

Potential- und Stromoszillationen an Pyrit-Elektroden in sulfidischer Lösung

Hartmut Helms, Holger Kunz und Walter Jansen*

Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, D-26111 Oldenburg, Deutschland

Zusammenfassung. Die anodische Oxidation von Pyrit in Alkalisulfidlösungen bei Raumtemperatur führt bei Potentialen von ungefähr 0.5 V zu regulären Strom-Potential-Oszillationen. Das Potential oszilliert mit einer Frequenz zwischen $\nu = 8.4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $\nu = 1.45 \text{ s}^{-1}$ im Bereich von 0.2 V bis 0.7 V. Das höhere Potential wird von einer Abnahme des Stroms von 30 mA auf 15 mA begleitet. Rühren der Lösung ändert nichts an der Charakteristik der Oszillationen. Die Oszillationen enden bei einer Temperaturerhöhung auf ungefähr 50°C beim niedrigeren Potential, bei einer Temperaturerniedrigung auf ungefähr -5°C beim höheren Potential.

Ein Potential von etwa 0.5 V an der Pyritelektrode führt zur Bildung einer Oberflächenschicht von Eisen(III)sulfid. Diese Schicht ist relativ passivierend; das Potential steigt an und der Strom fällt ab. Anschließend zerfällt die Schicht von Eisen(III)sulfid zu Eisen(II)sulfid und Disulfidionen, und ein neuer Oszillationszyklus beginnt. Eisen(II)sulfid ist bei Temperaturen unter 0°C stabil und existiert nicht bei Temperaturen über 50°C; deshalb gibt es keine Oszillationen bei Temperaturen oberhalb von 50°C und unterhalb von -5°C.

Current-Potential Oscillations on Pyrite Electrodes in Alkaline Sulfide Solution

Summary. The anodic oxidation of pyrite in alkaline sulfide solution at room temperature leads to regular current-potential oscillations at potentials of about 0.5 V. The potentials oscillate with a frequency between $\nu = 8.4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $\nu = 1.45 \text{ s}^{-1}$ in the range of 0.2 V to 0.7 V. The higher potential is accompanied by a decrease of the current from 30 mA to 15 mA. Stirring of the solution doesn't change the characteristics of the oscillations. The oscillations stop by increasing the temperature at roughly 50°C at the lower potential or by decreasing the temperature at roughly -5°C at the higher potential.

A potential of about 0.5 V on the pyrite electrode results in the formation of a surface layer of iron(III) sulfide. This layer is relatively passivating; the potential increases and the current decreases. Subsequently, the layer of iron(III) sulfide decomposes into iron(II) sulfide and disulfide ions, and a new oscillation cycle begins. Iron(III) sulfide is stable at temperatures below 0°C and doesn't exist at temperatures above 50°C. Therefore, no oscillations are observed at temperatures higher than 50°C and lower than -5°C.

Keywords. Oscillation; Pyrite; Iron(III) sulfide.

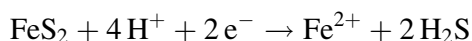
* Corresponding author

Einleitung

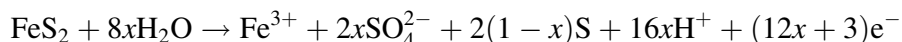
Wächtershäuser nimmt in einer Hypothese zur Entstehung des Lebens an, daß die ursprüngliche Energiequelle die exergonische Pyritbildungsreaktion aus Eisen(II)-sulfid und Schwefelwasserstoff war [1, 2, 3, 4]. Ihr liegt die Beobachtung zugrunde, daß die vermutlich ältesten Bakterien einen chemolithoautotrophen Stoffwechsel besitzen. Ferner werden die ersten Schritte auf dem Weg zu einem Uroorganismus auf der Pyritoberfläche lokalisiert angenommen, da ein sich entwickelnder Oberflächenmetabolismus deutliche sterische und stochastische Vorteile gegenüber Reaktionen in einer Ursuppe aufweist. Ein solcher Metabolismus beinhaltet zunächst die reduktive Kohlenstofffixierung, d.h. die Bildung einfacher organischer Moleküle und ihre Bindung auf der Pyritoberfläche. Der Prozeß kann zu einer Anreicherung lipophiler Substanzen führen, deren Ablösung von der Pyritoberfläche eine Art Zellbildung darstellt.

Vor dem Hintergrund der möglichen Bedeutung von Pyrit für die Entstehung des Lebens ist es daher von Interesse, nach zeitlichen, räumlichen oder raumzeitlichen Strukturbildungen (dissipativen Systemen) an Eisen(II)sulfid oder Pyrit zu suchen, insbesondere in sulfidischer Lösung, denn das sulfidisch-reduzierende Milieu stellt eine Grundlage für *Wächtershäusers* Theorie dar. Elektrochemisch induzierte Strom- und Potentialoszillationen an Metalloberflächen sind Thema eines derzeit ständig wachsenden Forschungsgebiets, wobei die ersten Beobachtungen bereits vor 200 Jahren von *Alessandro Volta* am Quecksilber gemacht wurden [5–11].

Untersuchungen der Elektrodenvorgänge an Pyrit- und Eisen(II)sulfidelektroden in verschiedenen Elektrolyten bei anodischer und kathodischer Belastung sowie cyclovoltammetrische Studien sind bereits von verschiedenen Autoren durchgeführt worden [12, 13]. Bei kathodischer Belastung einer Pyritelektrode in Säuren ($c = 1 \text{ mol/l}$) kann zunächst eine Reduktion des gelösten Sauerstoffs festgestellt werden. Bei hohen kathodischen Überspannungen wird die Sauerstoffreduktion durch die Wasserzersetzung und die Reduktion des Pyrits nach



überlagert [14, 15]. Die Anodenreaktionen am Pyrit sind weitaus schwieriger zu erfassen. Bemerkenswert ist die von allen Autoren festgestellte Bildung von Sulfationen in sauren, neutralen und alkalischen Lösungen; Untersuchungen in sulfidischen Lösungen fehlen dagegen. Außerdem können ab einem Potential von 0.4 V bei $pH = 4$ Eisen(II)- zu Eisen(III)-Ionen oxidiert werden. Die Bildung von Schwefel bzw. Polysulfidionen konnte von einer Reihe von Autoren nicht nachgewiesen werden [16, 17]. *Biegler* und *Swift* [17] gelang dieser Nachweis durch coulometrische Untersuchungen an Pyrit in Schwefelsäure ($c = 0.1 \text{ mol/l}$) bei 25°C. Die Schwefelbildung nimmt mit steigendem Potential ab, die Sulfatbildung zu. Ihre Formulierung der Oxidationsreaktion lautet:



Hierbei ermittelten sie x -Werte zwischen 0.75 (0.95 V gegen NHE) und 0.98 (1.45 V gegen NHE).

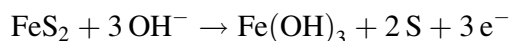
Ergebnisse und Diskussion

Unsere Untersuchungen zur anodischen Oxidation des Pyrits in Kaliumchloridlösung, ($c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$) bei 1.1 V und 20°C bestätigen, daß nach

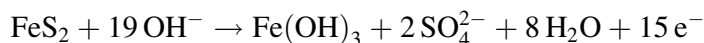


auch Schwefel gebildet wird.

Im alkalischen Milieu könnte z.B. nach



bzw.



hydratisiertes Eisen(III)hydroxid entstehen.

Weitere Untersuchungen der Abhängigkeit von Strom und Potential an Pyritelektroden in sauren, neutralen und alkalischen Elektrolyten und die Analyse der bei den Elektrodenreaktionen entstandenen Produkte haben die Aussagen aus früheren Arbeiten im wesentlichen erhärten können. Oszillationen von Potential und Strom konnten in diesen Lösungen von uns nicht erzeugt werden.

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Stromstärke vom Potential an einer Pyritelektrode in Natriumsulfidlösung ($c(\text{Na}_2\text{S}) = ca. 1 \text{ mol/l}$) mit einer Gegenelektrode aus Platin ergeben die in Abb. 1 gezeigte Abhängigkeit. Das Gleichgewichtspotential der Pyritelektrode beträgt $E = -0.460 \text{ V}$ gegen NHE. Auf NHE sind auch alle weiteren in diesem Artikel angegebenen Potentiale bezogen.

Mit Beginn der kathodischen Pyritbelastung tritt zunächst ein leicht steigender Stromfluß auf, der im Potentialbereich von $E = -0.9 \text{ V}$ bis -1.15 V mit etwa $I = 6 \text{ mA}$ konstant bleibt. Parallel zu dieser Beobachtung tritt genau in diesem Potentialbereich eine Bildung brauner Schlieren, ausgehend von der Pyritelektrode, auf. Diese bestehen vermutlich aus Eisen(II)sulfid, da die Lösung nach Versuchsende eine hellgrüne Färbung aufweist, die nur durch kolloidal gelöstes Eisen(II)sulfid hervorgerufen werden kann [18]. Ab dem Potential von $E = -1.17 \text{ V}$ konnte die Schlierenbildung nicht mehr beobachtet werden; der Stromfluß steigt stark an, und es entwickelt sich Wasserstoff. Die Pyritoberfläche bleibt optisch unverändert.

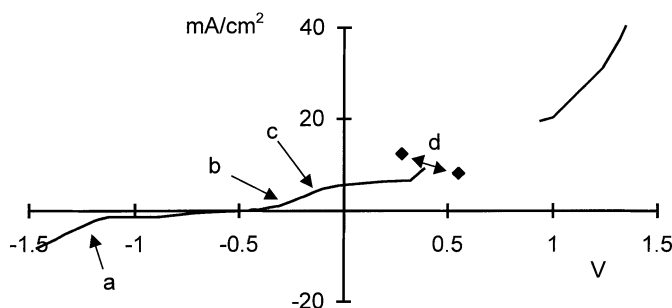


Abb. 1. Stromdichte-Potential-Kurve einer Pyritelektrode in Natriumsulfidlösung ($c(\text{Na}_2\text{S}) = ca. 1 \text{ mol/l}$) bei Raumtemperatur; Stromdichte in mA/cm^2 , Potential in V gegen NHE; a: Beginn der Gasentwicklung; b: Beginn der Bildung gelber Schlieren am Pyrit; c: Pyritoberfläche wird dunkel; d: Bereich, in dem die Stromdichte-Potential-Oszillationen auftreten

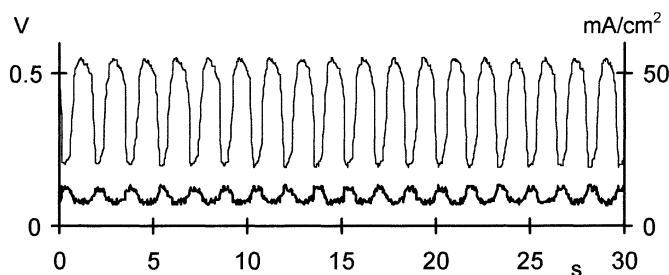


Abb. 2. Stromdichte-Potential-Oszillationen an einer Pyritelektrode in Natriumsulfidlösung ($c(\text{Na}_2\text{S}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$) bei Raumtemperatur; – : Potential in V gegen NHE, – : Stromdichte in mA/cm^2

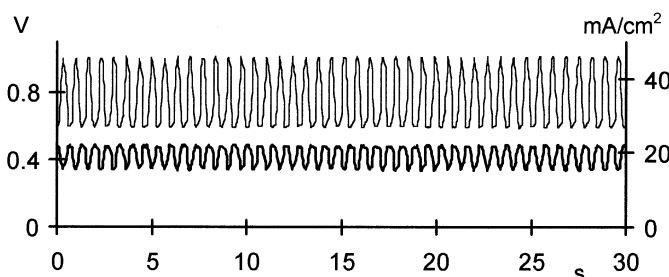
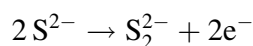


Abb. 3. Stromdichte-Potential-Oszillationen an einer Pyritelektrode in Natriumsulfidlösung ($c(\text{Na}_2\text{S}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$) bei Raumtemperatur; – : Potential in V gegen NHE, – : Stromdichte in mA/cm^2

Mit Beginn der anodischen Pyritbelastung steigt der Stromfluß schnell an und erreicht bei einem Potential von $E = 0 \text{ V}$ einen nahezu konstanten Wert von $I = 12 \text{ mA}$. Während des Stromanstiegs beobachtet man bei einem Pyritpotential von $E = -0.25 \text{ V}$ die Bildung gelber Schlieren in der direkten Umgebung der Pyritelektrode. Dabei handelt es sich um eine Disulfidbildung nach



Ab einem Potential von $E = -0.12 \text{ V}$ gegen NHE bildet sich auf der Pyritoberfläche ein schwarzer Belag aus Eisen(II)sulfid. Bei weiterer Erhöhung des Pyritpotentials treten gegenphasige Schwankungen von Stromstärke und Potential auf, obwohl die angelegte Spannung konstant gehalten wird (Abb. 2). Häufig findet man die Oszillationen im Potentialbereich von *ca.* 0.3 V bis *ca.* 0.55 V ; sie sind jedoch auch in höheren Potentialbereichen von 0.4 bis zu 0.9 V möglich. Bei dieser Versuchsaufzeichnung schwingt das Potential mit einer mittleren Frequenz von $\nu = 8.4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und einer Potentialdifferenz von $\Delta E = 0.236 \text{ V}$. Versuche mit anderen Pyritelektroden, aber ansonsten gleichen Versuchsbedingungen, zeigen Oszillationen mit deutlich höheren Frequenzen bis zu $\nu = 1.45 \text{ s}^{-1}$ (Abb. 3).

Nach Erwärmen und Wiederabkühlen der Lösung lassen sich Zweipeak-, Vierpeak- und chaotisch-deterministische Oszillationen erzeugen (Abb. 4), wie durch Attraktorbildung nach der *Time-Delay*-Methode hervorgeht [19]. Durch weitere Steigerung des Potentials wird der Oszillationsbereich verlassen, und es kommt zu einem vermehrten Stromfluß. Eine Gasentwicklung läßt sich erst bei

einem Potential von $E = 3 \text{ V}$ wahrnehmen. Begleitet wird die Gasentwicklung von der Ablösung des schwarzen Eisen(II)sulfidbelages. Die Elektrolytlösung ist nach Versuchsende grün gefärbt und leicht trüb.

Ein Rühren der Lösung, bei der die in Abb. 2 beschriebenen Oszillationen auftreten, mit 100 U/min bzw. 300 U/min verursacht einen leichten Abfall der

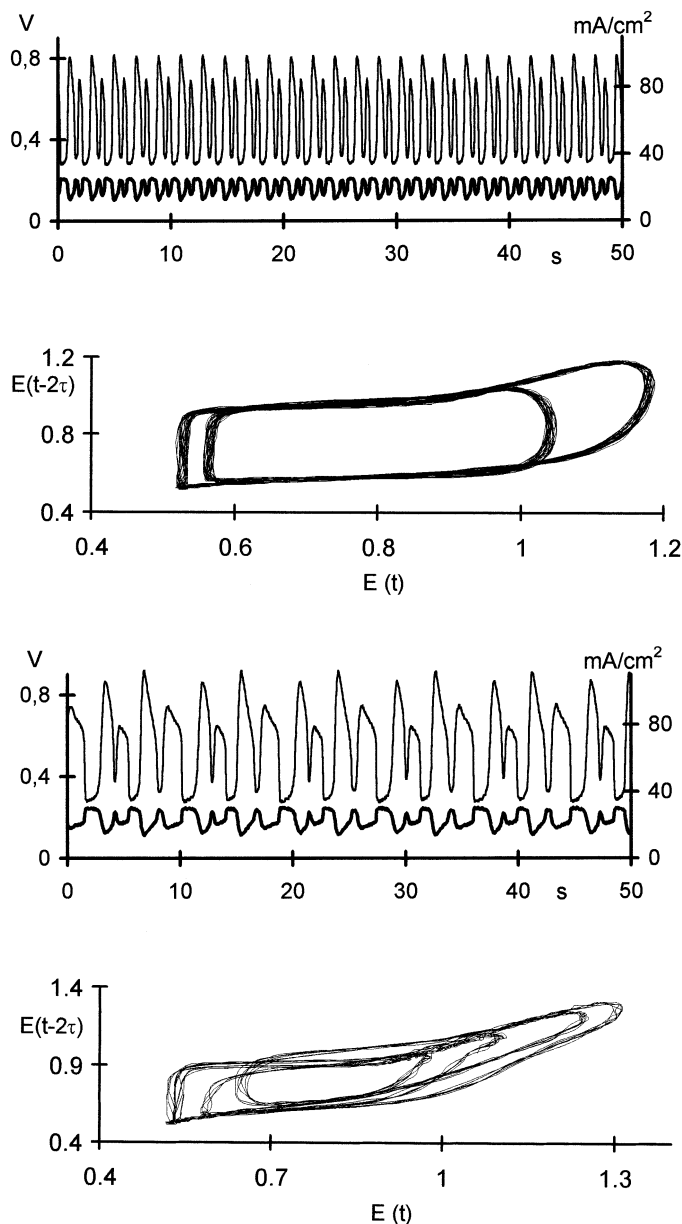


Abb. 4. Stromdichte-Potential-Oszillationen an einer Pyritelektrode in Natriumsulfidlösung ($c(\text{Na}_2\text{S}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$) bei Raumtemperatur; $-$: Potential in V gegen NHE, $-$: Stromdichte in mA/cm^2 ; a) Zweipeak-Oszillation bei 33°C (oben), zugehöriger Attraktor (unten); b) Vierpeak-Oszillation bei 34°C (oben), zugehöriger Attraktor (unten); c) chaotisch-deterministische Oszillationen bei 22°C durch schnelleres Einstellen der anodischen Belastung (oben), zugehöriger Attraktor (unten)

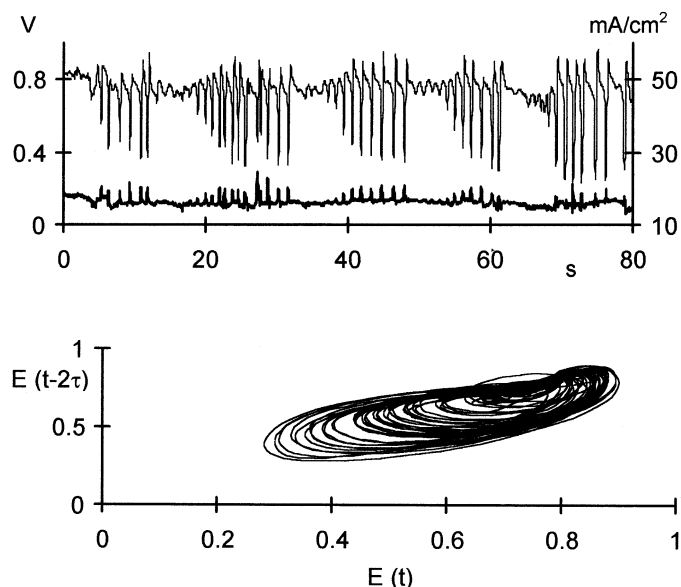


Abb. 4. (Contd)

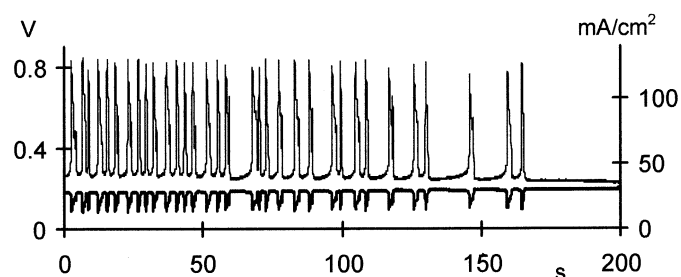


Abb. 5. Auslaufen der Stromdichte-Potential-Oszillation an einer Pyritelektrode in Natriumsulfidlösung ($c(\text{Na}_2\text{S}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$) bei etwa 49°C ; — : Potential in V gegen NHE, — : Stromdichte in mA/cm^2

Frequenz auf $\nu = 7.1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ bzw. $5.8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und Potentialdifferenzen von $\Delta E = 0.25 \text{ V}$ bzw. 0.27 V . Der geringe Einfluß der Rührung läßt den Schluß zu, daß es sich bei den Vorgängen, die zu den Oszillationen führen, um äußerst oberflächennahe oder direkte Oberflächenprozesse handeln muß.

Bei Temperaturerhöhung von 22°C auf 50°C verringert sich zunächst die Frequenz. Bei etwa 42°C werden die Oszillationen unregelmäßig, zwischen 46 und 49°C sind die Oszillationen selten, und bei etwa 49°C kommt es zum Auslaufen der Oszillationen beim unteren Potential von etwa 0.25 V (Abb. 5). Beim Abkühlen der Lösung setzen die Oszillationen bei 42.5°C wieder ein. Beim Abkühlen der Lösung von 22°C auf -5°C kommt es zum Verschwinden der Oszillationen. Zwischen 0 und -2°C werden die Oszillationen unregelmäßig; bei -5°C erlöschen sie ganz, wobei das Potential auf dem hohen Niveau von 0.85 V bleibt (Abb. 6).

Bei Verringerung der Konzentration von $c(\text{Na}_2\text{S}) = \text{ca. } 1 \text{ mol/l}$ verkleinern sich sowohl die Schwingungsfrequenz als auch die Amplitude; bei einer Konzentration von $c(\text{Na}_2\text{S}) < 0.6 \text{ mol/l}$ verschwinden die Oszillationen völlig.

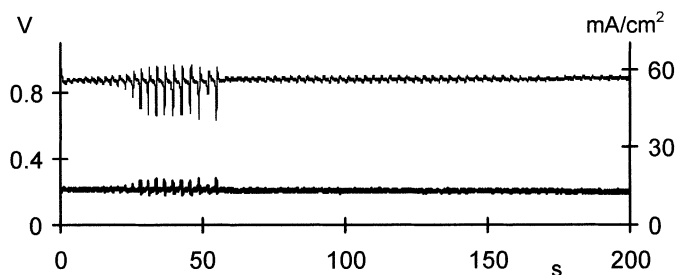
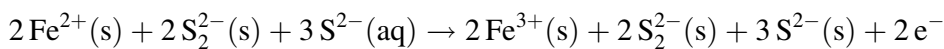


Abb. 6. Auslaufen der Stromdichte-Potential-Oszillationen an einer Pyritelektrode in Natriumsulfidlösung ($c(\text{Na}_2\text{S}) = ca. 1 \text{ mol/l}$) bei etwa -5°C ; — : Potential in V gegen NHE, - : Stromdichte in mA/cm^2

Notwendige Voraussetzung für die Oszillationserscheinungen ist die Anwesenheit von Sulfidionen mit einer unteren Grenzkonzentration von $c(\text{Na}_2\text{S}) \approx 0.6 \text{ mol/l}$. Des weiteren zeigen die Untersuchungen zum Einfluß der Konvektion, daß es sich um sehr oberflächennahe Prozesse bzw. direkte Oberflächenprozesse handeln muß.

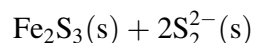
Da die Sulfidionenkonzentration den Mindestwert von $c(\text{Na}_2\text{S}) \approx 0.625 \text{ mol/l}$ erreichen muß, um entsprechende Strom-Potential-Oszillationen am Pyrit beobachten zu können, kann man, im Sinne des beschriebenen Mechanismus, die Anwesenheit der Sulfidionen als notwendigen Reaktionsteilnehmer bei der Deckschichtbildung interpretieren, der in ausreichender Konzentration vorliegen muß, damit eine deckende Passivschicht gebildet werden kann.

Unter Berücksichtigung der Analyseergebnisse nach anodischen Pyritbelastungen in nichtsulfidischer Lösung, die einen positiven Eisen(III)-Ionennachweis liefern, ist eine Oxidation von Eisen(II)-Ionen in der Pyritkristalloberfläche bei Potentialen $> 0.5 \text{ V}$ möglich:



Diese Reaktion beinhaltet als Produkt eine Spezies der stöchiometrischen Zusammensetzung $[\text{Fe}_2\text{S}_7]^{4-}$.

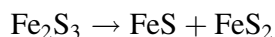
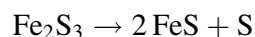
Betrachtet man das oben postulierte Intermediat, wobei sich zum Ladungsausgleich 4 Na^+ -Ionen an der Oberfläche befinden, so stellt es in einer anderen Schreibweise Eisen(III)sulfid neben zwei Disulfidionen dar:



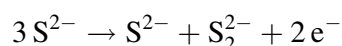
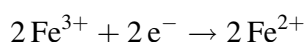
Für die Disulfidionen ist eine Diffusion ins Lösungsinere denkbar; ihre Rolle im Mechanismus wäre damit von nun an ohne weitere Bedeutung.

Geht man davon aus, daß dieses Produkt in geschlossener Deckschicht vorliegend eine relative Passivierung der Pyritelektrode bewirkt, so kommt es zu einem Potentialanstieg bei gleichzeitiger Verminderung des Stromflusses. Im Falle des postulierten Eisen(III)sulfids muß man die thermodynamische Stabilität in wäßrigem Milieu berücksichtigen. So berichtet *Berner* [20], daß es nicht gelungen sei, Eisen(III)sulfid aus Eisen(III)-Ionen in sulfidischer Lösung zu synthetisieren. *Montano et al.* [21] bezweifeln aufgrund ihrer Mössbauer-spektroskopischen

Untersuchungen die Behauptungen in älteren Veröffentlichungen, Eisen(III)sulfid oberhalb seiner Zersetzungstemperatur von 20°C bei Atmosphärendruck dauerhaft erhalten zu haben: Eisen(III)sulfid beginnt bei Temperaturen über 20°C in FeS und S bzw. FeS und FeS₂ zu zerfallen:



Damit können nach der Oxidation und der Bildung einer Passivschicht die obigen Zerfallsreaktionen ablaufen. Sie beinhalten die Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) bei gleichzeitiger Sulfidoxidation:



Die Zerfallsprodukte (FeS und FeS₂) stehen entweder wieder zur Oxidation durch die Spannungsquelle zur Verfügung oder, was wahrscheinlicher ist, sie gelangen kolloidal in die Lösung. Letzteres wird durch die Beobachtung stetigen Absinkens grün-schwarzer Eisen(II)sulfidschlieren, ausgehend vom Pyrit, gestützt. Die Auflösung der Passivschicht führt dann zum Potentialabfall und zum Anstieg des Stroms, da in der Folge wieder vermehrt Umsätze an der Elektrode stattfinden können, insbesondere der Aufbau der postulierten passivierenden Deckschicht.

Die Abhängigkeit der Oszillation von der Temperatur kann als Indiz für die intermediäre Eisen(III)sulfidbildung gewertet werden. Bei Temperaturerhöhung tritt eine Verschiebung der Oszillation derart ein, daß zeitlich der Zustand niedrigeren Potentials mit entsprechend höherem Stromfluß ausgedehnt wird, bis es ab etwa 50°C zur Beendigung der Oszillation bei konstant relativ niedrigem Potential und relativ höherem Strom kommt. Auf die Bildung der Eisen(III)sulfiddeckschicht bezogen, bedeutet dies mit steigender Temperatur eine energetische Unterdrückung der Bildung von Eisen(III)sulfid bzw. letztlich der Bildung jeglicher Deckschicht, unabhängig von ihrer Natur.

Bei Temperaturerniedrigung ausgehend von der Raumtemperatur, also der kritischen Zerfallstemperatur für Eisen(III)sulfid, beobachtet man eine Tendenz zur Bildung einer dauerhaften Deckschicht, wenn man die mit sinkender Temperatur zeitliche Ausdehnung des relativ höheren Potentials und des relativ niedrigeren Stromflusses als Indikator nutzt. Bei Beendigung der Oszillationen ab -5°C kann man im Sinne der vorgeschlagenen Theorie annehmen, daß sich eine stabil passivierende Deckschicht ausgebildet hat, die Eisen(III)sulfid enthält, denn das Potential verbleibt bei hohen Werten. Eisen(III)sulfid liegt nach *Montano et al.* [21] bei Temperaturen unter 0°C in stabiler Form vor.

Der beschriebene Zyklus enthält damit wesentliche für das Auftreten von Oszillationen notwendige Bedingungen: Durch die anodische Belastung befindet sich das System weitab vom Gleichgewichtszustand. Die Bildung des instabilen Zustands in Form einer passivierenden Deckschicht stellt auch gleichzeitig die Selbstinhibition dar. Die Rückkopplung des Systems wird durch das Reduktionsvermögen der Sulfidionen in Eisen(III)sulfid gewährleistet.

Ausblick

Um die geschilderten Strom-Potential-Oszillationen auch in einem natürlichen aquatischen System zu erzeugen, bedarf es einer relativ stark oxidierenden Gegenelektrode, die in leitender Verbindung mit dem Pyrit diesen auf ein Potential von etwa 0.5 V bringt. Ein geeignetes natürliches Mineral ist etwa Braunstein. Erste orientierende Versuche haben gezeigt, daß durch die Kopplung von Pyrit mit dem Mangandioxid Pyrolusit Strom-Potential-Oszillationen erzeugt werden können.

Experimentelles

Zur Vorbereitung der Versuche mit Pyritelektroden wurde ein natürlicher Pyritkristall (Peru) mit einer Diamantkreissäge in quaderförmige Scheiben geschnitten, anschließend abgewaschen und getrocknet. Die Größe der Pyritelektrode variiert merklich zwischen den einzelnen Exemplaren, jedoch lassen sich die Größenverhältnisse annähernd mit 20 mm Länge, 15 mm Breite und 4 mm Stärke beschreiben.

Die Versuchsanordnung wurde nach Abb. 7 aufgebaut. Die Elektrolysezelle wurde mit etwa 40 ml Natriumsulfidlösung ($c(\text{Na}_2\text{S}) = ca. 1 \text{ mol/l}$) gefüllt und die angegebene Meßelektrode 3 bis 4 mm tief in die Lösung eingetaucht.

Zur Aufnahme der Strom-Potential-Kurven und den dabei auftretenden Oszillationen wurde der Pyrit durch eine geregelte Gleichspannungsquelle (Typ "zentroelektrik" 15 V/2 A) kathodisch bzw. anodisch belastet, wobei eine Platinelektrode als Gegenelektrode verwendet wurde. Da die verwendete A/D-Wandler-Karte für die Referenzelektrode das negative Potential erfordert, wurde eine Zinkelektrode in Zinksulfatlösung ($c(\text{ZnSO}_4) = 1 \text{ mol/l}$) eingetaucht, deren Potential vor und nach der Messung mit einer Silber/Siberchlorid-Elektrode kontrolliert wurde (in Abb. 7 nicht

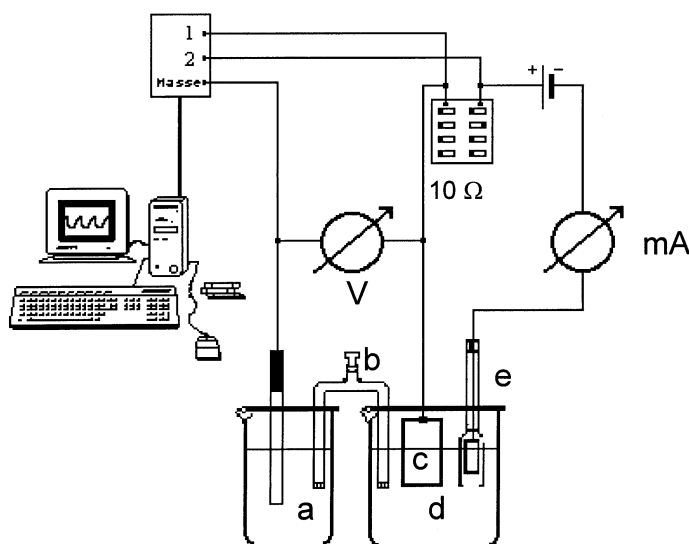


Abb. 7. Versuchsaufbau zur Erfassung von Stromdichte-Potential-Oszillationen an einer Pyritelektrode; a: Zinkelektrode in Zinksulfatlösung ($c(\text{ZnSO}_4) = 1 \text{ mol/l}$) b: Stromschlüssel mit Kaliumnitratlösung ($c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$) c: Pyritelektrode; d: Natriumsulfidlösung ($c(\text{Na}_2\text{S}) = ca. 1 \text{ mol/l}$) e: Platinelektrode

dargestellt). Zur Erzeugung von Strom-Potential-Oszillationen wurde die Pyritelektrode mit etwa 0.5 V anodisch belastet.

Die Strom-Potential-Oszillationen wurden mittels computerunterstützter Meßwerterfassung aufgezeichnet. Als Meßprogramm diente die ELV-Meßwerterfassungssoftware mit einer 12-Bit-A/D-Wandler-Karte (Bezugsquelle: ELV-GmbH, D-26787 Leer). Die Datensätze wurden mit dem Tabellenkalkulationsprogramm *Excel* ausgewertet.

Dank

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Wächtershäuser G (1988) *System Appl Microbiol* **10**: 207
- [2] Popper K (1990) *Nature* **344**: 387
- [3] Keller M, Blöchl E, Wächtershäuser G, Stetter KO (1994) *Nature* **368**: 836
- [4] Huber C, Wächtershäuser G (1997) *Science* **276**: 245
- [5] Franck UF, Fitzhugh R (1961) *Z Elektrochem* **65**: 156
- [6] Keizer J, Rock PA, Shu-Wai Lin (1979) *J Amer Chem Soc* **101**: 5637
- [7] Basset MR, Hudson JL (1990) *J Electrochem Soc* **137**: 922
- [8] Haim D, Lev L, Pismen M, Sheintuch M (1992) *J Phys Chem* **96**: 2676
- [9] Möllencamp H, Flintjer B, Jansen W (1994) *CHEMKON* **1**: 117
- [10] Oetken M, Röttgen C, Ducci M (1997) *CHEMKON* **4**: 22
- [11] Helms H, Schlömer E, Jansen W (1998) *Monatsh Chem* **129**: 617
- [12] Hamilton I C, Woods R (1981) *J Electroanal Chem* **118**: 327
- [13] Flatt JR, Woods R (1995) *J Appl Electrochem* **25**: 852
- [14] Peters E, Majima H (1968) *Can Metall Q* **7**: 111
- [15] Tributsch H, Gerischer H (1976) *J Appl Chem Biotechnol* **26**: 747
- [16] Turcotte SB, Benner RE (1993) *J Elektroanal Chem* **347**: 195
- [17] Biegler T, Swift DA (1979) *Electrochim Acta* **24**: 415
- [18] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (1932) Syst.-Nr. 59, Eisen, Teil B, 8. Aufl. Verlag Chemie, Berlin, p 362
- [19] Schwarze P, Oetken M (1997) *Chemie in Labor und Biotechnik* **48**: 15 ff
- [20] Berner RA (1964) *J Geol* **72**: 293
- [21] Stiller AH, McCormick B J, Russel P, Montano PA (1978) *J Am Chem Soc* **100**: 2553

Received May 12, 1998. Accepted (revised) July 29, 1998