

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. H. VAN 'T HOFF, «Die Lagerung der Atome im Raume», 1. Aufl. (1877), S. 14f. und 45.
 [2] O. ASCHAN, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 3389 (1902).
 [3] W. MARCKWALD & R. METH, Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 1171 (1906).
 [4] W. H. PERKIN, W. J. POPE & O. WALLACH, J. chem. Soc. 95, 1789 (1909).
 [5] P. MAITLAND & W. H. MILLS, J. chem. Soc. 1936, 987, Nature 135, 994 (1935).
 [6] W. D. CELMER & J. A. SOLOMONS, J. Amer. chem. Soc. 74, 1870 (1952).
 [7] G. BENDZ, Arkiv for Kemi 14, 305 (1959).
 [8] J. D. BU'LOCK, E. H. R. JONES & P. G. LEEMING, J. chem. Soc. 1955, 4270.
 [9] H. W. SPRECHER, R. MAIER, M. BARBER & R. T. HOLMAN, Biochemistry 4, 1856 (1965).
 [10] J. M. BIJVOET, A. F. PEERDEMAN & A. J. VAN BOMMEL, Nature 168, 271 (1951); J. TROMMEL & J. M. BIJVOET, Acta cryst. 7, 703 (1954).
 [11] R. J. D. EVANS, S. R. LANDOR & R. TAYLOR-SMITH, J. chem. Soc. 1963, 1506.
 [12] E. H. R. JONES, J. D. LODER & M. C. WHITING, Proc. chem. Soc. 1960, 180.
 [13] W. C. AGOSTA, J. Amer. chem. Soc. 84, 110 (1962).
 [14] I. HORIUTI & M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. 30, 1164 (1934).
 [15] R. L. BURWELL, Chem. Revs. 57, 895 (1957); vgl. auch R. L. BURWELL & M. CARDEW, J. Amer. chem. Soc. 82, 6289 (1960); R. L. BURWELL & G. V. SMITH, *ibid.* 84, 925 (1962).
 [16] F. BATTIG, P. JORDAN, J. SEIBL & B. SERDAREVIĆ, Colloque sur les réactions d'échange, 31 mai - 4 juin 1965, Brookhaven, Long Island.
 [17] W. S. WADSWORTH & W. D. EMMONS, J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 (1961).
 [18] R. G. COOKE & A. KILLEN MAC BETH, J. chem. Soc. 1939, 1245.
 [19] J. F. LANE, J. WILLENZ, A. WEISSBERGER & E. S. WALLIS, J. org. Chemistry 5, 276 (1940); K. WIBERG & T. W. HUTTON, J. Amer. chem. Soc. 78, 1640 (1956).
 [20] G. STORK & W. N. WHITE, J. Amer. chem. Soc. 78, 4609 (1956).
 [21] J. KENYON & D. P. YOUNG, J. chem. Soc. 1941, 263.
 [22] A. STREITWIESER, J. R. WOLFE & W. D. SCHAEFFER, Tetrahedron 6, 338 (1959), und die dort zitierten früheren Arbeiten.
 [23] K. FREUDENBERG & W. LWOWSKI, Liebigs Ann. Chem. 587, 213 (1954).
 [24] A. STREITWIESER & W. D. SCHAEFFER, J. Amer. chem. Soc. 78, 5597 (1956).
 [25] C. DONNINGER & G. RYBACK, Biochem. J. 91, 11P (1964).
 [26] W. H. PERKIN & W. J. POPE, J. chem. Soc. 99, 1511 (1911).
 [27] E. GROVENSTEIN & D. E. LEE, J. Amer. chem. Soc. 75, 2639 (1953), und die dort zitierten früheren Arbeiten.
 [28] J. WEINSTOCK, J. org. Chemistry 26, 3511 (1961).
 [29] W. RIED & F. J. KÖNIGSTEIN, Liebigs Ann. Chem. 622, 37 (1959).

148. Zur thermodynamisch-phänomenologischen Beschreibung der Färbevorgänge

I. Diskontinuierliches Modellsystem

von B. Miličević¹⁾ und R. McGregor²⁾

(29. III. 66)

Einleitung. – Die Färbevorgänge wurden von der thermodynamischen Seite her bis zurzeit nur im Gleichgewichtszustand diskutiert. Die einzige, uns bekannte Ausnahme in dieser Richtung stellt eine Arbeit von UEDAIRA [1] dar, in welcher der Färbevorgang als ein irreversibler Prozess [2] behandelt wird.

¹⁾ CIBA AKTIENGESellschaft, Basel.

²⁾ Permanente Adresse: Department of Polymer and Fibre Science, Manchester College of Science and Technology, Manchester.

In der folgenden Arbeit sollen solche Nichtgleichgewichtszustände der Färbvorgänge näher besprochen werden und zwar zur besseren Übersichtlichkeit in drei Teilen. Im ersten wird das Färbesystem als diskontinuierlich (heterogen) betrachtet, und es werden Begriffe wie Färbeaffinität und Färbegeschwindigkeit definiert. Im zweiten Teil [3] werden Substrat bzw. Färbebad als ein Kontinuum eingehender erörtert und die daraus folgenden Diffusionsgleichungen aufgestellt. Im letzten Teil [4] werden die im Färbebad möglichen hydrodynamischen Effekte beschrieben und deren Einfluss auf das Färberesultat dimensionsanalytisch erfasst.

Das wesentliche Ziel der Arbeit ist die Ableitung experimentell überprüfbarer Formeln aus der allgemeinen Theorie. Der verwendete thermodynamische Formalismus bezieht sich aber ausschliesslich auf makroskopische Modelle, d. h. die in den Gleichungen auftretenden phänomenologischen Koeffizienten werden nicht im Sinne einer molekularen Theorie gedeutet. Zur Berechnung von Anwendungsbeispielen wird jedoch lediglich der Ausdruck für das chemische Potential einer idealen Mischung verwendet, wobei die Frage des Zutreffens einer solchen Approximation in bezug auf reelle färberische Systeme offengelassen wird. Systeme, welche zu ihrer Beschreibung ausser thermodynamischen auch stochastische Variablen [5] erfordern, werden hierbei nicht behandelt.

1. Diskontinuierliches System. – Allgemeine Eigenschaften. – Es ist im voraus zu betonen, dass das jetzt zu betrachtende Modellsystem vereinfacht ist, und dass sich reelle Systeme nur im Grenzfall so verhalten können. Die Diskussion eines so vereinfachten Modells ist jedoch für die Definition der grundlegenden Begriffe sehr vorteilhaft und dient somit gleichzeitig auch als Ausgangspunkt für alle andern Modelle.

Nehmen wir an, das Färbesystem bestehe aus zwei Subsystemen (Phasen), dem Färbebad « σ » und dem Substrat « Φ ». Die wesentliche Eigenschaft des Modells besteht nun darin, dass alle ihm zugeordneten intensiven (von der Systemgrösse unabhängigen) Parameter ihren Wert nur an der Grenzfläche der Subsysteme sprunghaft ändern können, jedoch innerhalb jedes Subsystems ortsunabhängig bleiben.

Den Färbvorgang – Übergang von Farbstoff aus dem Bad auf bzw. in das Substrat – definieren wir als einen ausschliesslich inneren Systemprozess (d. h. ohne Massenverluste), so dass während des irreversiblen Prozesses nur die innere Entropieänderung

$$d_i S > 0 \quad (1.1)$$

zu betrachten ist. Für jeden extensiven (von der Systemgrösse abhängigen) Parameter X_k – mit den in beiden Subsystemen frei variierbaren Werten X_k^σ bzw. X_k^Φ – wird demnach innerhalb des Systems das Erhaltungsgesetz

$$dX_k^\sigma + dX_k^\Phi = 0 \quad (1.2)$$

immer erfüllt sein. Mittels (1.1) und (1.2.) kann jetzt eine generalisierte Kraft

$$F_k \equiv \left[\frac{\partial_i S}{\partial X_k^\Phi} \right]_{X_{i \neq k}^\Phi} = \frac{\partial_i S^\Phi}{\partial X_k^\Phi} - \frac{\partial_i S^\sigma}{\partial X_k^\sigma} \quad (1.3)$$

definiert werden, welche für den Ablauf des irreversiblen Prozesses verantwortlich

ist und beim Erreichen des Gleichgewichtes verschwindet. Diese Kraft, welche direkt den Farbstofftransport bewirkt, nennen wir im folgenden *Farbeaffinität*.

Als Resultat der Einwirkung von F_k auf das System wird sich der entsprechende extensive Parameter X_k^ϕ zeitlich ändern. Der somit definierte Fluss

$$J_k = dX_k^\phi/dt \quad (1.4)$$

verschwindet dann ebenfalls, wenn die Kraft verschwindet. Den Fluss, welcher sich auf den Farbstofftransport bezieht, nennen wir im folgenden *Farbgeschwindigkeit*.

Aus (1.3) und (1.4) folgt unmittelbar

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{\partial_i S}{\partial X_k^\phi} \cdot \frac{dX_k^\phi}{dt} = \sum_k F_k \cdot J_k \quad (1.5)$$

für die *Entropieproduktion des Färbvorganges*, wobei die Summe über alle extensiven Parameter ($k = 1, 2, \dots$) zu erstrecken ist.

Unter der Annahme, dass für das auf die beschriebene Weise definierte Färbesystem der Ausdruck (1.6) für J_k wenigstens in der Nähe des Gleichgewichtes [2]

$$J_k = \sum_j L_{kj} \cdot F_j \quad (j = 1, 2, \dots k) \quad (1.6)$$

gültig ist, gelangt man zum grundlegenden Gleichungssystem für die thermodynamisch-phänomenologische Beschreibung der Färbvorgänge. Die phänomenologischen Koeffizienten L_{kj} sind dabei nur Funktionen der lokalen intensiven Parameter und sind nach ONSAGER [2] mit der Beziehung (1.7) verbunden:

$$L_{kj} = L_{ik} \quad (1.7)$$

2. Phänomenologische Gleichungen für das Einkomponentensystem³⁾ –

Betrachten wir vorerst das denkbar einfachste Färbesystem. Die einzige Komponente des Systems, der Farbstoff, wandert aus einem Subsystem (z. B. der Dampfphase⁴⁾) in das andere Subsystem (z. B. Adsorbatphase auf dem Substrat). Dabei soll das Erhaltungsgesetz

$$dn^\sigma + dn^\phi = 0 \quad (2.1)$$

gelten (« n » = Molenzahl des Farbstoffes).

Wenn sich die beiden Subsysteme auf verschiedenen aber konstanten Temperaturen T^σ bzw. T^ϕ befinden, folgt als weiteres Erhaltungsgesetz

$$(d_i Q^\sigma + H^\sigma dn^\sigma) + (d_i Q^\phi + H^\phi dn^\phi) = 0, \quad (2.2)$$

worin $d_i Q$ die vom andern Subsystem erhaltene Wärmemenge und H die molale Enthalpie bezeichnen.

³⁾ Das Substrat wird in diesem Fall nicht als eine Komponente des Systems betrachtet, was bei dieser Art von Modell eine zulässige Approximation ist (vgl. zu diesem Zweck [7]). Nähere Einzelheiten über die Natur des Adsorbates sind für die weiteren Ausführungen unwesentlich.

⁴⁾ Gewisse Farbstoffe können bei erhöhter Temperatur sublimieren und dann aus dem «Dampfbad» auf geeignete Substrate übertragen werden [6] – technisch als Thermosol-Färbverfahren bekannt.

Man kann nun die Flüsse

$$J_n \equiv \frac{dn^\Phi}{dt} = - \frac{dn^\sigma}{dt} \tag{2.3}$$

als Färbegeschwindigkeit und

$$J_Q \equiv \frac{d_i Q^\Phi}{dt} + J_n (H^\Phi - H^\sigma) = - \frac{d_i Q^\sigma}{dt} \tag{2.4}$$

als Geschwindigkeit des Wärmetransportes definieren.

Aus dem zweiten Hauptgesetz der Thermodynamik und den Gleichungen (2.1–2.4) folgt demnach für die Entropieproduktion der Ausdruck

$$\frac{d_i S}{dt} = \left[\frac{\mu^\sigma}{T^\sigma} - \frac{\mu^\Phi}{T^\Phi} \right] J_n + (J_Q + J_n H^\sigma) \left[\frac{1}{T^\Phi} - \frac{1}{T^\sigma} \right], \tag{2.5}$$

in dem « μ » das chemische Potential des Farbstoffes im betreffenden Subsystem und bei der dortigen Temperatur bezeichnet.

In (2.5) kann man zwei Kräfte:

$$F'_n = \frac{\mu^\sigma}{T^\sigma} - \frac{\mu^\Phi}{T^\Phi} \quad \text{und} \quad F_Q = \frac{1}{T^\Phi} - \frac{1}{T^\sigma} \tag{2.6}$$

erkennen. Da aber die Kraft F'_n sowohl von der Differenz der chemischen Potentiale wie auch von der Temperaturdifferenz abhängt, ist es vorteilhaft, die folgende Transformation:

$$F_n = F'_n + \bar{H}^\sigma \left[\frac{1}{T^\Phi} - \frac{1}{T^\sigma} \right] \tag{2.7}$$

durchzuführen (\bar{H}^σ = Mittelwert der molalen Enthalpie in der Phase « σ », im Bereich $T^\Phi - T^\sigma$).

Im Gültigkeitsgebiet der Approximation

$$\frac{\bar{H}^\sigma}{T^\sigma T^\Phi} \approx \frac{H^\sigma}{T^\sigma T^\Phi} \tag{2.8}$$

reduziert sich dann (2.5) mittels (2.7) zu:

$$\frac{d_i S}{dt} \approx \left[\frac{A}{T^\Phi} \right] J_n + \left[\frac{\Delta T}{T^\sigma T^\Phi} \right] J_Q, \tag{2.9}$$

⁵⁾ Bekanntlich gilt für die Temperaturabhängigkeit von μ : $\partial(\mu^\sigma/T)/\partial T = -H^\sigma/T^2$. Nach der Integration zwischen T^Φ und T^σ folgt daher:

$$\frac{\mu^\sigma}{T^\sigma} - \frac{(\mu^\sigma)^\Phi}{T^\Phi} = - \bar{H}^\sigma \left[\frac{1}{T^\Phi} - \frac{1}{T^\sigma} \right],$$

bzw. nach der Subtraktion von μ^Φ/T^Φ und Umordnung, die Gleichung (2.7):

$$\frac{(\mu^\sigma)^\Phi}{T^\Phi} - \frac{\mu^\Phi}{T^\Phi} = \frac{\mu^\sigma}{T^\sigma} - \frac{\mu^\Phi}{T^\Phi} + \bar{H}^\sigma \left[\frac{1}{T^\Phi} - \frac{1}{T^\sigma} \right],$$

wenn mit $(\mu^\sigma)^\Phi$ das chemische Potential des Farbstoffes im Subsystem « σ » bei der Temperatur T^Φ bezeichnet ist.

Die Entropieproduktion ist demnach eine Funktion der zwei Kräfte (A/T^ϕ) und ($\Delta T/T^\sigma T^\phi$), wobei der Ausdruck «Kraft» hier in einem verallgemeinerten Sinn verwendet wird und

$$A \equiv \Delta\mu \equiv (\mu^\sigma)_\phi - \mu^\phi \quad (2.10)$$

die Affinität, bzw.

$$\Delta T \equiv T^\sigma - T^\phi \quad (2.11)$$

die Temperaturdifferenz bedeuten.

Unter der in Abschnitt 1. erwähnten Annahme [vgl. (1.6)] folgen aus (2.9) als phänomenologische Gleichungen für den Färbvorgang:

$$J_n = L_{11} \cdot \frac{A}{T^\phi} + L_{12} \cdot \frac{\Delta T}{T^\sigma T^\phi} \quad (2.12)$$

$$J_Q = L_{21} \cdot \frac{A}{T^\phi} + L_{22} \cdot \frac{\Delta T}{T^\sigma T^\phi}$$

und man sieht, dass die Färbegeschwindigkeit ebenso wie die Geschwindigkeit des Wärmeüberganges sowohl von der Färbeaffinität als auch von der Temperaturdifferenz abhängig sind. Die Grösse dieses irreversiblen Kopplungseffektes ist vom Wert der Kreuzkoeffizienten $L_{12} = L_{21}$ abhängig.

Da in einem isothermen System

$$\Delta T = 0, \quad (2.13)$$

verschwinden die zweiten Glieder aus den Gleichungen (2.12). Nach dem Dividieren der beiden Gleichungen erhält man demnach

$$\left[\frac{J_Q}{J_n} \right]_{\Delta T = 0} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \equiv Q^*, \quad (2.14)$$

wobei Q^* üblicherweise *Überführungswärme* genannt wird.

Wenn dagegen bei bestehendem Wärmefluss J_Q der Farbstofffluss J_n zum Stillstand kommt, erreicht das System einen sog. stationären Zustand, für welchen man aus (2.12) mittels (2.14) und (1.7) die Beziehung (2.15) erhält:

$$\frac{A}{\Delta T} \cdot T^\sigma = -Q^*. \quad (2.15)$$

Bis zurzeit sind unseres Wissens keine experimentellen Daten verfügbar, anhand welcher man die Grösse eines solchen Kopplungseffektes zwischen Farbstoff- und Wärmetransport berechnen könnte. Diese an sich für gewisse Färbefahrer interessante Frage kann jedoch mittels Messungen unter Bedingungen der Gleichungen (2.14) und (2.15) im Prinzip beantwortet werden.

Nach der Einstellung des vollkommenen Gleichgewichtes im System müssen alle Kräfte und Flüsse gleich Null sein. Aus (2.10) und (2.11) folgt demnach

$$T^\sigma = T^\phi \quad \text{und} \quad \mu^\sigma = \mu^\phi, \quad (2.16)$$

worin man das bekannte thermostatische Resultat erkennt.

⁶⁾ In einigen thermodynamischen Texten ist es auch üblich, die Affinität als $A \equiv -\Delta\mu$ zu definieren.

3. Isotherme Mehrkomponentensysteme. – Abgesehen von dem eben beschriebenen vereinfachten Spezialfall bestehen Färbesysteme zumindest aus drei Komponenten: dem Farbstoff «1», dem Lösungsmittel aus dem Färbegrad «2» und dem Substrat «3». Die Verallgemeinerung der schon für das Einkomponentensystem gewonnenen phänomenologischen Gleichungen wird hier einfachheitshalber nur für isotherme Bedingungen gegeben, da die Mitberücksichtigung von Temperaturdifferenzen nichts prinzipiell Neues mit sich bringt und formell leicht durchführbar ist (in der entsprechenden Gleichung vom Typ (2.2) ist nur, anstatt der Enthalpie, die partielle molale Enthalpie der Systemkomponenten im betreffenden Subsystem einzusetzen). Es ist jedoch zu betonen, dass diese Verallgemeinerung eine aus der Gleichgewichtsthermodynamik nicht ableitbare Kopplung zwischen den Affinitäten der Systemkomponenten mit sich bringt. Ein entsprechendes Verhalten konnte bei gewissen Systemen (vgl. dazu [3]) experimentell bestätigt werden, und deswegen wird dieser Formalismus im folgenden als die im Prinzip allgemeinste Art für die Beschreibung von Mehrkomponentensystemen verwendet. Jede sich als sinnvoll zeigende Vernachlässigung der Kopplungseffekte ist dann aus der allgemeinen Formulierung trivial ableitbar.

Für ein isothermes Dreikomponentensystem, bestehend aus zwei Subsystemen, lauten die phänomenologischen Gleichungen:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} \frac{A_1}{T} + L_{12} \frac{A_2}{T} + L_{13} \frac{A_3}{T}, \\ J_2 &= L_{21} \frac{A_1}{T} + L_{22} \frac{A_2}{T} + L_{23} \frac{A_3}{T}, \\ J_3 &= L_{31} \frac{A_1}{T} + L_{32} \frac{A_2}{T} + L_{33} \frac{A_3}{T}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Von den neun in den Gleichungen (3.1) auftretenden phänomenologischen Koeffizienten sind wegen (1.7) drei Paare unter sich gleich, so dass für die Beschreibung eines so formulierten Färbvorganges nur *sechs* Koeffizienten notwendig sind. Die drei auftretenden Affinitäten bedeuten entsprechend der Definition (2.10) jeweils die Differenz der chemischen Potentiale der betreffenden Komponente in beiden Subsystemen bei gleicher Temperatur. Da sich aber die beiden Subsysteme im allgemeinen Fall unter verschiedenem Druck befinden können, schreiben wir explizit:

$$A_i \equiv (\Delta\mu_i)_{T,P} + v_i^\Phi \Delta P, \quad (3.2)$$

wobei $(\Delta\mu_i)_{T,P}$ die Differenz der chemischen Potentiale in beiden Subsystemen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck (im weitern nur mit $\Delta\mu_i$ abgekürzt geschrieben), v_i^Φ das partielle Molvolumen im Subsystem « Φ »⁷⁾ und $\Delta P \equiv P^\alpha - P^\beta$ die Druckdifferenz bedeuten.

Die allermeisten Färbvorgänge können jedoch als ein «stationärer Zustand» erster Ordnung betrachtet werden, denn im allgemeinen existiert kein Substratfluss, d. h.

$$J_3 = 0. \quad (3.3)$$

⁷⁾ Unter der Annahme sehr kleiner Kompressibilität wird v_i^Φ als unabhängig vom Druck betrachtet.

Aus (3.1), (3.2) und (3.3) folgt demnach unmittelbar als Ausdruck für die Druckdifferenz:

$$\Delta P = - \frac{\sum_i L_{3i} \Delta \mu_i}{\sum_i L_{3i} v_i^\phi} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (3.4)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Quellung des Substrates (vgl. [3]) durch das Lösungsmittel des Färbebades vor dem Färbevorgang stattgefunden hat, kann man auch

$$A_2 = 0 \quad (3.5)$$

setzen. Aus (3.1) erhält man jetzt mittels der Bedingungen (3.3) und 3.5):

$$J_1 = \left(L_{11} - L_{13} \frac{L_{31}}{L_{33}} \right) \frac{A_1}{T},$$

$$J_2 = \left(L_{21} - L_{23} \frac{L_{31}}{L_{33}} \right) \frac{A_1}{T}, \quad (3.6)$$

und man sieht, dass in einem solchen Fall sowohl der Farbstofffluss wie auch der Lösungsmittelfluss nur von *einer* Kraft, der Färbeaffinität, abhängig sind.

Für konstant bleibendes Volumen, d. h. wenn der Farbstoff keine weitere Quellung des Substrates verursacht, muss auch der Volumenfluss J_v verschwinden, d. h.

$$J_v \equiv \sum_i v_i^\phi J_i = 0, \quad (3.7)$$

woraus mittels (3.3)

$$J_2 = - \frac{v_1^\phi}{v_2^\phi} J_1 \quad (3.8)$$

folgt. Wenn jetzt

$$L \equiv \left(L_{11} - L_{13} \frac{L_{31}}{L_{33}} \right) \quad (3.9)$$

als Abkürzung eingeführt wird, erhält man mit (3.2) und (3.8) für die Färbegeschwindigkeit:

$$J_1 = \frac{L}{T} (v_1^\phi \Delta P + \Delta \mu_1), \quad (3.10)$$

bzw. für den entsprechenden Lösungsmittelfluss:

$$J_2 = - \frac{L}{T} \frac{v_1^\phi}{v_2^\phi} (v_1^\phi \Delta P + \Delta \mu_1). \quad (3.11)$$

Also sind bei dieser besonderen Art des «stationären Zustandes» erster Ordnung die beiden Flüsse einander entgegengesetzt.

Als Spezialfälle der Gleichung (3.10) folgen für kleine Änderungen von $v_1^\phi \Delta P$ bzw. für verschwindenden Differenzdruck die einfachen Ausdrücke

$$J_1 \approx \frac{L'}{T} + \frac{L}{T} \Delta \mu_1 \quad \text{bzw.} \quad J_1 \approx \frac{L}{T} \cdot \Delta \mu_1, \quad (3.12)$$

in welchen die Färbegeschwindigkeit nur von *einer* Variablen – der Differenz der chemischen Potentiale des Farbstoffes im Färbebad und im Substrat – abhängig ist. Unter denselben Bedingungen kann man zu analogen einfachen Ausdrücken auch bei Systemen mit mehr als drei Komponenten kommen, vorausgesetzt, dass sich das

System in einem «stationären Zustand» höherer als erster Ordnung befindet, bzw. dass mehrere Affinitäten gleich Null sind. Andernfalls müssen Kopplungseffekte berücksichtigt werden, und die Färbegeschwindigkeit wird im allgemeinen nicht mehr als Funktion *einer* Kraft darstellbar sein.

Unter der Annahme, dass jeder Fluss von allen andern Affinitäten abhängt und dass A_3 verschieden von Null ist, werden die dementsprechenden Färbevorgänge nie zu einem vollkommenen Gleichgewicht (stationärer Zustand nullter Ordnung – alle Kräfte gleich Null) kommen können, sondern es wird sich immer nur ein sog. osmotisches «Gleichgewicht» einstellen können. Im Falle des diskutierten Dreikomponentensystems wird dann gelten:

$$J_1 = J_2 = J_3 = 0, \tag{3.13}$$

bzw. unter Berücksichtigung von (3.1) und (3.2):

$$-\Delta P = \frac{\sum_i L_{ji} \Delta \mu_i}{\sum_i L_{ji} v_i^\phi}. \tag{3.14}$$

Es ist zu bemerken, dass die hier abgeleitete Formel für das osmotische «Gleichgewicht», in Übereinstimmung mit der vorausgesetzten Kopplung der Transportprozesse, welche zu einem stationären Zustand führen⁸⁾, phänomenologische Koeffizienten enthält.

4. Systeme mit ionischen Bestandteilen. – In Systemen, welche Ionen enthalten, sind noch zwei besondere Bedingungen zu berücksichtigen. Erstens hat man für verschiedene Ionenspezies anstatt der Affinität die sog. elektrochemische Affinität

$$\tilde{A}_i \equiv A_i + z_i \mathfrak{F} \Delta \varphi \tag{4.1}$$

als treibende Kraft zu betrachten ($z_i \equiv$ Ladungszahl des Ions, $\mathfrak{F} \equiv$ Faraday, $\Delta \varphi \equiv \varphi^\sigma - \varphi^\phi \equiv$ Potentialdifferenz zwischen den beiden Subsystemen). Zweitens muss auch immer

$$I \equiv \mathfrak{F} \sum_i z_i J_i = 0 \tag{4.2}$$

gelten, d. h. wegen Erhaltung der elektrischen Neutralität darf kein Strom I zwischen den beiden Subsystemen fließen.

Als ein Beispiel kann nun das folgende System – Farbstoff-Ion «1», nichtionisches Lösungsmittel «2», aus Makro-Ionen bestehendes Substrat «3» und Gegen-Ion «4» – kurz erörtert werden. Im allgemeinen Fall erhält man jetzt anstatt der drei Gleichungen (3.1) vier phänomenologische Gleichungen mit insgesamt sechzehn (davon wegen (1.7) nur zehn verschiedenen) Koeffizienten.

⁸⁾ Die entsprechende Formel für das osmotische «Gleichgewicht» im Sinne der klassischen Gleichgewichtsthermodynamik folgt aus (3.14), unter Vernachlässigung des Kopplungseffektes. In einem solchen Fall verschwinden alle Kreuzkoeffiziente, d. h. $L_{ij} = L_{ji} = 0$. Demnach reduziert sich (3.14) zu

$$-\Delta P = \frac{\Delta \mu_1}{v_1^\phi} = \frac{\Delta \mu_2}{v_2^\phi} = \frac{\Delta \mu_3}{v_3^\phi},$$

also zu der bekannten Formel ohne phänomenologische Koeffizienten.

Unter den Bedingungen (3.3) und (3.5), d. h. $\tilde{A}_2 = 0$, erhält man mittels (4.1) den Ausdruck für die Potentialdifferenz zwischen den Subsystemen:

$$-\Delta\varphi = \frac{(L_{31}v_1^\Phi + L_{33}v_3^\Phi + L_{34}v_4^\Phi)\Delta P + (L_{31}A\mu_1 + L_{33}A\mu_3 + L_{34}A\mu_4)}{\mathfrak{F}(L_{31}z_1 + L_{33}z_3 + L_{34}z_4)}, \quad (4.3)$$

bzw., wenn noch (4.2) berücksichtigt wird, folgt

$$J_1 = L(v_1^\Phi \Delta P + z_1 \mathfrak{F} \Delta\varphi + \Delta\mu_1)^9 \quad (4.4)$$

$$L \equiv \frac{1}{TL_{33}} \frac{(L_{11}L_{33} - L_{13}^2)(L_{44}L_{33} - L_{34}^2) - (L_{14}L_{33} - L_{13}L_{34})^2}{(L_{44}L_{33} - L_{34}^2) + (L_{14}L_{33} - L_{13}L_{34})(z_1/z_4)}$$

Es ist nun offensichtlich, dass die Transportgeschwindigkeit vom Farbstoff-Ion eine sehr komplizierte Funktion von mehreren Variablen ist und dass man schwer Bedingungen finden kann, unter welchen eine Approximation vom Typ (3.12) möglich wäre.

Wenn der Prozess zum Stillstand kommt (alle $J_i = 0$), erhält man durch Kombination der Ausdrücke vom Typ (4.4) die bekannte Formel für das DONNAN-Gleichgewicht.

5. Chemische Reaktionen. – Es ist sehr wichtig zu betonen, dass sich der bis jetzt entwickelte Formalismus ausschliesslich auf Transportvorgänge zwischen den beiden Subsystemen bezieht. Wenn zusätzlich innerhalb der Subsysteme interne Reaktionen zwischen den Systemkomponenten ablaufen, kann die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse nur unter besonderen Bedingungen auf solche Systeme angewendet werden. Erstens gibt es keine üblichen Kopplungseffekte zwischen den Flüssen und Kräften eines Transport- und eines Reaktionsphänomens. Das ist eine Folge des sog. CURIE-Prinzips [2]. Zweitens, wie von HILL & PLESNER [5] anhand einer stochastischen Diskussion gezeigt wurde, kann im allgemeinen ein Subsystem, welches durch einen irreversiblen Prozess mit einem andern Subsystem verbunden ist, nicht zu einem internen Gleichgewicht kommen, bevor das ganze System im Gleichgewicht ist. Auf solche Systeme kann dann auch nicht die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse angewendet werden.

Betrachten wir dazu ein einfaches Beispiel: Bei einem Färbevorgang soll die Färbegeschwindigkeit durch eine Gleichung der Art (3.12) beschrieben werden. Wenn der Farbstoff gleichzeitig auch einer Dimerisationsreaktion unterworfen ist, kann durch das folgende Gleichungssystem

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}(\mu_1^\sigma - \mu_1^\Phi) + L_{12}(\mu_2^\sigma - \mu_2^\Phi), \\ J_2 &= L_{21}(\mu_1^\sigma - \mu_1^\Phi) + L_{22}(\mu_2^\sigma - \mu_2^\Phi), \\ J_\sigma &= L_\sigma(2\mu_1^\sigma - \mu_2^\sigma), \\ J_\Phi &= L_\Phi(2\mu_1^\Phi - \mu_2^\Phi), \end{aligned} \quad (5.1)$$

der komplexe Färbevorgang beschrieben werden (die ersten beiden Gleichungen geben die Transport- und die letzteren zwei die Dimerisationsgeschwindigkeiten an). Dabei sind Monomere mit «1» und Dimere mit «2» gekennzeichnet. Wie schon erwähnt, sind

⁹⁾ Mit $\Delta\mu$ ist hier $(\Delta\mu_1)_{T, P, \varphi}$ bezeichnet. Diese Grösse ist bekanntlich von $z_1 \mathfrak{F} \Delta\varphi$ operativ nicht trennbar.

nur die Transportvorgänge untereinander gekoppelt, und zwar ist diese Kopplung unbeeinflusst durch das Vorhandensein der Reaktionen in den Subsystemen. Der Fall, wo nur in *einem* Subsystem die Reaktion möglich ist, kann nicht mehr thermodynamisch, sondern nur noch stochastisch beschrieben werden [5].

Ein interessanter Spezialfall von (5.1) ist der «stationäre Zustand»

$$J_2 = 0, \quad (5.2)$$

d. h. ein System, in welchem nur der monomere Farbstoff durch die Subsystemgrenzfläche transportiert werden kann. Das Gleichungssystem (5.1) reduziert sich mittels (5.2) zu

$$\begin{aligned} J_1 &= \left(L_{11} - L_{12} \frac{L_{21}}{L_{22}} \right) (\mu_1^\sigma - \mu_1^\phi), \\ J_\sigma &= L_\sigma (2\mu_1^\sigma - \mu_2^\sigma), \\ J_\phi &= L_\phi (2\mu_1^\phi - \mu_2^\phi), \end{aligned} \quad (5.3)$$

bzw. das J_1 ist nur noch von *einer* Kraft abhängig.

Eine zweite Möglichkeit besteht z. B. darin, dass die Dimerisationsreaktionen viel schneller als die Transportvorgänge sind, d. h. dass praktisch immer

$$2\mu_1^\phi = \mu_2^\phi \quad \text{und} \quad 2\mu_1^\sigma = \mu_2^\sigma \quad (5.4)$$

gelten. Die Kombination beider Gleichungen (5.4) liefert eine lineare Beziehung zwischen den Färbeaffinitäten für Monomere und Dimere, und (5.1) reduziert sich zu

$$\begin{aligned} J_1 &= (L_{11} + 2L_{12}) (\mu_1^\sigma - \mu_1^\phi), \\ J_2 &= (L_{21} + 2L_{22}) (\mu_1^\sigma - \mu_1^\phi), \end{aligned} \quad (5.5)$$

d. h. beide Färbegeschwindigkeiten sind nur noch Funktionen von *einer* und zwar derselben Kraft. Die beiden Flüsse können demnach ohne Schwierigkeiten zu einem Gesamtfluss addiert werden.

Wie die wenigen Beispiele zu zeigen vermögen, beeinflusst das Vorhandensein von Reaktionen die Kopplung zwischen Transportvorgängen zwar nicht, jedoch ändert sich die Proportionalkonstante zwischen Fluss und Kraft entsprechend den spezifischen Bedingungen des betrachteten stationären Zustandes. Mit andern Worten wird das Vorhandensein von z. B. einer Assoziationsreaktion wohl die Färbegeschwindigkeit beeinflussen, obschon die formelle funktionelle Abhängigkeit zwischen Fluss und Affinität dabei auch dieselbe bleiben kann.

6. Kinetische Ausdrücke für die Färbegeschwindigkeit. – Für Färbesysteme, bei welchen eine direkte Proportionalität zwischen Färbegeschwindigkeit und Färbeaffinität besteht, kann man im Prinzip leicht auch kinetische Ausdrücke ableiten. Für diesen Zweck benötigt man nur den mathematischen Ausdruck der Abhängigkeit der Affinität von der Konzentration. Eine solche Funktion kann natürlich nicht mehr aus einem makroskopischen Modell gewonnen werden, aber statistisch-mechanische Modelle verschiedenster Art sind für diesen Zweck verfügbar. Wir wollen uns im folgenden nur auf das einfachste Modell beschränken, jedoch vorläufig (vgl. [3]) ohne dabei das Zutreffen dieses Modells in bezug auf Färbesysteme näher zu diskutieren.

Das chemische Potential des Farbstoffes im System sei durch den Ausdruck (6.1)

$$\mu = \mu^0 + R T \ln C \quad (6.1)$$

darstellbar, worin das chemische Standardpotential μ^0 konzentrationsunabhängig ist und C eine beliebige Konzentration bezeichnet. Bekanntlich kann dann beim Verschwinden der Affinität die sog. Standardaffinität A^0 definiert werden. Wenn jetzt

$$A^0 = \mu^{0\sigma} - \mu^{0\phi} = R T \ln K \quad (6.2)$$

für die Konstante K angenommen wird, dass sie mit den Konzentrationen C_∞ für den Affinitätswert Null, (d. h. für die Zeit $t \rightarrow \infty$) auf folgende Weise:

$$K = C_\infty^\phi / C_\infty^\sigma \quad (6.3)$$

zusammenhängt, so folgt für die Färbegeschwindigkeit aus (3.12) mittels (6.1), (6.2) und (6.3):

$$J_n = -L R \ln \left(\frac{C^\phi}{C^\sigma} \frac{1}{K} \right). \quad (6.4)$$

Unter Berücksichtigung der Massenbilanzgleichung (2.1) und der wie folgt definierten Größen:

$$\text{Konzentration:} \quad C \equiv \frac{n}{V}, \quad (6.5)$$

$$\text{Flottenverhältnis:} \quad a \equiv \frac{V^\sigma}{V^\phi}, \quad (6.6)$$

$$\text{Relative Konzentration:} \quad c \equiv \frac{C^\phi}{C_\infty^\phi}, \quad (6.7)$$

$$\text{Geschwindigkeitskonstante:} \quad B \equiv \frac{LR}{C_\infty^\phi V^\phi}, \quad (6.8)$$

in welchen V das Volumen des betreffenden Subsystems angibt, kann Gleichung (6.4) in

$$\frac{dc}{dt} = -B \ln \left[\frac{c}{\frac{K}{a} (1-c) + 1} \right] \quad (6.9)$$

transformiert werden, deren Integral

$$\int_0^c \frac{dc}{\ln \left[\frac{c}{\frac{K}{a} (1-c) + 1} \right]} = -B t \quad (6.10)$$

aber nur in Form einer unendlichen Reihe ausgedrückt werden kann.

In Fig. 1 sind daher die durch die graphische Integration von (6.10) gewonnenen Kurven gegeben. Der Parameter K/a wurde dabei ersetzt durch den in der Färberei

gebrauchten Ausdruck für den Ausziehgrad AG^{10})

$$A G = \frac{100}{(1 + a/K)} \% \tag{6.11}$$

ersetzt.

Das Integral (6.10), welches für ein sog. endliches Färbebad gültig ist, vereinfacht sich für ein unendliches Färbebad bzw. für einen Ausziehgrad gleich Null, also für

$$a \rightarrow \infty \text{ bzw. } A G \rightarrow 0, \tag{6.12}$$

zu dem Integrallogarithmus

$$\int_0^c \frac{dc}{\ln c} = - B t, \tag{6.13}$$

welcher bekanntlich auch nur durch eine unendliche Reihe darstellbar ist.

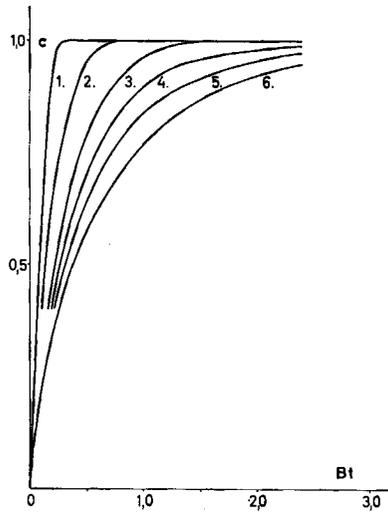


Fig. 1. Das diskontinuierliche Modell

Die Änderung der relativen Farbstoffkonzentration im Substrat mit der dimensionslosen Zeitvariablen (Bt) für verschiedene Ausziehgrade AG : 1. 99%, 2. 90%, 3. 70%, 4. 50%, 5. 30% und 6. 0%.

Zu Vergleichszwecken sind in Fig. 2 die Werte für die Lösungen der FICK'schen Diffusionsgleichung im Falle von Platten und Zylindern [8] neben der graphisch integrierten Gleichung (6.13) eingezeichnet. Dabei wurde die Abszisse für die Diffusions-

¹⁰⁾ $AG \equiv$ Farbstoffgleichgewichtsmenge im Substrat ausgedrückt in % der Anfangsmenge von Farbstoff im Färbebad:

$$AG = \frac{C_{\infty}^{\Phi}}{aC_0^{\sigma}} \cdot 100 = \frac{K}{a} \cdot \frac{C_{\infty}^{\Phi}}{C_0^{\sigma}} \cdot 100.$$

Da die Anfangsfarbstoffkonzentration im Substrat C_0^{Φ} ($t = 0$) gleich Null ist, folgt aus der Massenbilanzgleichung:

$$C_0^{\sigma}/C_{\infty}^{\sigma} = (1 + K/a).$$

Für den Ausziehgrad erhält man demnach die Formel (6.11).

gleichung so transformiert, dass für $c = 0,5$ alle Kurven einen gemeinsamen Punkt haben. Wie nun in überraschender Weise festgestellt werden muss, liefern zwei an sich physikalisch grundlegend verschiedene Modelle (vgl. [3]) Resultate, welche praktisch schwer zu unterscheiden sind.

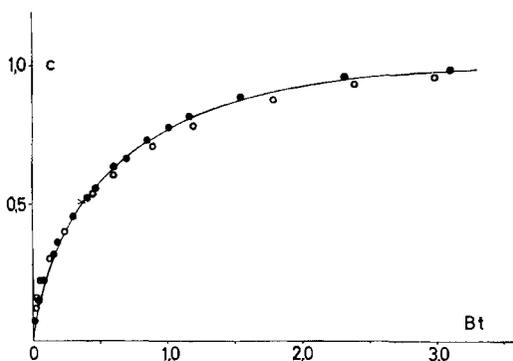


Fig. 2. Vergleich zwischen den Modellen

Änderung der relativen Konzentration des Farbstoffes in Funktion der dimensionslosen Zeitvariablen (Bt) für den Färbvorgang aus unendlichem Färbebad ($AG = 0\%$): a) für das diskontinuierliche Modellsystem (—) [Gl. (6.13)] und b) nach dem mathematischen Diffusionsmodell mit konstantem Diffusionskoeffizient für einen unendlich langen Zylinder gegebenen Halbmessers (○), bzw. für eine ebene Platte unendlicher Oberfläche und gegebener Dicke (●), bei konstanter Oberflächenkonzentration. Mit \times ist der Koizidenzpunkt aller drei Kurven bezeichnet.

Für Zustände des Färbvorgangs ($c \rightarrow 1$), bei welchen die Approximation

$$\ln c \sim (c - 1) \quad (6.14)$$

noch befriedigend ist, kann (6.13) leicht integriert werden, wobei man die einfache exponentielle Gleichung (6.15) erhält:

$$c = 1 - \exp(-Bt). \quad (6.15)$$

Die Gleichung (6.15) bzw. ihre differentielle Form (6.16) wurde schon öfters als empirische kinetische Gleichung für Färbvorgänge [9] und Waschvorgänge [10] vorgeschlagen, wobei man in gewissen Fällen eine gute Übereinstimmung mit dem Ver-

$$\frac{dC^\phi}{dt} = B(C_\infty^\phi - C^\phi) \quad (6.16)$$

suchen feststellen konnte. Näherungslösungen der Diffusionsgleichung für lange Zeiten [11] (vgl. dazu auch [3]):

$$Mt/M_\infty = 1 - b \exp(-B't) \quad (6.17)$$

(M = Menge des Farbstoffes) stimmen erwartungsgemäss ebenfalls formell mit Gleichung (6.15) überein (z. B. ist $b = 0,81$ für Platten, $b = 0,69$ für Zylinder und $b = 0,61$ für Kugeln [12]).

Es kann also abschliessend festgestellt werden, dass das hier diskutierte Modell für Färbvorgänge eine Kinetik liefert, welche formell in gewissen Fällen mit der Erfahrung übereinstimmt.

7. Kritische Schlussbemerkungen. – Das hier beschriebene Modell für Färbevorgänge gibt die Phänomenologie des Färbens, ausgehend von eindeutigen Definitionen für die Färbeaffinität und Färbegeschwindigkeit, wieder und ist in sich widerspruchsfrei («self consistent»). Die aus diesem Modell ableitbare Kinetik des Färbevorganges entspricht in gewissen Fällen sehr gut der Erfahrung. Dieser Übergang von der Thermodynamik zur Kinetik ist allerdings nur unter der Zuhilfenahme von statistisch-mechanischer Interpretation der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials möglich. Von allen anderen Gesichtspunkten aus ist das Modell jedoch rein makroskopisch und kann als solches für die Beschreibung des Färbephänomens verwendet werden.

Das besprochene Modell enthält jedoch auch zwei nicht unbedingt mit allen reellen physikalischen Systemen konforme Annahmen und ist diesbezüglich mit Vorsicht zu handhaben. Es handelt sich dabei erstens um die vereinfachte Vorstellung, dass die intensiven Parameter der Subsysteme ortsunabhängig sind. Eine Vervollkommnung des Modells ist in dieser Hinsicht durchführbar und wird in den folgenden Teilen [3] [4] dieser Arbeit gegeben. Die zweite Annahme bezieht sich auf die Anwendbarkeit der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse auf färberische Systeme. Implizite handelt es sich dabei um die Voraussetzung, dass das Integral über die innere Entropieänderung (1.1) die einzige die Kinetik bestimmende LIAPUNOV'sche Funktion [13] des Systems sei (vgl. Anhang). Das schränkt die Anwendbarkeit des Modells wesentlich ein; wie schon erwähnt ist man insbesondere für die Beschreibung von simultanen Zwischenphasentransport- und Reaktions-Phänomenen auf die Theorie der stochastischen Prozesse angewiesen.

Der diskutierte Formalismus ist nicht nur auf Färbephänomene anwendbar, sondern auch auf alle Vorgänge des Massentransportes zwischen Phasen oder über Membranen, vorausgesetzt, dass solche Systeme den Eigenschaften des diskontinuierlichen Modells entsprechen.

Anhang. – LIAPUNOV'sche Funktion für das diskontinuierliche Modellsystem. – Es wird ein dynamisches System betrachtet, dessen Bewegung mit dem sog. autonomen System von Differentialgleichungen

$$\dot{z} = F(z) \quad (\text{A.1})$$

gegeben ist. Der Gleichgewichtszustand des Systems ist dabei mit dem singularen Punkt

$$F(0) = 0 \quad (\text{A.2})$$

bestimmt. Wenn nun in der Nähe des Gleichgewichtspunktes eine kontinuierliche Funktion $V(z)$ mit stets gleichem Vorzeichen

$$V(z) > 0 \text{ (bzw. } V(z) < 0) \quad (\text{A.3})$$

existiert, welche kontinuierliche Ableitungen besitzt und die Bedingungen

$$\dot{V}(z) = F(z) \cdot \text{grad } V(z) \quad (\text{A.4})$$

und

$$\dot{V}(z) < 0 \text{ (bzw. } \dot{V}(z) > 0) \quad (\text{A.5})$$

erfüllt, dann wird diese Funktion $V(z)$ LIAPUNOV'sche Funktion genannt [14]. Alle Trajektorien von (A.1) im entsprechenden Phasenraum werden sich in so einem Fall, wegen der Bedingungen (A.4) und (A.5), immer asymptotisch dem Gleichgewichtspunkt (A.2) nähern.

Wie WEI [13] gezeigt hat, ist für gewisse thermodynamische Systeme die Entropieänderung auch eine LIAPUNOV'sche Funktion, was hier am Beispiel des diskontinuierlichen Modellsystems für Färbevorgänge überprüft werden soll.

Aus (6.13) folgt für die Färbegeschwindigkeit

$$dc/dt = -B \ln c. \quad (\text{A.6})$$

Nach der Transformation

$$z = c - 1 \quad \text{bzw.} \quad \dot{z} = dz/dt = dc/dt \quad (\text{A.7})$$

bekommt man aus (A.6):

$$\dot{z} = -B \ln(z+1), \quad (\text{A.8})$$

wobei leicht zu sehen ist, dass (A.2) erfüllt ist (für $z = 0$ auch $\dot{z} = 0$).

Die innere Entropieproduktion (1.5) wird jetzt gleich $\dot{V}(z)$ gesetzt, woraus nach entsprechenden Umformungen (vgl. 6)

$$\dot{V}(z) = \frac{d_1 S}{dt} = - (V^\Phi C_\infty^\Phi R \ln c) \frac{dc}{dt} \quad (\text{A.9})$$

zu erhalten ist. Berücksichtigend (A.7) und (A.8) folgt dann:

$$\dot{V}(z) = (C_\infty^\Phi V^\Phi \dot{z})^2 / L, \quad (\text{A.10})$$

und man sieht, dass $\dot{V}(z)$ immer positiv sein wird. Die entsprechende LIAPUNOV'sche Funktion muss daher immer negativ sein, bzw. es gilt

$$V(z) = \int_{S_g}^S d_1 S = -V^\Phi C_\infty^\Phi R \int_0^z \ln(z+1) dz, \quad (\text{A.11})$$

wobei mit S_g der Entropiewert des Systems im Gleichgewicht bezeichnet ist.

Nach dem Integrieren erhält man

$$V(z) = S - S_g = V^\Phi C_\infty^\Phi R [z - (z+1) \ln(z+1)] = -\frac{V^\Phi C_\infty^\Phi R}{B} (Bz + z\dot{z} + \dot{z}) \quad (\text{A.12})$$

als den Ausdruck für die LIAPUNOV'sche Funktion. Wie man aus (A.12) entnehmen kann, ist $V(z)$ reell nur für $z > -1$, und dann immer negativ. Die Konturen von $V(z)$ sind Hyperbeln in der z, \dot{z} -Ebene.

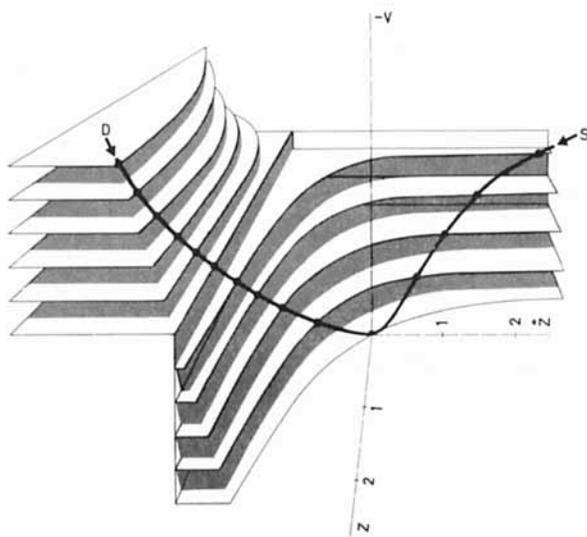


Fig. 3. Räumliches Modell für die LIAPUNOV'sche Funktion

Mit S und D sind die der Sorption bzw. Desorption entsprechenden Kurvenanteile bezeichnet

In Fig. 3 ist die Funktion (A.12) dargestellt, wobei $B = 1$ und $-V = (S_g - S)/(V^{\phi} C_{\infty}^{\phi} R)$ gesetzt wurde. Die Projektionen der LIAPUNOV'schen Funktion auf die drei Koordinatenebenen (Fig. 4) sind demnach mittels der Gleichungen

$$\begin{aligned} z &= -\ln(z+1) \\ -V &= (z+1) \ln(z+1) - z, \\ -V &= 1 - (1+z) \exp(-z) \end{aligned}$$

und die Konturen mittels der Gleichung

$$V = z + z\dot{z} + \dot{z}$$

berechnet worden. Es ist bemerkenswert, dass das Verhalten während der Desorption ($z > 0$) nicht symmetrisch zu jenem bei der Sorption ist.

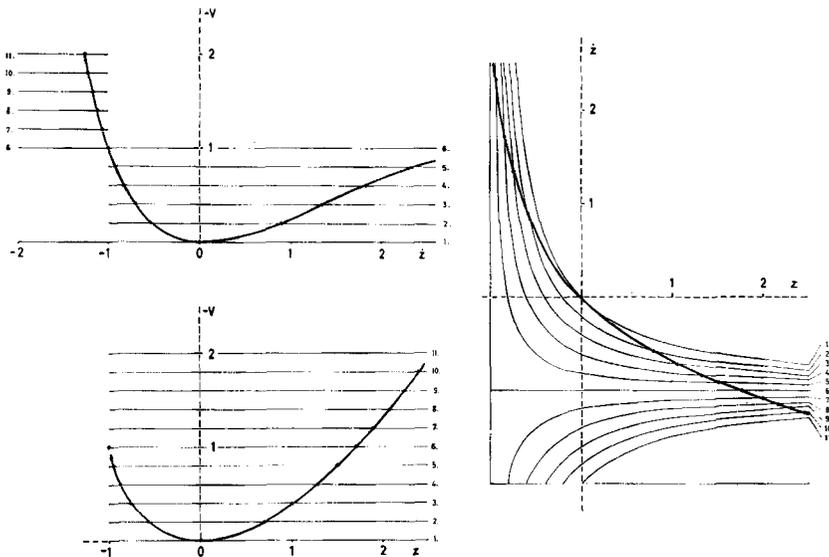


Fig. 4. Projektion der LIAPUNOV'schen Kurve auf die drei Korodinatenebenen
Mit Zahlen von 1. bis 11. sind die Konturen des zugrundeliegenden Körpers gegeben.

SUMMARY

The essential characteristics of a simple, discontinuous model system for mass transfer between two phases are discussed. It is shown that for dyeing processes that conform to this model it is possible, with the aid of the methods of non-equilibrium thermodynamics, to give an unambiguous definition of the concepts «rate of dyeing» and «affinity of dyeing», at any stage of dyeing. It is clear from the derived phenomenological equations that dyeing systems rarely reach a true equilibrium state (*i. e.* a stationary state of zero order), but that in general an osmotic or a DONNAN equilibrium is attained.

The conditions under which the rate of dyeing is dependent on only one thermodynamic force, e.g. the affinity of dyeing, are discussed, and a simple assumption as to the concentration dependence of the chemical potential makes it possible to deduce the shape of the rate of dyeing curve in such a situation. This thermodynamic ap-

proach predicts a time dependence of the rate of dye sorption by the fibre phase that agrees well with experience and that is strikingly similar in form to the predictions resulting from the simple diffusion equations. Furthermore the limiting form of the rate equation for longer times is identical in form with an empirical rate equation that has been used in many mass transfer studies, and with the limiting forms of the simple diffusion equations for large times.

The present treatment is not restricted to dyeing systems, but may be applied to any mass transfer process between phases, *e. g. via* an intervening membrane, so long as the process satisfies the requirements of the simple, discontinuous model. The nature of the LIAPUNOV function that determines the kinetic behaviour of such systems is analysed, and a LIAPUNOV function is shown graphically for a simple example.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,
Zentrale für Applikationstechnik

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. UEDAIRA, *Sen-i-Gakkukaishi* 16, 403 (1960); 17, 1206 (1961).
 - [2] Vgl. z. B. S. R. DE GROOT & P. MAZUR, *Nonequilibrium Thermodynamics*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1962.
 - [3] R. MCGREGOR & B. MILIĆEVIĆ, *Helv.* 49, 1319 (1966).
 - [4] B. MILIĆEVIĆ & R. MCGREGOR (in Vorbereitung).
 - [5] T. L. HILL & I. W. PLESNER, *J. chem. Physics* 41, 1359 (1964); 43, 267 (1965).
 - [6] F. JONES & R. SEDDON, *Textile Res. J.* 34, 373 (1964).
 - [7] T. L. HILL, *Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley Publ. Co., Inc., Reading 1960.
 - [8] T. VICKERSTAFF, *The Physical Chemistry of Dyeing*, Oliver and Boyd, London 1954.
 - [9] J. BOULTON & J. CRANK, *J. Soc. Dyers Colourists* 68, 109 (1952); W. ARMPFIELD, J. BOULTON & J. CRANK, *ibid.* 72, 278 (1956).
 - [10] G. J. PARISH, *J. Soc. Dyers Colourists* 78, 109 (1962).
 - [11] J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Univ. Press, London 1956.
 - [12] R. B. ANDERSON, J. BAYER & L. J. E. HOFER, *Ind. Engng. Chem. Process Design Develop.* 4, 167 (1965).
 - [13] J. WEI, *J. chem. Physics* 6, 1578 (1962).
 - [14] Vgl. z. B. B. J. LASALLE & S. LEFSCHETZ, *Stability by LIAPUNOV's Direct Method*, Academic Press, New York 1961.
-