



Kinetik im Kasten – kinetische Untersuchungen zur Oxidation von Brillantblau FCF mithilfe eines Smartphone-basierten Low-Cost-Photometers („Boxometer“)

Lars Czubatinski,^{*,[a]} Fabienne Weisenburger^{*,[b]} und Gabriele Hornung^{*,[b]}

Zusammenfassung: Der Artikel beschreibt eigens entwickelte Schulversuche anhand derer die zentralen Begriffe der Reaktionskinetik in der Oberstufe behandelt werden können. Als Modellreaktion dient das oxidative Bleichen von Brillantblau FCF mit Natriumpercarbonat. Die Konzentrationsänderungen im Verlauf der Reaktion werden mithilfe eines auf Smartphones basierten Versuchsaufbaus verfolgt. Dieser Aufbau wurde von uns entwickelt und stellt eine aus physikalischer Sicht optimierte Variante bereits gängiger, auf dem RGB-System basierender, Messverfahren („Smartphotometer“) dar. Da die eigentliche Messung bei unserem Versuchsaufbau in einem Karton stattfindet, nennen wir diesen „Boxometer“. Er erlaubt Messungen mit erstaunlicher Güte, die im gewählten Kontext in ihrer Aussagekraft den Messergebnissen eines Spektralphotometers ebenbürtig sind. Auf diese Weise konnten wir Versuche für die Schule entwickeln, die eine einfache Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstanten k erlauben. Ebenso kann die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten in kurzer Zeit experimentell dargestellt werden.

Stichworte: Reaktionskinetik · Smartphone · Geschwindigkeitsgesetz

Kinetics in the box – kinetic experiments on the oxidation of brilliant blue FCF using a smartphone based setup (“boxometer”)

Abstract: This article describes specially developed school experiments that can be used to teach the central concepts of kinetics in high school. The oxidative bleaching of brilliant blue FCF (blue 1) with sodium percarbonate serves as a model reaction. The concentration in the course of the reaction is tracked with the help of a smartphone-based experimental setup. This setup developed by us represents a physically optimized variant of already common measurement methods based on the RGB system (“smart photometer”). Since the actual measurement in our setup takes place in a cardboard box, we call this “boxometer”. It allows measurements with astonishing quality. In the selected context these values are equal in their informative content to the measurement results of a commercial spectrophotometer. In this way, we were able to develop experiments for students that allow a simple determination of the reaction order and the rate constant. Likewise, the temperature dependence of the rate constant can be experimentally demonstrated in a short laboratory period.

Keywords: kinetics · smartphone · rate law

1. Einleitung – experimenteller Zugang zur Reaktionskinetik

Quantitative Experimente stellen im Chemieunterricht oft eine gewisse Herausforderung dar, z. B. wenn der zeitliche Verlauf einer chemischen Reaktion erfasst werden soll. Dabei müssen Konzentrationsänderungen über die Zeit relativ genau bestimmt werden. Dies gelingt im Labor mithilfe eines Spektralphotometers problemlos. Im Chemieunterricht ist man bei der Auswahl der Reaktionen und der eingesetzten Messtechnik eingeschränkt. Die zur Erarbeitung herangezogene Reaktion sollte keine zusätzlichen „Hürden“ beinhalten und es ermöglichen, ihren Ablauf möglichst anschaulich zu verfolgen. Das sichtbare Bleichen eines Farbstoffs eignet sich ausgesprochen gut. Das Verblässen eines entsprechenden Reaktionsansatzes zeigt die Abnahme der Konzentration des gelösten Farbstoffes im wahrsten Sinne des Wortes „anschaulich“. Bewährt hat sich dabei das Bleichen von Brillantblau FCF mit Natriumpercarbonat [1]. Der zugelassene Lebensmittelfarbstoff ist unbedenklich und im Handel leicht erhältlich. Er gehört zur Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe (Abb. 1).

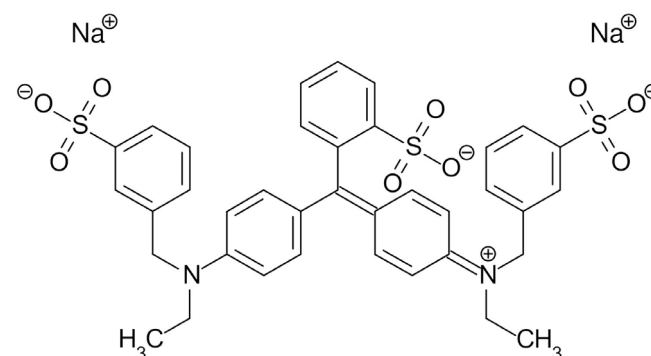


Abb. 1: Struktur des Triphenylmethanfarbstoffs Brillantblau FCF.

[a] L. Czubatinski
Staatliches Studienseminar für das Lehramt an Gymnasien
Kaiserslautern
Pirmasenser Str. 65
67655 Kaiserslautern
* E-Mail: czubatin@rhrk.uni-kl.de

[b] F. Weisenburger, G. Hornung
RPTU Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Str. 52
67663 Kaiserslautern
* E-Mail: weisenburger.fabienne@t-online.de
hornung@chemie.uni-kl.de

Wie eigene Untersuchungen zeigten, muss auch nicht auf den Reinstoff zurückgegriffen werden. Es ist sogar möglich, den bekannten Zitruslikör „Blue Curaçao“ lediglich mit Wasser verdünnt für entsprechende Versuche einzusetzen. Das Bleichen mit Natriumpercarbonat gelingt in kurzer Zeit mit allen erforderlichen Ergebnissen. Unsere Versuchsdauer liegt bei maximal 20 Minuten und lässt sich somit als experimentelle Phase sogar in eine Einzelstunde integrieren. Natriumpercarbonat stellt ein gängiges chlorfreies Bleichmittel in Fleckensalzen dar. Es besteht also auch hier ein direkter Alltagsbezug. Als oxidierendes Agens im Addukt Natriumpercarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$) wirkt Wasserstoffperoxid. Dabei wird das chromophore System von atomaren/aktiven Sauerstoff zerstört. Der Angriff findet zunächst am zentralen Kohlenstoffatom statt. Danach laufen weitere komplexe Reaktionen ab. Wir haben daher auf die Darstellung „eines“ Mechanismus verzichtet.

Für unsere Messungen reichen Versuchsansätze von wenigen Millilitern aus, die sich problemlos entsorgen lassen. Das entwickelte Setting (Abb. 2) kann sogar ab der weiterführenden Schule in der Hand der Lernenden eingesetzt werden.

Aus didaktischer Sicht sind die Versuche sicherlich am besten in die Behandlung der Reaktionskinetik in der Oberstufe zu integrieren. In diesem Kontext wurden sie auch in einem Leistungskurs Chemie der Klasse 11 erfolgreich erprobt. In der Entwurfsversion des neuen Lehrplans für die Oberstufe in Chemie von Rheinland-Pfalz wäre dabei der passende Baustein „Reaktionsgeschwindigkeit (7.2)“. Dieser ist ein Pflicht-

baustein in Grund- und Leistungskurs. Die Bedingungen werden so gewählt, dass das aus dem Percarbonat freigesetzte Wasserstoffperoxid in großem Überschuss (250-fach) gegenüber dem Brillantblau vorliegt. Die Konzentration kann somit als konstant angesehen werden. Daraus resultiert hier eine Reaktion pseudo 1. Ordnung. Die Konzentrationsänderung des Brillantblaus zeigt sehr schön den exponentiellen Abfall der Farbstoffkonzentration im Verlauf der Reaktion. Durch logarithmische Auftragung der Werte lässt sich die Reaktionsordnung in Hinblick auf die Konzentration des Farbstoffs als Reaktion 1. Ordnung bestätigen und ein Zugang zur Geschwindigkeitskonstanten des Geschwindigkeitsgesetzes schaffen. Durch Messung der Anfangsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen lässt sich weiterhin die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zeigen. Die dabei notwendigen Messungen dauern jeweils nur drei Minuten. Auf diese Weise sind die zentralen Zusammenhänge in der Reaktionskinetik durch leicht durchführbare Versuche zugänglich. Sowohl die visuelle als auch die durch das Smartphone-Setup experimentelle Verfolgung der Konzentrationsänderung des Farbstoffs im Verlauf der Reaktion sind sehr anschaulich und greifbar. Mithilfe der grafischen Auswertung lässt sich die Mathematisierung der Gesetzmäßigkeiten auf ein Minimum reduzieren.

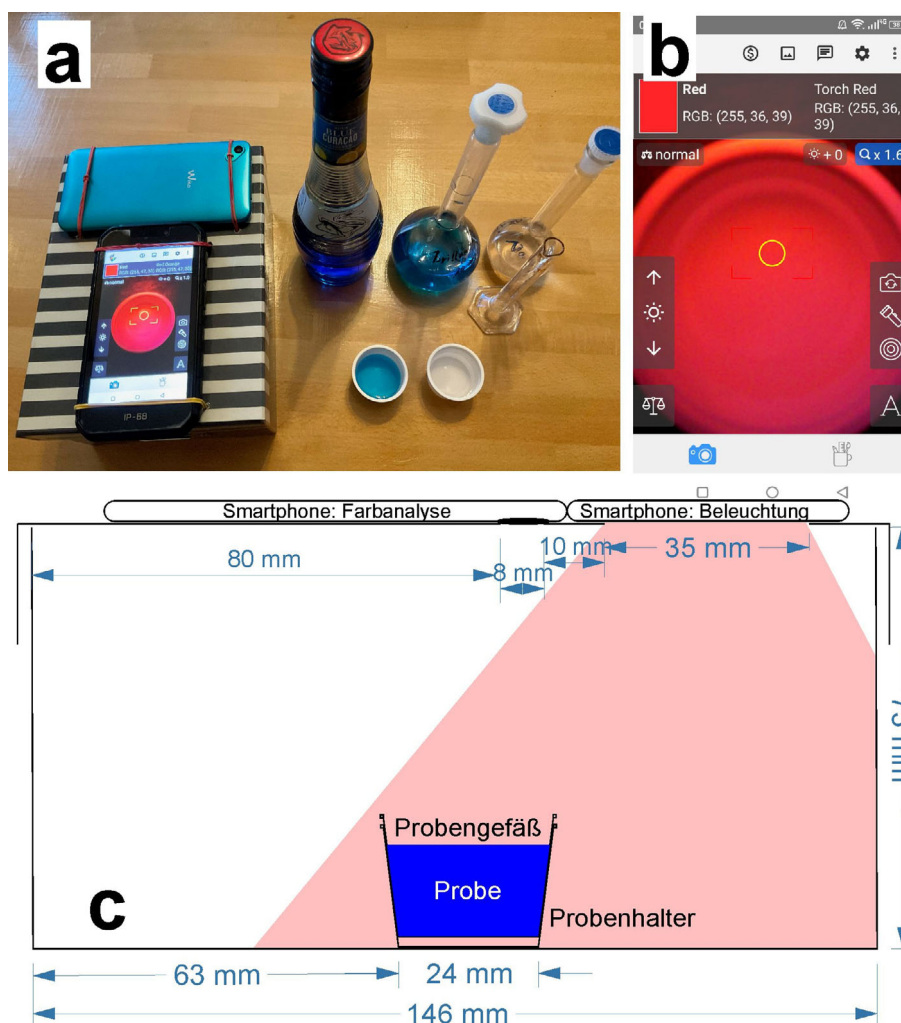


Abb. 2: (a) Das Boxometer im Einsatz. Wenige Materialien erlauben eine verwertbare kinetische Messung (b) Die Farbanteile werden dabei von einer App direkt erfasst. (c) Schemazeichnung des Boxometers.

2. „Man sieht Rot“ – Die Messung mit dem Boxometer

Seit geraumer Zeit werden Smartphone-basierte Messeinrichtungen für kolorimetrische Messungen in Schülerversuchen eingesetzt [2,3]. Wir haben dazu ebenfalls schon entsprechende Anwendungsbeispiele veröffentlicht [4,5,6]. Konzentrationen von farbigen Lösungen werden dabei mithilfe des RGB-Systems der digitalen Geräte erfasst. Eine Weiterentwicklung davon stellt unser „Boxometer“ dar. Basierend auf den Erkenntnissen aus der angewandten Physik [7] erfolgt die Untersuchung der Farbstofflösung in einem abgedunkelten Karton („Box“) mit einer Beleuchtung durch das Display eines Smartphones von oben. Die farbige Lösung befindet sich in einem kleinen Gefäß mit weißem Boden. Mithilfe der Kamera eines zweiten Smartphones werden die RGB-Werte der Farbstofflösung ebenfalls von oben gegen den weißen Gefäßboden gemessen. Die Erfassung der Messwerte erfolgt dabei jeweils getrennt nach Farbkanälen. Es wird also mit einer der RGB-Farben beleuchtet und dann der Farbwert dieser Farbe der Lösung bestimmt. Diese Werte können im RGB-System unserer digitalen Geräte von 0 bis 255 reichen. Iqbal & Eriksson [7] haben die Eignung eines ähnlichen Settings zur Konzentrationsbestimmung untersucht. Sie fanden dabei heraus, dass innerhalb bestimmter Bereiche der Lichtintensität, das Absorptionsverhalten farbiger Lösungen dem Lambert-Beer'schen Gesetz gehorcht und gut zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden kann. Dabei erfolgt aber im Gegensatz zum Spektralphotometer kein paralleler Strahlengang durch die Lösung. Das eingestrahle Licht wird innerhalb des weißen Probengefäßes reflektiert. Dabei findet eine intensive Wechselwirkung des Lichts mit den gelösten Farbstoffmolekülen statt. Analysiert wird schließlich der Farbton der Fläche über dem weißen Boden des Probengefäßes mit der farbigen Lösung darüber. Die zitierten Untersuchungen zeigten auch, dass eine Beleuchtung mit weißem Licht zu keinen brauchbaren Ergebnissen führt und immer nur eine nach Farbkanälen getrennte Messung sinnvoll ist. Welcher Farbkanal herangezogen wird, richtet sich nach dem Absorptionsmaximum des zu untersuchenden Stoffes. Im Falle des hier verwendeten Brillantblaus liegt das Absorptionsmaximum bei ca. 630 nm. Die Messung im Boxometer erfolgt daher bei Beleuchtung mit rotem Licht (RGB-Werte: 255/0/0) während mit dem zweiten Gerät der R-Wert der Proben bestimmt wird. Der gesamte Aufbau lässt sich mit ganz wenigen Alltagsgegenständen zusätzlich zu den beiden Smartphones realisieren. Es werden lediglich ein paar Einwegbecher aus der Gastronomie, ein Pappkarton (z.B. Schuhkarton) und wenige Haushaltsgummis benötigt. Selbst wenn diese Materialien alle angeschafft werden müssen, liegen die Kosten für ein Boxometer noch unter zehn Euro. Im Unterricht bietet sich der Einsatz in Partnerarbeit an. Nach dem BYOD-Prinzip stehen damit in der Regel auch zwei Smartphones zur Verfügung. Die benötigten Apps sind kostenfrei. Der detaillierte Aufbau des Boxometers wurde von unserer Arbeitsgruppe bereits publiziert [6] und wird bei den hier beschriebenen kinetischen Messungen unverändert verwendet.

Geräte: Smartphone als Messgerät mit einer App zur Farbanalyse (Android: Color Grab; iOS: Color Assist Lite), Smartphone als Beleuchtungseinheit mit einer App zur Einstellung von RGB-Farben (Android: Screen Flashlight; iOS: Nachlicht), Boxometer mit drei Probengefäßen (microboxx 30cc der Firma Pro-Pac), zwei Messzylinder (10 mL), digitales Thermometer oder Wärmebildkamera (Flir C5), Wasserkocher, größere Bechergläser oder Einwegbecher als Wasserbad, Stoppuhr, Spektralphotometer zur Vergleichsmessung (UV-

3100PC Spectrophotometer, Firma VWR, jetzt Avantor), Glasküvetten (10 mm Schichtdicke, 4 mL Volumen)
Chemikalien: Wasser (deion.), Brillantblau FCF in Wasser gelöst ($c = 10 \text{ mg/L}$), Blue Curaçao (Bols), Natrimpercarbonat in Wasser gelöst ($c = 5 \text{ g/L}$), Leitungswasser in versch. Temperaturen (Eiswasser mit Eiswürfeln, siedendes Wasser, warmes und kaltes Wasser aus der Leitung)

Durchführung: Zunächst werden 5 mL Percarbonat-Lösung, 7,5 mL Brillantblau-Lösung und 12,5 mL Wasser (deion.) in jeweils ein Probengefäß gegeben. Daraus resultiert eine Schichtdicke der Flüssigkeit von elf Millimetern. Das Gefäß mit dem Wasser dient als Leerwert (Blank). Es wird zuerst ins Boxometer gestellt und die Helligkeit der auf rotes Licht eingestellten (255/0/0) Beleuchtungseinheit so eingestellt, dass der gemessene R-Wert zwischen 250 und 254 liegt. Dieser Wert wird als Leerwert für die Bestimmung der sog. „analog Absorbanz“ (aAbs) verwendet (s. unten). Bei allen Versuchen wird dann die Lösungen der Reaktanden im Probengefäß vereinigt und durch zweifaches Umschütten gemischt. Dieser Reaktionsansatz wird schnell im Boxometer platziert und die Messung gestartet. Dazu wird der R-Wert unmittelbar abgelesen und die Stoppuhr gestartet. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung wird über einen Zeitraum von 20 Minuten in Intervallen von einer Minute gemessen. Diese Messungen finden bei Raumtemperatur statt. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird lediglich die Anfangsgeschwindigkeiten gemessen [1]. Die Messungen erfolgen für jeweils nur drei Minuten. Dabei wird in Intervallen von 30 Sekunden gemessen. Um unterschiedliche Temperaturen der Reaktionsansätze zu generieren, werden die Lösungen der beiden Reaktanden auf verschiedene Weise vortemperiert. Dazu dienen Wasserbäder mit unterschiedlichen Temperaturen (warmes und kaltes Leitungswasser, Eiswasser, siedendes Wasser) bzw. auch die beiden Lösungen bei Raumtemperatur. Aus der Kombination der unterschiedlich vortemperierten Lösungen ergeben sich dann die verschiedenen Temperaturen der Reaktionsansätze, die mit einer Wärmekamera bestimmt werden. Auf ein Erwärmen der Percarbonat-Lösung mit heißem Wasser muss natürlich verzichtet werden, da das Wasserstoffperoxid thermisch instabil ist. Diese Lösungen werden höchstens mit warmem Leitungswasser vortemperiert. Ausgehend von den zitierten experimentellen Befunden [7] stellt die von uns benannte „analog Absorbanz“ ein Analogon zur Extinktion dar, das zur Auswertung von RGB-Werten herangezogen werden kann, weil diese innerhalb gewisser Grenzen dem Lambert-Beer'schen-Gesetz folgen. Sie wurde für alle Versuche nach folgender Formel berechnet:

$$aAbs = -\log \frac{R - \text{Wert des Reaktionsansatzes}}{R - \text{Wert des Blank (Wasser)}}$$

3. Ergebnisse und Auswertung

In einer ersten Versuchsreihe wurde der exponentielle Abfall der Farbstoffkonzentration und die Reaktionsordnung in Hinblick auf das Brillantblau FCF untersucht. Zur Bestätigung der Güte der erhaltenen Messwerte wurde einem Reaktionsansatz für das Boxometer ein Aliquot entnommen und die Reaktion im Spektralphotometer verfolgt. In Abbildung 3 sind die Ergebnisse beider Messungen dargestellt.

Die Betrachtung beider Messungen bestätigt, dass die Reaktion bezüglich der Konzentration des Brillantblaus 1. Ordnung ist. Beide Kurvenverläufe zeigen den exponentiellen Abfall sehr deutlich. Der direkte Vergleich belegt auch hier die hohe Übereinstimmung der Messwerte des Boxometers mit den durch das Spektralphotometer gemessenen Werten. Durch

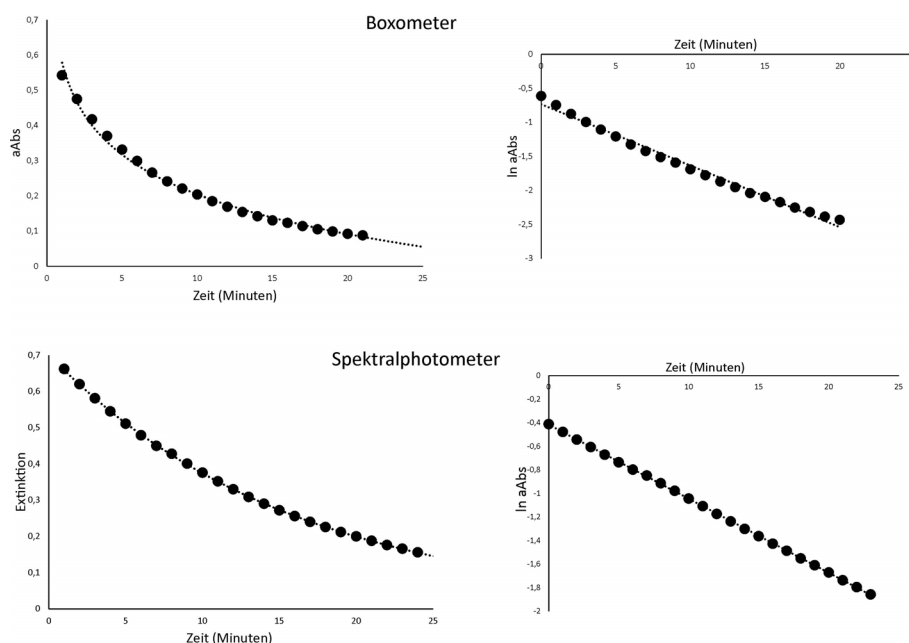


Abb. 3: Der Abbau von Brillantblau FCF. Oben: Messung mit dem Boxometer. Unten: Vergleichsmessung mit dem Spektralphotometer. In Hinblick auf das Brillantblau FCF liegt eine Reaktion 1. Ordnung vor.

den in der logarithmischen Auftragung sichtbaren linearen Zusammenhang wird die Reaktionsordnung bestätigt.

Bei genauerem Hinsehen fällt bei den Messwerten des Boxometers allerdings eine geringe Abweichung der Messwerte auf. Sie erscheint in gewisser Weise wie eine Art Schwingung um die Trendlinie. Die Ursache dafür ist in den Abstufungen der RGB-Werte zu sehen. Dieses System erlaubt nur Werte in den Stufen von 0 bis 255. Verfolgt man die Messwerte und deren Änderung innerhalb der einminütigen Messintervalle aufmerksam, so erkennt man, dass das RGB-System den Abfall der Farbstoffkonzentration nicht stufenlos erfassen kann. Die Abweichungen resultieren aus einer gewissen Ausdehnung der Extinktion über eine Einheit des RGB-Systems. Der Sprung zum nächsten R-Wert liegt mehr oder weniger nah am Messzeitpunkt des Messintervalls. Wie die Werte aber belegen, handelt es sich nicht um eine zufällige Streuung, sondern um eine Art Pendeln der Messwerte um die Trendlinie. Nur wenn der Sprung zur nächsten Stufe des R-Wertes genau mit dem Messzeitpunkt übereinstimmt, liegt der Messwert auch auf der Kurve. Dieser geringe systematische Fehler bei der Messung mit dem Boxometer erklärt auch die geringfügigen Abweichungen bei der logarithmischen Auswertung. Insgesamt schmälert dieser Fehler des Boxometers aber die Auswertbarkeit und die Anschaulichkeit der so erhaltenen Messreihen nicht. Auch der oben bereits erwähnte, im Vergleich zum Spektralphotometer eingeschränkte Messbereich spielt hier keine Rolle. Die Anfangskonzentration des Farbstoffs ist so gewählt, dass diese und alle im Verlauf der Reaktion auftretenden niedrigeren Konzentrationen gut erfasst werden können. Problematisch wären nur Lösungen mit deutlich höherer Farbtintensität. Die gemessenen Farbtöne werden dann durch immer höhere Komponenten von Grün und Blau dargestellt. In diesem Zusammenhang wurde auch untersucht, ob das Brillantblau zwingend als Reinstoff verwendet werden muss oder ob die Verwendung des im Handel leicht erhältlichen blauen Zitruslikörs ebenfalls möglich ist. Dazu wurde an Stelle der Farbstofflösung der Likör „Blue Curaçao“ in einer Verdünnung mit Wasser (1:10) eingesetzt.

Auch hier lassen sich die gewünschten Zusammenhänge prinzipiell gut ableiten. Die Chemielehrkraft kann sich hier eines Alltagsproduktes bedienen. Die Reaktion wirkt allerdings

etwas gebremst. Vermutlich ist der hohe Zuckergehalt der Spirituose dafür verantwortlich.

Nachdem bestätigt werden konnte, dass die ausgewählte Reaktion und deren Verlauf mit dem Boxometer zu soliden kinetischen Messungen geeignet ist, sollte auch die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden. Wie oben beschrieben erfolgte die Messung der Anfangsgeschwindigkeiten bei unterschiedlich temperierten Reaktionsansätzen. Betrachtet man die unterschiedlichen Steigungen bei verschiedenen Temperaturen, zeigt sich, dass die Reaktion bei höheren Temperaturen deutlich schneller verläuft.

In Abbildung 4 (links) sind zunächst die Konzentrationsänderungen bei lediglich drei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die logarithmische Auftragung zeigt, dass sich die Steigung der Geraden klar mit der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten analogisieren lässt. Die Herausforderung bei diesen Versuchen liegt sicherlich in der Temperaturkontrolle bzw. bei der Temperaturmessung. Der eher kleinvolumige Reaktionsansatz im Boxometer unterliegt auch in den kurzen Zeitintervallen einer gewissen Temperaturänderung. Diese ist allerdings durch die gute Isolation der Reaktionsgefäße relativ gering. Die ineinander gestellten Plastikgefäße sind durch die Luftschicht zwischen den Wandungen relativ

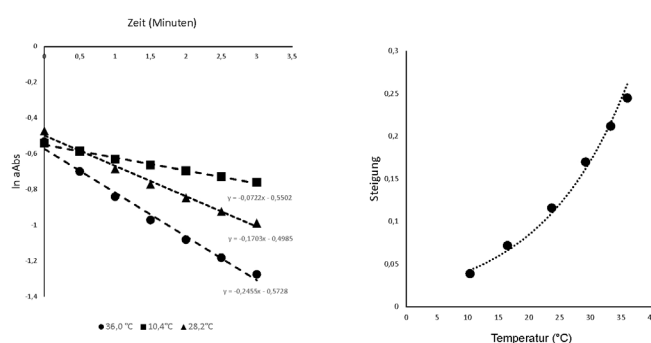


Abb. 4: Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Links: Verlauf der Reaktion bei drei unterschiedlichen Temperaturen. Rechts: Steigungen der Trendlinien bei 6 unterschiedlichen Temperaturen.

gut isoliert. Der Aufbau entspricht vom Prinzip dem eines Low-Cost-Kalorimeters [8]. In jedem Fall sind die Ergebnisse gut auswertbar und zeigen die erwartete Tendenz deutlich. In der Abbildung 4 (rechts) sind die Steigungen der Geraden von Reaktionen bei insgesamt sechs unterschiedlichen Temperaturen zusammengefasst. Die Auftragung der Steigung belegt die temperaturabhängige Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Literatur

- [1] Nalliah, R. E. (2019). Reaction of FD&C Blue 1 with Sodium Percarbonate. Multiple Kinetics Methods Using an Inexpensive Light Meter. *J. Chem. Educ.* 96, 1453–1457.
- [2] Lühken, A., Weiß, S., Wigger, N. (2014). Smartphones im Chemieunterricht – Recherchieren und Experimentieren mit Apps. *PdN Chemie*, 63 (4), 22–27.
- [3] Schäfer, M., et al. (2018). Analytik mit Licht – Das Smartphone-Photometer. *ChiuZ*, 52, 52–55.
- [4] Niess, C., Czubatinski, L., Hornung, G. (2020). Die Konzentration eines Farbstoffs bestimmen. *NiU Chemie* 178/179, 32–36.
- [5] Czubatinski, L., Niess, C., Hornung, G. (2020). Quantitative Analysen mit dem Smartphone oder Tablet zur Einführung des Konzentrationsbegriffs – ein Beispiel für wissenschaftspropädeutisches Arbeiten in der SEK I. *CHEMKON*, 27, Nr. 6, PF2 295–299.
- [6] Czubatinski, L., Hemm, H., Hornung, G. (2022). Kolorimetrische Bestimmung von Nitrat. *ChiuZ*, DOI:10.1002/ciuz.20210005.
- [7] Iqbal, Z., Eriksson, M. (2013). Classification and Quantitative Optical Analysis of Liquid and Solid Samples Using a Mobile Phone as Illumination Source and Detector. *Sensors and Actuators B: Chemical* 185, 354–362.
- [8] Wagner, T. (2021). (Schul-)Kalorimetrie kann jetzt schnell, einfach und transparent. *CHEMKON*, 28, Nr. 5, PF2 180–186.

Eingegangen am 15. Februar 2023

Angenommen am 4. Juli 2023

Online veröffentlicht am ■■. ■■ 0000