

149. Zur Thermodynamisch-Phänomenologischen Beschreibung der Färbevorgänge

II. Kontinuierliches Modellsystem

von R. Mc Gregor¹⁾ und B. Milicević²⁾

(29. III. 66)

Einleitung. – Im ersten Teil dieser Arbeit [1] wurde ein makroskopisches Modellsystem für Färbevorgänge mit der Annahme beschrieben, dass die intensiven Parameter der Subsysteme eines solchen Systems nur zeit-, aber nicht ortsabhängig sind. Diese, in bezug auf reelle Färbesysteme weitgehende Vereinfachung soll hier eingehender untersucht werden, wobei die dissipativen Vorgänge innerhalb der einzelnen Subsysteme explizite zu berücksichtigen sind. Die Diskussion wird wiederum nur auf solche Fälle beschränkt, für welche man die Theorie ausschliesslich mit thermodynamischen Variablen formulieren kann [2]. Trotz dieser ziemlich restriktiven Bedingung ermöglicht ein solcher Schritt in der Weiterentwicklung des Modells auch eine verfeinerte Beschreibung der Subsysteme des Färbesystems. Die Anwendbarkeit des kontinuierlichen Modellsystems auf Färbevorgänge bleibt jedoch sehr begrenzt, da die simultane Beschreibung von dissipativen Vorgängen innerhalb und zwischen den Phasen meistens neben thermodynamischen auch stochastische Variablen erfordert.

Das hier verwendete Kontinuumsmodell ist auf das Färbebad, als eine flüssige Phase, ohne weiteres anwendbar. Die Aussagen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse stehen nämlich bei flüssigen Mischungen in sehr guter Übereinstimmung mit den Experimenten [3]. Wegen der uneinheitlichen physikochemischen Eigenschaften der textilen Substrate ist jedoch dasselbe Modell nur auf ganz bestimmte Zustände (vgl. Abschnitt 1) des Substrates anwendbar.

Bei der nur unter besonderen Bedingungen anhand von Kontinuumsmodellen möglichen Beschreibung des Färbevorganges wird hier die zum Substrat relative Bewegung des Färbebades nicht berücksichtigt. Hydrodynamische Effekte dieser Art werden im Teil III dieser Arbeit [4] näher besprochen.

1. Kontinuumsmodell für textile Substrate. – Bekanntlich sind textile Substrate aus Makromolekeln zusammengesetzt, welche untereinander auch mit Haupt- bzw. Nebervalenzbindungen vernetzt sein können. Das hat zur Folge, dass das sonst amorphe Substrat stellenweise auch orientierte, kristallähnliche Bereiche aufweist. Sehr oft, insbesondere bei Zimmertemperatur, befindet sich der amorphe Anteil der meisten Substrate in einem sog. Glaszustand [5], d. h. einem eingefrorenen Nichtgleichgewichtszustand, von dem aus er durch einen Relaxationsprozess zum Gleichgewicht strebt.

Es ist offensichtlich, dass die Beschreibung von dissipativen Vorgängen während des Färbens in solchen heterogenen Medien auf grosse Schwierigkeiten stossen muss.

¹⁾ Permanente Adresse: Department of Polymer and Fibre Science, Manchester College of Science and Technology, Manchester.

²⁾ CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

So ist z. B. die Diffusion in Kristallen in bezug auf den Mechanismus [6] ganz anders als diejenige in Flüssigkeiten zu betrachten. Wenn auch die kristallinen Bereiche als unwesentlich für die Färbung vernachlässigt werden, so verbleibt bei «glasigen» Substraten der Relaxationsprozess zum inneren Gleichgewicht. Im Falle eines isotropen Mediums werden solche Relaxationsgeschwindigkeiten von geradem tensoriellem Rang wegen des CURIE-Prinzips [2] zwar keine Kopplungseffekte mit den vektoriellen Diffusionsstromdichten zeigen; weil aber dann die GIBBS-DUHEM-Gleichung für das Substrat, bzw. auch die Randbedingungen für die Integration der Diffusionsgleichung von einem Relaxationsparameter abhängig sind [7], kann man ohne Kenntnis dieses Parameters auch keine explizite Lösung eines solchen Diffusionsproblems geben.

Oberhalb der Glasumwandlungstemperatur können jedoch makromolekulare Substrate als hochviskose Flüssigkeiten bzw., wenn sie mit Hauptvalenzbindungen vernetzt sind, als viskoelastische Medien betrachtet werden [8]. In solchen Fällen wird dann auch auf das Substrat die für fluide Medien entwickelte Thermodynamik der irreversiblen Prozesse [9] anwendbar sein, wobei natürlich auch andere Zugangsarten zum Problem nicht von vorneherein ausgeschlossen werden können. Da die Glasumwandlungstemperatur bei vielen Substraten unterhalb der meist üblichen Färbetemperaturen liegt, wollen wir uns im folgenden nur auf die Diskussion der Substrate in solchem Zustand beschränken und dieselben als Kontinua betrachten. Es ist noch hinzuzufügen, dass wir dabei immer ein mit Wasser gequollenes Substrat [8] betrachten wollen, welches wir zusätzlich aus Einfachheitsgründen als isotrop voraussetzen.

2. Allgemeines Erhaltungsgesetz für das Kontinuum. – Einleitend zur folgenden Diskussion werden jetzt einige wichtige Definitionen und Formeln der Kontinuumsmechanik [9] kurz zusammengefasst.

Für das beliebige Volumenelement dV des Kontinuums (sei es das Färbebad oder das als isotropes Gel betrachtete Substrat) wird mit « ρ » die Massendichte und mit « ρ_i » die partielle Massendichte der i -ten Kontinuumskomponente bezeichnet. Der Massenbruch derselben Komponente kann dann mit

$$m_i = \rho_i / \rho \quad (2.1)$$

definiert werden.

Die lokale mittlere Bewegungsgeschwindigkeit der Komponente « i » in bezug auf ein fixiertes Koordinatensystem soll mit \mathbf{u}_i ³⁾ gegeben sein, so dass mit Hilfe von (2.1)

$$\mathbf{u} = \sum_i m_i \mathbf{u}_i \quad (2.2)$$

als Geschwindigkeit des lokalen Massenzentrums und

$$\mathbf{J}_i = \rho_i \mathbf{u}_i \quad (2.3)$$

als Massenstromdichte der Komponente « i » folgen.

Bei dem auf das lokale Massenzentrum bezogene Koordinatensystem wird man dann eine Diffusionsstromdichte der Komponente « i »

$$\mathbf{j}_i = \rho_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}) \quad (2.4)$$

³⁾ Zum Unterschied von Skalaren, sind Vektoren im folgenden mit halbfetten Buchstaben gekennzeichnet.

haben. Alle \mathbf{j}_i sind nicht unabhängig, denn es muss wegen (2.1) und (2.2) auch

$$\sum_i \mathbf{j}_i = \sum_i \varrho_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}) = 0 \tag{2.5}$$

gelten.

Durch den Vergleich von (2.3) und (2.4) sieht man, dass die Massenstromdichte jeder Kontinuumskomponente

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{j}_i + \varrho_i \mathbf{u} \tag{2.6}$$

je aus einem diffusen und einem konvektiven Anteil besteht.

Für die zeitliche Änderung eines beliebigen extensiven Parameters X im Volumen V des Kontinuums kann

$$\frac{dX}{dt} = \int_V \frac{\partial}{\partial t} (\varrho x) dV \tag{2.7}$$

geschrieben werden ($x = X$ pro Masseneinheit). Diese Änderung kann in einen Anteil, der durch die Oberfläche O einströmt, und einen Anteil, der innerhalb des betrachteten Volumens erzeugt wird, zerlegt werden, d. h.

$$\frac{dX}{dt} = - \int_O \mathbf{J}_x \cdot d\mathbf{O} + \int_V \sigma_x dV \tag{2.8}$$

(σ_x = innere Produktion von X pro Volumen- und Zeiteinheit). Nach der Anwendung des GAUSS'schen Theorems auf das Oberflächenintegral in (2.8) folgt

$$\frac{\partial(\varrho x)}{\partial t} = - \nabla \cdot \mathbf{J}_x + \sigma_x \tag{2.9}$$

als allgemeine Bilanzgleichung des extensiven Parameters im Kontinuum (∇ = vektorieller Differentialoperator NABLA).

3. Thermodynamisch-phänomenologische Diffusionsgleichungen. – Einfachheitshalber wird in dieser Arbeit nur ein isothermes Kontinuum ohne Einwirkung äusserer Kräfte betrachtet. Es soll sich im mechanischen Gleichgewicht ($\nabla p = 0$; p = Druck) befinden, bzw. es soll konvektionsfrei sein ($\mathbf{u} = 0$) und vorerst keine reaktionsfähigen Komponenten « i » enthalten ($\sigma_i = 0$). Aus (2.6) und (2.9) folgt demnach als das Massenerhaltungsgesetz:

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = - \nabla \cdot \mathbf{j}_i. \tag{3.1}$$

Mit der in der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse zugrunde liegenden Annahme des lokalen Gleichgewichtes [2], dem Erhaltungsgesetz für Energie und dem zweiten Hauptgesetz der Thermodynamik kann dann aus (3.1) für die Entropieproduktion

$$\sigma = - \sum_i \mathbf{j}_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \tag{3.2}$$

abgeleitet werden (μ = chemisches Potential bzw. partielle spezifische GIBBS'sche Funktion der i -ten Kontinuumskomponente, T = Temperatur).

Wenn σ aus (3.2) mit der Entropieproduktion im diskontinuierlichen System [1] verglichen wird, sieht man, dass σ wiederum als ein Produkt aus generalisierten Flüssen und Kräften dargestellt ist. Im Falle des Farbstoffes hat man jetzt anstatt der skalaren Färbegeschwindigkeit J_i und der skalaren Färbearffinität $\Delta(\mu_i/T)$ für

das Färbesystem, die vektorielle (*Farbstoff-*) *Diffusionsstromdichte* \mathbf{j}_i und den Gradienten des chemischen Potentials $\nabla(\mu_i/T)$ als die die Diffusion im Innern der Subsysteme verursachende *Migrations- bzw. Egalisierkraft*.

Für Gleichgewichtsnähe kann wiederum als lineare Approximation [2] der Ansatz

$$-\mathbf{j}_i = \sum_k^r \mathfrak{L}_{ik} \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, r) \quad (3.3)$$

eingeführt werden, wobei die phänomenologischen Koeffizienten \mathfrak{L}_{ik} ebenfalls mit den ONSAGER'schen Beziehungen

$$\mathfrak{L}_{ik} = \mathfrak{L}_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, r) \quad (3.4)$$

verbunden sind.

Unter den vorausgesetzten Bedingungen wird neben (2.5) auch als die GIBBS-DUHEM-Gleichung

$$\sum_i^r \varrho_i \nabla \left(-\frac{\mu_i}{T} \right) = 0 \quad (3.5)$$

gelten, so dass weder alle Diffusionsstromdichten noch alle Migrationskräfte unabhängig sind. Dies hat zur Folge, dass (3.3) zu

$$-\mathbf{j}_i = \sum_{k=1}^{r-1} \mathfrak{L}_{ik} \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} - \frac{\mu_r}{T} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, r-1) \quad (3.6)$$

reduziert wird, bzw. neben (3.4) auch

$$\sum_{i=1}^r \mathfrak{L}_{ki} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, r) \quad (3.7)$$

gilt.

Aus (3.1) und (3.3) folgt

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = \sum_k^r \nabla \cdot \left[\mathfrak{L}_{ik} \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \right], \quad (3.8)$$

woraus man entnehmen kann, dass die lokale, skalare kontinuumsinnere *Migrationsgeschwindigkeit* (Geschwindigkeit der Veränderung der partiellen Massendichte $\equiv \partial \varrho_i / \partial t$) nicht mehr von der Migrationskraft selbst, sondern nur von der Divergenz dieser Kraft abhängig ist.

4. Diffusionsgleichungen für das Färbebad und das Substrat. – Die Resultate aus 3. sollen jetzt auf zwei einfachste Modelle für das Färbebad und das Substrat angewendet werden.

Es wird angenommen, dass das Färbebad, bestehend aus zwei Komponenten – dem Farbstoff «1» und dem Wasser «2» – eine bezüglich des Farbstoffs ideal verdünnte Lösung ist, d. h. dass

$$\mu_1 = \mu_1^0 + R T \ln m_1 \quad (4.1)$$

geschrieben werden kann. Der Gradient von μ_1 ist demnach gleich

$$\nabla \mu_1 = \frac{RT}{m_1} \nabla m_1 = \frac{RT}{\varrho_1} \nabla \varrho_1 + R T \varrho \nabla (1/\varrho), \quad (4.2)$$

woraus man anhand von (3.3) und (2.5) bei konstantem ϱ

$$(\mathbf{j}_2 =) -\mathbf{j}_1 = \frac{\mathfrak{L}_1 R}{m_1} \nabla m_1 = \frac{\mathfrak{L}_1 R}{\varrho_1} \nabla \varrho_1 \quad (4.3)$$

erhält. In der Analogie mit der ersten FICK'schen Gleichung bekommt man demnach als Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten

$$D_1 \equiv \frac{\mathfrak{L}_1 R}{\varrho_1} = \frac{\mathfrak{L}_1 R}{\varrho m_1}, \tag{4.4}$$

welcher auch in diesem denkbar einfachsten Diffusionssystem im allgemeinen keine Konstante, sondern eine Funktion der Konzentration ist.

Zum Analogon der zweiten FICK'schen Gleichung kann man aus (4.4) nur unter Zuhilfenahme weiterer Voraussetzungen kommen [10]. In Fällen, wo \mathfrak{L}_1 als annähernd konstant betrachtet werden kann, folgt mit Hilfe von (2.1) und (3.1):

$$\frac{\partial m_1}{\partial t} = \frac{\mathfrak{L}_1 R}{\varrho} \nabla \cdot \left(\frac{1}{m_1} \nabla m_1 \right) = D_1 \nabla^2 m_1 - \frac{D_1}{m_1} (\nabla m_1)^2. \tag{4.5}$$

Für sehr kleine Konzentrationsgradienten wird das zweite Glied der Gleichung vernachlässigbar sein, und es folgt

$$\frac{\partial m_1}{\partial t} = D_1 \nabla^2 m_1. \tag{4.6}$$

Es ist offensichtlich, dass man (4.6) auch direkt aus (4.4) erhalten würde, wenn $D_1 = \mathfrak{L}_1 R / \varrho_1$ konstant, bzw. \mathfrak{L}_1 eine lineare Funktion von m_1 ($\mathfrak{L}_1 = a m_1$) wäre. Die mathematischen Lösungsmethoden [11] der eben abgeleiteten Gleichungen sind gut bekannt. Es ist dabei allerdings zu betonen, dass eine physikalisch sinnvolle Berechnung dieser Art im wesentlichen von der Sicherstellung der eben diskutierten Bedingungen abhängt.

Betrachten wir nun das mit Wasser «2» gequollene makromolekulare Substrat «3», durch welches der Farbstoff «1» diffundiert. Die phänomenologischen Gleichungen lauten nach 3., jetzt ausgedrückt in bezug auf das Substrat:

$$\left. \begin{aligned} -j_1 &= \mathfrak{L}'_{11} \nabla \left(\frac{\mu_1}{T} \right) + \mathfrak{L}'_{12} \nabla \left(\frac{\mu_2}{T} \right) \\ -j_2 &= \mathfrak{L}'_{21} \nabla \left(\frac{\mu_1}{T} \right) + \mathfrak{L}'_{22} \nabla \left(\frac{\mu_2}{T} \right), \end{aligned} \right\} \tag{4.7}$$

wobei für die phänomenologischen Koeffizienten wiederum (3.4) gilt.

In einem Dreikomponentensystem (hier ist auch der makromolekulare Charakter des Substrates zu berücksichtigen) wird allgemein bei konstanter Temperatur und Druck

$$\mu_i = \mu_i(m_1, m_2) \quad (i = 1, 2) \tag{4.8}$$

gelten, da alle m_i nicht unabhängig sind. Der Gradient des chemischen Potentials ergibt sich demnach als

$$\nabla \mu_i = \sum_{k=1}^{r-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial m_k} \nabla m_k \quad (r = 3). \tag{4.9}$$

Unter der vereinfachenden Annahme, dass z. B. für das Substrat die FLORY'sche Approximation gültig ist [12] und dass der Volumenbruch des Substrates dem Wert 1 sehr nahe ist, bzw. für ideal in Farbstoff und Wasser verdünntes Substrat, können für Farbstoff und Wasser Ausdrücke wie (4.1) angewendet werden. In so einem Fall reduziert sich (4.7) zu

$$\left. \begin{aligned} -j_1 &= \frac{\mathfrak{L}'_{11} R}{m_1} \nabla m_1 + \frac{\mathfrak{L}'_{12} R}{m_2} \nabla m_2 \\ -j_2 &= \frac{\mathfrak{L}'_{21} R}{m_1} \nabla m_1 + \frac{\mathfrak{L}'_{22} R}{m_2} \nabla m_2. \end{aligned} \right\} \tag{4.10}$$

Man hat es also auch in diesem vereinfachten Modell mit vier Diffusionskoeffizienten zu tun. Bei ternären flüssigen Mischungen sind solche Gleichungssysteme mehrmals untersucht worden [3]. Experimentelle Ergebnisse dieser Art liegen für textile Substrate nicht vor. Die dazu notwendige, relativ komplizierte experimentelle Technik könnte nur unter besonderen Umständen vereinfacht werden, und zwar nur dann, wenn weitere einschränkende Bedingungen (z. B. $\mathbf{j}_3 = 0$) tatsächlich bei solchen Systemen nachzuweisen sind.

Falls als Komponenten des Kontinuums auch Ionenspezies vorkommen, muss das chemische Potential durch das elektrochemische Potential ersetzt werden. Das Vorhandensein von ionischen Diffusionsstromdichten wird allgemein auch zur Ausbildung von elektrischen Diffusionspotentialen führen. Wegen der Bedingung der elektrischen Neutralität muss jedoch der Gesamtstrom gleich Null sein. Es ist deswegen auch möglich, die r phänomenologischen Gleichungen für r Ionenspezies zumindest (bei nur einem Gegen-Ion) in $r-1$ Gleichungen für entsprechende nicht geladene Salze umzuwandeln [9].

5. Chemische Reaktionen. – Bis jetzt wurde ausschliesslich nur die von der Diffusion herkommende Dissipation im Kontinuum betrachtet. Bei textilen Substraten besteht jedoch sehr oft auch eine spezifische Wechselwirkung zwischen den Kontinuumskomponenten. Solche physikochemische Reaktionen (z. B. Adsorption bzw. chemische Reaktion von Farbstoffmolekeln an bestimmten Stellen des Substrates) haben einen skalaren Charakter und sind wegen des CURIE-Prinzips in isotropen Medien nicht direkt mit den vektoriellen Diffusionsvorgängen gekoppelt. Die phänomenologischen Gleichungen lauten dabei:

$$\left. \begin{aligned} -\mathbf{j}_i &= \sum_k^r \Omega_{ik} \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right), & \Omega_{ik} &= \Omega_{ki} \\ J_{j'} &= \sum_i^n L_{j'i} \left(\frac{\mathfrak{A}_j}{T} \right), & L_{j'i} &= L_{ij'} \end{aligned} \right\} \quad (5.1)$$

wenn mit $J_{j'}$ die Geschwindigkeit der j' -ten Reaktion, ausgedrückt in Masseneinheiten pro Zeit- und Volumeneinheit, gegeben ist und

$$\mathfrak{A}_j = - \sum_i^n \nu_{ij} \mu_i \quad (5.2)$$

die *innere Reaktionsaffinität* der j -ten Reaktion bedeutet (ν_{ij} ist proportional den üblichen stöchiometrischen Koeffizienten der entsprechenden Reaktion). Obwohl, wie schon erwähnt, die skalaren und vektoriellen Kräfte nicht direkt gekoppelt sind, wird doch die Migrationsgeschwindigkeit des Farbstoffes durch das Vorhandensein der inneren Reaktion beeinflusst sein. Anstatt des Massenerhaltungsgesetzes (3.1) muss jetzt als Bilanzgleichung

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = - \nabla \cdot \mathbf{j}_i + \sum_{j'}^r \nu_{ij'} J_{j'} \quad (5.3)$$

geschrieben werden, so dass die Migrationsgeschwindigkeit von beiden Flüssen – der Divergenz der Diffusionsstromdichte und der Geschwindigkeit der Produktion von chemischen Spezies pro Volumen- und Zeit-Einheit – bestimmt wird. Da die allge-

meine Behandlung solcher Probleme [2] recht kompliziert sein kann, wollen wir uns hier nur auf ein sehr vereinfachtes Beispiel beschränken.

Es wird ein in bezug auf die Komponente «*i*» sehr verdünntes Kontinuum betrachtet, so dass die Kreuzglieder in den phänomenologischen Gleichungen vernachlässigt werden können. Weiterhin soll im Kontinuum nur *eine* chemische Reaktion stattfinden und schliesslich soll sich das Kontinuum in einem stationären Zustand befinden, bei welchem

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = 0 \quad (5.4)$$

gilt. Anhand von (5.1), (5.2) und (5.3) haben wir also

$$\varrho_i \nabla^2 \mu_i = \nu_i L \mathfrak{A}, \quad (5.5)$$

wobei ϱ_i als konstant vorausgesetzt wurde. Nach der Multiplikation mit ν_i und Summierung über alle «*i*» folgt aus (5.5):

$$\lambda^2 \nabla^2 \mathfrak{A} = \mathfrak{A}, \quad (5.6)$$

wobei mit

$$\lambda = \sqrt{\frac{1}{L} \left(\sum_i \frac{\varrho_i}{\nu_i^2} \right)} \quad (5.7)$$

die sog. charakteristische Länge bezeichnet wurde. Für den Fall der eindimensionalen Diffusion, z. B. entlang der y -Koordinate, kann bekanntlich die allgemeine Lösung der Differentialgleichung (5.5) als

$$\mathfrak{A} = A_1 \exp(y/\lambda) + A_2 \exp(-y/\lambda) \quad (5.8)$$

geschrieben werden, und man ist nun in der Lage, zwei Grenzmöglichkeiten zu unterscheiden: einerseits für $y/\lambda \ll 1$ und andererseits für $y/\lambda \gg 1$.

Zu demonstrativen Zwecken nehmen wir in diesem Zusammenhang an, dass das Verhalten der Komponente «*i*» im Kontinuum nur mit *einem* Diffusionskoeffizienten beschreibbar ist. Aus (5.7) und (4.4) erhält man dann:

$$y/\lambda = \sqrt{(R L y^2)/(\varrho_1 D_1)}. \quad (5.9)$$

Für kleine Distanzen und grossen Diffusionskoeffizient, bzw. für $y/\lambda \ll 1$ reduziert sich (5.8) zu

$$\mathfrak{A} \sim A_1 + A_2 = \text{Konst.}, \quad (5.10)$$

d. h. die Reaktionsaffinität bleibt praktisch konstant. Umgekehrt für grössere Distanzen und kleinen Diffusionskoeffizient, also für $y/\lambda \gg 1$ erhält man annähernd aus (5.8):

$$\mathfrak{A} = A_1 \exp\left(\sqrt{(R L y^2)/(\varrho_1 D_1)}\right), \quad (5.11)$$

d. h. eine Beziehung, welche aussagt, dass je kleiner der Diffusionskoeffizient ist, desto grösser die Reaktionsaffinität sein wird.

6. Entropleproduktion im geschlossenen Kontinuum. – Alle bisherigen Ausführungen haben sich auf das Kontinuum im allgemeinen bezogen. Die abgeleiteten Diffusionsgleichungen wurden für konvektionsfreie, isotherme Systeme konstanter Dichte im mechanischen Gleichgewicht gegeben. Die früher erwähnte Integration der Diffusionsgleichungen erfordert neben der Einhaltung dieser Bedingungen jedoch

auch Randbedingungen, welche in bezug auf ein bestimmtes Volumen des Kontinuums zu bestimmen sind. Betrachten wir zu diesem Zweck vorerst ein für Massenaustausch mit der Umgebung geschlossenes System als ein Kontinuum. Der allgemeine Ausdruck für die Entropieproduktion im Volumen V wird dann mit

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma \, dV = - \int_V \mathbf{j}_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \, dV \quad (6.1)$$

gegeben sein, wobei aus Einfachheitsgründen nur *eine* Diffusionsstromdichte niedergeschrieben ist. Da das System geschlossen ist, kann man mit Hilfe des GREEN'schen Theorems aus (6.1) unmittelbar

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \int_V \mu_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i \, dV \quad (6.2)$$

ableiten. Mit Hilfe von (3.1) kann (6.2) weiter auch als

$$\frac{d_i S}{dt} = - \frac{1}{T} \int_V \mu_i \frac{\partial \varrho_i}{\partial t} \, dV \quad (6.3)$$

geschrieben werden. Wenn nun berücksichtigt wird, dass wegen des Massenerhaltungsgesetzes im reaktionsfreien, geschlossenen Kontinuum

$$\int_V \frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = 0 \quad (6.4)$$

gelten muss, erhält man aus (3)

$$\frac{d_i S}{dt} = - \frac{1}{T} \int_V \Delta \mu_i \frac{\partial \varrho_i}{\partial t} \, dV, \quad (6.5)$$

wobei mit $\Delta \mu_i \equiv \mu(\mathbf{r}) - \mu(\mathbf{r}_0)$ das chemische Potential im Punkt \mathbf{r} , bezogen auf einen arbiträren Punkt \mathbf{r}_0 des Kontinuums, bezeichnet ist. Folgend der in der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse üblichen linearen Approximation kann man jetzt anhand von (6.5) den Ansatz (6.6) formulieren:

$$\frac{\partial \varrho_i(\mathbf{r})}{\partial t} = - \frac{1}{T} \int_V K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta \mu_i(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r}'. \quad (6.6)$$

Mit andern Worten kann man für jeden Punkt \mathbf{r} des Kontinuums, ausser dem Punkt \mathbf{r}_0 eine skalare Migrationsgeschwindigkeit definieren. $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ sind dabei die von zwei Radiusvektoren (\mathbf{r} und \mathbf{r}') bestimmten ONSAGER'schen phänomenologischen Koeffizienten.

Wenn der arbiträre Punkt \mathbf{r}_0 in die Phasengrenze gestellt wird und der Wert für $\mu_1(\mathbf{r}_0)$ bzw. für $\varrho_1(\mathbf{r}_0)$ auf irgend eine Art (extrathermodynamische Theorie, Experiment) vorgegeben werden kann, lässt sich mit einer solchen Randbedingung auch eine Diffusionsgleichung vom Typ (4.6) integrieren [11]. Eine auf diese Weise gewonnene Migrationsgeschwindigkeit steht dann aber in keinem direkten thermodynamischen Zusammenhang mit der im Teil I dieser Arbeit definierten Färbegeschwindigkeit bzw. Färbeaffinität.

7. Vergleich zwischen dem diskontinuierlichen und dem kontinuierlichen Modell. – Es soll nun ein wie in 6. beschriebenes System (unter Behaltung der früher gestellten Bedingungen über konstante Dichte, mechanisches Gleichgewicht usw.) mit

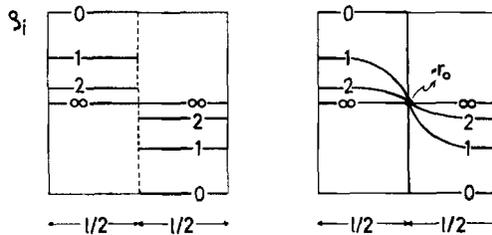
dem diskontinuierlichen System aus Teil I [1] verglichen werden (Figur). Stellen wir uns dabei vor, dass eine unendlich dünne Membran im Falle vom diskontinuierlichen System die Rolle der Phasengrenze spielt und dass das r_0 im kontinuierlichen Modell dasselbe in zwei, dem diskontinuierlichen System entsprechende Subsysteme einteilt. Wenn sich jetzt am Anfang in beiden Subsystemen untereinander perfekt mischbare Fluide gleicher Dichte befinden, können während des Massentransportes die Profile der partiellen Massendichten schematisch (s. Figur) dargestellt werden. Wie dabei leicht einzusehen ist, kann das diskontinuierliche System nicht als eine Approximation aus dem kontinuierlichen Modell gewonnen werden. Beim ersten sind nämlich die Variablen auf das Subsystem als Ganzes bezogen, während sie beim zweiten nur lokal im Subsystem definiert sind. Es wäre beim kontinuierlichen Modell daher notwendig, gewisse Mittelwerte der Variablen zu finden, welche denen beim diskontinuierlichen Modell entsprechen würden. Ein solches Vorgehen ist jedoch rein thermodynamisch nicht durchführbar, da ja, wie in 6. beschrieben wurde, im Punkt r_0 (ausser wenn beide Subsysteme im Gleichgewicht sind) es allgemein nicht möglich ist, das $\Delta\mu_1$ nur thermodynamisch zu definieren.

$$\frac{d_1 S}{dt} = - \frac{V}{T} \Delta\mu_1 \frac{d \varrho_1}{dt}$$

$$\frac{d_1 S}{dt} = - \frac{1}{T} \int_V \Delta\mu_1 \frac{\partial \varrho_1}{\partial t} dV$$

$$\frac{d \varrho_1}{dt} = - L \frac{V}{T} \Delta\mu_1$$

$$\frac{\partial \varrho_1(\mathbf{r})}{\partial t} = - \frac{1}{T} \int_V K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta\mu_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$



Vergleich zwischen den zwei Modellen

Das diskontinuierliche Modell kann jedoch rein formell als Ersatzbild für das kontinuierliche Modell dienen, indem man folgendermassen vorgeht: Die totale Änderung der partiellen Massendichte innerhalb eines Subsystems wird nach dem schon Erwähnten durch

$$\frac{d \varrho_1}{dt} = \int_V \frac{\partial \varrho_1}{\partial t} dV = \int_0 \frac{\varrho_1}{T} \nabla \mu_1 \cdot d\mathbf{O} \tag{7.1}$$

gegeben sein. Definieren wir jetzt das μ_1 aus (2.1) in Analogie mit dem Wärmetransport [9] auf die folgende Weise:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + (\mu_1^1 - \mu_1^0) H(\mathbf{r}), \tag{7.2}$$

wobei μ_1^0 das chemische Potential des Farbstoffes im Färbebad und μ_1^1 das entsprechende chemische Potential im Substrat bezeichnen. $H(\mathbf{r})$ ist eine dreidimensionale HEAVISIDE-Funktion, für welche

$$H(\mathbf{r}) = 1 \text{ im Substrat, } H(\mathbf{r}) = 0 \text{ im Färbebad} \tag{7.3}$$

gilt, womit die wesentliche Eigenschaft des diskontinuierlichen Modells – örtliche Unabhängigkeit des μ_1 in einzelnen Subsystemen – berücksichtigt worden ist. Der Gradient von μ_1 ist demnach gleich

$$\nabla \mu_1 = - \Delta \mu_1 \nabla H(\mathbf{r}), \quad (7.4)$$

und aus (7.1) folgt

$$\frac{d\theta_1}{dt} = - \frac{O\Omega_1}{T} \Delta \mu_1 = - \frac{VL}{T} \Delta \mu_1, \quad (7.5)$$

also der im Teil I dieser Arbeit [1] abgeleitete Ausdruck für die Färbegeschwindigkeit. Hierbei ist es offensichtlich, dass mit dieser Umformung der in (7.5) mit der Oberfläche multiplizierte phänomenologische Koeffizient seinen ursprünglichen physikalischen Sinn geändert hat, indem man es anstatt mit einer für das Kontinuum spezifischen Grösse jetzt nur mit einer von der Phasengrenzfläche abhängigen Grösse zu tun hat.

Schliesslich muss erneut hervorgehoben werden, dass der Zugang zur exakten Lösung der Frage des simultanen Zwischenphasen-Massentransportes und der Diffusion innerhalb der einzelnen Phasen ausserhalb des Bereiches der Thermodynamik liegt. Es ist dabei zu erwähnen, dass statistische bzw. stochastische Theorien zur Behandlung dieser Problematik, insbesondere im Gebiet der Festkörperdiffusion [13] [14], in der letzten Zeit in Entwicklung stehen.

8. Abschliessende Bemerkungen. – Die thermodynamische Theorie der dissipativen Vorgänge im Kontinuum kann nur unter besonderen Einschränkungen auf die färberischen Systeme übertragen werden. Eine der ersten Schwierigkeiten, welchen man in dieser Richtung begegnet, ist die physikochemische Uneinheitlichkeit der textilen Substrate. Die Annahme, dass man mit Wasser gequollene Substrate unter bestimmten Bedingungen als isotrope Gele behandeln kann, umgeht diese Schwierigkeit, und es wird dadurch möglich, zu relativ einfachen thermodynamischen Diffusionsgleichungen für textile Substrate zu kommen.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich mit der Notwendigkeit, zwecks Vereinfachung die Geschwindigkeit des lokalen Massenzentrums im Kontinuum zu vernachlässigen. Das führt zur Voraussetzung einer örtlich und zeitlich konstanten Dichte im Kontinuum. Offensichtlich kann dies bei reellen färberischen Systemen nur annähernd erfüllt sein und man muss bei der Interpretation von experimentellen Daten in dieser Hinsicht sehr vorsichtig sein.

Wenn auch die erwähnten strengen Bedingungen für die Gültigkeit der Theorie erfüllt sind, verbleibt doch der hypothetische Charakter des Überganges von den thermodynamischen zu den FICK'schen Diffusionsgleichungen. Es ist wohl nicht notwendig zu betonen, dass es dabei von dem für die Berechnung des chemischen Potentials ausgewählten statistisch-mechanischen Modell im wesentlichen abhängt, inwieweit die Theorie der Realität entsprechen wird.

In Anbetracht aller dieser Beschränkungen ist es verständlich, dass eine allgemeine Anwendung der FICK'schen Gleichungen für die Beschreibung der Diffusionsvorgänge in färberischen Systemen vorwiegend empirisch sein muss.

Eine exakte Beschreibung von simultanen Interphasen- und Intraphasen-Massentransportphänomenen liegt ausserhalb der Möglichkeiten der makroskopischen Thermodynamik. In ihrem Rahmen kann man entweder für den Zwischenphasen-Massen-

transport (Färbevorgang) das diskontinuierliche Modell verwenden oder für Phaseninnere-Migrationserscheinungen (Egalisiervorgänge) das kontinuierliche Modell gebrauchen, dies natürlich auch nur insoweit, als die vorausgesetzten Eigenschaften der Modelle tatsächlich den Eigenschaften der zu beschreibenden Systeme entsprechen. Obwohl diese beiden Modelle physikalisch gesehen grundsätzlich verschieden sind, können sie unter bestimmten Bedingungen eines für das andere als Ersatzbilder dienen. Ein solches Vorgehen hat dann aber nur eine ganz formelle Bedeutung.

Die verschiedenen generalisierten Kräfte und Flüsse, welche man bei den zwei besprochenen Modellen definieren kann, können wie folgt aufgezählt werden.

Diskontinuierliches Modell: Skalare und global auf das ganze System bezogene Färbeaffinität A_i und Färbe-*geschwindigkeit* J_i . Die phänomenologischen Koeffizienten L_{ik} , die sie verbinden, spiegeln die Widerstandseigenschaften der Grenzfläche zwischen den Phasen (Färbebad und Substrat) ab.

Kontinuierliches Modell: Vektorielle und lokal bezogene Migrationskraft $\nabla\mu_i$ und Diffusionsstromdichte \mathbf{j}_i . Die phänomenologischen Koeffizienten \mathcal{L}_{ik} , welche sie verbinden, sind spezifisch für die lokalen Diffusionseigenschaften des Subsystems (Färbebad oder Substrat).

Die aus \mathbf{j}_i ableitbare skalare und lokal bezogene Migrationsgeschwindigkeit $\partial q_i/\partial t$ kann nur unter ausserthermodynamischen Randbedingungen zu einer globalen Färbe-*geschwindigkeit* dq_i/dt integriert werden. Im Innern der Subsysteme kann man nach Bedarf eine skalare Reaktionsaffinität \mathfrak{A} definieren, die bei der Beschreibung von simultanen Diffusions- und Reaktionsvorgängen verwendet werden kann.

SUMMARY

Only under very restrictive conditions can the non-equilibrium thermodynamic theories of dissipative processes in continuous media be applied to a description of dyeing systems. A primary restriction results from the complex physico-chemical nature of fibrous polymers. Under certain conditions, the assumption that a textile substrate may be regarded as a water-swollen, isotropic gel is possible, and circumvents this restriction.

A second difficulty arises from the movement of the local centre of mass in continuous media. Simple thermodynamic diffusion equations for the transport of mass in dyeing systems, regarded as continua, can only be obtained when it is possible to ignore the movement of the local centre of mass and to stipulate that *e.g.* the fibre phase has a uniform and constant total density at any moment. This is a crude approximation that will be far from valid *e.g.* in carrier-dyeing processes in which the volume of the fibre phase varies as dyeing proceeds.

Even when the above conditions are satisfied, the reduction of the thermodynamic equations to the form of FICK'S diffusion equations is far from straightforward. The feasibility of this step depends upon the validity of the statistical-mechanical model that is used to relate the chemical potentials to the concentrations, and upon the extent to which the cross-coefficients in the phenomenological equations may be ignored.

In view of the many stringent conditions to be fulfilled for the reduction of the thermodynamic diffusion equations to the form of FICK'S diffusion equations, the

use of FICK's equations in the treatment of diffusion processes has in many instances only an empirical basis.

The description of simultaneous inter- and intra-phase mass transport cannot be achieved using purely thermodynamic arguments, but requires the assistance of stochastic methods. The essential difference between the continuous and the discontinuous formalisms as a description of mass transfer in dyeing systems is discussed, and it is shown that the thermodynamic forces and flows in the two formalisms differ essentially in their character.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,
Zentrale für Applikationstechnik

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. MILIĆEVIĆ & R. MCGREGOR, *Helv.* **49**, 1302 (1966).
- [2] Vgl. S. R. DEGROOT & P. MAZUR, *Nonequilibrium Thermodynamics*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1962.
- [3] D. G. MILLER, *Chem. Reviews* **60**, 15 (1960); *J. phys. Chemistry* **69**, 3374 (1965).
- [4] B. MILIĆEVIĆ & R. MCGREGOR (in Vorbereitung).
- [5] Vgl. z. B. A. J. KOVACS, *Fortschr. Hochpolymer Forsch.* **3**, 394 (1963).
- [6] Vgl. z. B. P. G. SHEWMON, *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1963.
- [7] H. L. FRISCH, *J. chem. Physics* **41**, 3679 (1964).
- [8] G. REHAGE, *Kolloid-Z.* **194**, 16 (1964).
- [9] Vgl. D. D. FITTS, *Nonequilibrium Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1962.
- [10] D. T. J. HURLE, J. B. MULLIN & E. R. PIKE, *J. chem. Physics* **42**, 1651 (1965).
- [11] Vgl. z. B. J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Univ. Press, London 1956; für neuere Lösungsmethoden vgl. auch S. G. BANKOFF, *Adv. chem. Engng* **5**, 75 (1964).
- [12] Vgl. z. B. H. TOMPA, *Polymer Solutions*, Butterworth Sci. Publ., London 1956.
- [13] H. REISS, *J. chem. Physics* **40**, 1783 (1964).
- [14] A. R. ALLNATT, *J. chem. Physics* **43**, 1855 (1965).

150. Selektive Spaltung substituierter Phenylsulfenyl-Schutzgruppen bei Peptidsynthesen

von W. Kessler und B. Iselin

(4. IV. 66)

Auf die ausschlaggebende Bedeutung der Wahl geeigneter Schutzgruppenkombinationen für das Gelingen der Synthese von höhermolekularen Peptidwirkstoffen ist schon mehrfach zusammenfassend hingewiesen worden [1]. Als besonders günstige Kombination, die anfänglich zum Aufbau von adrenocorticotrop wirksamen und melanophorenstimulierenden Peptidhormonen entwickelt wurde [2] und seither allgemeine Verwendung fand [3], erwies sich folgende Methode:

a) Schutz der Seitenketten trifunktioneller Aminosäuren durch säurelabile Reste, die sich von *t*-Butanol ableiten, z. B. die *t*-Butoxycarbonyl-(BOC) [4], *t*-Butylester-(OBu^t) [5] und *t*-Butyl-