

# Die Sulfid-Braunstein-Batterie und elektrochemische Energiequellen in der Wächtershäuserschen Hypothese zur Entstehung des Lebens<sup>a</sup>

Frank Thiemann, Renate Peper, Hilke Fickenfrerichs,  
Holger Kunz, und Walter Jansen\*

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

**Zusammenfassung.** In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung [1] konnten wir zeigen, dass elementarer Schwefel bei Raumtemperatur als ausgezeichnetes Kathodenmaterial in Zink-Schwefel-Batterien dienen kann, weil er an Eisen(II)sulfidelektroden mit großer Geschwindigkeit reduziert wird. In diesem Zusammenhang wurde der elektrochemische Umsatz von elementarem Schwefel an Eisen(II)sulfid in Meerwasser diskutiert, welcher eine der Energiequellen gewesen sein könnte, die bei der Entstehung des Lebens eine Rolle gespielt haben. In der Wächtershäuserschen Theorie stehen die exergonische Pyritbildungsreaktion aus Eisensulfid und Schwefelwasserstoff und die folgende Reduktion von Kohlendioxid am Anfang der Entwicklung des Lebens. Wir konnten nun zeigen, dass Sulfidionen an Eisensulfid mit großer Schnelligkeit zu Disulfidionen oxidiert werden, was zur Konstruktion einer Sulfid-Braunstein-Batterie führte, deren Ruheklemmenspannung bei 0.8 V liegt und deren Kapazitäten und spezifische Energiedichten denen der käuflichen Zink-Braunstein-Zellen vergleichbar sind. Eine elektrochemische Zelle, an der kathodisch an Eisen(II)sulfid Schwefel reduziert wird und anodisch ebenfalls an Eisen(II)sulfid Sulfidionen zu Disulfidionen oxidiert werden, liefert bei 95°C eine Spannung von etwa 0.4 V. Eine solche Energiequelle könnte in einer Eisen-Schwefel-Welt von einem sich entwickelnden Leben genutzt worden sein.

## The Sulfide-Manganese Dioxide Battery and the Electrochemical Energy Sources in the Hypothesis of Wächtershäuser Concerning the Origin of Life

**Summary.** Recently we could show that elementary sulfur is an excellent cathode material at room temperature in zinc-sulfur batteries as it is reduced rapidly in aqueous solutions on the surface of iron sulfide electrodes [1]. In this context, the electrochemical reaction of solid elementary sulfur on iron sulfide surfaces in sea water was discussed which could have been one of the energy sources playing a role in the development of life. In the theory of Wächtershäuser, the first energy source of life is the formation of pyrite from iron sulfide and hydrogen sulfide, and the first step is the reduction of carbon dioxide on iron sulfide surfaces.

<sup>a</sup> Herrn Prof. Dr. Peter Köll zum 60. Geburtstag gewidmet

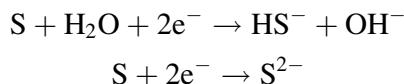
\* Corresponding author

We could show that sulfide ions are oxidized rapidly to disulfide ions on the surface of iron sulfide. The capacity and the specific energy of a sulfide-manganese dioxide battery with an open cell voltage of about 0.8 V are comparable to those of commercially available zinc-manganese dioxide batteries. An electrochemical cell where sulfur is reduced on the surface of an iron sulfide cathode and sulfide ions are oxidized on the surface of an iron sulfide anode affords an open-cell voltage of about 0.4 V at 95°C.

**Keywords.** Sulfide battery; Sulphur; Iron sulfide; Electrochemistry.

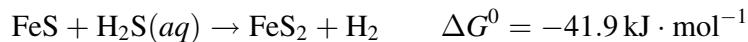
## Einleitung

In zurückliegenden Veröffentlichungen haben wir über Niedertemperatur-Zink-Schwefel-Batterien berichtet [1, 2]. Hierbei wird elementarer Schwefel bei Raumtemperatur in einer wässrigen Elektrolytlösung (z.B. Ammoniumchlorid) an Eisen(II)sulfid mit grosser Geschwindigkeit reduziert.



Verbindet man diese Schwefelkathode mit einer Zinkanode, so erhält man eine leistungsfähige Zelle, deren spezifische Kapazität bei etwa  $300 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$  und deren spezifische Energiedichte bei Arbeitsspannung bei etwa  $140 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  liegt. Allerdings beträgt die Ruheklemmspannung dieser elektrochemischen Zelle nur etwa 0.6 V, so dass eine kommerzielle Nutzung nicht zu erwarten ist.

Die schnelle Reduktion des Schwefels an Eisen(II)sulfid könnte jedoch als Energiequelle bei der Bildung einfacher organischer Moleküle im Erdaltertum eine Rolle gespielt haben. So nimmt *Wächtershäuser* [3] in einer Hypothese zur Entstehung des Lebens an, dass die ersten Schritte auf dem Weg zu einem Urorganismus auf Pyritoberflächen erfolgt sind, da ein sich entwickelnder Oberflächenmetabolismus deutliche sterische und stochastische Vorteile gegenüber Reaktionen in einer Ursuppe aufweist. Die ursprüngliche Energiequelle könnte nach *Wächtershäuser* die exergonische Pyritbildungsreaktion aus Eisen(II)sulfid und Schwefelwasserstoff gewesen sein, wobei der entstehende Wasserstoff zur Reduktion von Kohlendioxid und damit zur Bildung organischer Moleküle gedient haben könnte [3–8].



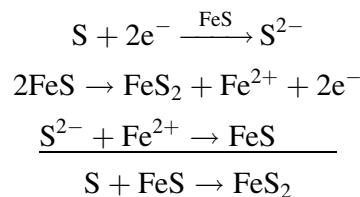
In weiteren Arbeiten hat *Wächtershäuser* die Reaktion für die erste Energiequelle des Lebens als  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  präzisiert, so dass nicht der nur mäßig reduzierend wirkende Wasserstoff, sondern Elektronen das Reduktionsmittel für Folgereaktionen darstellen [7–9]. Die Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$ , der Einbau von  $\text{CO}$  in  $\text{CH}_3\text{SH}$  an Eisen(II)sulfid-Nickel(II)sulfid und die weitere Umsetzung zu Essigsäure konnten bereits bewiesen werden [9]. Des weiteren wurden die Bildung von Ammoniak bei der Reduktion von Nitrationen an Eisen(II)sulfid [6] und von Aminosäuren aus Carbonsäuren und Ammoniak an Eisen(II)sulfid nachgewiesen [8].

Gestützt wird die *Wächtershäusersche* Theorie einerseits dadurch, dass in heutigen Organismen eisen-schwefelhaltige Enzymsysteme zu den erdgeschichtlich ursprünglichsten und ältesten gehören, sowie die Erkenntnis, dass die vermutlich

ältesten Bakterien einen chemolithoautotrophen Stoffwechsel besitzen. *Stetter et al.* beschrieben 1982 mit *Pyrodictium occultum* ein in vulkanisch heißen (100 bis 110°C) Meeresquellen schwefelreduzierendes Archaeabakterium, wobei bei seinem Wachstum die Bildung von Pyrit beobachtet werden konnte [10].

In Ref. [1] konnten wir zeigen, dass in einer elektrochemischen Zelle, die aus einer Eisen(II)sulfid-Schwefel-Elektrode und einer reinen Eisen(II)sulfidelektrode in einer Kochsalzlösung ( $w(\text{NaCl}) = 3.5\%$ ) eine Spannung von 0.151 V herrscht. Die Elektrodenpotentiale betrugen  $-0.332\text{ V}$  für die FeS- und  $-0.181\text{ V}$  für die FeS/S-Elektrode. Beim Erwärmen auf 97°C stieg die Ruheklemmenspannung auf 0.283 V an. Diese elektrochemische Zelle wurde mittels einer Konstantstromsenke mit 5 mA belastet, wobei die Spannung auf zunächst 90 mV und nach 2 Stunden auf 60 mV fiel.

Die Reaktionsgleichungen lassen sich wie folgt formulieren:



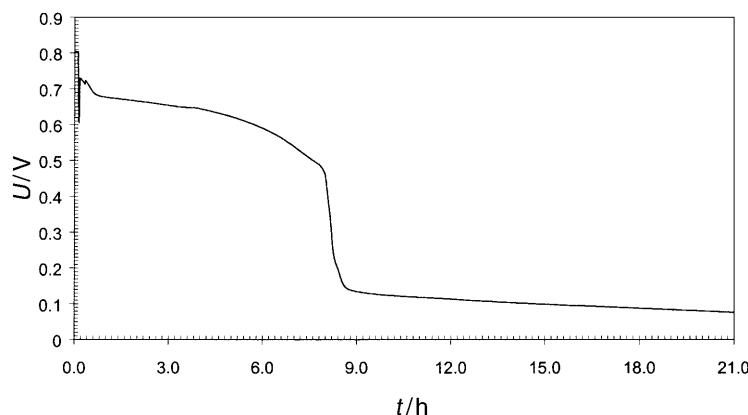
Das heißt, es liegt eine elektrochemische, exergonische Pyritbildungsreaktion aus Schwefel und Eisen(II)sulfid vor, wie sie möglicherweise bei *Pyrodictium occultum* abläuft.

Im Zusammenhang mit der Wächtershäusernschen Hypothese, die in einer energieliefernden elektrochemischen Reaktion Elektronen für die Reduktion von z.B.  $\text{CO}_2$  benötigt, stellt sich die Frage, ob an Eisen(II)sulfid Sulfidionen mit ähnlicher Schnelligkeit und Wirksamkeit zu Disulfidionen bzw. Polysulfidionen oder Schwefel oxidiert werden, wie Schwefel zu Sulfidionen reduziert wird.

## Ergebnisse und Diskussion

### Die Sulfid-Braunstein-Batterie

Zur Überprüfung dieser These dient eine elektrochemische Zelle, die aus einer käuflichen Braunstein-Kathode mit Kalilauge als Elektrolyt ( $c(\text{KOH}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) und einer Eisen(II)sulfid/Natriumsulfid-Elektrode mit einer Natriumchloridlösung, ( $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) besteht. Zur besseren Elektronenableitung ist die Natriumsulfid/Natriumchlorid-Lösung mit pulverisiertem Eisen(II)sulfid versetzt. Die Eisen(II)sulfidelektrode befindet sich zusammen mit dem Elektrolyt und dem pulverisierten Eisen(II)sulfid in einem Separator. In einem Modellversuch befanden sich 7.25 mmol (0.232 g)  $\text{S}^{2-}$ -Ionen in der Elektrolytlösung des Separators. Die Ruheklemmenspannung betrug 0.804 V, das Potential der Eisen(II)sulfid/Sulfidionen-Elektrode etwa  $-0.37\text{ V}$ . Bei Belastung dieser Zelle mit 26 mA durch eine Konstantstromsenke fiel die Spannung zunächst auf 0.650 V, um nach 3 min auf 0.730 V zu steigen. Nach 25 min stabilisierte sich die Spannung bei 0.68 V und fiel im Lauf von 7.8 Stunden langsam auf etwa 0.47 V ab. Danach erfolgte ein schnellerer Spannungsabfall auf etwa 0.1 V, wobei auch die



**Abb. 1.** Entladekennlinie bei einem Laststrom von 26 mA; Kathode: Braunstein, Elektrolyt: Kalilauge,  $c(\text{KOH}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; Anode: Eisen(II)sulfid/7.25 mmol  $\text{S}^{2-}$ -Ionen, Elektrolyt: Natriumchloridlösung ( $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

Stromentnahme durch die Konstantstromsenke nicht mehr bei 26 mA gehalten werden konnte, sondern auf etwa 10 mA fiel (Abb. 1). Offenbar war zu diesem Zeitpunkt die Reaktion an der Eisensulfidelektrode (Oxidation der Sulfidionen zu Disulfidionen) im wesentlichen abgeschlossen. Die Abscheidung von elementarem Schwefel aus sulfidischen Lösungen konnte an Oberflächenoxiden des Platins, z.B.  $\text{PtO}_2$ , nur oberhalb von Potentialen von 1.0 V beobachtet werden [11, 12].

An Pyrit, aber auch an Eisen(II)sulfidoberflächen, ist bei anodischer Belastung bei einem Potential von *ca.*  $-0.25$  V die Bildung von Disulfidionen, nicht aber von elementarem Schwefel nachweisbar [13]. Aus diesem Grund ist die Niedertemperatur-Schwefel-Batterie auch nicht wiederaufladbar [1].

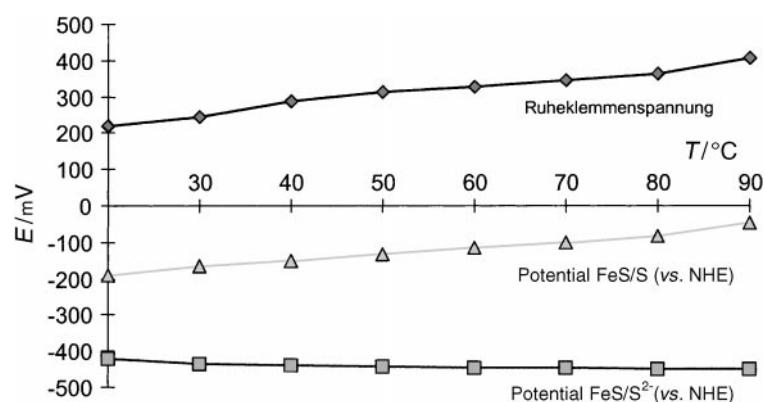
Nimmt man an, dass nur die Bildung von Disulfidionen nach  $2\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}_2^{2-} + 2\text{e}^-$  die elektronenliefernde Reaktion ist, dann ergeben 7.25 mmol  $\text{S}^{2-}$ -Ionen eine elektrische Ladung von  $699500 \text{ mA} \cdot \text{s}$ . Das steht in guter Übereinstimmung damit, dass von der Zelle in 7.8 h bei 26 mA eine elektrische Ladung von  $730080 \text{ mA s}$  erzeugt wurde. Der nach 7.8 h beobachtete Strom von etwa 10 mA bei nur noch etwa 0.1 V könnte auf die Reaktion von Disulfidionen zu Polysulfidionen zurückzuführen sein.

Zur Berechnung der spezifischen Kapazitäten sind neben dem Umsatz von 0.232 g  $\text{S}^{2-}$ -Ionen die äquivalenten Mengen Braunstein und Wasser für die Kathodenreaktion  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}(\text{OH}) + \text{OH}^-$  zu berücksichtigen, die sich zu 0.761 g errechnen. Insgesamt betragen damit die aktiven Massen 0.933 g. Die spezifische Kapazität ergibt sich damit zu  $26 \text{ mA} \times 7.8 \text{ h} / 0.000993 \text{ kg} = 204.23 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Die spezifische Energiedichte bei einer Ruheklemmenspannung von 0.804 V beträgt  $164.2 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ , bei einer mittleren Arbeitsspannung von 0.616 V  $125.8 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Diese Werte entsprechen denen herkömmlicher Zink-Braunstein-Zellen, so dass aus den beschriebenen Ergebnissen entnommen werden kann, dass Sulfidionen mit großer Schnelligkeit und Wirksamkeit an Eisen(II)sulfid zu Disulfidionen oxidiert werden.

### *Elektrochemische Energiequellen in einer Eisen-Schwefel-Welt*

Zur Frage einer Schwefel reduzierenden und Sulfidionen oxidierenden Energiequelle im Sinn der Wächtershäusernschen Theorie wurde eine Modellzelle unter Argonatmosphäre untersucht. Hierbei sollten an einer Pyritelektrode elementarer Schwefel reduziert und an einer Eisen(II)sulfidelektrode Sulfidionen zu Disulfidionen oxidiert werden. Als Elektrolyt diente im Kathodenraum eine Natriumchloridlösung ( $w(\text{NaCl}) = 3.5\%$ ) und im Anodenraum eine Lösung von Natriumchlorid ( $w(\text{NaCl}) = 3.5\%$ ) und Natriumsulfid ( $c(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Bei Raumtemperatur betrug die Ruheklemmspannung etwa 0.2 V; als Elektrodenpotentiale konnten für die  $\text{FeS}_2/\text{S}$ -Elektrode  $-0.175 \text{ V}$  und für die  $\text{FeS}/\text{S}^{2-}$ -Elektrode  $-0.37$  bis  $-0.43 \text{ V}$  gegen NHE gemessen werden. Unter Belastung durch einen Strom von  $360 \mu\text{A}$  sank die Spannung auf etwa 0.1 V ab. Überraschend waren die Änderungen der Ruheklemmspannung und der Elektrodenpotentiale beim Erwärmen und Wiederabkühlen. Beim Erwärmen von  $20$  auf  $90^\circ\text{C}$  stieg die Ruheklemmspannung auf etwa  $0.33 \text{ V}$ , wobei das Potential  $\text{FeS}/\text{S}^{2-}$ -Elektrode auf  $-0.492 \text{ V}$  fiel. Beim Wiederabkühlen auf  $30^\circ\text{C}$  stieg das Elektrodenpotential der  $\text{FeS}_2/\text{S}$ -Elektrode aber weiter an und erreichte schließlich einen Wert von  $0.1 \text{ V}$ , wobei die Ruheklemmspannung ebenfalls auf etwa  $0.6 \text{ V}$  anstieg.

Eine Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten können wir zur Zeit noch nicht geben. Die relativ geringen Ströme, die man der eben beschriebenen elektrochemischen Zelle entnehmen kann, lassen vermuten, dass der Umsatz des Schwefels an einer Pyritelektrode wesentlich langsamer als an einer Eisen(II)sulfidelektrode verläuft. Im folgenden soll deshalb eine elektrochemische Zelle untersucht werden, in der an einer Eisen(II)sulfidelektrode Schwefel reduziert und ebenfalls an einer Eisen(II)sulfidelektrode Sulfidionen zu Disulfidionen oxidiert werden. Bei einer Modellzelle wurden eine Eisen(II)sulfidelektrode,  $4 \text{ g}$  Schwefel,  $10 \text{ g}$  fein gepulvertes Eisen(II)sulfid und Natriumchloridlösung ( $w(\text{NaCl}) = 3.5\%$ ) in einen Separator gegeben. Die Kathodenhalbzelle wurde in eine Anodenhalbzelle, bestehend aus einer Eisen(II)sulfidelektrode, die sich in  $20 \text{ cm}^3$  einer Lösung aus Natriumchlorid ( $w(\text{NaCl}) = 3.5\%$ ) und Natriumsulfid ( $c(\text{Na}_2\text{S}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) befand, eingestellt. Zur besseren Elektronenübertragung waren in dieser Lösung



**Abb. 2.** Abhängigkeit der Ruheklemmspannung und der  $\text{FeS}/\text{S}$ - und  $\text{FeS}/\text{S}^{2-}$ -Elektrodenpotentiale (vs. NHE) von der Temperatur

noch 35 g fein gepulvertes Eisen(II)sulfid suspendiert. Die Ruheklemmenspannung bei Raumtemperatur betrug in einem Versuchsbeispiel 0.250 V, wobei die Eisen(II)sulfid-Schwefel-Elektrode ein Potential von  $-0.186$  V und eine Eisen(II)-sulfid-Sulfid-Elektrode ein Potential von  $-0.436$  V besaß. Bei Temperaturerhöhung stieg die Ruheklemmenspannung von 0.250 V bei  $20^\circ\text{C}$  auf etwa 0.400 V bei  $85^\circ\text{C}$  an (Abb. 2). Das Potential der Eisen(II)sulfid-Schwefel-Elektrode stieg dabei auf  $-0.059$  V, während das der Eisen(II)sulfid-Sulfidionen-Elektrode auf  $-0.459$  V fiel (Abb. 2). Die Zelle konnte bei  $95^\circ\text{C}$  mit 2.8 mA belastet werden, wobei die Spannung von 0.400 V auf 0.373 V fiel. Bei Belastung mit 9.0 mA fiel die Spannung auf 0.314 V ab.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine  $\text{FeS}/\text{S}/\text{FeS}/\text{S}^{2-}$ -Zelle nennenswerte Ströme bei relativ geringem Spannungsabfall liefert. Die elektrochemischen Reaktionen lassen sich wie folgt formulieren:



Ähnlich wie schon bei den beschriebenen exergonischen Pyritbildungsreaktionen liegt hier eine exergonische, elektrochemisch geführte Disulfidbildung aus Schwefel und Sulfidionen vor. Man kann sich vorstellen, dass aufgrund der in heißen Meeresquellen vorliegenden Konzentrationsgradienten an Sulfidionen und unterschiedlicher Verfügbarkeit des Schwefels an Eisensulfid die energieliefernden Prozesse von einem sich entwickelnden Leben genutzt worden sind und möglicherweise in Lebewesen wie *Pyrodictium occultum* auch heute noch zur Energiegewinnung dienen.

## Experimentelles

Zur Herstellung einer Sulfid-Braunstein-Zelle wurde aus einer käuflichen alkalischen Zink-Braunstein-Zelle (Rayovac Maximum Alkaline Battery, 1.5 Volt, Größe d) nach Entfernen der unteren Deckelklappe der Separator mit der Zinkpaste und der Ableit-Elektrode herausgezogen. In einem neuen Separator wurde eine Eisen(II)sulfidelektrode (handelsübliche Eisen(II)sulfidstange, Merck 103956; Höhe 4 cm, Ø 1 cm) eingesetzt, 10 g pulverisiertes Eisen(II)sulfid hinzugegeben, und  $10\text{ cm}^3$  einer Natriumchloridlösung ( $c(\text{NaCl}) = 1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), der noch 0.400 g Natriumsulfid zugesetzt worden waren, eingefüllt.

Zur Herstellung der Sulfid/Eisensulfid-Schwefel/Eisensulfid-Zelle wurde in eine Tonzelle (Höhe 10 cm, Ø 30 cm) eine Eisen(II)sulfid-Elektrode (Höhe 4 cm, Ø 1 cm) gestellt. In die Tonzelle wurde eine Suspension aus 4 g Schwefel, 10 g fein gepulvertem Eisen(II)sulfid, und  $20\text{ cm}^3$  einer Natriumchloridlösung, ( $w(\text{NaCl}) = 3.5\%$ ) eingebracht. Die Tonzelle befand sich in einem Becherglas mit einer Eisen(II)sulfidelektrode (Höhe 3 cm, Ø 1 cm), die in eine Suspension aus 35 g feingepulvertem Eisen(II)sulfid und  $20\text{ cm}^3$  einer Lösung von Natriumchlorid ( $w(\text{NaCl}) = 3.5\%$ ) und Natriumsulfid ( $c(\text{Na}_2\text{S}) = 0.5\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) eintauchte stand. Die gesamte Anordnung konnte in einem Wasserbad erwärmt werden.

Zur Bestimmung der Elektrodenpotentiale wurde wegen der sulfidischen Lösungen eine Silber/Silbersulfid-Elektrode in einer Natriumsulfidlösung ( $c(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) benutzt, deren Potential  $-0.626$  V gegen NHE betrug. Alle Versuche wurden unter einer Argonatmosphäre durchgeführt.

Zu Aufnahme der Entladekurven diente das Messprogramm Unimess2 des Arbeitskreises Dr. Kappenberg, Münster, und zur Entnahme des Laststromes eine Konstantstromsenke (Eigenbau der Elektronikwerkstatt der Universität Oldenburg).

## Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- [1] Helms H, Ristau J, Kunz H, Jansen W (2000) Monatsh Chem **131**: 165
- [2] Helms H, Ristau J, Jansen W (1999) CHEMKON **6**: 178
- [3] Wächtershäuser G (1988) System Appl Microbiol **10**: 207
- [4] Popper K (1990) Nature **344**: 387
- [5] Keller M, Blöchl E, Wächtershäuser G, Stetter KO (1994) Nature **368**: 836
- [6] Keller M, Blöchl E, Wächtershäuser G, Stetter KO (1992) Proc Nat Acad Sci USA **89**: 8117
- [7] Wächtershäuser G (1993) Pure Appl Chem **65**: 1343
- [8] Hafenbradl D, Keller M, Wächtershäuser G (1995) Tetrahedron Lett **36**: 5179
- [9] Huber C, Wächtershäuser G (1997) Science **276**: 245
- [10] Stetter KO (1982) Nature **300**: 258, Stetter KO, König H, Stachebrandt E (1984) System Appl Microbiol **4**: 535
- [11] Kapusta S, Viehbeck A, Wilhelm SM, Hackerman N (1983) J Electroanal Chem **153**: 157
- [12] Helms H, Schrömer E, Jansen W (1998) Monatsh Chem **129**: 617
- [13] Helms H, Kunz H, Jansen W (1998) Monatsh Chem **129**: 1275

*Received May 10, 2000. Accepted (revised) September 12, 2000*