wider (siehe Skala rechts unten). Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Abbildung 9.4.

In denen ist sichtbar, dass die Varietät mit mehr Ammoniumcarbonat zunimmt, da sich die Kreisdiagramme nach oben und nach rechts ausweiten. Die meiste Diversität an Substanzklassen mit mehr als 10 Verbindungen liegt bei 4 g (Standardexperiment) vor.

### 9.2.3 Homologe Reihen bei veränderter $\text{NH}_3$ -Konz.

Die ausgewählten Substanzklassen (mehr als 10 Verbindungen und der höchsten Ausbeute) mit ihrer Anzahl an Molekülen, ihrem graphischen Verlauf und ihren Konstitutionsisomeren sind in 9.4 zusammengefasst.

Tabelle 9.4: Charakterisierung der Stoffklassen anhand des graphischen Verlaufs des Retentionsplots (G) und der Anzahl an Verbindungen (# V) und Isomeren (# I) bei drei verschiedenen Ammoniumcarbonat-Massen: 1 g, 2 g und 5 g. Die Klassifizierung erfolgt anhand der Anzahl (#) an Doppelbindungen (DB), Stickstoffatomen (N) und Sauerstoffatomen (O). Alle grün markierten Substanzklassen erfüllen die Kriterien einer homologen Reihe und dick markiert sind Verbindungen, die bereits im ersten Versuch mit 4 g untersucht wurden. Für Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.4.

#DB	#N	#O	1 g			2 g			5 g		
			G	#V	#I	G	#V	#I	G	#V	#I
0	0	4	lin	12	> 4	-	9	4	-	8	4
<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	lin	9	3	lin	10	4	lin	6	1
<b>0</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	-	7	2	lin	10	4	-	5	1
<b>0</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	lin	16	> 4	lin	14	> 4	lin	13	> 4
<b>0</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	-	8	> 4	-	8	> 4	-	10	> 4
<b>0</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	lin	12	> 4	lin	15	> 4	lin	11	4
<b>0</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	lin	11	4	lin	11	4	lin	11	4
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	lin	25	> 4	lin	36	> 4	lin	37	> 4
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	lin	28	> 4	lin	22	> 4	lin	20	> 4
1	1	3	-	8	2	-	7	2	lin	11	3
<b>1</b>	<b>6</b>	<b>2</b>	lin	8	3	lin	14	> 4	lin	12	> 4
<b>1</b>	<b>6</b>	<b>3</b>	lin	8	4	lin	12	> 4	lin	12	> 4
<b>1</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	lin	11	> 4	lin	11	> 4	lin	10	3
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	lin	28	> 4	lin	26	> 4	lin	22	> 4
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	lin	13	> 4	lin	10	3	lin	28	> 4
<b>2</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	lin	11	> 4	lin	8	3	lin	13	> 4
<b>3</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	-	3	1	-	4	1	-	10	> 4
3	1	2	lin	7	-	lin	7	1	lin	22	> 4
3	7	0	-	8	4	lin	7	1	-	10	3
<b>3</b>	<b>7</b>	<b>1</b>	lin	10	> 4	lin	13	> 4	-	7	3
3	7	2	lin	9	3	-	12	> 4	lin	8	2
3	7	4	lin	10	3	-	11	4	-	2	1
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	lin	7	2	-	9	2	lin	15	> 4
4	6	2	lin	11	2	lin	14	> 4	lin	11	1
<b>4</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	lin	9	3	lin	10	4	-	8	2
<b>4</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	lin	7	2	lin	9	4	-	14	> 4
6	6	4	lin	9	4	lin	11	> 4	-	3	-
<b>6</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	lin	9	2	lin	8	1	-	11	4
7	6	4	lin	11	3	lin	9	2	-	4	2

Die von diesen Substanzklassen ausgewählten homologen Reihen sind in Tabelle 9.5 mit ihrem Ausbeute-Maximum und Ausbeutenverlauf angegeben.

Tabelle 9.5: Auswertung der homologen Reihen anhand des Experiments mit der meisten Ausbeute und des Verhaltens der Ausbeute bei vier verschiedenen Ammoniumcarbonat-Massen: 1 g, 2 g, 4 g und 5 g. Dick markiert sind homologe Reihen, die bereits im ersten Versuch mit 4 g untersucht wurden, während grün/rot markierte Reihen eine steigende/sinkende Ausbeute mit der Masse aufweisen. Weitere Erklärungen und Bedingungen finden sich in Abbildung 9.4 und Tabelle 9.4.

#DB	#N	#O	höchste Ausbeute mit	Verlauf mit c(NH <sub>3</sub> ) Steigerung
0	1	2	4 g	-
<b>0</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	1 g	absteigend
0	7	6	4 g	-
0	7	7	4 g	-
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	4 g	steigend
1	1	2	4 g	-
<b>1</b>	<b>6</b>	<b>2</b>	4 g	steigend
<b>1</b>	<b>6</b>	<b>3</b>	4 g	-
<b>1</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	2 g	absteigend
2	1	1	1 g	-
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	1 g	steigend
2	2	1	5 g	-
<b>2</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	1 g & 5 g	steigend

Prinzipiell lässt sich bei der Variation der Ammoniak-Menge keine klare Aussage treffen, ob diese einen positiven (Ausbeutesteigerung) oder negativen (Ausbeuteverminderung) Einfluss hat, da die meisten Verläufe keinen klaren Trend aufweisen. Bei den meisten homologen Reihen zeigt sich jedoch eine Steigerung der Ausbeute mit Erhöhung der Ammoniumcarbonat-Menge.

#### 9.2.4 Bio-Moleküle und Ringsysteme bei veränderter NH<sub>3</sub>-Konz.

Das Experiment mit 5 g Ammoniumcarbonat weist ähnliche Produkte auf wie der Versuch mit sieben Tagen Reaktionszeit. Somit wurde auch die Masse von den Peptid Glycin-Valin (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und ein Purin (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>) nachgewiesen und die Substanzen Alanin, Asparagin, Fettsäuren, N-Zucker, Ribothymidin wurden nicht detektiert. Während bei dem Experiment mit 1 g und 2 g die Massen von Polyvalin, substituiertes Benzol und Amin-Urotropin gebildet wurden, wurde Pyrrolopyridin in diesen Versuchen nicht detektiert.

#### 9.2.5 Zusammenfassung des Einflusses der NH<sub>3</sub>-Konz.

In diesem Kapitel wurden folgende Aussagen getroffen:

1. Mit 1-4 g Ammoniumcarbonat ändert sich nur kaum etwas in der Produktverteilung, wobei die Ausbeute mit steigender Ammoniumcarbonat-Menge zunimmt.

2. Die Produktverteilung bei 5 g zeigt deutliche Veränderungen, vor allem bei der Verteilung von Sauerstoffatomen und Kohlenstoffatomen. Es scheint, dass der Einbau von einem Stickstoffatom favorisiert wird, weniger Sauerstoff eingebaut wird, sowie dass Produkte prinzipiell eine höhere Anzahl an Doppelbindungen aufzeigen und weniger gesättigte Verbindungen und Verbindungen mit zwei und drei Doppelbindungen entstehen.
3. Prinzipiell hat die Zugabe von mehr Ammoniumcarbonat eine steigende Ausbeute zur Folge. Das Maximum wird meistens bei 4 g Ammoniumcarbonat erreicht.
4. Es wurde nur eine weitere neue Gruppe indentifiziert: eine Doppelbindung, sechs Stickstoffatome und drei Sauerstoffatome.
5. 5 g und 7 d zeigen ähnliche Ergebnisse.

## 9.3 Abhängigkeit von den CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Partialdrücken

### 9.3.1 Bedingungen

Bei diesen Versuchen wurden vier verschiedene H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnisse getestet. Dabei wird für die Berechnung des Partialdrucks wieder die Van-der-Waals-Gleichung (Gleichung 8.3) verwendet. Die veränderten Bedingungen sind in der Tabelle 9.6 zusammengefasst. Alle weiteren Bedingungen entsprechen denen des Standardversuchs.

Tabelle 9.6: Mit der Van-der-Waals-Gleichung berechnete tatsächliche Bedingungen der Versuche bei der Änderung des Partialdrucks mit (von links nach rechts) den Stoffmengen von Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, den Partialdrücken von Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, dem Gesamtdruck und dem Kohlenstoffdioxidanteil.

n [mmol]			p [bar]				Ges.	%Angabe CO <sub>2</sub>
NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>			
83.26	329.18	41.63	18	76	9	103	9	
83.26	178.77	220.39	18	41	50	109	46	
83.26	119.79	324.06	18	27	68	113	60	
83.26	0.00	473.39	18	0	97	115	84	

Somit wurden Atmosphären von 9%, 46%, 60% und 84% Kohlenstoffdioxid umgesetzt, da die Zusammensetzung der frühen Erdatmosphäre nicht bekannt sind, wie schon im Kapitel 2.3.1 erwähnt wurde. Bei dem Versuch mit 84% Kohlenstoffdioxid wurde kein Wasserstoff hinzugefügt. Auch bei der Veränderung des Partialdruckes schwankt der Gesamtdruck leicht.

### 9.3.2 Übersicht der Produkte bei veränderten CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>-Verhältnis

Prinzipiell war die Ausbeute bei diesen Partialdrücken geringer als bei dem Standardversuch mit 31%. Diesen Trend zeigen auch die Blasendiagramme in Abbildung 9.7, welches für diese Experimente eine neue Skala benötigten.

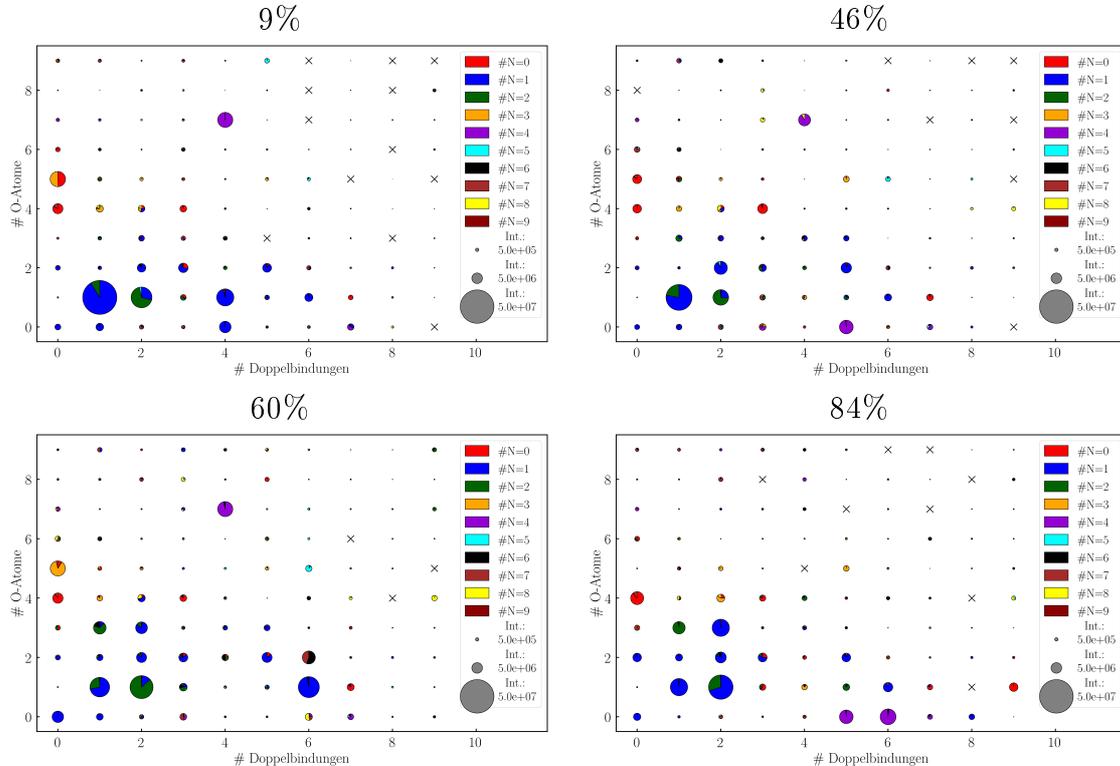


Abbildung 9.7: Reaktionsprodukte und Ausbeuten als summiertes Integral (Int.) bei vier verschiedenen Kohlenstoffdioxidgehalten: 9% (oben links), 46% (oben rechts), 60% (links unten) und 84% (rechts unten). Die Produkte wurden nach der Anzahl (#) an Doppelbindungen (x-Achse, 0-9), Sauerstoffatomen (y-Achse, 0-9) und Stickstoffatomen (Farben im Kreisdiagramm, 0-9) sortiert. Ein x bedeutet, dass keine Verbindung detektiert wurde. Die Größe des Kreises spiegelt die Größe der summierten Integrale der Verbindungen wider (siehe Skala rechts unten). Die Anzahl Kohlenstoffatome wurde auf 3-21 festgelegt. Extraktionsmethode: Toleranzgrenze 1.0 min. Weitere Reaktionsbedingungen:  $t = 3-4$  d,  $T = 265$  °C. Katalysator: *Campo del Cielo* (Nanopartikel)@Montmorillonit.

Die Produkte in den Experimenten mit einem hohen Wasserstoffgehalt und einem geringen Kohlenstoffdioxidgehalt haben einen deutlich niedrigeren Sauerstoffgehalt. Die Anzahl an Doppelbindungen ändern sich hingegen kaum.

In Abbildung 9.8 wird das Säulendiagramm dieser Verbindungen betrachtet.

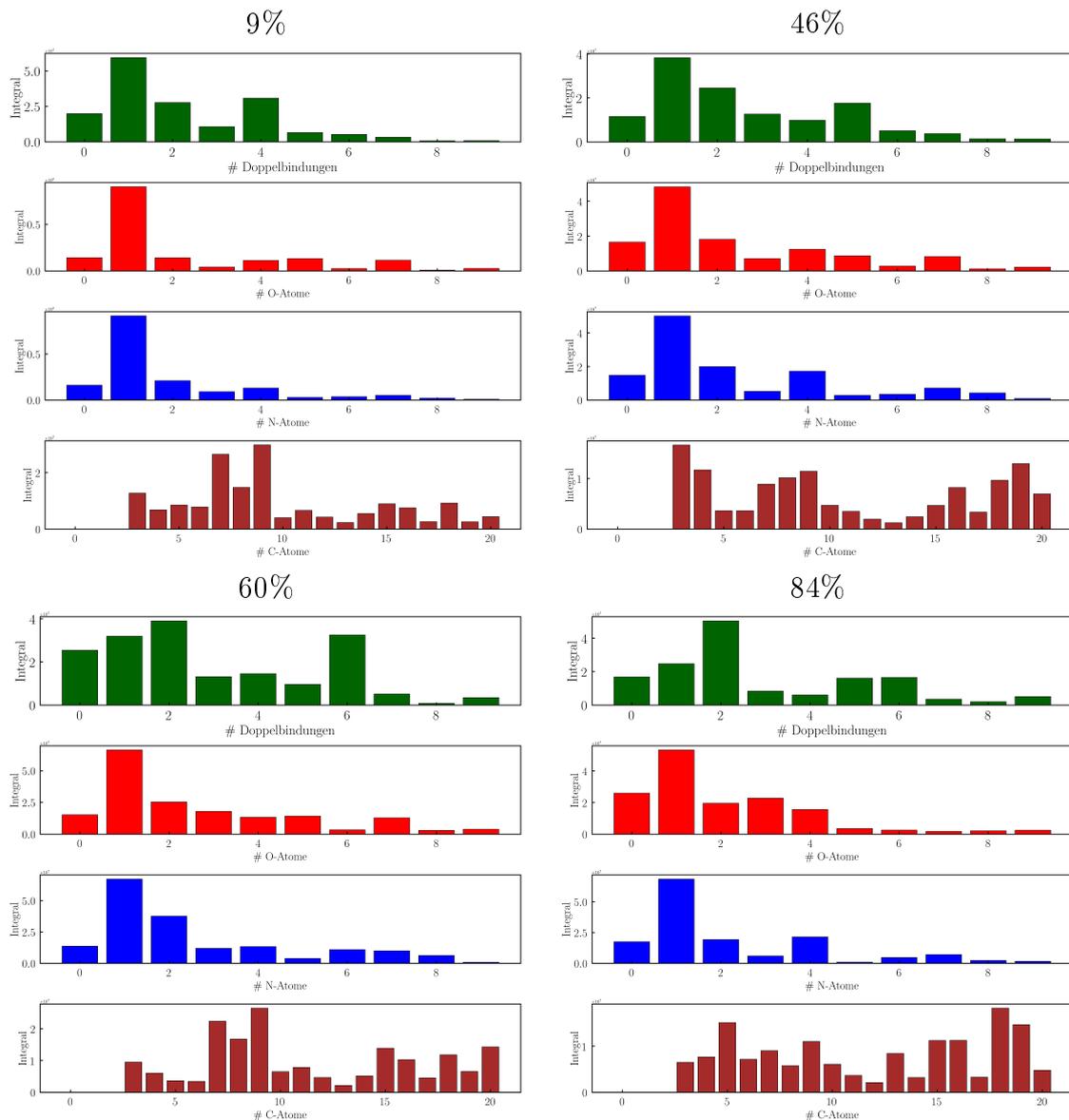


Abbildung 9.8: Verteilungen der Anzahl (#) an (von oben nach unten) Doppelbindungen, Sauerstoffatomen, Stickstoffatomen und Kohlenstoffatomen bei vier verschiedenen Kohlenstoffdioxidgehalten: 9% (oben links), 46% (oben rechts), 60% (links unten) und 84% (rechts unten). Die Höhe der Balken entspricht der Summe der Integrale aller Verbindungen die dem Kriterium der x-Achse entsprechen. Für weitere Erklärungen und Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.7.

Während in den Versuchen mit einem niedrigen  $\text{CO}_2$ -Gehalt das Maximum an gebildeten Produkten mit einer Doppelbindung liegt, ist das Maximum bei höheren  $\text{CO}_2$ -Gehalten bei zwei Doppelbindungen. Dies liegt vermutlich an der sehr reduzierenden Atmosphäre. Allerdings scheint der  $\text{CO}_2$ -Gehalt keinen großen Einfluss auf die Verteilung der Stickstoff- und Kohlenstoffatome zu besitzen, denn dort bleibt der Verlauf größtenteils bestehen. Bei dem Verlauf der Sauerstoffatome werden immer mehr Verbindungen mit mehr als einem Sauerstoffatom gebildet und nicht nur, wie bei 9%, ausschließlich Verbindungen mit einem Sauerstoffatom.

Für die Betrachtung der homologen Reihen wurden wieder Diversitätsdiagramme erstellt, welche in Abbildung 9.9 dargestellt sind.

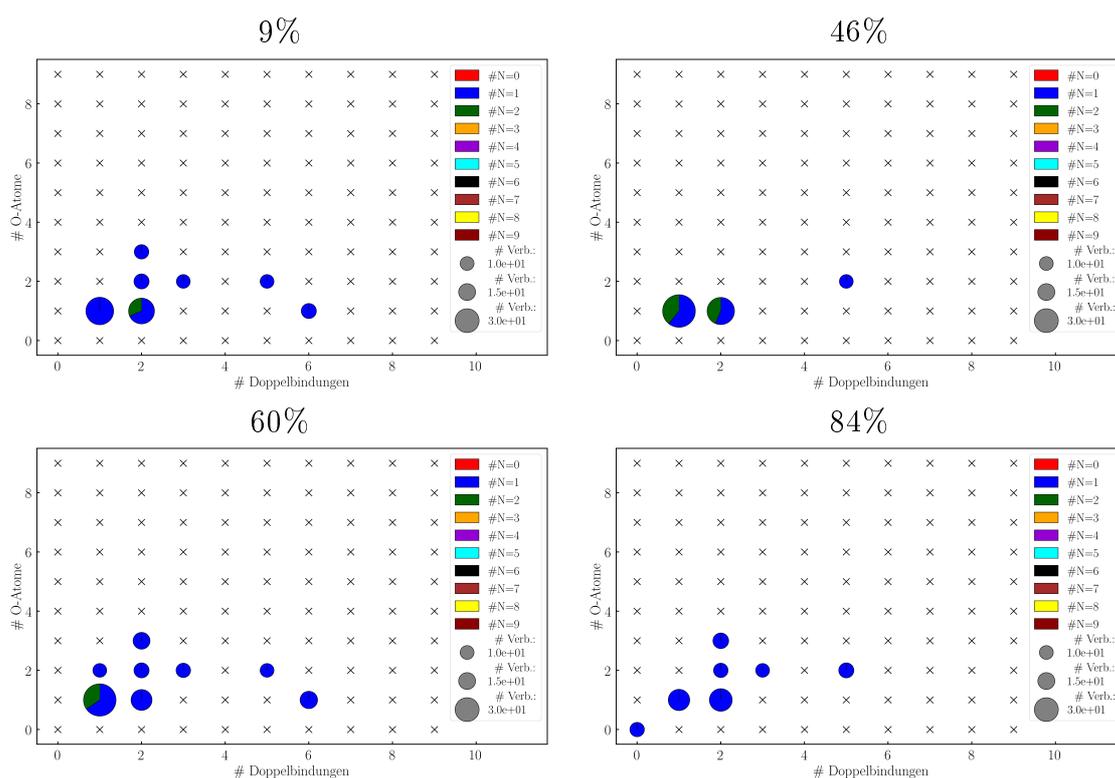


Abbildung 9.9: Reaktionsprodukte und Anzahl der Verbindungen ( $\# \text{ Verb.}$ ) bei vier verschiedenen Kohlenstoffdioxidgehalten: 9% (oben links), 46% (oben rechts), 60% (links unten) und 84% (rechts unten). Die Größe des Kreises spiegelt die Zahl der Verbindungen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Kohlenstoffatomen (3-21) wider (siehe Skala rechts unten). Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Abbildung 9.7.

Bei diesen Diagrammen ist deutlich sichtbar, dass sich die homologen Reihen nur mit maximal zwei Stickstoffatomen, hauptsächlich aber mit einem Stickstoffatom, bilden. Letzteres ist bei 84% besonders ausgeprägt, da es hier keine homologe Reihe gibt die nicht genau ein Stickstoffatom ausweist. Dies ändert sich bei der Betrachtung der Sauerstoffatome, da das Maximum an Sauerstoffatomen bei 46% bei zwei liegt, während es bei den anderen Versuchen bei drei liegt. Es wurden kaum gesättigte homologe Reihen gebildet. Prinzipiell ist die Diversität und die Ausbeute der homologen Reihen bei diesen Experimenten deutlich geringer als bei den anderen Experimenten.

### 9.3.3 Homologe Reihen bei Veränderung vom $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis

Die Substanzklassen, welche mindestens zehn Verbindungen haben in den Experimenten mit den verschiedenen Kohlenstoffdioxidgehalten (9%, 46%, 60% und 84%) sind in Tabelle 9.7 mit dem jeweiligen graphischen Verlauf (G) und Anzahl an Verbindungen ( $\# \text{V}$ ) und Isomeren ( $\# \text{I}$ ) zusammengefasst.

Tabelle 9.7: Charakterisierung der Stoffklassen anhand des graphischen Verlaufs des Retentionsplots (G) und der Anzahl an Verbindungen (# V) und Isomeren (# I) bei vier verschiedenen Kohlenstoffdioxidgehalten: 9%, 46%, 60% und 84%. Die Klassifizierung erfolgt anhand der Anzahl (#) an Doppelbindungen (DB), Stickstoffatomen (N) und Sauerstoffatomen (O). Alle grün markierten Substanzklassen erfüllen die Kriterien einer homologen Reihe und dick markiert sind Verbindungen, die bereits im ersten Versuch untersucht wurden. Für Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.7.

#DB	#N	#O	9%			46%			60%			84%		
			G	#V	#I									
<b>0</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	lin	6	-	lin	8	2	-	7	3	lin	11	> 4
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	lin	40	> 4	lin	36	> 4	lin	34	> 4	lin	24	> 4
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	-	6	-	lin	10	2	lin	7	2	lin	9	1
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	lin	9	4	lin	19	> 4	lin	22	> 4	-	4	2
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	lin	24	> 4	lin	23	> 4	lin	22	> 4	lin	27	> 4
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	lin	12	4	lin	12	3	lin	9	2	lin	11	2
<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	lin	11	> 4	-	6	4	lin	17	> 4	-	4	3
<b>5</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	lin	10	> 4	-	10	> 4	-	10	> 4	lin	12	> 4
<b>6</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	lin	12	> 4	lin	16	> 4	-	7	1	lin	9	2

Wie bereits in dem Diversitätsdiagrammen in Abbildung 9.9 sichtbar war, gibt es nur neun Substanzklassen, welche mehr als zehn Verbindungen haben, wenn das Verhältnis von CO<sub>2</sub> verändert wird. Davon werden nur sechs als homologe Reihe identifiziert. Diese sind mit ihrem Ausbeuteverlauf und mit dem CO<sub>2</sub>-Gehalt, in der die Substanzklasse die höchste Ausbeute besitzt in Tabelle 9.8 zusammengefasst.

Tabelle 9.8: Auswertung der homologen Reihen anhand des Experiments mit der meisten Ausbeute und des Verhaltens der Ausbeute bei vier verschiedenen Kohlenstoffdioxidgehalten: 9%, 46%, 60% und 84%. Dick markiert sind homologe Reihen, die bereits im ersten Versuch untersucht wurden, während grün/rot markierte Reihen eine steigende/sinkende Ausbeute mit dem Kohlenstoffdioxidgehalt aufweisen. Weitere Erklärungen und Bedingungen finden sich in Abbildung 9.7 und Tabelle 9.7.

#DB	#N	#O	höchste Ausbeute bei	Verlauf mit p(CO <sub>2</sub> ) Steigerung
<b>0</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	46%	zunächst steigend, dann fallend
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	9%	fallend
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	34%	fallend
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	84%	steigend
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	46%	steigend
<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	60%	zunächst sinkend, dann steigend

Bei der Betrachtung der CO<sub>2</sub>-Gehalts mit maximaler Ausbeute ist kein konsistentes Verhalten festzustellen. Somit hat der CO<sub>2</sub>-Gehalt einen großen Einfluss auf die Produktverteilung und Ausbeute. Es ist zudem deutlich zu erkennen, dass die Substanzklassen mit einer Doppelbindung mit dem CO<sub>2</sub>-Gehalt sinken, während die Substanzklassen mit zwei Doppelbindungen mit dem CO<sub>2</sub>-Gehalt steigen.

### 9.3.4 Bio-Moleküle & Ringsysteme bei verändertem $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Ver.

Bei sehr hohem und sehr niedrigen  $\text{CO}_2$ -Gehalt wurde die Masse von Adenin ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$ ) detektiert. Bei 9 und 46% wurde weiterhin ein Molekül mit der Masse von Adenosin  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$  gebildet. Weiterhin wurde in allen hier beschriebenen Versuchen eine Masse von einem Purin mit der Summenformel  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_4$  und Amin-Urotropin ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_5$ ) detektiert.

### 9.3.5 Zusammenfassung des Einflusses vom $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis

Folgende neue Erkenntnisse wurden in diesem Kapitel erworben:

1. Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt hat einen großen Einfluss auf die Produktverteilung, da die Anzahl an Doppelbindung und Sauerstoffatomen in den Substanzen mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Gehalt zunehmen. Für die Anzahl an Stickstoffatomen und Kohlenstoffatomen bleibt sie annähernd gleich.
2. Für diese Reaktion wird kein Wasserstoff benötigt. In diesem Fall scheint Wasser für den Einbau von Wasserstoff verantwortlich zu sein, welches vermutlich während der Reaktion zu Wasserstoff reduziert wird.
3. Die maximale Ausbeute ergibt sich bei 46% Kohlenstoffdioxid.
4. Es wurden weniger homologe Reihen gebildet. Allerdings wurden zusätzlich die homologen Reihen mit zwei Doppelbindungen, zwei Stickstoffatomen und einem Sauerstoffatom und einer Doppelbindung, zwei Stickstoffatomen und ein Sauerstoffatom detektiert.
5. Die homologen Reihen mit einer Doppelbindung nehmen mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Gehalt ab, während die homologen Reihen mit zwei Doppelbindungen zunehmen.
6. Es wurden neue Massen, welche z.B. Adenin und Adenosin entsprechen, gefunden.

## 9.4 Abhängigkeit vom Druck

Da in dem vorangegangenen Kapitel schon gezeigt wurde, dass sich auch ohne Einleitung von Wasserstoff Produkte bilden, wurde in diesem Kapitel kein Gas hinzugefügt. Dafür wurden zwei Versuche mit den Massen von 5 g und 10 g Ammoniumcarbonat durchgeführt. Da der Zerfall und die entstandenen Gase dennoch einen Druck erzeugen, wurden mithilfe der Van-Der-Waals-Gleichung (Gleichung 8.3) die beiden Drücke berechnet. Da vermutlich auch Wasser einen Einfluss auf die Reaktion haben könnte, wurde hier auch der Partialdruck von Wasser in dem Gesamtdruck mit einberechnet. Die Reaktionszeit und Temperatur waren analog zum Standardversuch.

Tabelle 9.9: Mit der Van-der-Waals-Gleichung berechnete tatsächliche Bedingungen der Versuche bei keiner Zugabe von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid bei zwei unterschiedlichen Ammoniumcarbonat-Massen mit (von links nach rechts) der Menge an Ammoniumcarbonat, den Stoffmengen von Ammoniak, Wasser und Kohlenstoffdioxid, den Partialdrücken von Ammoniak, Wasser und Kohlenstoffdioxid, sowie dem Gesamtdruck.

m(Salz) [g]	n [mmol]			p [bar]			Gesamt
	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	
5	104.07	52.03	52.03	23	11	12	46
10	208.14	104.07	104.07	44	22	23	89

Somit wurde ein Gesamtdruck von etwa 46 bar und 89 bar verwendet. Beide Partialdrücke ergeben dieselbe Stöchiometrie wie sie in der Abbildung 9.22 zu sehen ist.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dies entspricht einer  $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis von 2:1:1

### 9.4.1 Übersicht der Produkte bei verändertem Druck

In dem dargestellten Blasendiagrammen in Abbildung 9.10 ist deutlich zu erkennen, dass die steigende Konzentration von Ammoniumcarbonat eher einen Ausbeuterückgang verursacht.

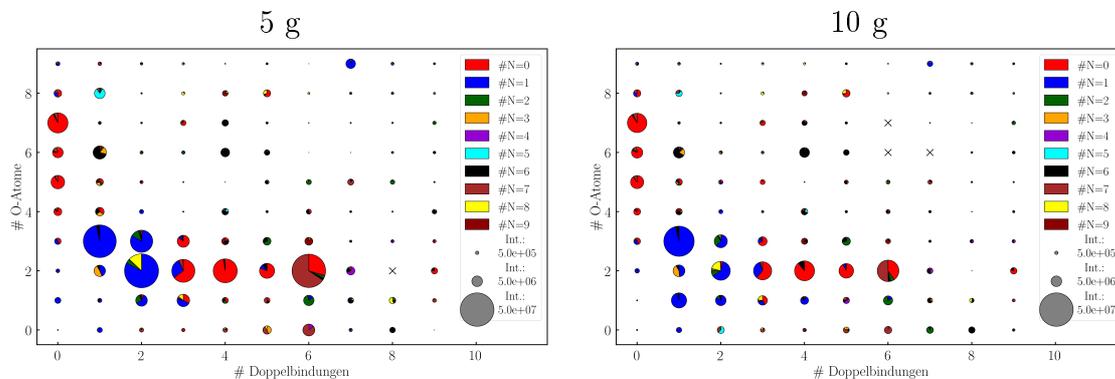


Abbildung 9.10: Reaktionsprodukte und Ausbeuten als summiertes Integral (Int.) bei zwei verschiedenen Ammoniumcarbonat-Mengen, 5 g (links) und 10 g (rechts), und keiner Zugabe von Gasen. Die Produkte wurden nach der Anzahl (#) an Doppelbindungen (x-Achse, 0-9), Sauerstoffatomen (y-Achse, 0-9) und Stickstoffatomen (Farben im Kreisdiagramm, 0-9) sortiert. Ein x bedeutet, dass keine Verbindung detektiert wurde. Die Größe des Kreises spiegelt die Größe der summierten Integrale der Verbindungen wider (siehe Skala rechts unten). Die Anzahl an Kohlenstoffatomen wurde auf 3-21 festgelegt. Extraktionsmethode: Toleranzgrenze 1.0 min. Weitere Reaktionsbedingungen:  $t = 3-4$  d,  $T = 265$  °C. Katalysator: *Campo del Cielo* (Nanopartikel)@Montmorillonit.

Ohne die Zufuhr von Gasen scheint die Anzahl an Molekülen mit zwei bzw. drei Sauerstoffatomen, ohne Stickstoffatome und mehr als zwei Doppelbindungen zu steigen, während Verbindungen mit einer Doppelbindung bzw. einem Sauerstoffatom weniger werden. Dies wird auch in den Säulendiagrammen (siehe Abbildung 9.11) bestätigt.

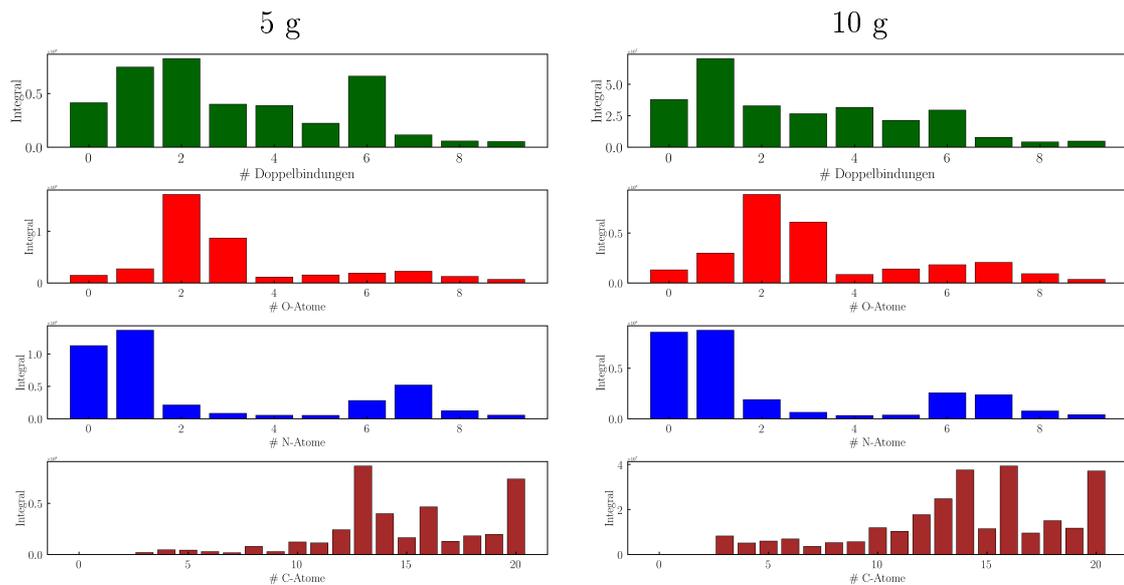


Abbildung 9.11: Verteilungen der Anzahl (#) an (von oben nach unten) Doppelbindungen, Sauerstoffatomen, Stickstoffatomen und Kohlenstoffatomen bei zwei verschiedenen Ammoniumcarbonat-Mengen, 5 g (links) und 10 g (rechts), und keiner Zugabe von Gasen. Die Höhe der Balken entspricht der Summe der Integrale aller Verbindungen die dem Kriterium der x-Achse entsprechen. Für weitere Erklärungen und Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.10.

Weiterhin ist ersichtlich, dass der Bereich der Kohlenstoffatome im langkettigen Bereich überwiegen.

In dem Diversitäts-Blasendiagrammen in Abbildung 9.12 in dem nur noch Substanzklassen enthalten sind, die mehr als zehn Verbindungen haben, sind diese Verbindungen allerdings teilweise nicht mehr sichtbar.

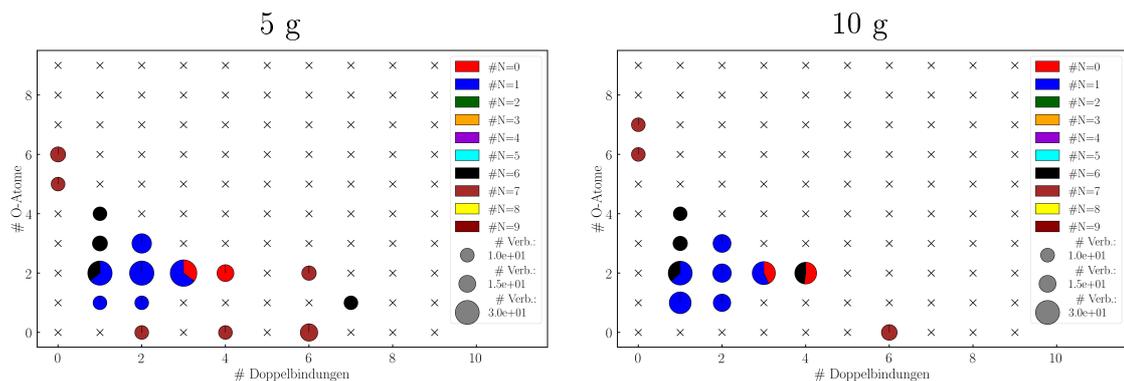


Abbildung 9.12: Reaktionsprodukte und Anzahl der Verbindungen (# Verb.) bei zwei verschiedenen Ammoniumcarbonat-Mengen, 5 g (links) und 10 g (rechts), und keiner Zugabe von Gasen. Die Größe des Kreises spiegelt die Anzahl der Verbindungen mit einer unterschiedlichen Zahl an Kohlenstoffatomen (3-21) wider (siehe Skala rechts unten). Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Abbildung 9.10.

Wie in allen Diversitäts-Diagrammen zuvor, hebt sich der Bereich mit 1-3 Sauerstoffatome, ein Stickstoffatom und 1-3 Doppelbindungen hervor. Allerdings sind auch

weitere Verbindungen in höheren Bereichen (vor allem Stickstoffatom-Bereichen) zu sehen.

### 9.4.2 Homologe Reihen bei verändertem Druck

Wie bereits im Diversitäts-Blasendiagramm in Abbildung 9.12 zu erkennen ist, ergeben sich deutlich mehr Substanzklassen mit mehr als zehn Verbindungen, als bei einem fluktuierenden CO<sub>2</sub>-Gehalt.

Tabelle 9.10: Charakterisierung der Stoffklassen anhand des graphischen Verlaufes des Retentionsplots (G) und der Anzahl an Verbindungen (# V) und Isomeren (# I) bei zwei verschiedenen Ammoniumcarbonat-Mengen, 5 g und 10 g, und keiner Zugabe von Gasen. Die Klassifizierung erfolgt anhand der Anzahl (#) an Doppelbindungen (DB), Stickstoffatomen (N) und Sauerstoffatomen (O). Alle grün markierten Substanzklassen erfüllen die Kriterien einer homologen Reihe und dick markiert sind Verbindungen, die bereits im ersten Versuch untersucht wurden. Für Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.10.

#DB	#N	#O	5 g			10 g		
			Graph	#Verb.	#Iso	Graph	#Verb.	#Iso
<b>0</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	-	10	> 4	-	9	> 4
<b>0</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	linear	12	4	linear	10	3
<b>1</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	linear	9	3	linear	10	3
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	linear	10	4	linear	25	> 4
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	linear	20	4	linear	19	> 4
<b>1</b>	<b>6</b>	<b>2</b>	linear	11	> 4	linear	11	> 4
<b>1</b>	<b>6</b>	<b>3</b>	linear	12	> 4	linear	11	> 4
<b>1</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	linear	10	> 4	linear	10	4
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	-	10	3	linear	16	> 4
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	linear	20	> 4	linear	17	> 4
<b>3</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	-	6	4	-	12	4
<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	linear	24	> 4	linear	16	> 4
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	linear	15	> 4	linear	13	> 4
<b>4</b>	<b>6</b>	<b>2</b>	-	8	2	linear	12	4
<b>4</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	linear	10	4	linear	5	1
<b>6</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	-	16	> 4	-	13	> 4
<b>6</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	linear	11	5	-	7	3
<b>7</b>	<b>6</b>	<b>1</b>	linear	10	4	linear	7	2

Allerdings erfüllen nicht viele Substanzklassen die in Kapitel 8.3 erarbeiteten Kriterien, weshalb nur wenige (und kaum neue) homologe Reihen bleiben. Diese sind in Tabelle 9.11 mit ihrem Verlauf mit der Steigerung der Masse von Ammoniumcarbonat angegeben.

Tabelle 9.11: Auswertung der homologen Reihen anhand des Experiment mit der meisten Ausbeute und des Verhaltens der Ausbeute bei zwei verschiedenen Ammoniumcarbonat-Mengen, 5 g (links) und 10 g (rechts), und keiner Zugabe von Gasen. Dick markiert sind homologe Reihen, die bereits im ersten Versuch untersucht wurden, während grün/rot markierte Reihen eine steigende/sinkende Ausbeute mit der Ammoniumcarbonat-Menge aufweisen. Weitere Erklärungen und Bedingungen finden sich in Abbildung 9.10 und Tabelle 9.10.

#DB	#N	#O	höchste Ausbeute bei	Verlauf mit $m[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ Steigerung
0	7	6	5 g	fallend
0	7	7	10 g	steigend
1	1	1	10 g	steigend
1	1	2	10 g	steigend
2	1	1	5 g & 10 g	bleibend
2	1	3	5 g	fallend
3	1	2	5 g	fallend
4	0	2	5 g	fallend

Bei diesen Experimenten ist zu erkennen, dass die Substanzklassen mit mehr als zwei Doppelbindungen einen abfallenden Verlauf mit Ammoniumcarbonat-Menge haben, während Substanzklassen mit einer Doppelbindung einen steigenden Trend aufweisen.

### 9.4.3 Bio-Moleküle und Ringsysteme bei verändertem Druck

Die Massen von Adenin ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$ ), Adenosin ( $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ ), Polypeptide Glycin-Valin ( $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ ) und Polyvalin ( $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_5$ ), eines Purins ( $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_4$ ) und substituierten Benzols wurden detektiert. Allerdings wurden die Massen von Asparagin, Fettsäuren, N-Zuckern und weiteren im Anhang gezeigten Verbindungen nicht detektiert.

### 9.4.4 Zusammenfassung des Einflusses vom Druck

Im folgenden werden die Erkenntnisse dieses Kapitels nochmals zusammengefasst:

1. Die Experimente laufen auch ohne Gaszufuhr ab und belegen, dass der Druck einen Einfluss auf die Produktverteilung hat.
2. Es erfolgte eine Verschiebung der Hauptprodukte in den Bereich von zwei Sauerstoffatomen und zwei Doppelbindungen.
3. Es wurden mehr Verbindungen gebildet, vor allem im Bereich von mehr Doppelbindungen, Sauerstoffatomen und Stickstoffatomen.
4. Die homologen Reihen mit einer Doppelbindung nehmen mit steigender Masse von Ammoniumcarbonat zu, während die Ausbeute der homologen Reihen mit zwei Doppelbindungen abnehmen.
5. Es wurden neue Massen, welche z.B. Adenin, Adonsin und Polypeptide entsprechen gefunden, aber auch viele Bio-Moleküle und Ringsysteme, wie Asparagin und Fettsäuren wurden nicht mehr nachgewiesen.

## 9.5 Abhängigkeit der Temperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur wurde ein weiterer Versuch mit einer Temperatur von 150 °C durchgeführt. Da der Druck linear von der Temperatur abhängt (siehe Van-der-Waals-Gleichung 8.3), ändert sich auch der Gesamtdruck. Die berechneten Bedingung des neuen Versuchs und des Standardversuchs sind in Tabelle 9.12 zusammengetragen. Alle weiteren Bedingungen sind identisch in beiden Versuchen.

Tabelle 9.12: Mit der Van-der-Waals-Gleichung berechnete tatsächliche Bedingungen der Versuche bei der Änderung der Temperatur mit (von links nach rechts) der Temperatur, den Stoffmengen von Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, den Partialdrücken von Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff sowie dem Gesamtdruck. Der Standardversuch ist dick markiert.

T [°C]	n [mmol]			p [bar]			
	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ges.
150	83.26	237.12	171.29	18	21	43	82
<b>265</b>	<b>83.26</b>	<b>237.12</b>	<b>171.29</b>	<b>18</b>	<b>37</b>	<b>54</b>	<b>109</b>

Somit muss darauf hingewiesen werden, dass sich nicht nur die Temperatur, sondern auch der Druck verändert. Die Druckdifferenz zwischen den beiden Experimenten beträgt 30 bar.

### 9.5.1 Übersicht der Produkte bei veränderter Temperatur

Bei der Temperaturniedrigung kommt es zu einer deutlich anderen Produktverteilung und einer Ausbeuterniedrigung (siehe Abbildung 9.13). Die Hauptprodukte haben nun 2-3 Doppelbindungen und zwei Sauerstoffatome.

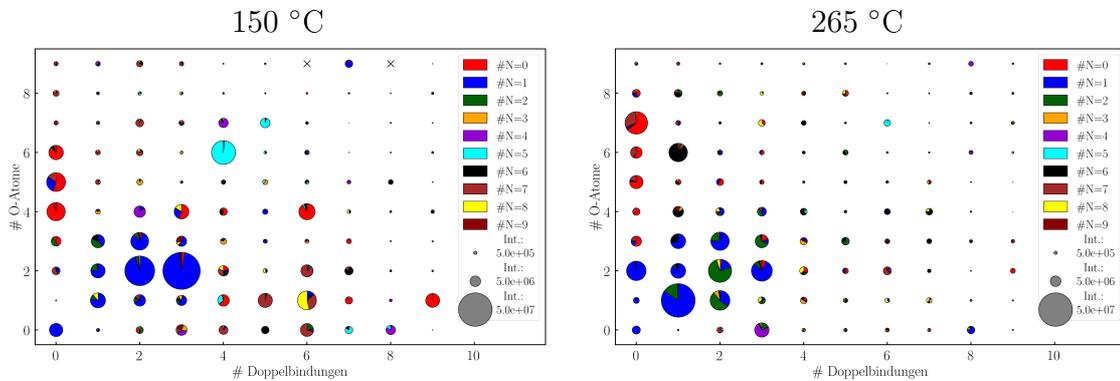


Abbildung 9.13: Reaktionsprodukte und Ausbeuten als summiertes Integral (Int.) bei zwei verschiedenen Temperaturen: 150 °C (links) und 265 °C (rechts; Standardversuch von Kapitel 8). Die Produkte wurden nach der Anzahl (#) an Doppelbindungen (x-Achse, 0-9), Sauerstoffatomen (y-Achse, 0-9) und Stickstoffatomen (Farben im Kreisdiagramm, 0-9) sortiert. Ein x bedeutet, dass keine Verbindung detektiert wurde. Die Größe des Kreises spiegelt die Größe der summierten Integrale der Verbindungen wider (siehe Skala rechts unten). Die Anzahl an Kohlenstoffatomen wurde auf 3-21 festgelegt. Extraktionsmethode: Toleranzgrenze 1.0 min. Weitere Reaktionsbedingungen:  $t = 3-4$  d,  $m[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 4$  g. Katalysator: *Campo del Cielo* (Nanopartikel)@Montmorillonit.

Dies bestätigt sich auch im Säulendiagramm in Abbildung 9.14. Der Stickstoffgehalt behält sein Maximum bei einem Stickstoffatom bei, wobei die Ausbeute der anderen Stickstoffspezies abnimmt. Weiterhin bilden sich bei niedrigen Temperaturen eher länger Kohlenstoffketten, wie bereits in Kapitel 3.2 bei der Fischer-Tropsch-Reaktion diskutiert.

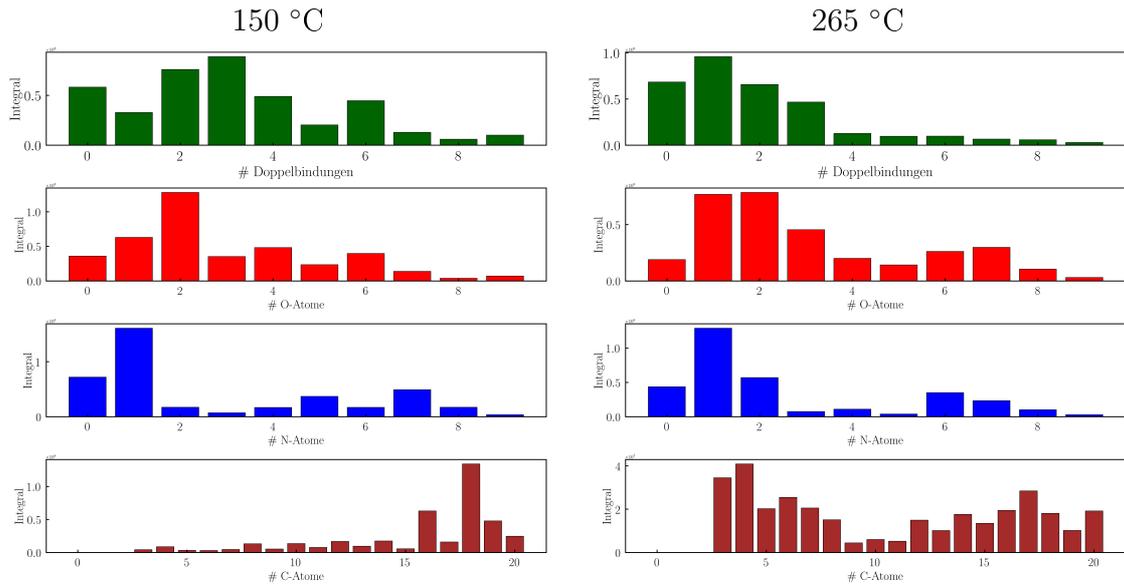


Abbildung 9.14: Reaktionsprodukte und Anzahl der Verbindungen (# Verb.) bei zwei verschiedenen Temperaturen: 150 °C (links) und 265 °C (rechts; Standardversuch von Kapitel 8). Die Höhe der Balken entspricht der Summe der Integrale aller Verbindungen die dem Kriterium der x-Achse entsprechen. Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Abbildung 9.13.

Allerdings ähnelt das Diversitäts-Blasendiagramm dem bei höheren Temperaturen (siehe Abbildung 9.15).

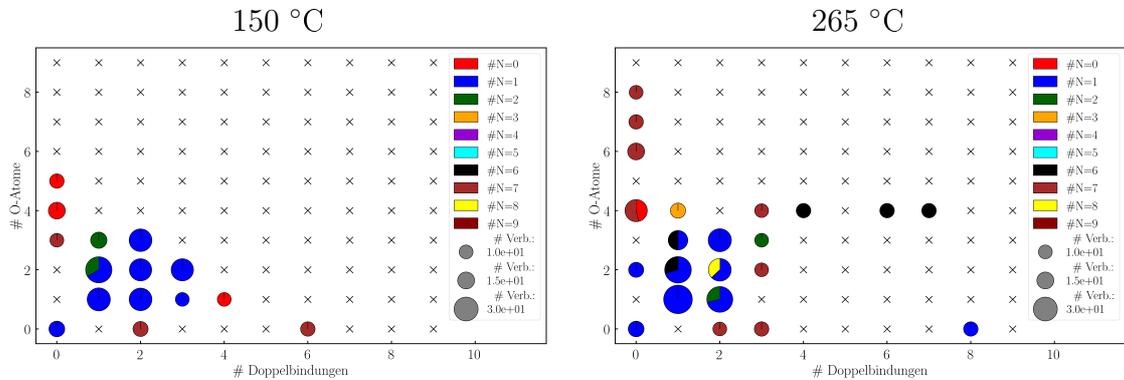


Abbildung 9.15: Reaktionsprodukte und Anzahl der Verbindungen (# Verb.) bei zwei verschiedenen Temperaturen: 150 °C (links) und 265 °C (rechts; Standardversuch von Kapitel 8). Die Größe des Kreises spiegelt die Zahl der Verbindungen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Kohlenstoffatomen (3-21) wider (siehe Skala rechts unten). Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Abbildung 9.13.

### 9.5.2 Homologe Reihen bei veränderter Temperatur

Die Substanzklassen mit mehr als zehn Verbindungen mit ihrem graphischen Verlauf und der Anzahl an Verbindungen bzw. Isomeren sind in Tabelle 9.13 zusammengefasst.

Tabelle 9.13: Charakterisierung der Stoffklassen anhand des graphischen Verlaufs des Retentionsplots (G) und der Anzahl an Verbindungen (# V) und Isomeren (# I) bei zwei verschiedenen Temperaturen: 150 °C und 265 °C (Standardversuch von Kapitel 8). Die Klassifizierung erfolgt anhand der Anzahl (#) an Doppelbindungen (DB), Stickstoffatomen (N) und Sauerstoffatomen (O). Alle grün markierten Substanzklassen erfüllen die Kriterien einer homologen Reihe und dick markiert sind Verbindungen, die bereits im ersten Versuch (265 °C) untersucht wurden. Für Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.13.

#DB	#N	#O	150 °C			265 °C		
			Graph	#Verb.	#Iso	Graph	#Verb	#Iso
0	0	4	linear	15	> 4	-	12	> 4
0	0	5	linear	11	> 4	-	9	4
0	1	0	linear	13	4	linear	13	> 4
<b>0</b>	<b>7</b>	<b>3</b>	-	10	4	linear	9	2
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	linear	28	> 4	linear	43	> 4
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	linear	24	> 4	linear	26	> 4
1	2	2	-	12	> 4	-	10	2
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	-	14	> 4	-	-	-
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	linear	27	> 4	linear	25	> 4
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	linear	26	> 4	-	17	> 4
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	linear	27	> 4	linear	28	> 4
2	7	0	linear	12	> 4	linear	10	> 4
3	1	1	-	10	> 4	-	4	1
<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	linear	26	> 4	linear	8	1
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	-	10	> 4	-	6	4
<b>6</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	-	11	> 4	linear	8	2

Durch Temperaturniedrigung sind die meisten homologen Reihen beständig geblieben, aber es sind auch homologe Reihen mit drei Doppelbindungen hinzugekommen. Alle Substanzklassen, die den erarbeiteten Kriterien entsprechen, sind in 9.14 angegeben. Es wird ebenfalls die Temperatur mit der höchsten Ausbeute in der gegebenen Gruppe sowie der Trend der Ausbeute mit der Temperaturzunahme angegeben.

Tabelle 9.14: Auswertung der homologen Reihen anhand des Experiments mit der meisten Ausbeute und der Temperaturabhängigkeit der Ausbeute bei zwei verschiedenen Temperaturen: 150 °C und 265 °C. Dick markiert sind homologe Reihen, die bereits im ersten Versuch (265 °C) untersucht wurden, während grün/rot markierte Reihen eine steigende/sinkende Ausbeute mit der Temperatur aufweisen. Weitere Erklärungen und Bedingungen finden sich in Abbildung 9.13 und Tabelle 9.13.

#DB	#N	#O	höchste Ausbeute bei	Verlauf mit T Steigerung
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	265 °C	steigend
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	265 °C	steigend
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	265 °C	steigend
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	150 °C	sinkend
2	1	3	265 °C	gleichbleibend
<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	150 °C	sinkend

Die Temperaturerhöhung bringt eine Ausbeuteerhöhung bei den homologen Reihen mit einer Doppelbindung, aber eine Ausbeuteerniedrigung bei mehr als einer Doppelbindung.

### 9.5.3 Bio-Moleküle und Ringsysteme bei veränderter Temperatur

Bei den Bio-Molekülen und Ringsystemen ergaben sich keine signifikanten Veränderungen oder neue Moleküle.

### 9.5.4 Zusammenfassung des Einflusses von der Temperatur

Die Erkenntnisse über die Temperatur werden im folgenden zusammengefasst:

1. Die Produktverteilung ändert sich mit der Temperatur.
2. Niedrige Temperaturen verschieben die Produkte hin zu dem Bereich mit zwei Sauerstoffatomen und zwei Doppelbindungen.
3. Die Ausbeute sinkt mit der Temperaturerniedrigung.
4. Es wurde eine neue homologe Reihe mit drei Doppelbindungen, einem Stickstoffatom und zwei Sauerstoffatomen detektiert.
5. Die homologen Reihen mit einer Doppelbindung nehmen während steigender Temperatur zu, während die homologen Reihen mit zwei und drei Doppelbindungen abnehmen.
6. Bei einer niedrigeren Temperatur wurden keine weiteren neuartigen Bio-Moleküle bzw. Ringsysteme detektiert.

## 9.6 Löslichkeit der entstandenen Produkte in Wasser

Für die Löslichkeit der Produkte wurde nun Wasser, anstatt Methanol, als Lösungsmittel verwendet.

### 9.6.1 Übersicht der wasserlöslichen Produkte

Die Ausbeute im Blasendiagramm (siehe Abbildung 9.16) wird deutlich größer mit der Extraktion mit Wasser und die Produktverteilung verändert sich auch leicht. So sind weniger Moleküle ab drei Doppelbindungen, aber dafür ungesättigte Moleküle und Moleküle mit einer Doppelbindung extrahiert worden.

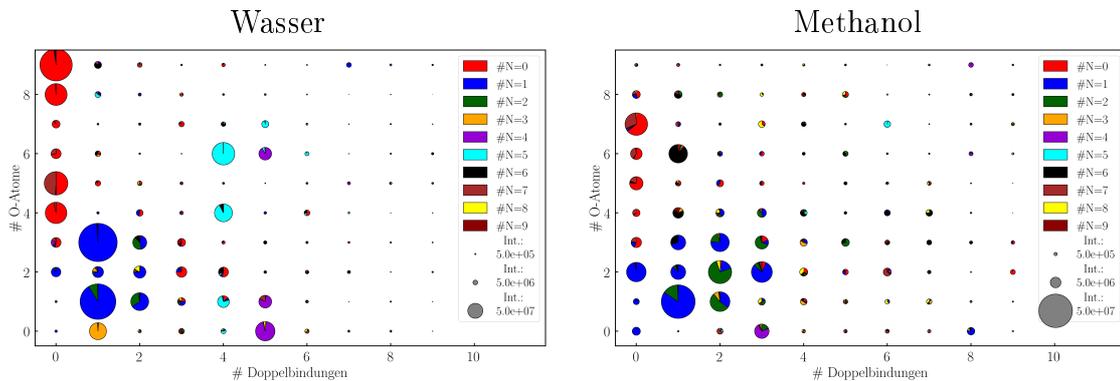


Abbildung 9.16: Reaktionsprodukte und Ausbeuten als summiertes Integral (Int.) bei zwei verschiedenen Extraktions-Lösungsmitteln: Wasser (links) und Methanol (rechts; Standardversuch von Kapitel 8). Die Produkte wurden nach der Anzahl (#) an Doppelbindungen (x-Achse, 0-9), Sauerstoffatomen (y-Achse, 0-9) und Stickstoffatomen (Farben im Kreisdiagramm, 0-9) sortiert. Ein x bedeutet, dass keine Verbindung detektiert wurde. Die Größe des Kreises spiegelt die Größe der summierten Integrale der Verbindungen wider (siehe Skala rechts unten). Die Anzahl an Kohlenstoffatomen wurde auf 3-21 festgelegt. Extraktionsmethode: Toleranzgrenze 1.0 min. Weitere Reaktionsbedingungen:  $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:2:3$ ,  $p = 110$  bar,  $T = 265$  °C,  $t = 5$  d. Katalysator: *Campo del Cielo* (Nanopartikel)@Montmorillonit.

Diese Effekte werden mit dem Säulendiagramm (siehe Abbildung 9.17) noch deutlicher. Die größte Ausbeute ist mit Wasser bei keiner bzw. einer Doppelbindung, bei einem und drei Sauerstoffverbindungen und, wie in allen anderen Versuchen, bei Molekülen mit keinem bzw. einem Stickstoffatom. Auch hier liegen mehr langkettige Moleküle vor.

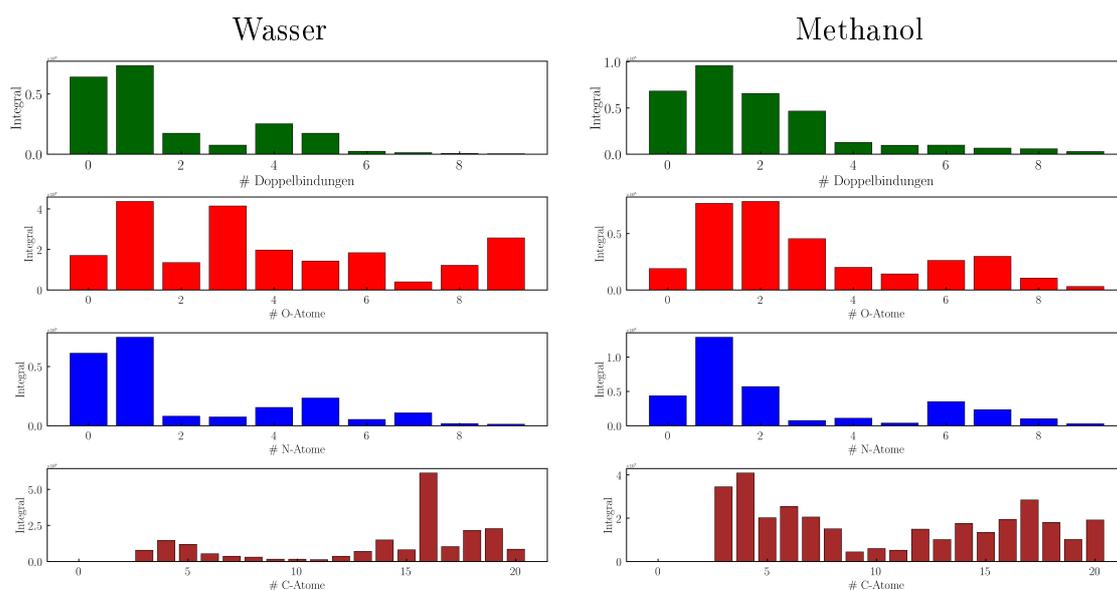


Abbildung 9.17: Verteilungen der Anzahl (#) an (von oben nach unten) Doppelbindungen, Sauerstoffatomen, Stickstoffatomen und Kohlenstoffatomen bei zwei verschiedenen Extraktions-Lösungsmitteln: Wasser (links) und Methanol (rechts; Standardversuch von Kapitel 8). Die Höhe der Balken entspricht der Summe der Integrale aller Verbindungen die dem Kriterium der x-Achse entsprechen. Für weitere Erklärungen und Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.16.

Das Diversitäts-Blasendiagramm in Abbildung 9.18 ist in beiden Lösungsmitteln ähnlich.

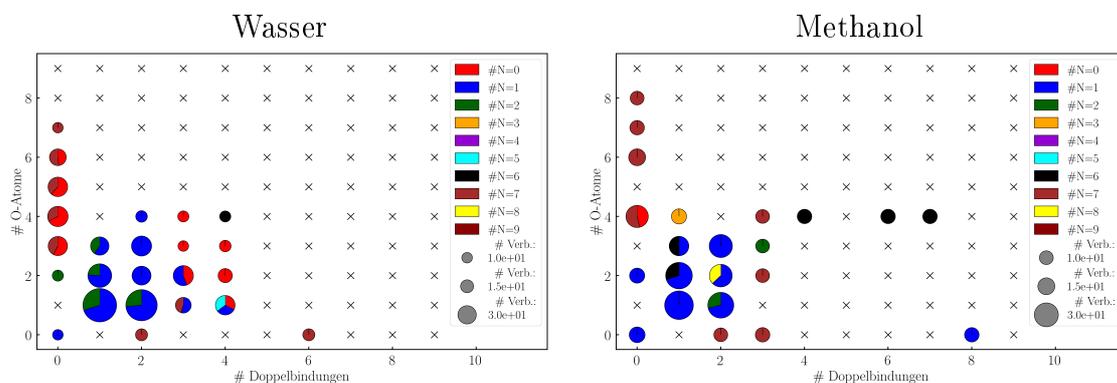


Abbildung 9.18: Reaktionsprodukte und Zahl der Verbindungen (# Verb.) bei zwei verschiedenen Extraktions-Lösungsmitteln: Wasser (links) und Methanol (rechts; Standardversuch von Kapitel 8). Die Größe des Kreises spiegelt die Zahl der Verbindungen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Kohlenstoffatomen (3-31) wider (siehe Skala rechts unten). Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Abbildung 9.16.

Allerdings sind in dem Diagramm mit Wasser mehr Produkte vorhanden, welche keinen, einen oder vier Stickstoffatome, keine und 3-4 Doppelbindungen und 1-4 Sauerstoffmoleküle besitzen.

### 9.6.2 Wasserlösliche homologe Reihen

Die Substanzklassen, welche in der Abbildung 9.18 dargestellt wurden, sind in Tabelle 9.15 zusammengefasst. Zusätzlich sind auch ihr graphischen Verlauf und die Anzahl an Verbindungen und Isomeren gezeigt.

Tabelle 9.15: Charakterisierung der Stoffklassen anhand des graphischen Verlaufs des Retentionsplots (G) und der Anzahl an Verbindungen (# V) und Isomeren (# I) bei zwei verschiedenen Extraktions-Lösungsmitteln: Wasser und Methanol. Die Klassifizierung erfolgt anhand der Anzahl (#) an Doppelbindungen (DB), Stickstoffatomen (N) und Sauerstoffatomen (O). Alle grün markierten Substanzklassen erfüllen die Kriterien einer homologen Reihe und dick markiert sind Verbindungen, die bereits im ersten Versuch (Methanol) untersucht wurden. Für Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.16.

#DB	#N	#O	Wasser			Methanol		
			Graph	#Verb.	#Iso	Graph	#Verb	#Iso
0	0	4	linear	25	< 4	-	12	> 4
0	0	5	linear	21	< 4	-	9	4
0	1	0	-	10	3	linear	13	> 4
0	1	2	linear	9	3	linear	12	< 4
0	7	6	-	13	> 4	linear	15	< 4
1	1	1	linear	70	< 4	linear	43	> 4
1	1	3	linear	18	< 4	-	10	3
1	2	1	linear	30	< 4	-	8	3
2	1	1	linear	64	< 4	linear	25	> 4
2	1	2	linear	32	< 4	-	17	> 4
2	1	3	linear	36	< 4	linear	28	> 4
2	2	1	linear	23	< 4	-	10	< 4
2	7	0	linear	13	4	linear	10	> 4
3	0	2	linear	16	< 4	-		
3	1	2	linear	20	> 4	linear	8	1
3	7	0	linear	9	3	linear	11	4

Sehr viele homologe Reihen, welche mit der Extraktion mit Methanol nicht linear verlaufen sind, haben nun mehr Verbindungen und verlaufen linear. Alle homologen Reihen sind in Tabelle 9.16 mit dem Lösungsmittel, in dem sie besser löslich sind, zusammengefasst.

Tabelle 9.16: Auswertung der homologen Reihen anhand des Experiment mit der meisten Ausbeute bei zwei verschiedenen Extraktions-Lösungsmitteln: Wasser und Methanol. Blau/rot markierte Reihen haben eine höhere Ausbeute in Wasser/Methanol. Weitere Erklärungen und Bedingungen finden sich in Abbildung 9.16 und Tabelle 9.15.

#DB	#N	#O	Besser löslich in:
0	0	4	Wasser
0	0	5	Wasser
0	1	2	Methanol
1	1	1	gleich (Methanol)
1	1	3	Wasser
1	2	1	Wasser
2	1	1	Wasser
2	1	2	Wasser
2	1	3	gleich (Wasser)
2	2	1	Wasser
3	0	2	Wasser
3	1	2	Methanol

Die meisten Moleküle lösen sich besser in Wasser. Vergleicht man nun die Löslichkeit mit den vorgeschlagenen Strukturen sind diese durchaus plausibel. Ether/Alkohole, Carbonsäuren und Nitrile sind sehr gut wasserlöslich.

### 9.6.3 Wasserlösliche Bio-Moleküle und Ringsysteme

Es wurden keine neuen Massen von Bio-Moleküle bzw. Ringsysteme Molekülen bis auf der Masse von Adenosin ( $C_{10}H_{13}N_5O_4$ ), einem Purin ( $C_9H_{13}N_4$ ) und Amin-Urotropin ( $C_6H_{13}N_5$ ) detektiert. Jedoch wurden viele Massen wie die von Glutamin, Glutaminsäure und Urotropin nicht mehr detektiert (alle anderen sind im Anhang aufgezeigt).

### 9.6.4 Zusammenfassung der in Wasser löslichen Produkte

Die Erkenntnisse über Verbindungen und ihre Löslichkeit in Wasser bzw. Methanol werden im folgenden zusammengefasst:

1. Die Extraktion mit Wasser anstatt mit Methanol führt zu einer Ausbeutesteigerung und zu leichten Produktveränderungen.
2. Die meisten homologen Reihen sind löslicher in Wasser.
3. Manche der homologen Reihen konnten nun als solche identifiziert werden, da sie besser wasserlöslich sind.
4. Es ergaben sich keine neuen Biomoleküle bzw. Ringsysteme Moleküle.

## 9.7 Harnstoff als Stickstofflieferanten

Für die letzten beiden Experimente wurde der Stickstoff-Lieferant Ammoniumcarbonat durch Harnstoff ersetzt. Zunächst wurden die Standardbedingungen verwendet, einmal mit keiner Zufuhr von Wasserstoff und einmal mit 30 bar (bei Raumtemperatur) Wasserstoff. Da die gewollten Produkte und die homologen Reihen wasserlöslich sind wurde Wasser zur Extraktion verwendet.

### 9.7.1 Übersicht der Produkte mit Harnstoff als Edukt

Die beiden Blasendiagramme in Abbildung 9.19 ähneln dem Versuch mit Ammoniumcarbonat unter denselben Bedingungen. Untereinander unterscheiden sie sich nur im Bereich von einer Doppelbindung signifikant.

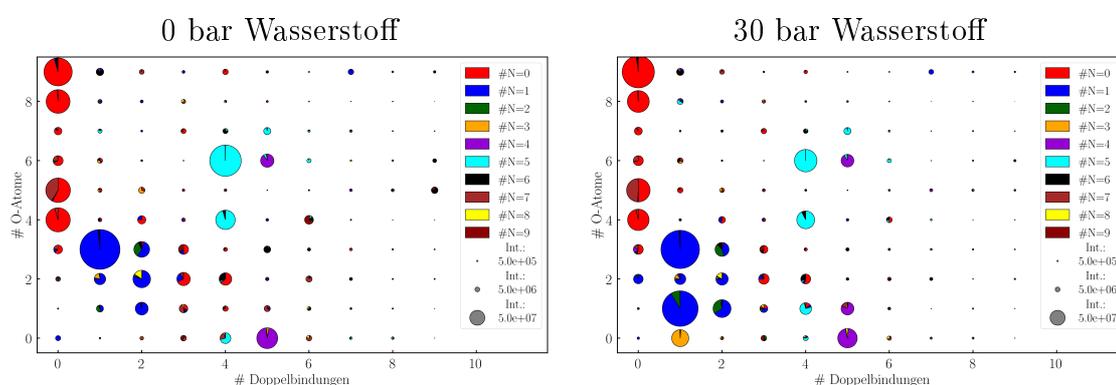


Abbildung 9.19: Reaktionsprodukte und Ausbeuten als summiertes Integral (Int.) bei zwei verschiedenen Partialdrücken von Wasserstoff, 0 bar (links) und 30 bar (rechts), mit dem Stickstofflieferant Harnstoff. Die Produkte wurden nach der Anzahl (#) an Doppelbindungen (x-Achse, 0-9), Sauerstoffatomen (y-Achse, 0-9) und Stickstoffatomen (Farben im Kreisdiagramm, 0-9) sortiert. Ein x bedeutet, dass keine Verbindung detektiert wurde. Die Größe des Kreises spiegelt die Größe der summierten Integrale der Verbindungen wider (siehe Skala rechts unten). Die Anzahl an Kohlenstoffatomen wurde auf 3-21 festgelegt. Extraktionsmethode: Toleranzgrenze 1.0 min. Weitere Reaktionsbedingungen:  $T = 265\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 2:1$  (Druck und Partialdruck bei Raumtemperatur),  $m(\text{Harnstoff}) = 4\text{ g}$ ,  $t = 5\text{ d}$ . Katalysator: *Campo del Cielo* (Nanopartikel)@Montmorillonit.

Auch die in Abbildung 9.20 gezeigten Säulendiagramme ähneln dem Versuchen mit Ammoniumcarbonat.

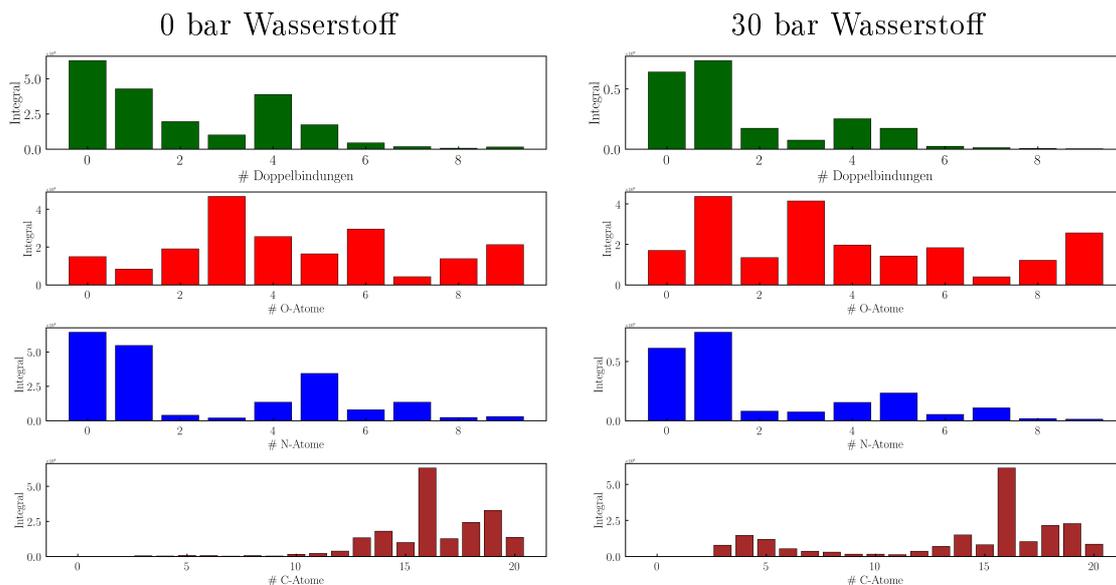


Abbildung 9.20: Verteilungen der Anzahl (#) an (von oben nach unten) Doppelbindungen, Sauerstoffatomen, Stickstoffatomen und Kohlenstoffatomen bei zwei verschiedenen Partialdrücken von Wasserstoff, 0 bar (links) und 30 bar (rechts), mit dem Stickstofflieferant Harnstoff. Die Höhe der Balken entspricht der Summe der Integrale aller Verbindungen die dem Kriterium der x-Achse entsprechen. Für weitere Erklärungen und Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.19.

Ähnliches gilt auch für das Diversitäts-Blasendiagramm (siehe Abbildung 9.21). Eine der wenigen Unterschiede ist, dass im Blasendiagramm mit 0 bar Wasserstoff die Substanzklassen mit zwei Stickstoffatomen deutlich seltener vorkommen.

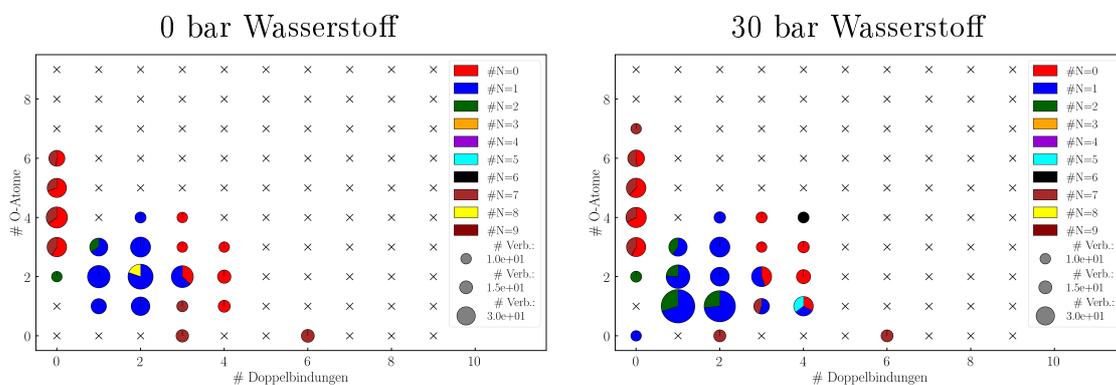


Abbildung 9.21: Reaktionsprodukte und Anzahl der Verbindungen (# Verb.) bei zwei verschiedenen Partialdrücken von Wasserstoff, 0 bar (links) und 30 bar (rechts), mit dem Stickstofflieferant Harnstoff. Die Größe des Kreises spiegelt die Zahl der Verbindungen mit einer unterschiedlichen Zahl an Kohlenstoffatomen (3-31) wider (siehe Skala rechts unten). Für weitere Erklärungen, Bedingungen und Details siehe Abbildung 9.19.

## 9.7.2 Homologe Reihen mit Harnstoff als Edukt

Wie schon im Diversitätsdiagramm erkennbar, wurden viele verschiedene Substanzklassen gebildet, welche zehn Substanzen enthalten. Diese wurden in Tabelle 9.17

mit ihrem graphischen Verlauf und der Anzahl an Verbindungen bzw. Isomeren zusammengestellt.

Tabelle 9.17: Charakterisierung der Stoffklassen anhand des graphischen Verlaufs des Retentionsplots (G) und der Anzahl an Verbindungen (# V) und Isomeren (# I) bei zwei verschiedenen Partialdrücken von Wasserstoff, 0 bar und 30 bar, mit dem Stickstofflieferant Harnstoff. Die Klassifizierung erfolgt anhand der Anzahl (#) an Doppelbindungen (DB), Stickstoffatomen (N) und Sauerstoffatomen (O). Alle grün markierten Substanzklassen erfüllen die Kriterien einer homologen Reihe und dick markiert sind Verbindungen, die bereits im ersten Versuch mit untersucht wurden. Für Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 9.19.

#DB	#N	0 bar Wasserstoff			30 bar Wasserstoff			
		Graph	#Verb.	#Iso	Graph	#Verb.	#Iso	
<b>0</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	linear	20	> 4	linear	19	> 4
<b>0</b>	<b>0</b>	<b>4</b>	linear	26	> 4	linear	25	> 4
<b>0</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	linear	23	> 4	linear	21	> 4
<b>0</b>	<b>0</b>	<b>6</b>	linear	12	> 4	linear	12	> 4
0	1	0	-	3	-	linear	10	3
<b>0</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	linear	10	> 4	linear	11	> 4
<b>0</b>	<b>7</b>	<b>3</b>	-	14	> 4	-	14	> 4
0	7	4	linear	14	> 4	linear	12	4
<b>0</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	-	10	> 4	-	13	> 4
0	7	6	-	11	> 4	-	13	> 4
0	7	7	linear	9	2	linear	10	3
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	linear	21	> 4	linear	70	> 4
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	linear	45	> 4	linear	38	> 4
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	linear	19	> 4	linear	18	> 4
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	-	9	4	linear	30	> 4
1	2	2	linear	7	3	linear	12	> 4
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	linear	10	> 4	-	12	> 4
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	linear	31	> 4	linear	64	> 4
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	linear	45	> 4	linear	32	> 4
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	linear	36	> 4	linear	36	> 4
2	1	4	-	11	> 4	linear	12	> 4
2	7	0	-	7	2	linear	13	4
2	8	2	-	11	> 4	linear	9	4
<b>3</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	-	16	> 4	-	16	> 4
3	0	3	-	10	3	linear	10	3
3	0	4	-	10	3	linear	11	3
3	1	1	-	9	> 4	-	12	> 4
<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	linear	27	> 4	linear	20	> 4
3	7	0	linear	11	4	-	9	3
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	-	13	> 4	linear	11	> 4
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	linear	16	> 4	-	18	> 4
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	-	10	> 4	linear	12	> 4
4	1	1	-	5	1	linear	11	4
<b>4</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	-	9	4	linear	11	> 4
<b>6</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	linear	15	> 4	-	13	> 4

Allerdings erfüllen die meisten nicht die Kriterien für die homologen Reihen. Die

übrig gebliebenen Substanzen sind in Tabelle 9.18 zusammengefasst.

Tabelle 9.18: Auswertung der homologen Reihen anhand des Experiments mit der meisten Ausbeute und Verhaltens bei zwei verschiedenen Partialdrücken von Wasserstoff, 0 bar und 30 bar, mit dem Stickstofflieferant Harnstoff. Dick markiert sind homologe Reihen, die bereits im ersten Versuch untersucht wurden, während grün/rot markierte Reihen eine steigende/sinkende Ausbeute mit dem Wasserstoffpartialdruck aufweisen. Weitere Erklärungen und Bedingungen finden sich in Abbildung 9.19 und Tabelle 9.17.

#DB	#N	#O	Maximum	Verlauf der Ausbeute mit Wasserstoffgehalt
0	0	3	0 bar & 30 bar	etwa gleich
0	0	4	0 bar & 30 bar	etwa gleich
0	0	5	0 bar & 30 bar	etwa gleich
1	1	1	30 bar	steigend
1	1	2	0 bar & 30 bar	etwa gleich
1	1	3	0 bar & 30 bar	etwa gleich
1	2	1	30 bar	fallend
2	1	1	30 bar	steigend
2	1	2	0 bar	fallend
2	1	3	0 bar	fallend
3	1	2	0 bar	fallend
4	0	1	0 bar & 30 bar	etwa gleich

Es zeigen sich dieselben Effekte wie in den Versuchen mit den unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Anteil (Kapitel 9.3).

### 9.7.3 Bio-Moleküle und Ringsysteme mit Harnstoff als Edukt

Beim Erhitzen reagiert Harnstoff zu Isocyanensäure (unter Abspaltung von Ammoniak), welches dann weiter zu Biuret, Triuret, Guanidin und Melamin weiterreagiert.[187]

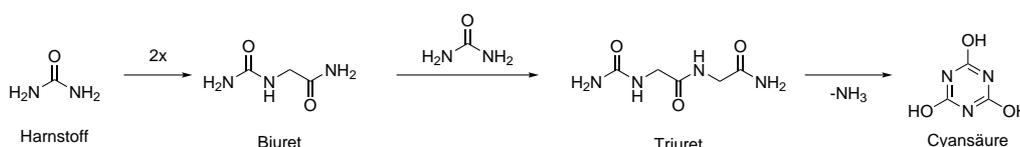


Abbildung 9.22: Bildung von Cyansäure über das Erhitzen von Harnstoff und den Zwischenstufen Triuret und Biuret.[187]

Die Massen dieser Substanzen wurden nicht detektiert und auch sonst keine weiteren Biomoleküle bzw. Ringsysteme. Eine andere Variante beschreibt die Reaktion mit Formaldehyd und Harnstoff zu Methylolharnstoffen, welche zu Harnstoff-Salzen polymerisieren. Die Reaktion ist in Abbildung 9.23 gezeigt.

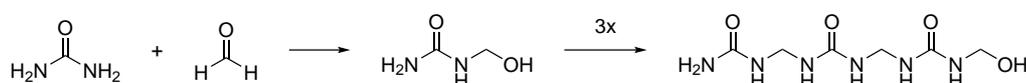


Abbildung 9.23: Reaktion von Formaldehyd mit Harnstoff zu Methylolharnstoffen und anschließende Polymerisierung zu Harnstoff-Salzen.

Allerdings wurde auch dieses Polymer nicht gefunden.

#### 9.7.4 Vergleich Ammoniumcarbonat und Harnstoff

Dass beide Polymere nicht gefunden wurden, liegt vermutlich daran, dass beim Erhitzen von Harnstoff in wässriger Lösung (durch das entstandene Wasser in der Reduktion) der Zerfall von Harnstoff zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid begünstigt ist.[188] Somit werden dieselben Voraussetzungen geschaffen, wie in den anderen Versuchen (siehe Bild 9.24).

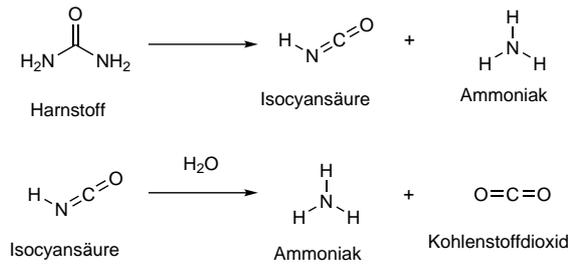


Abbildung 9.24: Zerfall von Harnstoff über Isocyan säure und Wasser zu Kohlenstoffdioxid und Ammoniak.[188]

Ansonsten wurden, im Vergleich zum Standardversuch, mit Ammoniumcarbonat keine weiteren Massen von Biomolekülen bzw. Ringsysteme detektiert.

#### 9.7.5 Zusammenfassung des Einflusses von Stickstofflieferanten

Mit Harnstoff als Stickstofflieferant wurden folgende Beobachtungen gemacht:

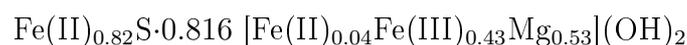
1. Die Trends entsprechen dem gleichen Versuch mit Ammoniumcarbonat und den restlichen Verbindungen im Kapitel 9.6.
2. Somit zerfällt Harnstoff vermutlich wieder zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid unter diesen Bedingungen.



# Kapitel 10

## Herstellung schwefelhaltiger Verbindungen

Die Herstellung von schwefelhaltigen Verbindungen wurde in einer co-betreuten und von Christoph Seifert angefertigten Masterarbeit in Kooperation mit Robert Bolney<sup>1</sup> durchgeführt. Für diese Aufgabe verwendete er eine CO<sub>2</sub>-Fixierung an Fe,Mg-Tochilinit mit der Summenformel (Kapitel 10.1).[42]



Zum anderen wurde in Kooperation mit Mario Grosch<sup>2</sup>, Robert Bolney und Prof. Weigand<sup>3</sup> eine komplett neue Möglichkeit für die Synthese von schwefelhaltigen Substanzen entwickelt.[189] Da ich in beiden Projekten nur eine beratende bzw. betreuende Rolle übernommen habe, sollen hier nur kurz die Ergebnisse zusammengefasst werden (Kapitel 10.2).

### 10.1 CO<sub>2</sub>-Fixierung Fe, Mg-Tochilinit

Zunächst wird der experimentelle Aufbau und die neuen Herausforderungen dieser CO<sub>2</sub>-Fixierung erläutert (Kapitel 10.1.1), anschließend werden die Temperatur verändert (Kapitel 10.1.2) und zum Schluss dieses Kapitels 10.1.3 wird dem System zuvor synthetisierte, oxygenierte Produkte hinzugefügt.

#### 10.1.1 Experimentelle Durchführungen & Herausforderungen

Das von Robert Bolney hergestellte Mineral Fe, Mg-Tochilinit mit der Summenformel  $\text{Fe(II)}_{0.82}\text{S} \cdot 0.816 [\text{Fe(II)}_{0.04}\text{Fe(III)}_{0.43}\text{Mg}_{0.53}](\text{OH})_2$  passiviert an unserer heutigen sauerstoffreichen Atmosphäre sehr schnell. Deshalb musste es vor Verwendung im Autoklavensystem aktiviert werden. Dazu wurde 1 mL Wasser und 1 g Fe,Mg-Tochilinit in das Autoklavensystem gefüllt und unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C für drei Tage erhitzt. Anschließend wurde die CO<sub>2</sub>-Fixierung bei unterschiedlichen Temperaturen (200 °C, 250 °C, 300 °C)<sup>4</sup> durchgeführt. Die anschließende Aufarbei-

---

<sup>1</sup>Arbeitsgruppe von Prof. Robl an der Friedrich-Schiller Universität in Jena

<sup>2</sup>Arbeitsgruppe von Prof. Weigand an der Friedrich-Schiller Universität in Jena

<sup>3</sup>Prof. Weigand ist von der Friedrich-Schiller Universität in Jena

<sup>4</sup>Restliche Bedingungen dieser Reaktionen: p = 45 bar, t = 4 d, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:1

tung und Analyse erfolgte wie im Kapitel der CO<sub>2</sub>-Fixierung (Kapitel 6.1) beschrieben.<sup>5</sup>

### 10.1.2 Produkte und Temperatur-Einfluss

Bei der Durchführung bei 300 °C entstanden hauptsächlich *n*-Alkane (*n*-Hexan - *n*-Dodekan) und oxygenierte Produkte (Methanol, Ethanol und Acetaldehyd). Dabei stimmten auch die ungefähre Produkt-Verteilung und Ausbeute mit den in Kapitel 7.2 bestimmten überein. Weiterhin wurden zwei weitere Temperaturen getestet, da das Mineral ab 250 °C beginnt zu zerfallen und unklar ist, ob dieses Mineral oder die Zerfallsprodukte die Reaktion katalysieren. Wie auch bei der CO<sub>2</sub>-Fixierung der bisher verwendeten Katalysatoren schon gezeigt, werden bei niedrigen Temperaturen weniger *n*-Alkane gebildet. Allerdings konnten mit Fe, Mg-Tochilinit bereits ab 200 °C keine Moleküle mehr nachgewiesen werden.

Nach der CO<sub>2</sub>-Fixierung bei 300 °C sind nur noch 27% des Fe, Mg-Tochilinit vorhanden gewesen, während bei 250 °C noch 77% erhalten geblieben sind. Somit ist unklar, ob der Fe, Mg-Tochilinit oder die entstandenen Zerfallsprodukte, wie Magnetit oder Mackinawit, für die Katalyse der CO<sub>2</sub>-Fixierung verantwortlich sind.

### 10.1.3 Sulfidierungsreaktion - Addition von oxy. Produkten

Da allerdings noch immer keine schwefelhaltigen Verbindungen nachgewiesen werden konnten, wurden die Reaktionsbedingungen verändert und es wurden dem Autoklaven zusätzlich eines der erhaltenen oxygenierten Produkte Ethanol, Methanol, Acetaldehyd und Aceton in Wasser gelöst, hinzugefügt. Die Reaktion wurde bei 200 °C durchgeführt. Die Messung *via* GC-MS ergaben Massen-Fragmentierungsmuster, welche einem Molekül eindeutig zugeordnet werden können (EI). Allerdings ist die Datenbank solcher Fragmentierungsmuster nicht komplett und somit können nur Vermutungen über die Struktur erhalten werden. Diese sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst.

---

<sup>5</sup>Alle Experimente wurden von Christoph Seifert durchgeführt.

Tabelle 10.1: Ergebnisse der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit den Additiven Ethanol, Aceton und Acetaldehyd (0,1 mL gelöst in 0,5 mL Wasser) und den vermuteten Produkten. Reaktionsbedingungen: p = 45 bar, t = 4 d, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:1, T = 300 °C. Katalysator: Fe, Mg-Tochilinit.

Additiv	Produkte
Ethanol	Diethylsulfid Diethyldisulfid
Aceton	2x Methylpropylsulfid Ethylpropylsulfid Diisopropylsulfid 2x verzweigtes Heptan 3x Dipropylsulfid C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> Diisopropyldisulfid Di-n-propyldisulfid
Acetaldehyd	2x C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Diethylsulfid 4x C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> <i>iso</i> -Heptan verzweigtes Heptan 2x Butylethylsulfid 2x C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>

Es findet vermutlich ein Sauerstoff-Schwefelaustausch an der Oberfläche statt, welcher zu Sulfiden und Disulfiden führt. Es wurden keine Produkte mit sowohl Sauerstoff als auch Schwefel detektiert.

## 10.2 Mackinawit für die Bildung von C1-Substraten

Für die Bildung von schwefelhaltigen und nicht-schwefelhaltigen C-1-Körpern wurde Kaliumcyanid, welches in Wasser disproportioniert zu Kaliumhydroxid und Blausäure (HCN), als Kohlenstoffquelle verwendet und Mackinawit (FeS<sub>m</sub>), als Katalysator. Letzteres wurde frisch *in situ* synthetisiert, indem Schwefel, Eisen und Wasser gemeinsam erhitzt wurden.[43] Die Bedingungen waren dabei deutlich weniger harsch als die Bedingungen bei der CO<sub>2</sub>-Fixierung. Auch hier wurden mehrere umfangreiche Experimente<sup>6</sup> mit unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde das Verhältnis FeS<sub>m</sub> und KCN (10:1 und 1:1), der pH-Wert (3 und 6-7) und Temperaturen (293-353 K) variiert und die Reaktionszeit auf 2 Tagen festgelegt.

Die Hauptprodukte waren in jedem Experiment Kohlenstoffdisulfid und Methansulfid, welches durch die Analyse der Gasphase mithilfe einer GC-MS nachgewiesen wurde. Alle Produkte sind in Abbildung 10.1 gezeigt.

<sup>6</sup>Durchgeführt von Mario Grosch

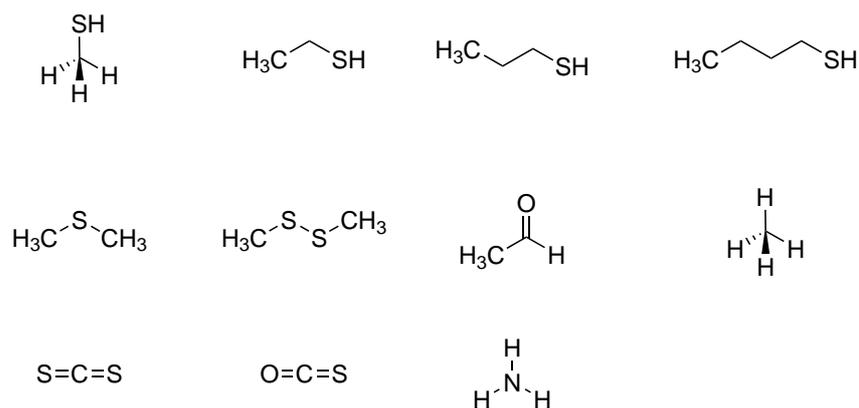


Abbildung 10.1: Gebildete Produkte unter der Verwendung von Kaliumcyanid als Edukt und Mackinawit als Katalysator.[189]

Die Temperaturänderung zeigte auch eine Änderung in der Produktverteilung. Dabei bleibt aber Methansulfid das Hauptprodukt. Dies ändert sich, wenn das Verhältnis zwischen Katalysator und Edukt nur noch 1:1 ist, denn dann wird Kohlenstoffdisulfid das Hauptprodukt.

Ohne die gleichzeitige Anwesenheit von  $\text{FeS}_m$ , KCN und Protonen (Säure), wird kein Methansulfid gebildet. Kleine Mengen werden gebildet durch die Disproportionierung von Wasser zu Säure und Base. Bei einem niedrigen pH-Wert steigt die Ausbeute von reduzierten Spezies, wie Methan und Methansulfid, während die Bildung von Wasserstoffsulfid und Kohlenstoffdisulfid unabhängig von der Protonenkonzentration bleiben.

Weitere Untersuchungen der Oberfläche zeigten, dass Mackinawit zu Greigit ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) umgewandelt wird und das somit zwei Elektronen zur Verfügung stehen. Durch diese Ergebnisse und umfangreiche DFT Rechnungen konnte ein plausibler Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden. Ein Teil dieses Mechanismus zur Herstellung von Acetaldehyd ist in Abbildung 10.2 dargestellt.

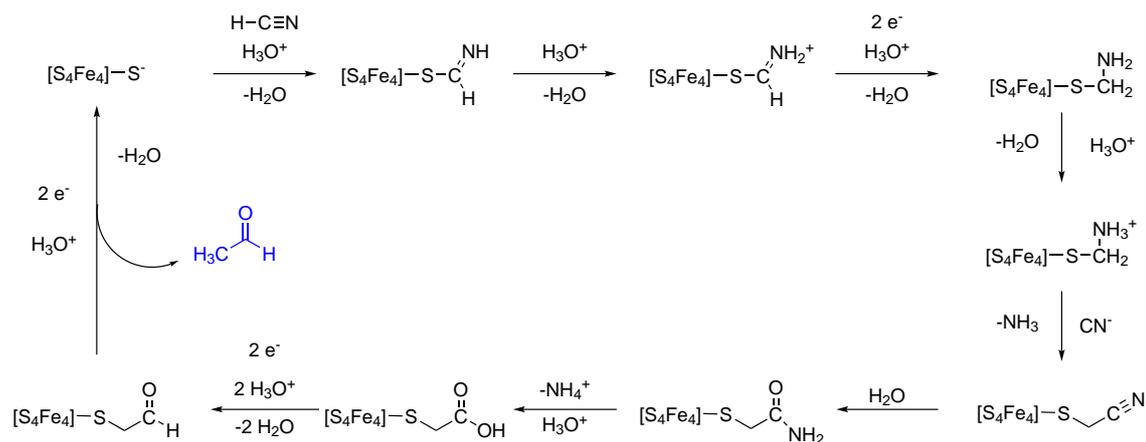


Abbildung 10.2: Ein Ausschnitt des vorgeschlagenen Mechanismus mit Blausäure (HCN) als Edukt und Mackinawit als Katalysator zur Herstellung von Acetaldehyd.[189]

Dabei wird zunächst an den Eisen-Schwefel-Komplex Blausäure und ein Proton addiert, welches ein Oberflächen-Imino bildet. Durch Protonierung und anschließenden

der Dehydratisierung bildet sich ein Oberflächen-Aminomethyl. Dieses wird wieder protoniert und Cyanid greift den Kohlenstoff nukleophil an und der angegriffene Kohlenstoff, spaltet Ammoniak ab. Somit entsteht ein Oberflächen-Methylcyanid. Dieses bildet mithilfe von Wasser ein Oberflächen-Amid, welches durch Protonen und Abspaltung von Ammonium ein Oberflächen-Acetyl bildet. Durch die Reaktion von Mackinawit zu Greigit gewonnenen Elektronen und Protonen reduzieren nun die Säure zu Acetaldehyd, welches anschließend abgespalten und nachgewiesen wird. Durch die Zugabe von zwei weiteren Elektronen und Protonen kann nun die katalytische Einheit wieder gebildet werden.

### 10.3 Zusammenfassung

Somit konnten sowohl über eine CO<sub>2</sub>-Reduktion, als auch über eine Cyanid-Reduktion schwefelhaltige Verbindungen mithilfe der Mineralien Mackinawit und Fe, Mg-Tochilinit hergestellt werden. Allerdings zeigte die CO<sub>2</sub>-Fixierung, ohne einer weiteren Zugabe, keine schwefelhaltigen Verbindungen, sondern zeigte die gleichen Produkte und das gleiche Temperaturverhalten, wie im Kapitel 6 beschrieben. Durch Zugabe von oxygenierten Produkten wurden verschiedene schwefelhaltige Produkte hergestellt. Im Gegensatz zu den Versuchen von Mario Grosch zeigten sich allerdings eher langkettige Verbindungen. Dies liegt unter anderem an der Analytikmethode, da in der Cyanid-Reduktion nur die Gasphase analysiert wurde, während die von Christoph Seifert durchgeführten Sulfidierungsversuche durch Destillation die eher flüssigen Substanzen nachwies.

Weiterhin wurde ein postulierter Mechanismus gezeigt, in dem es zu einer Kettenverlängerung durch einen nukleophilen Angriff des Cyanid-Ions, welches anschließend reduziert wird, kommt.



# Kapitel 11

## Diskussion

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse aus den Kapiteln 6, 7, 8 und 9 gemeinsam diskutiert. Dazu wird zunächst die zeitliche Einordnung in die Erdgeschichte im Kapitel 11.1 beschrieben. Im anschließenden Kapitel 11.2 wird nun die Ausbeute der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) anhand der auf der frühen Erde vorhandenen Katalysatoren berechnet. Diese Annahmen und Rechnungen wurden von Dmitry Semenov entwickelt. Im Anschluss wird nochmal kurz auf den Wasserhaushalt der Erde eingegangen (Kapitel 11.3). Zum Schluss wird ein möglicher Mechanismus dieser Reaktion postuliert (Kapitel 11.4).

### 11.1 Genauere zeitliche Einordnung der CO<sub>2</sub>-Fixierung

Es wurde gezeigt, dass die experimentellen Bedingungen der CO<sub>2</sub>-Fixierung sowohl die Produktverteilung, als auch die Ausbeute beeinflussen. Um eine genauere Aussage über die Bedingungen und verfügbaren Moleküle auf der Erde zu machen ist eine zeitliche Einordnung essentiell.

Wie schon im Kapitel 2.3.3 gezeigt, haben sich die Bedingungen auf der frühen Erde ständig verändert. Da die Erde vor 4.5 Mrd. Jahren entstanden ist und das erste Leben sich nach 3.5 Mrd. Jahren entwickelt hat, kann davon ausgegangen werden, dass die erste organische Materie vergleichsweise früh gebildet worden ist. Somit kann die Reaktion nur im Zeitfenster des Hadaikums erfolgt sein (siehe Kapitel 2.1). Ein Problem bei der Bewertung unserer Ergebnisse ist, dass aus dieser frühen Ära nur sehr wenige geologische oder paläontologische Belege erhalten geblieben sind. Durch radiogene Datierung von Meteoriten und die dynamische Modellierung wird die Dauer der Hauptakkretionsphase<sup>1</sup> der Erde auf  $\approx 10$  Mio. Jahre geschätzt. Nach der Hauptakkretionsphase folgte ein intensives Bombardement von Planetisimalen und Meteoriten. Der größte Planetisimale mit dem die Erde zusammengestoßen ist, ist der Protoplanet Theia. Infolge der Korrelation beider Himmelskörper verflüssigte sich die Erde erneut und schleuderte große Teile des Planeten und des Protoplaneten in den Orbit der Erde, welche nun durch Akkretion den Mond formte (siehe Kapitel 2.1.3). Sie bedeutete sozusagen auch einen Neustart für die Erde. Falls sich bereits vorher organische Materie bildete oder geliefert wurde, ist diese wieder zerfallen, da die Erde durch die Kollision zu heiß wurde. Analysen von Mondgestein haben erge-

---

<sup>1</sup>Akkretion ist die Anhäufung von Teilchen zu einem massiven Objekt (wie Sonne, Galaxien oder Planeten) durch die Anziehung weiterer Materie in einer Akkretionsscheibe. Weitere Erklärung befindet sich in Kapitel 2.1.

ben, dass dieses Ereignis  $\approx 30 - 50$  Mio. Jahre nach der Erdentstehung eingetroffen ist.[190–192]

Nach dem mondbildenden Einschlag ist die Erdkruste geschmolzen, die frühe Erde war von einem globalen Magmaozean mit einer dichten ( $\gtrsim 10 - 100$  bar) und heißen ( $\gtrsim 1.000$  K),  $H_2$ - und silikatreichen Atmosphäre bedeckt [191, 193]. Diese sehr harschen Bedingungen änderten sich vor  $\approx 4,4$  Mrd. Jahren,  $\lesssim 50 - 100$  Mio. Jahre nach dem Einschlag von Theia.[8, 194] Nach dieser Zeit hat sich die frühe Erde abgekühlt auf  $\lesssim 300$  °C und die Atmosphäre wurde  $CO_2$ -reich aufgrund des thermischen Entweichens von  $H_2$  und der flüchtigen Ausgasung während der Erstarrung.[195–200]

Nun konnte das Wasser kondensieren und auf die Erde herab regnen. Dabei entstand ein heißer, unberührter Ozean, welcher einen doppelt so großes Volumen besaß wie die heutige Hydrosphäre<sup>2</sup>. In diesem Ozean gab es Vulkane und Vulkaninseln.[191, 201] In diesem Zeitalter könnte die Erde genauso ausgesehen haben, wie in Abbildung 4.16. Da zu dieser Zeit die Bedingungen auf der Erde in etwa den experimentellen Bedingungen in dieser Arbeit (siehe Kapitel 6) entsprachen, könnte dies das Zeitfenster sein, indem die  $CO_2$ -Fixierung stattgefunden hat. Diese endete entweder mit der Veränderung der Atmosphäre<sup>3</sup>, bei zu niedrigen Temperaturen auf der frühen Erde oder zu viel flüssigem Wasser.

---

<sup>2</sup>Die Hydrosphäre beinhaltet alle weltweiten Wasservorkommen (Seen, Weltmeere, Grundwasser, Wasserdampf, Flüsse usw.).

<sup>3</sup>Hier ist ein niedriger Anteil an Wasserstoff ( $H_2$ ) bzw. Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) oder ein zu hohem Anteil an Stickstoff ( $N_2$ ) gemeint.

## 11.2 Ausbeute der CO<sub>2</sub>-Fixierung auf der Erde im Hadaikum

Da eine Quantifizierung der CO<sub>2</sub>-Fixierung ohne Zusätze möglich war und der zeitliche Rahmen in etwa bestimmt wurde, können nun einigermaßen verlässliche Aussagen über die Ausbeute dieser Reaktion getroffen werden. Dazu wurde in einem ersten Schritt die Menge an extraterrestrischen Metallpartikeln (Kapitel 11.2.1) und Vulkanpartikeln (Kapitel 11.2.2) abgeschätzt und anschließend auf die Partikelgröße eingegangen, als Grundlage für die abschließenden Modellrechnung.

Dazu wurde zunächst die Menge an extraterrestrischen Metallpartikeln (Kapitel 11.2.1) und Vulkanpartikeln (Kapitel 11.2.2) abgeschätzt. Nach einer Abschätzung der Partikelgrößen (Kapitel 11.2.3) wurde anschließend im Kapitel 11.2.4 die Rechnung durchgeführt.

### 11.2.1 Abschätzung der Menge der extraterrestrischen Metallpartikel

#### Anzahl der Meteoriteneinschläge

Nach dem Zusammenstoß von Theia mit der Erde wurden die Meteoriteneinschläge immer weniger. Nach  $\approx 10 - 100$  Mio. Jahren vermutet man ein weiteres, sehr intensives Bombardement (LHB)[202–204], welches aber umstritten ist und in der Literatur weiterhin diskutiert wird. In unserem Rechenmodell wird daher von einer linearen Abnahme der Meteoriteneinschläge ausgegangen.

$$\begin{aligned} & \text{Komplette Lieferrate der Meteoriten vor } 4,4 \text{ Mrd. Jahren pro Jahr:} \\ & \approx 3 \cdot 10^{12} - 10^{15} \frac{\text{kg}}{\text{Jahr}} [205] \end{aligned}$$

#### Berücksichtigung der Partikelgröße und des Metallanteils

Um den Metallanteil in der Lieferrate zu berücksichtigen, ist die Art der Meteoriten wichtig (7.1). Vermutlich handelte es sich hauptsächlich um massive,  $\gtrsim 10 - 100$  km große Asteroiden.[206–209] Vor  $\approx 2,7$  Mrd. Jahren differenzierten sich diese Asteroiden bzw. Planetesimalen ab einer Größe von  $\gtrsim 20$  km, aufgrund der radiogenen Aufheizung durch kurzlebige Radionuklide.[210] Diese wurden zu einem Teil durch weitere Kollisionen zertrümmert und so sind große und kleine Eisenmeteoriten und eisenreicher Staub entstanden.[211, 212] Diese Meteoriten könnten mindestens  $\approx 10\%$  der Gesamtpopulation betragen haben.[213] Allerdings erhalten nicht nur Eisenmeteoriten, sondern auch Steinmeteoriten, Eisen. Letztere umfassen steinige und stein-eisenhaltige Planetesimale, die den Asteroiden im Hauptgürtel ähneln und enthielten bis zu  $\approx 10\%_{\text{Masse}}$  metallisches Eisen.[214] Diese machten  $\gtrsim 20\%$  der gesamten Meteoriten aus. In allen weiteren Meteoriten lagen die Metalle nur in oxidierter Form vor, weshalb sie hier nicht berücksichtigt werden. Somit würde ein Himmelskörper mit einem Radius von 10-100 km durchschnittlich einmal in einem Zeitraum von  $\lesssim 10^3 - 3 \cdot 10^6$  Jahren einschlagen.[205, 215] Über eine Zeitspanne von  $\gtrsim 10 - 100$  Mio. Jahren könnten mindestens mehrere Einschläge von großen Planetesimalen stattgefunden haben.[216]

Diese Zahl muss nun noch weiter verringert werden, da für die verwendete Synthese nur Partikelgrößen im Nanometer bis Mikrometer-Bereich verwendet wurden.

Somit werden folgende extraterrestische, katalytische Quellen berücksichtigt:

1. (Sub)Mikrometergroße Eisen- und eisenreiche interplanetare Staubpartikel (IDPs), welche den Eintritt in die Erdatmosphäre überdauerten.
2. Partikel, die durch Abtragung und Verdampfung von Eisen- und Steinmeteoriten (millimeter- bis metergroß) entstanden sind.
3. Freigesetzte Partikel infolge Verdunstungseinschläge von  $\gtrsim 1 - 100$  km großen Eisenkernen und steinigen Planetesimalen [105, 217, 218].

Wenn der Eisenanteil der IDPs ungefähr  $\approx 40\%$  betrug ( $\sim 10\%$  eisenreiche Silikate und  $30\%$  Eisen-Schwefel-Nickel) [219], könnte die Lieferrate der extraterrestischen, katalytischen Partikeln bis zu  $\approx 4 \cdot 10^9 \frac{\text{kg}}{\text{Jahr}}$  betragen haben. [105]

Die Menge der Abtragung und Verdampfung von Eisen- und Steinmeteoriten (mm- bis metergroß) ist schwer abzuschätzen, da diese Menge von vielen Faktoren abhängt unter anderem von der Zusammensetzung der Erdatmosphäre, dem Eintrittswinkel, der chemischen Zusammensetzung des Meteoriten und seiner Größe bzw. Masse, welche bei jedem Impakt variieren werden. Geschätzt würde die Abtragung zur Entfernung von  $\gtrsim 3 - 25\%$  der Masse der einfallenden  $\lesssim 100$  kg Meteoriten (mit typischen Durchmessern von  $\lesssim 20$  cm) führen. [220] Ein langsamer metergroßer oder größerer Meteorit würde nur  $\lesssim 1\%$  seiner Masse durch Abtragung verlieren, aber  $\gtrsim 60 - 99\%$  ihrer Masse würden durch anschließende Verdampfung nach dem Einschlag verloren gehen. [220, 221]

Zum Schluss wird noch die Menge der Verdunstungseinschläge von  $\gtrsim 1 - 100$  km großen Eisenkernen und steinigen Planetesimalen betrachtet. *Ab initio*-Simulationen der Verdampfungseinschläge für kleine Eisenplanetesimale haben gezeigt, dass diese Spitzentemperaturen von  $15.000$  K erreichen können und dabei bis zu  $22\%$  je nach Zusammensetzung und Eintrittswinkel verdampfen. Jedoch hängt letztere von der Zusammensetzung und dem Eintrittswinkel des Asteroiden ab. [222] In der  $\text{CO}_2$ -reichen Atmosphäre würden rekondensierende heiße Metallgase durch Hochtemperaturreaktionen ( $\gtrsim 1.000$  °C) mit Kohlenstoffdioxid oxidiert werden, wobei viel weniger katalytisch aktive Metalloxydpartikel oder Metalloxyd-Oberflächenschichten entstehen. [223] Außerdem würden verdampfte, eisenreiche Silikate als Gemisch aus reineren Materialien wie Quarz, FeO, MgO, Metallen usw. rekondensieren. Die Rekondensation dieser Bestandteile in der frühen Erdatmosphäre könnte bis zu einigen Monaten gedauert haben (abhängig von der Stärke des Einschlags, dem Grad der atmosphärischen Erwärmung und der anschließenden Abkühlung) [216]. Somit würde nur ein winziger Anteil von  $\lesssim 1\%$  der Gesamtmasse der von Meteoriten und Planetesimalen gelieferten exogenen eisenhaltigen Materie als katalytisch aktives Eisen und eisenhaltige Partikel enden.

Unter Berücksichtigung aller obigen Überlegungen wird die Gesamtmenge der katalytisch aktiven extraterrestrischen Metall-Partikel auf der Erde im Zeitalter des Hadaikums auf folgende Zahl geschätzt:

$$\begin{aligned} & \text{Angepasste und geschätzte Lieferrate der Meteoriten im Hadaikum:} \\ & \sim 4 \cdot 10^9 - 10^{12} \frac{\text{kg}}{\text{Jahr}} \end{aligned}$$

## Berücksichtigung des Festlands

Das Festland<sup>4</sup> war viel kleiner als heute und umfasste höchstens  $S_{\text{land}} \lesssim 0,1 - 1\%$  der gesamten Erdoberfläche (das entspricht  $\lesssim 5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ ) [205, 224]. Deshalb konnte sich vermutlich nur ein Bruchteil dieser katalytischen Partikel auf der subaerischen Oberfläche der Erde absetzen. Unter der Annahme, dass diese Nanopartikel und Mikropartikel die Erdoberfläche nach langsamer Sedimentation aus  $\gtrsim 10 - 100 \text{ km}$  Höhe homogen besiedelt hätten, beträgt die Gesamtausbringungsrate ( $\dot{R}_{\text{cat}}^{\text{exo}}$ ) der Meteoriten im Hadaikum auf dem Festland der frühen Erde:<sup>5</sup>

*Korrigierte Lieferrate unter Einbeziehung der Größe des Festlandes (Mineralien):*

$$\dot{R}_{\text{cat}}^{\text{exo}} \sim 4 \cdot 10^6 - 10^{10} \frac{\text{kg}}{\text{Jahr}}$$

### 11.2.2 Abschätzung der Menge der vulkanischen Aschepartikel

Die hadeanische Erde besaß eine höhere vulkanische Aktivität, aufgrund einer höheren inneren Hitze, eines stärker radiogenen Mantels und einer viel höheren Rate an großen Einschlägen. Da es bisher keine Beweise für eine Plattentektonik gibt, wird in dem Berechnungsmodell von einer einzigen, geschlossenen Platte ausgegangen. Der Hotspot<sup>6</sup>, Mantelplume<sup>7</sup>-Vulkanismus sollte explosive Vulkanketten und eine magmatische Großprovinz (Large Igneous Provinces; LIPs)<sup>8</sup> geschaffen haben.[224–228] Für diese Rechnung werden die aktiven Hotspot-Vulkaninseln auf mindestens  $\approx 50$  mehr als die heutigen Vulkane mit einer exponierten Gesamtfläche von  $10^6 - 10^7 \text{ km}^2$  geschätzt.[224] Weiterhin wird die Anzahl der Vulkane mit Eruptionen auf 50 bis 70 pro Jahr geschätzt; zusätzlich wird mindestens eine große Volcanic Explosivity Index (VEI)  $\sim 5$  pro Jahr angenommen.[229] Ein zu intensiver Vulkanismus über einen längeren Zeitraum hätte große Mengen an Aschepartikeln sowie SO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>S-Aerosolen erzeugt, was zu einer übermäßigen Abkühlung der frühen Erdatmosphäre während der Epoche der reduzierten Sonneneinstrahlung durch die schwache junge Sonne geführt hätte [7, 230]. Daher wird in dieser Modellrechnung angenommen, dass das Emissionsvolumen der Vulkanasche in die Atmosphäre mindestens  $\approx 20 - 100 \text{ km}^3$  betragen haben könnte, und die entsprechende durchschnittliche Ablagerungsrate der mikrometergroßen feinen Aschepartikel würde  $\gtrsim 4 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^8 \frac{\text{kg}}{\text{Jahr}}$  betragen. Der Anteil der eisenreichen Silikatpartikel in der Asche könnte bis zu  $\approx 30 - 50\%$  betragen haben, ähnlich wie die felsische Asche bei den Rhyolithausbrüchen heutzutage.[229, 231]. Die Gesamtablagerungsrate der mikrometergroßen eisenreichen Aschepartikel auf der frühen Erde könnte demnach  $\gtrsim 10^7 - 10^8 \frac{\text{kg}}{\text{Jahr}}$  betragen haben. In einer dichten ( $\gtrsim 10 \text{ bar}$ ) und heißen ( $\gtrsim 100 \text{ C}$ ) Atmosphäre würden die vulkanischen Aschepartikel mit Durchmessern  $\lesssim 1 - 10 \mu\text{m}$  in Höhen von  $\gtrsim 1 \text{ km}$  Absetzgeschwindigkeiten von  $\lesssim 0,3 - 3 \text{ m/s}$  erreichen.[232] Trotz solch

<sup>4</sup>Festland bedeutet, der Teil der Erdoberfläche, der sich über den Meeresspiegel erhebt und deshalb auch bei Flut nicht vom Wasser der Ozeane und Meere bedeckt wird.

<sup>5</sup>Dabei wird die obere Grenze der Lieferrate angenommen.

<sup>6</sup>Hotspots sind vulkanische Orte, die durch einen unterirdischen Mantel, welcher deutlich heißer ist, als der umgebene Mantel, gespeist werden.

<sup>7</sup>Mantelplume ist die Bezeichnung für den Aufstrom von heißen Gesteinsmaterial aus dem Erdinneren. Diese werden oft als Ursache für Hotspots angeführt.

<sup>8</sup>Wenn sich in der Erdkruste große magmatische Gesteine befinden, nennt man dies eine magmatische Großprovinz (Large Igneous Provinces; LIPs).

geringer Absetzgeschwindigkeiten, kommt es zur Sedimentation der feinen Aschepartikel aufgrund von Gravitationsinstabilitäten, die an der Grenzfläche zwischen der Aschewolke und der Atmosphäre auftreten. Diese befinden sich oft sehr nahe an den Vulkanen und zwar unter einer Vielzahl von atmosphärischen Bedingungen.[231, 233–235]. Somit würde sich ein erheblicher Teil ( $> 10\%$ ) der katalytisch aktiven Vulkanaschepartikel auf den Vulkanlandschaft und nicht im umgebenden Ozean absetzen. Somit ergibt sich folgende Vulkanrate ( $\dot{R}_{\text{cat}}^{\text{vul}}$ ) im Hadaikum:

*Angepasste und geschätzte Lieferrate der Vulkanasche-Partikel im Hadaikum:*

$$\dot{R}_{\text{cat}}^{\text{vul}} \gtrsim 10^6 - 10^8 \frac{\text{kg}}{\text{Jahr}}$$

### 11.2.3 Partikelgrößen dieser Metallquellen

Die vorgestellten natürlichen katalytischen Partikel von aktiven extraterrestrischen und vulkanischen Partikel haben abhängig von der Entfernung zwischen dem Einschlags- oder Eruptionsort und der Sedimentationszone, den atmosphärischen und meteorologischen Bedingungen, der Art des Einschlags oder der Eruption usw. haben zweifelsohne unterschiedliche Partikelarten und -größen hervorgebracht.[231, 236] Dies trifft auch auf die unter Laborbedingungen synthetisierten Nano- und Mikropartikel-Katalysatoren zu, da diese auch nicht homogen sind und somit eine Vielzahl an Partikelgrößen enthalten.

### 11.2.4 Berechnung der synthetisierten organischen Stoffe

Für die anschließende Rechnung der Ausbeute der  $\text{CO}_2$ -Fixierung auf der Erde während des Hadaikums werden folgende Näherungen gemacht:

1. Es gibt eine lineare Beziehung zwischen Ausbeute der organischen Materie und der Gesamtmasse der katalytischen Partikel.
2. Es existiert eine lineare Beziehung zwischen der Ausbeute der organischen Materie und der Reaktionszeit.

Des weiteren werden folgende Annahmen verwendet:

1. Die Partikel waren bei  $300\text{ °C}$  und bei einem Druck von  $45\text{ bar}$  aktiv.
2. Die subaerischen Oberfläche ähnelte den Mineralien Montmorillonit, Olivin oder Diopsid.
3. Die Partikel waren für  $\approx 30$  Tage aktiv.
4. Für die Wechselzahl wird ein Mittelwert aus mehreren Experimenten erstellt (siehe Tabelle 11.1). Diese beinhalten:
  - Experimente mit den Mineralien Olivin, Montmorillonit und Diopsid
  - Experimente mit den Metallquellen Vulkanasche bzw. *Campo del Cielo*
  - Experimente mit Katalysatoren, welche mittels der Kugelmühle und mittels Feuchtimprägnierung hergestellt wurden
  - Ein Versuch mit  $40\text{ bar}$  Kohlenstoffdioxid und  $5\text{ bar}$  Wasserstoff

Tabelle 11.1: Für die Hochrechnung verwendete Wechselzahlen (TON) und deren Mittelwert.

Katalysator <sup>a</sup>			TON <sup>b</sup>			
Metall- quelle	Mineral	Synthese	oxy. P.	<i>N</i>	<i>Iso</i>	$\Sigma$
				$[\frac{g}{kg \cdot d}]$		$[\frac{g}{kg \cdot d}]$
Va	Dp	FI	84,20	1,22	0,08	85,50
Va	Mm	FI	0,81	0,04	0,02	0,87
Va	Ol	FI	5,07	0,03	0,03	5,13
Va	Dp	KM	7,70	0,57	0,28	8,55
Va	Ol	KM	0,15	-	-	0,15
Va	Mm	KM	-	0,08	0,08	0,15
Mittelwert			16.32	0.32	0.16	16.73
CdC	Ol	FI	0,01	0,02	0,01	0,05
CdC	Dp	FI	7,13	0,25	0,01	7,39
CdC*	Mm	FI	3,34	0,13	0,25	3,72
CdC	Dp	KM	8,25	0,04	-	8,29
CdC	Ol	KM	-	-	-	-
CdC	Mm	KM	0,55	0,04	-	0,59
Mittelwert			3,21	0,08	0,05	3,34

\* Verwendung von 40 bar Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und 5 bar Wasserstoff (H<sub>2</sub>).

<sup>a</sup> *Campo del Cielo* (CdC), Vulkanasche (Va), Montmorillonit (Mm), Diopsid (Dp), Olivin (Ol), Feuchtimprägnierung (FI), Kugelmühle (Km).

<sup>b</sup> oxygenierten Produkte (oxy. P), *n*-Alkane (*N*), *Iso*-Alkane (*Iso*), Gesamt ( $\Sigma$ ).

Die Gleichung 11.1 zeigt die genäherte Produktionsrate von präbiotischen organischen Stoffen auf der frühen Erde

$$\dot{R}_{\text{org}} \approx (\dot{R}_{\text{cat}}^{\text{vul}} \cdot \gamma_{\text{cat}}^{\text{vul}} + \dot{R}_{\text{cat}}^{\text{exo}} \cdot \gamma_{\text{cat}}^{\text{exo}}) \cdot \Delta t, \quad (11.1)$$

wobei  $\dot{R}_{\text{cat}}^{\text{vul}}$  und  $\dot{R}_{\text{cat}}^{\text{exo}}$  die vulkanischen bzw. exogenen Lieferraten der katalytischen Partikel  $[\frac{kg}{Jahre}]$ ,  $\gamma_{\text{cat}}^{\text{vul}}$  und  $\gamma_{\text{cat}}^{\text{exo}}$  die Ausbeuten der organischen Synthese für die vulkanischen bzw. exogenen katalytischen Partikel  $[\frac{g}{kg \cdot d \cdot Jahre}]$  sind.  $\Delta t$  beschreibt, wie lange die katalytischen Partikel aktiv bleiben  $[d]$ .

In Tabelle 11.2 werden nochmals alle Parameter und Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 11.2: Ergebnisse und Parameter für die Berechnung der organischen Materie über die gemittelten Wechselzahlen ( $\emptyset$ -TON), Lieferraten ( $\gamma_{\text{cat}}^{\text{vul}}$  und  $\gamma_{\text{cat}}^{\text{exo}}$ ) und der Verfall  $\Delta t$  der katalytischen Partikel vulkanischen und extraterrestrischen Ursprungs.

Metallquelle <sup>a</sup>	Liefer-Rate		Verfall $\Delta t$ [d]	$\emptyset$ -TON <sup>b</sup>			$\emptyset$ -TON <sup>b</sup> $\Sigma$ [ $\frac{g}{kg \cdot d}$ ]
	$\dot{R}_{\text{cat}}^{\text{vul}}$ [ $\frac{kg}{Jahre}$ ]	$\dot{R}_{\text{cat}}^{\text{exo}}$ [ $\frac{kg}{Jahre}$ ]		oxy P.	$N$ [ $\frac{g}{kg \cdot d}$ ]	$Iso$	
Va	$10^6$		30	16,32	0,32	0,16	16,73
<i>CdC</i>		$10^{10}$	30	3,21	0,08	0,05	3,34
Ergebnisse vulkanisch [ $\frac{kg}{Jahre}$ ]				$49,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$	$0,5 \cdot 10^4$	$50,5 \cdot 10^4$
Ergebnisse extraterrestrisch [ $\frac{kg}{Jahre}$ ]				$96,3 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$	$100,2 \cdot 10^7$
Ergebnisse gesamt [ $\frac{kg}{Jahre}$ ]				$96,3 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$	$100,2 \cdot 10^7$
prozentuale Anteile				96,1%	2,4%	1,5%	100%

<sup>a-b</sup> siehe Tabelle 11.1.

Somit ergeben sich für die produzierte organische Materie folgende Werte::

1. Pro Jahr werden  $\approx 10^9$  kg organische Materie gewonnen.
2. Nach 10 Mio. Jahren beläuft sich die organische Materie auf  $\approx 10^{16}$  kg.
3. Nach  $\approx 100$  Mio Jahren hat die CO<sub>2</sub>-Fixierung organische Produkte in der Größenordnung der momentan auf der Erde vorhandenen Biomasse von  $10^{17}$  kg produziert.

Bei diesen Zahlen ist zu beachten, dass hier vorgeschlagenen Ausbeute sich nur auf Substanzen mit einem Siedepunkt von 20 – 300°C bezieht. Wie bereits besprochen, ist die Reaktion von folgenden Parametern abhängig:

1. Wieviele Vulkane gab es insgesamt und wie hoch war die Zahl der Eruptionen pro Jahr?
2. Welche Art von Meteoriten sind eingeschlagen?
3. Was war der Eintrittswinkel dieser Meteoriten?
4. Wie groß waren die Meteoriten?

Weitere Faktoren, die durchaus von Bedeutung gewesen sein könnten, sich jedoch mit dem jetzigen Kenntnisstand nicht nähern lassen:

1. Wie hat sich die Atmosphäre über die Zeit verändert?

2. Wie hat sich der Verbrauch von Kohlenstoffdioxid und Wasser/Wasserstoff auf die physico-chemischen Bedingungen ausgewirkt?
3. Hat sich ein Teil der organischen Materie wieder abgebaut, beispielsweise durch höhere Umgebungstemperaturen, wie z.b. in Folge von Vulkanausbrüchen, UV-Einstrahlung, Abtragung ins Meer usw.?

Nichtsdestotrotz zeigt die hier vorgestellte Modellrechnung, dass die organische Materie in einem viel kürzeren Zeitraum entstanden sein könnte als bisher in der Literatur angenommen. Des Weiteren zeigt sich, dass sehr viel mehr oxygenierte Produkte entstanden sind als unreaktive *n*-Alkane und *iso*-Alkane.

### 11.3 Einfluss von Wasser auf die Reaktion

Wie bereits im Kapitel 2.2.3 besprochen, kommt das Wasser auf der Erde vermutlich von mehreren Meteoriten oder einem großen Asteroiden. Jedoch ist zu erwähnen, dass auch die CO<sub>2</sub>-Fixierung einen Einfluss auf den Wasserhaushalt nahm, denn bei dieser Reaktion entsteht für jedes CH<sub>2</sub>-Fragment ein Wassermolekül. Da Methanol das Hauptprodukt der CO<sub>2</sub>-Fixierung ist, wird davon ausgegangen, dass die resultierende Masse an Wasser der Masse an organischer Materie entspricht. Somit sind es ungefähr 10<sup>17</sup> kg Wasser pro 100 Mio. Jahre. Das sind ungefähr  $\approx 0.01\%$  des heutigen Wassers<sup>9</sup>. Der Einfluss der Reaktion auf das komplette Wasser ist somit nicht sehr relevant.

Allerdings gibt es Reaktionen, wie Wassergas-Verschiebungsreaktion<sup>10</sup> und die Reduktion von Wasser an Metallpartikeln<sup>11</sup>, welche auch einen Einfluss auf den Wasserhaushalt haben. Der Wasserhaushalt war somit bereits im Hadaikum ein dynamisches System in dem Wasser produziert und wieder reduziert wurde.

---

<sup>9</sup>Die heutigen Wassermassen sind ungefähr  $1.4 \cdot 10^{21}$  kg.

<sup>10</sup>Für nähere Erklärungen siehe Kapitel 3.2.7 und Abbildung 3.3.

<sup>11</sup>Für nähere Erklärungen siehe Kapitel II und Abbildung 4.16.

## 11.4 Überlegungen eines Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Fixierung

Aufgrund des Studiendesigns und der Vielzahl an Experimenten ergibt sich die Möglichkeit, Rückschlüsse auf den Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Fixierung zu ziehen (Kapitel 11.4.1 und 11.4.2).

### 11.4.1 Vorüberlegungen

Folgende zentrale Aussagen lassen sich aufgrund der Ergebnisse bei den durchgeführten Experimenten treffen:

1. Die Ausbeute der oxygenierten Produkte übersteigt die der Alkane um zwei Größenordnungen.
2. Es werden nur Methanol bzw. Formaldehyd und Ethanol bzw. Acetaldehyd als oxygenierte Produkte gebildet.
3. Es werden nur wenig Substanzen mit mehr als einem Stickstoff gebildet.
4. Das Metallverhältnis von Ni, Fe, Co hat nur einen geringen Einfluss auf die Produktverteilung.
5. Unter 250 °C werden kaum *n*-Alkane und keine *iso*-Alkane gebildet.
6. Schichtsilikate (Montmorillonit) scheinen die Produktion von *n*-Alkanen und *iso*-Alkanen zu fördern.

### 11.4.2 Postulierter Mechanismus

Die oben genannten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass aller Wahrscheinlichkeit nach zwei Prozesse (Mechanismen) abgelaufen sind. Ein erster bei dem oxygenierte Produkte generiert wurden und ein zweiter der zur Alkan-Bildung und Kettenverlängerung führte.

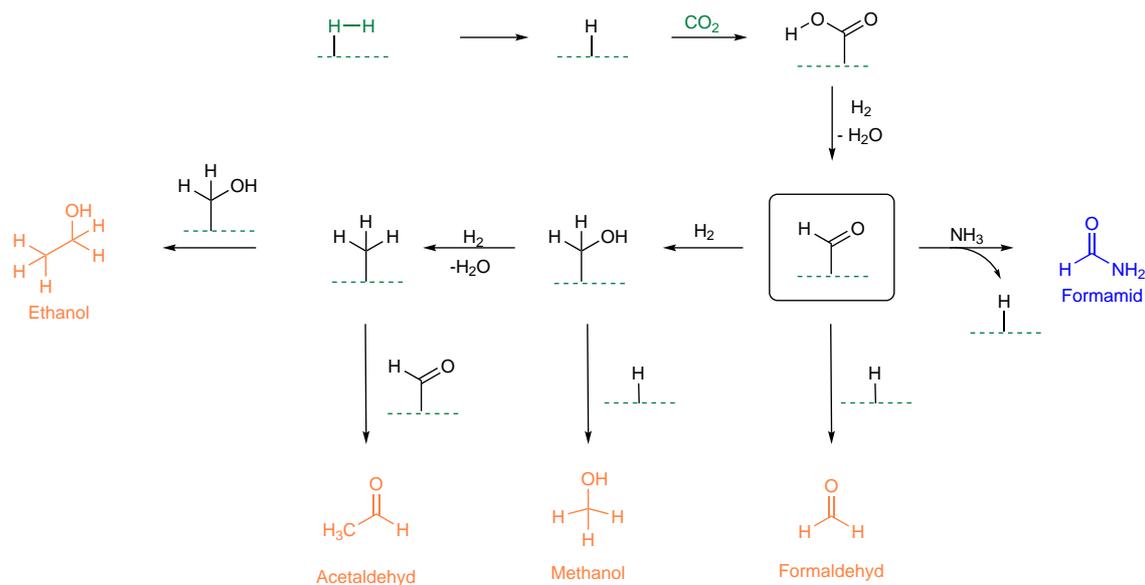


Abbildung 11.1: Postulierter Mechanismus der  $\text{CO}_2$ -Fixierung mit und ohne Zugabe von Ammoniak. Orange markiert sind alle sicher nachgewiesenen Moleküle; Dunkelgrün markiert sind die Substanzen, welche dem System zugeführt wurden; Blau markiert sind nicht eindeutig, aber vermutete Substanzen. Die Oberfläche des Katalysators wird mit einer gestrichelten Linie dargestellt.

Als ersten Schritt wird, wie auch in der Fischer-Tropsch-Reaktion<sup>12</sup> und Haber-Bosch-Reaktion<sup>13</sup>, der molekulare Wasserstoff auf der Oberfläche gespalten. Durch Addition von Kohlenstoffdioxid und Wasserabspaltung, entsteht ein Oberflächen-Formiat, welches durch Reduktion und Wasserabspaltung, analog zum Mechanismus von Preiner *et al.* (siehe dazu Abbildung 4.12 in Kapitel 4.2.2), ein Oberflächen-Formyl bildet. Dieses kann entweder durch die Reaktion mit Ammoniak zu Formamid reagieren, ähnlich wie in dem Mechanismus von Preiner *et al.*, allerdings mit einem Angriff von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) anstatt eines Hydroxid-Ions ( $\text{OH}^-$ ). Das Oberflächen-Formyl kann aber auch durch ein Oberflächen-Hydrid abgelöst werden und Formaldehyd bilden oder zu einem Oberflächen-Hydroxymethyl reduziert werden. Wenn dieses mit einem Oberflächen-Hydrid abgespalten wird, entsteht Methanol oder durch Reduktion und anschließender Wasserabspaltung ein Oberflächen-Methyl. Dieses kann entweder mit dem Oberflächen-Formyl oder dem Oberflächen-Hydroxymethyl reagieren und bildet Acetaldehyd bzw. Ethanol.

Der hier geschilderte Prozess würde folgende Beobachtungen erklären:

1. Es sind bei den oxygenierten Produkten nur C1- bzw. C2-Körper entstanden, da nur ein Oberflächen-Methyl entsteht, aber kein  $\text{CH}_2$ -Fragment.
2. Aldehyde werden deutlich weniger gebildet, als Alkohole, da vermutlich die Reduktion des Oberflächen-Formyls thermodynamisch oder kinetisch stabiler ist als dessen Ablösung.
3. Da Ammoniak in diesem Mechanismus zum Ablösen des Oberflächen-Formyls verwendet wird, wird auch erklärt, warum nur ein Stickstoffatom eingebaut wird.

<sup>12</sup>Für nähere Erklärungen siehe Kapitel 3.2 und Abbildung 3.2.

<sup>13</sup>Für nähere Erklärungen siehe Kapitel 3.1 und Abbildung 3.1.

4. Amide sind vermutlich das Hauptprodukt der CO<sub>2</sub>-Fixierung bei Zugabe von Ammoniak.

Somit ist das Fragment aus dem alle Verbindungen gebildet werden können ein Oberflächen-Formyl, welches in der CO<sub>2</sub>-Fixierung entsteht, statt dem CH<sub>2</sub>-Fragment in der Fischer–Tropsch-Reaktion.

### 11.4.3 Erklärung des zweiten Prozesses (Mechanismus)

Für die Erklärung der Bildung von *n*-Alkanen und *iso*-Alkanen muss zunächst geklärt werden, welche Bedingungen zu dieser Kettenbildung führten. Für die Entstehung der *n*-Alkane und *iso*-Alkane waren folgende Voraussetzungen maßgeblich:

1. Der Druck war unter 20 bar.
2. Es lag ein hoher Wasserstoff-Partialdruck vor.
3. Montmorillonit und *Campo del Cielo* wurden als Katalysator verwendet.
4. Die Temperaturen waren über 250 °C.

Bei niedrigen Drücken wurden weniger oxygenierte Produkte, aber dieselbe Menge an Alkanen gebildet. Dies liegt vermutlich einfach daran, dass der in Abbildung 11.1 gezeigte Mechanismus gehemmt wird. Ein hoher Wasserstoff-Anteil führt zu einer sehr reduktiven oder hochreduktiven Umgebung und könnte so zu reduzierteren Produkten führen. Des Weiteren sind weniger C-Körper am Metall gebunden als Hydride. *Campo del Cielo* ist der beste Katalysator für die Produktion von Alkanen, da *Muonionalusta* vermutlich einen zu hohen Nickelanteil besitzt und somit mehr Methan bzw. Methanol bildet. Eine weitere Erklärung kann allerdings auch der höhere Schwefelgehalt sein, welcher ein Katalysatorgift in der Fischer–Tropsch-Reaktion ist, dabei jedoch kaum einen Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Fixierung hat. Letzteres lässt sich auch auf die Vulkanasche übertragen, da diese auch Schwefel enthält. Montmorillonit wurde bereits häufiger in Experimenten verwendet, um lineare und verzweigte Alkane zu bilden. Des Weiteren ist es ein guter Katalysator für Cracking- und Dehydratisierungsreaktionen.[94]

All die obigen Faktoren könnten aber auch einen Einfluss auf die Rückreaktion des Wassergas-Shift-Reaktion (siehe Abbildung 11.2) nehmen.



Abbildung 11.2: Wassergas-Verschiebungs-Reaktion mit in rot markierten Molekülen, welche sich in der CO<sub>2</sub>-Fixierung positiv auf die Bildung von Alkanen ausgewirkt haben.

Montmorillonit ist ein gutes Reagenz für das Entfernen von Wasser aus Reaktionen. Damit verändert sich das Gleichgewicht der Reaktion und verschiebt sich auf die Seite von Wasser und Kohlenstoffmonoxid. Der erhöhte Wasserstoff-Anteil könnte, aufgrund seiner sehr reduktiven Eigenschaften, das Gleichgewicht ebenfalls

auf die Seite des Kohlenstoffmonoxids führen. Weiterhin wird nicht nur der Wasserstoffanteil höher, sondern auch der CO<sub>2</sub>-Anteil niedriger, weshalb das Gleichgewicht auch eher auf der Seite des Kohlenstoffmonoxids liegt. Eine Temperaturerhöhung verlagert das Gleichgewicht zugunsten des Kohlenstoffdioxids, allerdings wird die Produktion von Wasserstoff thermodynamisch ungünstiger.[83] Schaut man sich allerdings das Phasendiagramm von Wasser an, so sieht man, dass bei unter 250 °C und mehr als 89 bar<sup>14</sup> das Wasser in flüssigem Zustand und bei mehr als 250 °C und mehr als 89 bar gasförmig vorliegt. Bei den Reaktionen mit 300 °C liegt somit Wasserdampf vor und das Gleichgewicht verschiebt sich auf die Seite des Kohlenstoffmonoxids. Ist Kohlenstoffmonoxid in der Reaktion enthalten, kann eine „klassische“ Fischer-Tropsch-Reaktion, wie üblich, ablaufen und die linearen und verzweigten Alkane entstehen nach dem gängigen Mechanismus.

#### 11.4.4 Erklärung für die vermuteten stickstoffhaltigen Verbindungen

Zur Erklärung der Kettenbildung bei den stickstoffhaltigen Verbindungen muss zunächst die Methode der Analytik näher erläutert werden. Da in den hierfür durchgeführten Messungen nur Massen oberhalb von 70  $\frac{m}{z}$  angeschaut wurden, können große Mengen von z.B. Formamid, Methanol und Formaldehyd nicht nachgewiesen werden. Weiterhin wurden in diesen Versuchen die günstigen Bedingungen für die Kohlenstoffmonoxid-Herstellung (Montmorillonit als Promotor, *Campo del Cielo* als katalytische Einheit, 265 °C und ein hoher Wasserstoff-Anteil) verwendet. In Abbildung 11.4 sind mögliche Herstellungsmöglichkeiten einiger ausgewählter Moleküle und der Hauptprodukt-Stoffklasse (1DB-1N-1O) dargestellt.

---

<sup>14</sup>Dies ist der mit der Van-der-Vaals Gleichung berechnete Druck im Autoklaven bei einer Temperatur von 300 °C.

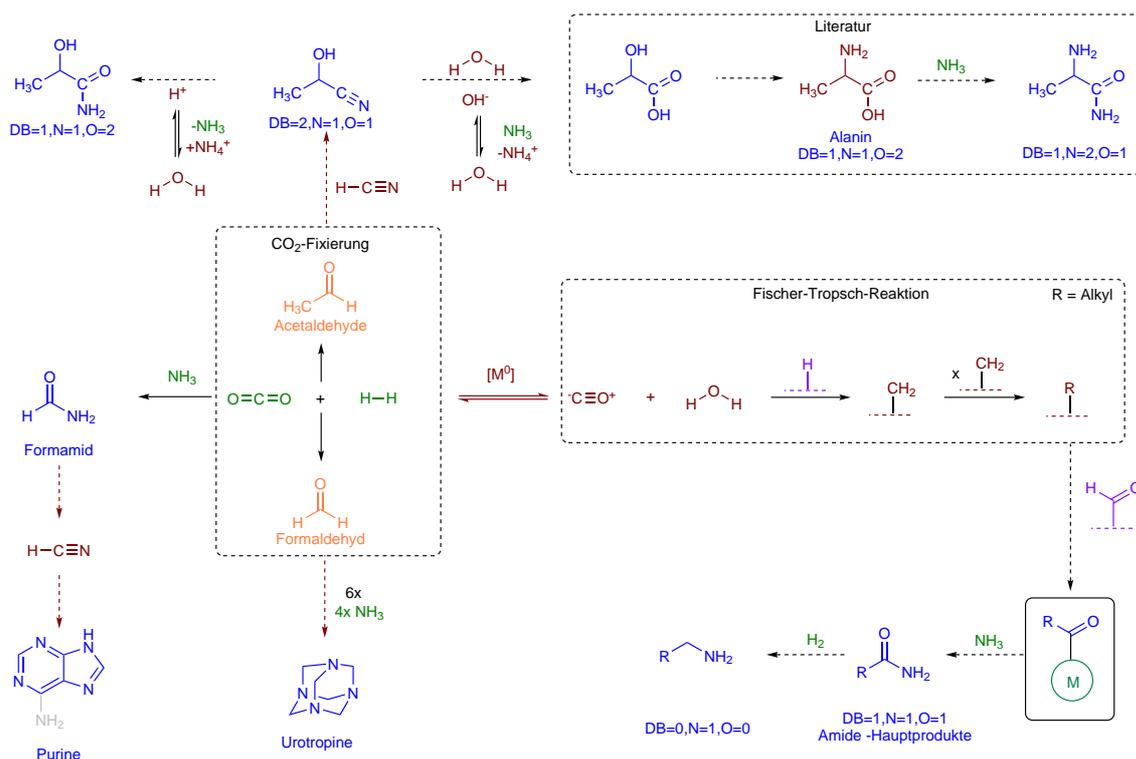


Abbildung 11.3: Mögliche Mechanismen zur Bildung der Hauptprodukte und speziellen Moleküle in der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Ammoniak. Blau markierte Produkte sind die nur per Summenformel gefundenen Moleküle; Dunkelrot markiert sind die in der Literatur bekannten Reaktionen, wie die Wassergas-Verschiebungsreaktion, die Herstellung von Alanin über 2-Alkohol-Carbonsäure-Propan[237], das Bilden von Hydroxid-Ionen bei der Lösung von Ammoniak in Wasser, das Bilden von Blausäure durch Formamid[172], die Herstellung von Purinen[85, 179–181], die Herstellung von Urotropin aus Formaldehyd und Ammoniak[177, 178, 184], die Herstellung von Alkohol-Nitrilen aus Aldehyden und Blausäure[174], die Reduktion der Metalle und die Bildung von CH<sub>2</sub>-Fragmenten in der Fischer-Tropsch-Reaktion und die daraus resultierenden Alkyle[74]; Grün markiert sind alle zugeführten Substanzen; Orange markiert sind alle eindeutig nachgewiesenen Substanzen; Grau markiert sind mögliche weitere funktionelle Gruppen; Die Oberfläche des Katalysators wird mit einer gestrichelten Linie dargestellt.

Durch das Vorliegen von Kohlenstoffmonoxid werden „CH<sub>2</sub>“-Fragmente über die Fischer-Tropsch-Reaktion gebildet, welche sich wiederum mit dem Haupt-Fragment, dem Oberflächen-Formyl (in der Abbildung mit einem Rahmen markiert), aus dem postulierten Mechanismus aus (siehe Abbildung 11.1) vermischen und mit dem Ablösen von Ammoniak die Hauptsubstanzklasse der Amide bilden. Die Amide besitzen viele verschiedene Isomere, welche unter anderem durch verzweigte Ketten entstehen können. Amide können durch Reduktion zu Aminen umgewandelt werden, auch diese wurden stellenweise nachgewiesen. Formaldehyd und Ammoniak bilden Urotropin, welches einer der höchsten Ausbeuten in diesen CO<sub>2</sub>-Fixierungen besitzt. Durch den Zerfall von Formamid am Eisenkatalysator[172] entsteht Blausäure. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass Massen von Purinen, wie Adenin und unsubstituiertem Purin, nachgewiesen werden konnten. Bei der homologen Reihe 2DB-1N-1O handelt es sich um Alkohol-Nitrile, welche durch die Reaktion der Al-

dehyde mit Blausäure gebildet werden. Diese bilden wiederum in Wasser die Gruppe der Hydroxyamide 1DB-1N-2O. Alternativ könnte es sich bei dieser Substanzklasse auch um Aminosäuren handeln, welche, nach Wang *et al.*[237], bei der Umsetzung der Alkohol-Nitrile mit Ammoniak im Basischen entstehen. Diese sowie die daraus entstehende Substanzklasse der Aminoamide wurden in den Experimenten als homologe Reihen identifiziert.

Die homologen Reihen lassen sich auch als eine Kombination der Fragmente der Fischer-Tropsch-Reaktion mit denen der CO<sub>2</sub>-Fixierung interpretieren. Dies ist in Abbildung 11.4 für ein paar Beispiele vereinfacht dargestellt.

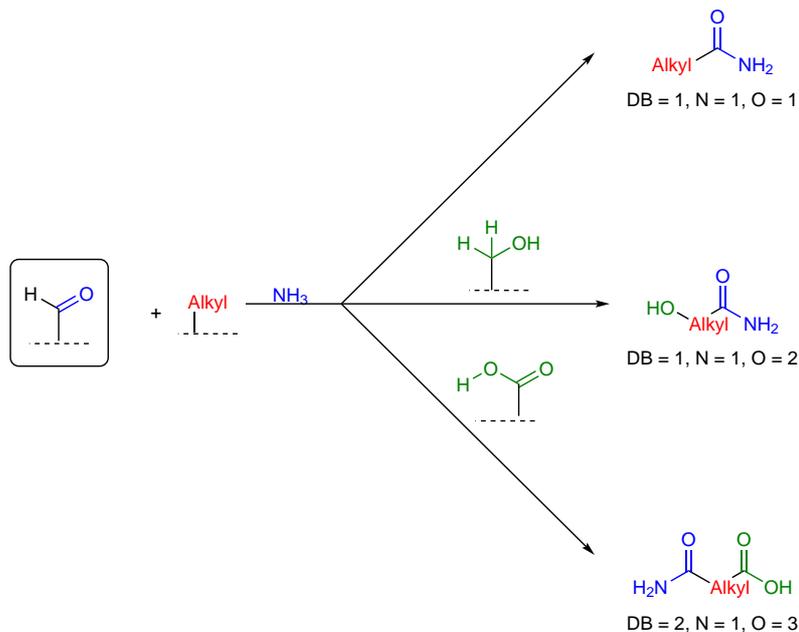


Abbildung 11.4: Kombination der Fragmente des postulierten Mechanismus in Abbildung 11.1 und der Fischer-Tropsch-Reaktion zu den Substanzklassen 1DB-1N-1O, 1DB-1N-2O und 2DB-1N-3O. Das Hauptfragment der CO<sub>2</sub>-Fixierung ist in der Abbildung mit einem Rahmen markiert. Blau markierte Atome bilden das Amid; Rot markiert sind die Alkyl-Ketten und grün markiert sind die verschiedenen anderen funktionellen Gruppen; Die Oberfläche des Katalysators wird mit einer gestrichelten Linie dargestellt.

Es wird zunächst vom Haupt-Fragment der CO<sub>2</sub>-Fixierung (Oberflächen-Aldehyd) und dem Hauptfragment (CH<sub>2</sub>-Fragment) der Fischer-Tropsch-Reaktion ausgegangen. Diese beiden kombinieren sich zu einem langkettigen Oberflächen-Formyl, welches mithilfe von Ammoniak von der Oberfläche abgelöst wird und die Substanzklasse 1DB-1N-1O, welche die höchste Ausbeute besitzt, bildet. Deshalb wird die Struktur von Amidien bei dieser Substanzklasse vermutet. Die Kombination des Oberflächen-Alkohols mit dem Oberflächen-Ketten-Formyl bildet die Substanzklasse 1DB-1N-2O. Deshalb wird hier von einem Alkohol-Amid ausgegangen. Es ist allerdings unklar, an welchem Kohlenstoffatom der Sauerstoff hängt oder ob der Sauerstoff nicht sogar als Ether vorliegt. Dies erklärt die vielen Isomere in dieser Substanzklasse. Die letzte Kombination ist die eines Oberflächen-Carbonsäure-Fragments mit einem Oberflächen-Ketten-Aldehyd, welche die Substanzklasse 2DB-1N-3O mit der vermuteten Struktur eines Carbonsäure-Amids bildet.

Nach dem die Entstehung der verschiedenen Substanzen diskutiert wurde, wird nun nochmal kurz erläutert, wie die Bedingungen einen Einfluss auf die Reaktion haben. Nach sieben Tagen wurden neue homologe Reihen mit entweder hoher Stickstoff-Atomzahl, hohe Doppelbindungsanzahl oder hoher Sauerstoff-Atomzahl entwickelt. Diese sind vermutlich entweder durch Polymerisierung von Formaldehyd/Aldehyden und anschließendem Austausch von Sauerstoff und Stickstoff entstanden oder durch Kondensation von Amiden, Carbonsäuren und Carbonsäure-Amiden etc. sowie durch Reduktion dieser genannten Gruppen in einem sehr reduzierendem Umgebung (hoher Wasserstoffpartialdruck).

Diese Gruppen werden weiterhin auch bei einem sehr hohen Ammoniakgehalt von 5 g gebildet. Allerdings war dabei die gesamte Ausbeute und die Ausbeute dieser Gruppen deutlich geringer, als bei den Reaktionen mit 1-4 g Ammoniumcarbonat. Dies könnte daran liegen, dass die Reaktionsmischung zu basisch wird und vermutlich die Metalloberfläche angegriffen wird. Ansonsten steigt prinzipiell die Ausbeute mit steigender Ammoniumcarbonat-Konzentration.

Bei einem höherem Kohlenstoffdioxidgehalt, niedrigeren Temperaturen und wenn kein zusätzliches Gas (außer Ammoniumcarbonat) hinzugefügt wird, nehmen die homologen Reihen mit zwei Doppelbindungen zu, da vermutlich die Oberflächen-Carbonsäure-Fragmente zunehmen und weniger schnell reduziert werden.



## Teil IV

# Zusammenfassung und Ausblick



In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit den vorgeschlagenen Vorgehensweisen eine Vielzahl von sauerstoffhaltigen, stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen organischen Produkten unter präbiotischen Bedingungen mithilfe von präbiotischen Katalysatoren hergestellt werden können. Die präbiotischen Katalysatoren wurden, wie auch in der Industrie, aus zwei Komponenten hergestellt: Die katalytische Einheit und der Promotor. Dabei bestand die katalytische Einheit aus Mikropartikeln oder Nanopartikeln terrestrischen oder extraterrestrischen Materials, wie Vulkanasche und verschiedene Meteoriten. Als mögliche Promotoren wurden Mineralien, welche nachweislich auf der frühen Erde vorkamen, wie etwa Olivin und Montmorillonit, verwendet. Die Mikropartikel könnten durch die Kollision von Meteoriten mit der Erdoberfläche bzw. beim Ausbruch von Vulkanen entstanden sein. In dieser Studie wurden solche Meteorit- und Vulkanpartikel mithilfe einer Kugelmühle hergestellt. Die Nanopartikel könnten beim Einschlag von Meteoriten in die Erdatmosphäre, im Weltraum oder bei Vulkanausbrüchen entstanden sein. Diese Partikel wurden mittels der Feuchtimprägnierung hergestellt.

Die Katalysatoren wurden dann zusammen mit einer Vielzahl von möglichen physico-chemischen Parametern, wie der frühen Erd-Atmosphäre (Partialdruck von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ ), mit Wasser und ohne Wasser unter einem breitem Bereich der Temperatur (150 – 300 °C) und des Druckes (9 - 45 bar) eingesetzt, um organische Materie zu synthetisieren. Dabei wurde festgestellt, dass die Bedingungen im Wesentlichen nur Einfluss auf die Ausbeute und weniger auf die Produktverteilung hat. In fast jedem Versuch wurden Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff bzw. Wasser zu Methanol, Ethanol und Acetaldehyd, als Hauptprodukte und *n*-Alkane und *iso*-Alkane als Nebenprodukte generiert. Unter bestimmten Bedingungen betrug die Ausbeute der Alkane allerdings bis zu 30%. Als Ergebnis der Überlegungen zum Reaktionsmechanismus kann postuliert werden, dass die Hauptprodukte durch die direkte  $\text{CO}_2$ -Fixierung (oxygenierte Produkte) und die Nebenprodukte (Alkane) durch die Fischer-Tropsch-Reaktion entstanden sind. Letztere wurden durch die Wassergas-Verschiebungs-Reaktion ermöglicht, welche Kohlenstoffdioxid in Kohlenstoffmonoxid überführt.

In einem zweiten Schritt wurde Ammoniak der Reaktion zugeführt, um stickstoffhaltige Substanzen herzustellen. Aufgrund der Analytik (HPLC gekoppelt an ESI-Massenspektrum) war keine genaue Strukturaufklärung möglich, weshalb aufgrund von Überlegungen der organischen Synthese, Auswertung der Atom-Verteilung (Anzahl an Doppelbindungen und Anzahl an Stickstoffatomen, Sauerstoffatomen und Kohlenstoffatomen), Literaturrecherche und einem Aufstellen eines Mechanismus, Vermutungen über die Produkte aufgestellt wurden. Aller Wahrscheinlichkeit nach, bildeten sich bei diesem Prozess homologe Reihen von Amiden, Alkohol-Amiden, Alkohol-Nitrilen, Carbonsäure-Amiden als Hauptprodukte sowie Urotropin und eventuell Aminosäuren und Purine, wie Adenin und Purin, als Nebenprodukte. Des Weiteren wurden zahlreiche ungesättigte Verbindungen mit einem hohen Sauerstoffgehalt nachgewiesen, welche vermutlich auf die Polymerisierung von Formaldehyd und Aldehyden zurückzuführen ist. Auch hier wurden mehrere Bedingungen getestet. Es ergaben sich sogar Produkte wenn kein Wasserstoff, ein niedriger Gesamtdruck, Harnstoff als Stickstoffquelle, eine niedrige Temperatur von 150 °C und unterschiedliche Konzentrationen an  $\text{CO}_2$  vorlagen. Eine Variation der Bedingungen hatte nur einen geringen Einfluss auf die Produkte. So entstanden bei deutlich milderer Bedingungen mehr Verbindungen mit zwei Doppelbindungen (Amid-Carbonsäure). Wie

auch bei der CO<sub>2</sub>-Fixierung ohne Zusatz, hatten die Bedingungen einen großen Einfluss auf die Ausbeute.

Zum Schluss wurden, anstatt der bis hierhin verwendeten Katalysatoren, schwefelhaltige Katalysatoren verwendet. Mit Blausäure[189] als Kohlenstofflieferant aber auch mit Kohlenstoffdioxid[42] ergaben sich hauptsächlich kurzkettige Sulfide und Disulfide, Schwefeldioxid und Carbonylsulfid.

Die in dieser Studie vorgestellten Ergebnisse lassen die Annahme zu, dass die Bildung der organischen Materie bereits kurz nach dem Zusammenstoßen von Theia und der Erde vonstatten gegangen sein könnte. Somit dürfte der Beginn möglicher Folgereaktionen, die zur Entstehung der ersten Bausteine des Lebens geführt haben, deutlich früher als bisher gedacht datiert werden. Außerdem haben die quantitativen Ergebnisse der CO<sub>2</sub>-Fixierung<sup>15</sup> ergeben, dass die Masse der Produkte bereits nach  $\approx 100$  Mio. Jahren eine ähnliche Größenordnung wie die heutige Biomasse erreicht haben könnte.

Nachfolgende Abbildung 11.5 zeigt eine Auswahl von Produkten, die sich aus dem oben beschriebenen Erklärungsansatz ergeben haben könnten.

---

<sup>15</sup>Die verwendeten quantitativen Ergebnisse beziehen sich nur auf die CO<sub>2</sub>-Fixierung ohne Zugabe von Ammoniak. Es wurden ausschließlich Alkane, Alkohole und Aldehyde/Ketone mit einem Siedepunkt von 20 – 210 °C detektiert.

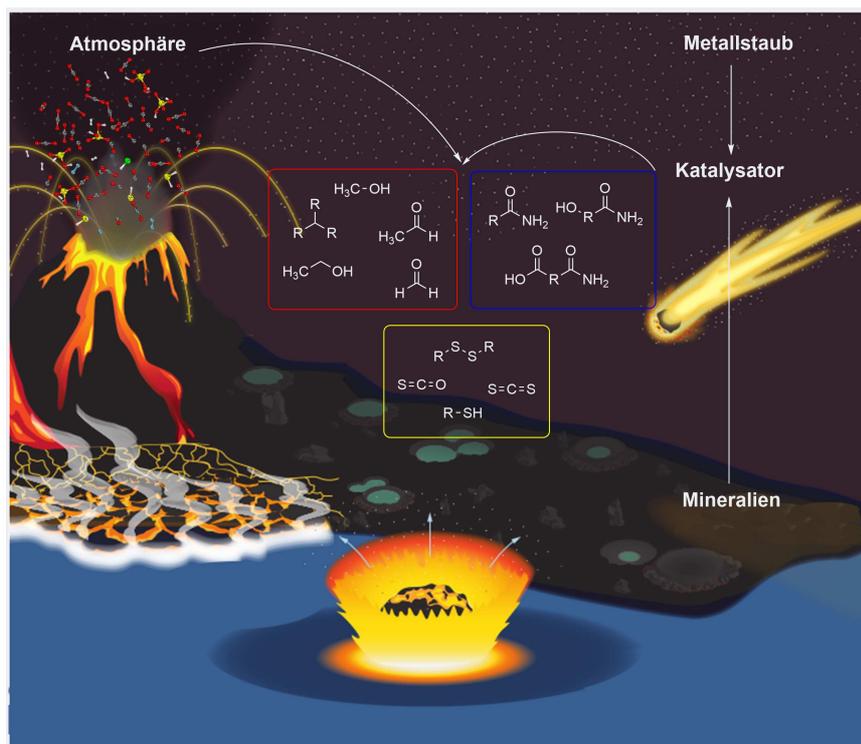


Abbildung 11.5: Zusammenfassende Darstellung des in dieser Studie erstmals vorgestellten Erklärungsansatzes für die Entstehung der ersten organischen Materie auf der frühen Erde und die dabei entstandenen Produkte bei den durchgeführten Reaktionen ohne Zusätze (roter Rahmen), mit Ammoniak (blauer Rahmen) und mit schwefelhaltigen Mineralien (gelber Rahmen). Metall-Quellen (katalytische Einheit; weiße Punkte): Die Meteoriten, welche durch Einschläge in die Atmosphäre oder auf die Erde Nanopartikel bzw. Mikropartikel bildeten und Vulkanausbrüche, welche ebenfalls Nanopartikel bzw. Mikropartikel produzierten. Oberflächen (Promotoren): Mineralien auf der frühen Erdoberfläche. Weiterhin sind die zur Verfügung stehenden Gase in der Atmosphäre und der Vulkanwolke gezeigt (links neben der abgebildeten Reaktion in der Vulkanwolke; rote Kugeln: Sauerstoffatome; blaue Kugeln: Stickstoffatome; gelbe Kugeln: Schwefelatome; graue Kugeln: Kohlenstoffatome; weiße Kugeln: Wasserstoffatome; grüne Kugeln: Chloratome).

Die im Rahmen dieser Studie hergestellten Moleküle bilden einen nunmehr wissenschaftlich begründeten Ausgangspunkt für die Basis zukünftige experimentelle Untersuchungen des Ursprungs des Lebens. Beispiele für mögliche, weitere Schritte nach der Herstellung der organischen Materie ist in Abbildung 11.6 zusammengefasst. Dabei sind die Reaktionen nur vereinfacht dargestellt.

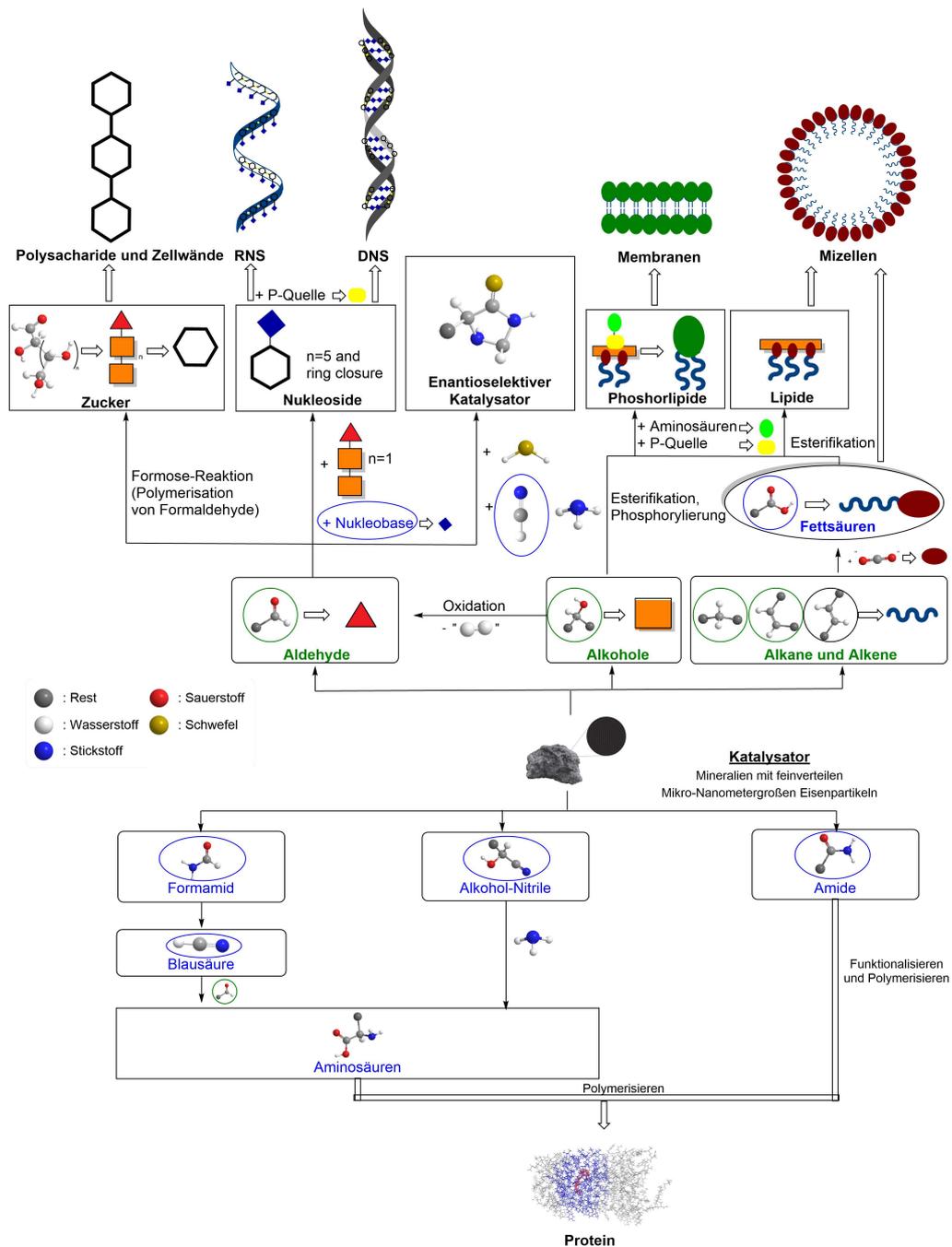


Abbildung 11.6: Verschiedene Möglichkeiten um die gebildeten Produkte in Biomoleküle umzuwandeln. Die Aldehyde könnten für die Synthese von Nucleosiden[183], von enantioselektiven Katalysatoren[1, 2] oder Zuckern[178] verwendet werden. Diese wiederum sind die Grundbausteine der DNS, RNS, sowie der Polysaccharide oder Zellwänden. Die Alkane (und Alkene) könnten oxidiert werden zu Fettsäuren, welche, mit Hilfe von Phosphor, Glycerol und Aminosäuren, Lipide und Phosphorlipide und somit Membrane und Mizellen bilden. Nachgewiesene Produkte werden mit einem grünen Kreis, Moleküle, bei denen nur Masse nachgewiesen wurde, werden mit einem blauen Kreis markiert.

---

Die Alkane und Alkene aber auch die Alkohole und Aldehyde könnten die Vorläufer der ersten Fettsäuren gewesen sein, da diese durch Oxidation erhalten werden können. Diese könnten anschließend, mithilfe von Glycerin und durch Selbstaggregation in Wasser, Lipide und Mizellen bilden. Alternativ könnten sich durch den Einbau einer Phosphorquelle und einer Aminosäure, Phosphorlipide und somit Membranen gebildet haben.

Die Aldehyde (vor allem Formaldehyd) sind ein essentieller Bestandteil der Formosereaktion zur Herstellung von Zuckermolekülen. Diese bilden wiederum Polysaccharide und Zellwände sowie, in Kombination mit Nucleobasen, Nucleoside.[183] Letztere polymerisieren wiederum zu DNS bzw. RNS und sind somit der Schlüssel zur Entstehung des Lebens. Aus Aldehyden lassen sich außerdem präbiotische, enantioselektive Katalysatoren [1, 2] herstellen, welche der Schlüssel zur Lösung des Problems der präbiotischen Chiralität sein könnten.

Alkohol-Nitrile und Formamid könnten entscheidende Intermediate auf den Weg zu den ersten Aminosäuren sein. Erstere bilden Aminosäuren mithilfe von Ammoniak[237] und letztere zerfallen zu Blausäure, welches mit Aldehyden in der Strecker-Synthese zu Aminosäuren umgesetzt werden kann.[120, 121] Durch Polymerisation entstehen aus Aminosäuren Peptide und schließlich Proteine. Bei den Amiden ist die Peptid-Bindung bereits ausgebildet. Die Funktionalisierung und Polymerisierung der Amide stellen somit einen alternativen Pfad zur präbiotischen Synthese von Proteinen dar. Alles in allem besitzt der in dieser Studie vorgestellte Ansatz der CO<sub>2</sub>-Fixierung erhebliches Potenzial, den Ursprung der Materie und die anschließenden Prozesse, die zur Entstehung des Lebens führten, vor dem Hintergrund der damaligen physico-chemischen Bedingungen zu erklären. Die Überprüfung seiner Relevanz für das Leben auf Erden ist naturgemäß der zukünftigen Forschung vorbehalten.



# Anhang A

## Experimenteller Teil

### A.1 Allgemeine Angaben

Aufgrund des interdisziplinären Charakters dieser Dissertation wurden Teile dieser Arbeit in Kooperation durchgeführt. So wurden für die Auswertung der GC-MS-Daten, HPLC-MS-Daten, Nanopartikel-Verteilung und die Erstellung der statistischen Bilder Programme unter Verwendung von Python von Laurens Peters geschrieben.

Dmitry Seminov hat bei dem Verständnis der Astrophysik beigetragen und führte die Hochrechnung der organischen Materie durch.

Für das Schwefel-Projekt (Kapitel 10) mit Fe,Mg-Tochilinit wurden alle experimentellen Arbeiten von Christoph Seifert durchgeführt. Fe,Mg-Tochilinit wurde von Robert Bolney hergestellt und zur Verfügung gestellt. Für das Schwefel-Projekt wurden alle experimentellen Durchführungen von Mario Grosch durchgeführt. Bei diesem Projekt habe ich nur unterstützend durch Diskussionen und Hilfe bei der Analytik beigetragen. Zu diesem Projekt werden hier keine experimentellen Durchführungen diskutiert. Diese befinden sich entweder in der „Supporting Information“ des Papers von Mario Grosch[189], in der Masterarbeit von Christoph Seifert[42] oder in der Doktorarbeit von Robert Bolney[44].

Alexander Siegle führte die HPLC-MS-Messungen durch und erstellte die Massen-Datei der Experimente. Steffen Schmidt führte die Messungen am Rasterelektronen-Mikroskop durch und erstellte die REM-Bilder. Die ICP-Messungen wurden von Susanne Ebert durchgeführt.

## A.2 Materialien und Geräte

### A.2.1 Materialien und die Herstellung der Säule (SE-30)

Kapillaren aus Quarzglas, welche für die Herstellung der GC-Säule verwendet wurde, wurden von MicroQuartz, München, Deutschland, bezogen. Die stationäre Gaschromatographiephase GE-SE-30 wurde von Macherey & Nagel, Düren, Deutschland, bestellt.

### A.2.2 Materialien und Geräte CO<sub>2</sub>-Fixierung

Für die Reduktionen und Reaktionen ohne Zugabe von festen Substanzen unter hohem Druck wird ein Hochdruckautoklav aus rostfreiem Stahl mit einem 200 mL Glaseinsatz mit digitalen Manometern, Feindrosselventil und Temperatursensor 330 mm verwendet. Der Autoklav ist mit einer Silberdichtung abgedichtet. Die Temperatur wurde durch eine Heizhaube 20 S, ausgestattet mit einem Magnetrührer, eingestellt. Die Autoklaven wurden von Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland, bezogen. Für Reaktionen unter wässrigen Bedingungen wurde zusätzlich ein Drei-Wege-Kugelhahn zwischen dem Autoklaven und dem Feindrosselventil eingebaut.

Für die Reduktionen und Reaktionen mit Zugabe von festen Substanzen unter hohem Druck wird ein Hochdruckautoklav aus rostfreiem Stahl mit einem 170 mL Glaseinsatz mit digitalen Manometern, Temperaturfühler Typ K, T-Stück zum Anschluss eines weiteren Ventils, BR-Nadelventil, BHL-650 Laborheizplatte BAH-100 Heizblockaufsatz und Temperaturregler BTC-1000 verwendet. Die Autoklaven wurden von Berghof Products + Instruments GmbH, Eningen unter Achalm, Deutschland, bezogen.

Die Druckbeaufschlagung der Autoklaven erfolgte mit einer selbstgebauten Hochdruck-Siebanlage.[238]

### A.2.3 Geräte

Die Planetenkugelmühle 33 Pulverisette 7 wurde von der Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Deutschland, erworben und mit zwei Mahlbechern aus rostfreiem Stahl von 20 mL und 12 Kugeln aus rostfreiem Stahl von 10 mm Durchmesser verwendet.

Ein Thermo Trace-Gaschromatograph (San Jose, Kalifornien, USA), ausgestattet mit einem Split-Injektor (250 °C), einem Flammenionisationsdetektor (250 °C) für die quantitativen Analysen und einem Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer (PolarisQ MS) bzw. Quadrupol-Massenspektrometer (ISQ single quadrupole MS) für die Identifizierung wurde verwendet. Die gaschromatographische Analyse wurde mit einem 25 m GE-SE-30 250 nm (ID 250  $\mu$ m) durchgeführt.

HPLC-MS-Experimente wurden auf einem Agilent 1200 Infinity System durchgeführt, das mit einem Hochleistungs-Autosampler Modell HiP-ALS SL+, einem G1315D Photodiodenarray-Detektor (DAD) und einem 6120 Quadrupol LC/MS-Detektor mit Elektrospray-Ionisierung ausgestattet war.

Die Rasterelektronen-Mikroskopie-Bilder wurden mit einem FEI Helios G3 UC mit EDX-Detektor, Raster-Transmissions-Detektor und Focused Ion Beam erstellt.

## A.3 Analysen der natürlichen Materialien

### A.3.1 Beschaffung & Herstellung der Katalysator-Materialien

Montmorillonit wurde von Alfa Aesar als „natürlich vorkommendes Mineral“, 200 mesh Pulver, gekauft und wie erhalten verwendet. Kieselgel wurde von Acros Organics als 0,035-0,070 mm, 60 Å Pulver bestellt und wie erhalten verwendet. *Campo del Cielo* wurde vom Decker Meteorite-Museum, Oberwesel, Deutschland, erworben und wie erhalten verwendet.

Die Meteoriten *Muonionalusta* und *Gao-Guenie* sowie die Minerale Olivin und Diopsid wurden von der „Mineralogischen Staatssammlung Bayern“ bereitgestellt. Die Mineralien wurden in der Kugelmühle (400 U/min für 15 min) pulverisiert.

Die vulkanische Asche wurde bei einem Ausbruch des Ätna, Sizilien, Italien, am 23. April 2012 in Fornazzo gesammelt.

Hydroxyapatit wurde nach dem Verfahren von Hayek und Stadlmann[239] hergestellt: Ammoniumdihydrogenphosphat (79,0 g, 0,598 mmol, 1 eq) wurde in Wasser (400 ml) gelöst und der pH-Wert wurde mit Ammoniak auf 12 eingestellt. Calciumnitrat wurde in Wasser gelöst und ebenfalls mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 12 eingestellt. Nachdem Zusammengeben beider Lösungen bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend bei 100 °C 12 Stunden getrocknet wurde. Das entstandene weiße Pulver wurde bei 450 °C für 4 h kalziniert und bei 800 °C für 2 h kalziniert.

Forsterit [(Olivin syn)] wurde gemäß Burlitch et. al. [240] hergestellt. Zu diesem Zweck wurden Magnesiumspäne (2,475 g, 101,8 mmol, 2 eq) und Tetraethylsilan (10,595 g, 50,9 mmol, 1 eq) in Methanol (100 mL) gelöst. Eine Wasserstoffperoxidlösung (5,30 g einer 33 %igen Lösung, 46,7 mmol, 1,9 eq in 100 mL Methanol) wurde über einen Zeitraum von einer Stunde hinzugefügt. Anschließend wurde eine Wasser/Methanol-Mischung (1,8 g, 0,10 mmol, 1,8 eq in 100 mL Methanol) über einen Zeitraum von 6 h zugegeben. Diese Lösung wurde 8 h lang bei 53°C refluxiert. Von diesem Zeitpunkt an wurde an der Luft gearbeitet. Nach dem Abkühlen wurde der Reaktionsansatz in ein anderes Gefäß überführt und über einen Zeitraum von einer Stunde mit Toluol (300 mL) versetzt. Eine Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (7,5 mg einer 40 %igen Lösung in 7,5 mL Methanol) wurde über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Methanol und Ethanol wurden unter reduziertem Druck entfernt. Nach dem Zentrifugieren wurde der Überstand abwechselnd mit Toluol und Cyclohexan (3 x 90 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das resultierende weiße Pulver wurde 12 h lang bei 450°C kalziniert und 12 h lang bei 1000°C gegläht.

### A.3.2 Analysen der Mineralien

Als Promotor wurden vier Silikate (Diopsid, Olivin, Montmorillonit und Kieselgel) und ein Phosphatmineral (Hydroxyapatit) ausgewählt, die bereits auf der Erde vorkamen. Morphologie und Zusammensetzung wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und der Energiedispersions-Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert. Die Aufzählung der Mineralien mit deren Summenformel und Mineralklasse ist in Tabelle A.1 zusammengetragen.

Tabelle A.1: Zusammengefasste Eigenschaften mineralischer Träger mit Name, Summenformel und Mineralklasse.

Name	Summenformel	Mineralklasse
Olivin	$(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$	Inselsilikat
Olivin (syn.)	$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$	Inselsilikat
Diopsid	$\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$	Kettensilikat
Montmorillonit	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Schichtsilikat
Kieselgel	$\text{SiO}_2$	-
Hydroxylapatit	$\text{Ca}_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$	Phosphat

Die elementare Zusammensetzung ist in Tabelle A.2 zusammengefasst.

Tabelle A.2: Zusammensetzung der mineralischen Träger mit Name, und Massenprozent von Sauerstoff (O, %<sub>Atom</sub>), Magnesium (Mg, %<sub>Atom</sub>), Silizium (Si, %<sub>Atom</sub>), Calcium (Ca, %<sub>Atom</sub>), Eisen (Fe, %<sub>Atom</sub>), Natrium (Na, %<sub>Atom</sub>), Aluminium (Al, %<sub>Atom</sub>) und Phosphor (P, %<sub>Atom</sub>) durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) bestimmt.

Name	O	Mg	Si	Ca	Fe	P	Na	Al
					[% <sub>atom</sub> ]			
Olivin	57,24	26,10	14,24	-	2,42	-	-	-
Olivin (syn.)	56,44	29,11	14,45	-	-	-	-	-
Diopsid	60,21	9,81	20,08	9,89	-	-	-	-
Montmorillonit	63,64	1,41	22,84	0,78	1,24	-	1,31	8,78
Kieselgel	66,51	-	33,49	-	-	-	-	-
Hydroxylapatit	64,33	-	-	22,06	-	13,61	-	-

### A.3.3 Analysen der Metallquellen

Verschiedene Metallvorläufer, die auf der Erde vorhanden waren, wurden als katalytisch aktive Materialien ausgewählt: Eisen- und Steinmeteoriten und Vulkanasche. Diese Materialien bestehen aus Eisen, Nickel, anderen Spurenmetallen und Mineralien.

Die Zusammensetzung dieser Materialien ist in Tabelle A.3 und Tabelle A.4 zusammengefasst.

Tabelle A.3: Zusammensetzung der Metallvorläufer mit Name, Massenprozent von Eisen (Fe, %<sub>Masse</sub>), Nickel (Ni, %<sub>Masse</sub>), Cobalt (Co, %<sub>Masse</sub>), Phosphor (P, %<sub>Masse</sub>), Gallium (Ga, ppm), Germanium (Ge, ppm), Iridium (Ir, ppm), Silikaten (%<sub>Masse</sub>) und Kohlenstoff (%<sub>Masse</sub>).

Name	Silikate	C	Fe	Ni	Co	P	Ga	Ge	Ir
			[% <sub>Masse</sub> ]					[ppm]	
<i>Campo del Cielo</i>	-	-	92,6	6,68	0,43	0,25	87	407	3,6
<i>Muonionalusta</i>	-	-	91,3	8,7	-	-	0,33	0,13	1,6
<i>Gao-Guenie</i>	79,43	0,20	20,37	-	-	-	-	-	-

Tabelle A.4: Zusammensetzung (mit ICP gemessene) der Vulkanasche mit Massenanteil in Milligramm pro Gramm Vulkanasche an Eisen (Fe, mg/g), Nickel (Ni, mg/g), Cobalt (Co, mg/g), Phosphor (P, mg/g), Gallium (Ga, mg/g), Germanium (Ge, mg/g), Iridium (Ir, mg/g), Silizium (Si, mg/g), Calcium (Ca, mg/g), Chrom (Cr, mg/g), Kupfer (Cu, mg/g), Kalium (K, mg/g), Magnesium (Mg, mg/g), Mangan (Mn, g/mg), Natrium (Na, mg/g), Schwefel (S, mg/g), Titan (Ti, mg/g) und Zink (Zn, mg/g).

Elemente	Fe	Ni	Co	P	Ga	Ge	Ir	Si	Ca
Massenanteil [ $\frac{mg}{g}$ ]	119,60	0,01	0,04	9,22	0,05	0,01	0,03	175,65	46,55
Elemente	Cr	Cu	K	Mg	Mn	Na	S	Ti	Zn
Massenanteil [ $\frac{mg}{g}$ ]	0,01	0,01	16,93	18,45	2,22	15,97	1,63	17,80	0,25

## A.4 Synthese der oxidierten Katalysatoren

### A.4.1 Synthese der oxidierte NP-Katalysatoren–Feuchtimprägnierung

Die oxidierte Nanopartikel-Katalysatoren wurden durch Feuchtimprägnierung hergestellt, wie in Referenz [146] beschrieben. Dazu wurden die Metallquellen (Meteoriten bzw. Vulkanasche) in wässriger Salpetersäure gelöst und anschließend mit dem Trägermaterial vermischt.

### A.4.2 Stammlösung

#### *Zubereitung der Stammlösung für die Synthese Campo del Cielo*

Für das anfängliche Testen der Reaktionsbedingungen im Autoklaven wurde eine Stammlösung entsprechend der Zusammensetzung von *Campo del Cielo* hergestellt. In allen anderen Experimenten wurden die katalytisch aktiven Materialien aus authentischen meteoritischen und vulkanischen Materialien hergestellt.

Eisennitrat-Nonahydrat (13,3976 g), Nickelnitrat-Hexahydrat (0,6598 g), Kobaltnitrat-Hexahydrat (24,8 mg) und Iridiumchlorid (1,065 M in 0,356 mM Kaliumhydroxidlösung, 353  $\mu$ l) wurden in 1 L entionisiertem Wasser aufgelöst. Diese Zusammensetzung (92,6 % Eisen, 6,68 % Nickel, 0,25 % Kobalt und 3,6 ppm Iridium) entspricht der Zusammensetzung des Meteoriten *Campo del Cielo*.

#### *Zubereitung der Stammlösung für die echte meteorische und vulkanische Asche*

Die Meteoriten und die Vulkanasche wurden in wässriger Salpetersäure aufgelöst, um die Stammlösungen zu erhalten. Der Steinmeteorit und die Vulkanasche lösen sich unter diesen Bedingungen nicht vollständig auf, daher wurden die Lösungen dispergiert und ohne Filtration verwendet.

Tabelle A.5: Parameter für die Stammlösungen der Metallvorläufer mit Metallvorläufer, Masse des Metallvorläufers (m, in g), Volumen der Salpetersäure ( $V_1$ , in mL), Volumen des Wassers ( $V_2$ , in mL), Zeit des Löseprozesses (t, in d) und resultierende Konzentration der Stammlösung (c, in mg/mL).

Metallvorläufer	m [g]	$V_1$ [mL]	$V_2$ [mL]	Zeit [d]	c [mg/mL]
<i>Campo del Cielo</i>	0,3016	36	37	1	41,31
<i>Muonionalusta</i>	0,4966	20	11	1	16,02
Vulkanische Asche	0,4341	20	5	21	17,36
<i>Gao-Guenie</i>	0,4511	20	5	21	18,04

### A.4.3 Durchführung der Herstellung der oxidierten Katalysatoren

Zur Herstellung der oxidierten Katalysatoren wurde der Träger (Kieselgel, Hydroxyapatit, Olivin, Diopsid, Montmorillonit etc.) mit der Stammlösung imprägniert. Die erhaltene Suspension wurde bei 100 °C getrocknet und anschließend bei 450 °C für 4,5 h kalziniert. Unter diesen Bedingungen zersetzen sich die Metallnitrats vollständig unter Bildung der entsprechenden Metalloxide.

Tabelle A.6: Parameter für die Synthesen der oxidierten Nanopartikel-Katalysatoren mit Metallquelle, Promotor, Konzentration der Stammlösung (c, in mg/mL), Volumen der Stammlösung (V, in mL), Masse des Promotors (m, in g) und prozentualer Anteil des Promotors (ZS, in %).

Metallquelle	Promotor	c [mg/mL]	V [mL]	m [g]	ZS[%]
<i>Muonionalusta</i>	Diopsid	16.02	5	2.4691	96.8
<i>Muonionalusta</i>	Olivin	16.02	5	2.5001	96.8
<i>Muonionalusta</i>	Hydroxyapatit	16.02	5	1.6510	96.8
<i>Muonionalusta</i>	Montmorillonit	16.02	37	6.8952	92.2
<i>Muonionalusta</i>	Kieselgel	16.02	37	7.0213	92.2
<i>Campo del Cielo</i>	Diopsid	4.13	40	2.4557	93.7
<i>Campo del Cielo</i>	Olivin	4.13	40	2.4635	93.7
<i>Campo del Cielo</i>	Hydroxyapatit	4.13	40	2.3056	93.3
<i>Campo del Cielo</i>	Montmorillonit	4.13	30	1.556	92.6
<i>Campo del Cielo</i>	Kieselgel	4.13	30	1.6510	93.0
Vulkanische Asche	Diopsid	17.36	5	1.0322	92.2
Vulkanische Asche	Olivin	17.36	5	1.0308	92.2
Vulkanische Asche	Hydroxyapatit	17.36	5	1.4604	94.4
Vulkanische Asche	Kieselgel	17.36	5	0.8395	90.6
Vulkanische Asche	Montmorillonit	17.36	5	1.3633	94.2
<i>Gao-Guenie</i>	Diopsid	18.04	5	1.2611	93.3
<i>Gao-Guenie</i>	Olivin	18.04	5	0.9338	91.2
<i>Gao-Guenie</i>	Hydroxy-Apatit	18.04	5	1.2540	93.3
<i>Gao-Guenie</i>	Kieselgel	18.04	5	1.3208	93.6
<i>Gao-Guenie</i>	Montmorillonit	18.04	5	1.2052	93.1

#### A.4.4 Herstellung der oxidierten Mikrometer-Katalysatoren

Zur Herstellung der von der Kugelmühle gemahlene oxidierten Katalysatoren aus dem Meteoriten *Campo del Cielo* wurde der Meteorit in wässriger Salpetersäure (siehe oben) aufgelöst (A.5). Diese Lösung wurde bei 100 °C getrocknet. Das so entstandene Pulver bzw. die vulkanische Asche wurden mit den Trägermaterialien (Kieselgel, Hydroxyapatit, Olivin, Diopsid und Montmorillonit) gemischt und 15 Minuten lang in der Kugelmühle bei 800  $\frac{U}{min}$  gemahlen.

Tabelle A.7: Parameter für die Herstellung von der Kugelmühle gemahlene oxidierten Katalysatoren mit Metallquelle, Träger, Masse der Metallquelle ( $m_1$ , in mg), Masse des Promotors ( $m_2$ , in g), Rotationsgeschwindigkeit der Kugelmühle (Rotation, in rpm), Zeit der Rotation der Kugelmühle ( $t$ , in min) und Gewicht des Promotors (ZS, in %).

Metallquelle	Promotor	$m_1$ [mg]	$m_2$ [g]	Rotation [rpm]	$t$ [min]	ZS [%]
Vulkanische Asche	Montmorillonit	45,2	1,5041	400	15	97,1
Vulkanische Asche	Kieselgel	33,8	1,5211	400	15	97,8
Vulkanische Asche	Olivin	63,2	1,6049	400	15	96,2
Vulkanische Asche	Diopsid	41,6	2,4054	400	15	97,1
Vulkanische Asche	Hydroxyapatit	48,0	1,5014	400	15	92,7
<i>Campo del Cielo</i>	Montmorillonit	13,9	1,5083	400	15	99,1
<i>Campo del Cielo</i>	Kieselgel	13,3	2,5108	400	15	99,1
<i>Campo del Cielo</i>	Olivin	6,4	1,5021	400	15	99,6
<i>Campo del Cielo</i>	Diopsid	4,9	1,4839	400	15	99,7
<i>Campo del Cielo</i>	Hydroxyapatit	35,3	1,5170	400	15	97,7

## A.5 Analysen der oxidierten Katalysatoren

Die Partikelgröße und das Metallverhältnis der oxidierten Nanopartikel-Katalysatoren wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) (FEI Helios G3 mit EDX-Detektor) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit wurden die Proben mit Kohlenstoff beschichtet. Die Größenverteilung der Nanopartikel wurde mit ImageJ bestimmt. Die statistische Auswertung wurde in Python 3.6 durchgeführt. Die oxidierten Katalysatoren wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert.

Die Analyse der Mikrometer-Katalysatoren ist über diese Analyse nicht möglich, da sie magnetisch sind (keine vollständige Oxidation). Der Hersteller Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Deutschland gibt an, dass die Partikel bei dieser Art von Kugelmühle nicht kleiner als 10  $\mu\text{m}$  werden.

## A.6 Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Fixierung ohne Zugabe

### A.6.1 Reduktion der geträgerten oxidierten Katalysatoren

Für die Reduktion der oxidierten Katalysatoren wurden ca. 1 g (genaue Einwaage wird im zweiten Anhang angegeben) der imprägnierten Trägermaterialien in den Glaseinsatz (Quarzglas) des Autoklaven überführt. Der Autoklav wurde evakuiert und mit Stickstoff gespült (dreimal). Nach dem Evakuieren ( $9 \times 10^{-3}$  mbar) wurde Wasserstoff ( $\approx 50$  bar) in den Autoklaven geleitet. Die Reduktion der oxidierten Katalysatoren wurde durch Erhitzen auf  $\approx 300$  °C für 17 h erreicht.

### A.6.2 Reaktionsverfahren

Vor der Reaktion wurde der überschüssige Wasserstoff des reduzierten und abgekühlten Trägerkatalysators abgelassen und Kohlenstoffdioxid und anschließend Wasserstoff oder Wasser mit einem bestimmten Partialdruck zugegeben. Der unter Druck stehende Autoklav wurde dann auf die entsprechende Temperatur geheizt. Die detaillierten Reaktionsbedingungen sind in Anhang 2 aufgeführt.

Nach der festgelegten Reaktionszeit wurde der Autoklav auf 0 °C abgekühlt (um die flüchtigen Verbindungen zu kondensieren). Um die gebildeten organischen Verbindungen vom Katalysator zu trennen, wurde eine Destillation durchgeführt. Der schwarze, gefrorene Katalysator wurde auf -180 °C abgekühlt und in den Glasdestillationsapparat überführt. Diese Apparatur wurde bei  $3 \times 10^{-2}$  mbar evakuiert. Dann wurde der Destillationsapparat mit dem Katalysator auf 210-220 °C erhitzt, und die verdampften Verbindungen wurden in einem mit flüssigem Stickstoff (-180 °C) gekühlten Kolben kondensiert. Nach Beendigung des Destillationsprozesses wurde die Apparatur geöffnet und die Reaktionsprodukte durch Zugabe von Dichlormethan (3 x insgesamt 0,3 mL oder 0,5 mL) gesammelt.

## A.7 Analysen der Produkte

### A.7.1 Blank-Messungen

Die folgenden Blank-Messungen wurden durchgeführt, um Verunreinigungen des Dichlormethans, des Katalysators, der Destillation, der Mineralien, der Metallquellen, der Kugelmühle und des Autoklavensystems auszuschließen: 1. Dichlormethan (das verwendete Lösungsmittel), 2. der im Autoklaven reduzierte und anschließend destillierte Katalysator (ohne CO<sub>2</sub>-Zugabe), 3. die Reaktion im Autoklavsystem ohne Katalysator, und 4. die für den Katalysator verwendeten Mineralien (Diopsid, Hydroxyapatit und Olivin, gemahlen in der Kugelmühle) wurden ohne Vorbehandlung wie bei einer CO<sub>2</sub>-Fixierung reduziert und dann unter Standardbedingungen (T = 300 °C, p = 45 bar, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 2:1, t = 3-4) bei der CO<sub>2</sub>-Fixierung eingesetzt. Die nachgewiesenen Produkte sind in der folgenden Tabelle (Tabelle A.8) zusammengefasst

Tabelle A.8: Blank-Messungen mit Katalysatoren Metallquelle und Mineral, die Bedingungen: Reaktionszeiten (t, in d), Verhältnis der Partialdrücke von Wasserstoff und Kohlendioxid (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>) und der Gesamtdruck (p, in bar) und mit den resultierenden Produkten: Masse der sauerstoffhaltigen Produkte (oxy. p., in mg), *n*-Alkane (*n*-alk, in mg), *iso*-Alkane (*iso*-alk, in mg) und die Gesamtmasse aller Detektionsprodukte (*m*<sub>Total</sub>, in mg) in mg. Die Temperatur betrug in allen Versuchen 300 °C

Katalysatoren		Bedingungen			m(Produkte)			
Metall Quelle	Mineralien	t [d]	H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub>	p [bar]	oxy. p.	<i>n</i> -alk [μg]	<i>iso</i> -alk	<i>m</i> <sub>Total</sub> [μg]
-	-	Dichlormethan			1	-	-	1
-	-	5	2:1	45	-	-	-	-
<i>Campo del Cielo</i>	Kieselgel	1	1:0	50	1	-	-	1
-	Kieselgel	6	2:1	45	-	1	-	1
-	Montmorillonit	6	2:1	45	-	4	-	4
-	Diopsid	3	2:1	45	-	-	-	-
-	Hydroxyapatit	2	2:1	45	-	2	-	2
-	Olivin	4	2:1	45	2	-	-	2
<i>Muonionalusta</i>	-	3	2:1	45	2	-	-	2
<i>Campo del Cielo</i>	-	3	2:1	45	15	1	-	16
<i>Guenie-Gao</i>	-	2	2:1	45	23	1	-	24
Vulkanasche	-	2	2:1	45	-	-	-	-

### A.7.2 Trennung und qualitative Analyse der entstandenen Produkte

Die Trennung der komplexen Reaktionsgemische erfolgte mittels Gaschromatographie unter Verwendung einer 25 m GE-SE-30 250 nm (ID 250 μm) Trennsäule. Das folgende Temperaturprogramm wurde angewendet: 4 min bei 40 °C, Aufheizen auf 180 °C 4 °C/min, und 10 min Halten bei 180 °C. Die Trennung wurde unter isobaren Bedingungen bei 80 kPa durchgeführt und He wurde als Trägergas verwendet.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Kopplung mit einem EI

(70 eV) Massenspektrometer. Die EI-Massenspektren wurden mit einer Quadrupol-Ionenfalle (PolarisQ MS) oder einem Quadrupol-MS (ISQ single quadrupole MS) gemessen. Die Verbindungen wurden durch Vergleich der Fragmentierungsmuster der Massenspektren in der NIST-Datenbank auf der Grundlage von Retentionszeiten und Messungen von Referenzverbindungen (*n*-hexan, *n*-heptan, *n*-octan, *n*-nonan, *n*-decane, *n*-undecane, *n*-dodecane, *n*-tridecane, *n*-tetradecane, *n*-pentadecane, *iso*-alkanes (2-methyl pentane, 3-methyl pentane, 2-methyl hexane, 3-methyl heptane, 3-methyl octane, methanol and ethanol) zugeordnet.

Diese Referenzmessungen wurden auch für die Quantifizierung verwendet. Die Gaschromatographie-MS-Spektren wurden mit der Software XCalibur, Thermo, San Jose, Kalifornien, ausgewertet.

### A.7.3 Quantitative gaschromatographische Analyse

Die Quantifizierung erfolgte durch Kalibrierung mit Verdünnungsreihen von *n*-Alkanen (*n*-Hexan, *n*-Heptan, *n*-Oktan, *n*-Nonan, *n*-Dekan, *n*-Undekan, *n*-Dodekan, *n*-tridecan, *n*-tetradecan und *n*-pentadecan), Alkohole (Methanol und Ethanol) und *iso*-Alkane (2-Methylpentan, 3-Methylpentan, 2-Methylhexan, 3-Methylheptan, 3-Methyloktan) mittels FID-Nachweis. Methanol und Acetaldehyde können unter diesen Bedingungen nicht getrennt werden. Daher wurde das Methanol/Acetaldehyd-Verhältnis anhand der Intensität von zwei Fragmenten ( $\frac{m}{z} = 31$  und  $\frac{m}{z} = 44$ ) in den Massenspektren bestimmt. Der Vergleich mit einer Referenzmessung ergab ein Verhältnis von ca. 1 %. Der geringe Anteil von Acetaldehyd ist wahrscheinlich auf seine sehr hohe Flüchtigkeit (Siedepunkt bei 20 °C ) zurückzuführen, die zu Verlusten bei der Aufarbeitung führt. Die Auswertung erfolgte mit dem QuanBrowser von Xcalibur, der Regressionsanalysen der Standards durchführt. Beispiele für Kalibrierungsdiagramme (Methanol, Octan, 2-Methyloctan und 3-Methyloctan) sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

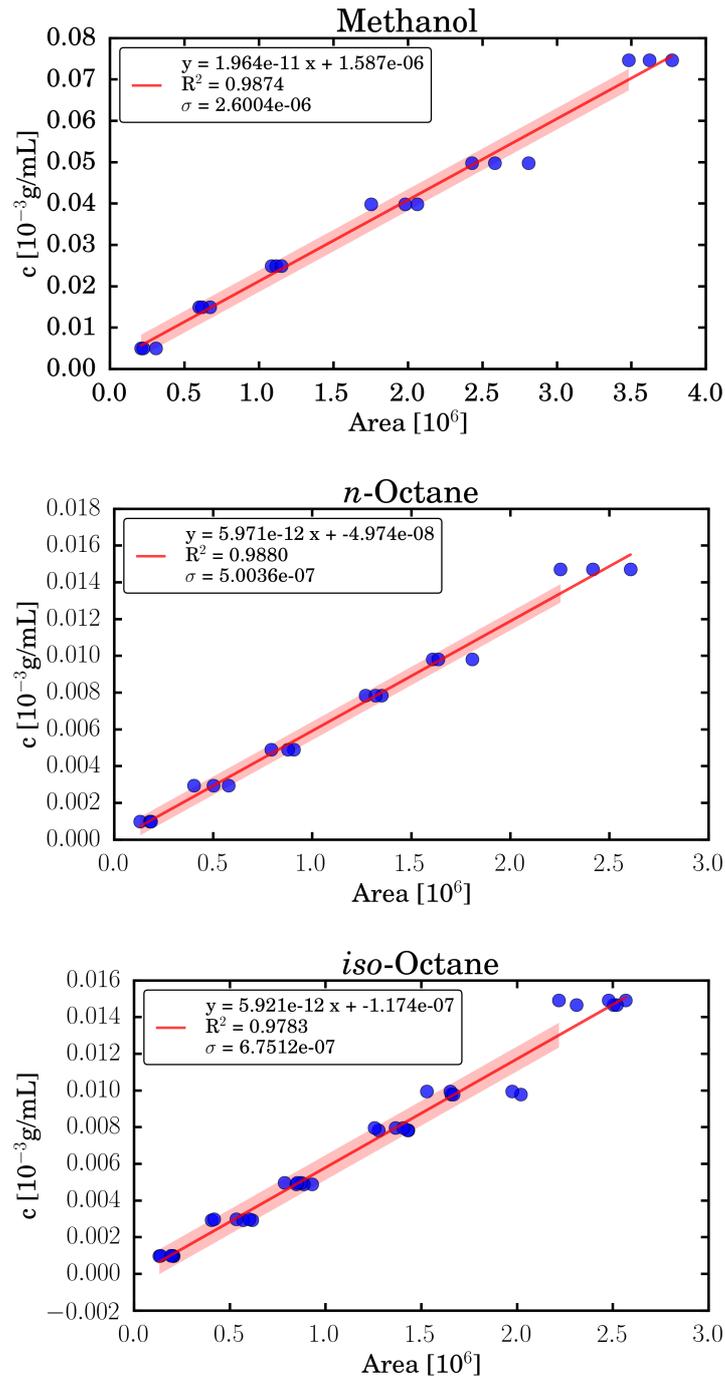


Abbildung A.1: Die Verdünnungsreihen von Methanol, Oktan und 2-Methyloktan zusammen mit 3-Methyloktan sind gegen die Peakflächen im FID-Chromatogramm aufgetragen. Die lineare Regressionsanalyse liefert die Korrelationsfaktoren für die Quantifizierung.  $R^2$  stellt den Korrelationskoeffizienten dar,  $\sigma$  die Standardabweichung der linearen Regressionsanalysen.

## Analyse von Formaldehyd

Da es sich bei Formaldehyd um eine sehr flüchtige Verbindung handelt, die schwer zu erfassen und zu quantifizieren ist, wurde das folgende Verfahren durchgeführt. Die flüchtigen Bestandteile in der Gasphase des Autoklaven wurden nach der Reaktion von Kohlendioxid und Wasserstoff getrennt, indem sie durch eine Kühlfalle (-78 °C) geleitet wurden. Der Auslass wird in eine wässrige Dimedon-Methanol-Lösung bei -10 °C geleitet. Nach Fertigstellung wurde diese Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Die Gaschromatographie-MS-Analyse wurde zum Nachweis von 3-Hydroxy-2-((2-hydroxy-4,4-dimethylcyclohexyl)methyl)-5,5-dimethylcyclohexan-1-on durchgeführt. Für die gaschromatographische Analyse wurde der Injektor auf 300 °C eingestellt und folgendes Temperaturprogramm angewendet: 4 min bei 60 °C, Aufheizen auf 270 °C 10 °C/min, und 30 min Halten bei 270 °C. Die Trennung wurde unter isobaren Bedingungen bei 80 kPa durchgeführt und He wurde als Trägergas verwendet.

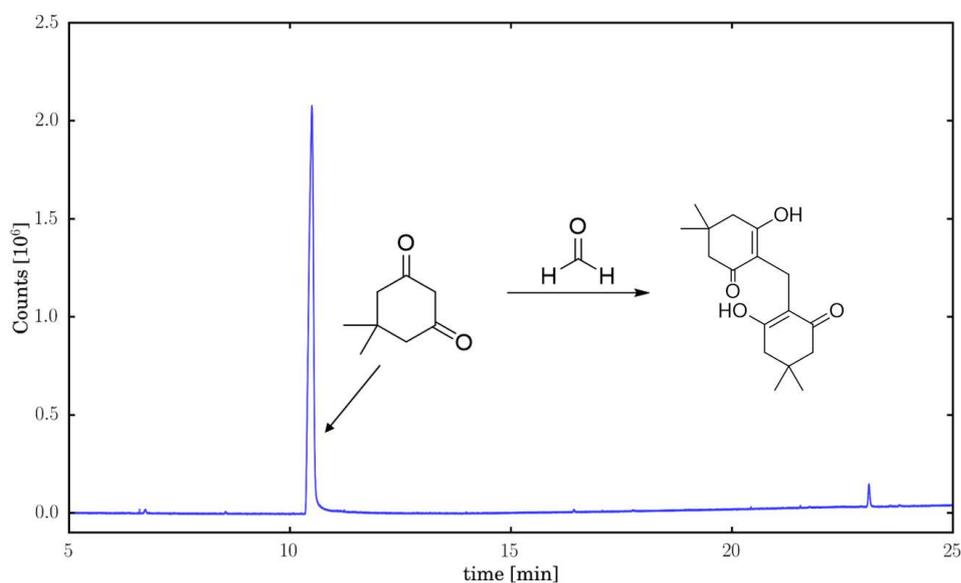


Abbildung A.2: Formaldehydnachweis mit dem Gaschromatogramm der methanolischen Dimedonlösung nach Derivatisierungsionenreaktion der Gasphase der Reaktion unter folgenden Bedingungen:  $T = 250\text{ °C}$ ,  $p = 21\text{ bar}$ ,  $p(\text{CO}_2) = 20\text{ bar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 1\text{ bar}$ ,  $t = 10\text{ d}$  und *Campo del Cielo* auf Montmorillit als Katalysator. Die resultierenden Peaks können dem Reaktanten und dem Produkt der Reaktion zugeordnet werden, was das Vorhandensein von Formaldehyd bestätigt.

## A.8 Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Zugabe von Ammoniak

### A.8.1 Reduktion der oxidierten Katalysatoren

Für die Reduktion der oxidierten Katalysatoren wurden ca. 1,5 g (genaue Einwaage wird im zweiten Anhang angegeben) der imprägnierten Trägermaterialien in den Glaseinsatz (Quarzglas) des Autoklaven überführt. Der Autoklav wurde evakuiert und mit Stickstoff gespült (dreimal). Nach dem Evakuieren ( $9 \times 10^{-3}$  mbar) wurde Wasserstoff ( $\approx 50$  bar) in den Autoklaven geleitet. Die Reduktion der oxidierten Katalysatoren wurde durch Erhitzen auf  $\approx 265$  °C für 24 h erreicht.

### A.8.2 Reaktionsverfahren

Vor der Reaktion wurde der überschüssige Wasserstoff des reduzierten und abgekühlten Trägerkatalysators abgelassen. Anschließend wurde ein leichter Stickstoffstrom in den Autoklaven geleitet. Über eine Öffnung wurde der Stickstofflieferant (Ammoniumcarbonat oder Harnstoff) hinzugefügt und die Öffnung durch Verschraubung verschlossen. Kohlenstoffdioxid und anschließend Wasserstoff wurden mit einem bestimmten Partialdruck hinzugegeben. Der unter Druck stehende Autoklav wurde dann auf die entsprechende Temperatur geheizt. Die detaillierten Reaktionsbedingungen sind in Anhang 2 aufgeführt.

Nach der festgelegten Reaktionszeit wurde der Autoklav auf 0 °C abgekühlt (um die flüchtigen Verbindungen zu kondensieren). Um die gebildeten organischen Verbindungen vom Katalysator zu trennen, wurde eine Extraktion mit Methanol durchgeführt. Dazu wurde der Katalysator mit den Produkten in ein Rundkolben überführt und mit 2 mL Methanol versetzt und für 15-20 min gerührt. Anschließend wurde die methanolische Lösung mithilfe einer Spritze abgezogen und über einen Spritzenfilter in ein Glasgefäß für die Analytik überführt. Anschließend wurde diese Mischung nochmals 1:100 verdünnt, der pH-Wert, welcher zwischen 7-8 lag, mit pH-Papier gemessen und nochmals gefiltert (Spritzenfilter).

### A.8.3 Analytik

Die Trennung der komplexen Reaktionsgemische erfolgte mittels Ultra-Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (Ultra High Performance Liquid chromatography; UH-PLC) unter Verwendung einer Acclaim RSLC 120 C18 (2.2  $\mu$ m, 120 , 2.1 x 100 mm) Trennsäule.

Die Trennung erfolgte mit den Laufmitteln Wasser und Acetonitril. Es hat mit einem Lösungsmittelgradienten von 95 % Wasser und 5 % Acetonitril begonnen. Anschließend wurde 40 min ein Gradient verwendet, welcher mit 5 % Wasser und 95 % Acetonitril endete. Dieser Gradient wurde 20 min gehalten. Anschließend erfolgte die Reäquilibration mit 95 % Wasser und 5 % Acetonitril.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Kopplung mit Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometer. Die ESI-Massenspektren wurden mit einer Quadrupol LC/MS-Detektor mit Elektrospray-Ionisierung gemessen. Die erhaltenen Signale sind somit keine Fragmentierungen, sondern Molekülonen und wurden mittels der Agilent Software herausgefiltert und integriert. Der Toleranzbereich für die Reten-

sionszeit lag dabei bei 0.1 min. Diese erhaltene Tabelle wurde nun mit einem Massensuchprogramm (von Laurens Peters geschrieben) ausgewertet. Bei Duplikaten (vorallem mit höherer Masse) mit der gleichen Summenformel, wurde die Summenformel genommen, welche eine niedrigere Abweichung besaß. Die Massenabweichung von der errechneten Summenformel und der detektierten Summenformel betrug 5 ppm.

#### A.8.4 Blank-Messungen

Die blank-Messungen beinhalten: Die Reaktion ohne Metalle (nur mit Montmorillonit bei 230 °C, 45 bar, 2:1 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>, 5 d) und drei Messungen vom Katalysator nach der Reduktion. Da es zu Verschleppungen vom Autoklaven, der Säule usw. kommen kann, wurden bei allen blank-Messungen der Quotient des Integrals aus den Reaktionen und den blank-Messungen betrachtet. Lag dieser Wert unter 0.5 wurde auch dieser nicht beachtet (siehe Gleichung A.1).

$$\frac{Integral_{Blank-Messung}}{Integral_{Versuch-Messung}} > 0.5 \quad (\text{A.1})$$

# Anhang B

## Daten

### B.1 CO<sub>2</sub>-Fixierung ohne Zugabe

### Reaction 1: Campo del Cielo @ Montmorillonit

Tabelle B.1: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.005	0.077	2	300	5.0	40.0

Tabelle B.2: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.517	0.020	0.038	0.575
TON [g/(kg d)]	3.343	0.130	0.245	3.719

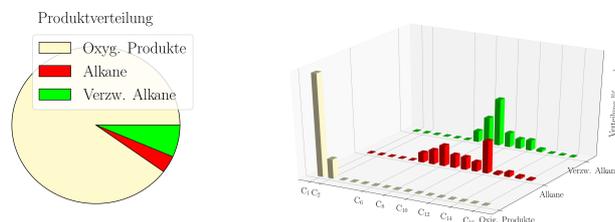


Abbildung B.1: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 2: Campo del Cielo @ Montmorillonite

Tabelle B.3: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.020	0.078	3	300	14.0	7.0

Tabelle B.4: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.009	0.009	0.009	0.027
TON [g/(kg d)]	0.040	0.036	0.037	0.114

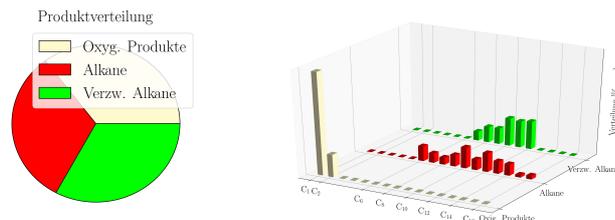


Abbildung B.2: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 3: Campo del Cielo @ Silica Gel**

Tabelle B.5: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
blank	0.541	0.046	1	300	50.0	0.0

Tabelle B.6: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.001	0.000	0.000	0.001
TON [g/(kg d)]	0.011	0.000	0.004	0.015

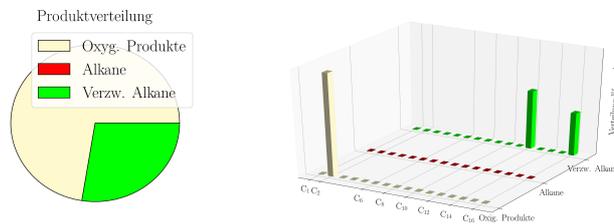


Abbildung B.3: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 4: Campo del Cielo @ Silica Gel**

Tabelle B.7: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.100	0.262	4	300	30.0	15.0

Tabelle B.8: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	1.424	0.014	0.000	1.438
TON [g/(kg d)]	1.360	0.013	0.000	1.373

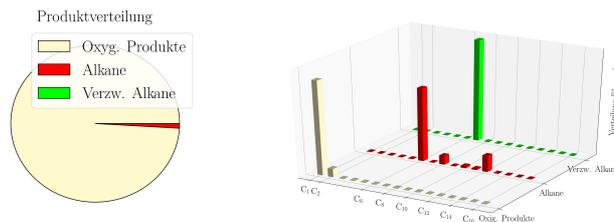


Abbildung B.4: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 5: Campo del Cielo @ Montmorillonit

Tabelle B.9: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.017	0.078	3	300	24.0	21.0

Tabelle B.10: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	1.611	0.058	0.044	1.713
TON [g/(kg d)]	6.870	0.248	0.187	7.305

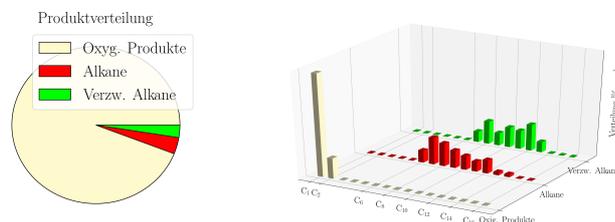


Abbildung B.5: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 6: Campo del Cielo @ Montmorillonit

Tabelle B.11: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.053	0.122	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.12: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	1.588	0.002	-0.000	1.590
TON [g/(kg d)]	4.321	0.006	0.000	4.327

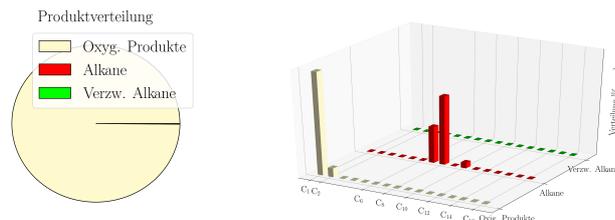


Abbildung B.6: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 7: Campo del Cielo @ Montmorillonit**

Tabelle B.13: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.025	0.079	2	300	27.0	19.0

Tabelle B.14: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.846	0.035	0.025	0.906
TON [g/(kg d)]	5.367	0.224	0.160	5.751

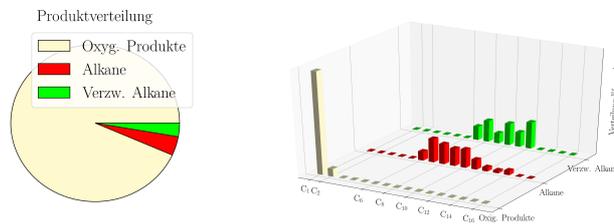


Abbildung B.7: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 8: Campo del Cielo @ Montmorillonit**

Tabelle B.15: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.031	0.001	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.16: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.000	0.000	0.000
TON [g/(kg d)]	0.215	0.000	0.000	0.215

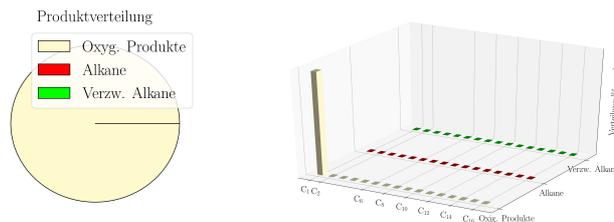


Abbildung B.8: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 9: Campo del Cielo @ Montmorillonit

Tabelle B.17: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.059	0.081	7	250	30.0	15.0

Tabelle B.18: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.437	0.003	-0.000	0.440
TON [g/(kg d)]	0.767	0.004	0.000	0.771

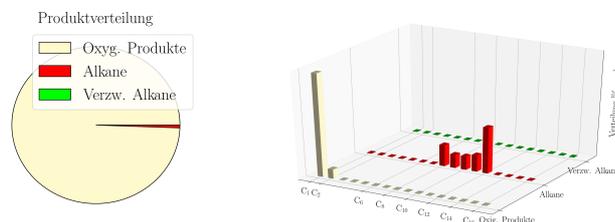


Abbildung B.9: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 10: Campo del Cielo @ Montmorillonit

Tabelle B.19: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.056	0.081	7	200	30.0	15.0

Tabelle B.20: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.258	0.003	-0.000	0.261
TON [g/(kg d)]	0.454	0.005	0.000	0.459

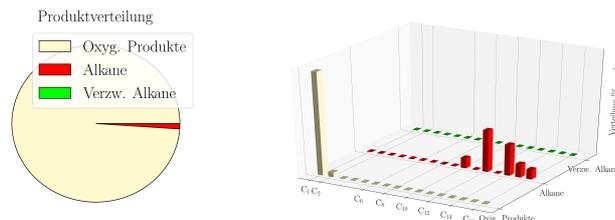


Abbildung B.10: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 11: Campo del Cielo @ Silica Gel**

Tabelle B.21: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.076	0.145	4	300	30.0	15.0

Tabelle B.22: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.758	0.000	0.000	0.758
TON [g/(kg d)]	1.304	0.000	0.000	1.304

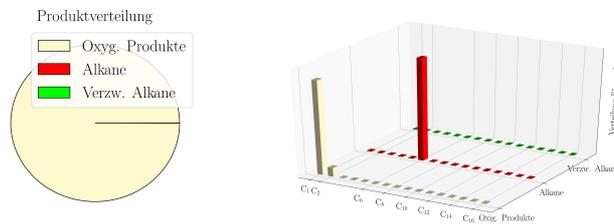


Abbildung B.11: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 12: Campo del Cielo @ Montmorillonit**

Tabelle B.23: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.007	0.077	8	300	29.0	17.0

Tabelle B.24: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.887	0.006	0.000	0.893
TON [g/(kg d)]	1.432	0.010	0.000	1.442

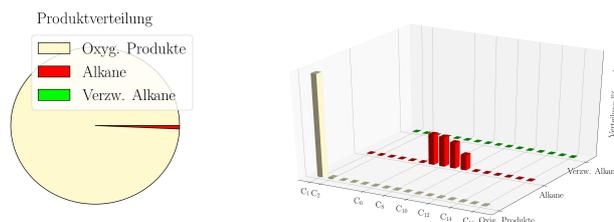


Abbildung B.12: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 13: Campo del Cielo @ Montmorillonit

Tabelle B.25: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	0.981	0.075	2	300	22.5	22.5

Tabelle B.26: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.656	0.021	0.009	0.686
TON [g/(kg d)]	4.345	0.138	0.061	4.544

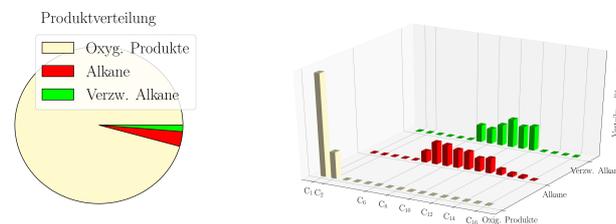


Abbildung B.13: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 14: Campo del Cielo @ Montmorillonit

Tabelle B.27: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.052	0.081	3	300	28.0	17.0

Tabelle B.28: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	1.250	0.022	0.003	1.275
TON [g/(kg d)]	5.154	0.091	0.011	5.255

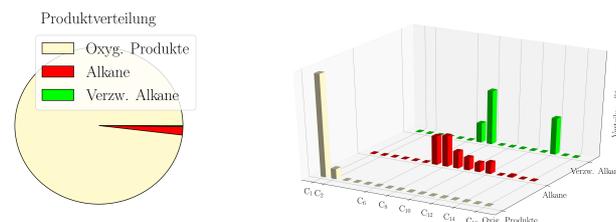


Abbildung B.14: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 15: Campo del Cielo @ Montmorillonit**

Tabelle B.29: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.023	0.079	38	300	30.0	15.0

Tabelle B.30: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.438	0.060	0.127	0.625
TON [g/(kg d)]	0.147	0.020	0.042	0.209

Abbildung B.15: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 16: Campo del Cielo @ Montmorillonit**

Tabelle B.31: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.022	0.079	4	300	0.2	40.0

Tabelle B.32: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.023	0.000	0.000	0.023
TON [g/(kg d)]	0.074	0.000	0.000	0.074

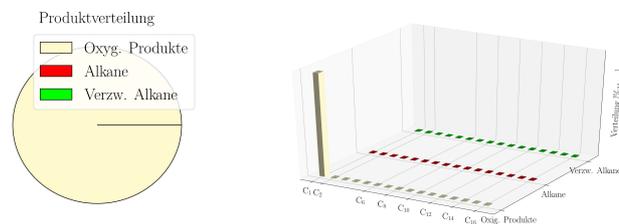


Abbildung B.16: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 17: Campo del Cielo @ Montmorillonit

Tabelle B.33: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	0.973	0.075	17	170	30.0	15.0

Tabelle B.34: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	2.280	0.004	-0.000	2.283
TON [g/(kg d)]	1.792	0.003	-0.000	1.795

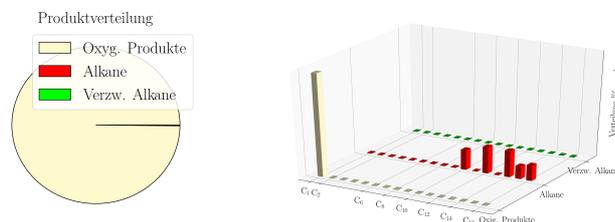


Abbildung B.17: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 18: Campo del Cielo @ Montmorillonit

Tabelle B.35: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.009	0.078	4	300	41.0	5.0

Tabelle B.36: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.034	0.012	0.004	0.051
TON [g/(kg d)]	0.111	0.040	0.013	0.164

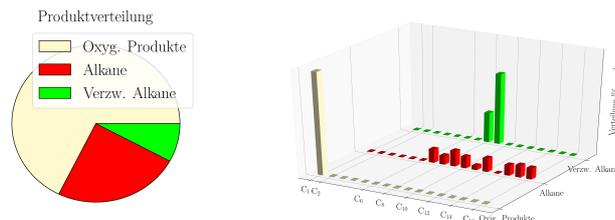


Abbildung B.18: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 19: Campo del Cielo @ Montmorillonit**

Tabelle B.37: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.004	0.077	14	150	30.0	15.0

Tabelle B.38: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.934	0.010	0.004	0.948
TON [g/(kg d)]	0.865	0.009	0.004	0.877

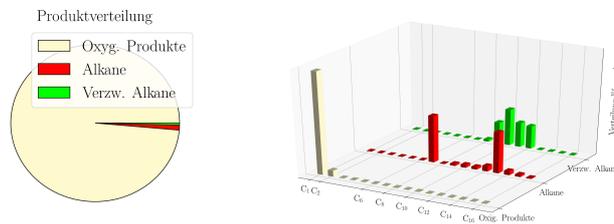


Abbildung B.19: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 20: Campo del Cielo @ Olivine**

Tabelle B.39: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.004	0.077	6	300	10.0	40.0

Tabelle B.40: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.002	0.004	-0.000	0.006
TON [g/(kg d)]	0.004	0.009	0.000	0.013

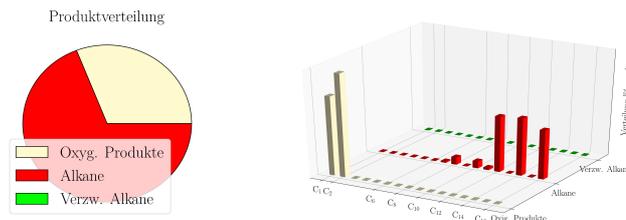


Abbildung B.20: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 21: Campo del Cielo @ Olivine

Tabelle B.41: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.151	0.073	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.42: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.002	0.003	0.002	0.007
TON [g/(kg d)]	0.015	0.021	0.011	0.047

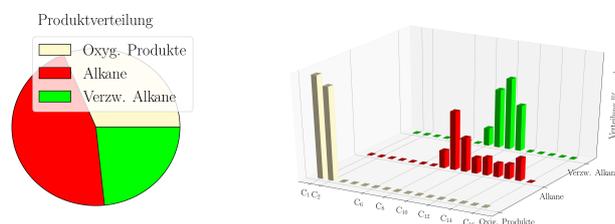


Abbildung B.21: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 22: Campo del Cielo @ Montmorillonit

Tabelle B.43: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.058	0.081	2	300	23.0	12.0

Tabelle B.44: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.209	0.023	0.019	0.252
TON [g/(kg d)]	1.285	0.143	0.119	1.547

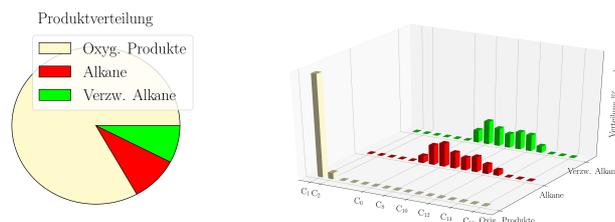


Abbildung B.22: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 23: Campo del Cielo @ Montmorillonit**

Tabelle B.45: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.000	0.077	2	300	21.0	24.0

Tabelle B.46: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.727	0.015	0.013	0.755
TON [g/(kg d)]	4.729	0.098	0.082	4.908

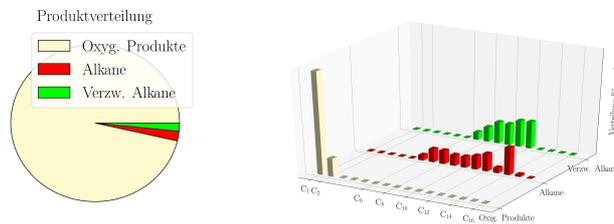


Abbildung B.23: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 24: Campo del Cielo @ Montmorillonit**

Tabelle B.47: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	0.997	0.077	3	300	6.0	3.0

Tabelle B.48: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.033	0.012	0.016	0.061
TON [g/(kg d)]	0.144	0.054	0.068	0.265

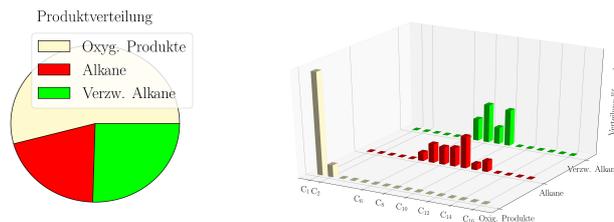


Abbildung B.24: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 25: Campo del Cielo @ Montmorillonit

Tabelle B.49: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	0.973	0.075	2	300	19.0	26.0

Tabelle B.50: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.746	0.057	0.030	0.834
TON [g/(kg d)]	4.985	0.382	0.203	5.571

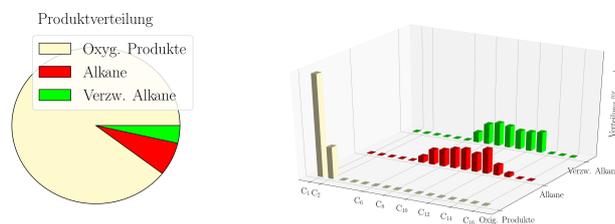


Abbildung B.25: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 26: Muonionalusta @ Montmorillonit

Tabelle B.51: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.003	0.075	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.52: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.266	0.010	0.004	0.280
TON [g/(kg d)]	1.784	0.069	0.024	1.876

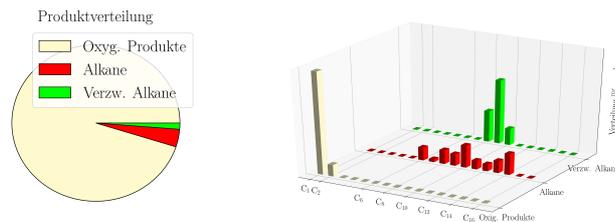


Abbildung B.26: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 27: Campo del Cielo @ Silica Gel**

Tabelle B.53: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.007	0.075	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.54: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	5.365	0.118	0.055	5.539
TON [g/(kg d)]	35.809	0.791	0.367	36.966

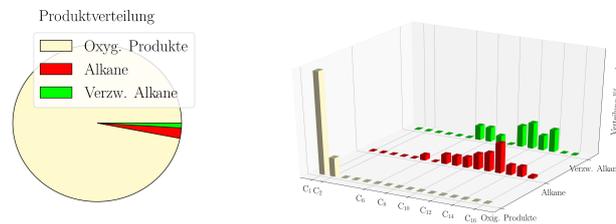


Abbildung B.27: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 28: Campo del Cielo @ Montmorillonit**

Tabelle B.55: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.007	0.077	3	300	15.0	30.0

Tabelle B.56: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.406	0.013	0.014	0.433
TON [g/(kg d)]	1.749	0.054	0.059	1.863

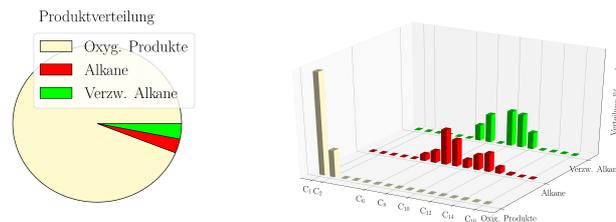


Abbildung B.28: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 29: blank @ Montmorillonit

Tabelle B.57: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
blank	1.001	0.000	6	300	30.0	15.0

Tabelle B.58: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.004	0.000	0.004
TON [g/(kg d)]	0.000	0.001	0.000	0.001

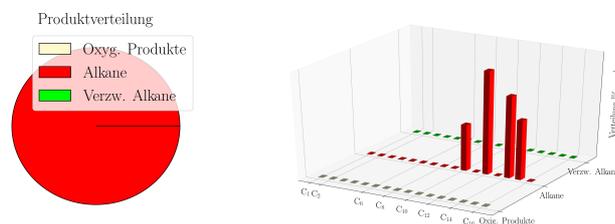


Abbildung B.29: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 30: blank @ Silica Gel

Tabelle B.59: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
blank	1.023	0.000	6	300	30.0	15.0

Tabelle B.60: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.001	0.000	0.001
TON [g/(kg d)]	0.000	0.000	0.000	0.000

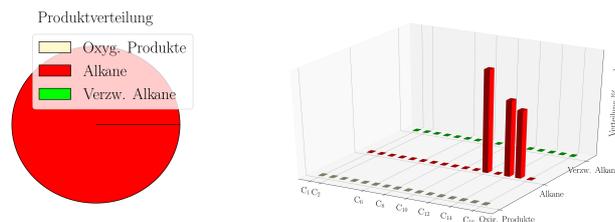


Abbildung B.30: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 31: Muonionalusta @ blank**

Tabelle B.61: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
blank	1.672	1.672	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.62: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.002	0.000	0.002
TON [g/(kg d)]	0.000	0.000	0.000	0.000

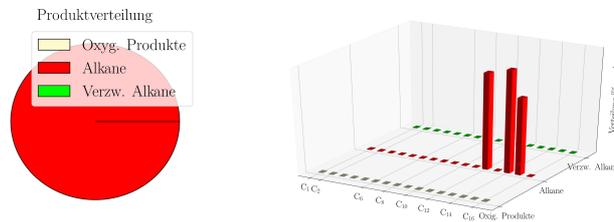


Abbildung B.31: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 32: Campo del Cielo @ Montmorillonit**

Tabelle B.63: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.002	0.077	4	300	0.1	40.0

Tabelle B.64: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.002	0.000	0.000	0.002
TON [g/(kg d)]	0.005	0.000	0.000	0.005

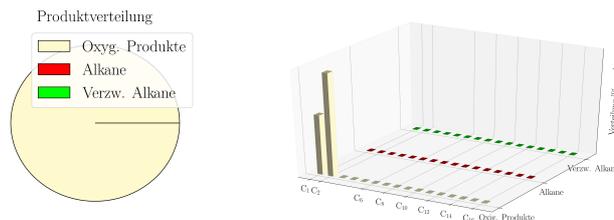


Abbildung B.32: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 33: Campo del Cielo @ Montmorillonit

Tabelle B.65: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.031	0.243	4	300	30.0	15.0

Tabelle B.66: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	1.626	0.015	0.000	1.642
TON [g/(kg d)]	1.675	0.016	0.000	1.691

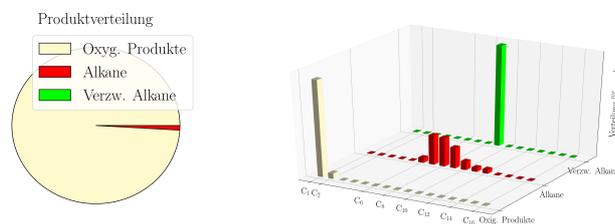


Abbildung B.33: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 34: Volcanic Ash @ blank

Tabelle B.67: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
blank	1.065	0.128	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.68: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.002	0.000	0.000	0.002
TON [g/(kg d)]	0.005	0.000	0.000	0.005

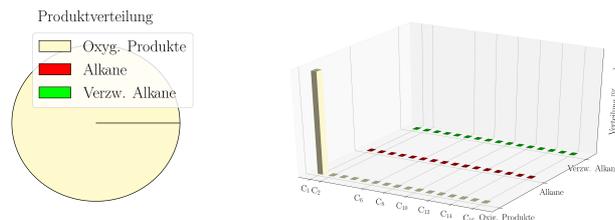


Abbildung B.34: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 35: Campo del Cielo @ Montmorillonit**

Tabelle B.69: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Ball Mill	1.071	0.010	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.70: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.011	0.001	0.000	0.011
TON [g/(kg d)]	0.550	0.044	0.000	0.594

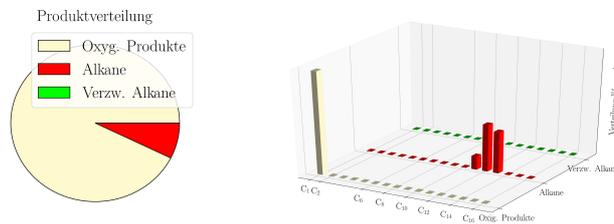


Abbildung B.35: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 36: blank @ Diopside**

Tabelle B.71: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
blank	0.998	0.000	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.72: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.000	0.000	0.000
TON [g/(kg d)]	0.000	0.000	0.000	0.000

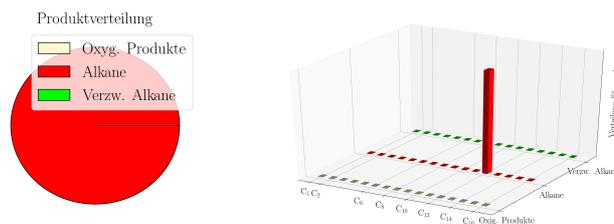


Abbildung B.36: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 37: blank @ Olivine

Tabelle B.73: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
blank	1.011	0.000	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.74: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.000	0.000	0.000
TON [g/(kg d)]	0.000	0.000	0.000	0.000

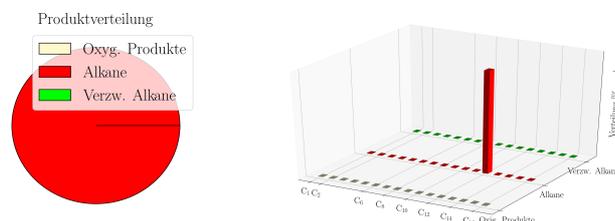


Abbildung B.37: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 38: Muonionalusta @ Diopside

Tabelle B.75: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	0.830	0.027	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.76: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.909	0.001	0.000	0.910
TON [g/(kg d)]	17.122	0.021	0.001	17.144

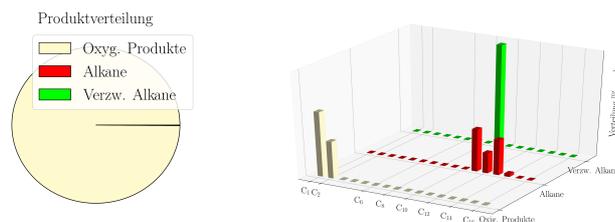


Abbildung B.38: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 39: Campo del Cielo @ Hydroxyapatite**

Tabelle B.77: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.009	0.068	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.78: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.056	0.002	0.000	0.058
TON [g/(kg d)]	0.411	0.013	0.003	0.426

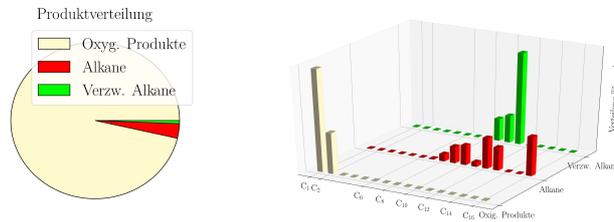


Abbildung B.39: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 40: Gao-Guenie @ blank**

Tabelle B.79: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
blank	0.818	0.164	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.80: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.023	0.001	-0.000	0.024
TON [g/(kg d)]	0.070	0.002	0.000	0.072

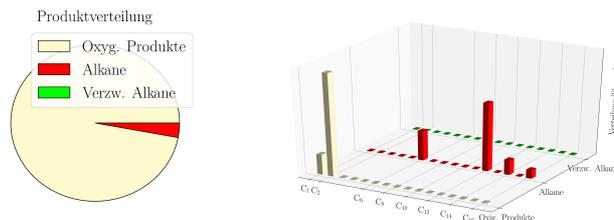


Abbildung B.40: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 41: Muonionalusta @ Hydroxyapatite

Tabelle B.81: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.022	0.033	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.82: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.000	0.000	0.000
TON [g/(kg d)]	0.000	0.001	0.000	0.001

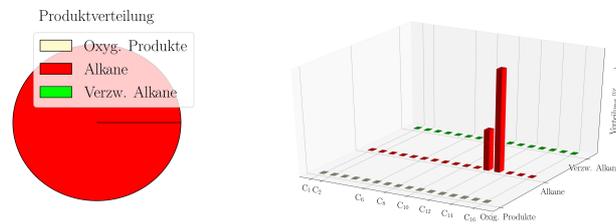


Abbildung B.41: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 42: Muonionalusta @ Olivine

Tabelle B.83: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	0.992	0.032	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.84: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.001	0.001	0.000	0.002
TON [g/(kg d)]	0.012	0.018	0.007	0.036

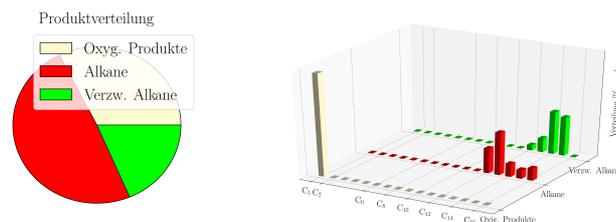


Abbildung B.42: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 43: Volcanic Ash @ Diopside**

Tabelle B.85: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Ball Mill	0.771	0.003	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.86: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.041	0.003	0.002	0.046
TON [g/(kg d)]	7.701	0.565	0.284	8.550

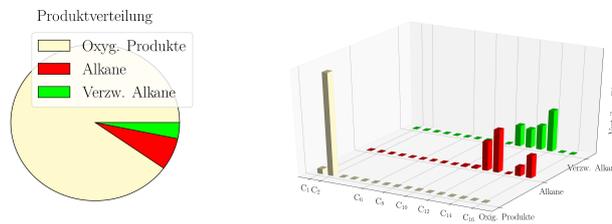


Abbildung B.43: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 44: Volcanic Ash @ Olivine**

Tabelle B.87: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Kugelmühle	1.055	0.005	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.88: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.001	0.000	0.000	0.001
TON [g/(kg d)]	0.148	0.000	0.000	0.148

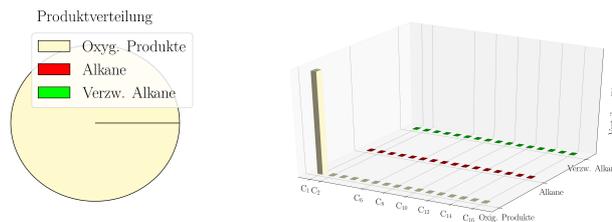


Abbildung B.44: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 45: Volcanic Ash @ Hydroxyapatite

Tabelle B.89: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Kugelmühle	0.999	0.009	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.90: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.007	0.000	0.000	0.008
TON [g/(kg d)]	0.283	0.009	0.013	0.305

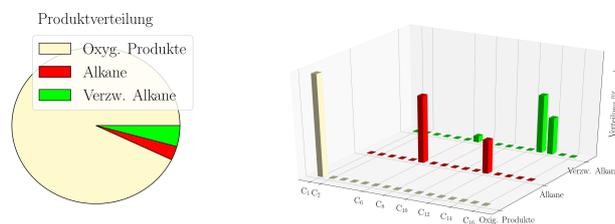


Abbildung B.45: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 46: Volcanic Ash @ Montmorillonit

Tabelle B.91: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Kugelmühle	1.012	0.004	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.92: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.001	0.001	0.002
TON [g/(kg d)]	0.000	0.077	0.075	0.152

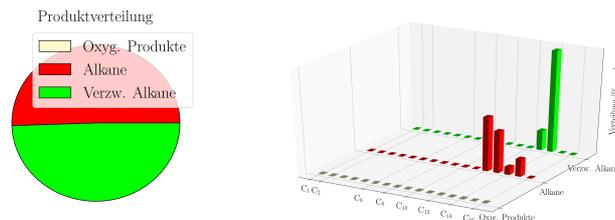


Abbildung B.46: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 47: Volcanic Ash @ Silica Gel**

Tabelle B.93: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Kugelmühle	1.055	0.003	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.94: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.008	0.000	-0.000	0.008
TON [g/(kg d)]	1.474	0.007	0.000	1.481

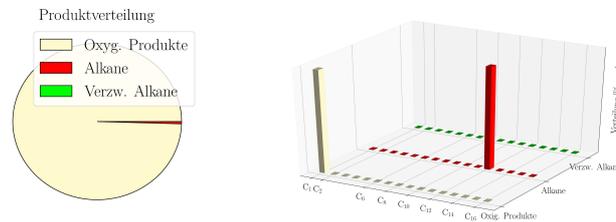


Abbildung B.47: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 48: Campo del Cielo @ Hydroxyapatite**

Tabelle B.95: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Kugelmühle	1.010	0.023	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.96: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.003	0.000	0.000	0.003
TON [g/(kg d)]	0.058	0.005	0.004	0.068

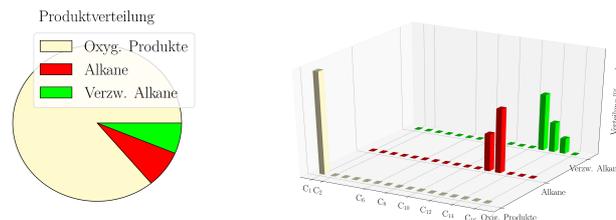


Abbildung B.48: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 49: Campo del Cielo @ Olivine

Tabelle B.97: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Kugelmühle	1.043	0.004	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.98: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.000	0.000	0.000
TON [g/(kg d)]	0.000	0.000	0.000	0.000

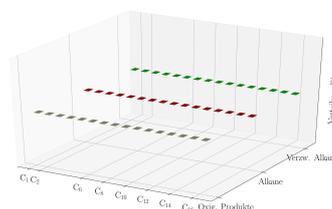


Abbildung B.49: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 50: Gao-Guenie @ Diopside

Tabelle B.99: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.228	0.016	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.100: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.003	0.000	0.003
TON [g/(kg d)]	0.000	0.078	0.000	0.078

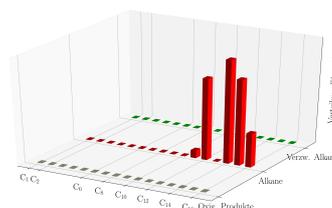


Abbildung B.50: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 51: Gao-Guenie @ Silica Gel**

Tabelle B.101: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.243	0.016	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.102: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.000	0.000	0.000
TON [g/(kg d)]	0.000	0.013	0.000	0.013

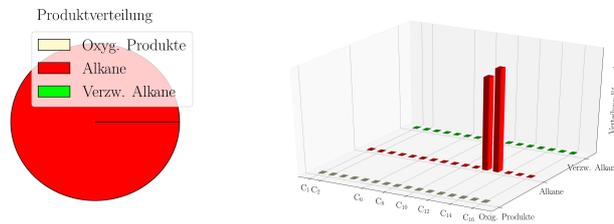


Abbildung B.51: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 52: Gao-Guenie @ Montmorillonit**

Tabelle B.103: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.056	0.015	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.104: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.017	0.000	0.000	0.018
TON [g/(kg d)]	0.597	0.005	0.002	0.603

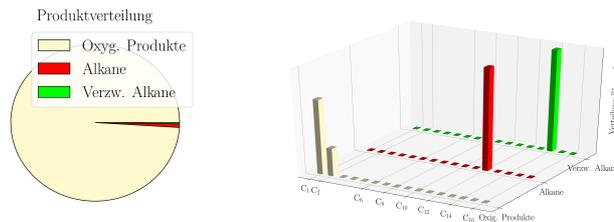


Abbildung B.52: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 53: Volcanic Ash @ Silica Gel

Tabelle B.105: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.243	0.014	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.106: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	1.066	0.006	0.006	1.077
TON [g/(kg d)]	37.989	0.223	0.202	38.413

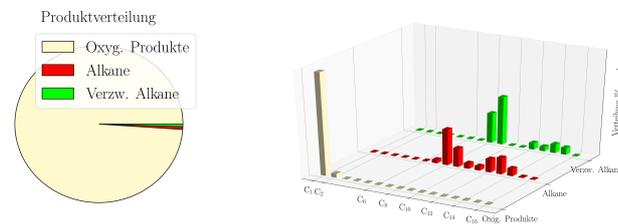


Abbildung B.53: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 54: Volcanic Ash @ Montmorillonit

Tabelle B.107: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.144	0.008	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.108: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.013	0.001	0.000	0.014
TON [g/(kg d)]	0.811	0.037	0.020	0.867

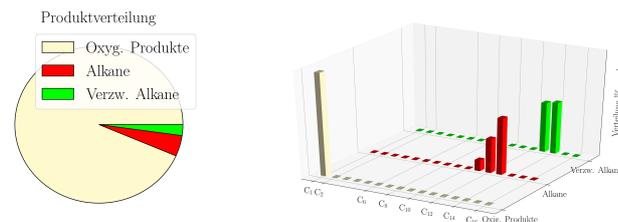


Abbildung B.54: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 55: Volcanic Ash @ Hydroxyapatite**

Tabelle B.109: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	0.857	0.006	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.110: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.001	0.001	0.001
TON [g/(kg d)]	0.000	0.066	0.053	0.119

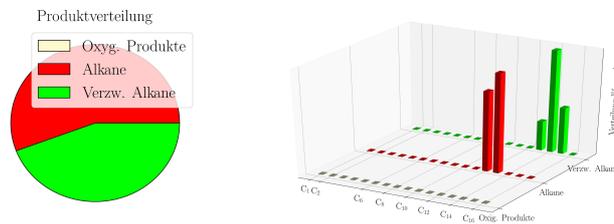


Abbildung B.55: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 56: Volcanic Ash @ Diopside**

Tabelle B.111: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.008	0.009	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.112: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	1.588	0.023	0.002	1.613
TON [g/(kg d)]	84.198	1.217	0.083	85.498

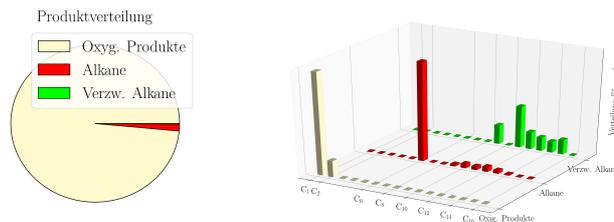


Abbildung B.56: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 57: Volcanic Ash @ Olivine

Tabelle B.113: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.012	0.009	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.114: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.096	0.001	0.000	0.097
TON [g/(kg d)]	5.072	0.030	0.025	5.127

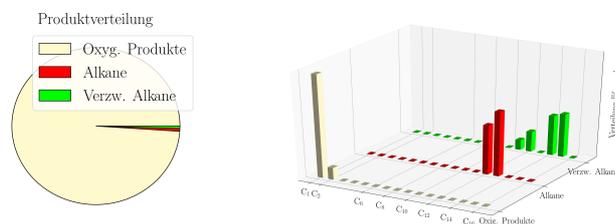


Abbildung B.57: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 58: Gao-Guenie @ Olivine

Tabelle B.115: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.151	0.020	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.116: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.000	0.000	0.001
TON [g/(kg d)]	0.005	0.010	-0.000	0.016

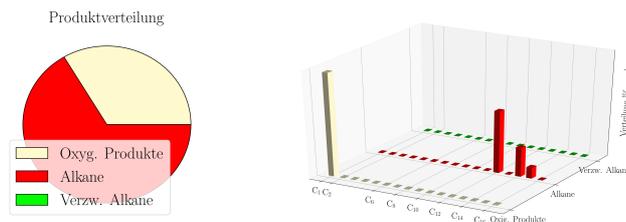


Abbildung B.58: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 59: blank @ Hydroxyapatite**

Tabelle B.117: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
blank	1.151	0.000	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.118: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.002	0.000	0.002
TON [g/(kg d)]	0.000	0.001	0.000	0.001

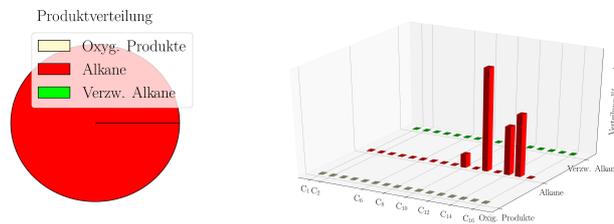


Abbildung B.59: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 60: Gao-Guenie @ Hydroxyapatite**

Tabelle B.119: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	0.978	0.013	4	300	30.0	15.0

Tabelle B.120: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.001	0.000	0.000	0.001
TON [g/(kg d)]	0.027	0.001	0.000	0.027

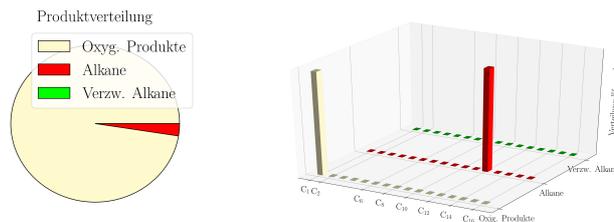


Abbildung B.60: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 61: Campo del Cielo @ Silica Gel

Tabelle B.121: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Kugelmühle	1.003	0.009	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.122: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.159	0.002	0.001	0.162
TON [g/(kg d)]	8.807	0.108	0.077	8.992

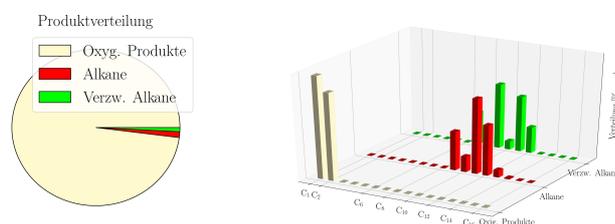


Abbildung B.61: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 62: Muonionalusta @ Silica Gel

Tabelle B.123: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.002	0.086	2	300	15.0	30.0

Tabelle B.124: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	2.852	0.077	0.000	2.930
TON [g/(kg d)]	16.609	0.451	0.000	17.060

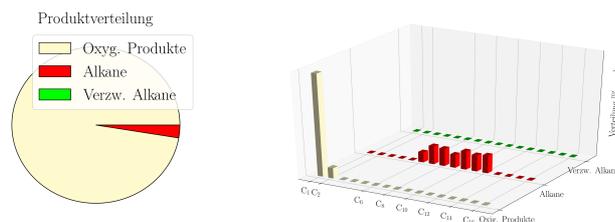


Abbildung B.62: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 63: Campo del Cielo @ Montmorillonit**

Tabelle B.125: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.042	0.080	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.126: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.682	0.152	0.120	0.953
TON [g/(kg d)]	2.837	0.632	0.499	3.968

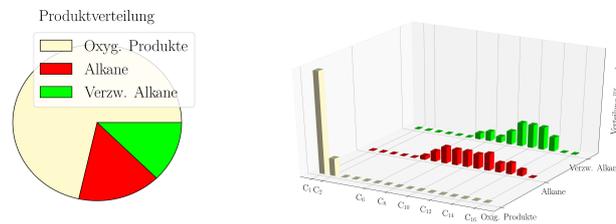


Abbildung B.63: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 64: blank Dichlormethane**

Tabelle B.127: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	0.000	0.000	0	0	0.0	0.0

Tabelle B.128: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.001	0.000	0.000	0.001
TON [g/(kg d)]	inf	0.000	nan	inf

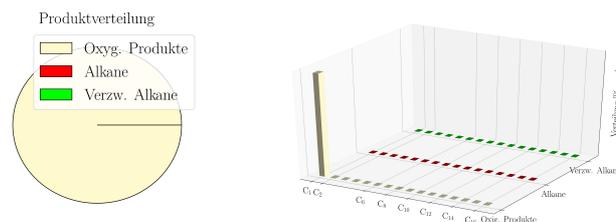


Abbildung B.64: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 65: blank @ blank**

Tabelle B.129: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
blank	1.000	1.000	5	300	30.0	15.0

Tabelle B.130: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.000	0.000	0.000
TON [g/(kg d)]	0.000	0.000	0.000	0.000

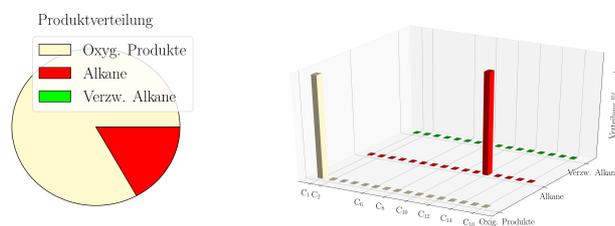


Abbildung B.65: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 67: Campo del Cielo @ blank**

Tabelle B.131: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Kugelmühle	0.598	0.598	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.132: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.000	0.000	0.000	0.000
TON [g/(kg d)]	0.000	0.000	0.000	0.000

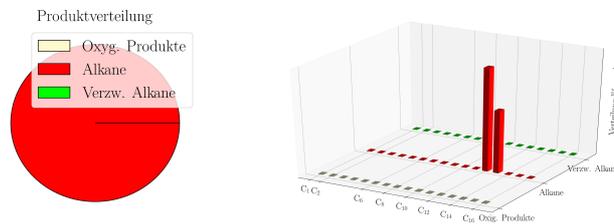


Abbildung B.66: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 68: Campo del Cielo @ blank**

Tabelle B.133: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.000	1.000	4	300	30.0	15.0

Tabelle B.134: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.015	0.001	0.000	0.016
TON [g/(kg d)]	0.004	0.000	-0.000	0.004

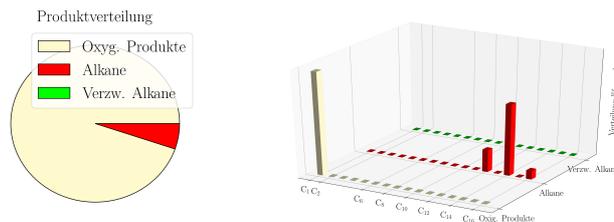


Abbildung B.67: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 69: Campo del Cielo @ Diopside

Tabelle B.135: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.009	0.075	4	300	30.0	15.0

Tabelle B.136: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	2.130	0.074	0.004	2.208
TON [g/(kg d)]	7.128	0.248	0.013	7.389

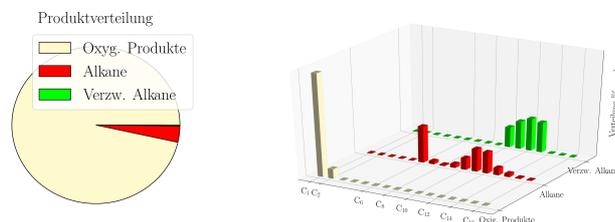


Abbildung B.68: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 70: Campo del Cielo @ Diopside

Tabelle B.137: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Kugelmühle	1.020	0.003	2	300	30.0	15.0

Tabelle B.138: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.051	0.000	0.000	0.051
TON [g/(kg d)]	8.255	0.040	0.000	8.295

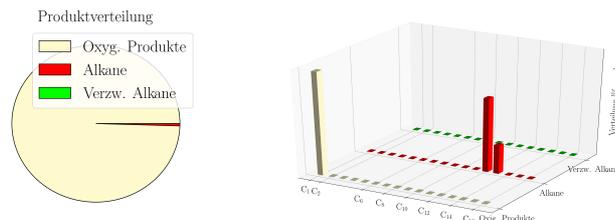


Abbildung B.69: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 71: Campo del Cielo @ synthetic Olivine**

Tabelle B.139: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	0.541	0.064	3	300	30.0	15.0

Tabelle B.140: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.640	0.005	0.002	0.646
TON [g/(kg d)]	3.350	0.026	0.008	3.384

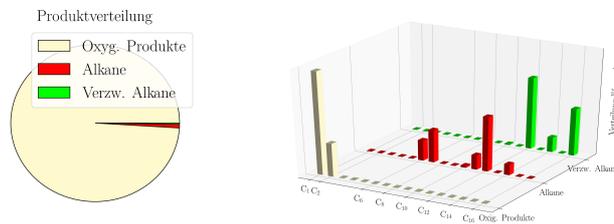


Abbildung B.70: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

**Reaktion 72: Campo del Cielo @ Calcium Carbonate**

Tabelle B.141: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.000	0.053	4	300	30.0	15.0

Tabelle B.142: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.059	0.000	0.000	0.059
TON [g/(kg d)]	0.275	0.000	0.000	0.275

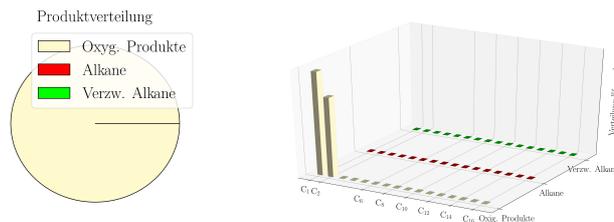


Abbildung B.71: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 73: Campo del Cielo @ Hydroxyapatite

Tabelle B.143: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Feuchtimprägnierung	1.051	0.038	4	300	30.0	15.0

Tabelle B.144: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.151	0.000	0.000	0.151
TON [g/(kg d)]	0.997	0.000	0.000	0.997

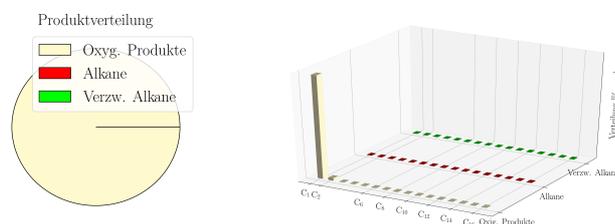


Abbildung B.72: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

### Reaktion 74: Campo del Cielo @ Silica Gel

Tabelle B.145: Reaktionsbedingungen und die Masse des gesamten Katalysators (Cat) und seines Metallanteils (Met).

Synthese	m(Cat) [g]	m(Met) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]
Kugelmühle	0.992	0.005	10	300	30.0	15.0

Tabelle B.146: Massen (m) und Umsatzzahlen (TON) der Produkte: Sauerstoffhaltige Produkte (Oxy), Alkane (Alk), *iso*-Alkane (Iso) und ihre Summe (Tot).

	Oxy	Alk	Iso	Tot
m [mg]	0.008	0.000	-0.000	0.008
TON [g/(kg d)]	0.168	0.001	0.000	0.169

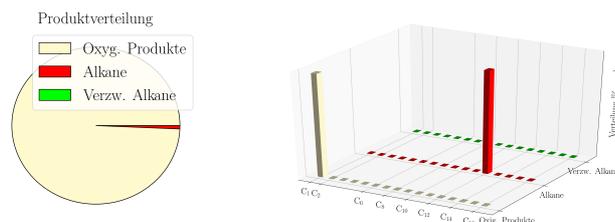


Abbildung B.73: Verteilung der Produkte in der flüssigen Phase.

## B.2 CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Stickstoff-Lieferanten

Für CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Stickstoff-Lieferanten wurde nur *Campo del Cielo* @ Montmorillonit verwendet. Da die Datenmenge zu groß und umfangreich ist, um diese darzustellen, werden hier nur die Tabellen der gefundenen speziellen Moleküle und die der homologen Reihen dargestellt. Die vollständigen Daten sind auf dem Server von Oliver Trapp hinterlegt.

Tabelle B.147: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.5001	4.0630	7	265	30	15	Methanol

Tabelle B.148: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekül-Klasse	Integral	Summenformel
Cytidin	22277	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$
Adenin-DeoxyZucker	27448	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_7$
Adenin-Zucker	67054	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_{10}$
Guanin-Zucker	382922	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_{13}$
Ribothymidin	25759	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$
Thymin-DeoxyZucker	4856	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$
Thymin-Zucker	25283	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}$
Uracil-Zucker	44260	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}$
Fettsäuren-6H	30320	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$
Zitronensäure	1072456	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$
Zitronensäure-Amin	635713	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ & $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ & $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_6$
Glutamin	36478	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
Glutamin Säure	8023	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$
Leucin	639797	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
Phenylalanin	476472	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Prolin	61085	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$
Valin	788467	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Glycin-Valin	37905	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$
Polyalanin	15266	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
N-Zucker	8067	$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$
Zuckeramin	18106	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$
Zuckerdiamin	292158	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ & $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$
Purin	4228720	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$
Purine	255735	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_4$
Pyrrolopyridin	14338	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$
Substituiertes Analin	7506	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ & $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$
Benzen Alkylamin	387321	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$
Urotropin	7354	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$
Urotropin-Amin	22195	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_5$
Urotropin-Methyl	171728	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4$
alkyliertes Porphyrin	82236	$\text{C}_{40}\text{H}_54\text{N}_4$
unsubstituiertes Porphyrin	67568	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$

Tabelle B.149: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.513	4.0769	1	265	30	15	Methanol

Tabelle B.150: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Adenin-DeoxyZucker	38683	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
Adenin-Zucker	86956	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub>
Cytosin	27685	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O
Cytidin	83486	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Cytosin-DeoxyZucker	85225	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Ribothymidin	370332	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Thymin-Zucker	145773	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> & C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
Uracil-Zucker	16281	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub>
Guanin-Zucker	199363	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>13</sub>
Deoxyadenosin	11429	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
Fettsäuren-6H	159438	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Zitronensäure	580585	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Zitronensäure-Amin	678489	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>6</sub>
Alanin	181588	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
Asparagin	231918	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Glutamin	688840	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Glutamin Säure	276683	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>
Leucin	4597455	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
Phenylalanin	995994	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Prolin	1391373	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Valin	5299308	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Polyalanin	765552	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Polyvalin	19207	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>
N-Zucker	1540	C <sub>7</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Zucker	19908	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Zuckeramin	422118	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>
Zuckerdiamin	96450	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> & C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Purin	3299162	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Pyrrolopyridin	29179	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
Substituiertes Analin	1116231	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N
Phenyl-Alkyl-Amin	31224	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO
Urotropin-Methyl	304290	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
alkyliertes Porphyrin	113202	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub>
unsubstituiertes Porphyrin	30572	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>

Tabelle B.151: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.513	4.0769	5	265	30	15	Methanol

Tabelle B.152: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Adenin-DeoxyZucker	19052	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_7$
Adenin-Zucker	92576	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_{10}$
Cytosin	157049	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$
Cytidin	83052	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$
Cytosin-DeoxyZucker	142147	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$
Deoxyadenosin	7800	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$
Ribothymidin	407200	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$
Thymin-DeoxyZucker	13806	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{13}$
Thymin-Zucker	155599	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}$ & $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{12}$
Uracil-Zucker	40980	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{12}$ & $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{14}$
Guanin-Zucker	135079	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_{13}$
Fettsaeuren-6H	222328	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$
Zitronensäure	716694	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$ & $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_7$
Zitronensäure-Amin	772070	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ & $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ & $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ & $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_6$
Alanin	272880	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$
Asparagin	206420	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
Glutamin	994671	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
Glutamin Säure	420027	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$
Leucin	7672979	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
Phenylalanin	247455	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Prolin	2239247	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$
Valin	14886655	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Polyalanin	970239	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
Polyvalin	14105	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_5$
Zucker	21555	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Zuckeramin	466587	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$
Zuckerdiamin	117407	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$
alkyliertes Porphyrin	108000	$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_4$
unsubstituiertes Porphyrin	31436	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$
Purin	1271062	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$
Pyrrolopyridin	13368	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$
Substituiertes Analin	29987028	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ & $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_4$
Phenyl-Alkyl-Amin	137576	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$
Urotropin	14690	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

Tabelle B.153: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.5768	4.0002	3	265	30	15	Methanol

Tabelle B.154: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Adenin-DeoxyZucker	19825	C <sub>13</sub> C <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
Adenin-Zucker	71767	C <sub>15</sub> C <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub>
Cytosin	83910	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O
Cytidin	55690	C <sub>9</sub> C <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Cytosin-DeoxyZucker	28648	C <sub>9</sub> C <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Deoxyadenosin	5229	C <sub>10</sub> C <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
Ribothymidin	303078	C <sub>10</sub> C <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Thymin-Zucker	160803	C <sub>13</sub> C <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> & C <sub>15</sub> C <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
Uracil-Zucker	39611	C <sub>14</sub> C <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> & C <sub>16</sub> C <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub>
Guanin-Zucker	93928	C <sub>17</sub> C <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>13</sub>
Fettsäuren-6H	175184	C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Zitronensäure	665235	C <sub>12</sub> C <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Zitronensäure-Amin	302073	C <sub>11</sub> C <sub>19</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>14</sub> C <sub>25</sub> NO <sub>6</sub>
Alanin	179272	C <sub>3</sub> C <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
Asparagin	164011	C <sub>4</sub> C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Glutamin	787268	C <sub>5</sub> C <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Glutamin Säure	215238	C <sub>5</sub> C <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>
Leucin	4804257	C <sub>6</sub> C <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
Prolin	1267400	C <sub>5</sub> C <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Valin	9921093	C <sub>5</sub> C <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Phenylalanin	87277	C <sub>9</sub> C <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Polyalanin	690246	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
N-Zucker	4425	C <sub>7</sub> C <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Zucker	22958	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Zuckeramin	388295	C <sub>4</sub> C <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>
Zuckerdiamin	107264	C <sub>8</sub> C <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Purin	3154527	C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Pyrrolopyridin	21643	C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
Substituiertes Analin	606316	C <sub>8</sub> C <sub>11</sub> N & C <sub>9</sub> C <sub>13</sub> N
Phenyl-Alkyl-Amin	16865	C <sub>8</sub> C <sub>11</sub> NO
Urotropin	6797760	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
Urotropin-Methyl	55580	C <sub>7</sub> C <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
alkyliertes Porphyrin	120391	C <sub>40</sub> C <sub>54</sub> N <sub>4</sub>
unsubstituiertes Porphyrin	33781	C <sub>20</sub> C <sub>14</sub> N <sub>4</sub>

Tabelle B.155: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.5045	1.0788	3	265	30	15	Methanol

Tabelle B.156: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Adenin-Deoxyzucker	16656	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_7$
Adenin-Zucker	70645	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_{10}$
Cytosin	58845	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$
Cytidin	51920	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$
Deoxyadenosin	6258	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$
Guanin-Zucker	63121	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_{13}$
Ribothymidin	209609	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$
Thymin-Zucker	88797	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}$ & $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{12}$
Uracil-Zucker	107456	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{13}$ & $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{14}$
Fettsäuren-6H	64456	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$
Zitronensäure	378256	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$
Zitronensäure-Amin	238476	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ & $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ & $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_6$
Alanin	310316	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$
Asparagin	198951	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
Glutamin	684585	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
Glutamin Säure	134548	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$
Leucin	3878132	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
Phenylalanin	321191	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Prolin	650297	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$
Valin	6896704	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Polyalanin	591479	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
Polyvalin	9394	$\text{C}_{40}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{O}_9$
N-Zucker	23860	$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$
Zucker	12202	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Zuckeramin	356303	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$
Zuckerdiamin	125796	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ & $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$
Purin	2454797	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$
Substituiertes Analin	5170	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$
Phenyl-Alkyl-Amin	44214	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$
Urotropin	5310973	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$
Urotropin-Amin	19078	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_5$
alkyliertes Porphyrin	151544	$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_4$
unsubstituiertes Porphyrin	31938	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$

Tabelle B.157: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.5034	2.0878	4	265	30	15	Methanol

Tabelle B.158: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Adenin-Zucker	55564	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub>
Cytosin-DeoxyZucker	275008	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Cytidin	60225	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Cytosin-Zucker	12468	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>13</sub>
Deoxyadenosin	5479	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
Guanin-Zucker	61247	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>13</sub>
Ribothymidin	89639	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Thymin-Zucker	26834	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> & C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
Uracil-Zucker	54634	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub> & C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub>
Fettsäuren-6H	9823	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Zitronensäure	366154	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Zitronensäure-Amin	152853	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>6</sub>
Alanin	202311	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
Glutamin	495027	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Glutamin Säure	80960	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>
Leucin	2795748	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
Phenylalanin	748861	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Prolin	304831	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Valin	2175487	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Polyalanin	207995	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Polyvalin	10227	C <sub>40</sub> H <sub>74</sub> N <sub>8</sub> O <sub>9</sub>
N-Zucker	124032	C <sub>7</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Zucker	12039	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Zuckeramin	215209	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>
Zuckerdiamin	129155	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> & C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Substituiertes Analin	38580	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N & C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>
Phenyl-Alkyl-Amin	132911	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO
Urotropin	3899613	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
Urotropin-Amin	8071	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub>
Urotropin-Methyl	88221	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
alkyliertes Porphyrin	179388	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub>
Purin	1237679	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>

Tabelle B.159: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.554	5.0656	4	265	0	0	Methanol

Tabelle B.160: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Adenin	9444	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$
Adenosin	2190	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$
Cytidin	81104	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$
Cytosin-DeoxyZucker	516930	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ & $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_{10}$
Deoxyadenosin	35062	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$
Guanin-Zucker	26443	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_{13}$
Ribothymidin	185933	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$
Thymin-Zucker	56402	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}$
Uracil-Zucker	624643	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}$ & $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{14}$
Zitronensäure	941915	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$
Zitronensäure-Amin	160937	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ & $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ & $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_6$
Zuckerdiamin	220872	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ & $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$
Zucker	25651	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Alanin	163360	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$
Glutamin	150275	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
Glutamin Säure	17517	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$
Leucin	520519	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
Phenylalanin	13208	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Prolin	161772	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$
Valin	15747510	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$
GlyVal	71653	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$
Polyalanin	110637	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
Polyvalin	27031	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_5$
Purin	622639	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$
Purine	90143	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_4$
Pyrrlopyridin	12484	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$
Phenyl-Alkyl-Amin	14221	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$
Urotropin	7250	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$
alkyliertes Porphyrin	51640	$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_4$
unsubstituiertes Porphyrin	38815	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$

Tabelle B.161: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.541	10.050	5	265	0	0	Methanol

Tabelle B.162: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Cytosin	27193	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O
Adenosin	9944	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
Cytidin	75600	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Cytosin-DeoxyZucker	435841	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> & C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
Deoxyadenosin	36690	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
Guanin-Zucker	48235	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>13</sub>
Ribothymidin	84448	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Thymin-Zucker	55217	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub>
Uracil-Zucker	614503	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> & C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub> & C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub>
Zitronensäure	1007619	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Zitronensäure-Amin	43652	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>6</sub>
Alanin	55991	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
Leucin	1361023	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
Phenylalanin	100257	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Prolin	43723	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Valin	15075281	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Glycin-Valin	176959	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Polyalanin	18580	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Polyvalin	20752	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>
N-Zucker	7668	C <sub>7</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Purin	271577	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Purine	197713	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>
Pyrrolopyridin	67149	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
Substituiertes Analin	52250	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
Urotropin	15299	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
Zucker	22690	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Zuckerdiamin	258475	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> & C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
alkyliertes Porphyrin	64330	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub>
unsubstituiertes Porphyrin	46319	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>

Tabelle B.163: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.541	5.054	5	265	30	15	Methanol

Tabelle B.164: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Cytosin	17794	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$
Adenin-DeoxyZucker	18213	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_{10}$
Adenin-Zucker	26552	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_{10}$
Cytidin	55152	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$
Cytosin-DeoxyZucker	572137	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ & $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_{10}$
Deoxyadenosin	44617	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$
Guanin-Zucker	35711	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_{13}$
Thymin-Zucker	55358	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}$
Uracil-Zucker	694829	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}$ & $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{13}$ & $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{14}$
Zitronensäure	805964	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$
Zitronensäure-Amin	105057	$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_6$
Glutamin	26652	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
Glutamin Säure	5219	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$
Leucin	554479	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
Phenylalanin	432318	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Prolin	14045	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$
Valin	15751850	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Glycin-Valin	47204	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$
Polyalanin	12136	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
Polyvalin	25068	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_5$
Zucker	15644	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Zuckeramin	17501	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$
Zuckerdiamin	223743	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$
Purin	1869925	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$
Purine	3694	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_4$
Substituiertes Analin	5846	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$
Phenyl-Alkyl-Amin	54538	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$
Urotropin	6033	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$
Urotropin-Methyl	56008	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4$
alkyliertes Porphyrin	75554	$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_4$
unsubstituiertes Porphyrin	42177	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$

Tabelle B.165: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.551	4.0472	4	265	22	22	Methanol

Tabelle B.166: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Cytosin	96104	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O
Adenin-DeoxyZucker	22248	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
Adenosin	36207	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
Cytosin-DeoxyZucker	7818	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
Cytosin-Zucker	58761	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>13</sub>
Guanin-Zucker	49394	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>13</sub>
Thymin-DeoxyZucker	173248	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> & C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
Uracil-Zucker	327808	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> & C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
Zitronensäure	361175	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Zitronensäure-Amin	70917	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>6</sub>
Alanin	168214	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
Glutamin	79350	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Glutamin Säure	17626	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>
Leucin	505634	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
Phenylalanin	1896318	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Prolin	276644	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Valin	103372498	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Polyalanin	66840	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Zuckeramin	8536	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>
Purin	4113414	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Purine	169095	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>
Pyrrolopyridin	13406	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
Substituiertes Anilin	516675	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N
henyl-Alkyl-Amin	43288	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO
Urotropin	22462	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
Urotropin-Amin	77072	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub>
Urotropin-Methyl	517635	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
alkyliertes Porphyrin	2007791	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub>
unsubstituiertes Porphyrin	1002530	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
Keton-Porphyrin	721	C <sub>64</sub> H <sub>94</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Säure-Porphyrin	39952	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>

Tabelle B.167: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.513	4.1819	4	265	15	30	Methanol

Tabelle B.168: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Cytosin	26318	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O
Adenosin	6394	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
Cytosin-Zucker	37854	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>13</sub>
Guanin-Zucker	46536	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>13</sub>
Thymin-DeoxyZucker	136185	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
Uracil-Zucker	364220	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> & C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
Fettsäuren-6H	46034	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Zitronensäure	75350	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Zitronensäure-Amin	68375	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>6</sub>
Alanin	22965	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
Asparagin	47056	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Leucin	448707	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
Phenylalanin	1785986	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Prolin	362515	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Valin	52036272	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Polyalanin	50329	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Zuckerdiamin	4568	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Purin	1878132	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Purine	401856	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>
Pyrrlopyridin	19508	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
Substituiertes Analin	492975	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N & C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>
Phenyl-Alkyl-Amin	92983	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO & C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO
Urotropin	24929	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
Urotropin-Amin	29583	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub>
Urotropin-Methyl	877519	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
alkyliertes Porphyrin	2009210	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub>
unsubstituiertes Porphyrin	663151	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
Säure-Porphyrin	20263	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>

Tabelle B.169: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.508	4.0255	5	265	42	0	Methanol

Tabelle B.170: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Adenin	19759	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub>
Adenin-DeoxyZucker	20407	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
Alanin	75696	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
Cytosin-Zucker	47200	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>13</sub>
Guanin-Zucker	47409	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>13</sub>
Uracil-Zucker	187630	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> & C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
Fettsäuren-6H	302373	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> & C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Zitronensäure	375697	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Zitronensäure-Amin	32401	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>6</sub>
Glutamin Säure	33062	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>
Leucin	618500	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
Phenylalanin	1252013	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Prolin	582169	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Valin	49863123	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Polyalanin	86537	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Purin	10373941	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Purine	23276	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>
Pyrrolopyridin	107555	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
Substituiertes Analin	399646	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N
Phenyl-Alkyl-Amin	122447	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO & C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO & C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO
Urotropin	21611	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
Urotropin-Amin	11614	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub>
Urotropin-Methyl	13251	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
alkyliertes Porphyrin	2002105	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub>
unsubstituiertes Porphyrin	558583	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
Säure-Porphyrin	19799	C <sub>72</sub> H <sub>110</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>

Tabelle B.171: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.539	4.0517	5	265	42	0	Methanol

Tabelle B.172: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Cytosin	47407	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O
Adenin	34093	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub>
Adenin-DeoxyZucker	21223	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
Adenosin	16186	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
Cytosin-Zucker	51311	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>13</sub>
Thymin-DeoxyZucker	144150	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> & C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
Uracil-Zucker	221868	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> & C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
Fettsäuren-6H	96515	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> & C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Zitronensäure	366616	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> & C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub>
Zitronensäure-Amin	7124	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>6</sub>
Alanin	68453	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
Asparagin	67656	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Glutamin Säure	11486	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>
Leucin	699829	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
Phenylalanin	1390434	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Prolin	7680	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Valin	97797720	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Polyalanin	123092	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
N-Zucker	6220	C <sub>7</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Purin	6369422	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Purine	12874	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>
Pyrrolopyridin	20913	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
Substituiertes Alanin	807136	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N & C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N
Phenyl-Alkyl-Amin	468140	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO & C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO & C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO
Urotropin	9888	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
Urotropin-Amin	8824	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub>
Urotropin-Methyl	128617	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
alkyliertes Porphyrin	1938769	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub>
unsubstituiertes Porphyrin	485159	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
Alkohol-Porphyrin	4711	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Säure-Porphyrin	19447	C <sub>72</sub> H <sub>110</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>

Tabelle B.173: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.565	4.0234	4	150	15	30	Methanol

Tabelle B.174: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Cytosin	3082	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O
Adenin-DeoxyZucker	541649	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> & C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> & C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
Cytosin-Zucker	42059	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>13</sub>
Thymin-DeoxyZucker	18186	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
Thymin-Zucker	22132	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
Uracil-Zucker	276427	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> & C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
Guanin-Zucker	52514	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>13</sub>
Fettsäuren-6H	297657	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> & C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Zitronensäure	400061	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
Zitronensäure-Amin	31827	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>6</sub> & C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>6</sub>
Asparagin	4768	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Leucin	1053625	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
Phenylalanin	345836	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Prolin	24624	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Valin	29301711	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Polyalanin	54644	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Zuckeramin	49304	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>10</sub>
Zuckerdiamin	5660	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
Purin	5615935	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Purine	22162	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>
Substituiertes Analin	1089836	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N & C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>
Phenyl-Alkyl-Amin	41558	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO & C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO
Urotropin	107042	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
Urotropin-Amin	9479	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub>
Urotropin-Methyl	1498867	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
alkyliertes Porphyrin	2106184	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub>
unsubstituiertes Porphyrin	671048	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
Alkohol-Porphyrin	19314	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>

Tabelle B.175: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Ammoniumcarbonats  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.559	4.0827	4	265	15	30	Wasser

Tabelle B.176: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
------------------------	----------	--------------

Tabelle B.177: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Harnstoffs (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m(CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.594	4.2523	5	265	15	30	Wasser

Tabelle B.178: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Cytosin	3085	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O
Adenin-DeoxyZucker	84187	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub>		
Adenin-Zucker	95748	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub>
Adenosin	67587	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
Cytidin	36185	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Deoxyadenosin	14767	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
Guanin-Zucker	128282	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>13</sub>
Thymin-DeoxyZucker	214987	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> & C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
Thymin-Zucker	12269	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
Uracil-Zucker	250248	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> & C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
Zitronensäure	5158217	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> & C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub>
Alanin	15037	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
Asparagin	8266	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Leucin	1410717	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
Prolin	60412	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Valin	11815131	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Polyalanin	22580	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
N-Zucker	4360373	C <sub>7</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Zuckerdiamin	28702	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Purin	389816	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Purine	3158267	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>
Substituiertes Analin	798348	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N
Phenyl-Alkyl-Amin	1121613	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO & C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO & C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO & C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO
Urotropin-Amin	186092	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub>
Urotropin-Methyl	18650	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
alkyliertes Porphyrin	205957	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub>
unsubstituiertes Porphyrin	13870	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>

Tabelle B.179: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Harnstoffs ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) [g]	t [d]	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	p( $\text{H}_2$ ) [bar]	p( $\text{CO}_2$ ) [bar]	Lösungsmittel
1.570	4.870	5	265	15	30	Wasser

Tabelle B.180: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Cytosin	11591	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$
Adenin	47744	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$
Adenin-DeoxyZucker	71564	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_{10}$
Adenin-Zucker	102350	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_{10}$
Adenosin	196687	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$
Cytidin	43571	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$
Deoxyadenosin	57307	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$
Guanin-Zucker	58795	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_{13}$
Thymin-DeoxyZucker	649331	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{13}$
Thymin-Zucker	19469	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_9$
Uracil-Zucker	236926	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}$ & $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{14}$
Fettsäuren-4H	5124	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$
Zitronensäure	4067994	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$ & $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_7$
Zitronensäure-Amin	7864	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_6$
Alanin	90332	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$
Leucin	1945323	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
Phenylalanin	665	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Prolin	57093	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$
Valin	68644970	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Polyalanin	8553	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
N-Zucker	7212	$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$
Zuckerdiamin	47025	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$
Purin	3578576	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$
Purine	1117374	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_4$
Phenyl-Alkyl-Amin	69854	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$
Urotropin	1788446	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$
Urotropin-Amin	6301	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_5$

Tabelle B.181: Reaktionsbedingungen und die Masse des Katalysators (Cat) bzw. Harnstoffs (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) und das verwendete Lösungsmittel zum Extrahieren.

m(Cat) [g]	m(CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O) [g]	t [d]	T [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	Lösungsmittel
1.500	4.092	5	265	0	40	Wasser

Tabelle B.182: Zusammenfassung der gefundenen speziellen Moleküle (gesuchte Moleküle) mit dem Integral und den Summenformeln)

Gesuchte Molekülklasse	Integral	Summenformel
Adenin-DeoxyZucker	84187	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> & C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub>
Adenin-Zucker	95748	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub>
Adenosin	67587	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
Cytidin	36185	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Cytosin	3085	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O
Deoxyadenosin	14767	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
Guanin-Zucker	128282	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>13</sub>
Thymin-DeoxyZucker	214987	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> & C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
Thymin-Zucker	12269	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
Uracil-Zucker	250248	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> & C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
Zitronensäure	5158217	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> & C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub>
Alanin	15037	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
Asparagin	8266	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Leucin	1410717	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
Prolin	60412	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Valin	11815131	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Polyalanin	22580	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
N-Zucker	4360373	C <sub>7</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Zuckerdiamin	28702	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Purin	389816	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Purine	3158267	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>
Substituiertes Analin	798348	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N
Phenyl-Alkyl-Amin	1121613	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO & C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO & C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO & C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO
Urotropin-Amin	186092	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub>
Urotropin-Methyl	18650	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
alkyliertes Porphyrin	205957	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub>
unsubstituiertes Porphyrin	13870	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>



# Anhang C

## CO<sub>2</sub>-Fixierung mit Zusatz von Ammoniak - homologe Reihen

In diesem Teil des Anhangs werden die lineare Korrelation, Kohlenstoffverteilungen und Trends für die verschiedenen Bedingungen gezeigt. Die Bedingungen sind dabei immer die Standard-Bedingungen (T = 265 °C, m(Stickstoff-Lieferant) = 4 g, p = 45 bar, CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:2, t = 4-5 d, Extraktionslösungsmittel = Methanol). Für jede Abweichung der Bedingungen wird im Tabellenkopf angezeigt.

### C.1 Experimente mit veränderter Reaktionszeit

DB = 0; N = 0; O = 3

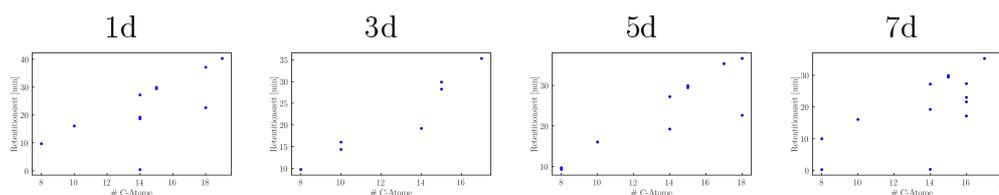


Abbildung C.1: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

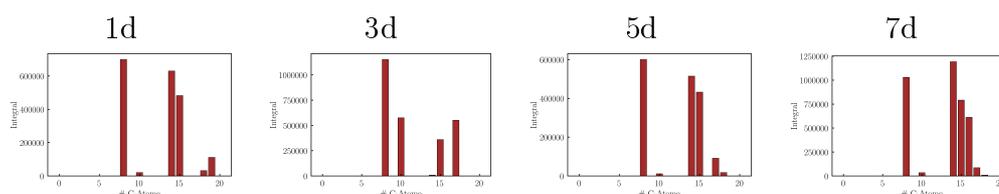


Abbildung C.2: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

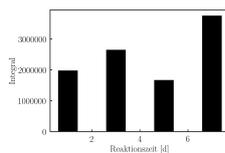


Abbildung C.3: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 0; N = 0; O = 4

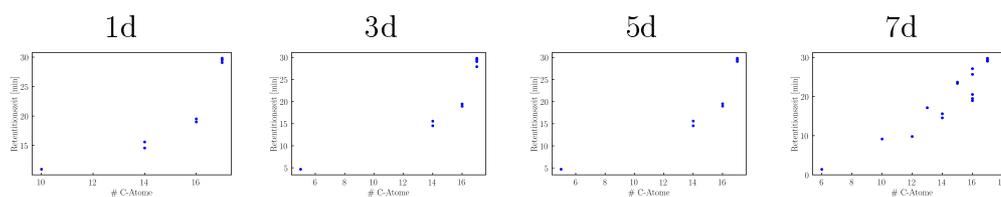


Abbildung C.4: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

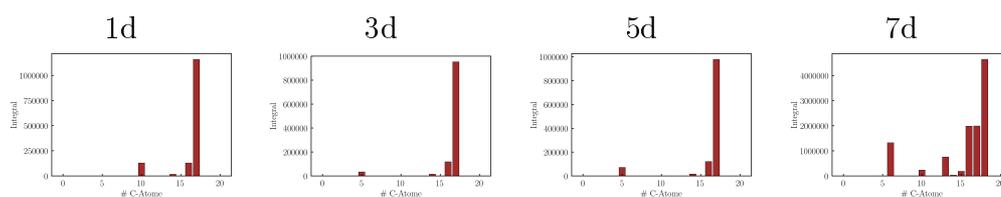


Abbildung C.5: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

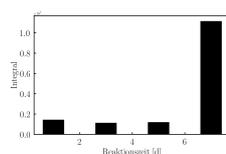


Abbildung C.6: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 0; N = 0; O = 5

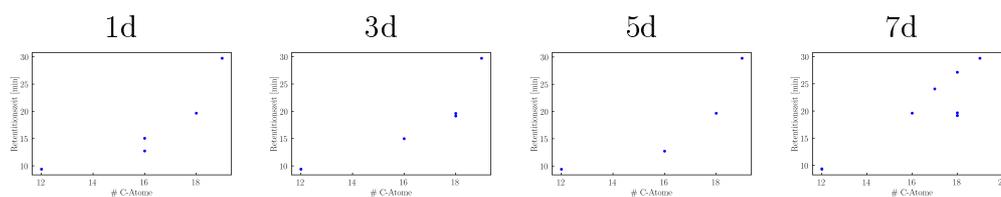


Abbildung C.7: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

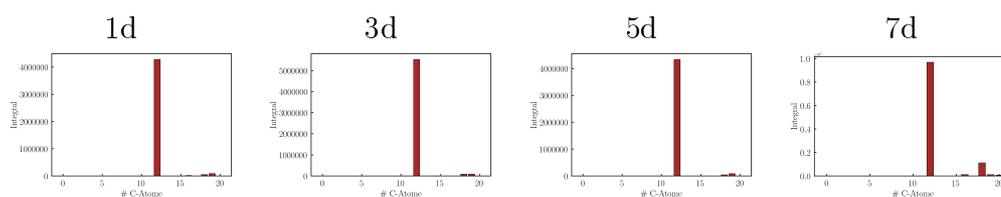
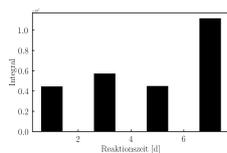


Abbildung C.8: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.



DB = 0; N = 0; O = 6

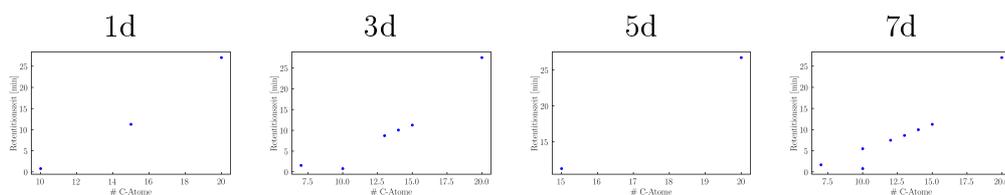


Abbildung C.9: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

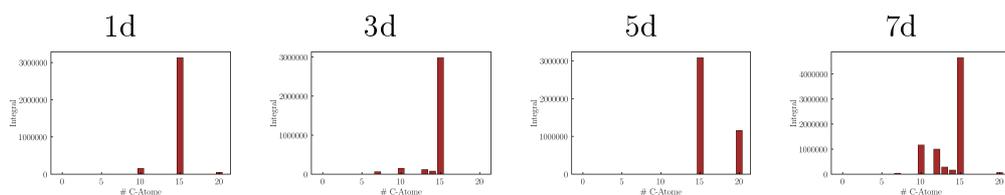


Abbildung C.10: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

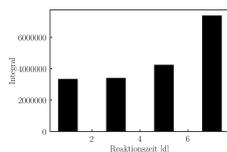


Abbildung C.11: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 0; N = 0; O = 7

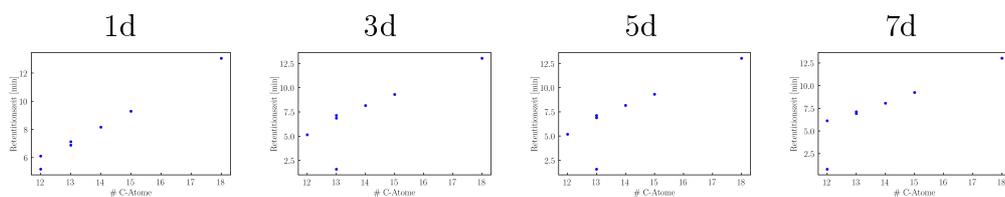


Abbildung C.12: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

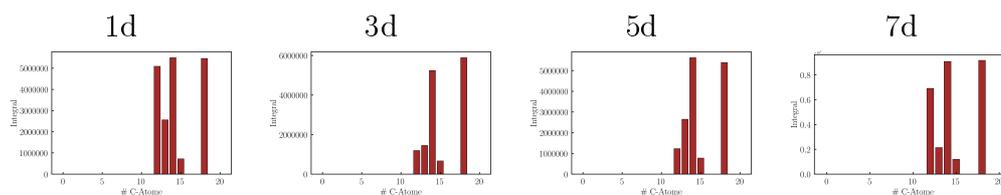


Abbildung C.13: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

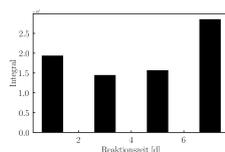


Abbildung C.14: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 0; N = 1; O = 0

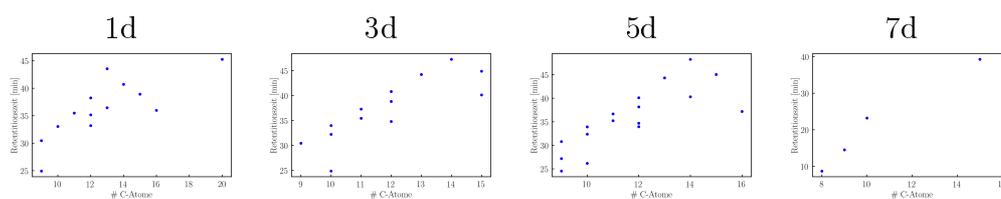


Abbildung C.15: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

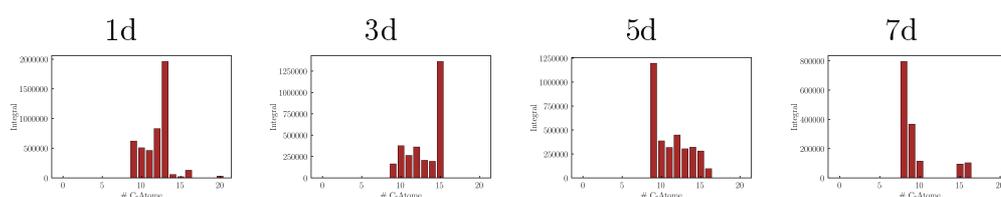


Abbildung C.16: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

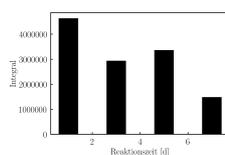


Abbildung C.17: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 0; N = 1; O = 2

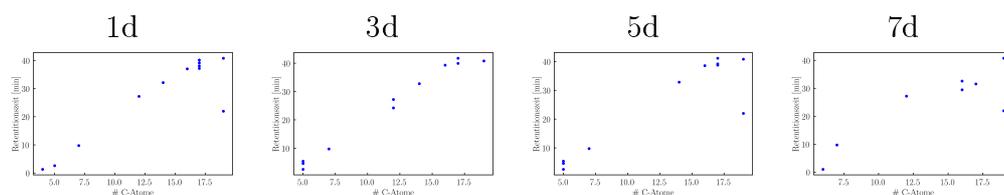


Abbildung C.18: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

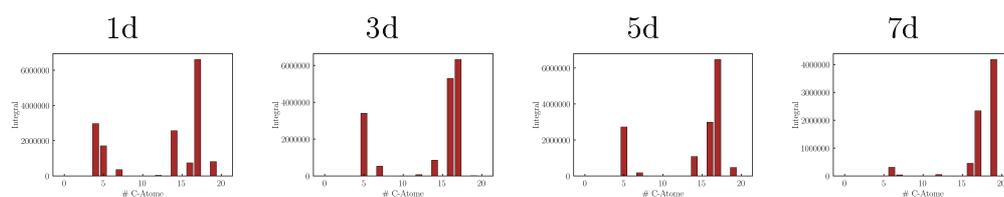


Abbildung C.19: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

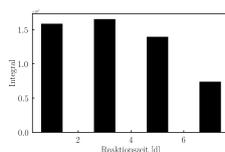


Abbildung C.20: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 0; N = 7; O = 3

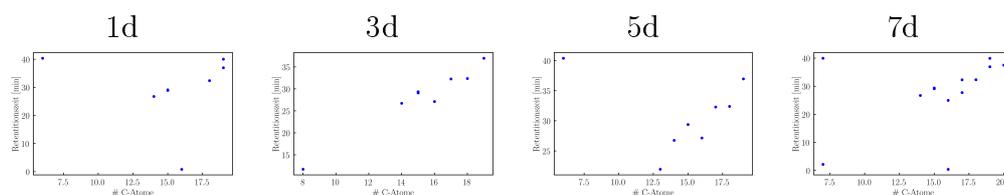


Abbildung C.21: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

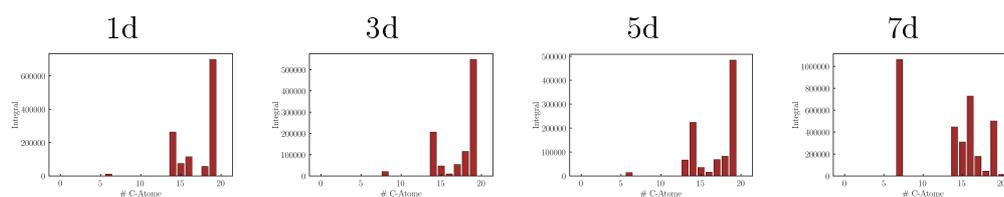
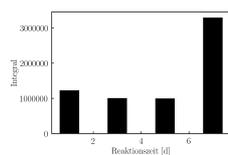


Abbildung C.22: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.



DB = 0; N = 7; O = 4

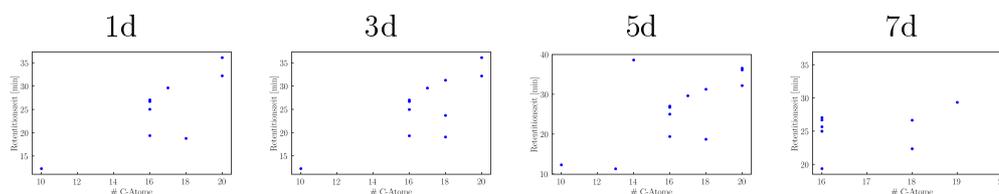


Abbildung C.23: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

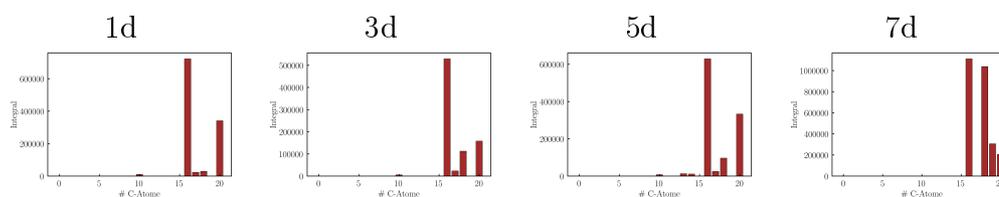


Abbildung C.24: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

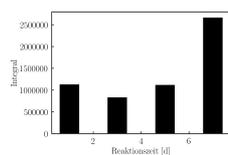


Abbildung C.25: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 0; N = 7; O = 6

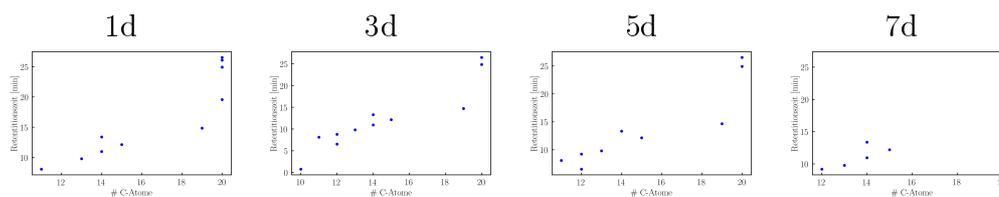


Abbildung C.26: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

Abbildung C.27: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

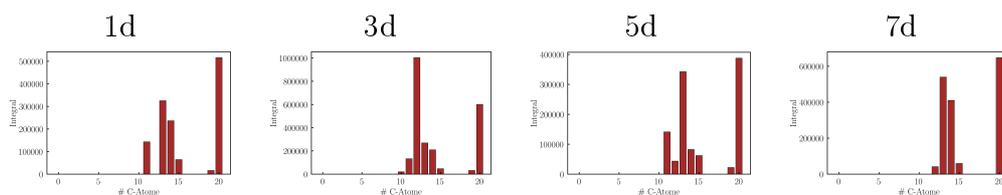


Abbildung C.28: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

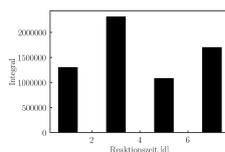


Abbildung C.29: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

**DB = 0; N = 7; O = 7**

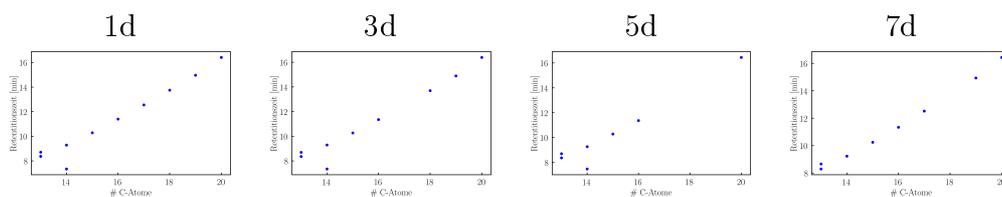


Abbildung C.30: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

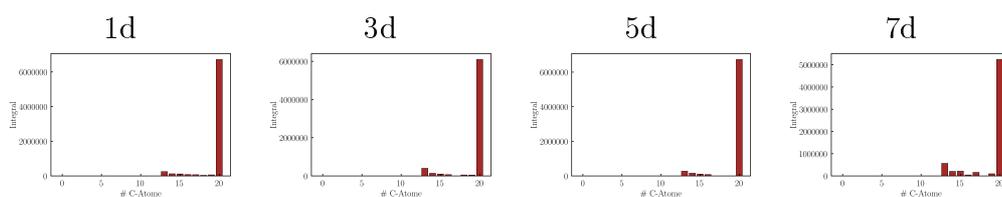


Abbildung C.31: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

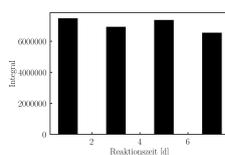


Abbildung C.32: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 1; N = 1; O = 1

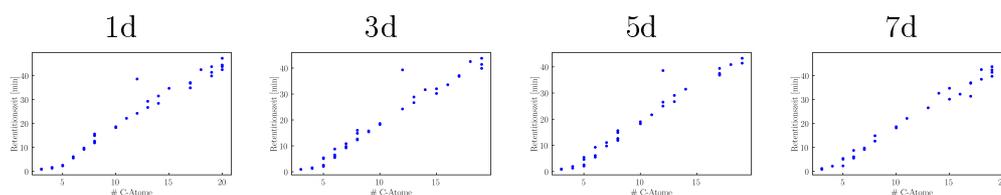


Abbildung C.33: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

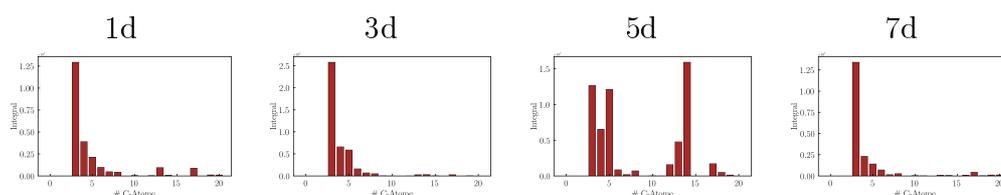


Abbildung C.34: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

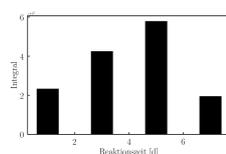


Abbildung C.35: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 1; N = 1; O = 2

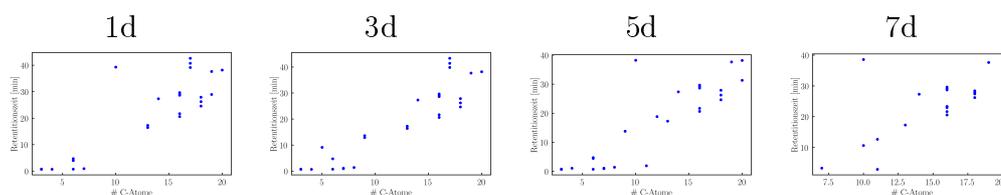


Abbildung C.36: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

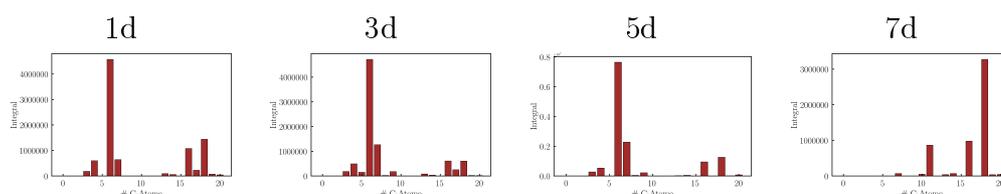


Abbildung C.37: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

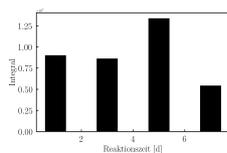


Abbildung C.38: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

**DB = 1; N = 1; O = 3**

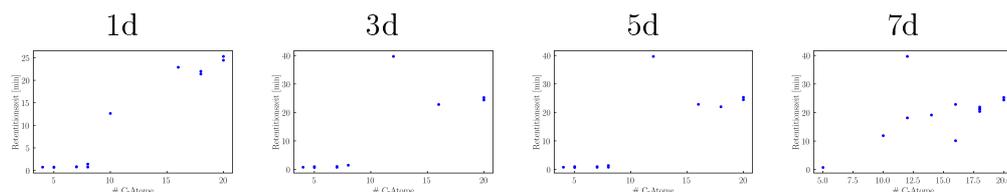


Abbildung C.39: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

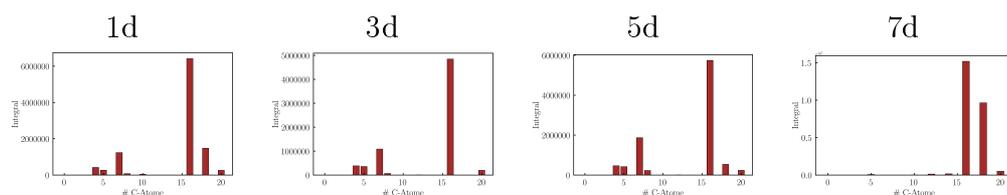


Abbildung C.40: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

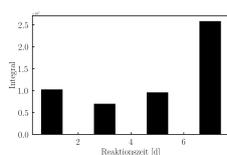


Abbildung C.41: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

**DB = 1; N = 2; O = 1**

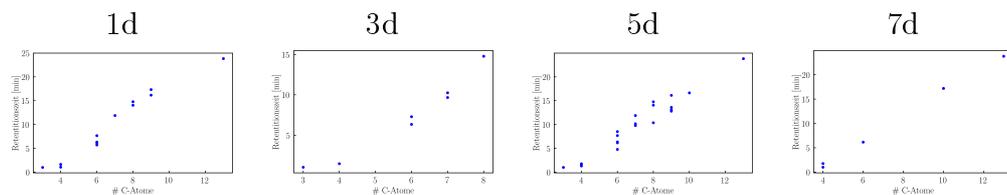


Abbildung C.42: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

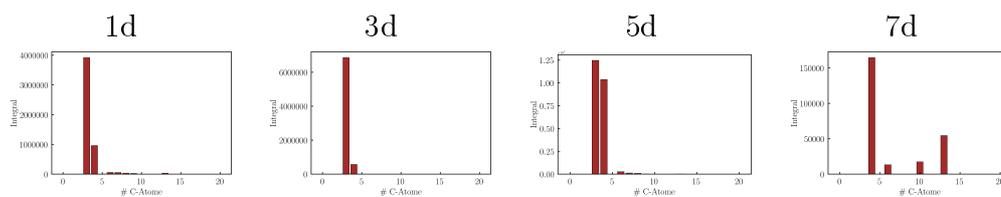
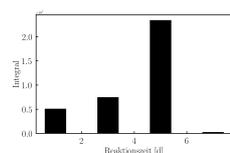


Abbildung C.43: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.



DB = 1; N = 3; O = 4

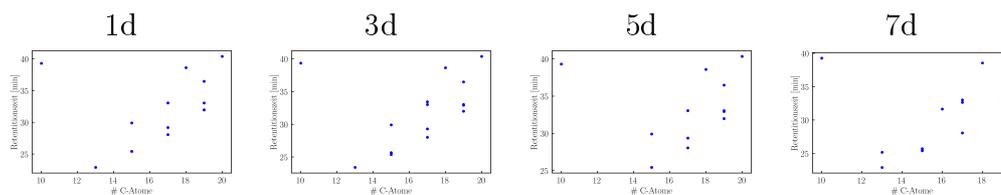


Abbildung C.44: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

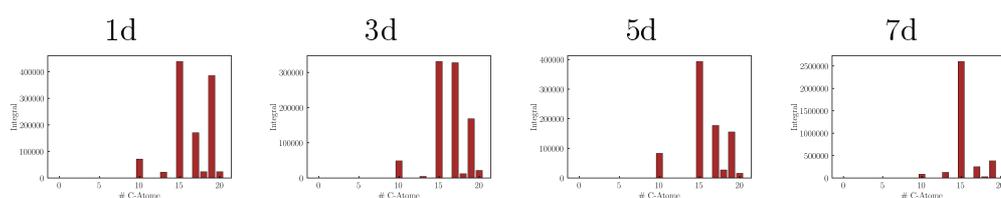


Abbildung C.45: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

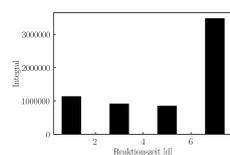


Abbildung C.46: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 1; N = 6; O = 2

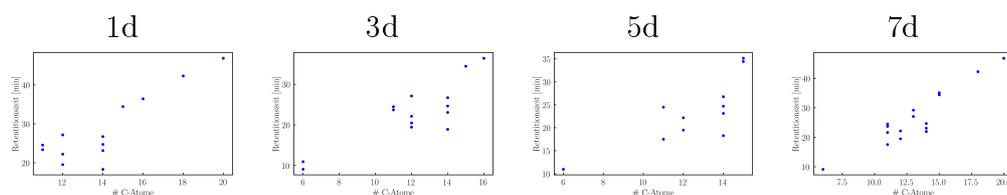


Abbildung C.47: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

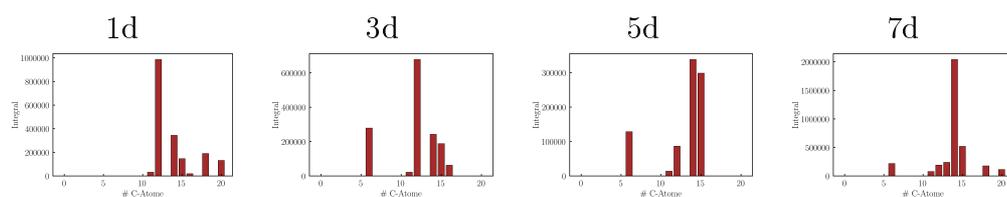


Abbildung C.48: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

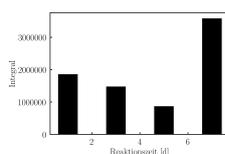


Abbildung C.49: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 1; N = 6; O = 3

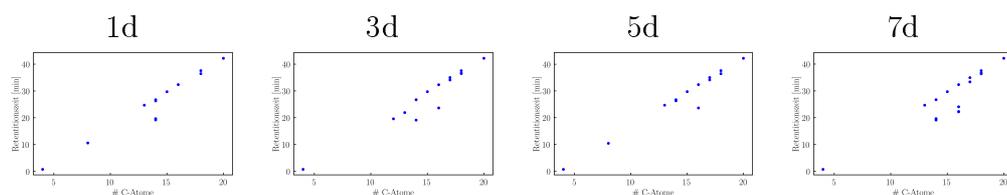


Abbildung C.50: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

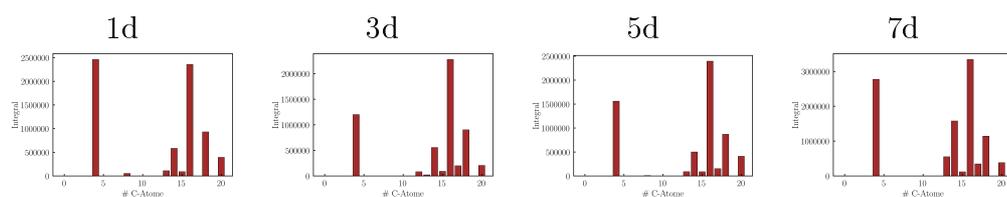


Abbildung C.51: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

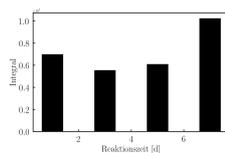


Abbildung C.52: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 1; N = 6; O = 4

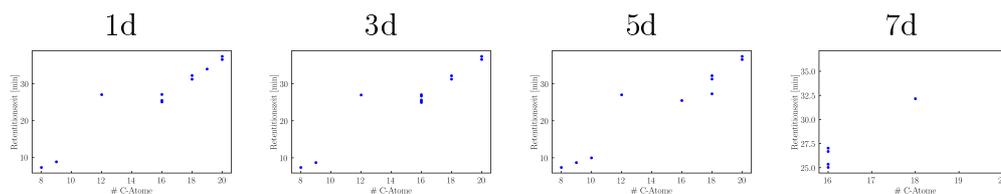


Abbildung C.53: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

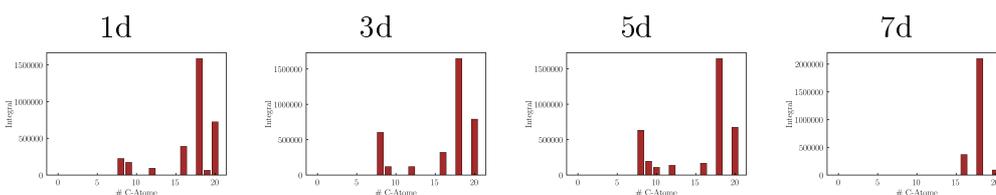


Abbildung C.54: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

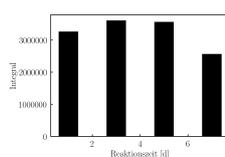


Abbildung C.55: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 2; N = 0; O = 2

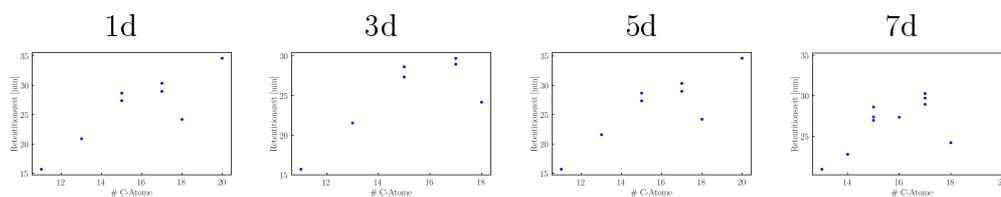


Abbildung C.56: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

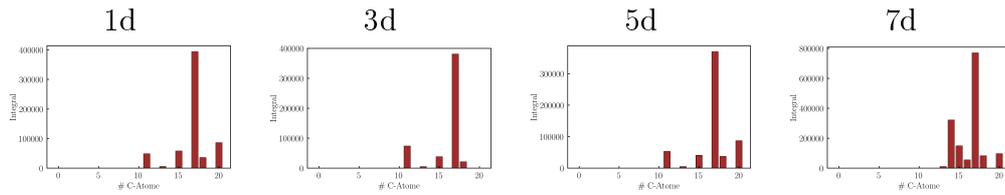


Abbildung C.57: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

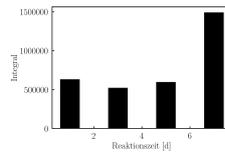


Abbildung C.58: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 2; N = 1; O = 1

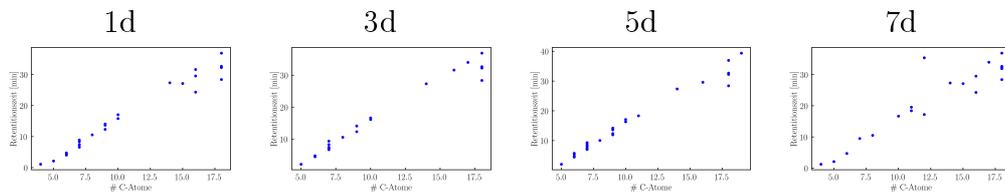


Abbildung C.59: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

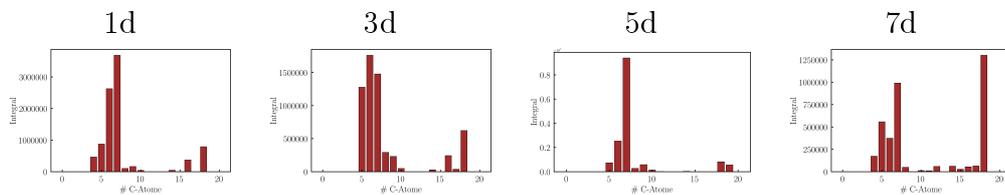
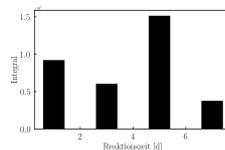


Abbildung C.60: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.



DB = 2; N = 1; O = 2

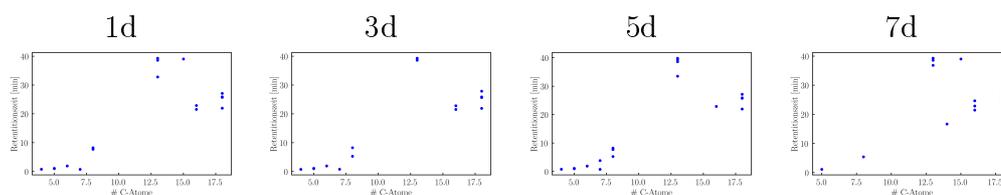


Abbildung C.61: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

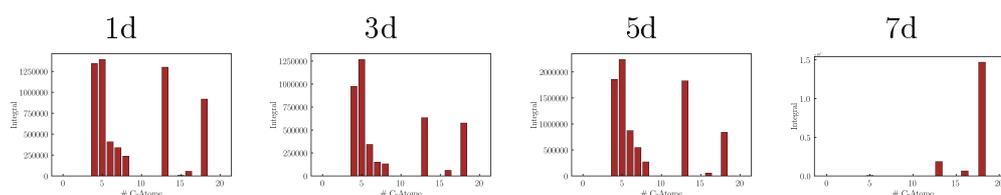


Abbildung C.62: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

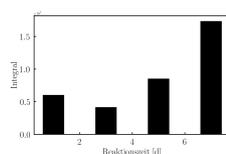


Abbildung C.63: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 2; N = 1; O = 3

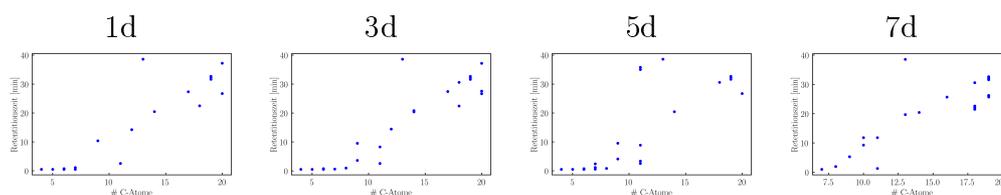


Abbildung C.64: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

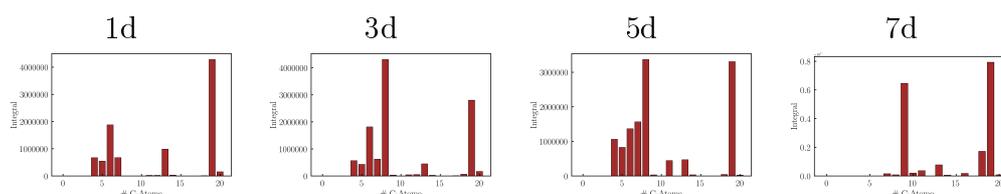


Abbildung C.65: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

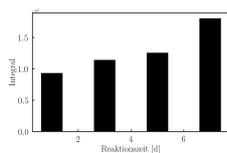


Abbildung C.66: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 2; N = 2; O = 1

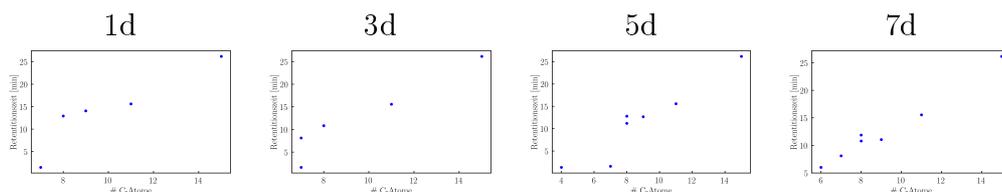


Abbildung C.67: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

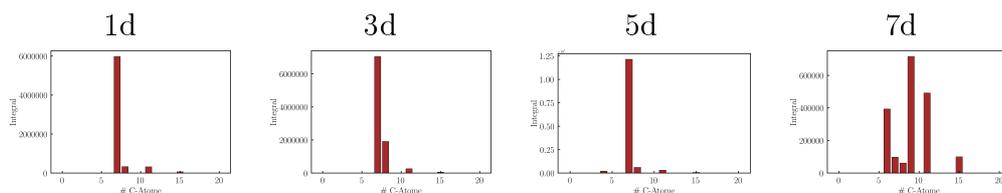


Abbildung C.68: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

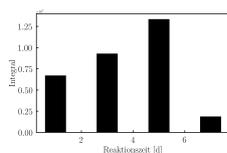


Abbildung C.69: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 2; N = 2; O = 2

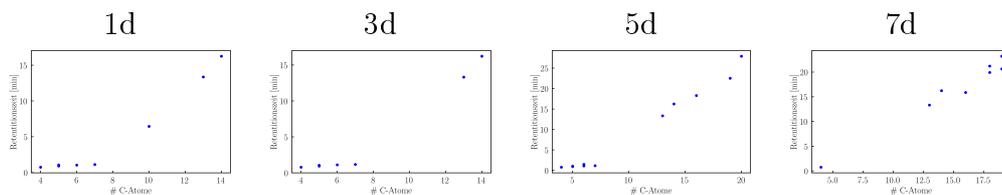


Abbildung C.70: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

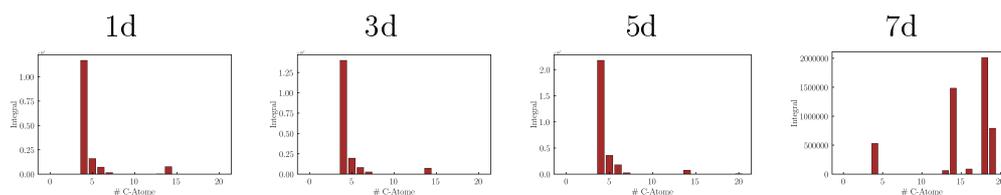


Abbildung C.71: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

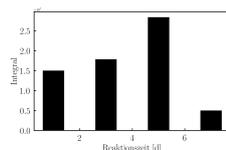


Abbildung C.72: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 2; N = 7; O = 0

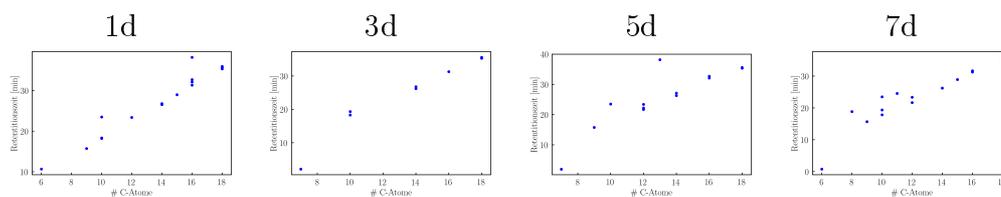


Abbildung C.73: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

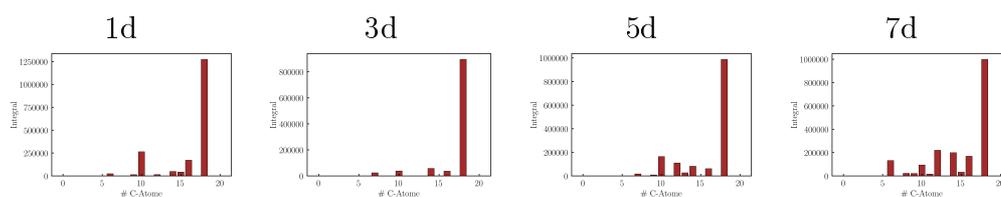


Abbildung C.74: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

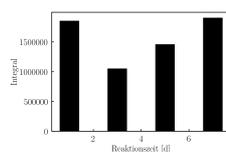


Abbildung C.75: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 2; N = 8; O = 0

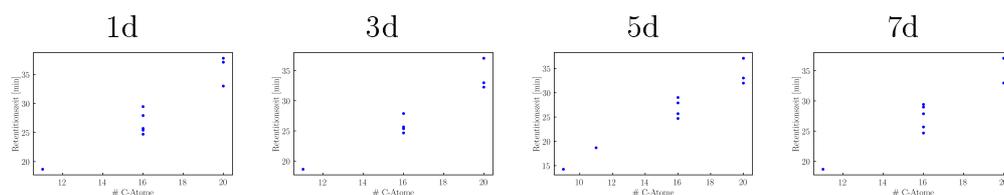


Abbildung C.76: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

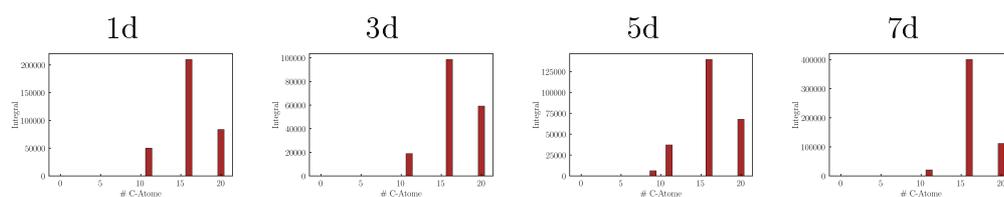


Abbildung C.77: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

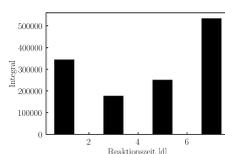


Abbildung C.78: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 3; N = 1; O = 1

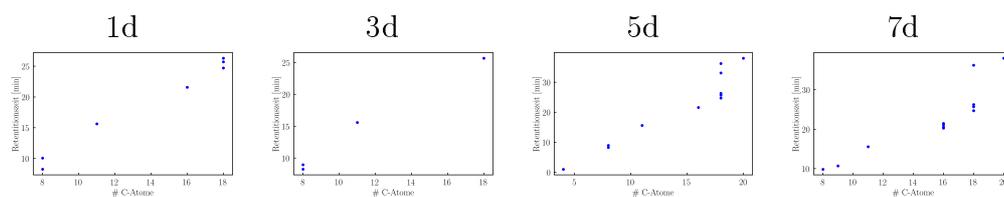


Abbildung C.79: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

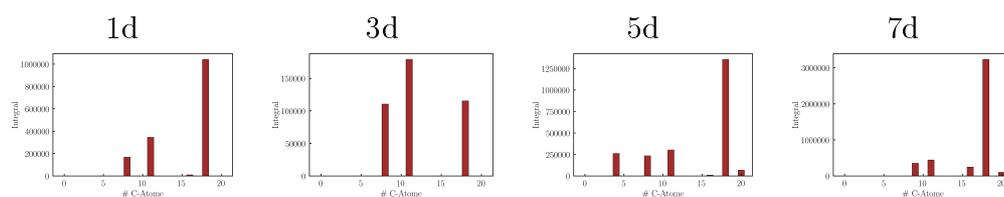


Abbildung C.80: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

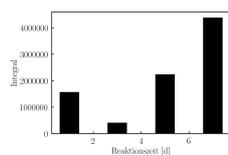


Abbildung C.81: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

**DB = 3; N = 7; O = 0**

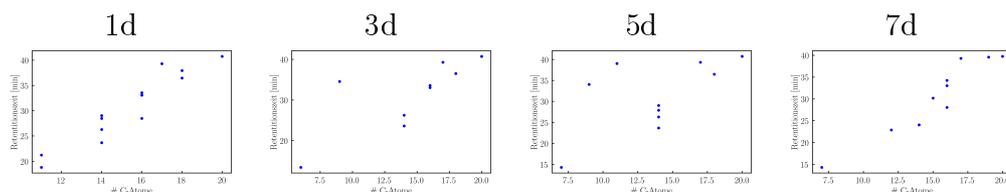


Abbildung C.82: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

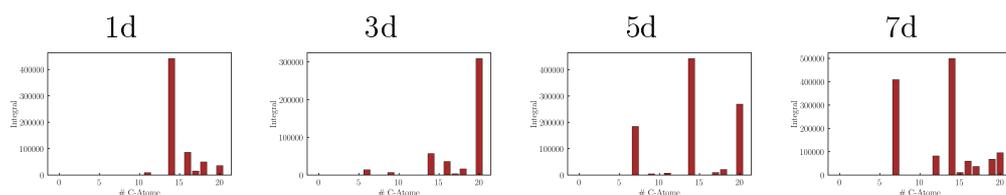


Abbildung C.83: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

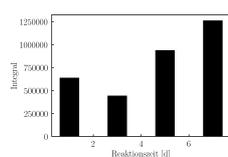


Abbildung C.84: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

**DB = 3; N = 7; O = 2**

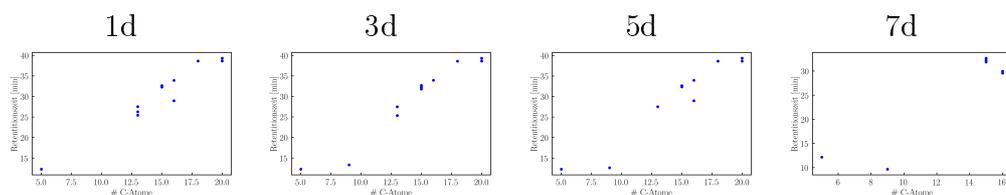


Abbildung C.85: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

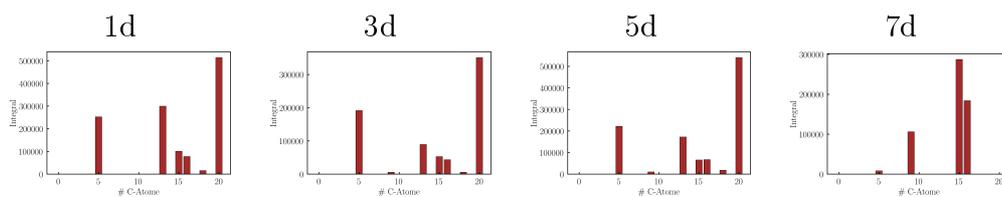


Abbildung C.86: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

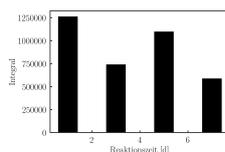


Abbildung C.87: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

**DB = 3; N = 8; O = 0**

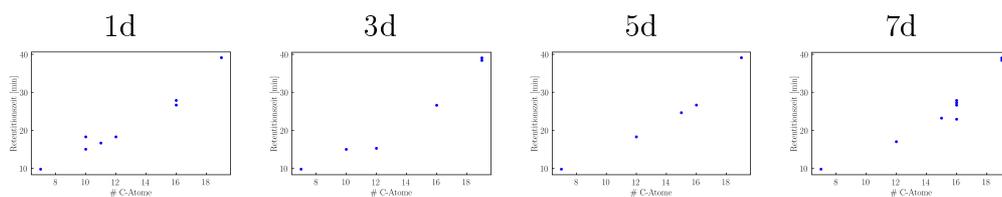


Abbildung C.88: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

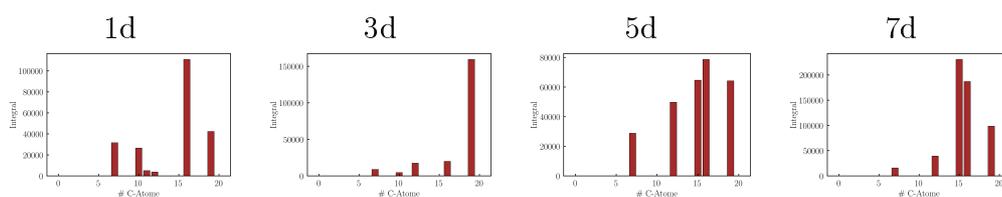


Abbildung C.89: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

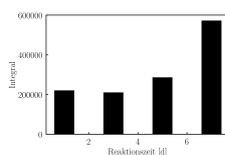


Abbildung C.90: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 4; N = 4; O = 7

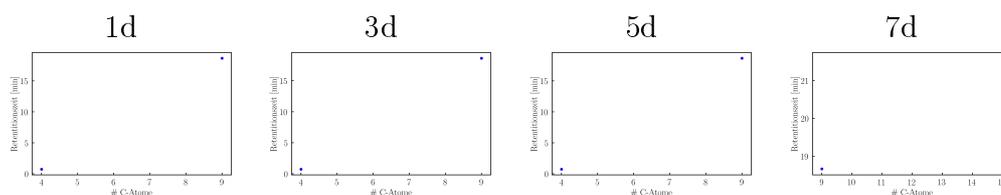


Abbildung C.91: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

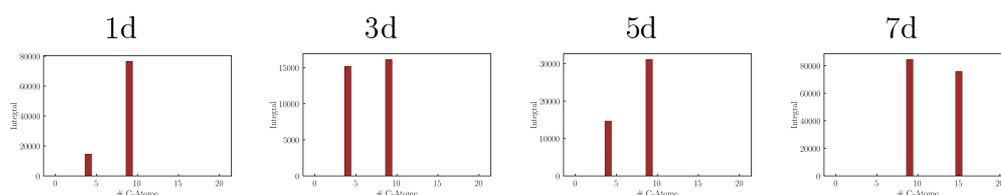


Abbildung C.92: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

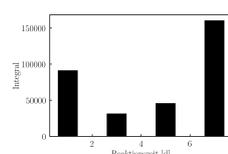


Abbildung C.93: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 4; N = 6; O = 2

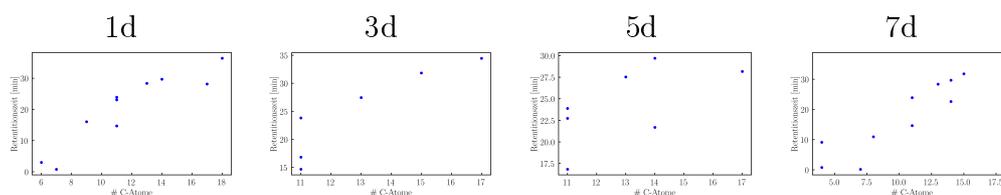


Abbildung C.94: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

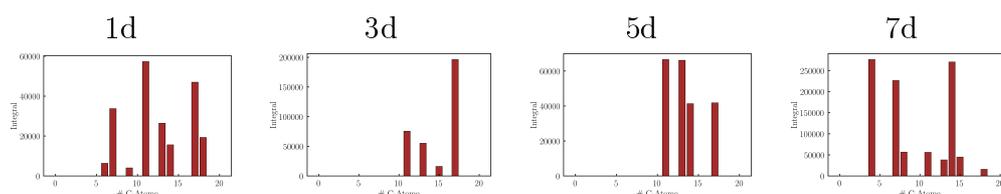


Abbildung C.95: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

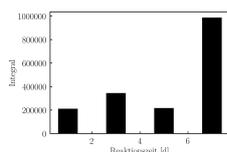


Abbildung C.96: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 4; N = 6; O = 4

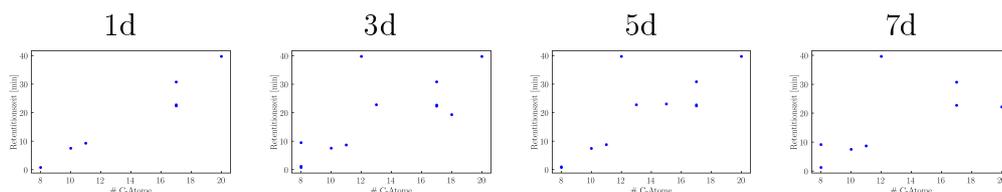


Abbildung C.97: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

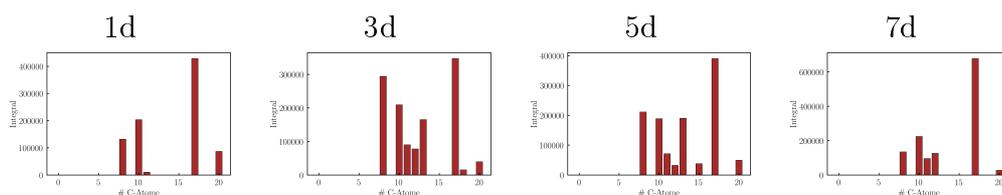


Abbildung C.98: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

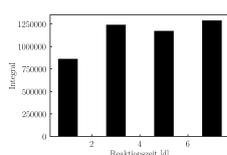


Abbildung C.99: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 4; N = 7; O = 0

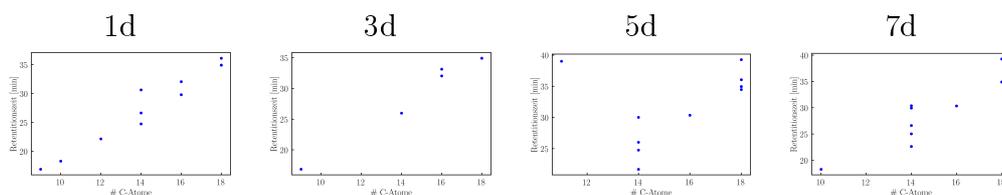


Abbildung C.100: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

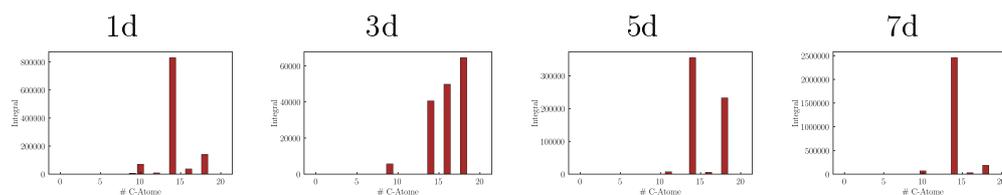


Abbildung C.101: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

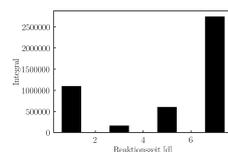


Abbildung C.102: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

**DB = 6; N = 1; O = 1**

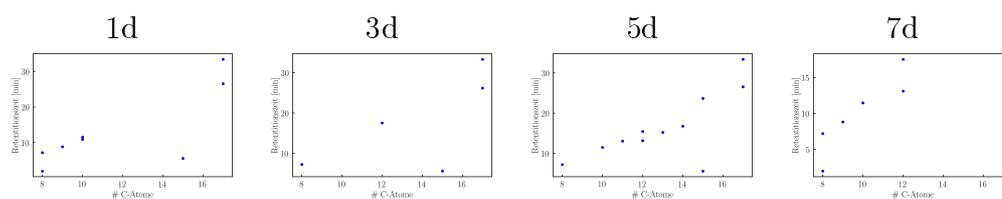


Abbildung C.103: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

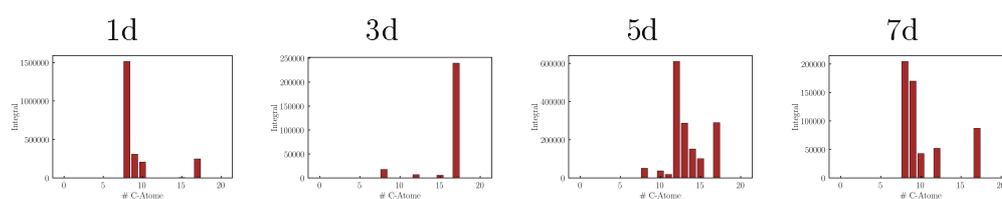


Abbildung C.104: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

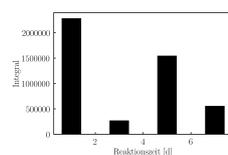


Abbildung C.105: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 6; N = 6; O = 4

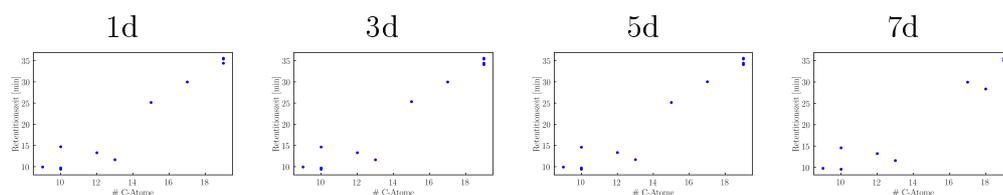


Abbildung C.106: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

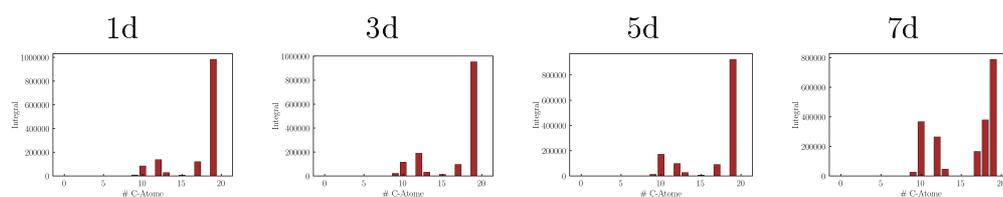


Abbildung C.107: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

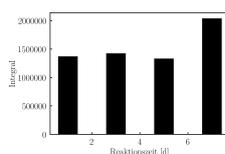


Abbildung C.108: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 6; N = 7; O = 0

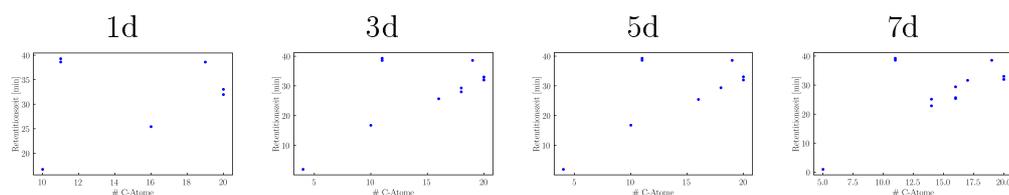


Abbildung C.109: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

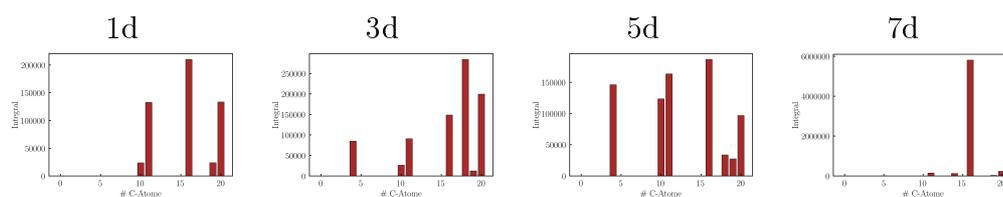


Abbildung C.110: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

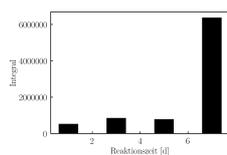


Abbildung C.111: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 6; N = 9; O = 3

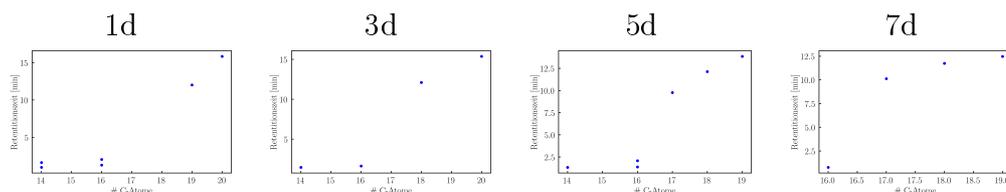


Abbildung C.112: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

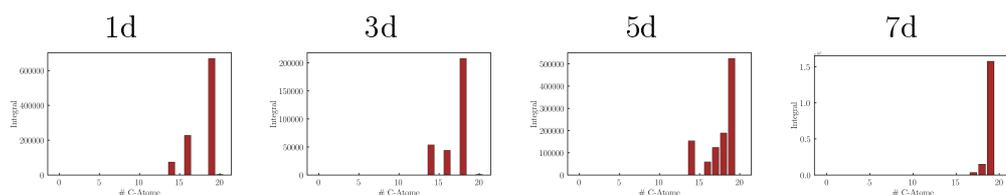


Abbildung C.113: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

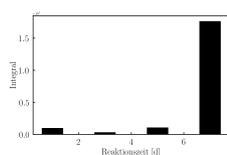


Abbildung C.114: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

DB = 7; N = 6; O = 4

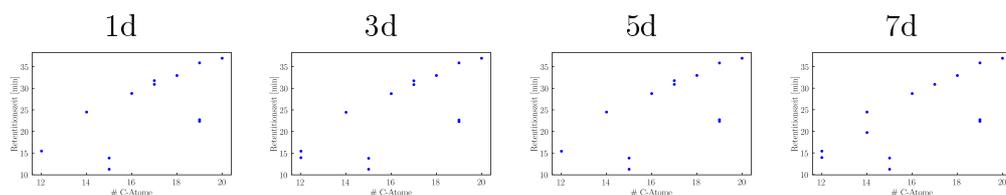


Abbildung C.115: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

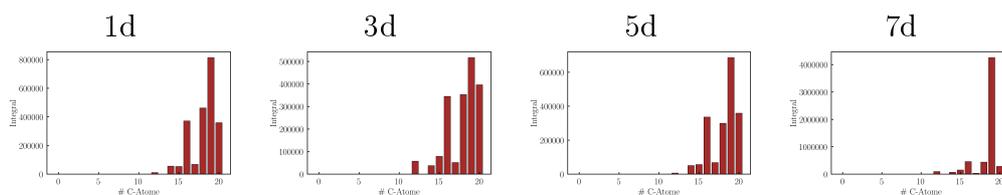


Abbildung C.116: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

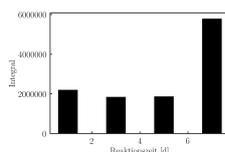


Abbildung C.117: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

**DB = 8; N = 1; O = 0**

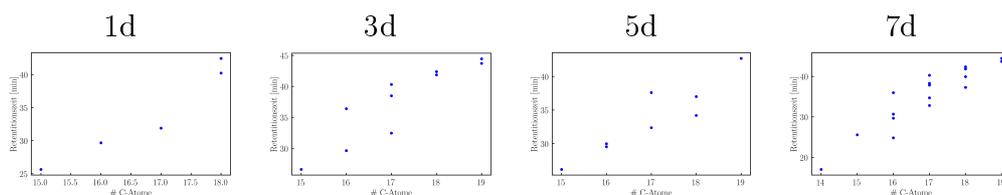


Abbildung C.118: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

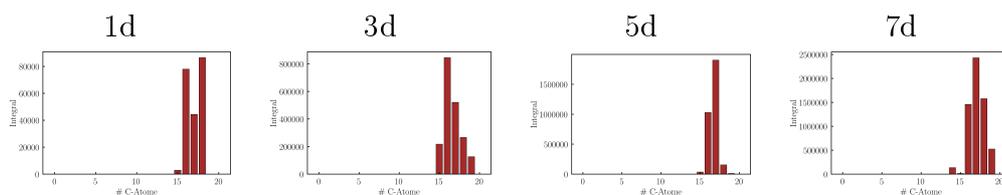


Abbildung C.119: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

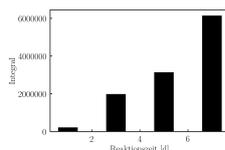


Abbildung C.120: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit den Reaktionszeiten als x-Achse.

## C.2 Experimente mit verändertem Lösungsmittel bei der Extraktion

DB = 0; N = 0; O = 4

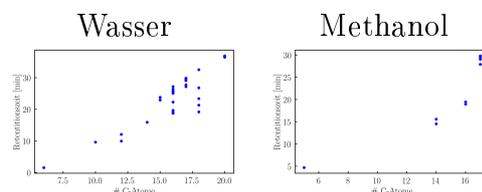


Abbildung C.121: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

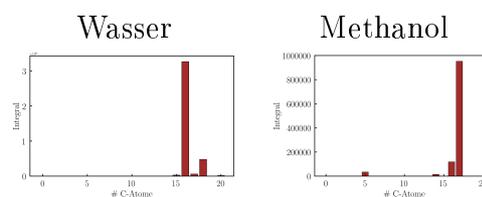


Abbildung C.122: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

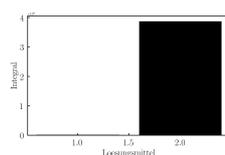


Abbildung C.123: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

DB = 0; N = 0; O = 5

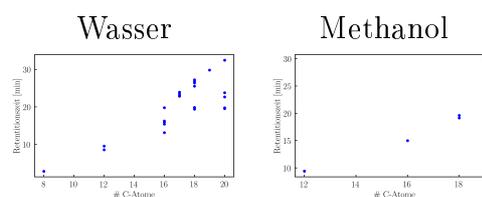


Abbildung C.124: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

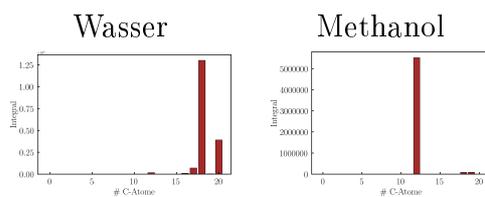


Abbildung C.125: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

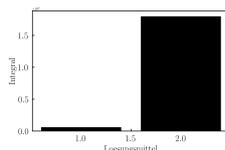


Abbildung C.126: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

**DB = 0; N = 1; O = 0**

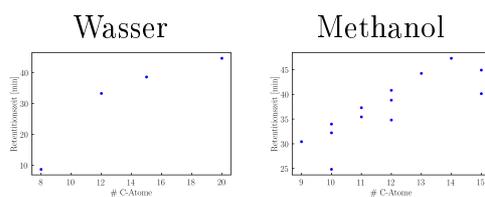


Abbildung C.127: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

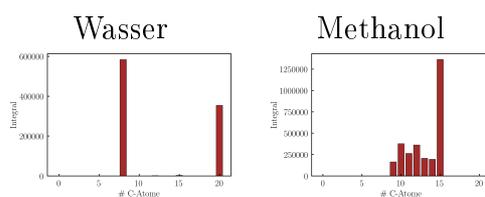


Abbildung C.128: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

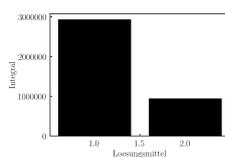


Abbildung C.129: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

DB = 0; N = 1; O = 2

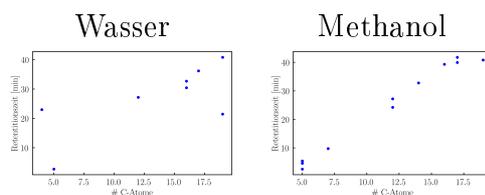


Abbildung C.130: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

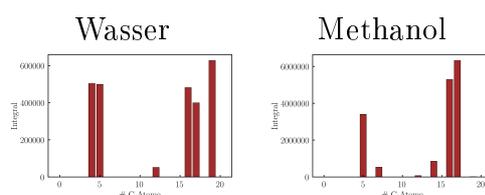


Abbildung C.131: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

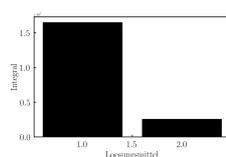


Abbildung C.132: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

DB = 0; N = 7; O = 6

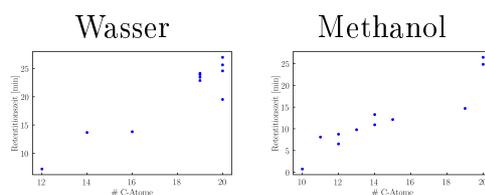


Abbildung C.133: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

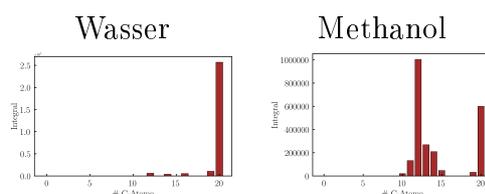


Abbildung C.134: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

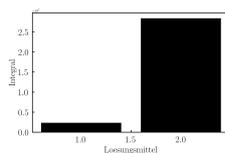


Abbildung C.135: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

**DB = 1; N = 1; O = 1**

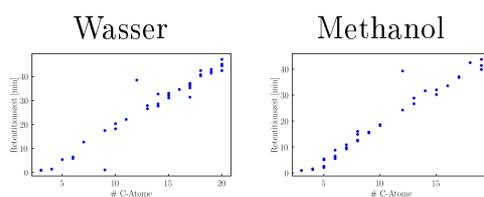


Abbildung C.136: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

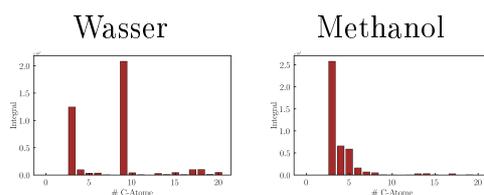


Abbildung C.137: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

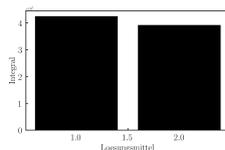


Abbildung C.138: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

**DB = 1; N = 1; O = 3**

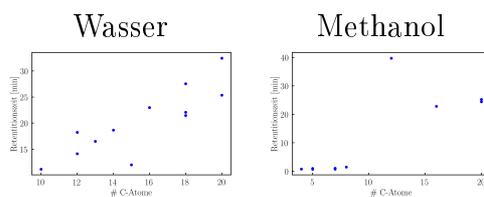


Abbildung C.139: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

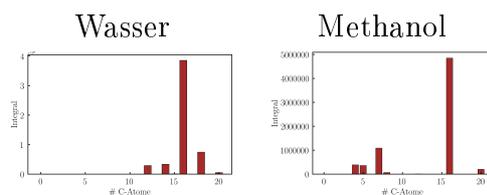


Abbildung C.140: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

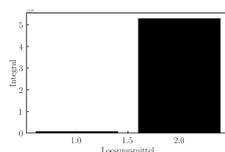


Abbildung C.141: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

**DB = 1; N = 2; O = 1**

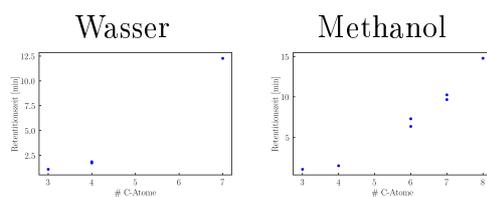


Abbildung C.142: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

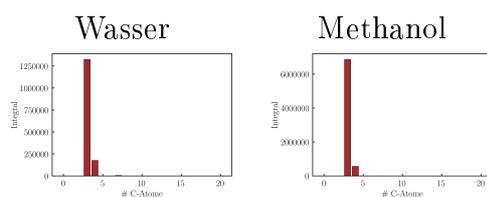


Abbildung C.143: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

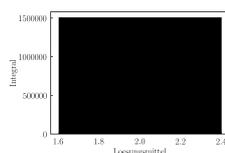


Abbildung C.144: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

DB = 2; N = 1; O = 1

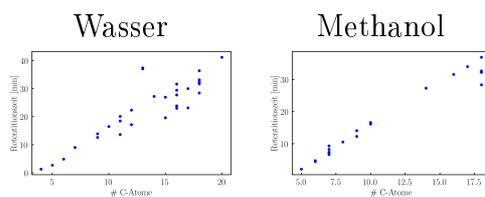


Abbildung C.145: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

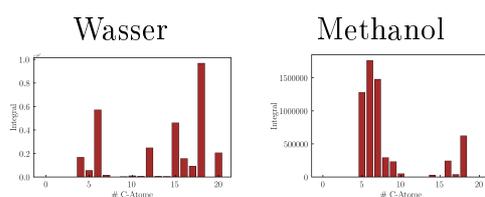


Abbildung C.146: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

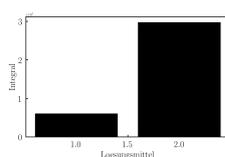


Abbildung C.147: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

DB = 2; N = 1; O = 2

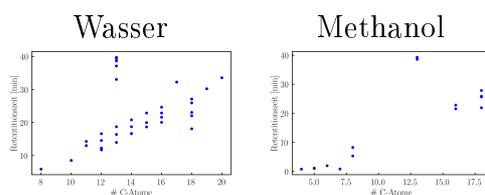


Abbildung C.148: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

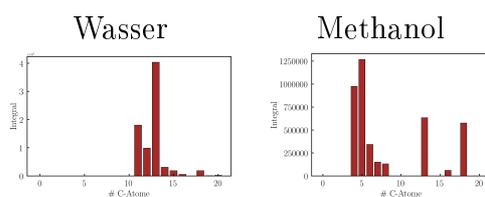


Abbildung C.149: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

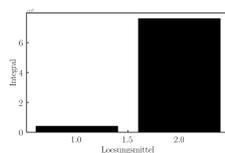


Abbildung C.150: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

**DB = 2; N = 1; O = 3**

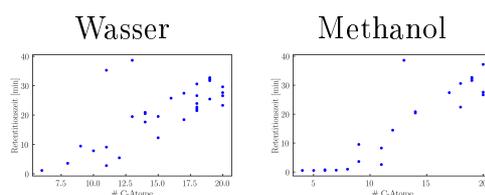


Abbildung C.151: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

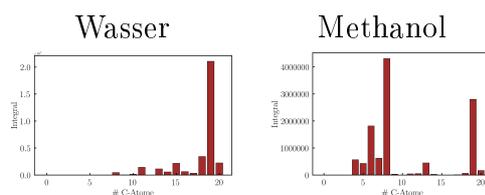


Abbildung C.152: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

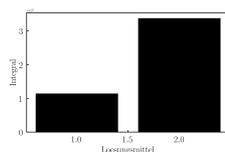


Abbildung C.153: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

**DB = 2; N = 2; O = 1**

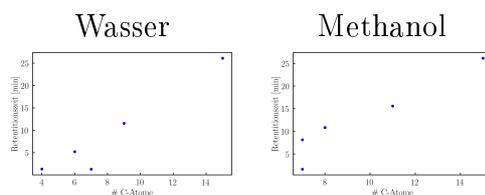


Abbildung C.154: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

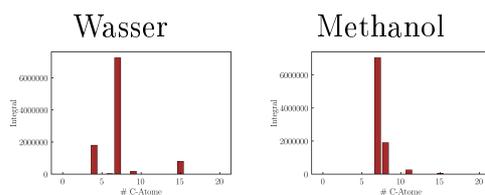


Abbildung C.155: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

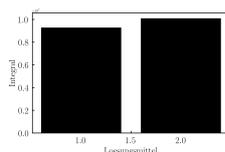


Abbildung C.156: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

**DB = 2; N = 2; O = 2**

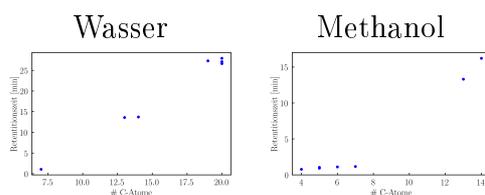


Abbildung C.157: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

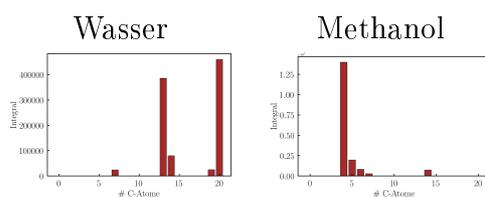


Abbildung C.158: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

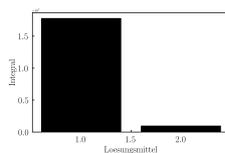


Abbildung C.159: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

DB = 2; N = 7; O = 0

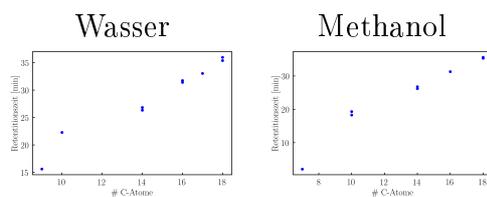


Abbildung C.160: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

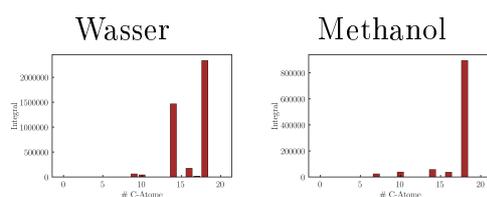


Abbildung C.161: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

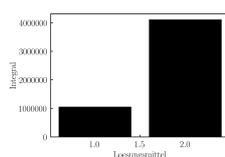


Abbildung C.162: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

DB = 3; N = 0; O = 2

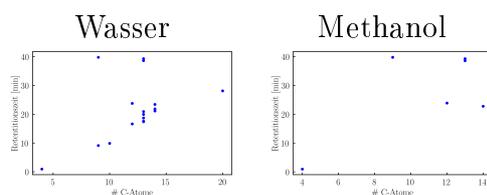


Abbildung C.163: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

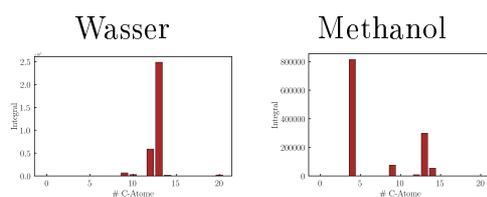


Abbildung C.164: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

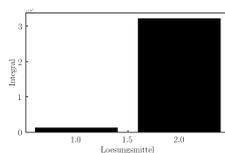


Abbildung C.165: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

**DB = 3; N = 1; O = 2**

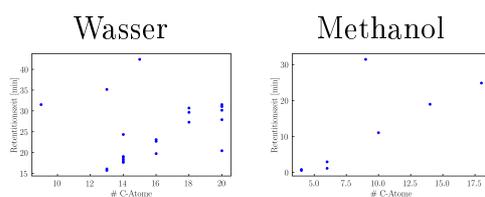


Abbildung C.166: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

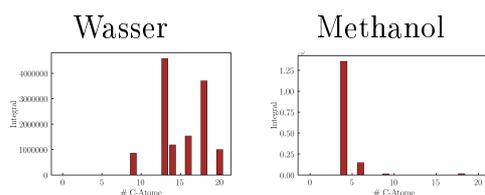


Abbildung C.167: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

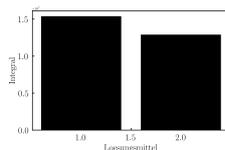


Abbildung C.168: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

**DB = 3; N = 7; O = 0**

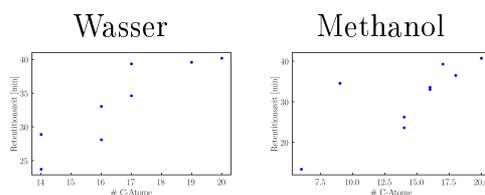


Abbildung C.169: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

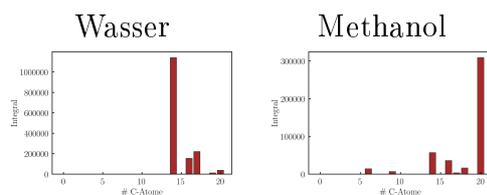


Abbildung C.170: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

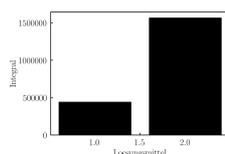


Abbildung C.171: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

**DB = 6; N = 7; O = 0**

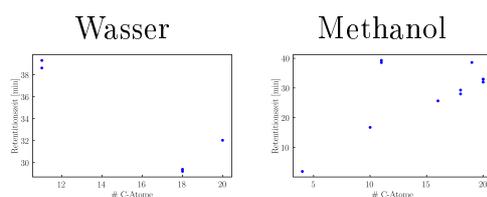


Abbildung C.172: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

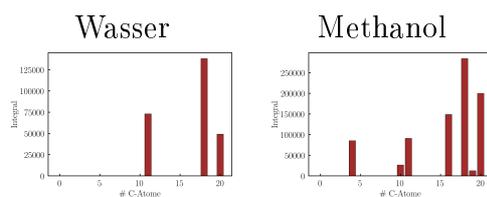


Abbildung C.173: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

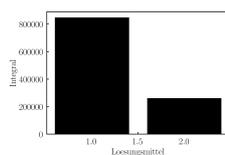


Abbildung C.174: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Lösungsmittel als x-Achse: 1.0 = Methanol und 2.0 = Wasser.

### C.3 Experimente mit Harnstoff als N-Lieferant

DB = 0; N = 0; O = 3

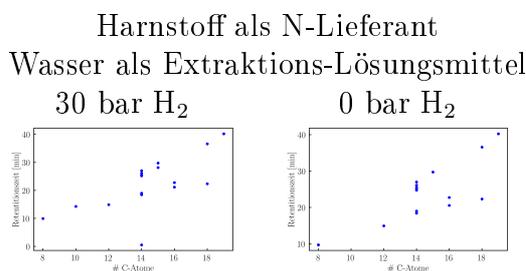


Abbildung C.175: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

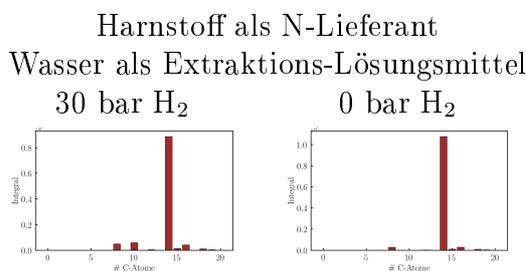


Abbildung C.176: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

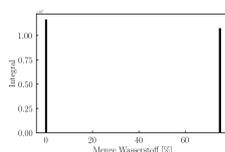


Abbildung C.177: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

DB = 0; N = 0; O = 4

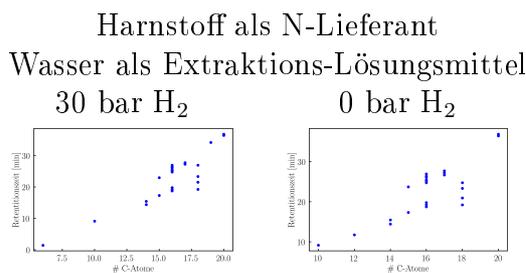


Abbildung C.178: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

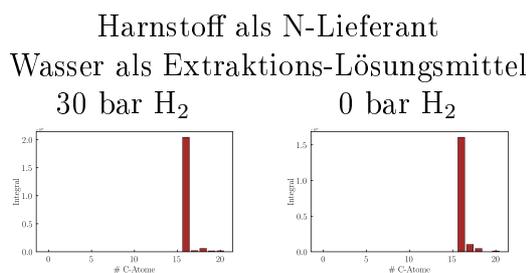


Abbildung C.179: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

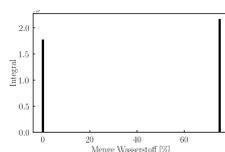


Abbildung C.180: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 0; N = 0; O = 5**

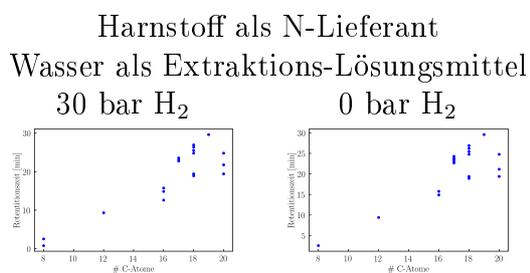


Abbildung C.181: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

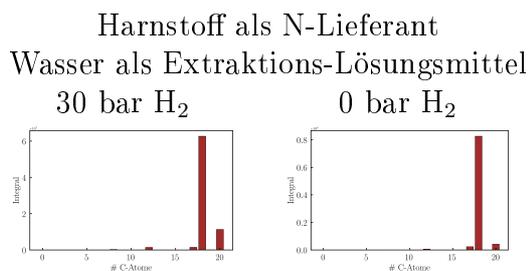


Abbildung C.182: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

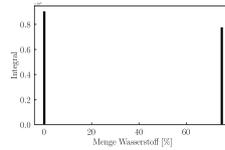


Abbildung C.183: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 0; N = 0; O = 6**

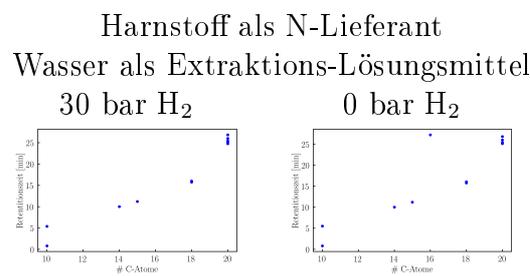


Abbildung C.184: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

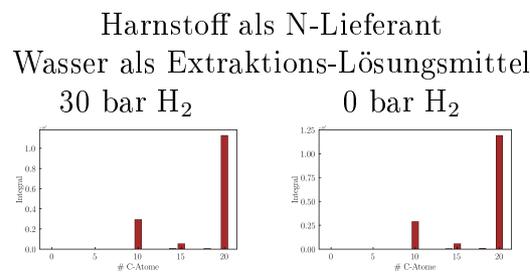


Abbildung C.185: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

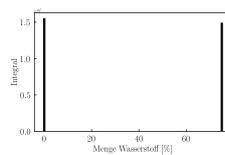


Abbildung C.186: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

DB = 0; N = 1; O = 0

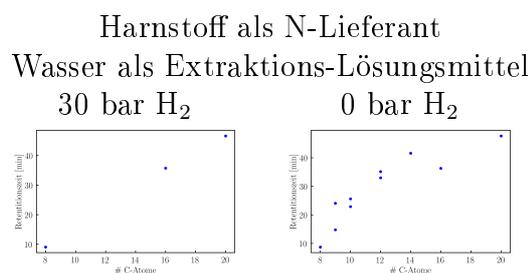


Abbildung C.187: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

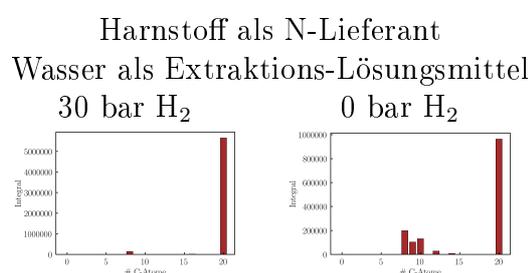


Abbildung C.188: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

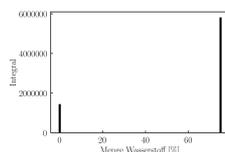


Abbildung C.189: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

DB = 0; N = 2; O = 2

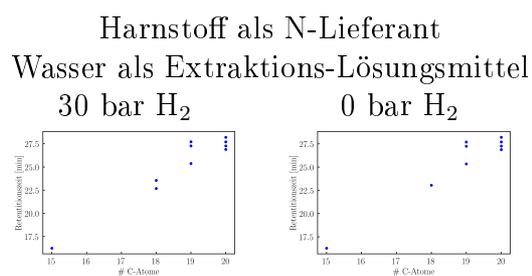


Abbildung C.190: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

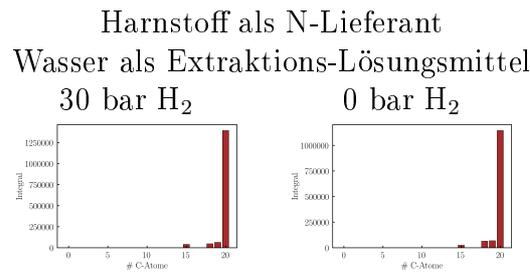


Abbildung C.191: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

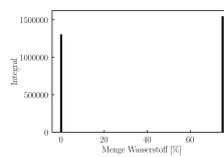


Abbildung C.192: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 0; N = 7; O = 3**

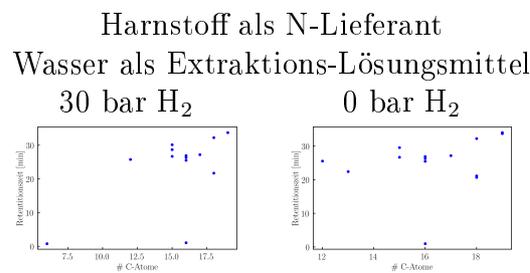


Abbildung C.193: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

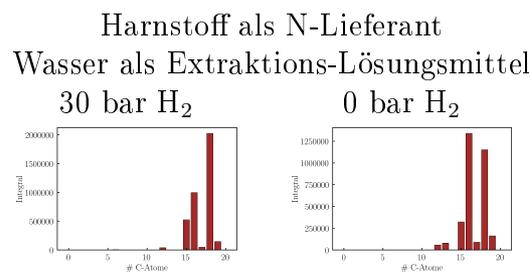


Abbildung C.194: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

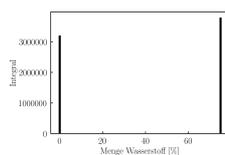


Abbildung C.195: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

DB = 0; N = 7; O = 4

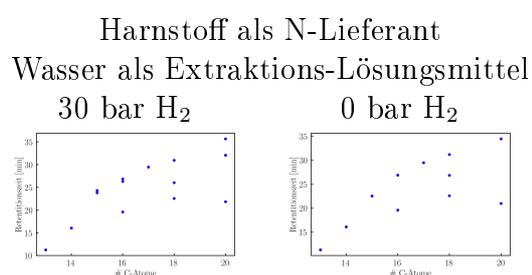


Abbildung C.196: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

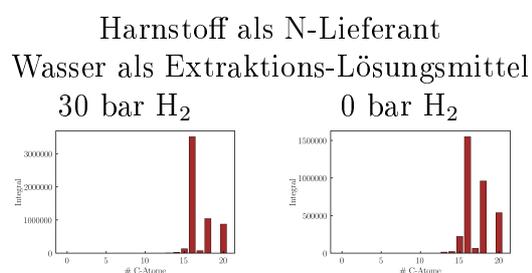


Abbildung C.197: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

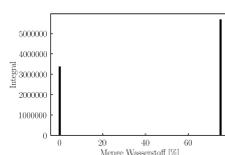


Abbildung C.198: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

DB = 0; N = 7; O = 5

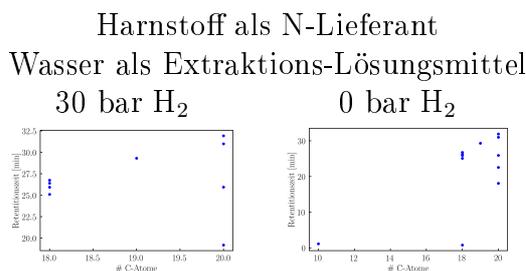


Abbildung C.199: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

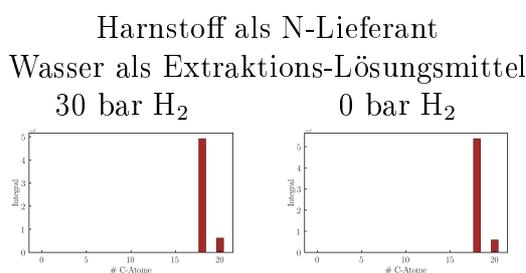


Abbildung C.200: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

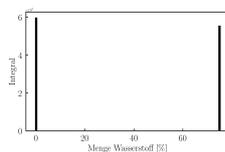


Abbildung C.201: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

DB = 0; N = 7; O = 6

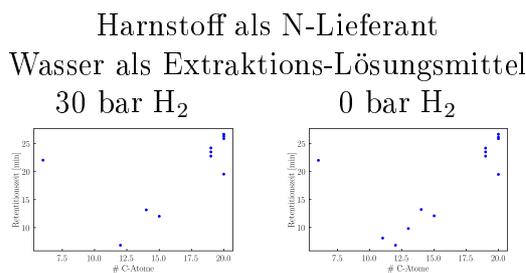


Abbildung C.202: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

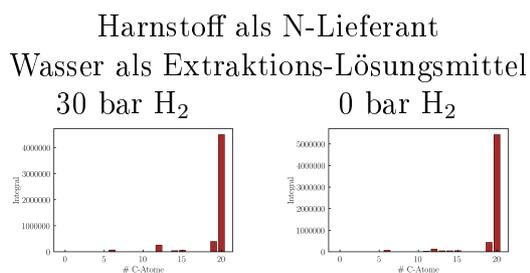


Abbildung C.203: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

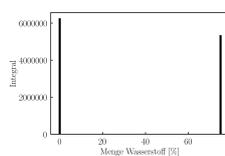


Abbildung C.204: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 0; N = 7; O = 7**

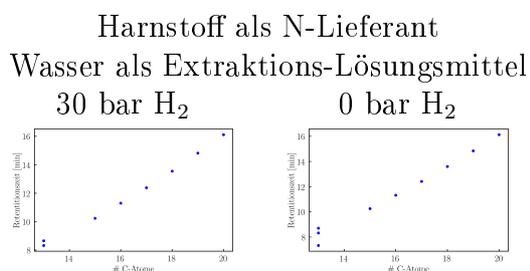


Abbildung C.205: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

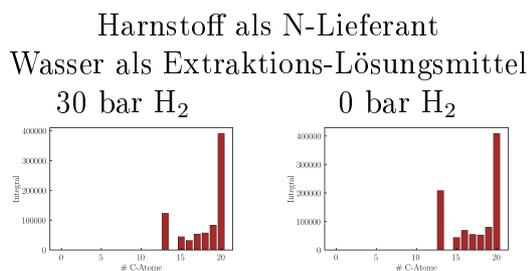


Abbildung C.206: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

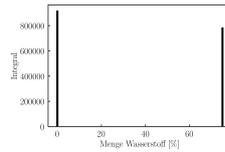


Abbildung C.207: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

DB = 1; N = 1; O = 1

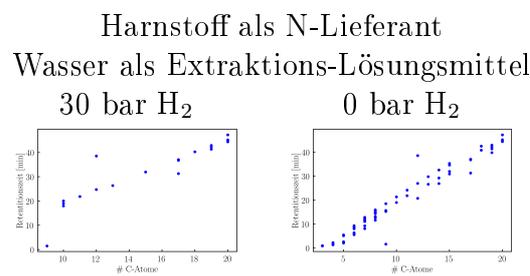


Abbildung C.208: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

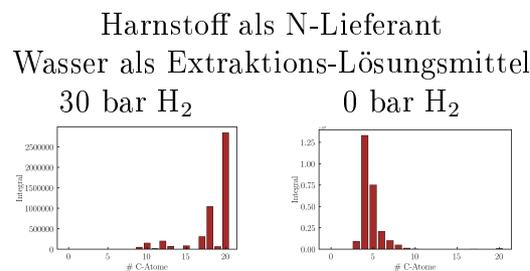


Abbildung C.209: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

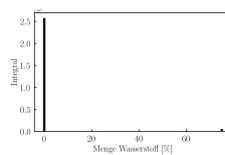


Abbildung C.210: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 1; N = 1; O = 2**

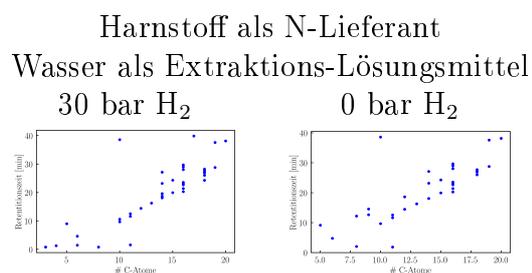


Abbildung C.211: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

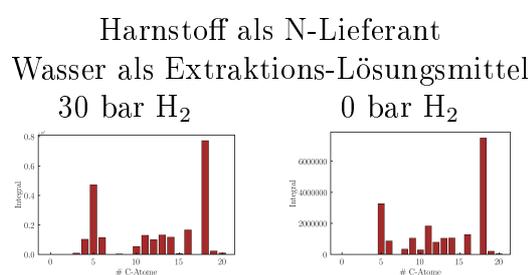


Abbildung C.212: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

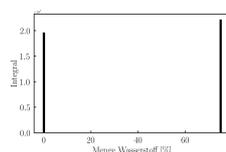


Abbildung C.213: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 1; N = 1; O = 3**

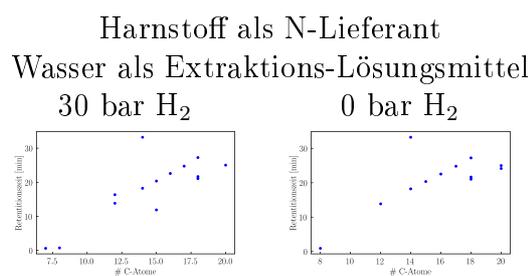


Abbildung C.214: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

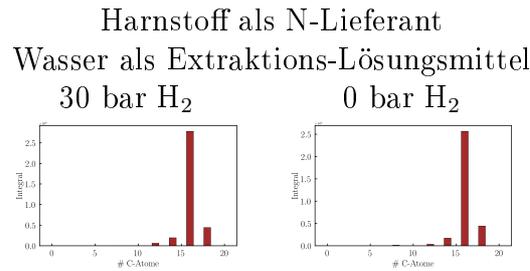


Abbildung C.215: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

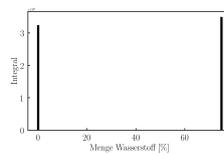


Abbildung C.216: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 1; N = 2; O = 1**

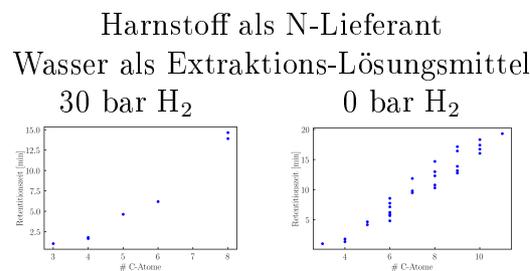


Abbildung C.217: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

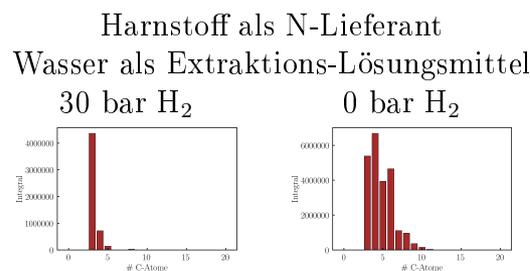


Abbildung C.218: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

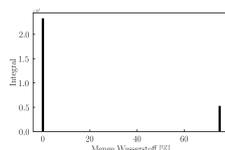


Abbildung C.219: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 2; N = 1; O = 1**

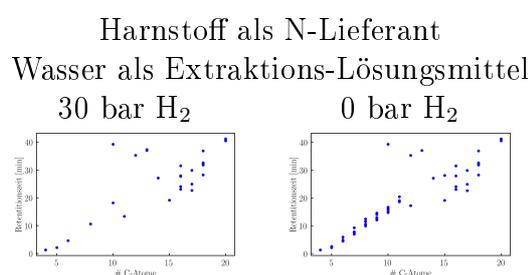


Abbildung C.220: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

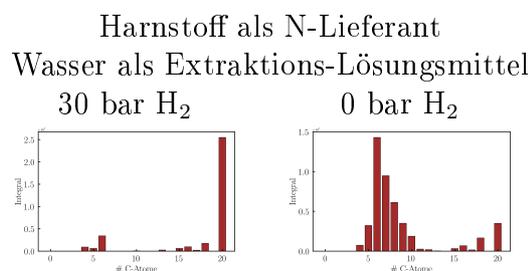


Abbildung C.221: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

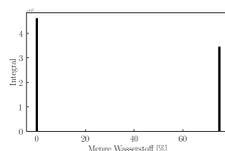


Abbildung C.222: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 2; N = 1; O = 2**

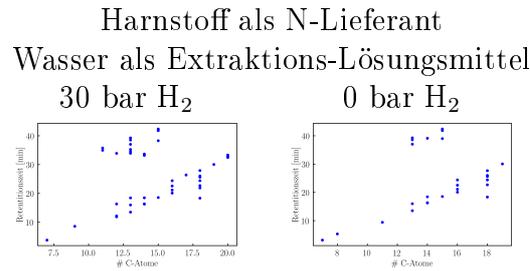


Abbildung C.223: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

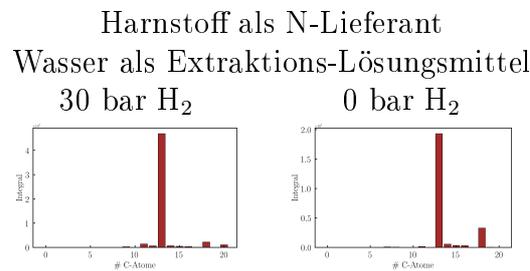


Abbildung C.224: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

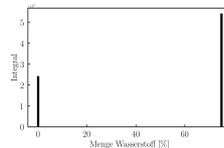


Abbildung C.225: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 2; N = 1; O = 3**

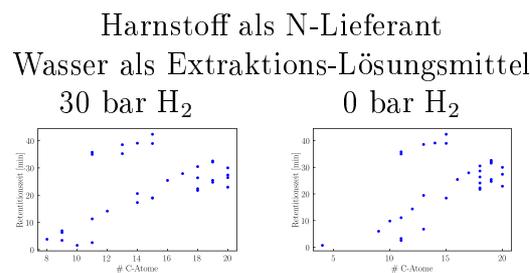


Abbildung C.226: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

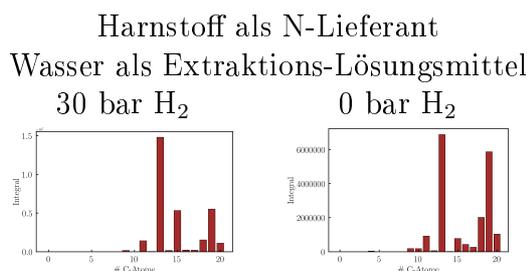


Abbildung C.227: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

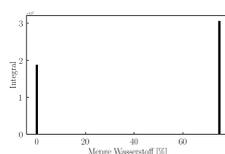


Abbildung C.228: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 2; N = 1; O = 4**

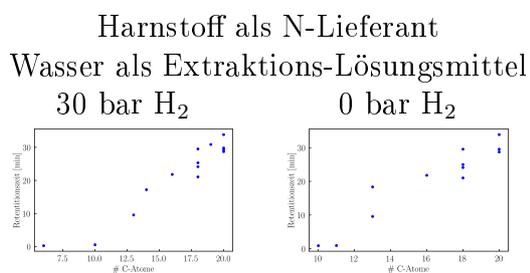


Abbildung C.229: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

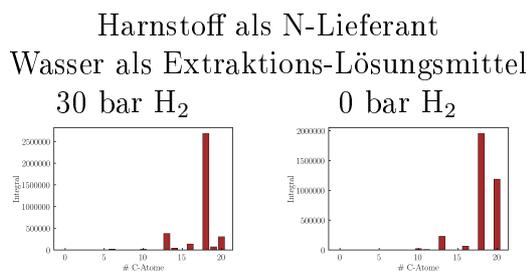


Abbildung C.230: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

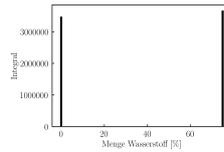


Abbildung C.231: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 2; N = 7; O = 0**

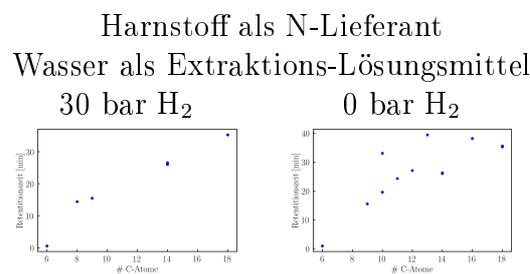


Abbildung C.232: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

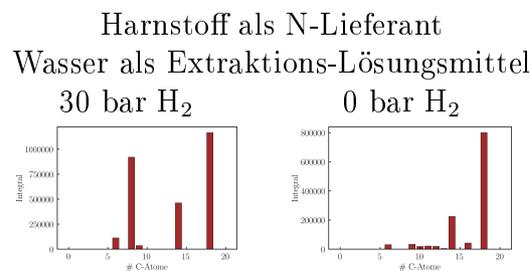


Abbildung C.233: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

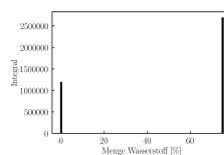


Abbildung C.234: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

DB = 2; N = 8; O = 2

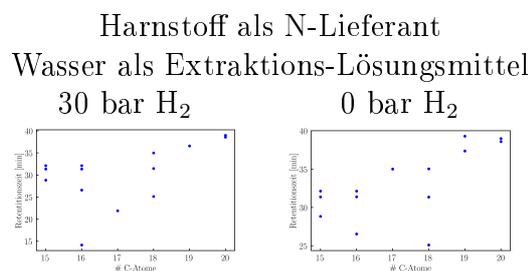


Abbildung C.235: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

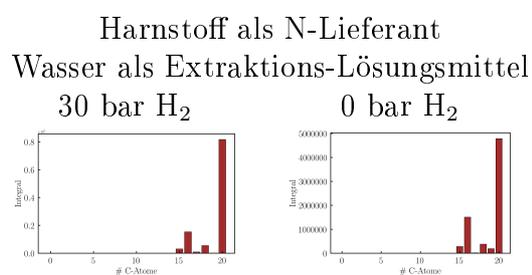
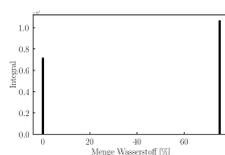


Abbildung C.236: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.



DB = 3; N = 0; O = 2

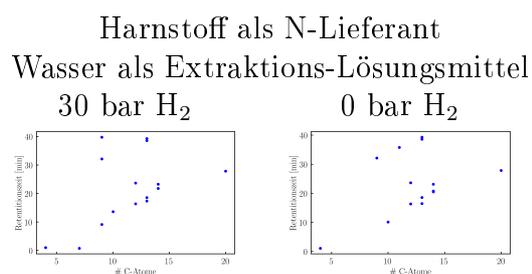


Abbildung C.237: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

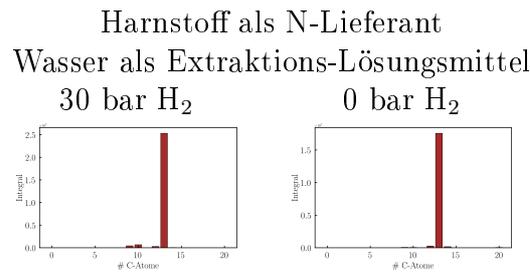


Abbildung C.238: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

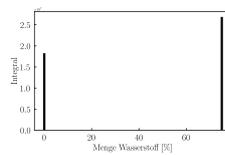


Abbildung C.239: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 3; N = 0; O = 3**

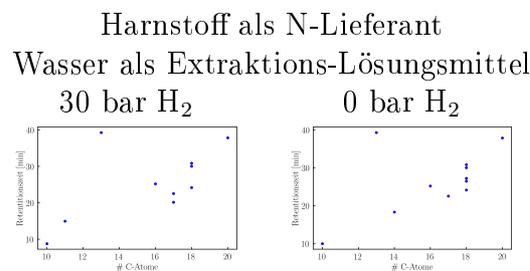


Abbildung C.240: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

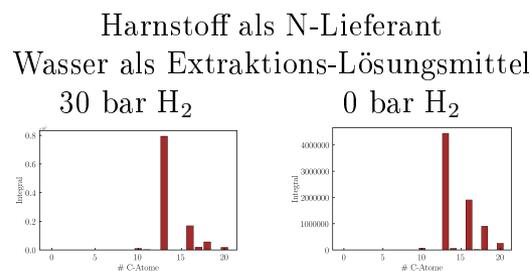


Abbildung C.241: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

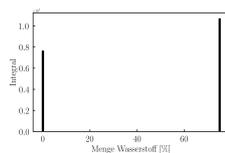


Abbildung C.242: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 3; N = 0; O = 4**

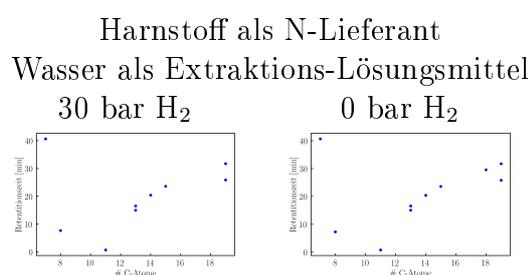


Abbildung C.243: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

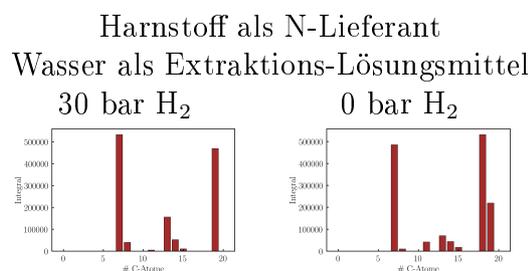


Abbildung C.244: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

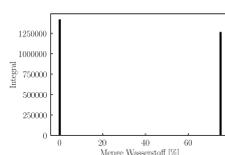


Abbildung C.245: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 3; N = 1; O = 2**

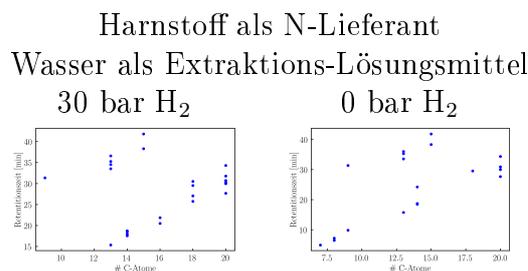


Abbildung C.246: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

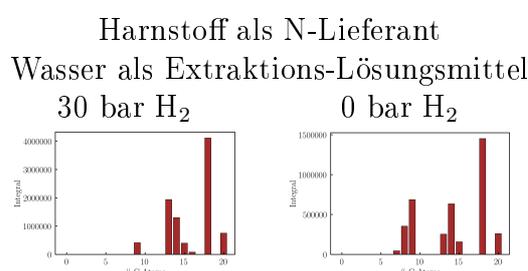


Abbildung C.247: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

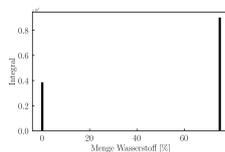


Abbildung C.248: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 3; N = 7; O = 0**

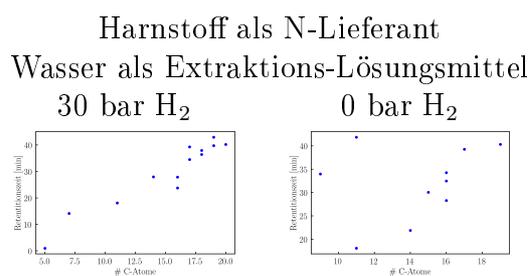


Abbildung C.249: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

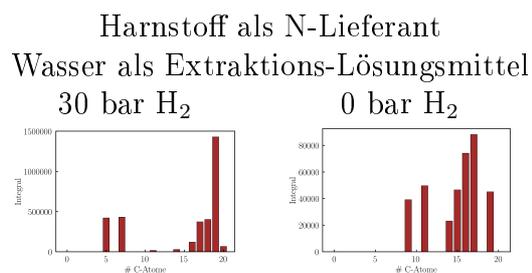


Abbildung C.250: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

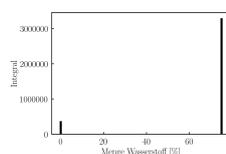


Abbildung C.251: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 3; N = 7; O = 1**

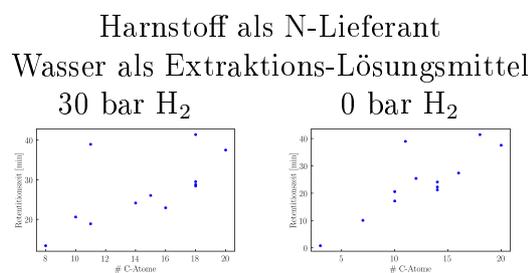


Abbildung C.252: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

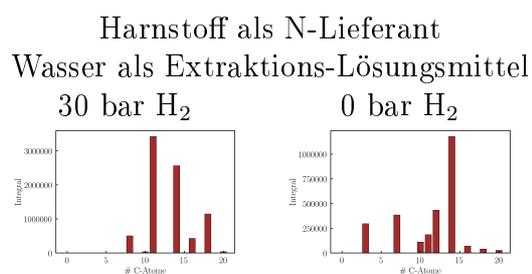


Abbildung C.253: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

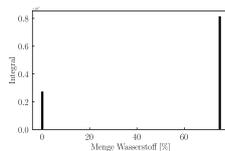


Abbildung C.254: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 4; N = 0; O = 2**

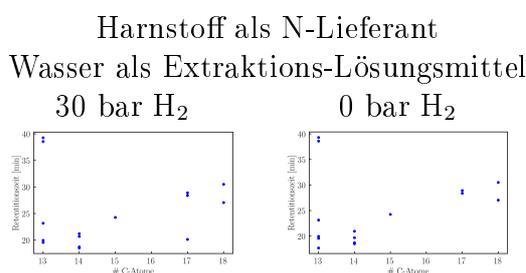


Abbildung C.255: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

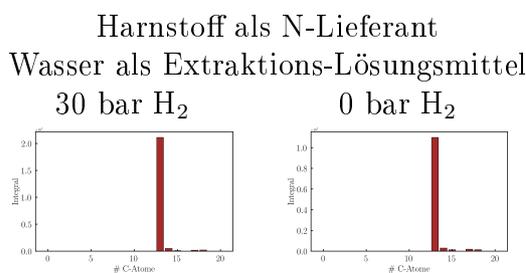


Abbildung C.256: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

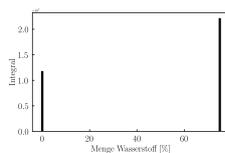


Abbildung C.257: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

DB = 4; N = 0; O = 3

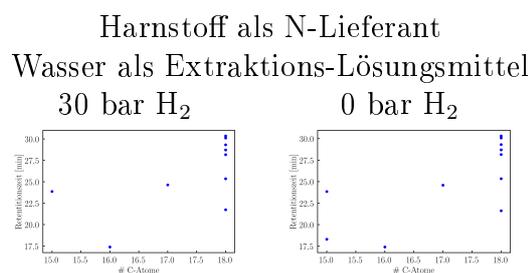


Abbildung C.258: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

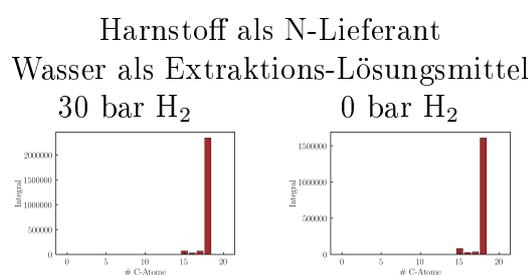


Abbildung C.259: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

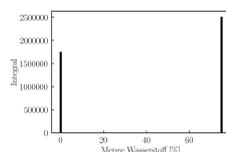


Abbildung C.260: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

DB = 4; N = 1; O = 1

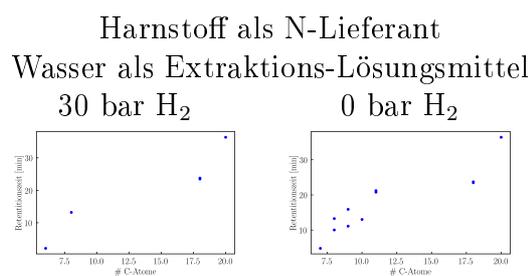


Abbildung C.261: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

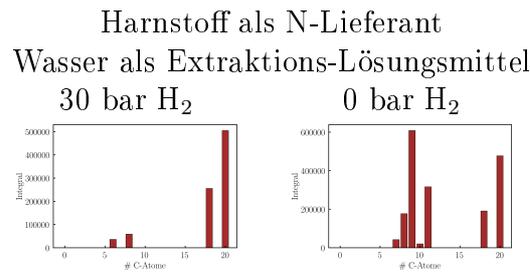


Abbildung C.262: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

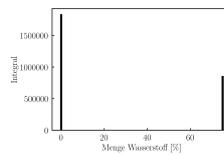


Abbildung C.263: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 4; N = 6; O = 4**

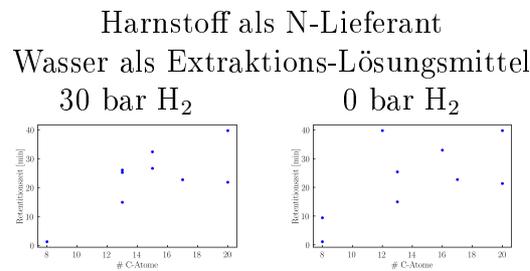


Abbildung C.264: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

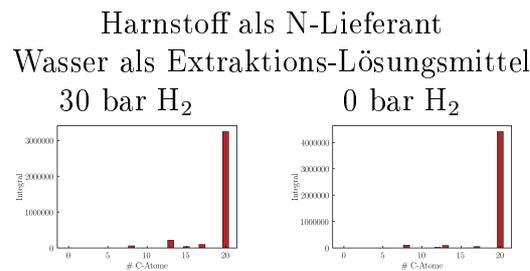


Abbildung C.265: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

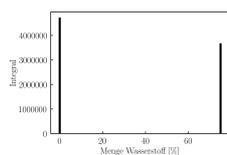


Abbildung C.266: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

DB = 5; N = 4; O = 0

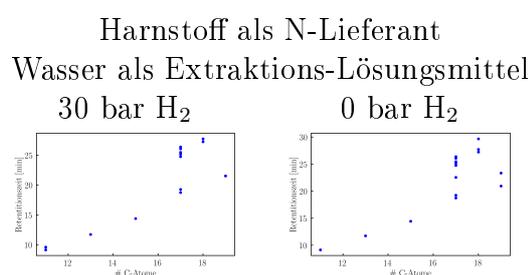


Abbildung C.267: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

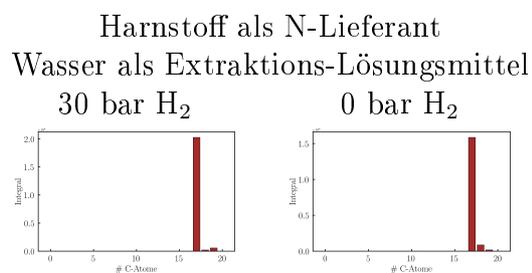


Abbildung C.268: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

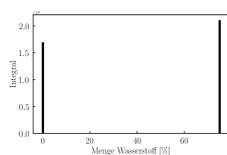


Abbildung C.269: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 5; N = 4; O = 1**

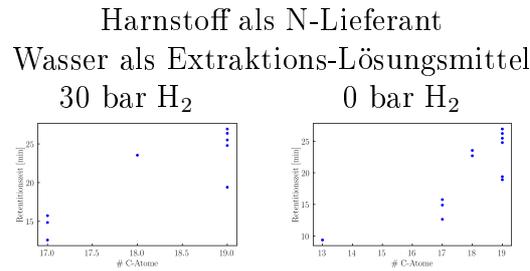


Abbildung C.270: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

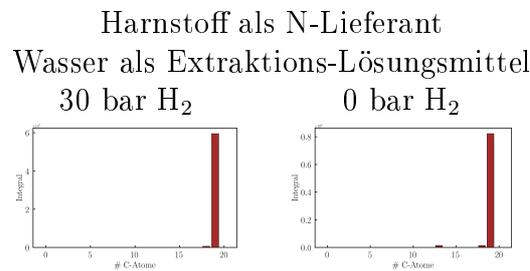


Abbildung C.271: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

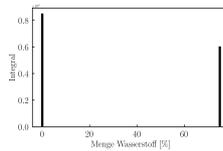


Abbildung C.272: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

**DB = 6; N = 7; O = 0**

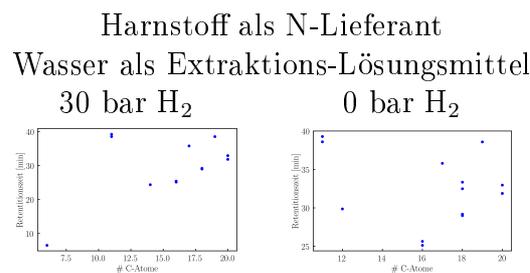


Abbildung C.273: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

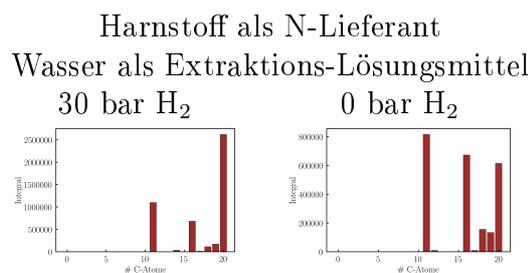


Abbildung C.274: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

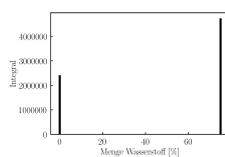


Abbildung C.275: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Wasserstoff-Partialdruck als x-Achse und Harnstoff als N-Lieferant.

## C.4 Experimente ohne Zugabe von Gasen

DB = 0; N = 0; O = 6

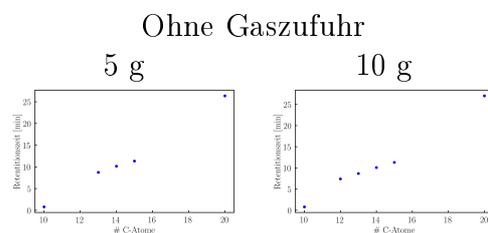


Abbildung C.276: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

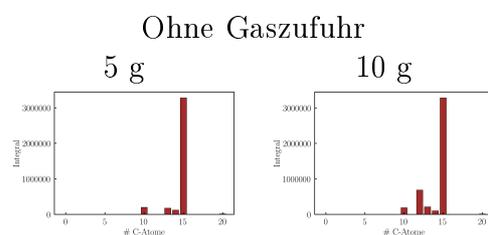


Abbildung C.277: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

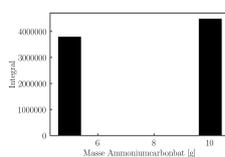


Abbildung C.278: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 0; N = 0; O = 7

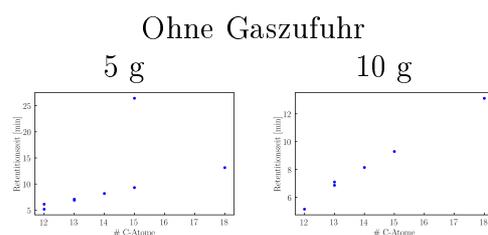


Abbildung C.279: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

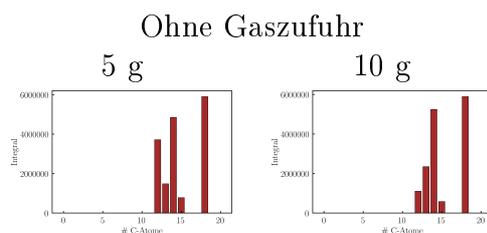


Abbildung C.280: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

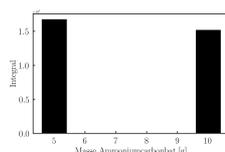


Abbildung C.281: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 0; N = 7; O = 5

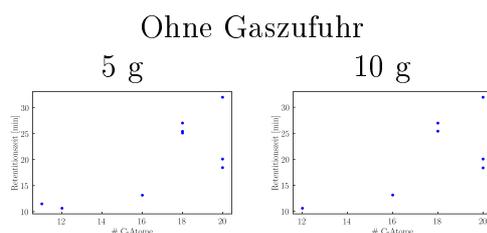


Abbildung C.282: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

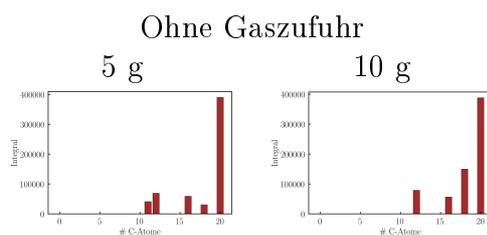


Abbildung C.283: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

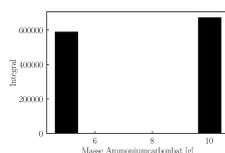


Abbildung C.284: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 0; N = 7; O = 6

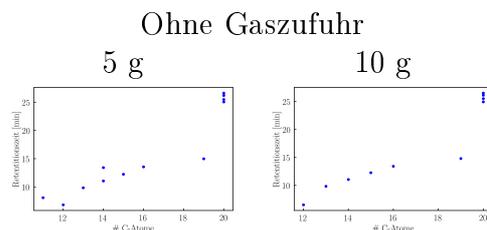


Abbildung C.285: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

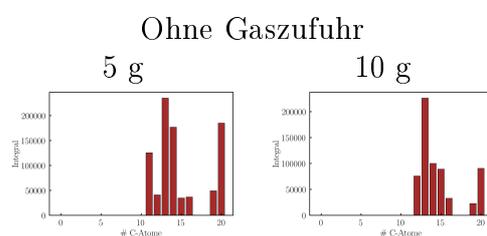


Abbildung C.286: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

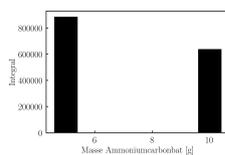


Abbildung C.287: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 0; N = 7; O = 7

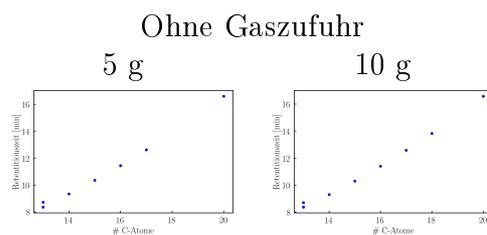


Abbildung C.288: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

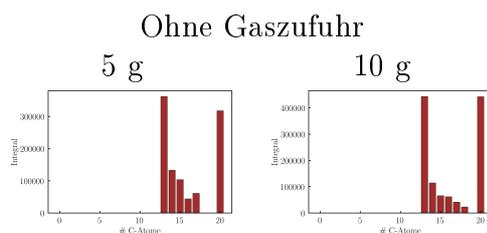


Abbildung C.289: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

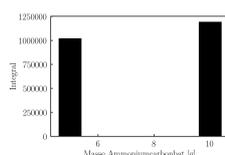


Abbildung C.290: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 1; N = 1; O = 1

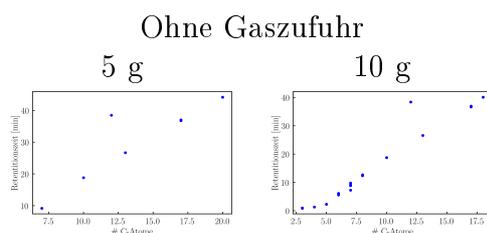


Abbildung C.291: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

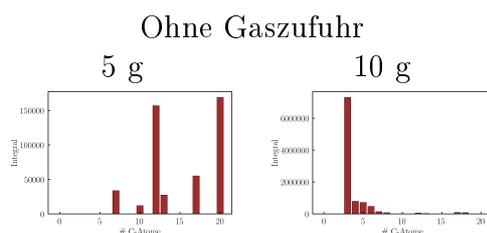


Abbildung C.292: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

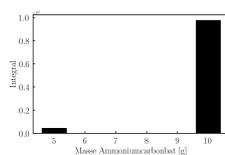


Abbildung C.293: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 1; N = 1; O = 2

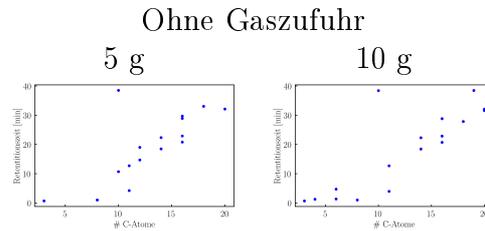


Abbildung C.294: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

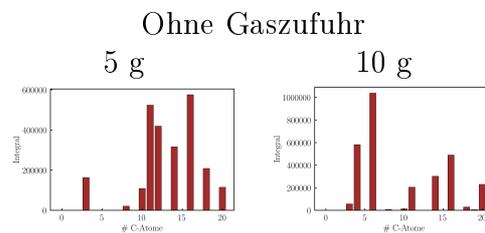


Abbildung C.295: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

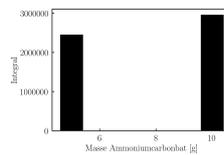


Abbildung C.296: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 1; N = 6; O = 2

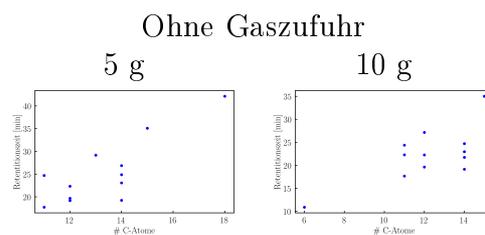


Abbildung C.297: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

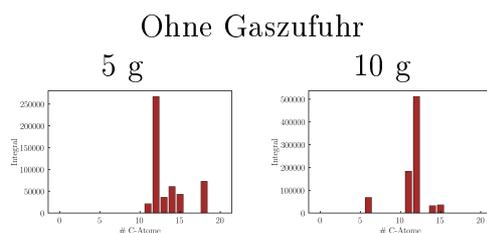


Abbildung C.298: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

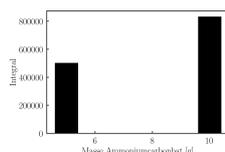


Abbildung C.299: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 1; N = 6; O = 3

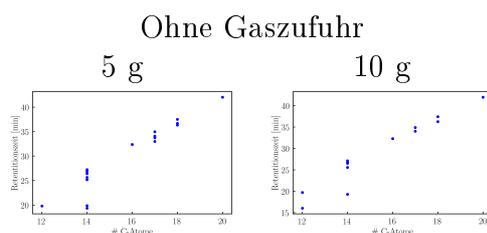


Abbildung C.300: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

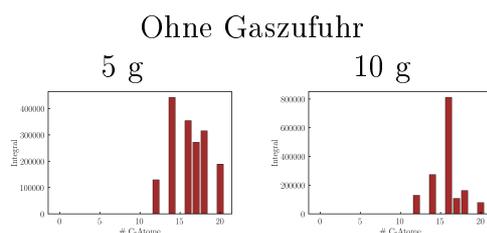


Abbildung C.301: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

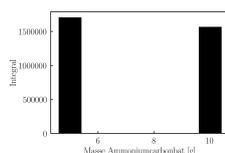


Abbildung C.302: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 1; N = 6; O = 4

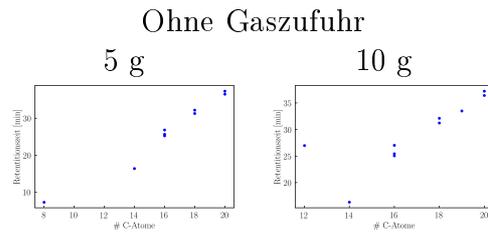


Abbildung C.303: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

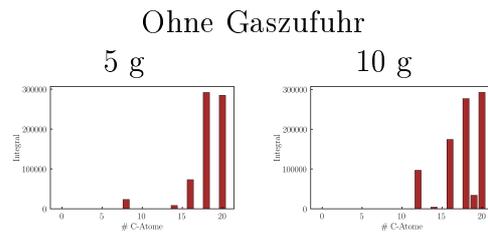
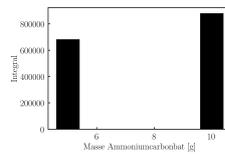


Abbildung C.304: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.



DB = 2; N = 1; O = 1

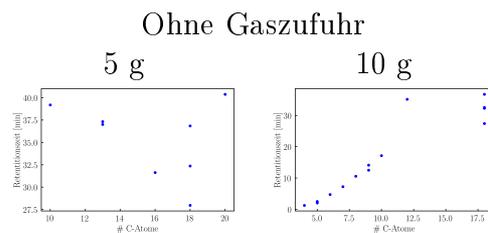


Abbildung C.305: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

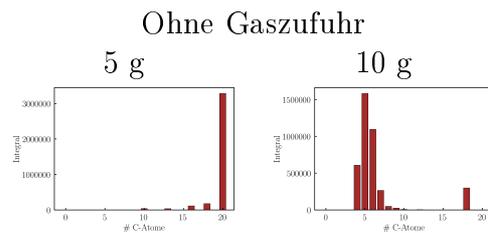


Abbildung C.306: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

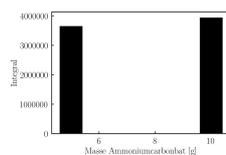


Abbildung C.307: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 2; N = 1; O = 3

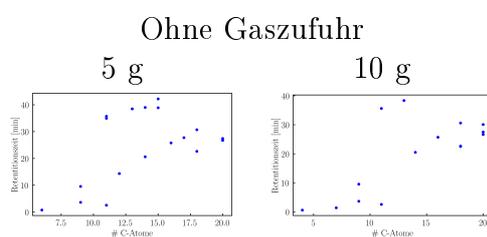


Abbildung C.308: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

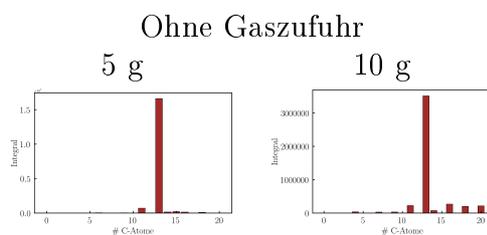


Abbildung C.309: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

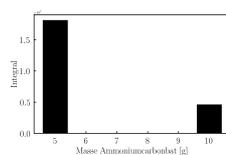


Abbildung C.310: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 3; N = 0; O = 2

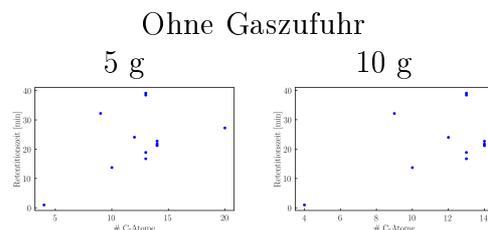


Abbildung C.311: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

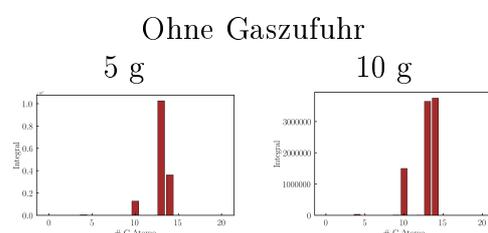


Abbildung C.312: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

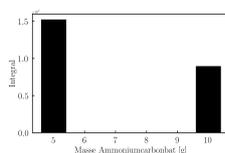


Abbildung C.313: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 3; N = 1; O = 2

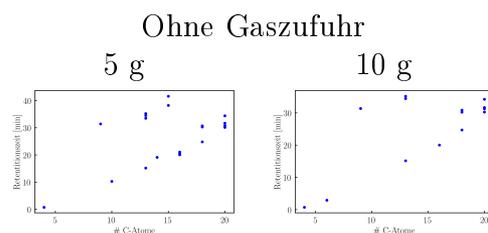


Abbildung C.314: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

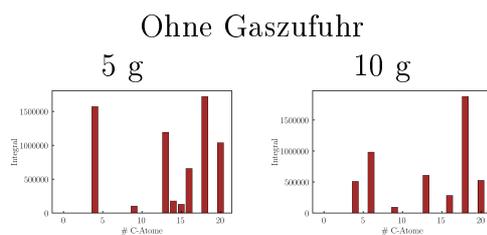


Abbildung C.315: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

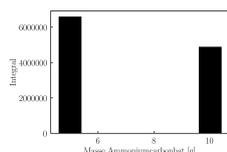


Abbildung C.316: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 4; N = 0; O = 2

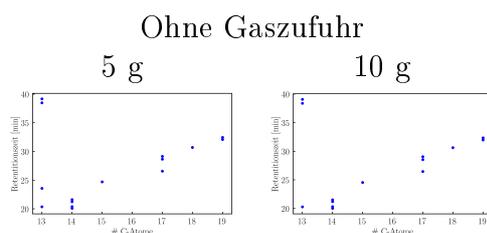


Abbildung C.317: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

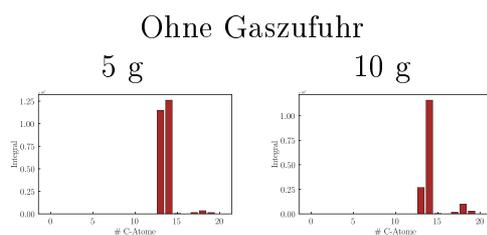


Abbildung C.318: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

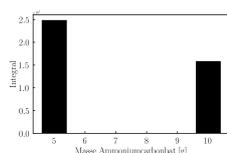


Abbildung C.319: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 4; N = 6; O = 2

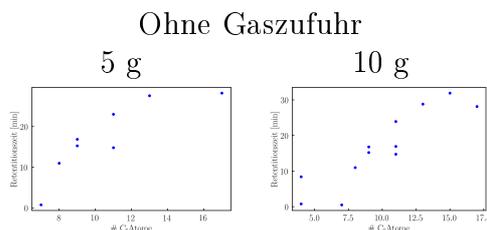


Abbildung C.320: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

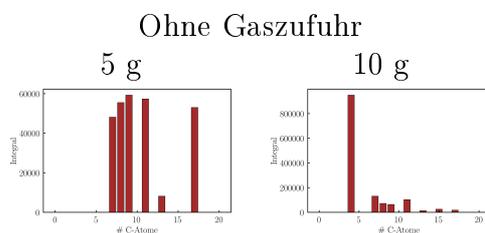


Abbildung C.321: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

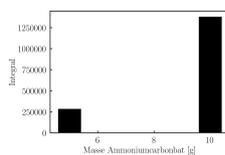


Abbildung C.322: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 4; N = 7; O = 0

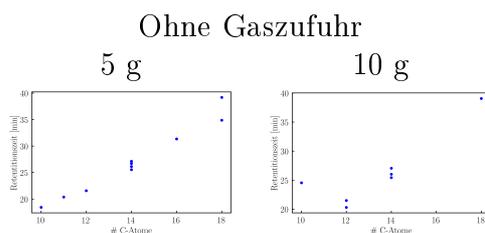


Abbildung C.323: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

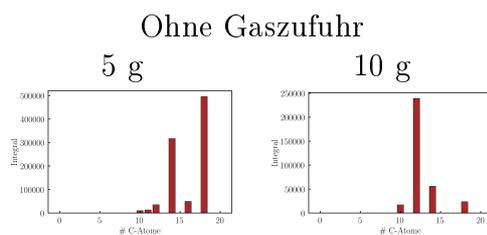


Abbildung C.324: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

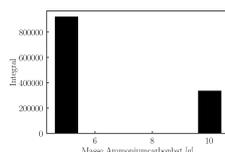


Abbildung C.325: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 5; N = 0; O = 2

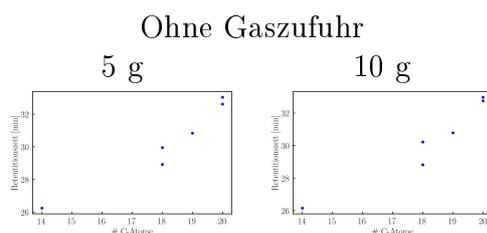


Abbildung C.326: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

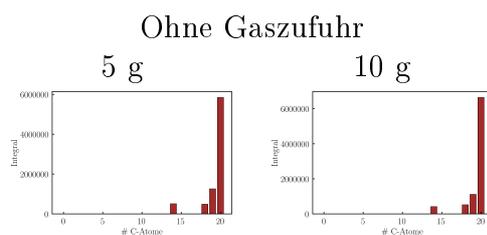


Abbildung C.327: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

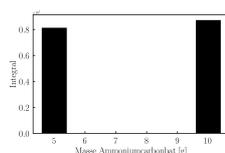


Abbildung C.328: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 6; N = 0; O = 2

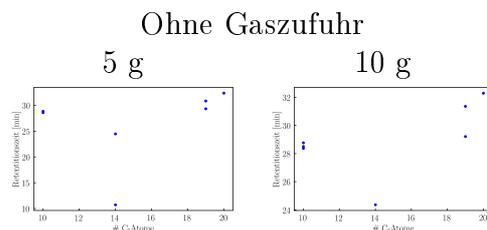


Abbildung C.329: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

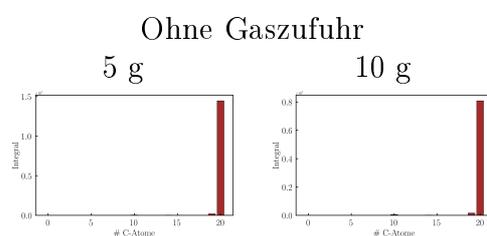


Abbildung C.330: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

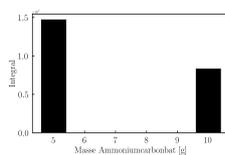


Abbildung C.331: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 6; N = 7; O = 0

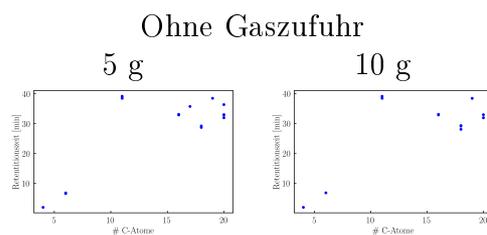


Abbildung C.332: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

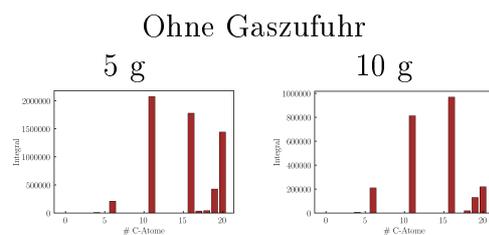


Abbildung C.333: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

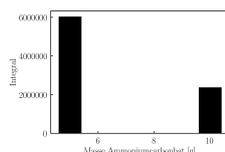


Abbildung C.334: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

DB = 7; N = 6; O = 1

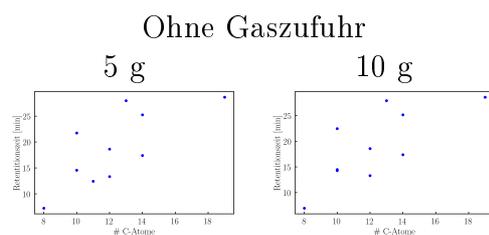


Abbildung C.335: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

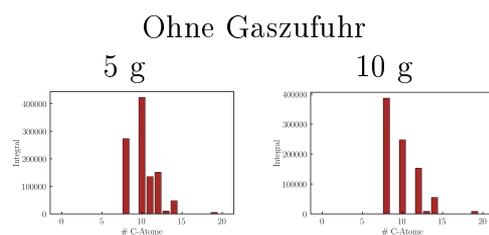


Abbildung C.336: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

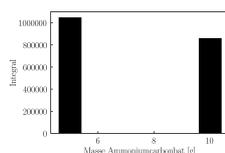


Abbildung C.337: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat als x-Achse und keiner Zufuhr von Gasen.

## C.5 Experimente mit unterschiedlicher Temperatur

DB = 0; N = 0; O = 4

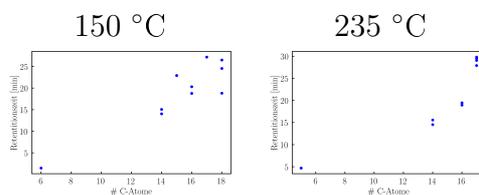


Abbildung C.338: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

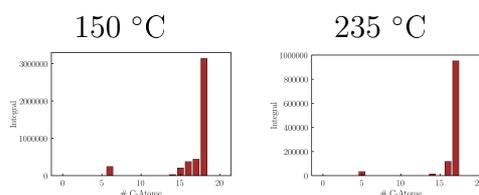


Abbildung C.339: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

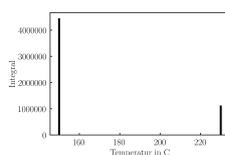


Abbildung C.340: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit Temperatur als x-Achse.

DB = 0; N = 0; O = 5

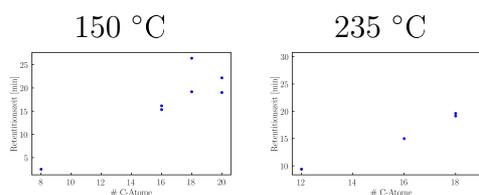


Abbildung C.341: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

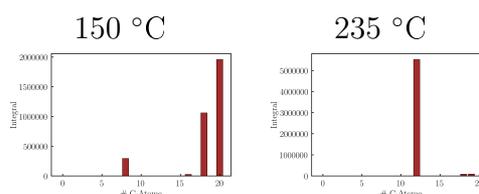


Abbildung C.342: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

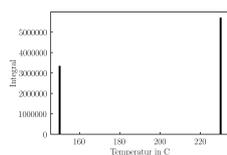


Abbildung C.343: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit Temperatur als x-Achse.

**DB = 0; N = 1; O = 0**

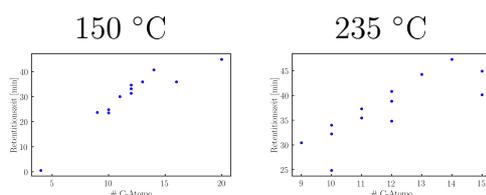


Abbildung C.344: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

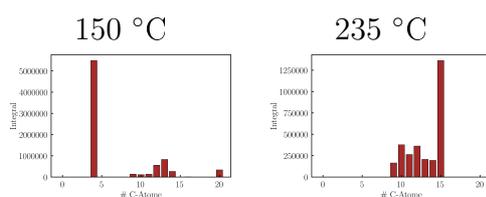


Abbildung C.345: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

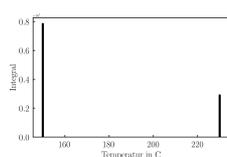


Abbildung C.346: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit Temperatur als x-Achse.

**DB = 0; N = 7; O = 3**

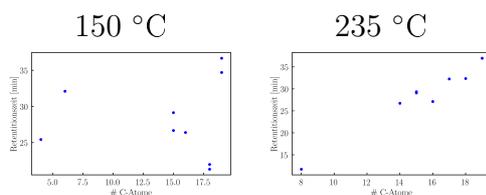


Abbildung C.347: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

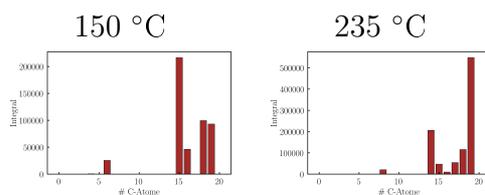


Abbildung C.348: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

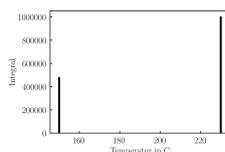


Abbildung C.349: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit Temperatur als x-Achse.

**DB = 1; N = 1; O = 1**

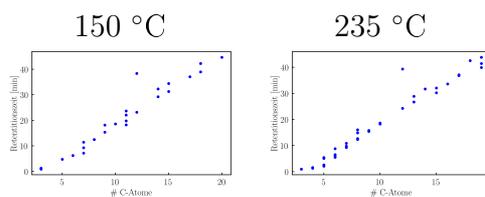


Abbildung C.350: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

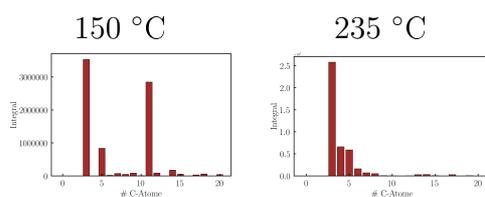


Abbildung C.351: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

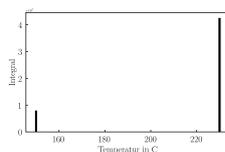


Abbildung C.352: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit Temperatur als x-Achse.

DB = 1; N = 1; O = 2

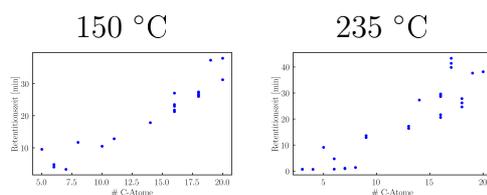


Abbildung C.353: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

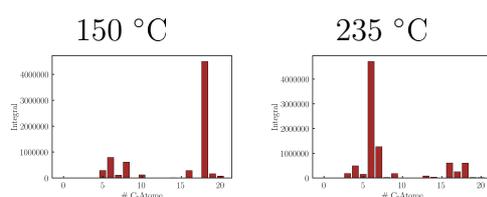


Abbildung C.354: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

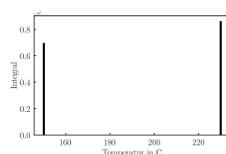


Abbildung C.355: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit Temperatur als x-Achse.

DB = 2; N = 1; O = 1

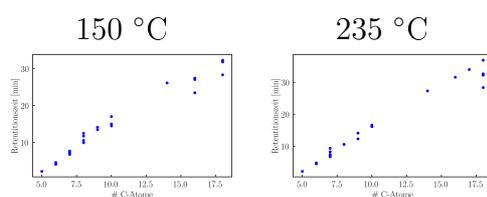


Abbildung C.356: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

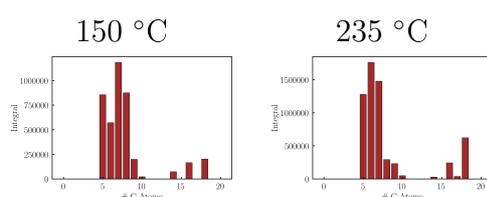


Abbildung C.357: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

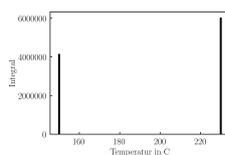


Abbildung C.358: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit Temperatur als x-Achse.

**DB = 2; N = 1; O = 2**

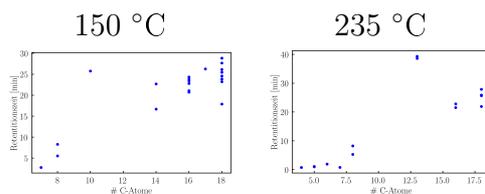


Abbildung C.359: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

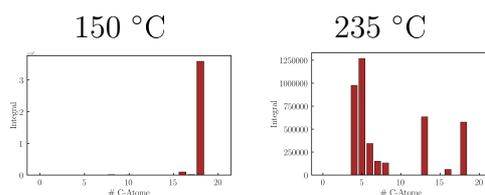


Abbildung C.360: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

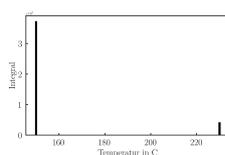


Abbildung C.361: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit Temperatur als x-Achse.

**DB = 2; N = 1; O = 3**

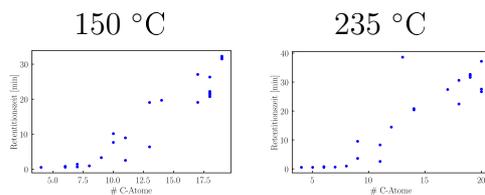


Abbildung C.362: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

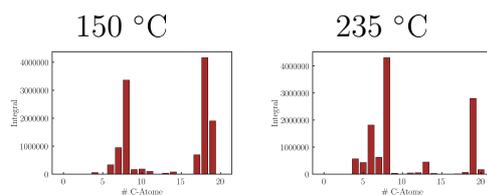


Abbildung C.363: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

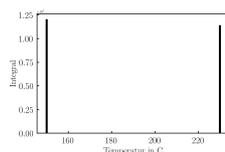


Abbildung C.364: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit Temperatur als x-Achse.

**DB = 2; N = 7; O = 0**

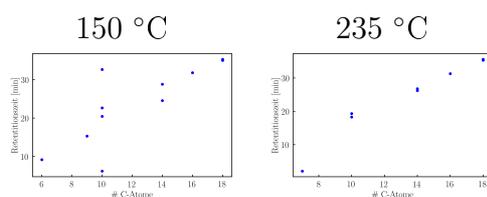


Abbildung C.365: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

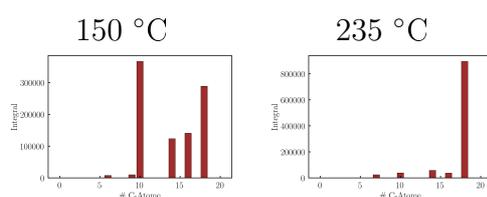


Abbildung C.366: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

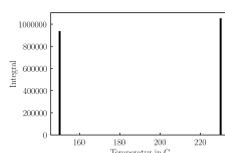


Abbildung C.367: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit Temperatur als x-Achse.

**DB = 3; N = 1; O = 2**

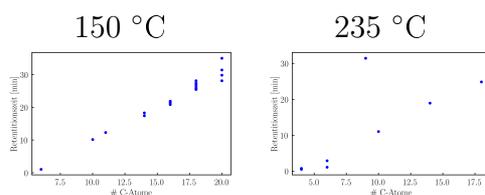


Abbildung C.368: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

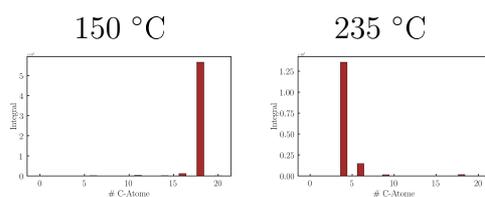


Abbildung C.369: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

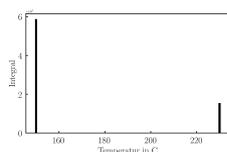


Abbildung C.370: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit Temperatur als x-Achse.

**DB = 6; N = 7; O = 0**

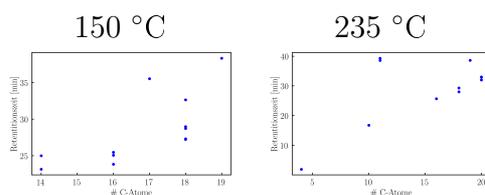


Abbildung C.371: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

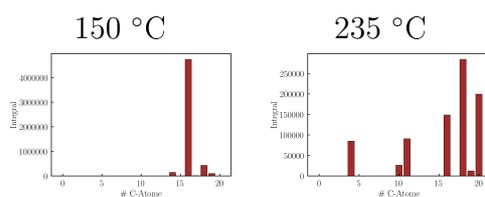


Abbildung C.372: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

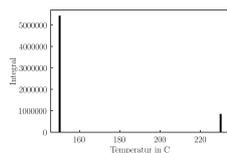


Abbildung C.373: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit Temperatur als x-Achse.

## C.6 Experimente mit verändertem Partialdruck

DB = 0; N = 1; O = 0

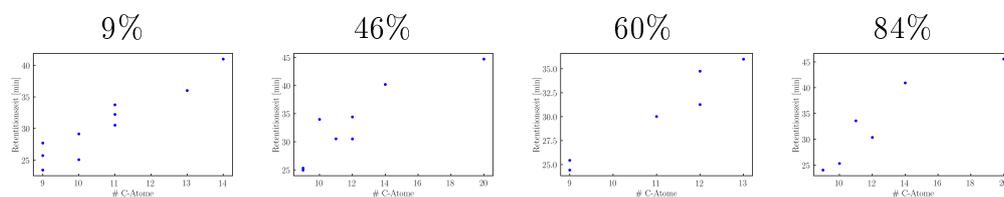


Abbildung C.374: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

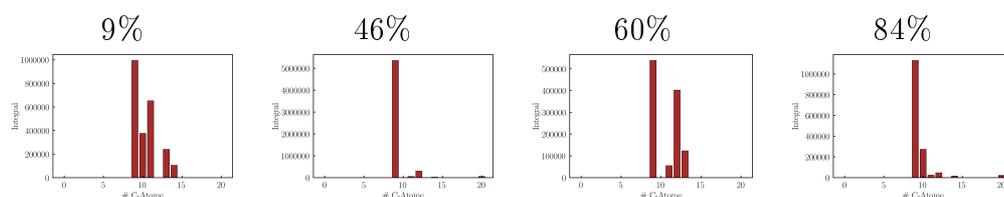


Abbildung C.375: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

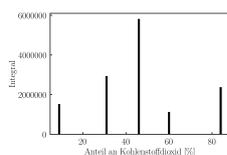


Abbildung C.376: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Kohlenstoffdioxidgehalt in [%] als x-Achse.

DB = 1; N = 1; O = 1

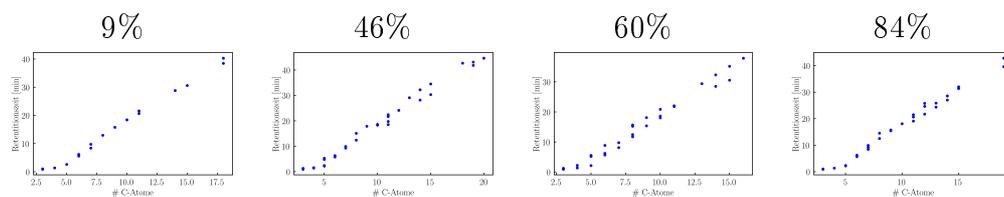


Abbildung C.377: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

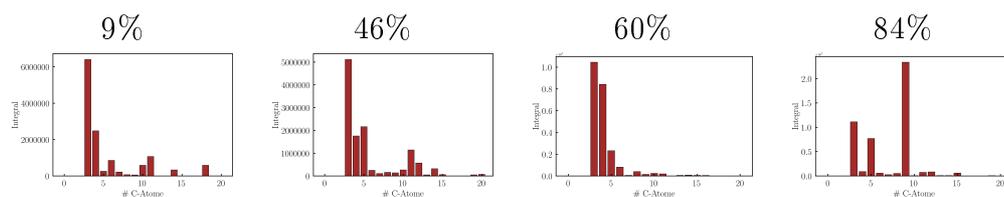


Abbildung C.378: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

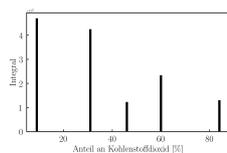


Abbildung C.379: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Kohlenstoffdioxidgehalt in [%] als x-Achse.

**DB = 1; N = 1; O = 2**

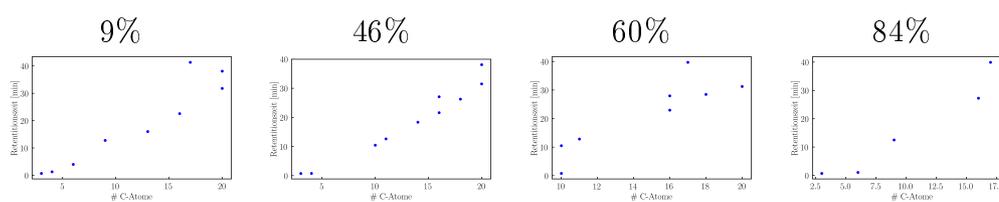


Abbildung C.380: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

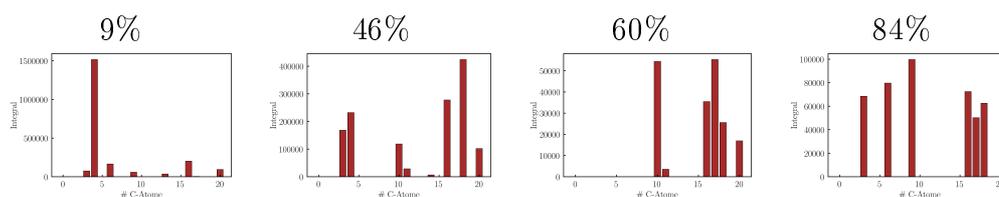
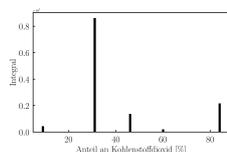


Abbildung C.381: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.



**DB = 1; N = 2; O = 1**

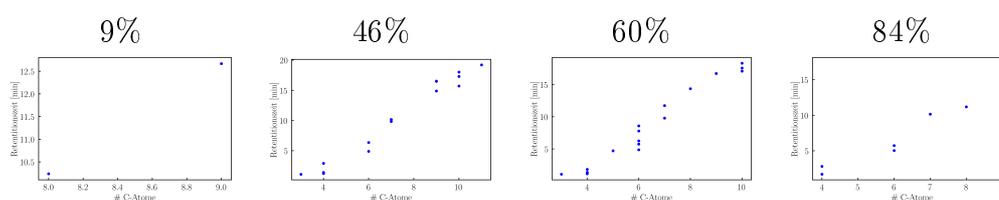


Abbildung C.382: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

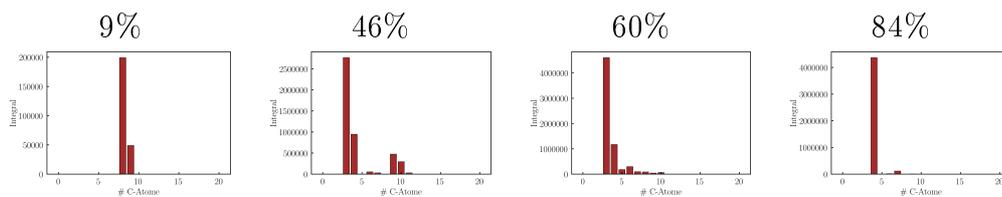


Abbildung C.383: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

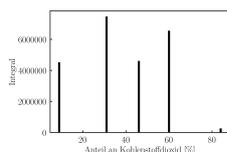


Abbildung C.384: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Kohlenstoffdioxidgehalt in [%] als x-Achse.

$$\text{DB} = 2; \text{N} = 1; \text{O} = 1$$

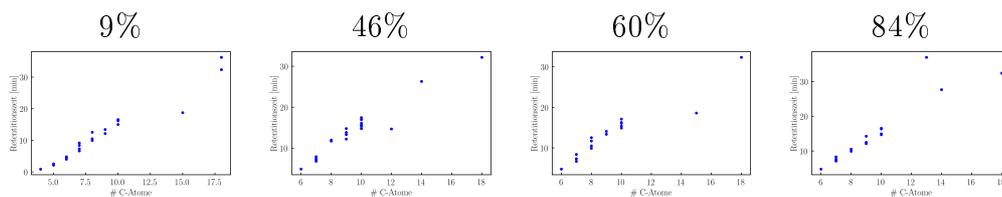


Abbildung C.385: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

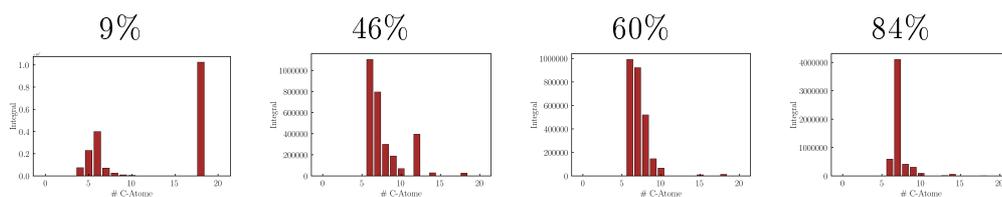


Abbildung C.386: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

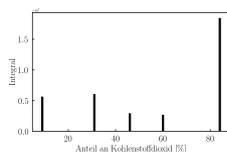


Abbildung C.387: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Kohlenstoffdioxidgehalt in [%] als x-Achse.

DB = 2; N = 1; O = 2

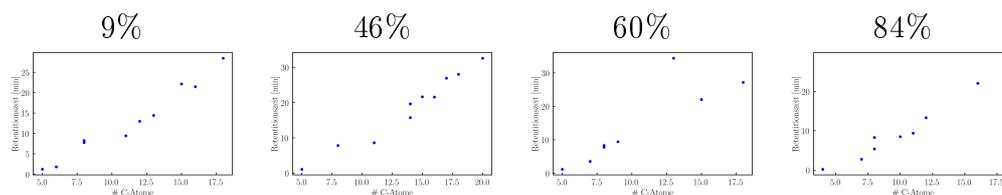


Abbildung C.388: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

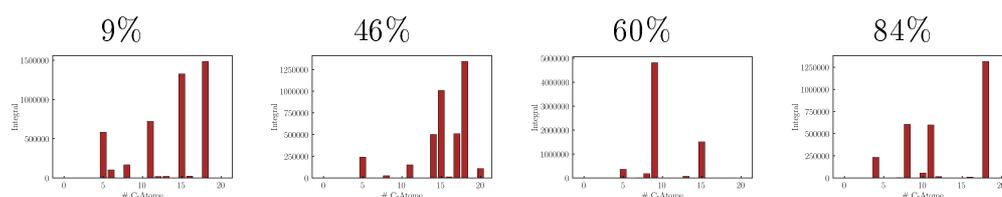


Abbildung C.389: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

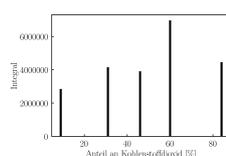


Abbildung C.390: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Kohlenstoffdioxidgehalt in [%] als x-Achse.

DB = 2; N = 2; O = 1

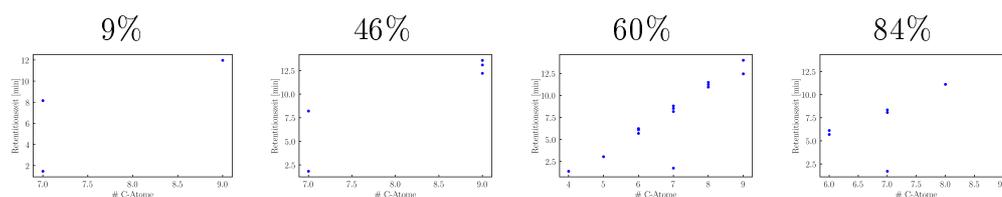


Abbildung C.391: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

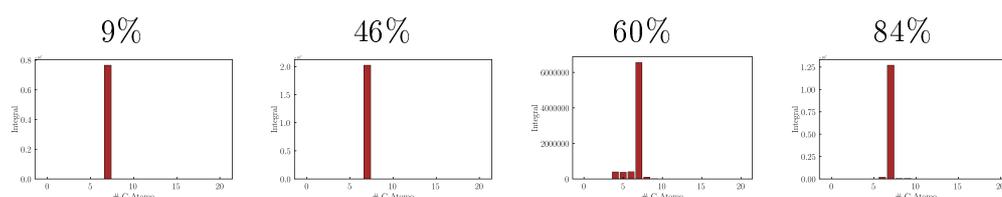


Abbildung C.392: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

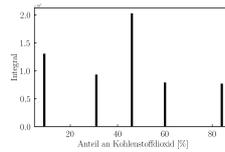


Abbildung C.393: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Kohlenstoffdioxidgehalt in [%] als x-Achse.

DB = 5; N = 1; O = 2

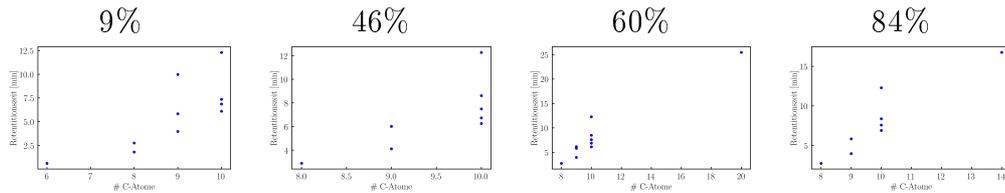


Abbildung C.394: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

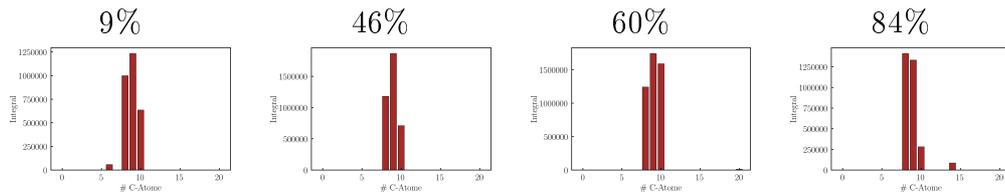


Abbildung C.395: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

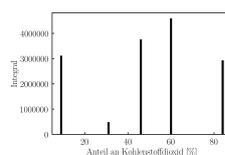


Abbildung C.396: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Kohlenstoffdioxidgehalt in [%] als x-Achse.

DB = 6; N = 1; O = 1

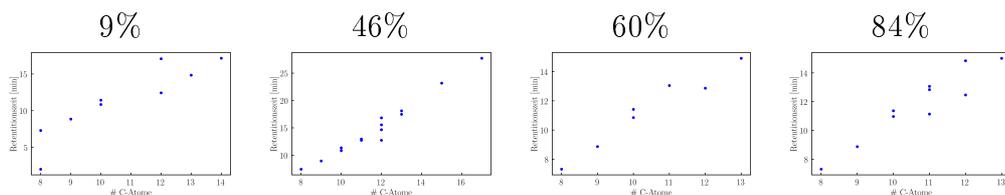


Abbildung C.397: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

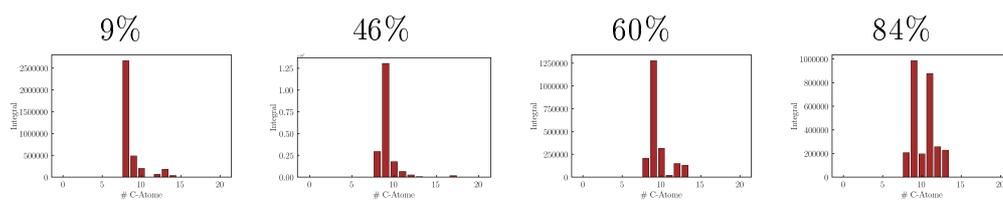


Abbildung C.398: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

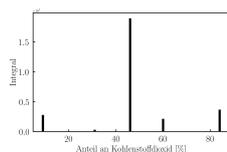


Abbildung C.399: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit dem Kohlenstoffdioxidgehalt in [%] als x-Achse.

## C.7 Experimente mit veränderter Ammoniumcarbonat-Konzentration

DB = 0; N = 0; O = 4

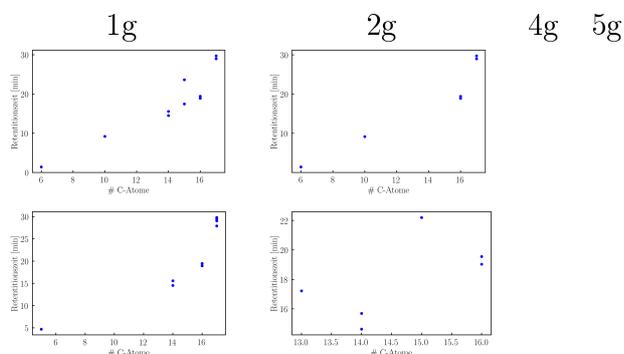


Abbildung C.400: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

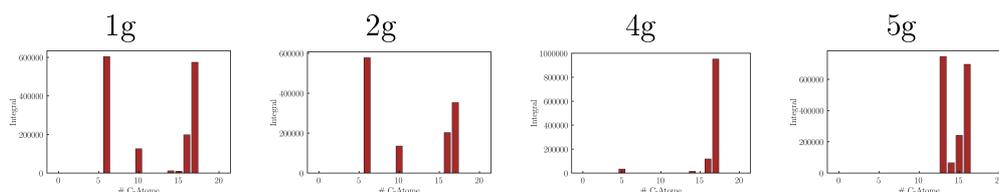


Abbildung C.401: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

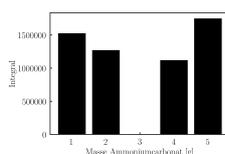


Abbildung C.402: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 0; N = 0; O = 5

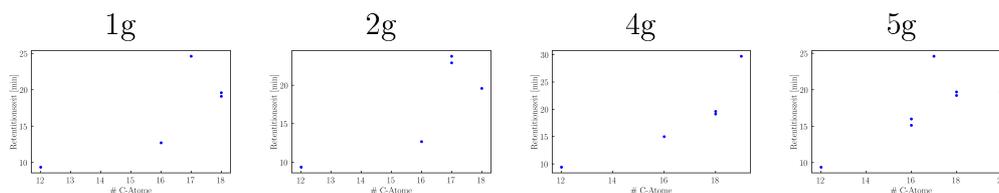


Abbildung C.403: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

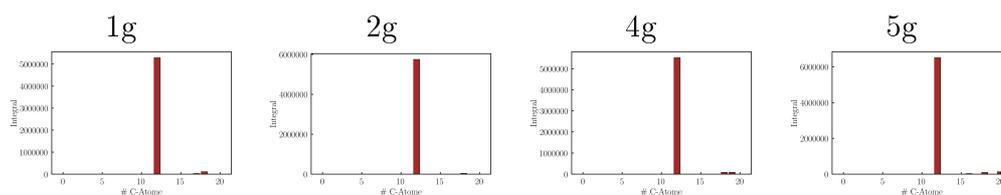


Abbildung C.404: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

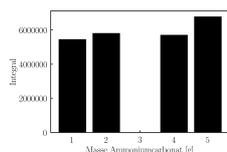


Abbildung C.405: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 0; N = 0; O = 6

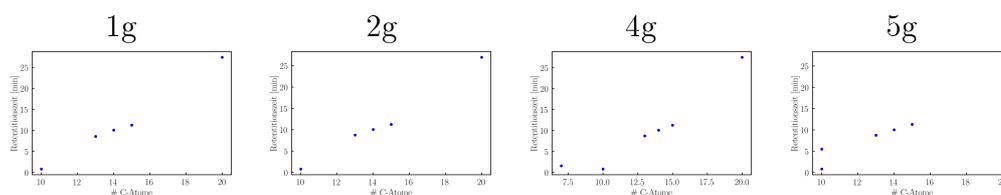


Abbildung C.406: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

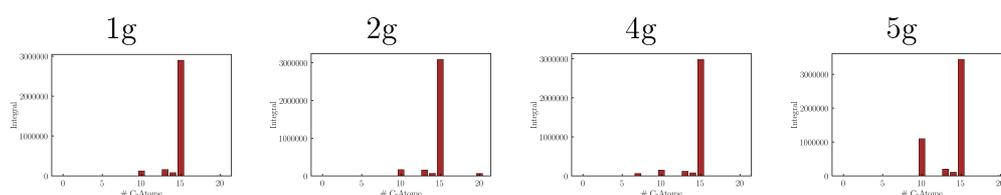


Abbildung C.407: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

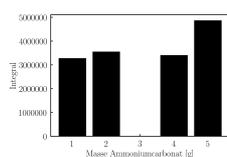


Abbildung C.408: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 0; N = 0; O = 7

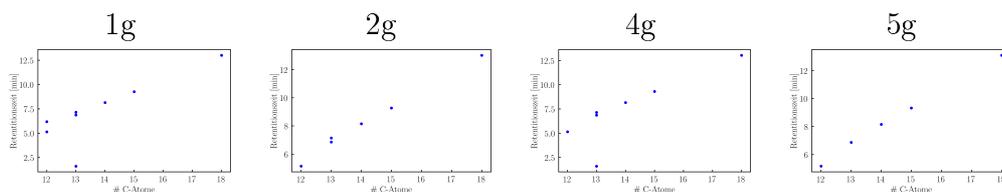


Abbildung C.409: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

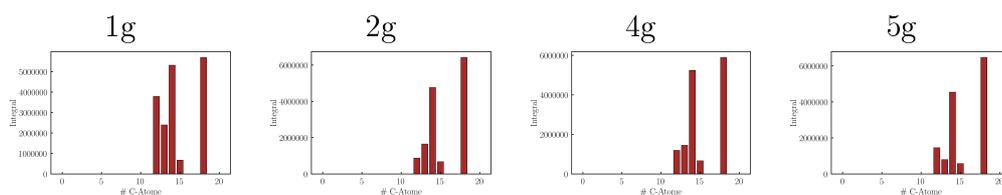


Abbildung C.410: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

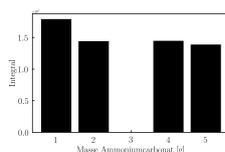


Abbildung C.411: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 0; N = 1; O = 2

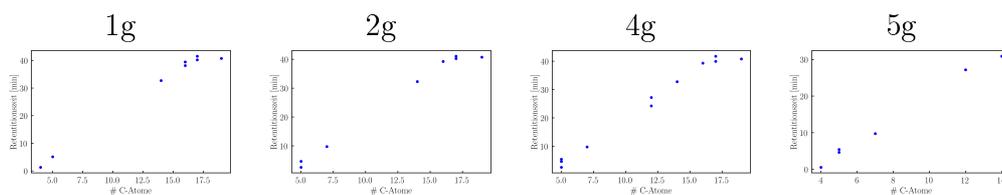


Abbildung C.412: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

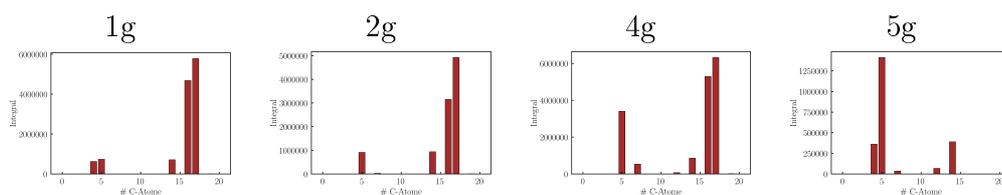


Abbildung C.413: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

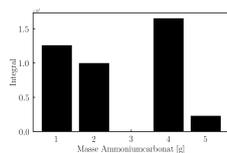


Abbildung C.414: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 0; N = 7; O = 2

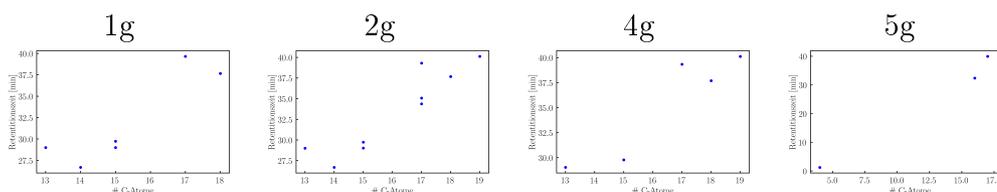


Abbildung C.415: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

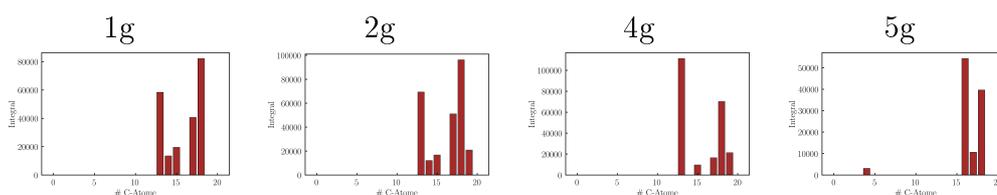


Abbildung C.416: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

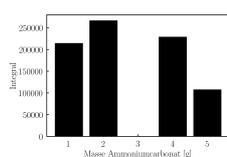


Abbildung C.417: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 0; N = 7; O = 4

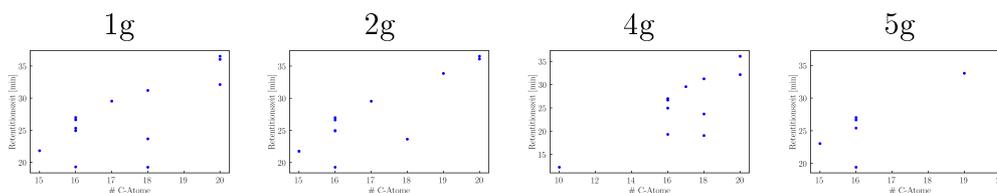


Abbildung C.418: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

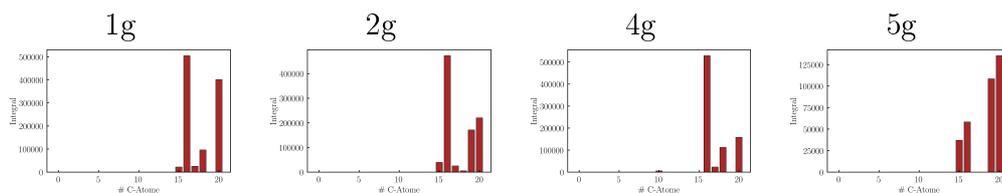


Abbildung C.419: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

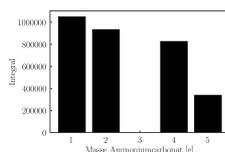


Abbildung C.420: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

**DB = 0; N = 7; O = 5**

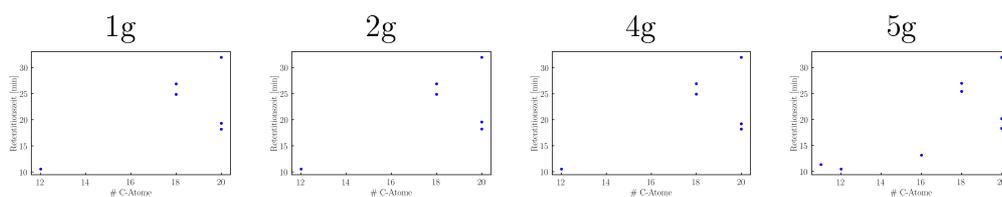


Abbildung C.421: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

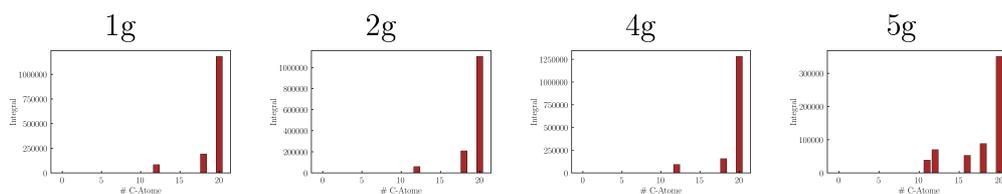


Abbildung C.422: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

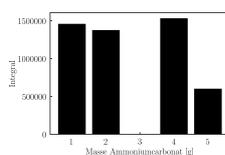


Abbildung C.423: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 0; N = 7; O = 6

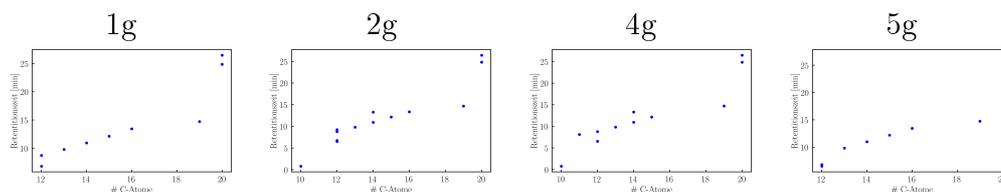


Abbildung C.424: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

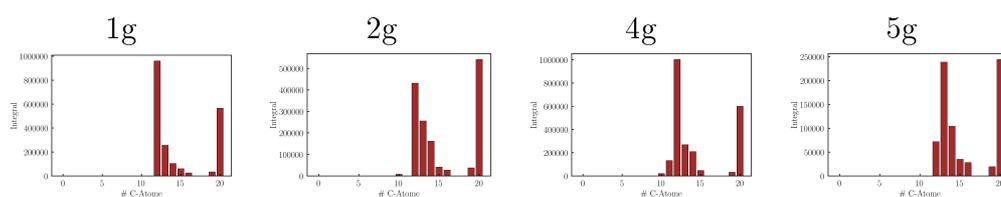


Abbildung C.425: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

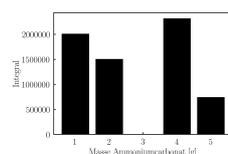


Abbildung C.426: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 0; N = 7; O = 7

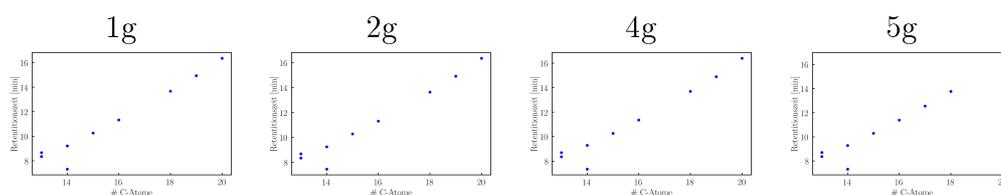


Abbildung C.427: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

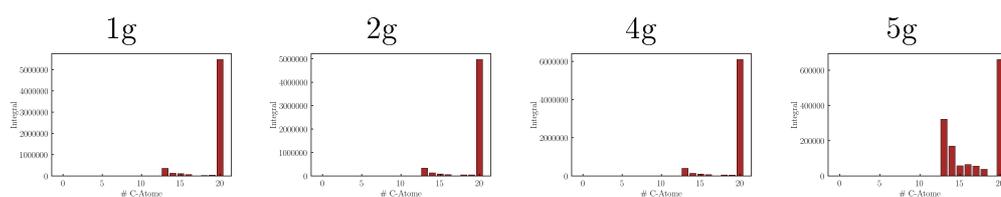


Abbildung C.428: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

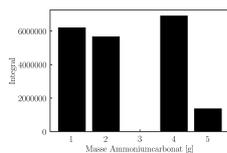


Abbildung C.429: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 1; N = 1; O = 1

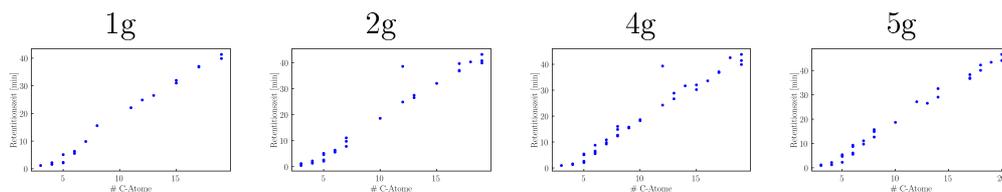


Abbildung C.430: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

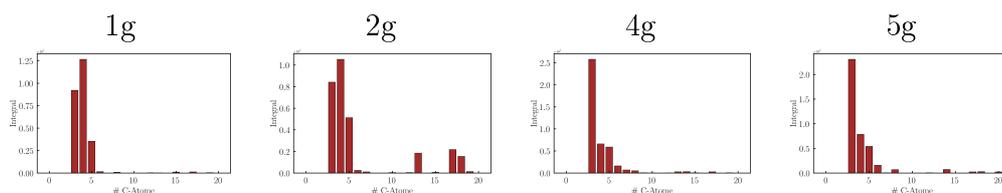


Abbildung C.431: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

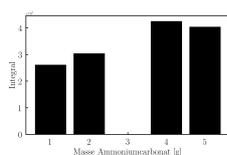


Abbildung C.432: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 1; N = 1; O = 2

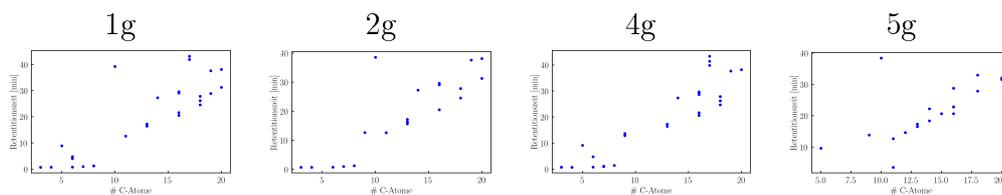


Abbildung C.433: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

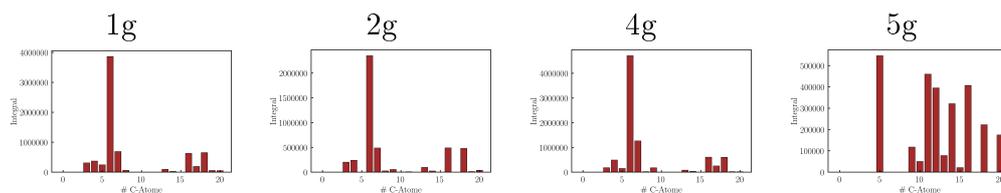


Abbildung C.434: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

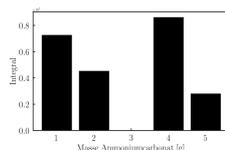


Abbildung C.435: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 1; N = 1; O = 3

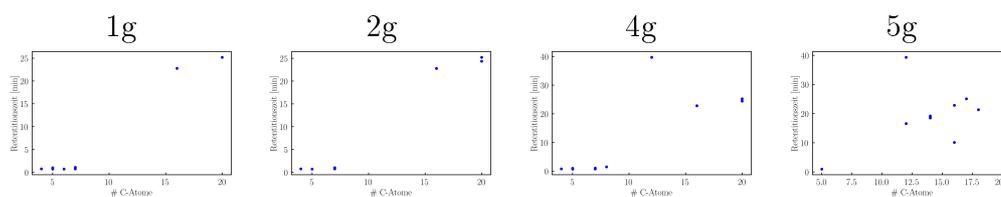


Abbildung C.436: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

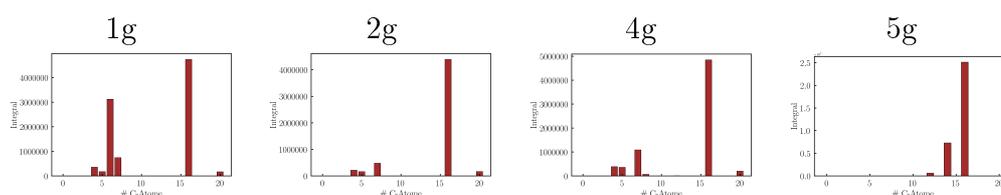


Abbildung C.437: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

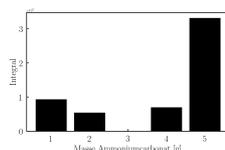


Abbildung C.438: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 1; N = 6; O = 2

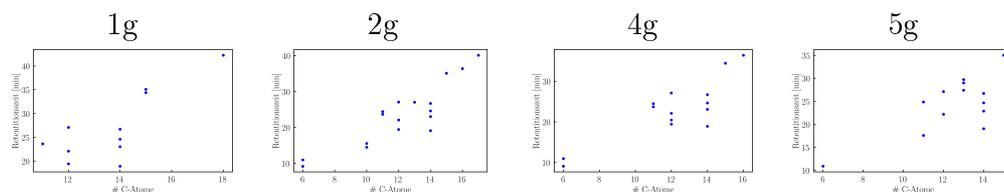


Abbildung C.439: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

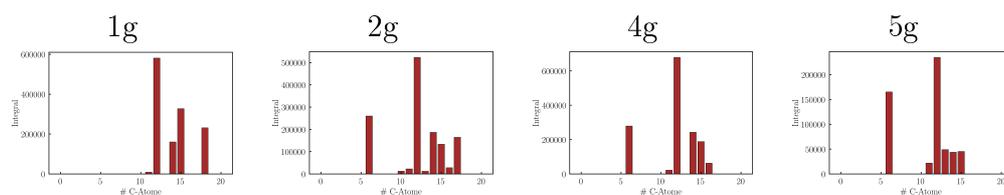


Abbildung C.440: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

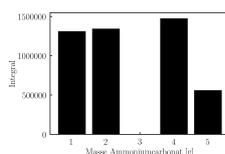


Abbildung C.441: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 1; N = 6; O = 3

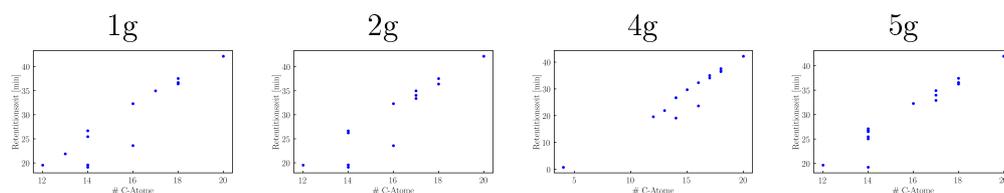


Abbildung C.442: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

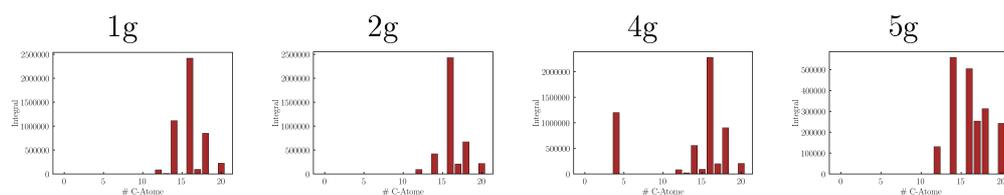


Abbildung C.443: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

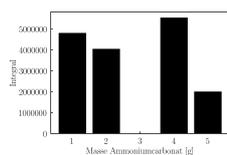


Abbildung C.444: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 1; N = 6; O = 4

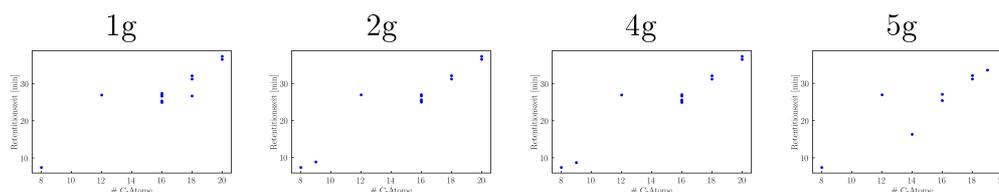


Abbildung C.445: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

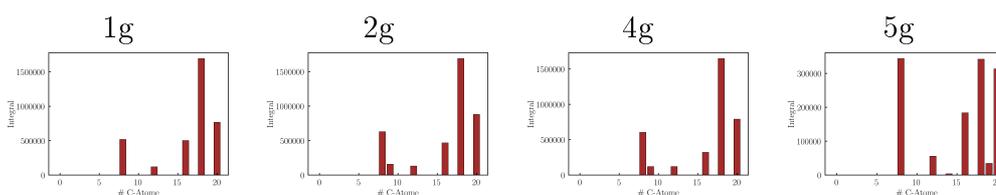


Abbildung C.446: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

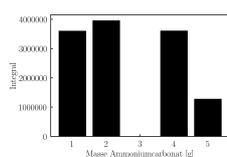


Abbildung C.447: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 2; N = 1; O = 1

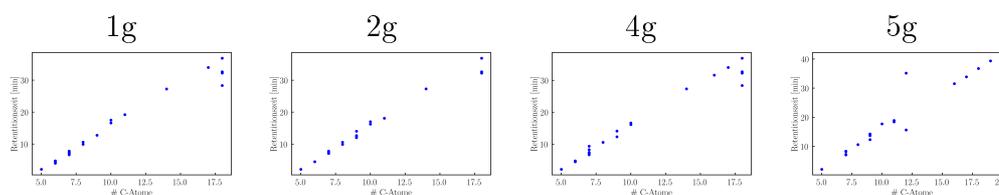


Abbildung C.448: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

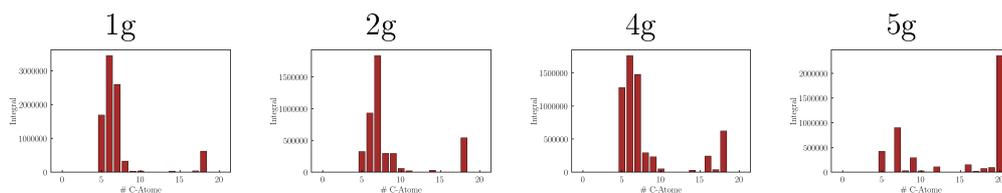


Abbildung C.449: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

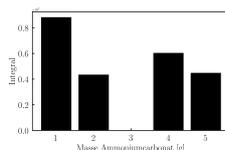


Abbildung C.450: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

**DB = 2; N = 1; O = 2**

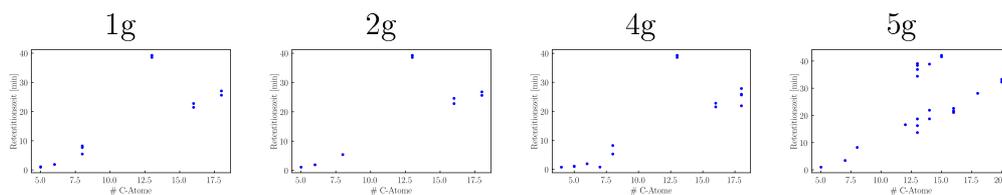


Abbildung C.451: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

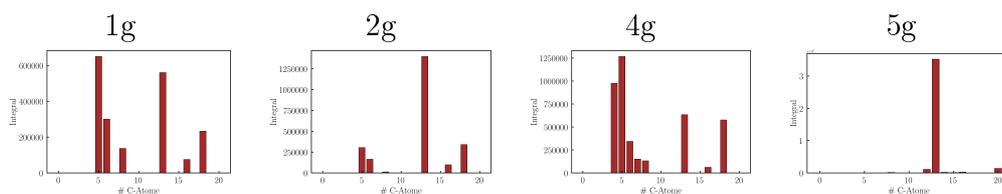


Abbildung C.452: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

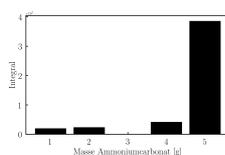


Abbildung C.453: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 2; N = 2; O = 1

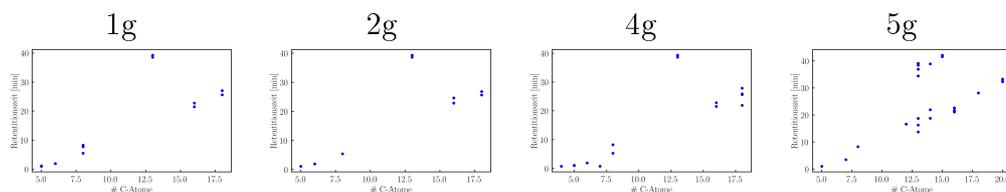


Abbildung C.454: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

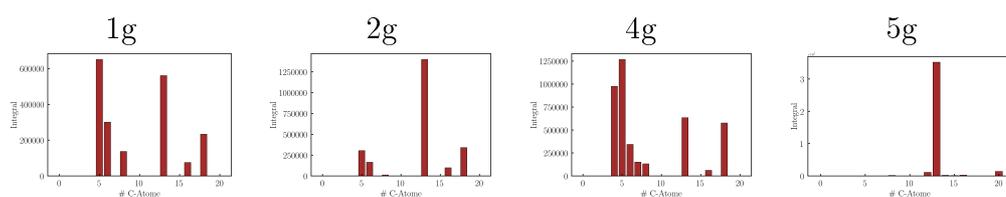


Abbildung C.455: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

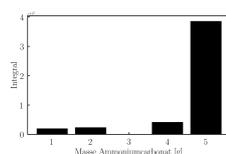


Abbildung C.456: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 2; N = 2; O = 2

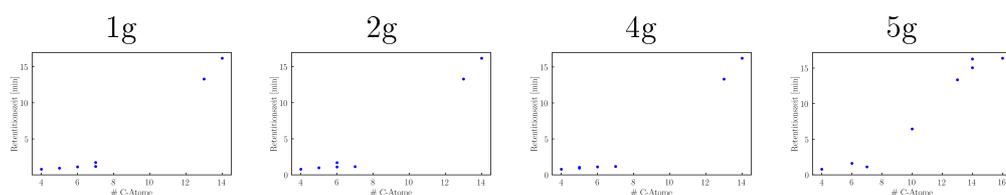


Abbildung C.457: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

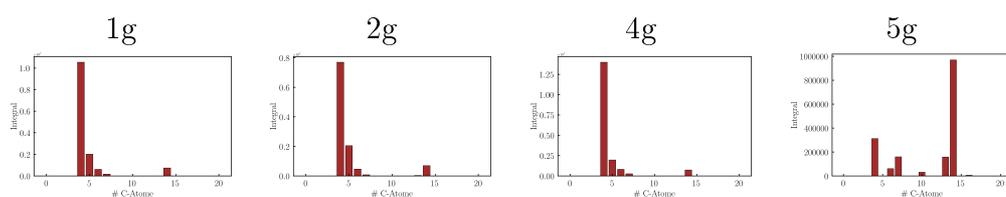


Abbildung C.458: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

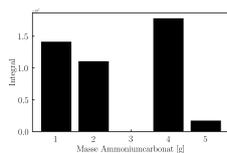


Abbildung C.459: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 2; N = 7; O = 0

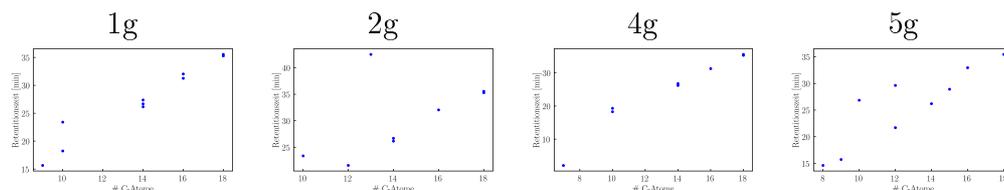


Abbildung C.460: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

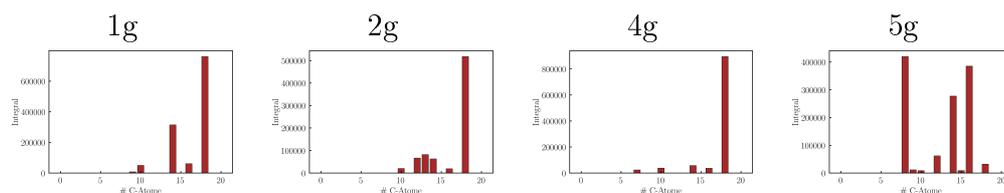


Abbildung C.461: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

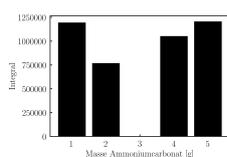


Abbildung C.462: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 3; N = 1; O = 1

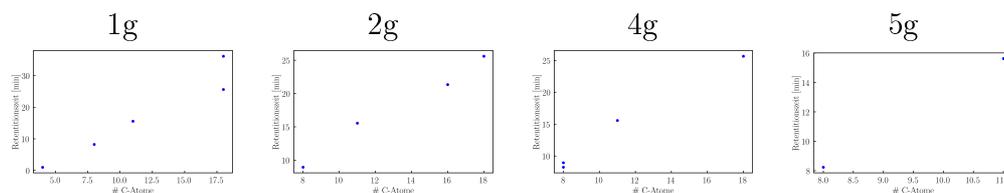


Abbildung C.463: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

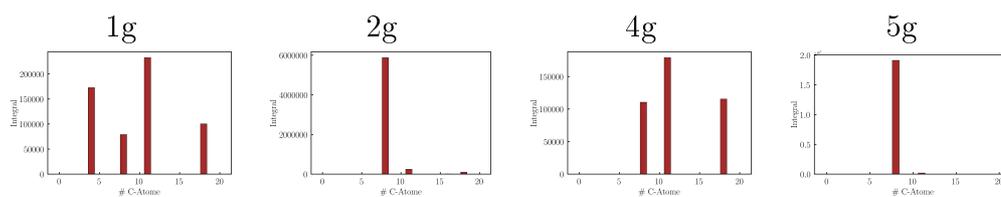


Abbildung C.464: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

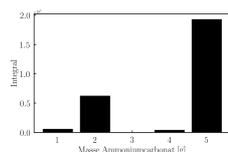


Abbildung C.465: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 3; N = 1; O = 2

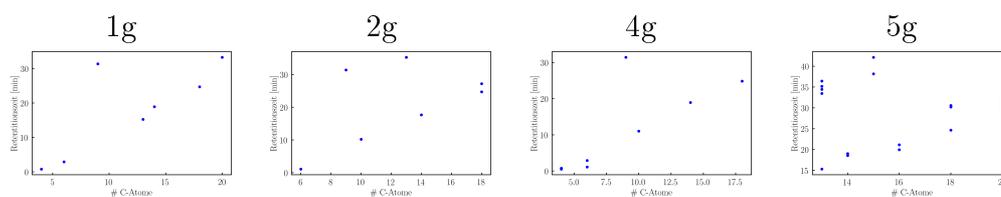


Abbildung C.466: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

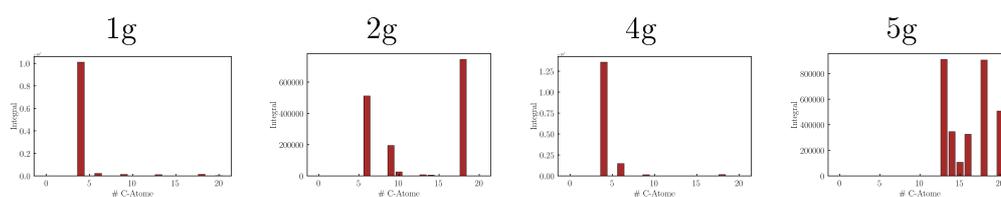


Abbildung C.467: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

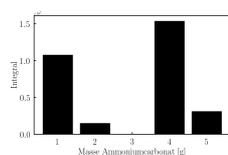


Abbildung C.468: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 3; N = 7; O = 0

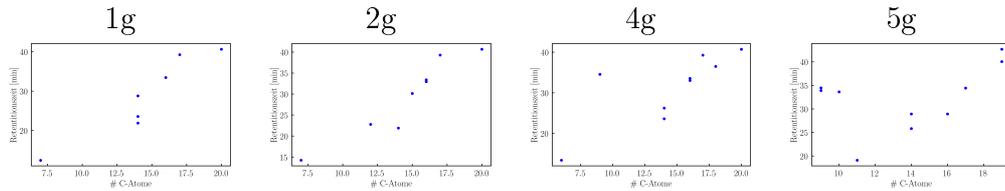


Abbildung C.469: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

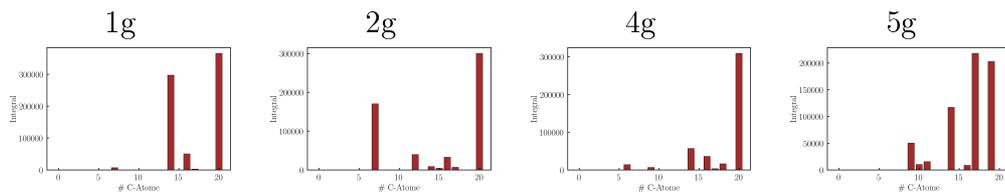


Abbildung C.470: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

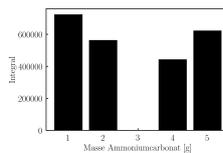


Abbildung C.471: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 3; N = 7; O = 1

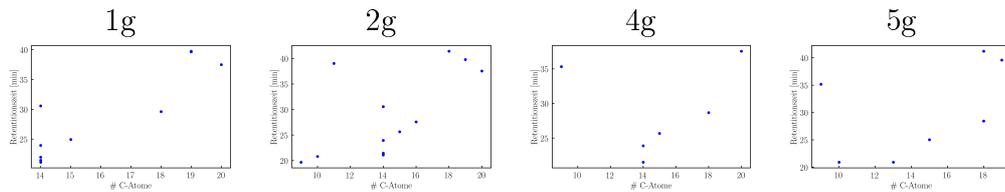


Abbildung C.472: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

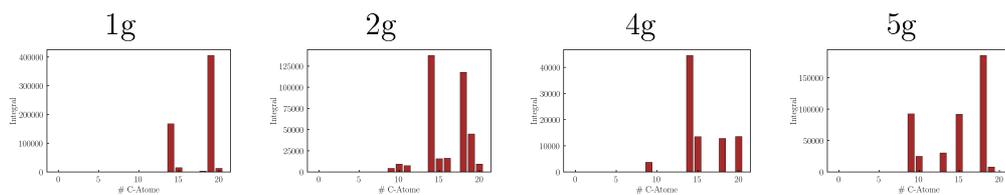


Abbildung C.473: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

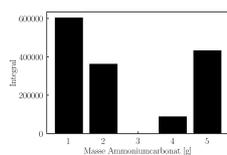


Abbildung C.474: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 3; N = 7; O = 2

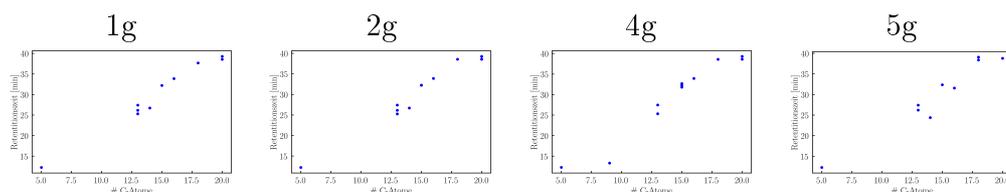


Abbildung C.475: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

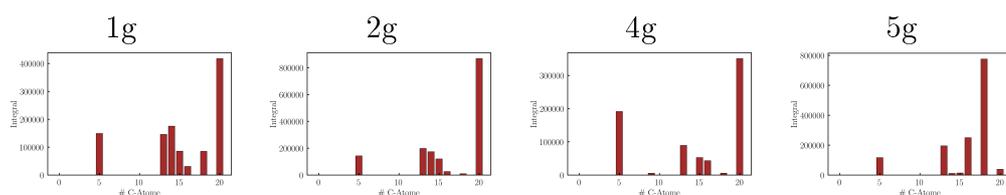


Abbildung C.476: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

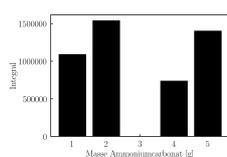


Abbildung C.477: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 3; N = 7; O = 4

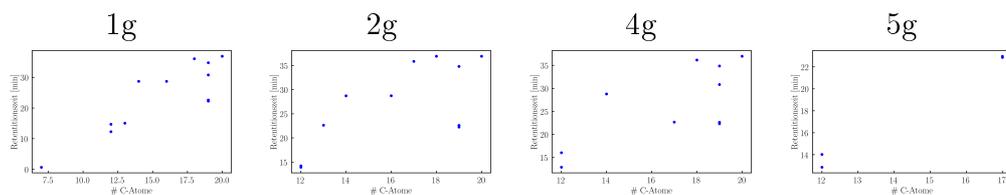


Abbildung C.478: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

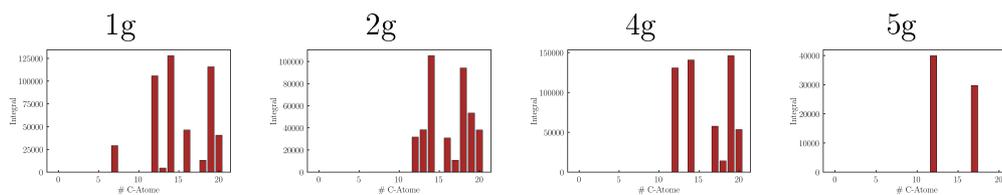


Abbildung C.479: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

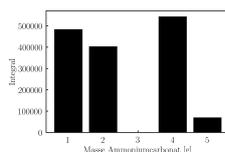


Abbildung C.480: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

**DB = 4; N = 0; O = 2**

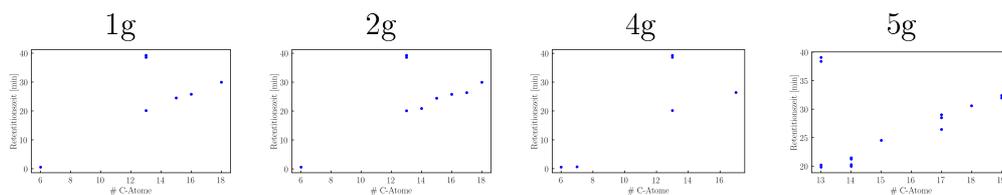


Abbildung C.481: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

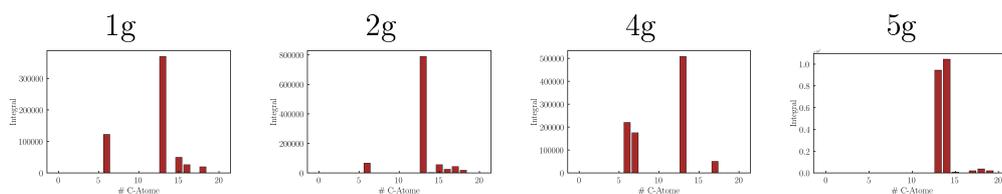


Abbildung C.482: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

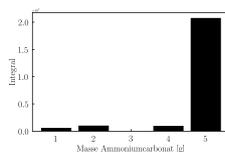


Abbildung C.483: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 4; N = 6; O = 2

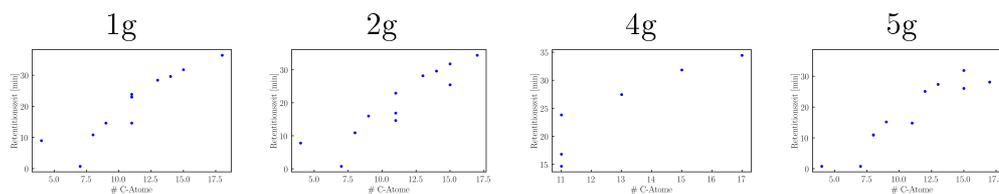


Abbildung C.484: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

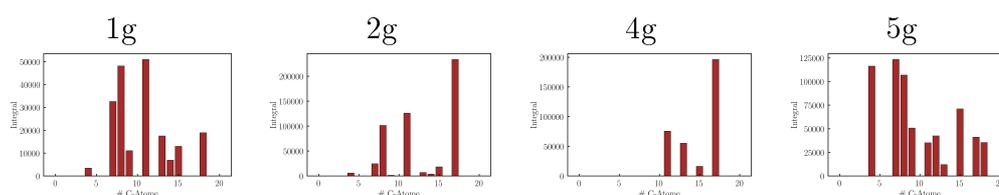


Abbildung C.485: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

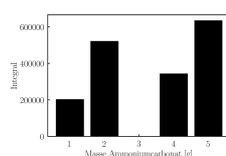


Abbildung C.486: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 4; N = 6; O = 4

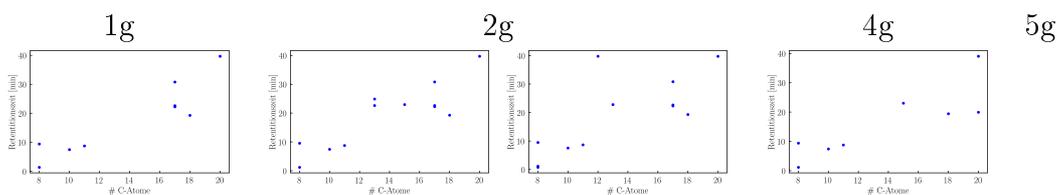


Abbildung C.487: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

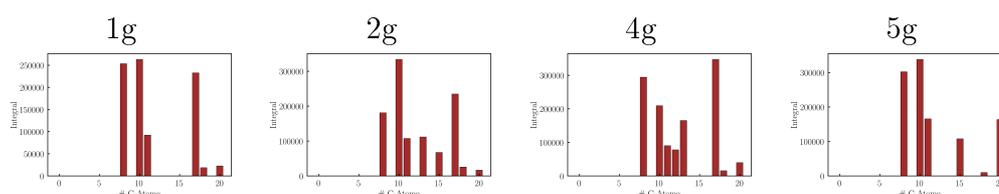


Abbildung C.488: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

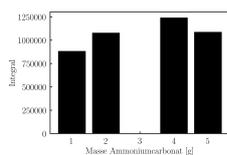


Abbildung C.489: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

**DB = 4; N = 6; O = 6**

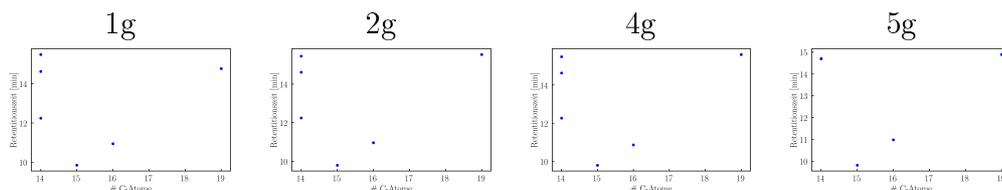


Abbildung C.490: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

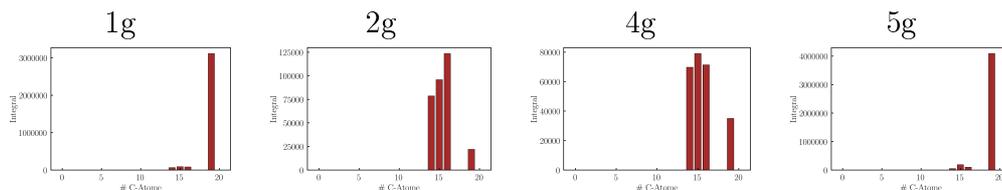


Abbildung C.491: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

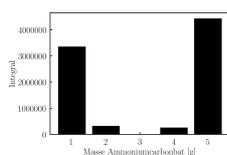


Abbildung C.492: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

**DB = 4; N = 7; O = 0**

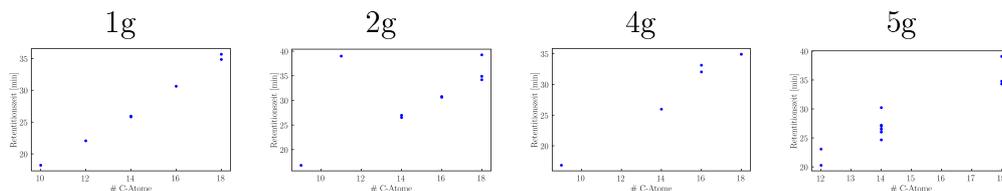


Abbildung C.493: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

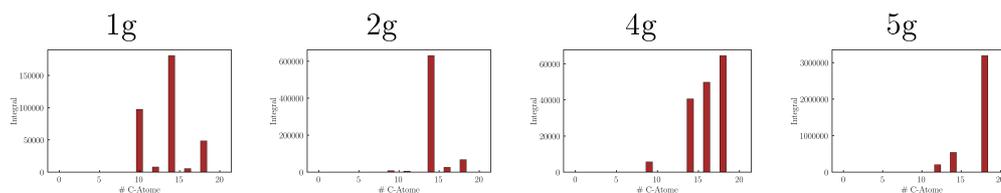


Abbildung C.494: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

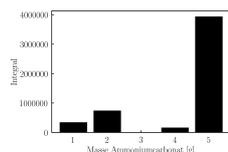


Abbildung C.495: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 5; N = 1; O = 2

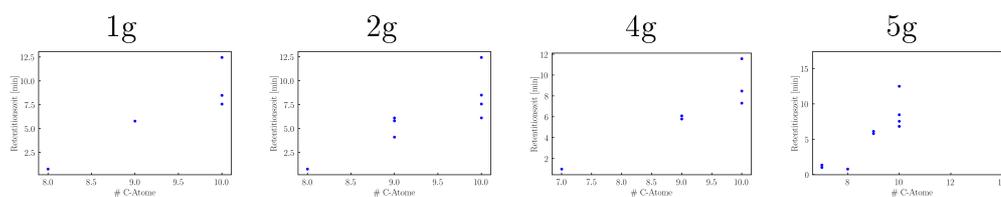


Abbildung C.496: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

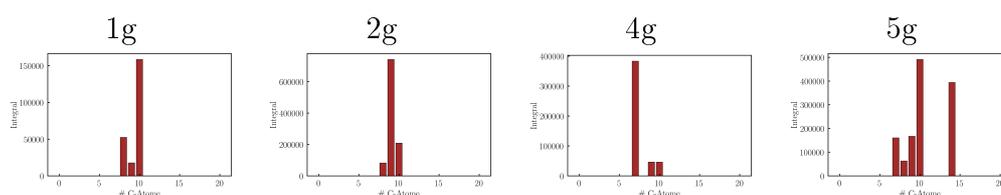


Abbildung C.497: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

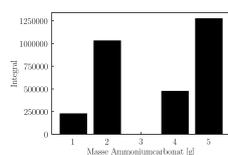


Abbildung C.498: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 6; N = 6; O = 4

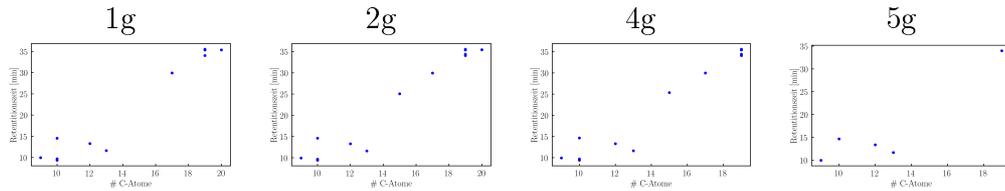


Abbildung C.499: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

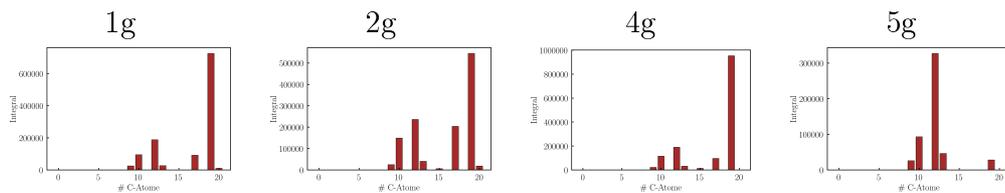


Abbildung C.500: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

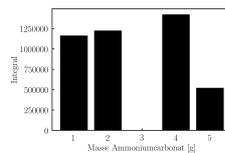


Abbildung C.501: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 6; N = 7; O = 0

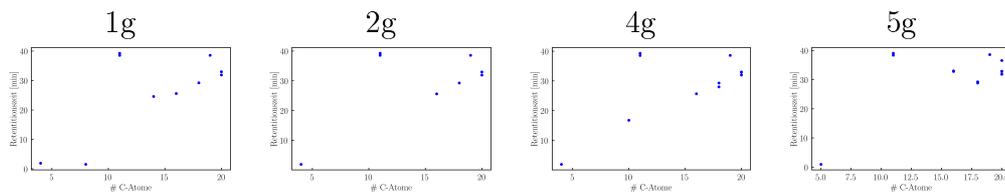


Abbildung C.502: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

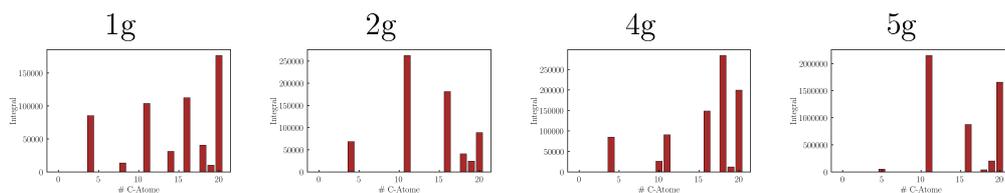


Abbildung C.503: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

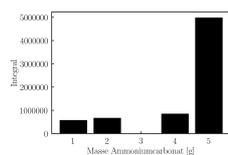


Abbildung C.504: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 7; N = 6; O = 1

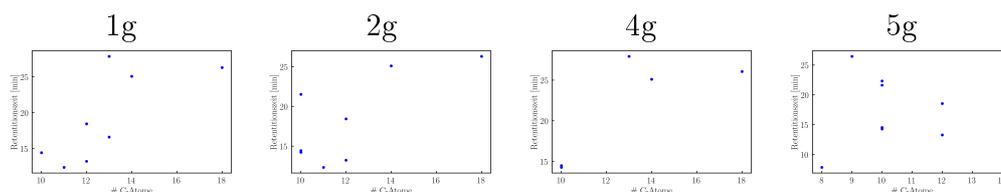


Abbildung C.505: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

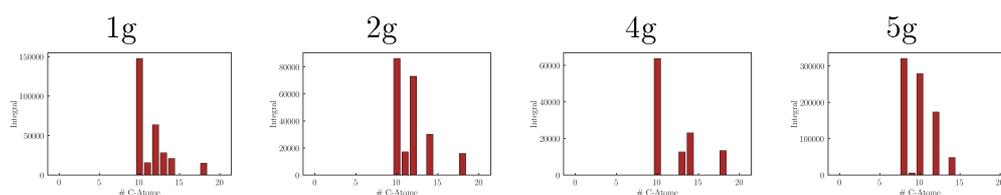


Abbildung C.506: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

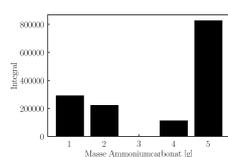


Abbildung C.507: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

DB = 7; N = 6; O = 1

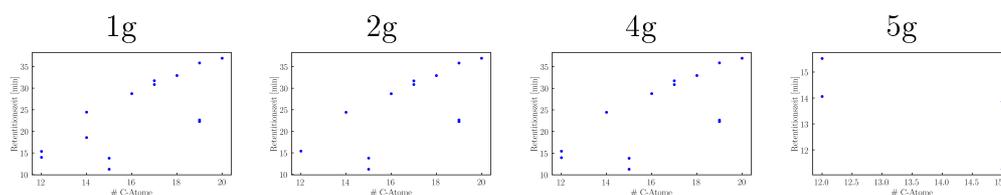


Abbildung C.508: Korrelation zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Zeit.

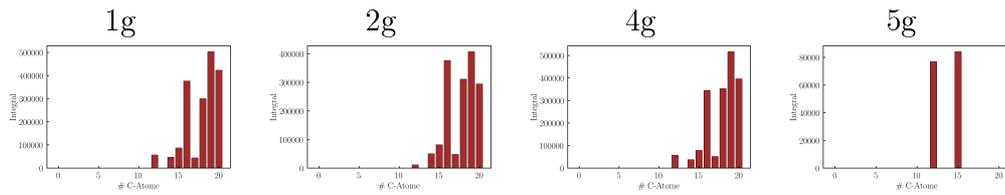


Abbildung C.509: Kohlenstoffverteilung mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen und dem Integral.

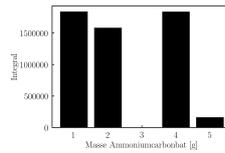


Abbildung C.510: Säulendiagramm der summierten Integrale der Verbindungen dieser Substanzklasse mit der Masse von Ammoniumcarbonat in [g] als x-Achse.

# Bibliography

- [1] A. C. Closs, M. Bechtel, O. Trapp, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2022**, *61*, DOI 10.1002/anie.202112563.
- [2] A. C. Closs, E. Fuks, M. Bechtel, O. Trapp, *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26*, 10702–10706.
- [3] A. R. Rivolo; A. Yahil; J. Barrett; P. M. Solomon, *Astrophys. J.* **1987**, *319*, 730–741.
- [4] J. S. M. W. R. K. H. Nordsieck, *Gastron. ecuatoriana y Tur. local.* **1977**, *217*, 425–433.
- [5] T. Henning, D. Semenov, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 9016–9042.
- [6] Carl Sagan; George Mullen, *Science* **2014**, *177*, 52–56.
- [7] G. Feulner, *Rev. Geophys.* **2012**, *50*, 1–30.
- [8] S. A. Wilde, J. W. Valley, W. H. Peck, C. M. Graham, *Nature* **2001**, *409*, 175–178.
- [9] Y. Ueno, M. S. Johnson, S. O. Danielache, C. Eskebjerg, A. Pandey, N. Yoshida, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 14784–14789.
- [10] J. D. Haqq-Misra, S. D. Domagal-Goldman, P. J. Kasting, J. F. Kasting, *Astrobiology* **2008**, *8*, 1127–1137.
- [11] N. J. Shaviv, *J. Geophys. Res. Sp. Phys.* **2003**, *108*, 1–8.
- [12] V. Sahni, Y. Shtanov, *Int. J. Mod. Phys. D* **2014**, *23*, 1–7.
- [13] T. E. Graedel, *Geophys. Res. Lett.* **1991**, *18*, 1881–1884.
- [14] J. E. Lovelock, L. Margulis, *Tellus* **1974**, *26*, 2–10.
- [15] S. Pirani, A. Johansen, B. Bitsch, A. J. Mustill, D. Turrini, *Astron. Astrophys.* **2019**, *623*, 1–18.
- [16] A. N. Halliday, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2000**, *176*, 17–30.
- [17] A. Oparin, *The Origin of Life: Transl. with Annot. by Sergius Morgulis*, **1953**, Dover Publ.
- [18] M. E. Berndt, D. E. Allen, W. E. Seyfried, *Geology* **1996**, *24*, 351–354.
- [19] D. Herwartz, A. Pack, T. J. Nagel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2021**, *118*, 1–5.
- [20] D. P. Simonelli, J. B. Pollack, C. P. McKay, R. T. Reynolds, A. L. Summers, *Icarus* **1989**, *82*, 1–35.
- [21] J. C. G. Walker, *Orig. Life* **1985**, *16*, 117–127.

- [22] J. F. Kasting, *Precambrian Res.* **1987**, *34*, 205–229.
- [23] M. J. Drake, K. Righter, *Nature* **2002**, *416*, 39–44.
- [24] W. W. RUBEY, *Geologic History of Sea Water, Vol. 62*, **1951**, p. 1111.
- [25] A. P. Boss, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **1998**, *26*, 53–80.
- [26] R. Meier, T. C. Owen, H. E. Matthews, D. C. Jewitt, D. Bockele, N. Biver, J. Crovisier, D. Gautier, *Science* **1995**, *279*, 2–5.
- [27] G. Budde, C. Burkhardt, T. Kleine, *Nat. Astron.* **2019**, *3*, 736–741.
- [28] U. Bressel, A. Borodin, J. Shen, M. Hansen, I. Ernsting, S. Schiller, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 2–6.
- [29] M. Germann, X. Tong, S. Willitsch, *Nat. Phys.* **2014**, *10*, 820–824.
- [30] J. Biesheuvel, J. P. Karr, L. Hilico, K. S. Eikema, W. Ubachs, J. C. Koelemeij, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–7.
- [31] C. M. Persson, M. Hajigholi, G. E. Hassel, A. O. H. Olofsson, J. H. Black, E. Herbst, H. S. P. Müller, J. Cernicharo, E. S. Wirström, M. Olberg, Å. Hjalmarson, D. C. Lis, H. M. Cuppen, M. Gerin, K. M. Menten, *Astron. Astrophys.* **2014**, *567*, A130.
- [32] O. Lakhmanskaya, M. Simpson, S. Murauer, M. Nötzold, E. Endres, V. Kokoouline, R. Wester, *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120*, 253003.
- [33] J. A. Brandes, N. Z. Boctor, G. D. Cody, B. A. Cooper, R. M. Hazen, H. S. Yoder, *Nature* **1998**, *395*, 365–367.
- [34] M. Dörr, J. Käßpbohrer, R. Grunert, G. Kreisel, W. A. Brand, R. A. Werner, H. Geilmann, C. Apfel, C. Robl, W. Weigand, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42*, 1540–1543.
- [35] A. P. Ingersoll, T. E. Dowling, G. Orton, P. L. Read, A. Sanchez-lavega, A. P. Showman, A. A. Simon-miller, *Dynamics of Jupiter's Atmosphere*, **2014**, pp. 105–128.
- [36] R. Courtin, D. Gautier, A. Marten, B. Bezard, R. Hanel, *Astrophys. J.* **1984**, *103*, 967–982.
- [37] G. Lindal, *Astron. J.* **1992**, *103*, 967–982.
- [38] D. Harries, P. Hoppe, F. Langenhorst, *Nat. Geosci.* **2015**, *8*, 97–101.
- [39] T. Sango, N. Fischer, R. Henkel, F. Roessner, E. V. Steen, M. Claeys, *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *502*, 150–156.
- [40] W. Ma, G. Jacobs, D. E. Sparks, V. R. R. Pendyala, S. G. Hopps, G. A. Thomas, H. H. Hamdeh, A. Maclennan, Y. Hu, B. H. Davis, *J. Catal.* **2015**, *326*, 149–160.
- [41] V. R. R. Pendyala, G. Jacobs, C. Bertaux, S. Khalid, B. H. Davis, *J. Catal.* **2016**, *337*, 80–90.
- [42] C. Seifert, Masterarbeit, Ludwigs-Maximilians-Universität, **2021**.
- [43] R. Bolney, M. Grosch, M. Winkler, J. van Slageren, W. Weigand, C. Robl, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 32464–32475.
- [44] R. Bolney, PhD thesis, **2021**.

- [45] J. Haldane, *Ration. Annu.* **1929**, *148*, 3–10.
- [46] W. W. Rubey, *Spec. Pap. Geol. Soc. Am.* **1955**, *62*, 631–650.
- [47] T. M. Gerlach, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **1980**, *8*, 177–189.
- [48] H. U. Schmincke, *Umweltwissenschaften und Schadstoff-forsch.* **1993**, *5*, 27–44.
- [49] T. M. Gerlach, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 795–814.
- [50] V. A. Basiuk, R. Navarro-González, *Orig. Life Evol. Biosph.* **1996**, *26*, 173–194.
- [51] W. B. Moore, A. A. G. Webb, *Nature* **2013**, *501*, 501–505.
- [52] F. Tian, O. B. Toon, A. A. Pavlov, H. De Sterck, *Science* **2005**, *308*, 1014–1017.
- [53] U. Schreiber, C. Mayer, O. J. Schmitz, P. Rosendahl, A. Bronja, M. Greule, F. Keppler, I. Mulder, T. Sattler, H. F. Schöler, *PLoS One* **2017**, *12*, 1–9.
- [54] L. Garzón, M. L. Garzón, *Orig. Life Evol. Biosph.* **2001**, *31*, 3–13.
- [55] H. Chemosynthesis, P. F. Of, O. Compounds, F. Impact, O. F. Meteorites, O. N. Water, B. Y. A. R. Hochstim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1963**, *50*, 200–208.
- [56] S. L. Miller, H. C. Urey, *Science* **1959**, *130*, 245–251.
- [57] M. Haas, S. Lamour, S. B. Christ, O. Trapp, *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 1–6.
- [58] K. Hamano, Y. Abe, H. Genda, *Nature* **2013**, *497*, 607–610.
- [59] W. Oschmann, *Sediment. Geol.* **1990**, *69*, 313–332.
- [60] W. Oschmann, M. Grasshof, M. Gudo in *Early Evol. Planet Earth Orig. Life*, **2001**, pp. 285–294.
- [61] F. H. u. C. Bosch, Bosch1911.pdf, **1911**.
- [62] R. l. R. Fritz Haber, Production of ammonia, **1910**.
- [63] A. C. Society, G. Ertl, G. Ertl, B. Cannstadt, B. Cannstadt, E. Temperatursprungmethode, H. Gerischer, W. H. Gerischer, P. Chemistry, G. Ertl, G. Einkristallen, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14183–14186.
- [64] G. Ertl, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum Surfaces Film.* **1983**, *1*, 1247–1253.
- [65] R. Imbihl, R. J. Behm, G. Ertl, W. Moritz, *Surf. Sci.* **1982**, *123*, 129–140.
- [66] S. G. Ertl, L. Weiss, M. Weiss, *Surf. Sci.* **1982**, *114*, 515–526.
- [67] Z. You, K. Inazu, K. ichi Aika, T. Baba, *J. Catal.* **2007**, *251*, 321–331.
- [68] Franz Fischer; Hans Tropsch, Verfahren zu Herstellung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoff aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff auf katalytischem Weg, **1931**.
- [69] Franz Fischer; Hans Tropsch, Verfahren zu Herstellung von Alkoholen und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen durch katalytische Reduktion des Kohlenoxyds, **1925**.
- [70] M. E. Dry, *Catal. Today* **2002**, *71*, 227–241.

- [71] J. T. Kummer, T. W. DeWitt, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3632–3643.
- [72] R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675–5732.
- [73] G. Henrici-Olive, S. Olive, *J. Mole* **1977**, *3*, 443–446.
- [74] H. Schulz, *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *186*, 3–12.
- [75] X. Jiang, X. Nie, X. Guo, C. Song, J. G. Chen, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7984–8034.
- [76] J. Zhong, X. Yang, Z. Wu, B. Liang, Y. Huang, T. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1385–1413.
- [77] S. Bahri, A. M. Venezia, S. Upadhyayula, *J. Clean. Prod.* **2019**, *228*, 1013–1024.
- [78] D. Chakrabarti, A. De Klerk, V. Prasad, M. K. Gnanamani, W. D. Shafer, G. Jacobs, D. E. Sparks, B. H. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 1189–1196.
- [79] Y. H. Choi, Y. J. Jang, H. Park, W. Y. Kim, Y. H. Lee, S. H. Choi, J. S. Lee, *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *202*, 605–610.
- [80] K. M. K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel, S. C. E. Tsang, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 893–899.
- [81] G. Centi, E. A. Quadrelli, S. Perathoner, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1711–1731.
- [82] M. D. Porosoff, B. Yan, J. G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 62–73.
- [83] C. Ratnasamy, J. Wagner, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2009**, *51*, 325–440.
- [84] M. H. Studier, R. Hayatsu, E. Anders, *Science* **1965**, *149*, 1455–1459.
- [85] J. Oró, *Nature* **1961**, *389*, 389–390.
- [86] M. H. Studier, R. Hayatsu, E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1968**, *32*, 151–173.
- [87] B. Nagy, W. G. Meinschein, D. J. Hennessy, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1961**, *25*, 148–162.
- [88] B. Nagy, W. G. Meinschein, D. J. Hennessy, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1963**, *108*, 148–162.
- [89] G. Meinschein, Warren, *Sp. Sci. Rev.* **1963**, *2*, 653–679.
- [90] H. C. . Urey, *Science* **1966**, *151*, 157–166.
- [91] A. G. Cameron, *Icarus* **1963**, *1*, 339–342.
- [92] H. C. Lord, *Icarus* **1965**, *4*, 279–288.
- [93] E. Anders, R. Hayatsu, M. H. Studier, *Science* **1973**, *182*, 781–790.
- [94] E. Anders, R. Hayatsu, M. H. Studier, *Orig. Life* **1974**, *5*, 57–67.
- [95] R. Hayatsu, M. Studier, A. Oda, E. Anders, *Geochim. Cosmochimica Acta* **1968**, *32*, 175–190.
- [96] E. Anders, R. Hayatsu, M. H. Studier, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1971**, *35*, 927–938.

- [97] M. H. Studier, R. Hayatsu, E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1972**, *36*, 189–215.
- [98] R. Hayatsu, M. H. Studier, L. P. Moore, E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1975**, *39*, 471–488.
- [99] R. Hayatsu, S. Matsuoka, R. G. Scott, M. H. Studier, E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1977**, *41*, 1325–1339.
- [100] D. W. Nooner, J. M. Gibert, E. Gelpi, J. Oró, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1976**, *40*, 915–924.
- [101] E. Gelpi, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1970**, *34*, 981–994.
- [102] E. Gelpi, J. Han, D. W. Nooner, J. Oró, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1970**, *34*, 965–979.
- [103] D. W. Nooner, J. Oro, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.* **1978**, *23*, 624–631.
- [104] C. F. Chyba, P. J. Thomas, L. Brookshaw, C. Sagan, *Science* **1990**, *249*, 366–373.
- [105] C. Chyba, C. Sagan, *Nature* **1992**, *355*, 125–132.
- [106] S. L. Miller, *Science* **1953**, *117*, 528–529.
- [107] G. Lavtentieva, T. Strigunkova, I. Egerov, *Orig. Life* **1984**, *14*, 205–212.
- [108] A. I. Rushdi, B. R. Simoneit, *Astrobiology* **2004**, *4*, 211–224.
- [109] G. Proskurowski, M. D. Lilley, J. S. Seewald, G. L. Früh-Green, E. J. Olson, J. E. Lupton, S. P. Sylva, D. S. Kelley, *Science* **2008**, *319*, 604–607.
- [110] M. J. Russell, R. M. Daniel, A. J. Hall, J. A. Sherrington, *J. Mol. Evol.* **1994**, *39*, 231–243.
- [111] M. J. Russell, A. J. Hall, D. Turner, *Terra Nov.* **1989**, *1*, 238–241.
- [112] A. I. Rushdi, B. R. Simoneit, *Orig. Life Evol. Biosph.* **2006**, *36*, 93–108.
- [113] T. M. McCollom, G. Ritter, B. R. Simoneit, *Orig. Life Evol. Biosph.* **1999**, *29*, 153–166.
- [114] E. Andersson, B. R. Simoneit, N. G. Holm, *Appl. Geochemistry* **2000**, *15*, 1169–1190.
- [115] W. Martin, M. J. Russell, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2007**, *362*, 1887–1925.
- [116] W. Martin, J. Baross, D. Kelley, M. J. Russell, *Nat. Rev. Microbiol.* **2008**, *6*, 805–814.
- [117] S. J. Varma, K. B. Muchowska, P. Chatelain, J. Moran, *Nat. Ecol. Evol.* **2018**, *2*, 1019–1024.
- [118] K. B. Muchowska, S. J. Varma, J. Moran, *Nature* **2019**, *569*, 104–107.
- [119] M. Preiner, K. Igarashi, K. B. Muchowska, M. Yu, J. Sreejith, K. Kleiner-mann, M. Nubo, Y. Kamagata, H. Tüysüz, J. Moran, M. Martin, *Nat. Ecol. Evol.* **2020**, *4*, 534–542.
- [120] A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1850**, *75*, 27–45.

- [121] A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1854**, *91*, 349–351.
- [122] S. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2351–2361.
- [123] S. L. Miller, M. Parris, *Nature* **1964**, *204*, 1248–1250.
- [124] S. L. Miller, H. C. Urey, J. Oró, *J. Mol. Evol.* **1976**, *9*, 59–72.
- [125] J. B. Corliss, J. A. Baross, S. E. Hoffman, *Oceanol. Acta* **1981**, 59–69.
- [126] G. Wächtershauser, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1988**, *85*, 1134–1135.
- [127] J. Horita, M. E. Berndt, *Science* **1999**, *285*, 1055–1057.
- [128] L. J. Crossey, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, *55*, 1515–1527.
- [129] D. A. Palmer, D. J. Weselowski, J. L. S. Bell, *Eos (Washington. DC)*. **1993**, *74*, 327–328.
- [130] A. I. Rushdi, B. R. Simoneit, *Orig. Life Evol. Biosph.* **2001**, *31*, 103–118.
- [131] A. I. Rushdi, B. R. Simoneit, *Astrobiology* **2005**, *5*, 749–769.
- [132] T. M. McCollom, J. S. Seewald, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 382–401.
- [133] M. J. Russell, A. J. Hall, W. Martin, *Geobiology* **2010**, *8*, 355–371.
- [134] G. Guan, T. Kida, T. Ma, K. Kimura, E. Abe, A. Yoshida, *Green Chem.* **2003**, *5*, 630–634.
- [135] K. Popper, *Logik der Forschung*, **1935**.
- [136] Wächtershäuser, Wächtershäuser1988\_Patent.pdf, **1988**.
- [137] T. Geisberger, J. Sobotta, W. Eisenreich, C. Huber, *Life* **2021**, *11*, 1–8.
- [138] C. Cimarelli, M. A. Alatorre-Ibargüengoitia, U. Kueppers, B. Scheu, D. B. Dingwell, *Geology* **2014**, *42*, 79–82.
- [139] J. Óro, J. Han, *Science* **1966**, *153*, 1393–1395.
- [140] J. Tusch, *PNAS* **2022**, *119*, 1–12.
- [141] R. Navarro-gonz, M. J. Molina, L. T. Molina, *Geophys. Res. Lett.* **1998**, *25*, 3123–3126.
- [142] S. W. F. Kaoru Harada, *Nature* **1964**, 335–336.
- [143] A. Cameron, *Space Sci. Rev.* **1970**, *15*, 121–146.
- [144] D. Holtstam, C. Broman, J. Söderhielm, A. Zetterqvist, S.-b. Sample, *Meteorit. Planet. Sci.* **2003**, *1583*, 1579–1583.
- [145] I. M. Steele, J. V. Smith, *Nat. Phys. Sci.* **1972**, *237*, 105–106.
- [146] R. L. Espinoza, P. Steynberg, A., S. Hardering, J. Labuschagne, Hydrogenation of hydrocarbons, **1998**.
- [147] H. Tsuneki, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *221*, 209–217.
- [148] H. Wenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2328.
- [149] N. Prileschajew, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1909**, *42*, 4811.
- [150] L. S. Silbert, E. Siegel, D. Swern, *Org. Synth.* **1973**, *5*, 904.
- [151] L. S. Silbert, E. Siegel, D. Swern, *Org. Synth.* **1964**, *44*, 81.
- [152] G. Gustavson, **1887**, *36*, 300–302.

- [153] A. Ladenburg, J. Sieber, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1890**, *23*, 2727–2731.
- [154] C. Noller, *Org. Synth.* **1955**, *3*, 835.
- [155] C. Noller, C. Allen, F. Spangler, *Org. Synth.* **1949**, *29*, 92.
- [156] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395–397.
- [157] A. Yuko, N. Dai, S. Ryo, O. Hiroshi, F. Aya, A. Masahito, A. Hideaki, K. Kazuhide, O. Yuya, Branched Chain Alkyl Heteroaromatic Ring Derivation, **2013**.
- [158] R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1909**, *95*, 2167–2174.
- [159] S. Gabriel, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1909**, *43*, 134–138.
- [160] S. Gabriel, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1910**, *43*, 1283–1287.
- [161] B. W. Hoffer, H. Evers, P. Kubanek, T. Gerlach, J.-P. Melder, F. Funke, M. Frauenkron, H. Schmidtk, Hoffer2006.pdf, **2006**.
- [162] G. H. Coleman, H. F. Johnstone, *Org. Synth.* **1925**, *5*, 33.
- [163] G. H. Coleman, H. F. Johnstone, *Org. Synth.* **1941**, *1*, 183.
- [164] A. Williamson, *Philos. Mag.* **1850**, *37*, 350–356.
- [165] G. Wittig, A. Hesse, *Org. Synth* **1970**, *50*, 66.
- [166] A. L. Bigelow, H. Eatough, *Org. Synth.* **1941**, *1*, 80.
- [167] A. L. Bigelow, H. Eatough, *Org. Synth.* **1928**, *8*, 22.
- [168] C. A. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10827–10852.
- [169] H. Yutaro, F. Kiyoshi, F. Rie, K. Takeshi, I. Ryohei, K. Hiroshi, Method for producing carbamate-modified polymer compound, carbamate-modified polymer compound, optical film, circularly polarization plate and display, **2016**.
- [170] W. C. Fernelius, L. F. Audrieth, J. J. C. Bailar, H. S. Booth, W. C. Johnson, R. E. Kirk, W. C. Schumb, J. D. Scott, *Inorganic syntheses, Vol. 1*, MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC, New York, London, **2018**, pp. 85–86.
- [171] F. Endter, *Chemie Ing. Tech.* **1958**, *30*, 305–310.
- [172] F. Cataldo, E. Lilla, O. Ursini, G. Angelini, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, *87*, 34–44.
- [173] J. H. Bredehöft, E. Böhler, F. Schmidt, T. Borrmann, P. Swiderek, *ACS Earth Sp. Chem.* **2017**, *1*, 50–59.
- [174] L. Shaohua, S. Hui, W. Jinhua, G. Yayun, W. Jinjin, D. Pu, C. Lihua, P. Yanl, Synthetic method of 2-diester methylmalonate compounds, **2015**.
- [175] R. E. Kent, S. M. McElvain, *Org. Synth.* **1955**, *3*, 493.
- [176] R. E. Kent, S. M. McElvain, *Org. Synth.* **1945**, *25*, 61.
- [177] A. Butlerow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, *111*, 242–252.
- [178] A. Butlerow, *Ann. Chem. Pharm.* **1860**, *111*, 322–327.
- [179] J. Oro, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1960**, *2*, 407–412.

- [180] J. Oró, A. P. Kimball, *Arch. Biochem. Biophys.* **1962**, *96*, 293–313.
- [181] J. Oró, *Nature* **1961**, *191*, 1193–1194.
- [182] F. M. Kruse, J. S. Teichert, O. Trapp, *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26*, 14776–14790.
- [183] J. S. Teichert, F. M. Kruse, O. Trapp, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 9944–9947.
- [184] A. F. Maclea, S. A. Lee, Production of hexamine, **1953**.
- [185] H. Yamada, T. Okamoto, *Chem. Pharm. Bull.* **1972**, *20*, 623–624.
- [186] M. Onaka, T. Shinoda, Y. Izumi, A. Chemistry, N. York, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *90*, 85–88.
- [187] C. E. Redemann, F. C. Riesenfeld, F. S. La Viola, *Ind. Eng. Chem.* **1958**, *50*, 633–636.
- [188] W. Brack, B. Heine, F. Birkhold, M. Kruse, O. Deutschmann, *Emiss. Control Sci. Technol.* **2016**, *2*, 115–123.
- [189] M. Grosch, M. T. Stiebritz, R. Bolney, M. Winkler, E. Jückstock, H. Busch, S. Peters, A. F. Siegle, J. van Slageren, M. Ribbe, Y. Hu, O. Trapp, C. Robl, W. Weigand, *ChemSystemsChem* **2022**, *e202200010*, 1–10.
- [190] Y. Gang, B. Stein, *PNAS* **2011**, *108*, 17604–17609.
- [191] H. Lammer, A. L. Zerkle, S. Gebauer, N. Tosi, L. Noack, M. Scherf, E. Pilat-Lohinger, M. Güdel, J. L. Grenfell, M. Godolt, A. Nikolaou, *Astron. Astrophys. Rev.* **2018**, *26*, 1–72.
- [192] M. M. Thiemens, P. Sprung, R. O. Fonseca, F. P. Leitzke, C. Münker, *Nat. Geosci.* **2019**, *12*, 696–700.
- [193] L. Schaefer, B. Fegley, *Icarus* **2010**, *208*, 438–448.
- [194] S. J. Mojzsis, T. M. Harrison, R. T. Pidgeon, *Nature* **2001**, *409*, 178–181.
- [195] J. F. Kasting, *Science* **1993**, *259*, 920–926.
- [196] J. F. Kasting, S. Ono, *Philos. Trans. R. Soc. B.* **2006**, *361*, 917–929.
- [197] L. Schaefer, B. Fegley Jr., *Icarus* **2007**, *186*, 462.
- [198] G. H. Shaw, *Chemie der Erde* **2008**, *68*, 235–264.
- [199] K. Zahnle, L. Schaefer, B. Fegley, C. P. McKay, I. a. Chen, P. Walde, J. D. Sutherland, P. Ehrenfreund, J. Cami, *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* **2010**, *2*, 1–18.
- [200] K. J. Zahnle, D. C. Catling, M. W. Claire, *Chem. Geol.* **2013**, *362*, 26–34.
- [201] C. Bounama, S. Franck, W. V. Bloh, *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2001**, *5*, 569–575.
- [202] R. Gomes, H. F. Levison, K. Tsiganis, A. Morbidelli, *Nature* **2005**, *435*, 466–469.
- [203] W. F. Bottke, D. Vokrouhlický, D. Minton, D. Nesvorný, A. Morbidelli, R. Brassier, B. Simonson, H. F. Levison, *Nature* **2012**, *485*, 78–81.
- [204] O. Abramov, D. A. Kring, S. J. Mojzsis, *Chemie der Erde* **2013**, *73*, 227–248.

- [205] B. K. D. Pearce, R. E. Pudritz, D. A. Semenov, T. K. Henning, *PNAS* **2017**, *114*, 11327–11332.
- [206] R. C. Strom, R. Malhotra, T. Ito, F. Yoshida, D. A. Kring, *Science* **2005**, *309*, 1847–1850.
- [207] C. Koeberl, *Spec. Pap. Geol. Soc. Am.* **2006**, *405*, 1–22.
- [208] A. Morbidelli, W. F. Bottke, D. Nesvorný, H. F. Levison, *Icarus* **2009**, *204*, 558–573.
- [209] B. Marty, K. Altwegg, H. Balsiger, A. Bar-Nun, D. V. Bekaert, J. J. Berthelier, A. Bieler, C. Briois, U. Calmonte, M. Combi, J. De Keyser, B. Fiethe, S. A. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, K. C. Hansen, M. Hässig, A. Jäckel, E. Kopp, A. Korth, L. Le Roy, U. Mall, O. Mousis, H. Rème, T. Owen, M. Rubin, T. Sémon, C. Y. Tzou, J. H. Waite, P. Wurz, *Science* **2017**, *356*, 1069–1072.
- [210] N. Moskovitz, E. Gaidos, *Meteorit. Planet. Sci.* **2011**, *46*, 903–918.
- [211] W. F. Bottke, D. Nesvorný, R. E. Grimm, A. Morbidelli, D. P. O'Brien, *Nature* **2006**, *439*, 821–824.
- [212] T. S. Kruijjer, M. Touboul, M. Fischer-Gödde, K. R. Bermingham, R. J. Walker, T. Kleine, *Science* **2014**, *344*, 1150–1154.
- [213] J. Margot, M. Brown, *Science* **2003**, *300*, 1939–1942.
- [214] H.-P. Gail, M. Tieloff, D. Breuer, T. Spohn, *Early Thermal Evolution of Planetesimals and Its Impact on Processing and Dating of Meteoritic Material*, (Eds.: H. Beuther, R. S. Klessen, C. P. Dullemond, T. Henning), **2014**, p. 571.
- [215] W. F. Bottke, D. D. Durda, D. Nesvorný, R. Jedicke, A. Morbidelli, D. Vokrouhlický, H. Levison, *Icarus* **2005**, *175*, 111–140.
- [216] S. Marchi, B. A. Black, L. T. Elkins-Tanton, W. F. Bottke, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2016**, *449*, 96–104.
- [217] A. D. Anbar, *J. Geophys. Res. Planets* **2001**, *106*, 3219–3236.
- [218] U. G. Jørgensen, P. W. Appel, Y. Hatsukawa, R. Frei, M. Oshima, Y. Toh, A. Kimura, *Icarus* **2009**, *204*, 368–380.
- [219] H. Krüger, E. Grün, *Encyclopedia of the Solar System, Vol. 3*, (Eds.: T. Spohn, D. Breuer, T. V. Johnson), Boston, **2014**, pp. 657–682.
- [220] C. Mehta, A. Perez, G. Thompson, M. A. Pasek, *Life* **2018**, *8*, 13–28.
- [221] J. F. Lovering, L. G. Parry, J. C. Jaeger, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1960**, *19*, 156–167.
- [222] Z. Li, R. Caracas, F. Soubiran, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2020**, *547*, 1–7.
- [223] A. Giesen, J. Herzler, P. Roth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3665–3668.
- [224] J. L. Bada, J. Korenaga, *Life* **2018**, *8*, 1–9.
- [225] A. Prokoph, R. E. Ernst, K. L. Buchan, *J. Geol.* **2004**, *112*, 1–22.
- [226] N. T. Arndt, E. G. Nisbet, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **2012**, *40*, 521–549.

- [227] S. D. King, C. Adam, *Phys. Earth Planet. Inter.* **2014**, *235*, 66–83.
- [228] B. Damer, D. Deamer, *Life* **2015**, *5*, 872–887.
- [229] B. Langmann, *ISRN Atmos. Sci.* **2013**, *2013*, 1–17.
- [230] S. Ranjan, Z. R. Todd, J. D. Sutherland, D. D. Sasselov, *Astrobiology* **2018**, *18*, 1023–1040.
- [231] A. Vogel, S. Diplas, A. J. Durant, A. S. Azar, M. F. Sunding, W. I. Rose, K. K. Sytchkova, A.C. Bonadonna<sup>7</sup>, Stohl<sup>1</sup>, A., *J. Geophys. Res. Atmos.* **2017**, *122*, 9485–9514.
- [232] B. Esse, M. Burton, M. Varnam, R. Kazahaya, P. A. Wallace, F. Von-Aulock, Y. Lavallée, G. Salerno, S. Scollo, H. Coe, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 2–10.
- [233] I. Manzella, C. Bonadonna, J. C. Phillips, H. Monnard, *Geology* **2015**, *43*, 211–214.
- [234] C. Bonadonna, G. G. Ernst, R. S. Sparks, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **1998**, *81*, 173–187.
- [235] M. Gouhier, J. Eychenne, N. Azzaoui, A. Guillin, M. Deslandes, M. Poret, A. Costa, P. Husson, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1–12.
- [236] L. Pioli, C. Bonadonna, M. Pistolesi, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 1–4.
- [237] Y. Wang, S. Furukawa, S. Song, Q. He, H. Asakura, N. Yan, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 2289–2293.
- [238] M. Siebert, G. Storch, O. Trapp, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, *24*, 1304–1309.
- [239] E. Hayek, W. Stadlmann, *Angew. Chemie* **1955**, *67*, 327.
- [240] J. M. Burlitch, M. L. Beeman, B. Riley, D. L. Kohlstedt, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 692–698.