

Über eine molekulare Theorie der Viskosität von Lösungen mit kleinen Molekülen

Von H. A. STUART*

(Z. Naturforschg. 3 a, 196—204 [1948]; eingegangen am 26. Januar 1948)

Um die Beobachtungen der spezifischen Viskosität η_{sp} verdünnter Lösungen sinnvoller als bisher deuten zu können, wird eine molekulare Theorie der inneren Reibung von Lösungen entwickelt. η_{sp} wird durch die Wechselwirkungsviskosität η_{12} bestimmt, die sich aus zwei Faktoren zusammensetzt, von denen der eine die lokale Dichte bzw. die Schwarmbildung enthält, während der andere die Stärke des Impulsaustausches zwischen den gelösten Molekülen und denen des Lösungsmittels mißt. Während negative Viskositätszahlen und ihre gelegentliche Zunahme mit der Temperatur in der hydrodynamischen Theorie völlig unerklärlich bleiben, finden sie in der molekularen Betrachtungsweise eine zwanglose Erklärung. Die vorliegenden Überlegungen liefern eine Methode zur Untersuchung der molekularen Struktur in Flüssigkeiten und Lösungen, indem man aus Messungen der spezifischen Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration die verschiedensten Möglichkeiten einer Assoziation näher verfolgen kann. Abschließend wird das molekulare Bild auch auf Lösungen mit Fadenmolekülen übertragen.

Die Viskosität von Lösungen und Suspensionen mit Teilchen, deren Abmessungen groß gegen die der umgebenden Moleküle sind, ist von Einstein¹ für kugelige und von Eizenschitz², Peterlin³, Burgers⁴ u. a. für ellipsoid- bzw. stäbchenförmige Teilchen quantitativ berechnet worden. Bekanntlich kann man nun auch im Falle, daß Lösungsmittel und gelöste Moleküle von derselben Größe werden, die molekulare Struktur der Umgebung also sicher nicht mehr zu vernachlässigen ist, manche Erscheinungen, wie die Diffusion, die Ionenbeweglichkeit und die dielektrische Relaxation, mit dem makroskopischen Begriff der inneren Reibung bzw. den Modellvorstellungen der Kontinuums- theorie wenigstens qualitativ richtig wiedergeben⁵. Die dabei oft erstaunlich weitgehende Übertragbarkeit der Kontinuums- theorie hatte uns ursprünglich zu der Hoffnung verleitet, auch die Messungen der spezifischen Viskosität η_{sp} molekularer Lösungen mittels einer etwas modifizierten hydrodynamischen Betrachtungsweise deuten zu können.

Zur Beschaffung eines geeigneten Beobach-

tungsmaterials, vor allem zu den Fragen nach den Grenzen der Kontinuums- theorie im Molekularen sowie nach dem Einfluß des Lösungsmittels, der Temperatur und der Struktur der gelösten Moleküle auf die spezifische Viskosität, haben wir noch in Dresden bei einer großen Zahl von blättchenförmigen Molekülen bekannter und möglichst starrer Form (Benzolderivaten) die Viskositätszahl, definiert als

$$[\eta] = \lim_{c_v \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c_v} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \frac{1}{c_v},$$

in verschiedenen Lösungsmitteln und vor allem in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Unsere Hoffnung, wenigstens bei starren, ebenen Molekülen einen Zusammenhang zwischen der Form der gelösten Moleküle und der Viskositätszahl zu finden, hat sich nicht erfüllt. Die Messungen beweisen vielmehr so eindeutig die Unbrauchbarkeit einer hydrodynamischen Theorie der spezifischen Viskosität von Lösungen mit kleinen Molekülen, daß wir, wenn wir hier weiterkommen wollen, grundsätzlich von molekularen Vorstellungen ausgehen müssen. Es sei ausdrück-

* Hannover, Brehmhof 2.

¹ A. Einstein, Ann. Physik 19, 289 [1906]; 34, 598 [1911].

² R. Eizenschitz, Z. physik. Chem., Abt. A, 158, 78 [1932].

³ A. Peterlin, Z. Physik 111, 232 [1938]; Kolloid-Z. 86, 230 [1939].

⁴ J. M. Burgers, II. Report on Viscosity and Plasticity; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 16 (4), 113 [1938].

⁵ Vgl. z. B. G. Herzfeld in Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, Bd. III, 2; A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik, II, 2; F. Fischer, Physik. Z. 40, 645 [1939].



lich betont, daß diese Einschränkung nicht für Lösungen mit Fadenmolekülen gilt, die sich mindestens qualitativ auf der Grundlage der Kontinuumsstheorie behandeln lassen.

So finden wir in den Tab. 5—7 der folgenden, künftig mit A II bezeichneten Arbeit von Kuß und Stuart meist sehr kleine und des öfteren sogar negative Viskositätszahlen, welche die Hydrodynamik nicht zu erklären vermag, da in ihrem Sinne jedes hereingebrachte Teilchen die Strömung behindert⁶, den Impulstransport und damit also auch die Viskosität erhöht. Dabei gilt für Kugeln nach Einstein $[\eta] = 2,5$, während für ellipsoidförmige Teilchen $[\eta]$ genähert mit dem Quadrat des Achsenverhältnisses zunimmt. Vom molekularen Standpunkt aus ist es aber trivial, daß, wenn wir einige Lösungsmittelmoleküle herausnehmen und dafür kleinere Moleküle hineinbringen, diese unter Umständen einfach zwischen den größeren hindurchrutschen, so daß ihr Beitrag zum Impulstransport geringer als der der ursprünglichen Moleküle ist, die Viskositätszahl also negativ wird⁷. Weiter erkennt man aus unseren Messungen eine große und ziemlich unregelmäßige Abhängigkeit der Viskositätszahl vom Lösungsmittel, ferner eine beachtlich große Veränderlichkeit von $[\eta]$ zwischen 0,4 und 4,1 — von den negativen Werten abgesehen — und, was bisher wenig beachtet worden ist, eine unerwartet große Abnahme mit der Temperatur, die gelegentlich in eine Zunahme umschlägt. Diese Unterschiede und Unregelmäßigkeiten beruhen auf der von Fall zu Fall ganz verschiedenen Wechselwirkung zwischen einem gelösten Molekül und seiner Umgebung, die je nach den Verhältnissen zu einer statistischen Schwarmbildung, einer Solvatation oder gar zu einer stöchiometrischen Assoziation (Molekülverbindung), zu Immobilisierung, zu einer Gleitung oder, wenn das Lösungsmittel eine Über- oder Netzstruktur besitzt, die durch die gelösten Moleküle gelockert wird, zu einer Art inneren Schmierung führt⁸.

⁶ Nimmt man ein Lösungsmittelmolekül heraus und bringt es als gelöstes Molekül wieder herein, so müßte dieses Teilchen eine Viskositätssteigerung ergeben. An diesem Beispiele sieht man besonders kraß, wie die hydrodynamische Theorie der Viskosität ihren Sinn völlig verliert, sobald gelöste Teilchen und Lösungsmittelmoleküle gleich groß werden.

⁷ Bei der Mischung mit einer Komponente geringerer Viskosität braucht bei kleinen Konzentrationen derselben η_{sp} aber nicht negativ zu werden, wie man zunächst erwarten könnte; s. die späteren Mischungsformeln und Abschnitt III, 6.

Da all diese Erscheinungen von der Kontinuumsstheorie nicht erfaßt werden können, wird in der vorliegenden Arbeit eine der bekannten molekularen Theorien der Viskosität von Flüssigkeiten, die sich dazu besonders eignet, auf binäre Systeme erweitert. Es ist das die Theorie von van Wijk und Seeder⁹, die in sehr übersichtlicher Weise sowohl den Einfluß der Temperatur wie auch den der Dichte auf den Impulstransport berücksichtigt.

I. Molekulare Theorie der Viskosität verdünnter Lösungen

In einer Flüssigkeit oder Lösung wird infolge der großen Dichte der Impulstransport in erster Linie durch die Wechselwirkung unmittelbar benachbarter Moleküle, sei es durch direkte Zusammenstöße, sei es durch bloße Krafteinwirkung, bestimmt. Die Diffusion spielt daneben nur noch eine geringe Rolle. Daher wird im Gegensatz zum verdünnten Gase die Viskosität wesentlich von der Dichte abhängig. Die Häufigkeit der für einen Impulsaustausch günstigen Fälle und damit auch die Viskosität sind nun nicht einfach dem Quadrat der Zahl n der Moleküle pro cm^3 oder dem Quadrat der makroskopischen Dichte proportional, sondern, wie van Wijk und Seeder im Anschluß an Arbeiten von Enskog, van der Waals jr. und Jäger¹⁰ ausführen, durch den Ausdruck $n \cdot Kn$ bestimmt, wo Kn die lokale oder *submikroskopische Dichte* in der unmittelbaren Nachbarschaft oder die Zahl pro cm^3 der Molekülzentren innerhalb der Kugel dichtester Annäherung eines stoßenden Moleküls bedeutet. Es gilt also unter Vernachlässigung von Mehrfachstößen

$$\eta \sim Kn^2 = K\varphi n^2; \quad K = K(\varphi, T). \quad (1)$$

K hängt von der Dichte φ und, soweit durch die zwischenmolekularen Kräfte die lokale Dichte erhöht, also eine *Schwarmbildung* hervorgerufen

⁸ Entspr. der Definition von S. Snoek, *Physik. Z.* **35**, 911 [1934]. Bei Rößler, Wolf und Harms, *Z. physik. Chem., Abt. B*, **41**, 321 [1938], bedeutet innere Schmierung etwas anderes, nämlich die relative Erniedrigung der Viskosität der Lösung gegenüber dem nach einer einfachen additiven, daher unzulässigen Mischungsformel (s. Abschn. III) berechneten Wert.

⁹ W. R. van Wijk u. W. A. Seeder, *Physica* **4**, 1073 [1937].

¹⁰ Vgl. z. B. J. M. Burgers⁴.

wird, auch von der Temperatur ab, φ ist eine vom Mechanismus des Impulstransportes abhängige Konstante und ein Maß für die Größe des jeweils ausgetauschten Impulses. Ihre Dichte- und Temperaturabhängigkeit ist gegenüber der von K meist unwesentlich. Für den Fall eines kugelsymmetrischen Kraftfeldes berechnen van Wijk und Seeder

$$K = \frac{V}{V-b} e^{E/RT}, \quad (2)$$

wo V das Molvolumen oder makroskopische Volumen, b das durch den Raumbedarf der übrigen Moleküle ausgeschlossene Volumen oder genähert das Volumen bei dichtester Packung im festen Zustande bedeutet. E ist ein Maß für die Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle, deren Deutung etwas schwierig ist¹¹ (s. weiter unten).

Die Wechselwirkungsenergie ergibt eine echte Temperaturabhängigkeit der lokalen Dichte und damit auch der Viskosität. Man erhält daher allgemein für die Viskosität den Ausdruck

$$\eta = \frac{V}{V-b} e^{E/RT} \varphi n^2. \quad (3)$$

Je nachdem, ob in einer Flüssigkeit die Nahordnung und damit auch die lokale Dichte hauptsächlich von der mittleren Dichte und der geometrischen Form der Moleküle abhängen oder ob daneben noch die Anziehungskräfte einen wesentlichen Einfluß ausüben (Schwarmbildung), können wir Flüssigkeiten mit *temperaturunabhängiger* bzw. *-abhängiger Struktur* unterscheiden. Nur die letzteren zeigen eine echte Temperaturabhängigkeit der Viskosität, während diese bei den ersteren, z. B. bei CS_2 und C_3H_8 ¹², im Grunde lediglich durch die Änderung der Dichte hervorgerufen wird. Van Wijk und Seeder sowie andere Autoren¹³ sprechen von Flüssigkeiten „mit und ohne innere Struktur“. Bei den letzteren soll die Anordnung der Moleküle eine rein zufällige sein. Da dies schon aus räumlichen Gründen nicht möglich ist (vgl. die Modellversuche über die Nah-

ordnung in Flüssigkeiten von Stuart u. Kast¹⁴), halten wir eine Unterscheidung nach Flüssigkeiten mit temperaturabhängiger und -unabhängiger molekularer Struktur für zutreffender.

Wir erweitern nun den obigen Ansatz auf binäre Systeme. Es sei n_1 die Zahl pro cm^3 der gelösten Moleküle, Sorte (1), n_2 die der Lösungsmittelmoleküle, Sorte (2), $K_{11}n_1$ die lokale Dichte der gelösten Moleküle um ein Gelöstes, $K_{22}n_2$ die der Lösungsmittelmoleküle um eines der ihrigen. Die Zahl der Austauschprozesse ist, solange wir Mehrfachstöße vernachlässigen, bei den gelösten Molekülen mit ihresgleichen und für die Lösungsmittelmoleküle untereinander proportional $K_{11}n_1^2$ bzw. $K_{22}n_2^2$. Für die entsprechenden Beiträge zur Viskosität gilt $\eta_1 = K_{11}\varphi_{11}n_1^2$ bzw. $\eta_2 = K_{22}\varphi_{22}n_2^2$, wo φ_{11} und φ_{22} wieder vom Mechanismus des Impulsaustausches abhängige Konstanten bedeuten. Ist $K_{21}n_2$ die lokale Dichte der Lösungsmittelmoleküle um ein Gelöstes und $K_{12}n_1$ die lokale Dichte der gelösten Moleküle um ein solches des Lösungsmittels, so sind die entsprechenden Beiträge zur Viskosität $\eta_{21} = K_{21}\varphi_{21}n_2n_1$ und $\eta_{12} = K_{12}\varphi_{12}n_1n_2$. Damit erhalten wir als allgemeinsten Ausdruck für η

$$\eta = K_{11}\varphi_{11}n_1^2 + K_{22}\varphi_{22}n_2^2 + n_1n_2[K_{21}\varphi_{21} + K_{12}\varphi_{12}]. \quad (4)$$

Der Faktor $V/(V-b)$ ist in allen vier K -Größen derselbe, weil b jetzt das durch den Raumbedarf beider Molekülsorten zusammen ausgeschlossene Volumen darstellt. Wir bezeichnen ihn daher künftig mit $V_{12}/(V_{12}-b_{12})$, wo V_{12} das Molvolumen der Mischung und b_{12} den Raumbedarf aller Moleküle, bezogen auf das mittlere Molekulargewicht, bedeutet. b_{12} können wir näherungsweise berechnen aus $b_{12} = b_1\gamma_1 + b_2\gamma_2$, wobei b_1 und b_2 die Molvolumina der Komponenten (1) und (2) im festen Zustande, γ_1 und γ_2 die Molenbrüche bedeuten. Damit werden K_{11} , K_{22} , K_{12} und K_{21} Funktionen der Konzentration¹⁵. Da die Wechselwirkungsenergien E_{12} und E_{21} zwischen einem Molekül der Sorte (1) und einem solchen der Sorte (2) oder umgekehrt, und ebenso die Konstanten φ_{12} und φ_{21} einander gleich sind,

¹⁵ Nur bei Molekülen ähnlicher Größe und Form sowie bei ähnlichen Kräften kann der Faktor $V_{12}/(V_{12}-b_{12})$ als von der Konzentration unabhängig angesehen werden, und ebenso, wenn $V_1/(V_1-b_1) = V_2/(V_2-b_2)$ ist. Im Prinzip kann b_{12} auch noch von der Dichte und Temperatur abhängen, wovon wir aber hier absehen wollen.

¹¹ van Wijk u. W. A. Seeder, *Physica* **4**, 1073 [1937]; **6**, 129 [1939]; **7**, 45 [1940].

¹² Nach den Untersuchungen von van Wijk u. Seeder zeigt Propan, von 31°C auf 149°C erwärmt, wieder dieselbe Zähigkeit wie bei 31°C , sobald die Flüssigkeit auf die ursprüngliche Dichte komprimiert wird.

¹³ Vgl. z. B. *Structure and molecular forms in pure liquids and solutions*, London 1936.

¹⁴ H. A. Stuart u. H. Rehaag, *Physik. Z.* **38**, 1002 [1937]; Kast u. Stuart, *Physik. Z.* **40**, 714 [1939].

gilt in Erweiterung von (2)

$$\begin{aligned} K_{11} &= V_{12} / (V_{12} - b_{12}) e^{E_{11}/RT}; \\ K_{22} &= V_{12} / (V_{12} - b_{12}) e^{E_{22}/RT}; \\ K_{12} &= K_{21} = V_{12} / (V_{12} - b_{12}) e^{E_{12}/RT} \end{aligned} \quad (5)$$

und ferner für die Viskosität an Stelle von (4)

$$\eta = K_{11} \varphi_{11} n_1^2 + K_{22} \varphi_{22} n_2^2 + 2 K_{12} \varphi_{12} n_1 n_2. \quad (6)$$

Rechnen wir mittels der Beziehungen $n_1 = N_L \varrho_1 c / M_1$; $n_2 = N_L \varrho_1 (1 - c) / M_2$ (N_L die Zahl der Moleküle pro Mol, ϱ_1 die Dichte der Lösung) auf die Gewichtskonzentration c um, so folgt

$$\eta = \varrho_1^2 N_L^2 \left[\frac{1}{M_1^2} c^2 K_{11} \varphi_{11} + \frac{(1 - c)^2}{M_2^2} K_{22} \varphi_{22} + \frac{2 c (1 - c)}{M_1 M_2} K_{12} \varphi_{12} \right] \quad (7)$$

und mit den neuen Konstanten $C_{ii} = N_L^2 \varphi_{ii}$

$$\eta = \varrho_1^2 \left[\frac{C_{11}}{M_1^2} K_{11} c^2 + \frac{C_{22}}{M_2^2} K_{22} (1 - c)^2 + \frac{2 C_{12}}{M_1 M_2} K_{12} c (1 - c) \right]. \quad (8)$$

Führen wir die Abkürzungen

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \varrho_1^2 \frac{C_{11}}{M_1^2} K_{11}; & \eta_2 &= \varrho_2^2 \frac{C_{22}}{M_2^2} K_{22}; \\ \eta_{12} &= \varrho_1^2 \frac{C_{12}}{M_1 M_2} K_{12} \end{aligned} \quad (9)$$

ein, ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten der reinen Komponenten, und beschränken uns zunächst auf den besonders interessierenden Fall sehr kleiner Konzentrationen, wo die Glieder mit c^2 wegfallen und b_{12} und $V_{12} = b_2$ bzw. V_2 werden, so erhalten wir aus (8)

$$\eta = \varrho_1^2 / \varrho_2^2 (1 - 2 c) \eta_2 + 2 c \eta_{12}. \quad (10)$$

Gl. (10) stellt eine *allgemeingültige*, von jeder speziellen Interpretation der Größen C_{ii} und K_{ii} , also auch von der van Wijkschen Deutung, freie Beziehung für die Viskosität verdünnter molekularer Lösungen dar. Die Viskosität einer verdünnten Lösung setzt sich demnach aus zwei Summanden zusammen, von denen der erste den Beitrag der Lösungsmittelmoleküle und der zweite den von der Wechselwirkung der gelösten Moleküle mit denen des Lösungsmittels herrührenden Beitrag darstellt. η_{12} können wir daher als *Wechselwirkungsviskosität* bezeichnen. Bei größeren

Konzentrationen kommt natürlich noch ein drittes, von der Wirkung der gelösten Moleküle unter sich herrührendes Glied hinzu (s. Abschn. II). Die uns besonders interessierende Wechselwirkungsviskosität kann mittels (10) stets aus Messungen der Viskosität und Dichte der Lösung und des reinen Lösungsmittels bestimmt werden. Dabei ist es ein besonderer Vorteil, daß an Stelle der im Molekularen stets etwas unsicheren Volumenkonzentration nur die Gewichtskonzentration benötigt wird.

Mit Hilfe der für kleine Konzentrationen gültigen Beziehung

$$\varrho_1 = \varrho_2 + \frac{\Delta \varrho}{\Delta c} c = \varrho_2 \left(1 + \frac{1}{\varrho_2} \frac{\Delta \varrho}{\Delta c} c \right). \quad (11)$$

können wir η_{12} auch mittels folgender Gleichung berechnen:

$$\eta_{12} = \frac{\eta - \eta_2 \left(1 + \frac{2}{\varrho_2} \frac{\Delta \varrho}{\Delta c} c \right)}{2 c} + \eta_2 \left(1 + \frac{2}{\varrho_2} \frac{\Delta \varrho}{\Delta c} c \right), \quad (12)$$

die für unendliche Verdünnung übergeht in

$$\eta_{12} = \frac{\eta - \eta_2}{2 c} + \eta_2 \left(1 - \frac{1}{\varrho_2} \frac{\Delta \varrho}{\Delta c} \right). \quad (13)$$

Die Größen $\varrho_1^2 / \varrho_2^2$ und $\frac{1}{\varrho_2} \frac{\Delta \varrho}{\Delta c}$ sind bei festgehaltener Konzentration von der Temperatur praktisch unabhängig.

Die Wechselwirkungsviskosität und die Viskositätszahl sind miteinander durch folgende Beziehungen verknüpft:

$$\eta_{12} = \frac{\eta_2}{2 \varrho_1} \varrho_1 [\eta] + \eta_2 \left(1 - \frac{1}{\varrho_2} \frac{\Delta \varrho}{\Delta c} \right);$$

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c_v} = \frac{\eta_{sp}}{c} \frac{\varrho_1}{\varrho_l}, \quad (14)$$

$$[\eta] = \frac{2 \varrho_1}{\varrho_l} \left[\frac{\eta_{12}}{\eta_2} - 1 + \frac{1}{\varrho_2} \frac{\Delta \varrho}{\Delta c} \right] \quad (15 a)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 2 \left[\frac{\eta_{12}}{\eta_2} - 1 + \frac{1}{\varrho_2} \frac{\Delta \varrho}{\Delta c} \right]. \quad (15 b)$$

Der obige Ansatz (8) bzw. (10) ist noch so allgemein, daß man die verschiedenen Eigentümlichkeiten der molekularen Struktur und Wechselwirkung in den Größen C und K unterbringen kann. Unabhängig vom jeweils gebrauchten Bilde ist K_{12} ein Maß für die Häufigkeit und C_{12} ein solches für die Stärke der zu einem Impulsaustausch führenden Prozesse. Da C_{12} niemals Null werden kann, ist η_{12} notwendig eine positive

Größe, die mit der Stärke der Wechselwirkung in weiten Grenzen variieren, aber, auch bei Gleitung, nie ganz verschwinden kann¹⁶. Diese theoretische Aussage wird durch unsere Beobachtungen (s. Tab. 8 und 9 in A II) durchweg bestätigt. Sobald η_{12} eine bestimmte, aus Gl. (15) folgende

Größe unterschreitet, $\eta_{12} < \eta_2 \left(1 - \frac{1}{\phi_2} \frac{\Delta \phi}{\Delta c}\right)$, werden $\eta - \eta_2$ und damit die spezifische Viskosität bzw. die Viskositätszahl negativ. Die nach der Kontinuumstheorie unerklärbaren negativen Werte sind also bei unserer Betrachtungsweise von vornherein zu erwarten.

Um weitere Schlüsse auf die Wechselwirkung und die molekulare Struktur der Lösung bzw. des Lösungsmittels ziehen zu können, gehen wir bei der Deutung der Größe K von der Gl. (5) aus. Die diesem Ansatz zugrunde liegenden Voraussetzungen sind zwar meist nur genähert erfüllt, doch dürften damit, von Flüssigkeiten mit Netzstruktur abgesehen (s. Abschn. III), die Verhältnisse wenigstens qualitativ richtig erfaßbar sein. Wir erhalten dann im Falle sehr kleiner Konzentrationen

$$\begin{aligned}\eta_{12} &= \phi_1^2 \frac{C_{12}}{M_1 M_2} \frac{V_2}{V_2 - b_2} e^{E_{12}/RT}; \\ \eta_2 &= \phi_2^2 \frac{C_{22}}{M_2^2} \frac{V_2}{V_2 - b_2} e^{E_{22}/RT}.\end{aligned}\quad (16)$$

E_{12} und E_{22} sind ein Maß für die Wechselwirkungsenergie, welche die temperaturabhängige Schwarmbildung der Lösungsmittelmoleküle um ein gelöstes bzw. ein solches der Sorte 2 bestimmt. Im Sonderfalle, daß jeweils nur zwei Moleküle mit kugelsymmetrischen, schnell abfallenden Kraftfeldern am Impulsaustausch beteiligt sind, womit auch der Fall einer stöchiometrischen Assoziation sowie einer Solvation ausgeschlossen ist, kann E_{12} ungefähr als die Anlagerungsenergie zweier Moleküle der Sorten 1 und 2 (bezogen auf ihre mittlere potentielle Energie in der Lösung¹⁷) angesehen werden. Wenn sich, wie das bei richtungsabhängigen Kräften (Dipolen, H-Brücken) möglich ist, die Nahordnung, Koordinationszahl und die Assoziationsverhältnisse mit der Temperatur ändern, werden die Größen E_{ii} temperaturabhängig. Entsprechendes gilt für die

¹⁶ Der Impulsaustausch durch Stoß mit Nachbarn bleibt ja auch bei Gleitung stets übrig.

¹⁷ Genauer als der Unterschied der mittleren potentiellen Energie des Moleküls (1) in der Lösung und derjenigen im Augenblick des Impulsaustausches.

C_{ii} , falls sich die Koordinationszahl mit der Dichte ändert. In dem von uns untersuchten Bereich von 20° bis 100° wird man die Abhängigkeit von der Dichte immer, die von der Temperatur meist vernachlässigen dürfen.

In diesem Falle hängt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität und der Viskositätszahl nur vom Verhältnis der Größen E_{12} und E_2 ab. Ist $E_{12} = E_{22}$, so ist die spezifische Viskosität genau und die Viskositätszahl praktisch von der Temperatur unabhängig. Im Sonderfalle $E_{12} = E_{22} = 0$ haben die verschiedenen η -Größen nur insofern eine Temperaturabhängigkeit, als sich ϕ_i und $V_2 - b_2$ mit T ändern.

Ist $E_{12} > E_{22}$, so nehmen η_{12} und η mit T schneller ab als η_2 ; η_{sp} und $[\eta]$ werden immer kleiner, können das Vorzeichen wechseln und negativ werden, wie das beim 2-Chlordiphenyl und 1.3.5-Trichlorbenzol in Nitrobenzol beobachtet wird (s. A II, Tab. 2). Ist $E_{12} < E_{22}$, so werden umgekehrt die Viskositätszahl und die spezifische Viskosität mit T größer (*p*-Dichlorbenzol in Xylol, s. A II). Auch die Beobachtung, daß Suspensionen von Polystyrol und Kautschuk in bestimmten „schlechten Lösungsmitteln“ einen Anstieg von $[\eta]$ mit der Temperatur zeigen¹⁸, dürfte, soweit nicht eine Entknäuelung vorliegt (s. Abschn. IV), damit verständlich werden. Durch diese molekulare Betrachtungsweise findet also die ganz unterschiedliche und für die Kontinuumsstheorie unverständliche Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität ihre zwanglose Erklärung.

II. Mischungsformel für beliebige Konzentrationen

Mit den Abkürzungen (9) folgt aus (8) die allgemeine Mischungsformel

$$\eta = \phi_1^2 / \phi_1^2 c^2 \eta_1 + \phi_1^2 / \phi_2^2 (1 - c)^2 \eta_2 + 2c(1 - c) \eta_{12}. \quad (17)$$

Wenn auch für $c = 1$ und $c = 0$ η_1 bzw. η_2 die Viskositäten der reinen Komponenten bedeuten, so sind diese Größen doch keine Konstanten, vor allem weil in den K -Größen der von der Konzentration abhängige Faktor $V_{12}/(V_{12} - b_{12})$ steckt. Außerdem werden sich die C -Faktoren ändern, sobald sich mit der Konzentration die Assoziationsverhältnisse einschl. Solvation, Immobilisierung usw. ändern (s. Abschn. III).

¹⁸ s. W. Philippoff, Viskosität der Kolloide, Dresden und Leipzig 1942, S. 216.

Aus der Mischungsformel (17) sieht man, daß eine einfache additive Darstellung der Viskosität, etwa nach einer Gleichung der Form

$$\begin{aligned} f(\eta) &= f(\eta_1) c_1 + f(\eta_2) c_2 \\ \text{bzw. } f(\eta) &= f(\eta_1) \gamma_1 + f(\eta_2) \gamma_2 \quad (19) \\ (f(\eta) &= \lambda n \eta [\text{Arrhenius}]), \end{aligned}$$

physikalisch nicht begründet werden kann¹⁹. Die bisher in der Literatur²⁰ zu findenden Mischungsformeln mit einem Zusatzgliede bedeuten zwar schon einen Fortschritt, können aber nicht auf Allgemeingültigkeit Anspruch erheben. Denn auch bei Berücksichtigung eines Wechselwirkungsgliedes kann eine Gleichung der Art

$$\eta = c^2 \eta_1 + (1 - c)^2 \eta_2 + 2 c (1 - c) \eta_{12}, \quad (18)$$

wo η_1 und η_2 die Viskositäten der reinen Komponenten und η_{12} einen konstanten Wechselwirkungsfaktor bedeuten, nur in Ausnahmefällen (ähnlich gebaute Moleküle) theoretisch begründet werden. Diese Ansätze sind daher als verbesserte, mehr empirische Darstellungen anzusehen.

III. Einfluß von Assoziationserscheinungen auf die Viskosität

Wie schon angedeutet, beeinflussen die verschiedenen Möglichkeiten einer assoziativen oder sonstigen Kopplung die Größen C_{ii} und E_{ii} und damit auch die Viskositäten in sehr charakteristischer Weise. Wir besprechen nun die einzelnen Fälle:

1. Van Arkelsche und stöchiometrische Assoziation: Der Ansatz mit konstanten C - und E -Werten umfaßt unmittelbar die *van Arkelsche Assoziation* oder *Schwarmbildung*, sei es von Molekülen der einen Sorte um ein solches der anderen oder von Molekülen einer Sorte allein, und zwar am einwandfreiesten bei Molekülen mit kugelsymmetrischem Kraftfeld. Bei Molekülen mit ausgeprägten Dipolfeldern hängt die Wahrscheinlichkeit einer Impulsübertragung nicht nur von der Dichte, d. h. dem Abstand der Dipole, sondern auch von ihrer gegenseitigen Orientierung ab. Dadurch erfahren die K -Werte und die Viskositäten eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit. Man erhält also nach Gl. (16) aus den Be-

obachtungen zu große E -Werte. Eine entsprechende Erweiterung der Theorie hat wenig Sinn, da alle dazu nötigen weiteren Voraussetzungen zur Zeit noch zu unsicher erscheinen.

Im Falle einer *stöchiometrischen Assoziation* müssen die einzelnen Übermoleküle mit den Konzentrationen c_1, c_2, \dots als die verschiedenen, gelösten Anteile eines Mehrkomponentensystemes, von denen jeder zur Viskosität beiträgt, eingeführt werden, der Ansatz (17) also entsprechend erweitert werden. Aus diesem Grunde wird schon bei reinen Flüssigkeiten die einfache van Wijksche Theorie unzulänglich, sobald, wie z. B. bei den Alkoholen, stöchiometrische Assoziation vorliegt. Außerdem kommen bei größeren Übermolekülen die Mehrfachstöße mehr und mehr zur Geltung, so daß die vorliegende molekulare Theorie hier eine Grenze findet (s. weiter unten).

2. Gleitung: Je kleiner die gelösten Moleküle oder je geringer die zwischenmolekularen Kräfte sind, um so mehr tritt Gleitung ein und um so kleiner werden die Größen C_{12} und η_{12} , so daß η_{sp} und $[\eta]$ negativ werden können. Da mit abnehmender Packungsdichte besonders kleinere Moleküle durch die vorhandenen Zwischenräume hindurchrutschen werden, ist die Größe C_{12} in solchen Fällen nicht mehr konstant, sondern wird mit wachsender Temperatur kleiner. Eine Temperaturabnahme von η_{12} beruht also nicht immer auf der Abnahme der lokalen Dichte nK bzw. auf dem Faktor $e^{E_{12}/RT}$.

3. Solvation: Falls zwischen gelösten und Lösungsmittel-Molekülen besonders ausgeprägte starke Kräfte wirksam sind, z. B. Wasserstoffbrücken bei Zuckern in wässriger Lösung, und damit $E_{12} > E_{22} \gg RT$ wird, erhalten wir von der Temperatur recht unabhängige, festhaftende Solvathüllen. Die entsprechend vergrößerten C_{12} -Werte sowie E_{12} beziehen sich dann auf die Wechselwirkung zwischen einem gelösten Molekül einschließlich seiner Solvathülle und den Lösungsmittelmolekülen. Im Fall einer solchen vollkommenen Solvation ist zum Volumen des gelösten Moleküls das seiner Solvathülle hinzuzuaddieren. Das Gebilde erhält damit einen Durchmesser, der gegenüber dem der umgebenden Moleküle so

¹⁹ Das gilt auch für eine von Rößler, Harms u. Wolf⁸ aufgestellte molare, aber rein additive Mischungsformel.

²⁰ Vgl. z. B. A. J. A. van Wijk, Nature [London] 138, 845 [1936]; J. Kennedall, J. Amer. chem. Soc. 39, 1785 [1917], sowie die zusammenfassenden Darstellungen bei H. Mark, Hochpolymere Chemie, Bd. I, S. 277 ff., Leipzig 1940, und A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik, II, 2, S. 1108 ff., Leipzig 1943.

groß wird, daß die Kontinuumsstheorie angewandt werden darf, und zwar mit um so größerem Vorteil, als unsere molekulare Betrachtungsweise wegen der Vernachlässigung der Mehrfachstöße mit wachsender Größe der Komplexe immer unzulänglicher wird. Berechnet man dabei, wie üblich, die Volumenkonzentration aus dem Volumen der gelösten Moleküle allein, so müssen die $[\eta]$ -Werte bei vollkommener Solvation größer als 2,5 ausfallen, wobei bei kugeligen Molekülen mit wachsender Größe die Abweichung von 2,5 bei sonst gleichen Bedingungen immer kleiner werden muß. Ein gutes Beispiel dafür sind die von Pulvermacher²¹ untersuchten Zucker in wäßriger Lösung, wo die $[\eta]$ -Werte mit zunehmendem Molekulargewicht immer mehr gegen 2,5 abnehmen.

4. Immobilisierung: Bei Molekülen mit mehreren seitlichen Gruppen können in den Zwischenräumen Moleküle des Lösungsmittels kürzere oder längere Zeit festgehalten werden und so die Bewegung des gelösten Moleküls mitmachen. Diese Immobilisierung ergibt wie die Solvation eine Vergrößerung des Volumens und damit auch von C_{12} und η_{12} . Im Bereich bis etwa 100° C wird die Immobilisierung wenig abnehmen, ihr Einfluß auf η_{12} von der Temperatur ziemlich unabhängig sein.

5. Molekülverbindungen: Bilden die gelösten Moleküle mit denen des Lösungsmittels Molekülverbindungen, so erhalten wir eine ausgeprägte Erhöhung von C_{12} und damit auch von η_{12} und η_{sp} . Da die Bildungsenergie solcher Komplexe im allgemeinen von der Größenordnung einiger Kcal/Mol ist²², sind sie bis zu etwa 100° noch kaum dissoziiert, ihr Beitrag zu C_{12} und η_{sp} also in unserem Meßbereich praktisch temperaturunabhängig.

6. Mischungseffekt: Ist der Impulsaustausch der gelösten Moleküle (1) untereinander kleiner als der der Lösungsmittelmoleküle (2) unter sich, $\eta_1 < \eta_2$, so wird, falls die Wechselwirkung beider Molekülsorten untereinander nicht besonders groß wird, die Viskosität von vornherein mit wachsender Konzentration abnehmen, η_{sp} und $[\eta]$ also ständig negativ sein. Bei sehr kleinem η_{12} kann die η -Kurve sogar ein Minimum

durchlaufen, $\eta_{min} < \eta_1$, während umgekehrt bei sehr großem η_{12} ein absolutes Maximum auftreten kann, $\eta_{max} > \eta_2$; η_{sp} wird dabei zunächst positiv und wechselt dann das Vorzeichen. Näheren Einblick gibt eine Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit nach Gl. (17).

7. Netzstruktur und innere Schmierung: Diese erfordert insofern eine gesonderte Betrachtung, als bei Lösungsmitteln mit einer räumlich weiter reichenden assoziativen Koppelung, einer sogen. *Über- oder Netzstruktur*, zum Impulsaustausch zwischen den Nachbarmolekülen noch ein solcher über größere Bereiche hinzukommt, sogen. *Impulsleitung*, deren Mechanismus von unserer Theorie nicht erfaßt wird. Behalten wir unser hier also nicht mehr ausreichendes Bild trotzdem formal bei, so können wir von einer Vergrößerung der Konstanten C_{22} sprechen. Diese Netzstruktur kann durch die hereingebrachten gelösten Moleküle gelockert werden, so daß durch eine Art *innerer Schmierung* der Impulstransport herabgesetzt und unter Umständen η_{sp} und $[\eta]$ sogar negativ werden können²³. Die innere Schmierung bedeutet also nicht eine Abnahme der Wechselwirkung zwischen gelösten und Lösungsmittel-Molekülen, sondern formal eine solche der für das Lösungsmittel charakteristischen Konstante C_{22} .

Soweit mit wachsender Temperatur die gelösten Moleküle die Netzstruktur stärker stören, die innere Schmierung also mit T wächst, nehmen C_{22} und damit auch η_{sp} mit T ab. Soweit die Überstruktur mit zunehmender Temperatur selbst lockerer wird, nimmt C_{22} bereits im reinen Lösungsmittel mit T ab, was eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit von η_2 bedeutet. In diesem Falle kann also die innere Schmierung mit wachsender Temperatur kleiner werden, so daß jetzt umgekehrt, soweit nicht andere Effekte überwiegen, η_{sp} und $[\eta]$ mit T zunehmen können.

Einen Sonderfall innerer Schmierung bildet die aus Dipolmessungen bekannte entassoziierende Wirkung gelöster Stoffe, z. B. die von Benzol in Butylalkohol²⁴.

²³ Bekannt ist auch der Fall, daß die Netzstruktur erst durch die hereingebrachten Moleküle aufgebaut wird und so eine anomal große Viskositätssteigerung entsteht. (Geringe Wasserzusätze in Äthylalkohol, vgl. Kast u. Prietschke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 112 [1941].)

²⁴ Vgl. etwa Fuchs u. Wolf, Dielektrische Polarisation, im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6, I, S. 421.

²¹ O. Pulvermacher, Z. anorg. allg. Chem. 113, 141 [1920].

²² G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Stuttgart 1937.

Aus diesen Betrachtungen erkennen wir, daß systematische Messungen der Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur eine Methode liefern, um die molekulare Struktur, vor allem die verschiedenen Möglichkeiten der Assoziation in Flüssigkeiten und Lösungen, zu untersuchen.

IV. Bemerkungen zur spezifischen Viskosität von Lösungen mit Fadenmolekülen

Unsere molekulare Theorie der spezifischen Viskosität ist in der jetzt vorliegenden speziellen Form nur bei kleinen Molekülen sinnvoll, wo jeweils immer nur zwei Nachbarn am Impulsaustausch beteiligt sind²⁵. Bei größeren Molekülen und Komplexen ist die Kontinuumstheorie angemessen.

Bei Fadenmolekülen sind beide Betrachtungsweisen nur qualitativ brauchbar, ergänzen sich aber gegenseitig. Die hydrodynamischen Theorien der Viskosität von Huggins²⁶, Peterlin²⁷ und Kuhn²⁸, welche die Reibungsarbeit pro Molekül über alle Gruppen bzw. Fadenelemente aufsummieren und über die einzelnen Formen mitteln, vermögen für das rein statistisch geknickte Fadenmolekül die lineare Staudingersche Beziehung $\eta_{sp}/c = K_m P^\nu$ mit $\nu = 1$ wiederzugeben. Inwieweit eine Berücksichtigung der hydrodynamischen Wechselwirkung für ν einen geringeren Wert (zwischen 0,5 und 1) ergibt, ist noch ungeklärt. In vielen Fällen dürfte die beobachtete geringere Abhängigkeit von P auf eine durch starke innermolekulare Kräfte bedingte zusätzliche Knäuelung bzw. Faltung zurückzuführen sein. Soweit es sich dabei um eine *regelmäßige* Faltung *benachbarter* Fadenstücke handelt, müßte allerdings wieder eine lineare Abhängigkeit resultieren, da ja dann lediglich das statistische Fadenelement vergrößert würde, der statistische, kräftefreie Charakter des Aufbaues der Kette aus solchen unabhängigen Elementen also erhalten bliebe. Entsprechendes gilt bei einem konstanten, d. h. von P unabhängigen Verzweigungsgrade²⁹. Die in vielen Fällen beobachtete starke Temperatur-

abhängigkeit von η_{sp} würde sich formal durch die Annahme einer die Dicke des Fadenmoleküls vergrößernden, mit wachsender Temperatur allmählich verdampfenden Solvathülle erklären lassen. Hier scheint uns das molekulare Bild aber befriedigender zu sein.

Obwohl jedes Fadenmolekül mit vielen Lösungsmittel-Molekülen in Wechselwirkung steht, können wir die Ansätze (6) bis (10) in ihrer allgemeinen Form auch auf Fadenmoleküle übertragen, wenn wir, wie üblich, die Ketten in Z voneinander unabhängige, statistische Fadenelemente zerlegen und von deren Impulsaustausch ausgehen. Wir erhalten also an Stelle der früheren Gleichungen, wenn wir uns gleich auf kleine Konzentrationen beschränken,

$$\eta = K_{22} \varphi_{22} n_2^2 + 2 K_{12} \bar{\varphi}_{12} Z n_1 n_2 \quad (6a)$$

$$\text{bzw.} \quad \eta = \varphi_i^2 \left[\frac{(1-2c)}{M_2^2} K_{22} C_{22} + \frac{2c}{M_1 M_2} Z K_{12} \bar{C}_{12} \right] \quad (8a)$$

$$\text{und} \quad \eta = \varphi_i^2 / \varphi_2^2 (1-2c) \eta_2 + 2c \eta_{12};$$

$$\eta_{12} = \varphi_i^2 \frac{C_{12}}{M_1 M_2} Z K_2 \quad \text{mit} \quad \bar{C}_{12} \sim P. \quad (10a)$$

Dabei ist K_{12} wie früher ein Maß für die Häufigkeit und C_{12} ein solches für die Stärke der zu einem Impulsaustausch führenden Prozesse, bezogen auf die Wechselwirkung zwischen einem Fadenelement und den umgebenden kleinen Molekülen der Sorte 2. K_{12} würde wiederum die temperaturabhängige Schwarmbildung oder lose statistische Solvation enthalten und wäre für alle Elemente gleich und unabhängig vom Polymerisationsgrade. Bei der Größe C_{12} ist aber zu beachten, daß infolge des Zusammenhaltes der Fadenstücke deren Relativgeschwindigkeit gegenüber ihrer Umgebung gesteigert und damit auch die Größe des übertragenen Impulses bzw. die Reibungsarbeit zusätzlich erhöht wird, und zwar in von Element zu Element verschiedener Weise und um so mehr, je länger die Kette ist. Hier sind also genau wie in der hydrodynamischen Betrachtungsweise die statistischen Mittelwerte über alle Molekülformen und Elemente zu bilden. Damit wird der Mittelwert C_{12} für den einfachsten Fall rein statischer Zufallsformen, wie in der rein

²⁵ Mehrfachstöße können allerdings genähert als die Summe nacheinander erfolgender Zweierwirkungen dargestellt werden.

²⁶ M. L. Huggins, Physic. Chem. **42**, 911 [1938]; **43**, 439 [1939].

²⁷ A. Peterlin, Akademie Ljubljana, im Druck.

²⁸ W. u. H. Kuhn, Helv. Chim. Acta **26**, 1394 [1943].

²⁹ Eine Verzweigung kann die Abweichung vom linearen Gesetz nur dann erklären, wenn sie mit P zunimmt.

hydrodynamischen, statistischen Theorie, proportional dem Polymerisationsgrade.

In unserem Bilde wäre also die Temperaturabhängigkeit von η_{sp} zunächst auf die Schwarmbildung, d. h. auf die Größe K_{12} , zu schieben. Da jedes Fadenelement mit vielen Nachbarn in Wechselwirkung steht, kann K_{12} jedoch nicht so einfach wie früher, Gl. (5), gedeutet werden. Eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit infolge einer Änderung von C_{12} mit der Temperatur ist zu erwarten, wenn die Kräfte zwischen den einzelnen Gruppen des Fadenmoleküls unter sich von denen zwischen diesen Gruppen und den umgebenden Lösungsmittel-Molekülen wesentlich verschieden sind, so daß die statistische Form des Fadens, seine Knäuelung oder Faltung, von der Temperatur abhängig wird. Grundsätzlich kann dann η_{sp} mit der Temperatur sowohl zu- wie abnehmen. Soweit es sich bei überwiegenden innermolekula-

ren Kräften um eine mit T zunehmende Entknäuelung handelt, wird η_{sp} mit T größer werden.

Die theoretische Überlegung sowie die bei kleinen Molekülen beobachtete starke Temperaturabhängigkeit von $[\eta]$ zeigen klar, daß ein Temperaturgang der Viskositätszahl bei Fadenmolekülen sowohl auf einer Änderung der Form wie auf einer solchen der molekularen Wechselwirkung beruhen kann. Den Einfluß der letzteren vermag die hydrodynamische Theorie nicht zu erfassen.

Da der Exponent im Viskositätsgesetz ausschließlich von der Form abhängt, während die K -Konstante noch von der molekularen Wechselwirkung m mitbestimmt wird, könnte man durch entsprechende systematische Messungen der Temperaturabhängigkeit von K_{12} und ν näheren Aufschluß über die Form und die Schwarmbildung bzw. Solvation erhalten.

Über die spezifische Viskosität von Lösungen mit blättchenförmigen Molekülen und ihre Temperaturabhängigkeit

Von EDUARD KUSS und H. A. STUART

(Z. Naturforschg. 3a, 204—210 [1948]; eingegangen am 26. Januar 1948)

Für 29 blättchenförmige Moleküle (Benzolderivate) wird in verschiedenen Lösungsmitteln, vor allem Nitrobenzol und Xylol, die spezifische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die wichtigsten Ergebnisse sind eine überraschend große Temperaturabhängigkeit der Viskositätszahl $[\eta]$, das Auftreten von negativen $[\eta]$ -Werten und die gelegentliche Zunahme von $[\eta]$ mit T . Die Ergebnisse werden auf Grund einer molekularen Theorie der spezifischen Viskosität von Lösungen nach Stuart diskutiert und aus den Beobachtungen der spezifischen Viskosität die für diese maßgebenden Konstanten wie die Wechselwirkungsenergie und die Wechselwirkungsviskosität ausgerechnet.

Bekanntlich sind aus der Viskosität von Lösungen und ihrer Abhängigkeit vom Molekulargewicht der gelösten Moleküle, vor allem bei solchen mit fadenförmiger Gestalt, sehr ins einzelne gehende Schlüsse auf die Form dieser Moleküle gezogen worden¹. Auch diejenigen Folgerungen, die auf der hydrodynamischen Theorie der inneren Reibung beruhen, erschienen uns insofern nicht genügend gesichert, als nicht bekannt war, unter welchen Voraussetzungen und bis zu wel-

chen Grenzen herab die Kontinuumstheorie bei molekularen Lösungen angewandt werden darf. Wir faßten daher schon vor dem Kriege den Plan, an Molekülen bekannter und möglichst starrer Form die Zusammenhänge zwischen Struktur und Viskositätszahl möglichst systematisch zu untersuchen. Vor allem sollte auch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität gemessen werden, über die bisher nur wenige Beobachtungen vorliegen und deren Verlauf besonders aufschlußreich zu werden versprach.

Um die bei Fadenmolekülen wegen ihrer statistischen Form zusätzlich auftretende Schwierigkeit von vornherein zu vermeiden, wählten wir starre

¹ Vgl. z. B. Houvink, *Chemie u. Technologie der Kunststoffe*; Leipzig 1942. 2. Aufl.; Sakurada, *Naturwiss.* 25, 523 [1937]; J. M. Burgers, *Second report on viscosity and plasticity*, Amsterdam 1938.