

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 18	Version 2016
Kurzbezeichnung: Viskosimetrie	

Viskosimetrie

Aufgabenstellung

Es werden geeignete Lösungen angesetzt und die Kurven von Schubspannung über Schergeschwindigkeit für folgende Proben aufgenommen:

- Ketchup bei 25 °C,
- Maislösung bei 25 °C,
- Glycerin bei 25, 30, 35, 40°C.

Grundlagen

Folgende Fragen sind Vorbereitung zu beantworten:

- Welchen Einfluss hat die Temperatur auf die Viskosität einer Flüssigkeit?
- Wobei ist Ihnen das unterschiedliche Verhalten von Flüssigkeiten im Alltag aufgefallen (im Bezug zu diesem Versuch)?

und folgende zur Nachbereitung:

- Was ist der bedeutende Unterschied zwischen der hier genutzten ANDRADE-Gleichung und der für die Reaktionsgeschwindigkeit genutzten ARRHENIUS-Gleichung?

In einem Rotationsviskosimeter wird zur Messung der Viskosität von Flüssigkeiten die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ vorgegeben und die auftretende Schubspannung τ gemessen. Bei NEWTONschen Flüssigkeiten wie z.B. Wasser ergibt sich ein einfacher Zusammenhang:

$$\tau = \eta * \dot{\gamma} \quad (1),$$

wobei η die dynamische Viskosität in **Pa*s** bedeutet. In diesem Fall kann η als Steigung einer Gerade durch die Auftragung der Schubspannung über Schergeschwindigkeit entnommen werden. Diese Gerade muss offensichtlich durch den Nullpunkt gehen, da ohne Scherung keine Schubspannung auftritt.

In der Praxis verhalten sich nur wenige Flüssigkeiten mit guter Genauigkeit nach diesem linearen Gesetz. Abweichungen davon werden häufig durch das OSTWALD-DEWAELE-Potenzgesetz [1, 2] beschrieben:

$$\tau = K * \dot{\gamma}^n \quad (2).$$

Nur im Fall **n=1** beschreibt diese Gleichung eine NEWTONsche Flüssigkeit, und **K** ist mit der dynamischen Viskosität gleichzusetzen. Ist **n<1**, so flacht die Kurve bei höheren

Schergeschwindigkeiten ab, und die Flüssigkeit heißt pseudoplastisch, bei $n > 1$ verfestigt sich die Flüssigkeit bei höheren Schergeschwindigkeiten und ist dilatant.

Aus gegebenen Messdaten lässt sich n einfach ermitteln durch doppelt logarithmisches Auftragen von Gleichung (2):

$$\log_{10} \tau = \log_{10}(K) + n * \log_{10}(\dot{\gamma}) \quad (3).$$

Dabei ist n die Steigung der entstehenden Geraden. Es tritt der Achsenabschnitt $\log_{10}(K)$ auf, d.h. die Gerade geht im Allgemeinen nicht durch den Ursprung.

Bei steigender Temperatur T (in K) steigt auch die Beweglichkeit der Teilchen in einer Flüssigkeit stark an und die Viskosität nimmt ab. Dies lässt sich wie alle thermisch aktivierten Prozesse durch eine Beziehung ausdrücken, die der Arrhenius-Gleichung ähnelt [1, 3], und auch als ANDRADE-Gleichung bezeichnet wird [4]:

$$\eta = \eta_0 * \exp\left(\frac{E_a}{R*T}\right) \quad (4).$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante. Der Vorfaktor η_0 hat dieselbe Einheit wie η selbst und ist der Grenzwert für sehr hohe Temperaturen. E_a ist eine Aktivierungsenergie in **kJ/mol**. Im Gegensatz zu den anderen Gleichungen für thermisch aktivierte Prozesse ist das Argument der Exponentialfunktion positiv, da die beschriebene Größe mit der Temperatur nicht größer, sondern kleiner wird. Durch logarithmieren der Gleichung erhält man eine Geradengleichung für:

$$\log_{10} \eta_0 \text{ über } \frac{1}{T}: \quad \underbrace{\log_{10}\left(\frac{\eta}{1 \text{ Pa}\cdot\text{s}}\right)}_{\text{y-Wert}} = \underbrace{\log_{10}\left(\frac{\eta_0}{1 \text{ Pa}\cdot\text{s}}\right)}_{\text{Achsenabschnitt}} + \underbrace{\frac{1}{\ln 10} * \frac{E_a}{R}}_{\text{Steigung}} * \underbrace{\frac{1}{T}}_{\text{x-Wert}} \quad (5).$$

Aus der Steigung lässt sich die Aktivierungsenergie entnehmen. Extrapoliert man die Gerade auf den x-Wert 0, d.h. auf unendliche Temperatur, so erhält man den Logarithmus des Vorfaktors η_0 als Abschnitt. Es empfiehlt sich, konsequent den Logarithmus zur Basis 10 zu verwenden, da die Darstellung dann übersichtlicher wird. Dann muss jedoch die Steigung entsprechend korrigiert werden.

Versuchsaufbau

Rotationsviskosimeter RHESY R 180, Computer, Thermostat, Laborhebebühne, doppelwandiges Temperiergefäß, Bechergläser, Pipetten, Spatel, Glasstab,

Maisstärke, Tomatenketchup, Glycerin, destilliertes Wasser (VE-Wasser).

Durchführung

0. Falls noch nicht geschehen:

- Schalter an der Steckerleiste einschalten, am Rechner Einschalttaste betätigen und durch den Praktikumsassistenten das erforderliche Passwort eingeben lassen.
- Thermostat einschalten und eine Temperatur von 25 °C einstellen (Button **T** drücken und entsprechende Temperatur mit den **▲** oder **▼** einstellen und **2 x** mit **OK** bestätigen).

1. Untersuchungssubstanz in das Gerät einführen:

- Messrohr nach rechts (in Uhrzeigerrichtung!) drehen, bis sich der Verschluss öffnen und das Rohr nach unten abziehen lässt. Das Messrohr mit der Untersuchungssubstanz befüllen, bis ein Füllstand von ca. 1 cm unterhalb des sich nach oben hin erweiternden Rohrdurchmessers erreicht ist. Taucht der Rührkörper nach dem Zusammenbau nicht vollständig in die Untersuchungssubstanz ein, ist mittels eines Spatels oder einer Tropfpipette weitere Substanz in das Messrohr zu füllen.
2. Die Laborhebebühne mit dem montierten Temperiergefäß (Doppelmantelgefäß), das ca. zur Hälfte mit VE-Wasser gefüllt wurde, unter das Messrohr stellen und ausrichten. Mit der Drehschraube an der Laborhebebühne so hoch drehen, bis der Boden des Messrohres ca. 3 mm oberhalb des Bodens vom Doppelmantelgefäßes platziert ist. Anschließend mit einer Spritzflasche VE-Wasser bis ca. 3 mm unterhalb des oberen Glasgefäßrandes einfüllen.
 3. Das Rotationsviskosimeter einschalten.
 4. Auf dem Desktop ist mit dem Icon **RHESYS** das Messprogramm zu starten.
 - Nach dem Öffnen des Programms ist der Button „**Messung**“ anzuklicken, unter Messvorschrift sollte nun „**KetchupT25**“ stehen. Falls nicht, so ist die entsprechende Messvorschrift in der rechten Tabelle zu suchen und auszuwählen.
 - Im Feld „**Probennummer**“ ist das Datum ohne Punkte, die Praktikumsgruppe vormittags (v) und die laufende Nr. der Messung (z.B. 230415vm1, vm2 usw.) einzutragen.
 - Im Feld „**Dichte**“ ist die für die zu untersuchende Substanz angegebene Dichte einzutragen:

Dichte (20 °C) Ketchup in g/cm ³	Dichte (20 °C) Maisstärke in g/cm ³	Dichte (20 °C) Glycerin in g/cm ³
1,11	1,14	1,26

5. Wenn unter dem Button „**Messung starten**“ der Hinweis „**Verbindung hergestellt**“ lesbar ist, kann durch betätigen des Buttons die Messung gestartet werden. Falls nicht, ist nach den angegebenen Hinweisen zu verfahren, d.h. nochmaliges Aus- und Einschalten des Viskosimeters und Drücken der „**Computer-Taste**“, bis die Verbindung hergestellt wurde.
6. Während der Messung werden die Messwerte kontinuierlich auf dem Bildschirm dargestellt.
7. Da die Messung nach Erreichen der eingestellten Messtemperatur automatisch startet und abläuft, ist in der Zwischenzeit bereits die nächste Untersuchungssubstanz herzustellen:
 - In einem 25 ml-Becherglas werden auf einer Laborwaage genau 10 g Maisstärke und anschließend exakt 10 g VE-Wasser eingewogen und alles gründlich zu einer homogenen Mischung verrührt.
8. Nach Beendigung der Messung sind die Ergebnisse zu Speichern:

- Dazu ist im neu geöffneten Fenster die Datei so zu benennen, dass eine eindeutige Wiedererkennbarkeit gewährleistet ist. Dies geschieht durch Angabe der untersuchten Substanz, Messtemperatur, Messdatum (ohne Punkte!) und fortlaufende Nr. der Messung (z.B. KetchupT25-250415m1).
- Als Verzeichnis sollte „**Viskosimetrie**“ lesbar sein, andernfalls ist dieses durch Anklicken von „**pc-prakt [...](Z:)**“ in „**STUDENT**“ zu suchen. Der Dateityp wird vom Programm automatisch mit dem Suffix „**.mdb**“ festgelegt.
- Nach der Speicherung ist im neu geöffneten Fenster der Reiter „**DATEN**“ in der oberen Menüleiste auszuwählen und auf das 2. Icon (auf der rechten Seite) „**Exceltabelle**“ zu klicken.
- In der neu geöffneten Exceldatei sind nun alle Messdaten sichtbar. Diese Datei ist erneut im Ordner „**Viskosimetrie**“ zu speichern. In diesem Fall jedoch als Exceldatei (mit dem Suffix „**.xlsx**“), die nach Versuchsende per Mail versendet (siehe Punkt **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden..**) und für die endgültige Auswertung genutzt werden kann.

9. Vorbereitung der nächsten Messung:

- Laborhebebühne durch Linksdrehung der Stellschraube herunterdrehen und entfernen.
- Messrohr nach rechts drehen (in Uhrzeigerrichtung!), bis sich der Verschluss öffnen und das Rohr nach unten abziehen lässt.
- Der Messkörper lässt sich durch gleichzeitiges Hochdrücken und Linksdrehen mit anschließendem nach unten Abziehen aus seiner Halterung entfernen.
- Alle Teile der Messapparatur sind unter fließendem (kaltem) Wasser und unter Benutzung einer Flaschenbürste gründlich zu reinigen. Zweckmäßig ist es, den Boden aus dem Messrohr zu demontieren. Dazu ist der Verschluss nach links zu drehen und abzuziehen.
- Vor dem Zusammenbau sind alle Teile (mit Papiertücher) zu trocken.
- Glycerin in die dafür bereitgestellte Rückstandflasche entsorgen. Alle anderen Untersuchungslösungen werden im Waschbecken entsorgt.

10. Die Untersuchung der 2. Substanz beginnt wie unter Punkt 1.-6. beschrieben mit der Füllung, dem Zusammenbau und dem nachfolgenden Start der Messung.

- Als Messvorschrift wird nun „**MaisT25**“ ausgewählt.
- Die Messdaten unter dem Dateinamen „**MaisT25-.....m2**“ gespeichert.
- Die bereits beschriebenen Punkte müssen bis zum Punkt 8. erneut abgearbeitet werden.

11. Auch die Untersuchung der 3. Substanz beginnt wie unter Punkt 1.-6. beschrieben.

- Als Messvorschrift wird nun „**GlycerinT25**“ ausgewählt.
- Die Messdaten unter dem Dateinamen „**GlycerinT25-.....m2**“ gespeichert.
- Die bereits beschriebenen Punkte müssen bis zum Punkt 8. erneut abgearbeitet werden.

12. Da die 3. Untersuchungssubstanz hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit bis ca. 40 °C untersucht werden soll, ist am Thermostat wie unter Punkt 0. beschrieben eine um 6 °C höhere Temperatur (31 °C) einzustellen, damit die Messung bei 30 °C erfolgen kann. Für die Messung bei 35 °C ist am Thermostaten 37 °C, für die Messung bei 40 °C ist am Thermostaten 43 °C einzustellen. Weiterhin sind die ab Punkt 4. bis 8. (außer Punkt 7.) beschriebenen Arbeitsschritte abzuarbeiten:

- Als Messvorschrift ist „**GlycerinT30**“ (oder „**GlycerinT35**“ usw.) auszuwählen.
- Im Feld „**Probennummer**“ ist das Datum ohne Punkte, die Praktikumsgruppe vormittags (v) und die laufende Nr. der Messung (z.B. 230415vm4, vm5 usw.) einzutragen. Die erhaltenen Messdaten sind zu Speichern und zu Exportieren

13. Die als Exceldateien gespeicherten Messdaten werden mit Hilfe des Emailprogramms „**Outlook**“ an den Praktikumsassistenten (**zastrow@uni-greifswald.de**) und an die eigene Mailadresse (unter „**CC...**“ eintragen!) versendet.

Auswertung

Es sind folgende Diagramme anzufertigen (insgesamt fünf):

1. Ketchup bei 25 °C: Schubspannung über Schergeschwindigkeit
2. Maisstärke-Wasser-Gemisch bei 25 °C: Schubspannung über Schergeschwindigkeit
3. Glycerin bei 25, 30, 35 und 40 °C (in eine Darstellung): Schubspannung über Schergeschwindigkeit; Regressionsgerade für jede Temperatur hinzufügen (muss jeweils durch den Punkt (0,0) verlaufen (siehe Gleichung 1))
4. Ketchup, Maisstärke-Wasser-Gemisch und Glycerin bei 25 °C (in einer Darstellung): $\log_{10} \tau$ über $\log_{10}(\dot{\gamma})$; je eine Regressionsgerade für die Erhöhung und Erniedrigung der Schergeschwindigkeit pro Probe (insgesamt also sechs Geraden)
5. Glycerin bei 25, 30, 35, 40 °C (in eine Darstellung): $\ln(\eta)$ über $\frac{1}{T}$ (in K); Regressionsgerade hinzufügen

Aus den Geraden von folgenden Diagrammen ist auszuwerten:

- zu 3. - η (in Pa*s) bestimmen
 - mit den Literaturwerten für die Flüssigkeit und ihre Wassermischungen bei den entsprechenden Temperaturen vergleichen [5]
 - beurteilen, ob das verwendete Glycerin rein oder mit Wasser vermischt war.
- zu 4. - n der unterschiedlichen Substanzen ist zu diskutieren.
- zu 5. - E_A ist zu berechnen (siehe Gleichung 4 und 5).

Hinweis zum 3. Diagramm:

Für die Erstellung der Regressionsgerade durch den Ursprung in aktuellen Excel-Versionen (in anderen Programmen, wie OpenOffice Calc, LibreOffice Calc, ist es ähnlich):

- Messwerte im Diagramm durch Anklicken auswählen
- Auf dieser Auswahl mit rechts klicken ein Menü öffnen und „**Trendlinie hinzufügen...**“ wählen
- Im erscheinenden Fenster ist der „**Trend-/Regressionstyp**“ „**Linear**“ auszuwählen
- Vor „**Schnittpunkt =**“ ist ein Haken zu setzen (im nachfolgenden Feld hat „**0,0**“ zustehen)

Bei älteren Programmversionen ist wie folgt zu verfahren:

Sämtliche Messpunkte werden am Ursprung punktgespiegelt (zu jedem Punkt x,y wird auch der Punkt -x,-y in die Datenreihe aufgenommen). Durch diesen verdoppelten Datensatz wird in der Darstellung eine „lineare Trendlinie“ mittels Excel erzeugt und die Gleichung angezeigt. In dieser sollte der Abschnitt einen Wert in der Größenordnung von 10-14 oder 10-15 anzeigen, also praktisch 0 sein. Die Steigung wird dann weiter verwendet. Für die Darstellung im Protokoll werden diese zusätzlichen Punkte ausgeblendet, d.h. es sollten die jeweiligen Minimum-Angaben der x- und y-Achsen unter „Achsen formatieren“ und „Achsenoptionen“ auf 0 gesetzt werden.

Literatur:

- [1] Martin Physikalische Pharmazie, H. Leuenberger, Wiss. Verl.ges., Stuttgart, 2002
- [2] B. Senge, R. Blochwitz, S. Bentlin, „Rheologische Stoffkennwerte richtig bestimmen“, Deutsche Milchwirtschaft, (2004) 256-260
- [3] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Springer, 2010
- [4] Stichwort „Andrade-Gleichung“, www.wikipedia.de, 17.11.2014
- [5] J.B. Segur, H. E. Oberstar, „Viscosity of glycerol and its aqueous solutions“, Ind. Eng. Chem. 43 (1951) 2117