

3.2.2 Elektrolyse von Wasser

Sachanalyse

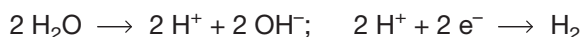
Will man Wasser elektrolytisch in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen, so muss man dem Wasser einen Elektrolyten hinzufügen, weil reines Wasser den elektrischen Strom kaum leitet. Man könnte also z. B. etwas Schwefelsäure oder Kalilauge zusetzen und dadurch eine sehr gute Leitfähigkeit erreichen. Aus didaktischen Gründen (die im Folgenden erläutert werden) empfiehlt sich jedoch der Zusatz eines neutralen Salzes, dessen Ionen nicht elektrochemisch umgesetzt werden, z. B. Na_2SO_4 . Aus der Notwendigkeit der Gegenwart von Ionen bei der Elektrolyse von Wasser wurde früher gelegentlich geschlossen, dass diese Ionen zunächst an den Elektroden entladen werden und die dadurch entstehenden instabilen Spezies in einer Sekundärreaktion zu Wasserstoff bzw. Sauerstoff führen. Dies ist ein Trugschluss, und man sollte im Unterricht unbedingt vermeiden, dass Schüler diese falsche Vorstellung entwickeln.

Vielmehr sollte man davon ausgehen, dass das Wasser selbst an den Elektroden umgesetzt wird.¹ Die negative Elektrode wirkt mit ihrem Elektronenüberschuss dabei als „Reduktionsmittel“ auf das Wasser, ähnlich wie ein unedles Metall, z. B. Natrium:



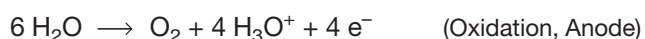
Neben Wasserstoff entstehen bei der Reduktion von Wasser OH^- -Ionen, was mit Universalindikator sichtbar gemacht werden kann, sofern das Wasser mit einem neutral reagierenden Salz leitfähig gemacht wurde.

Häufig wird die Ansicht vertreten, dass dieser Reaktion die Dissoziation von Wasser vorausgeht:



Eine Abschätzung der Lebensdauer von H^+ und des daraus zu erwartenden Reaktionsgrenzstroms im Vergleich zu den tatsächlich beobachteten Stromdichten zeigt, dass die Wasserdissoziation als geschwindigkeitsbestimmende Vorreaktion keine Rolle spielt. Dies gilt umso mehr, als vor der Kathode ein alkalisches Milieu entsteht [1].

An der positiven Elektrode entsteht durch Oxidation von Wasser Sauerstoff:



Hier entstehen H_3O^+ -Ionen, d. h. die Umgebung der Anode wird im Lauf der Elektrolyse sauer. Auch andere starke Oxidationsmittel wirken in dieser Weise auf Wasser ein.

¹ H_3O^+ - und OH^- -Ionen sind in neutraler Lösung in so geringer Menge vorhanden, dass sie mengenmäßig für die Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff nicht ins Gewicht fallen. Eine Ausnahme ist die technische Herstellung von Peroxodischwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und ihrer Salze durch anodische Oxidation von SO_4^{2-} unter ganz speziellen Elektrolysebedingungen.

Unterrichtsgestaltung

Eine Möglichkeit des Einstiegs ist die Frage nach umweltfreundlichen und nachhaltigen Energieformen. Dabei spielt die mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzelle eine wichtige Rolle. Mit Solarstrom kann Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser hergestellt werden. Dadurch wäre man von fossilen Rohstoffen unabhängig. Auf diesem Gebiet wird sehr viel Forschungs- und Entwicklungsarbeit betrieben, mit dem Ziel, die Verfahren zu optimieren und die Kosten zu senken und dadurch den technischen Durchbruch zu erzielen.

Der Versuch wird am besten im Hofmann'schen Wasserzersetzungsgesetz durchgeführt. Man kann dadurch das Volumenverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff von 2 : 1 demonstrieren (was nach dem Avogadro'schen Gesetz auch dem Stoffmengenverhältnis entspricht). Ferner können sich durch die Konstruktion des Geräts Wasserstoff und Sauerstoff nicht zum Knallgas vermischen, und durch Zusatz von Universalindikator kann man gleichzeitig die alkalische Reaktion in der Umgebung der negativen und die saure Reaktion in der Umgebung der positiven Elektrode zeigen.

Es wird empfohlen, den Elektrolyseversuch nicht fertig aufgebaut bereitzustellen, sondern den Bau und die Funktion des Hofmann'schen Apparats mit den Schülern zu erörtern. Die Notwendigkeit des Elektrolytzusatzes kann man vor dem eigentlichen Versuch mit einem Leitfähigkeitstest von reinem Wasser und anschließender Zugabe von Na_2SO_4 demonstrieren. Anschließend wird die Lösung ggf. mit Universalindikator versetzt und in den Apparat eingefüllt. Der Stromkreis, ggf. mit Strom- und Spannungsmessgerät, kann mit Hilfe der Schüler aufgebaut und dann die Elektrolyse in Betrieb genommen werden.

Während des Versuchs kann man die Spannung und damit die Stromstärke variieren und die dadurch veränderte Geschwindigkeit der Gasentwicklung beobachten². Die Veränderung der Farbe des Universalindikators ist deutlich zu erkennen, und nach Abschluss der Elektrolyse wird das Verhältnis der Gasmengen in den Schenkeln möglichst genau festgestellt.

Wasserstoff wird durch die Knallgasprobe, Sauerstoff durch die Glimmspanprobe identifiziert.

Mit diesen Beobachtungen ist die Erarbeitung der Elektrodenreaktionen und der Gesamt-Reaktionsgleichung problemlos möglich. Das folgende Stundenbild verwendet dazu den erweiterten Redoxbegriff, der jedoch nicht unbedingt notwendig ist. Die Reaktionen können auch mit Hilfe der Begriffe Elektronenzufuhr und Elektronenentzug abgeleitet und verstanden werden.

Bei der Auswertung des Versuchs können Schüler die Vermutung äußern, dass die Ionen des Salzes an den Elektroden entladen werden und dann mit Wasser reagieren. Diese Vermutung liegt für Schüler nahe, weil sie

² Wichtig ist der Zusammenhang von Stromstärke und Gasentwicklungsgeschwindigkeit, s. 1. Faraday'sches Gesetz.



möglicherweise die Elektrolyse von CuCl_2 oder ZnI_2 kennen und sich vielleicht an die Reaktion von metallischem Natrium mit Wasser erinnern. Die Schüler haben keine Möglichkeit, diese Vermutung zu falsifizieren. Hier muss der Lehrer die Information geben (und plausibel begründen), dass das Wasser direkt an den Elektroden umgesetzt wird und die Ionen des Salzes nicht reagieren, sondern nur für die Leitfähigkeit wichtig sind (d.h. um gewissermaßen den Stromkreis zu schließen).

Als Begründung könnte man anführen, dass die Na^+ -Ionen weniger Neigung haben, ein Elektron aufzunehmen als das Wasser (Natrium-Atome geben relativ leicht ein Elektron an Reaktionspartner ab), oder: Warum sollte ein Na^+ -Ion erst ein Elektron aufnehmen und dann wieder an das Wasser abgeben? Entsprechende Überlegungen gelten für die Anodenreaktion.

Zur Erweiterung und Vertiefung des Themas kann die technische Elektrolyse zur Wasserstoffgewinnung unter

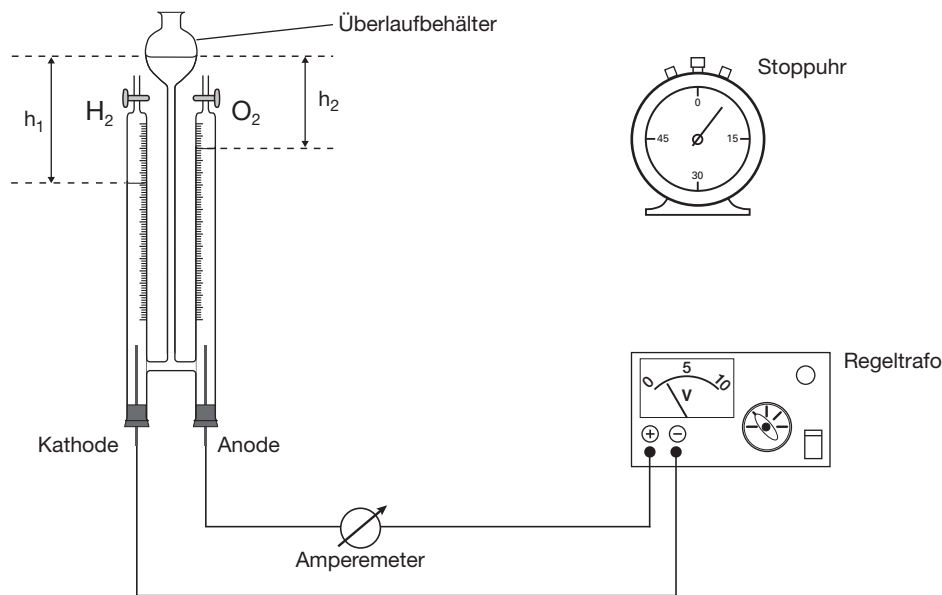
Verwendung von Solarstrom im Kontext von nachhaltiger Energiewirtschaft und Klimawandel thematisiert werden.

Unterrichtsziele

1. Bau und Funktion des Hofmann'schen Wasserzersetzungsapparats kennen
2. Die Reaktionsprodukte der Elektrolyse identifizieren können
3. Die Rolle des zugesetzten Salzes verstehen
4. Erkennen, dass Wasserstoff und Sauerstoff durch die Reduktion bzw. die Oxidation von Wasser entstehen
5. Die Elektrolyse von Wasser in den Kontext von Umweltschutz und nachhaltigem Wirtschaften einordnen können

Stundenstruktur: Elektrolyse von Wasser

UZ	Phase	Aktion	Ergebnis
	Einstieg	Problemstellung umweltfreundliche Herstellung von Wasserstoff als Energieträger Evtl. Folie mit Schlagzeile (Wasserstoffwelt)	Sch. äußern Vermutungen: Elektrolyse mit Solarstrom
1	Aufbau des Versuchs	Erörterung des Baus und der Funktion des Hofmann'schen Apparats; Erörterung des Stromkreises; Herstellung der Salzlösung (ggf. mit Universalindikator)	Aufbau des Versuchs (ggf. mit Hilfe der Sch.), Aufbau des Stromkreises und Inbetriebnahme des Versuchs
2	Durchführung des Versuchs	Beobachtung des Versuchsablaufs durch die Sch.	Gasentwicklung an beiden Elektroden in verschiedenen Mengen, ggf. Verfärbung des Universalindikators; Identifizierung der Gase als Wasserstoff und Sauerstoff
3, 4	Auswertung des Versuchs	Sammeln und Festhalten der Beobachtungen (Tafelanschrieb); Erörterung der Rolle des zugesetzten Salzes und des Wassers bei der Elektrolyse; Erarbeitung der Elektrodenreaktionen (mit Hilfe der jeweiligen Reaktionsprodukte und Polarität der Elektrode)	kathodische Reduktion von Wasser zu Wasserstoff und OH^- -Ionen; anodische Oxidation von Wasser zu Sauerstoff und H_3O^+ -Ionen
5	Vertiefung	Sammeln von Informationen und Diskussion zum Thema Elektrolyse von Wasser im Kontext Umwelt/Energie (ggf. Hausarbeit/Referat, Recherche in Büchern, Lexika oder Internet)	Kenntnis der Ziele, Probleme und des Entwicklungsstandes der technischen Wasserelektrolyse (besonders Verfügbarkeit von Solarstrom)



Hofmann'scher Wasserzersetzungsapparat

Der Elektrolyseapparat wird mit Wasser gefüllt, dem etwas Natriumsulfat (zur Erhöhung der Leitfähigkeit) und Universalindikator zugesetzt wurde.

Elektrolysedauer: _____ Minuten

Stromstärke: _____ mA

Beobachtungen

Negativer Pol

Gasentwicklung: _____ mL
Wasserstoff (Knallgasprobe)
Universalindikator verfärbt sich blau
(OH⁻-Ionen)

Positiver Pol

Gasentwicklung: _____ mL
Sauerstoff (Glimmspanprobe)
Universalindikator verfärbt sich rot
(H₃O⁺-Ionen)

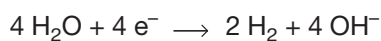
Bei Erhöhung der Stromstärke verstärkt sich die Gasentwicklung.

Ergebnis

Das Wasser wird durch den elektrischen Strom in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt („Elektrolyse“).

Reaktion an den Elektroden:

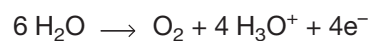
Negativer Pol



Reduktion von Wasser

(Kathode)

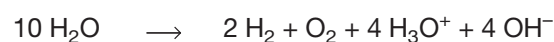
Positiver Pol



Oxidation von Wasser

(Anode)

Gesamtreaktion:



Tafelbild: Elektrolyse von Wasser