

- [4] B. WITKOP & J. B. PATRICK, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5603 (1954).
[5] C. DJERASSI, L. D. ANTONACCIO, H. BUDZIKIEWICZ & J. M. WILSON, *Tetrahedron Letters* **1962**, 1001; M. P. CAVA, S. K. TALAPATRA, K. NOMURA, J. A. WEISBACH, B. DOUGLAS & E. C. SHOOP, *Chemistry & Ind.* **1963**, 1242.
[6] J. P. KUTNEY & E. PIERS, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 953 (1964); M. GORMAN, N. NEUSS & N. J. CONE, *ibid.* **87**, 93 (1965).
[7] K. BIEMANN, M. SPITELLER-FRIEDMANN & G. SPITELLER, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 631 (1963).
[8] K. BERNAUER, W. ARNOLD, CH. WEISSMANN, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **43**, 717 (1960); G. F. SMITH & J. W. WROBEL, *J. chem. Soc.* **1960**, 792; J. LÉVY, J. LE MEN & M.-M. JANOT, *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 979.
[9] C. DJERASSI, H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON, J. GOSSET, J. LE MEN & M.-M. JANOT, *Tetrahedron Letters* **1962**, 235.
[10] B. DAS, K. BIEMANN, A. CHATTERJEE, A. B. RAY & P. L. MAJUMDER, *Tetrahedron Letters* **1965**, 2239.
[11] H. J. ROSENKRANZ (Zürich), Veröffentlichung in Vorbereitung.
[12] A. J. EVERETT, H. I. OPENSHAW & G. F. SMITH, *J. chem. Soc.* **1957**, 1120.
[13] D. STAUFFACHER & E. SEEBECK, *Helv.* **41**, 169 (1958).
[14] W. KLYNE, R. J. SWAN, B. W. BYCROFT & H. SCHMID, *Helv.* **49**, 833 (1966).
[15] W. KLYNE, R. J. SWAN, B. W. BYCROFT, D. SCHUMANN & H. SCHMID, *Helv.* **48**, 443 (1965).
[16] K. BIEMANN & G. SPITELLER, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4578 (1962).

248. Zur thermodynamisch-phänomenologischen Beschreibung der Färbevorgänge

III. Dimensionsanalyse der hydrodynamischen Effekte

von B. Miličević¹⁾ und R. Mc Gregor²⁾

(25. VIII. 66)

Einleitung. In den ersten beiden Teilen dieser Arbeit [1] [2] wurde anhand von zwei Modellsystemen der Färbevorgang im Rahmen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse untersucht. Die relative Bewegung des Färbebades in bezug auf das Substrat wurde dabei nicht berücksichtigt, da ja auch der Prozess der Diffusion in heterogenen Systemen an sich selbst mit nur thermodynamischen Überlegungen nicht beschrieben werden kann. Die theoretischen Schwierigkeiten, welchen man bei einem solchen Versuch begegnet, beziehen sich hauptsächlich auf die Formulierung von physikalisch begründeten Randbedingungen für die Integration der entsprechenden Diffusionsgleichungen.

Rein mathematisch betrachtet sind für die Lösung solcher nichtlinearer partieller Differentialgleichungen jedoch eine Fülle von exakten und approximativen Methoden bekannt [3]. Die zu diesem Zweck in letzter Zeit immer häufiger gebrauchten sogenannten Ähnlichkeitstransformationen¹⁾ liefern bestimmte Ähnlichkeitsparameter, welche auch im Falle von nicht definierten Randbedingungen bestimmend für die Lösung der in Frage kommenden Differentialgleichungen sind. Damit wird natürlich

¹⁾ CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

²⁾ Permanente Adresse: Departement of Polymer and Fibre Science, The University of Manchester Institute of Science and Technology, Manchester, England.

auch die Möglichkeit geboten, dass, von der theoretischen Seite her, die Lösung des Problems nur insoweit gegeben wird, wie diese auch tatsächlich physikalisch begründet werden kann. Bei einem solchen Sachverhalt ist es sinnvoll, die gewünschten Lösungen anhand der formell sehr leicht durchführbaren Dimensionsanalyse [4] [5] zu erwerben. Dieser bekanntlich im voraus nicht immer eindeutig bestimmbare Weg kann gerade mittels der erwähnten Ähnlichkeitsparameter jedoch mit ziemlicher Sicherheit zu, für den Experimentator brauchbaren, Ergebnissen führen.

Im folgenden wird diese Methodik auf drei färberische Modellsysteme angewendet, wobei auch hydrodynamische Effekte im Färbebad ohne Schwierigkeiten mitberücksichtigt werden können. Experimentell erfassbare Ergebnisse kann man allerdings dabei nur dann gewinnen, wenn die allgemeinen thermodynamischen Transportgleichungen für das Kontinuum entsprechend vereinfacht werden.

1. *Allgemeine Transportgleichungen für das Kontinuum.* Um einen genauen Überblick über die hier notwendigen einschränkenden Bedingungen zu erhalten, seien vorerst die Transportgleichungen für das Kontinuum [6] [2] in ihrer allgemeinsten Form kurz zusammengefasst.

Bekanntlich kann der Zustand des Kontinuums als Funktion des Ortes und der Zeit mit den unabhängigen Variablen \mathbf{u}^3 (Geschwindigkeit des lokalen Massenzentrums), T (Temperatur), p (Druck) und m_i (Massenbruch der i -ten Kontinuumskomponente, $i = 1, 2, \dots, r$) und deren Abhängigkeit von den Zeit- und Ortskoordinaten beschrieben werden.

Der Ausgangspunkt für die Ableitung der Transportgleichungen ist erstens das klassische Massenerhaltungsgesetz (1.1), welches für jede einzelne Komponente des Kontinuums als

$$\rho \frac{dm_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \sum_{j'}^r v_{ij'} J_{j'} \tag{1.1}$$

(ρ = Massendichte, \mathbf{j}_i = Diffusionsstromdichte der Komponente i , $v_{ij'}$ = stöchiometrischer Koeffizient, $J_{j'}$ = Geschwindigkeit der j' -ten Reaktion, $d/dt = \mathbf{u} \cdot \nabla + \partial/\partial t$ und ∇ = Differentialoperator NABLA).

gegeben werden kann, sowie zweitens das Erhaltungsgesetz für Energie und die allgemeine Bewegungsgleichung für das Kontinuum.

Wird das lokale thermodynamische Gleichgewicht vorausgesetzt, kann man weiterhin die Energie-, Wärme- und Entropiestromdichten im Kontinuum definieren. Daraus kann wiederum das Erhaltungsgesetz für die Entropie abgeleitet werden. Diese Kontinuitätsgleichung führt dann zur Dissipationsfunktion, welche als eine Summe von Produkten der konjugierten Kräfte und Flüsse darstellbar ist:

$$T \sigma_s = (\mathbf{P} + p\mathbf{I}) : \nabla \mathbf{u} + \sum_{k=1}^s \mathcal{A}_k J_k - \sum_{k=1}^r \mathbf{j}_k \cdot \nabla_T \mu_k' - \mathbf{q} \cdot \nabla \ln T$$

(σ_s = Entropieproduktion, \mathbf{P} = Drucktensor, $p\mathbf{I}$ = Gleichgewichtsdrucktensor, \mathcal{A}_k = Affinität der k -ten Reaktion, \mathbf{q} = Wärmefluss und $\nabla_T \mu_i = \nabla \mu_i - \chi_i + \bar{S}_i \nabla T$, wobei μ_i = chemisches Potential, χ_i = äussere Kraft, welche nur auf die i -te Komponente einwirkt, \bar{S}_i = partielle spezifische Entropie von i . Mit $\alpha :$ ist das doppelte dyadische Produkt bezeichnet).

3) Zum Unterschied von Skalaren, sind vektorielle und tensorielle Grössen im folgenden mit halbfetten Buchstaben bezeichnet.

Danach ist es möglich, für die Temperatur- und Druckänderung im Kontinuum (1.2) und (1.3) abzuleiten.

$$\varrho \alpha C_v \frac{dT}{dt} = \alpha(\mathbf{P} + p\mathbf{I}) : \nabla \mathbf{u} - \beta T \nabla \cdot \mathbf{u} - \sum_{k=1}^s J_k (\alpha \Delta H_k - \beta T \Delta V_k) - \alpha \nabla \cdot \mathbf{q} - \sum_{i=1}^r (\alpha \mathbf{j}_i \cdot \nabla \bar{H}_i + \beta T \bar{V} + \beta T \bar{V}_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i). \quad (1.2)$$

$$\varrho \alpha C_v \frac{dp}{dt} = \beta(\mathbf{P} + p\mathbf{I}) : \nabla \mathbf{u} - \varrho C_p \nabla \cdot \mathbf{u} - \sum_{k=1}^s J_k (\beta \Delta H_k - \varrho C_p \Delta V_k) - \beta \nabla \cdot \mathbf{q} - \sum_{i=1}^r (\beta \mathbf{j}_i \cdot \nabla \bar{H}_i + \varrho C_p \bar{V}_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i). \quad (1.3)$$

(α = isothermer Kompressibilitätskoeffizient, β = thermischer Dehnungskoeffizient, ΔH_k = Enthalpieänderung bei der k -ten Reaktion, \bar{H}_i = partielle spezifische Enthalpie, \bar{V}_i = partielles spezifisches Volumen, C_v und C_p spezifische Wärmekapazitäten bei konstanten Volumen bzw. bei konstantem Druck.)

Die Anwendung des CURIE'schen Theorems ermöglicht nun die Auseinanderhaltung der Flüsse bzw. Kräfte verschiedenen tensoriellen Ranges. Unter Zuhilfenahme der Annahme von linear abhängigen Flüssen und Kräften folgen schlussendlich die phänomenologischen Gleichungen. Zu diesen gehören erstens die sogenannten NAVIER-STOKES'schen Gleichungen (für eine homogene, isotrope NEWTON'sche Flüssigkeit)

$$\varrho \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \varrho \boldsymbol{\chi} - \nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \left(\frac{1}{3} \eta + \xi\right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (1.4)$$

(η = Koeffizient der Schubviskosität, ξ = Koeffizient der Volumenviskosität – im Fall des Vorhandenseins von chemischen Reaktionen inbegriffen den Beitrag von der sog. chemischen Viskosität.)

und zweitens die Gleichungen für die Wärme- und Diffusionsstromdichten

$$-\mathbf{q} = \mathcal{L}_{00} \nabla \ln T + \sum_{l=1}^r \mathcal{L}_{0l} \nabla_T \mu_l' \quad (1.5)$$

$$-\mathbf{j}_i = \mathcal{L}_{i0} \nabla \ln T + \sum_{l=1}^r \mathcal{L}_{il} \nabla_T \mu_l' \quad (1.6)$$

$$\mathcal{L}_{0i} = \mathcal{L}_{i0} \quad (i = 1, 2, \dots, r) \quad \mathcal{L}_{il} = \mathcal{L}_{li} \quad (i, l = 1, 2, \dots, r) \quad (1.7)$$

bzw. für chemische Reaktionen

$$J_{j'} = \sum_{j=1}^n L_{j'j} A_j \quad (1.8)$$

mit weiterem zusätzlichem Glied im Falle einer kompressiblen Flüssigkeit.

Die Gleichungen (1)–(8) stellen die allgemeinste Form der Transportgleichungen für das Kontinuum dar. Eine allgemeine Lösung dieses Gleichungssystems für beliebige Anfangs- und Randbedingungen existiert jedoch nicht. Deswegen wird üblicherweise durch einschränkende Bedingungen die mathematische Behandlung vereinfacht. Was und wieviel dabei am physikalischen Inhalt des ursprünglichen Modells geändert wird, soll aber keinesfalls ausser Acht gelassen werden. Dies ist von besonderer Wichtigkeit in bezug auf den Vergleich der Theorie mit dem Experiment, denn beide müssen den einschränkenden Bedingungen entsprechen.

2. *Vereinfachte Transportgleichungen.* Die folgende Diskussion wird allgemein auf ein isothermes ($T = \text{Konst.}$, $\partial T/\partial t = 0$) Kontinuum konstanter Dichte ($\varrho = \text{Konst.}$, $\partial \varrho/\partial t = 0$) ohne lokale Beschleunigung («steady flow», $\partial \mathbf{u}/\partial t = 0$) beschränkt. Ferner wird angenommen, dass das Kontinuum ein inkompressibles ($\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$) binäres Fluid darstellt, welches in einer Komponente (Farbstoff) stark verdünnt ist. Im Kontinuum sollen sich keine chemischen Reaktionen abspielen ($\mathcal{A}_j = 0$), und es soll nicht unter dem Einfluss äusserer Kräfte stehen ($\chi_i = 0$).

Die NAVIER-STOKES'schen Gleichungen (1.4) reduzieren sich unter diesen Bedingungen zu

$$\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla(p/\varrho) - \nu \nabla^2 \mathbf{u} = 0 \quad (2.1)$$

($\nu = \eta/\varrho =$ kinematischer Viskositätskoeffizient).

Aus dem Massenerhaltungsgesetz (1.1) erhält man unter denselben Bedingungen

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = - \frac{1}{\varrho} \nabla \cdot \mathbf{j}_i - \mathbf{u} \cdot \nabla m_i, \quad (2.2)$$

wobei jetzt für \mathbf{j}_i anstatt (1.6) die Beziehung (2.3) gilt.

$$-\mathbf{j}_i = \sum_{l=1}^r \mathcal{L}_{il} \nabla_T \mu_l. \quad (2.3)$$

Für nichtionische Systeme unter verschwindenden Druckgradienten ($\nabla p \rightarrow 0$) und im Falle ideal verdünnter Lösungen lässt sich (2.3) annähernd [2] als

$$-\mathbf{j}_1 = \mathbf{j}_2 = \varrho' D \nabla m_1 \quad (2.4)$$

schreiben. Wenn nun der Diffusionskoeffizient

$$D = \mathcal{L} R/\varrho m_1 \quad (2.5)$$

im untersuchten Konzentrationsgebiet als konstant vorausgesetzt wird, folgt aus (2.2) die sog. Gleichung für konvektive Diffusion:

$$\frac{\partial m_1}{\partial t} = D \nabla^2 m_1 - \mathbf{u} \cdot \nabla m_1. \quad (2.6)$$

Bevor wir zur eingehenden Untersuchung der Gleichungen (2.1) und (2.6) übergehen, ist nochmals zu betonen, dass sich reelle färberische Systeme nur in Grenzfällen entsprechend diesen Gleichungen verhalten können. Das gilt vor allem für das Substrat, für welches das Modell eines binären Fluids sicherlich sehr naiv ist. Andererseits wird bei dieser Diskussion auch die Ausbildung von Strömungspotentialen an gegeneinander bewegten Phasengrenzflächen vernachlässigt, was wiederum in binären elektrolytfreien Systemen praktisch nur bei verschwindenden \mathbf{u} realisierbar ist.

3. *Ähnlichkeitstransformationen für die vereinfachten Transportgleichungen.* Es kann gezeigt werden, dass unter bestimmten Gruppen von Transformationen die vereinfachten Transportgleichungen für das Kontinuum (2.1) und (2.6) invariant bleiben [7]. Bedienen wir uns zu diesem Zweck im Falle von (2.1) der neuen Variablen

$$\bar{x}_h = x_h/L, \quad \bar{u}_h = u_h/U, \quad \bar{p} = p/P \quad (3.1)$$

(x_h = kartesische Koordinate, u_h = entsprechende Geschwindigkeitskomponente, L , U und P charakteristische Länge, Geschwindigkeit und Druck). Die neuen Variablen für konvektive Diffusion sollen mit

$$\bar{x}_h = x_h/L, \quad \bar{u}_h = u_h/U, \quad \bar{t} = tU/L, \quad \bar{c} = m/m_0 \quad (3.2)$$

und für gewöhnliche Diffusion mit

$$\bar{x}_h = x_h/L, \quad \bar{t} = t/T, \quad \bar{c} = m/m_0 \quad (3.3)$$

gegeben sein (T = charakteristische Zeit und m_0 = charakteristischer Massenbruch).

Das Resultat dieser Transformationen sind die dimensionslosen Gleichungen (in Komponentenform geschrieben):

$$\partial \bar{u}_h \sum_k \bar{u}_h \frac{1}{\partial \bar{x}_h} = \frac{1}{Re} \partial^2 \bar{u}_h \sum_k \frac{1}{\partial \bar{x}_h^2} - Q \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{x}_h}, \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{t}} = \frac{1}{Pe} \sum_h \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{x}_h^2} - \sum_h \bar{u}_h \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{x}_h}, \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{t}} = Fo \sum_h \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{x}_h^2}, \quad (3.6)$$

wobei die auftretenden Ähnlichkeitsparameter üblicherweise wie folgt genannt werden [8]:

$$\begin{aligned} Re &\equiv UL/\nu && \equiv \text{REYNOLDS'sche Zahl} \\ Q &\equiv P/\rho U^2 && \equiv \text{Druckkoeffizient (EULER'sche Zahl)} \\ Pr &\equiv \nu/D && \equiv \text{PRANDTL'sche Zahl} \\ Pe &\equiv UL/D && \equiv Re \cdot Pr \equiv \text{PECLET'sche Zahl} \\ Fo &\equiv DT/L^2 && \equiv \text{Diffusionsparameter (FOURIER'sche Zahl)}. \end{aligned}$$

Bekanntlich bedeutet die Gleichheit dieser Parameter bei gegebener geometrischer Ähnlichkeit auch die Ähnlichkeit der mit diesen Gleichungen beschriebenen Phänomene. Deswegen ist es auch sinnvoll, bei der dimensionsanalytischen Lösung solcher Gleichungssysteme zwischen vielen Möglichkeiten sich immer für diejenige zu entscheiden, welche auf diesen Ähnlichkeitsparametern gegründet ist.

4. *Dimensionsanalyse eines einfachen Diffusionsvorganges ohne vorgegebene Randbedingungen.* Einleitend zum Folgenden wird an diesem Beispiel der in der physikalisch-chemischen Literatur sonst nicht sehr oft anzutreffende Formalismus der Dimensionsanalyse [4] [5] etwas ausführlicher beschrieben.

Betrachten wir einen unendlich langen Zylinder vom Radius « r », in welchem ein Diffusionsvorgang abläuft, und zwar nur in Richtung senkrecht zur Längsachse des Zylinders. Unter der Anfangsbedingung, dass zur Zeit $t = 0$ die Farbstoffkonzentration $C = 0$ beträgt, ist die Farbstoffkonzentration C_t zur Zeit t zu finden. Als bekannt werden die Sättigungskonzentration C_∞ des Farbstoffes im Zylinder sowie der Diffusionskoeffizient D vorausgesetzt. Dabei wird auch angenommen, dass die Bedingungen für die Gültigkeit einer Gleichung vom Typ (3.6) erfüllt sind.

Als weitere grundlegende Annahme setzen wir voraus, dass zwischen den Massen der eben angeführten Grössen eine Beziehung der Art

$$f(C_t, D, C_\infty, r, t) = 0 \quad (4.1)$$

besteht, welche dimensionshomogen⁴⁾ ist, d. h., welche unabhängig von der Wahl der Masseinheiten ist. Nach dem sog. BUCKINGHAM'schen π -Theorem kann nun jede dimensionshomogene Gleichung in die dimensionslose Form $\pi = F(\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_p)$ gebracht werden [4] [5]. Zu diesem Zweck konstruieren wir vorerst die Dimensionsmatrix:

	C_t	D	C_∞	r	t	
M	1	0	1	0	0	
L	-3	2	-3	1	0	(4.2)
T	0	-1	0	0	1	

Anhand der zugrundeliegenden algebraischen Theorie [4] folgt, dass die Anzahl der unabhängigen dimensionslosen Produkte « π », welche man aus einer dimensionshomogenen Gleichung ableiten kann, gleich der Anzahl der Variablen weniger den Rang der Dimensionsmatrix sein wird. In unserem Fall mit fünf Variablen und dem Rang 3 der Dimensionsmatrix (4.2) werden wir also nur zwei dimensionslose Produkte haben.

Jedes der beiden dimensionslosen Produkte der Variablen aus (4.1) wird als

$$\pi = C_t^{a_1} D^{a_2} C_\infty^{a_3} r^{a_4} t^{a_5} \tag{4.3}$$

darstellbar sein. Demzufolge wird auch jede Lösung des Gleichungssystems [vgl. Dimensionsmatrix (4.2)]

$$a_1 + a_3 = 0, \quad -3a_1 + 2a_2 - 3a_3 + a_4 = 0, \quad -a_2 + a_5 = 0, \tag{4.4}$$

eine Menge von Exponenten in einem dimensionslosen Produkt wiedergeben.

Indem wir uns auf den Ähnlichkeitsparameter aus der für unseren Fall als gültig vorausgesetzten Gleichung (3.6) stützen, wählen wir als Lösung von (4.4):

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	
π_1	1	0	-1	0	0	
π_2	0	1	0	-2	1	(4.5)

Da, wie schon gezeigt wurde, für die dimensionslose Lösung unseres Diffusionsproblems

$$F(\pi_1, \pi_2) = 0 \tag{4.6}$$

gelten muss, folgt sofort aus der Exponentenmatrix (4.5)

$$c = c(F_0) \tag{4.7}$$

mit

$$c = C_t/C_\infty \quad \text{und} \quad F_0 = Dt/r^2. \tag{4.8}$$

⁴⁾ Eine Gleichung $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ wird dimensionshomogen genannt, wenn die Beziehung $Kf(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(K_1 x_1, K_2 x_2, \dots, K_n x_n)$ eine Identität in den Variablen x_1, x_2, \dots, x_n , A, B, C darstellt. Dabei bedeuten

$$K = A^a B^b C^c, \quad K_i = A^{a_i} B^{b_i} C^{c_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

mit beliebigen positiven Zahlen für A, B und C , sowie mit der Dimensionsmatrix

	y	x_1	x_2	...	x_n
M	a	a_1	a_2	...	a_n
L	b	b_1	b_2	...	b_n
T	c	c_1	c_2	...	c_n

(M, L und T Dimensionen für Masse, Länge und Zeit)

Die für verschiedene mathematische Randbedingungen gegebenen Lösungen der einfachen Diffusionsgleichung (vgl. z. B. [9]) sind auch tatsächlich als Funktionen der Art (4.7) darstellbar. Bei unbekanntem Randbedingungen ist es daher physikalisch sinnvoll, die Resultate von Diffusionsmessungen [vorausgesetzt ist die Gültigkeit der Gleichung (3.6)] in Form von (4.7) aufzutragen bzw. zu vergleichen.

5. *Diffusion aus bewegter Flotte.* Dieses Problem ist schon öfters in anderen Zusammenhängen diskutiert worden (vgl. [10]). Wir behandeln es hier nur im Hinblick auf das zu folgende Beispiel. Es soll dazu noch erwähnt werden, dass dieses Problem als zweidimensional in bezug auf die Ortskoordinaten erscheint und dass es entsprechend dimensionsanalytisch [5] zu behandeln wäre. Für unsere Zwecke genügt jedoch die eindimensionale, klassische Darstellungsweise.

Entlang einer unendlich langen und breiten Platte soll ein binäres Fluidum laminar strömen. Eine Komponente dieses Fluidums wird von der Platte absorbiert und unendlich schnell ins Innere der Platte abtransportiert. Deswegen wird senkrecht zur Strömungsrichtung ein Diffusionsstrom in der Flüssigkeit bestehen.

Nehmen wir nun an, dass l -Längeneinheiten vom Anfang der Platte ein Konzentrationsunterschied ΔC in der diffundierenden Komponente zwischen einem Punkt im Innern der Flüssigkeit und dem entsprechenden Punkt an der Grenzfläche der Platte besteht. Die Frage ist jetzt, wie gross der Betrag der Diffusionsstromdichte j senkrecht zur Strömungsrichtung ist, wenn die Geschwindigkeitskomponente in Strömungsrichtung u beträgt. Vorausgesetzt wird die Gültigkeit der Gleichungen (3.4) und (3.5) sowie bekannte kinematische Viskosität ν und Diffusionskoeffizient D .

Unsere lokal definierte, dimensionshomogene Beziehung lautet also

$$f(j, u, \nu, D, \Delta C, l) = 0. \quad (5.1)$$

Die Lösung gewinnt man analog wie in 4. und sie kann mit

$$F\left(\frac{j l}{D \Delta C}, \frac{u l}{D}, \frac{\nu}{D}\right) = 0 \quad (5.2)$$

gegeben werden. Der erste dimensionslose Parameter in (5.2) wird oft als NUSSELT'sche Zahl (Nu) bezeichnet, und in den anderen beiden erkennt man leicht die dimensionslosen Produkte Pe und Pr .

Für praktische Zwecke kann (5.2) mit dem äquivalenten [11] Ausdruck

$$Nu = Nu(Re, Pr) \quad (5.3)$$

ersetzt werden, da, wie schon erwähnt $Re = Pe/Pr$ gilt. Bei gleichbleibender PRANDTL'scher Zahl ist daher die dimensionslose Komponente der lokalen Diffusionsstromdichte nur von der lokalen REYNOLDS'schen Zahl abhängig.

Eine eingehendere hydrodynamische Behandlung dieses Phänomens [11] führt zum Begriff der lokalen Dicke der Diffusionsschicht σ an der Plattenoberfläche, so dass der Betrag der lokalen Diffusionsstromkomponente als

$$j \equiv D \Delta C / \delta \quad (5.4)$$

definiert werden kann. Für die lokale NUSSELT'sche Zahl ergibt sich daher

$$Nu \equiv 1/\delta \quad (5.7)$$

als Alternative zur früheren Definition in einem solchen Fall,

6. *Modell für das allgemeine färberische System.* Unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gleichungen (3.4) und (3.5), betrachten wir nun einen unendlich langen Substratfaden, welcher von der laminar strömenden Färberflotte umspült wird. Die Strömungsrichtung soll vorerst entlang dem Faden sein. Als bekannt nehmen wir den Radius r des zylinderförmigen Fadens, die Diffusionskoeffizienten in beiden Phasen D^σ und D^ϕ sowie die lokale Dicke der Diffusionsschicht δ an. Es stellt sich jetzt die Frage, wie gross C_t^ϕ sein wird, wenn C_0^σ , C_∞^σ und C_∞^ϕ vorgegeben sind. Mit der Anfangsbedingung $C_0^\phi = 0$ und dem Massenerhaltungsgesetz wird dabei C_t^σ als nicht unabhängige Variable aus der Betrachtung ausgeschlossen.

Unsere lokal definierte dimensionshomogene Beziehung ist demnach mit

$$f(C_t^\phi, C_0^\sigma, C_\infty^\sigma, r, \delta, D^\sigma, D^\phi, C_\infty^\phi, t) = 0 \tag{6.1}$$

gegeben. Unter Anwendung des beschriebenen Formalismus der Dimensionsanalyse folgt daraus

$$F\left(\frac{C_t^\phi}{C_\infty^\phi}, \frac{C_0^\sigma}{C_\infty^\sigma}, \frac{C_\infty^\sigma}{C_\infty^\phi}, \frac{r}{\sqrt{D^\phi t}}, \frac{\delta}{\sqrt{D^\phi t}}, \frac{D^\sigma}{D^\phi}\right) = 0 \tag{6.2}$$

als die entsprechende dimensionslose Gleichung. Zwecks besserer Übersichtlichkeit ist es von Vorteil, die dimensionslosen Produkte aus (6.2) in allgemein bekanntere Formen zu bringen.

Für C_t^ϕ/C_∞^ϕ setzen wir deswegen wie früher c , also die relative Konzentration des Farbstoffes im Substrat, ein.

Wegen der Anfangsbedingung $C_0^\phi = 0$ ist nach Definition

$$\frac{C_\infty^\phi}{C_0^\sigma} \equiv \alpha AG/100 \equiv \overline{AG} \tag{6.3}$$

bzw. \overline{AG} ist eine dem Ausziehgrad AG und Flottenverhältnis α direkt proportionale Zahl.

Weiterhin ist auch

$$\frac{C_\infty^\phi}{C_\infty^\sigma} = K \tag{6.4}$$

definitionsmissig der Verteilungskoeffizient.

Schliesslich können wir, anlehnend an ein mathematisches Modell, für solche Phänomene [12] auch die folgenden zwei Parameter ableiten:

$$Gp \equiv \frac{C_\infty^\sigma}{C_\infty^\phi} \frac{D^\sigma}{D^\phi} = \frac{D^\sigma}{K D^\phi} \equiv \text{Geschwindigkeitsparameter} \tag{6.5}$$

und

$$Tr \equiv \frac{r}{\sqrt{D^\phi t}} \Big/ \frac{\delta}{\sqrt{D^\phi t}} = \frac{r}{\delta} \equiv \text{Massentransportzahl.} \tag{6.6}$$

Unter Beachtung der gruppentheoretischen Bedingung, dass der Absolutwert der aus der Transformationsmatrix abgeleiteten Determinante gleich 1 ist [12], kann mit Hilfe der eben definierten dimensionslosen Produkte (6.2) in

$$c = c\left(\sqrt{Fo}, K, \overline{AG}, Gp, Tr\right) \tag{6.7}$$

transformiert werden.

Bei unserem Diffusionsproblem ist also die lokal definierte relative Konzentration des Farbstoffes im Substrat eine Funktion von fünf unabhängigen dimensionslosen

Variablen. Wenn wir über die Werte von δ nicht verfügen, muss noch aus (5.3) und (5.7) zusätzlich

$$\delta = l \delta(Re, Pr) \quad (6.8)$$

berechnet werden⁵⁾ (l bedeutet wieder die Anzahl der Längeneinheiten vom Beginn des Fadens, und Re ist wiederum lokal auf dieses l bezogen).

Wenn die Strömungsrichtung senkrecht zur Längsachse des Fadens ist, muss das l entlang des Umfanges des zylindrischen Fadens gemessen werden, wobei auch wegen der veränderten Geometrie das δ nicht mehr mit (6.8) gegeben werden kann.

Es ist nun offensichtlich, dass die exakte Beschreibung des Diffusionsvorganges auch an dem vereinfachten Modell keinesfalls einfach ist. In bezug auf reelle färberische Systeme ist neben allen früher gestellten einschränkenden Bedingungen noch hinzuzufügen, dass wir es bei solchen Systemen meistens nicht nur mit einem Faden zu tun haben, dass die Zugänglichkeit der Substratoberfläche für den Farbstoffeintritt lokal verschieden sein kann, und vor allem, dass die lokal definierten dimensionslosen Gleichungen vom Typ (6.7) und (6.8) noch keine explizite Antwort auf die Frage über die Kinetik des gesamten Färbevorganges darstellen.

Die abgeleiteten dimensionslosen Gleichungen, bzw. auch andere auf analoge Weise zu gewinnende, können jedoch für den experimentellen Zugang zum Diffusionsproblem von entscheidender Bedeutung sein. Solche Gleichungen enthalten nämlich das Minimum an unabhängigen Variablen, welche wir für die Beschreibung eines Phänomens benötigen, vorausgesetzt natürlich, dass wir seine physikalische Natur kennen. So wäre es z. B. naiv zu erwarten, dass man eine Ähnlichkeit bei verschiedenen färberischen Systemen im Sinne der Gleichung (4.7) finden kann, wenn die übrigen vier Variablen aus Gleichung (6.7) nicht konstant gehalten werden oder unter besonderen Bedingungen nicht vernachlässigbar sind.

Allgemeine Schlussfolgerung. Die in dieser Arbeit gegebene thermodynamisch-phenomenologische Beschreibung der Färbevorgänge ermöglicht einen theoretisch widerspruchsfreien Zugang zum Problem des Massentransportes in heterogenen Systemen. Es bestehen jedoch Grenzen der Anwendbarkeit einer solchen makroskopischen Betrachtungsweise, welche insbesondere beim Vergleich der Theorie mit dem Experiment zu ausserordentlichen Schwierigkeiten führen kann. Die dabei eingeführten, besonders einfachen Modellvorstellungen erleichtern zwar die mathematische Behandlung des Problems, lassen aber in bezug auf reelle Systeme vieles zu wünschen übrig.

Wenn auch andere Wege als die makroskopisch-thermodynamischen zur Untersuchung der heterogenen Diffusion denkbar sind, so bringt derselbe doch deutlich zum Vorschein, wie strenge einschränkende Bedingungen an eine allgemeine Theorie zu stellen sind, um überhaupt zu den so oft gebrauchten FICK'schen Gleichungen in Form einer Approximation zu kommen. In diesem Zusammenhang kann es vielleicht nützlich sein, sich an einen Satz vom TRUESDELL [13] zu erinnern: "...the purely kinematical presumptions leading to FICK's law are unsupported by any principle or

⁵⁾ Anhand von eingehenderen hydrodynamischen Überlegungen [10] kann z. B. für den Fall der Platte

$$\delta \approx 3 l Pr^{-1/3} Re^{-1/2}$$

berechnet werden.

method of mechanics of physics and cannot be expected to explain or predict motions except in specially simple circumstances”.

Trotz allen Vorbehalten zur Anwendung der Theorie kann eine solche, zwar makroskopische, aber physikalisch begründete Betrachtungsweise der Färbvorgänge doch als nützlich für den Experimentator betrachtet werden, und zwar indem sie ihm wenigstens Hinweise über physikalisch sinnvolle Variablen für die nähere Untersuchung des Färbephänomens liefern kann.

SUMMARY

The dyeing process, which may be regarded as a special case of the general problem of mass transport in heterogeneous systems, may be described with the aid of the phenomenological equations of nonequilibrium thermodynamics.

The transport equations which must be used for the description of the sorption of a solute, from a moving solvent phase, by a solid surface are too complex to solve in the general case, and severe restrictions must be placed on the general transport equations before they can be reduced to the Navier-Stokes equation and the conventional equation for convective diffusion.

Such a macroscopic approach can give no information on the boundary-conditions at an interface, but it is shown that the methods of dimensional analysis and of similarity theory lead to the isolation of dimensionless groups which are decisive for the behaviour of a system, even in the absence of specified boundary conditions.

The dimensionless groups that are necessary for the description of a simple dyeing system are identified, and their theoretical and experimental implications are briefly discussed.

CIBA AKTIENGESellschaft, Basel
Zentrale für Applikationstechnik

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. MILIĆEVIĆ & R. MCGREGOR, *Helv.* **49**, 1302 (1966).
- [2] R. MCGREGOR & B. MILIĆEVIĆ, *Helv.* **49**, 1319 (1966).
- [3] Vgl. z. B. B.S.G. BANKOFF, *Adv. chem. Eng.* **5**, 75 (1964).
- [4] Vgl. H. L. LANGHAAR, «Dimensional Analysis and Theory of Models», J. Wiley & Sons, New York 1951.
- [5] Vgl. auch J. PALACIOS, «Dimensional Analysis», engl. Übersetzung, Macmillan & Co Ltd., London 1964.
- [6] J. MEIXNER & H. G. REIK, «Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Flügges Handbuch der Physik», Band III/2, Springer Verlag, Berlin 1959; D. D. FITTS, «Nonequilibrium Thermodynamics», McGraw-Hill Book Co. Inc., New York 1962.
- [7] G. BIRKHOFF, *Hydrodynamics*, Dover Publ. Inc., New York 1955; W. F. AMES, *Ind. Eng. Chemistry Fundamentals* **4**, 72 (1965).
- [8] J. P. CATCHPOLE & G. FULFORD, *Ind. Eng. Chemistry* **58**, Nr. 3, 46 (1966).
- [9] B. J. CRANK, «The Mathematics of Diffusion», Oxford Univ. Press, London 1956.
- [10] V. G. LEVICH, «Physicochemical Hydrodynamics», engl. Übersetzung, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New York 1962.
- [11] R. FLEISCHMANN, *Z. Physik* **129**, 377 (1951).
- [12] R. MCGREGOR & R. H. PETERS, *J. Soc. Dyers Co.* **81**, 393 (1965).
- [13] C. TRUESDELL, *J. chem. Physics* **37**, 2336 (1962).