

Über die Begriffe Affinität, Reversibilität und Ablaufgeschwindigkeit bei Färbevorgängen*

Von B. MILIĆEVIĆ

CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Die Theorie der Färbenvorgänge befindet sich zurzeit in einer ziemlich intensiven Entwicklung, und zu diesem Thema können zahlreiche Beiträge in der entsprechenden Fachliteratur gefunden werden. In vielen Fällen ist jedoch in dem schon eingebürgerten färberischen «Wörterbuch» manche Ausdrucksweise zu finden, bei welcher zwischen dem gebrauchten Terminus und dem Begriff, der zu beschreiben ist, kein eindeutiger Zusammenhang besteht^{1,2}. Diese Nomenklaturmißverständnisse können sogar sehr oft als Ursache unkorrekter theoretischer Auswertungen der färberischen Experimentalergebnisse festgestellt werden. Der Grund dafür liegt unserer Ansicht nach in der ungenügend adäquaten Übertragungsweise der fundamentalen physikalisch-chemischen Begriffe auf den Vorgang des Färbens. Deswegen soll im folgenden der Versuch unternommen werden, einige der für färberische Zwecke wichtigsten thermodynamischen Begriffe exakt und den Umständen zutreffend zu definieren, sowie die Grenzen zu ziehen, innerhalb welchen die Anwendung dieser Begriffe überhaupt sinnvoll ist. Ein Satz von SAKUR³ aus dem Jahre 1908 kann dabei als Wegweiser dienen: «Einer exakten Messung der Affinität muß eine ebensolche Definition vorhergehen, die bereits die Möglichkeit einer quantitativen Messung und den Weg hierzu enthält ...»

Affinität

Die Affinität ist ein Ausdruck, der von Coloristen häufig gebraucht wird, und zwar meist fest mit dem Begriff des Färbegleichgewichtes verbunden. Dazu kann nun als erstes bemerkt werden, daß der Begriff der Affinität für die Beschreibung eines physikalisch-chemischen Gleichgewichtes nicht unbedingt notwendig ist und deswegen in manchen bekannten Büchern über Thermostatik**,

wie z. B. denen von KUHN⁴, GLASSTONE⁵ oder ASTON und FRITZ⁶ überhaupt nicht explizit erwähnt wird. Das war und ist vermutlich die Folge davon, daß einige Physikochemiker den alten qualitativen Begriff der «chemischen Verwandtschaft» bzw. Affinität deutlich vom quantitativen Begriff der Abnahme der freien Energie als treibender Kraft eines physikalisch-chemischen Vorgangs nach VAN 'T HOFF⁷ trennen wollten. So schreibt z. B. EUCKEN⁸: «Man kann in der Größe der maximalen Nutzarbeit ein quantitatives Maß für das Bestreben der Komponenten nach einer Vereinigung⁹, für die sogenannte chemische Affinität, erblicken, doch findet letztere Bezeichnung im Gegensatz zu früheren Zeiten in der heutigen Naturwissenschaft kaum mehr Verwendung.»

Im Gegenteil zu einer solchen Auffassung definierte DE DONDER⁹ im Jahre 1927 die Affinität als eine Zustandsfunktion; nur wurde dieser modernere Begriff der Affinität einem breiteren Chemikerkreis erst später und unseres Erachtens hauptsächlich durch die Lehrbücher von PRIGOGINE und DEFAY¹⁰ und GUGGENHEIM¹¹ bekannt.

Um die Affinität zu definieren, beobachten wir einen physikalisch-chemischen Prozeß vom Typ



Die Formel (1) beschreibt entweder den Phasenwechsel einer oder mehrerer Substanzen (z. B. Farbstoffsorption) oder eine chemische Reaktion, wobei mit ν die stöchiometrischen Koeffizienten bezeichnet sind. Wenn jetzt das «Ausmaß» dieses Vorganges oder dieser Reaktion mit der dimensionslosen Größe ξ gegeben ist, wird die

⁴ W. KUHN, *Physikalische Chemie*, Quelle & Meyer, Leipzig 1942.

⁵ S. GLASSTONE, *Thermodynamics for Chemists*, D. Van Nostrand Co., Toronto/New York/London 1947.

⁶ J. G. ASTON und J. J. FRITZ, *Thermodynamics and Statistical Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York 1959.

⁷ J. H. VAN 'T HOFF, *Etudes de Dynamique chimique*, 1883, S. 177; zitiert nach H. ZEISE, *Thermodynamik*, Verlag Hirzel, Leipzig 1944.

⁸ A. EUCKEN, *Grundriß der Physikalischen Chemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934, S. 296.

⁹ TH. DE DONDER, *L'Affinité*, Gauthier-Villars, Paris 1927.

¹⁰ I. PRIGOGINE und R. DEFAY, *Chemical Thermodynamics*, englische Übersetzung von D. H. EVERETT, Longmans, Green, London 1954.

¹¹ E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1959.

* Eingegangen am 8. November 1961.

** Mit *Thermostatik* wird im folgenden die «Gleichgewichtsthermodynamik» bezeichnet, wodurch dem Ausdruck *Thermodynamik* ein viel allgemeinerer Sinn überlassen wird.

¹ J. WEGMANN, *Textil-Rdsch.* 14 (1959) 631.

² H. ZOLLINGER, *ibid.* 15 (1960) 75.

³ O. SAKUR, *Die Chemische Affinität und ihre Messung*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1908, S. 13.

Änderung von ξ bis $\xi + d\xi$ einem Phasenwechsel dieses Ausmaßes bzw. einer Reaktion von $\nu_X d\xi$ Molen der Substanz X zu $\nu_Y d\xi$ Molen der Substanz Y entsprechen. Bei konstanter Temperatur und Druck wird demnach die Abnahme der Gibbsschen freien Energie durch

$$-dG = \left(\sum \nu_X \mu_X - \sum \nu_Y \mu_Y \right) d\xi \quad (2)$$

gegeben sein, oder wenn die Beziehung zwischen dem chemischen Potential μ und der absoluten Aktivität λ ¹²

$$\lambda = \exp(\mu/RT) \quad (3)$$

berücksichtigt wird, folgt alternativ zu (2)

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = RT \ln \frac{\prod \lambda_X^{\nu_X}}{\prod \lambda_Y^{\nu_Y}}. \quad (2a)$$

Die thermodynamische Größe

$$RT \ln \frac{\prod \lambda_X^{\nu_X}}{\prod \lambda_Y^{\nu_Y}} \equiv A \quad (4)$$

wird *Affinität* genannt. Für alle Vorgänge oder Reaktionen, welche einem Gleichgewicht zustreben, ist A eine stets positive Funktion. Für das Gleichgewicht selbst ist

$$A = 0 \quad (5)$$

gültig, womit auch $A d\xi$ den Wert Null annimmt.

Ein quantitatives Maß für die Affinität kann nun dadurch erhalten werden, daß man ihren Wert für einen ganz bestimmten Zustand, den sogenannten Standardzustand, ermittelt. Diese Standardisierung der Affinität kann mit Hilfe der relativen Aktivität a ¹³ durchgeführt werden, für welche

$$a = \frac{\lambda}{\lambda^0} \quad (6)$$

gilt, wenn mit dem Index «0» der nach Konvention ausgewählte Bezugszustand (vollkommen reine Substanz, unendlich verdünnte Lösung usw.) bezeichnet ist. Da andererseits die relative Aktivität als

$$a = z \cdot f \quad (7)$$

ausgedrückt werden kann, wobei z ein Konzentrationsmaß (Molenbruch, Molalität, Molarität usw.) ist, und f den Aktivitätskoeffizienten angibt, wird der Standardzustand durch die Bedingung für Idealität

$$f = 1 \quad (8)$$

und durch die Bedingung für Standardisierung

$$a = 1 \quad (9)$$

bestimmt. Aus (4) und (6) folgt nun leicht

$$A = A^0 - RT \ln \frac{\prod a_Y^{\nu_Y}}{\prod a_X^{\nu_X}} \quad (10)^*$$

und man sieht sofort, daß für

$$a_Y = a_X = 1$$

auch

$$A = A^0 \quad (11)$$

zu setzen ist. Die Konstante A^0 ist also ein bestimmter Wert der Affinität, und zwar jener, der dem Fall entspricht, wenn alle Reaktionspartner im Standardzustand sind, d.h. daß dabei alle Reaktionsteilnehmer die relativen Aktivitäten gleich Eins haben. Demnach kann A^0 als Affinitätswert im Standardzustand oder als *Standardaffinität* bezeichnet werden.

An dieser Stelle muß noch erwähnt werden, daß der Standardzustand vollkommen hypothetischer Natur sein kann. Wenn z. B. als Bezugssystem die unendlich verdünnte Lösung genommen wird, dann ist in der Molalitätsskala der Standardzustand der gelösten Substanz eine hypothetische «1-molare ideale Lösung», d.h. eine 1-molare Lösung, welche die Eigenschaften einer unendlich verdünnten Lösung hat. So kann es vorkommen, daß, obwohl die relative Aktivität der betrachteten Substanz gleich Eins ist, der entsprechende Zustand nicht der Standardzustand ist. Beispiel¹⁴: bei 25°C hat eine 1,734-M.-Lösung von KCl den mittleren molalen Aktivitätskoeffizienten gleich 0,577 und demnach eine relative Aktivität

$$a = (1,734 \times 0,577)^2 = 1,000,$$

jedoch ist das nicht der Standardzustand der KCl-Lösung.

Der Standardzustand des Farbstoffes im gefärbten Substrat kann auch verschiedenartig definiert werden, bzw. er hängt vom Ausdruck für die relative Aktivität ab. Im Falle der Gilbert-Rideal-Theorie¹⁵ ist der Stan-

* Die Gleichung (10) hat eine formelle Ähnlichkeit mit dem Ausdruck für die Änderung der Gibbsschen Funktion $-\Delta G$ (bzw. $-\Delta F$ in gewissen amerikanischen Publikationen). Nun soll aber nicht außer acht gelassen werden, daß das A eine Funktion des augenblicklichen Systemzustandes ist. Aus (2a) und (4) folgt nach Integration zwischen den Zuständen α und β

$$-(G_{\xi\beta} - G_{\xi\alpha}) = \int_{\xi\alpha}^{\xi\beta} A(\xi) d\xi.$$

Wenn jetzt der Mittelwert der Affinität für diesen Teil der Reaktion mit

$$\bar{A}_{\xi\alpha, \xi\beta} = \frac{1}{\xi\beta - \xi\alpha} \int_{\xi\alpha}^{\xi\beta} A(\xi) d\xi$$

definiert wird, ist für ein Reaktionsäquivalent $(\xi\beta - \xi\alpha) = 1$ bei konstantem Druck und Temperatur

$$-(\Delta G)_{T,P} = \bar{A}_{T,P}$$

zu setzen.

¹² R. FOWLER und E. A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, University Press, Cambridge 1949.

¹³ G. N. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 35 (1913) 17.

¹⁴ R. A. ROBINSON und R. H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Sci. Publ., London 1959.

¹⁵ G. A. GILBERT und E. K. RIDEAL, *Proc. Roy. Soc. A* 182 (1944) 335.

dardzustand für $\theta = 0,5$ gegeben, also wenn die Hälfte der verfügbaren Adsorptionsstellen im Substrat mit Farbstoff besetzt ist. Da die Farbstoffmenge im Substrat gewöhnlich als Molalität gegeben ist, heißt das: Der Standardzustand des Farbstoffes im Substrat ist nach der erwähnten Theorie jener Zustand, bei welchem z. B. 1 Mol Farbstoff pro kg Substrat der Adsorptionskapazität von 2 Mol kg⁻¹ adsorbiert ist und dabei das Adsorbat die Eigenschaften einer idealen lokalisierten monomolekularen Schicht hat.

Bei der Angabe des Wertes der Standardaffinität muß darauf geachtet werden, in welchem Konzentrationsmaß z in (7) ausgedrückt ist. Je nachdem können verschiedene Werte für die Standardaffinität gewonnen werden: einer für Molenbrüche x und andere für Molalitäten m oder Molaritäten m' . Z. B. bei einer Verteilung des Farbstoffes zwischen zwei ($\varnothing$ und σ) perfekten Phasen ($f_F^\varnothing = f_F^\sigma = 1$ für alle z_F) und unter der Annahme, daß der Farbstoff in beiden Phasen nicht assoziiert ist ($\nu_F^\varnothing = \nu_F^\sigma = 1$ für alle z_F) kann entweder

$$\frac{x_F^\varnothing}{x_F^\sigma} = \exp\left(\frac{A_F^{\varnothing x}}{RT}\right)$$

oder

$$\frac{m_F^\varnothing}{m_F^\sigma} = \exp\left(\frac{A_F^{\varnothing m}}{RT}\right)$$

definiert werden, und es gilt

$$A^{\varnothing x} = A^{\varnothing m} + 2,3 RT \log \left(\frac{1 + m_F^\sigma M_L^\sigma}{1 + m_F^\varnothing M_L^\varnothing} \cdot \frac{M_L^\varnothing}{M_L^\sigma} \right), \quad (12)$$

wenn mit M_L das Molgewicht (in kg Mol⁻¹) der beiden Lösungsmittel bezeichnet ist. Für sehr verdünnte Lösungen ($m_F^\sigma M_L^\sigma \ll 1$ und $m_F^\varnothing M_L^\varnothing \ll 1$) würde im Falle, wenn $A_F^{\varnothing m} = 3000$ cal Mol⁻¹, $M_L^\varnothing = 20$ und $M_L^\sigma = 2 \cdot 10^{-2}$ sind, bei 100 °C $A_F^{\varnothing x}$ den Wert 8120 cal Mol⁻¹ haben.

Für den betrachteten einfachsten Fall ist es im Grund genommen gleichbedeutend, ob man $A_F^{\varnothing x}$ oder $A_F^{\varnothing m}$ bestimmt, denn beide Werte haben die richtige Dimension vom RT . Wegen der Dimensionslosigkeit von Molenbrüchen besteht bei der Berechnung von $A_F^{\varnothing x}$ keine Gefahr, Fehler in dieser Hinsicht zu begehen. Bei der Berechnung von $A_F^{\varnothing m}$ muß jedoch beachtet werden, daß $\exp(A_F^{\varnothing m}/RT)$ dimensionslos ist und daß demnach die andere Seite der Gleichung es auch sein muß. Bei manchen Auswertungen der Färbversuche wurde aber keine Rücksicht auf die Dimensionen genommen, wodurch auch die berechneten angeblichen «Standardaffinitäten» thermodynamisch sinnlos sind.

In der färberischen Praxis hat sich der Ausdruck «Affinität» für $A_F^{\varnothing m}$ eingebürgert, was zum guten

Teil auf die bekannte Monographie von VICKERSTAFF¹⁶ zurückzuführen ist, wo dieser ungenaue Ausdruck gebraucht wird. Es ist nicht notwendig, zu betonen, welches Ausmaß an Verwirrung diese Verwechslung mit sich bringen kann: Der Physikochemiker definiert das Gleichgewicht als den Zustand, wo die Affinität den Wert Null annimmt, und der Colorist bestimmt aus diesem Gleichgewicht irgendeinen Wert für seine «Affinität», welcher allgemein verschieden von der Null ist. Es ist eigentlich verwunderlich, daß VICKERSTAFF den Ausdruck Standardaffinität, abgesehen vom negativen Vorzeichen, so unglücklich abgekürzt hat, denn in seinem erwähnten Buch schreibt er z. B. nirgends nur «chemical potential» anstatt «standard chemical potential».

Die Standardaffinität kann für $A = 0$ (also für das Gleichgewicht) leicht aus der Formel (10) berechnet werden, wenn die entsprechenden Werte für die relativen Aktivitäten bekannt sind. Das ist aber bei Färbvorgängen im allgemeinen nicht der Fall, denn die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten ist nicht leicht durchführbar, so daß in diesem Moment eine Hypothese eingeführt werden muß, um zum Wert der Standardaffinität zu gelangen. Diese Hypothese besteht darin, daß dem Färbeprozess – oder nennen wir ihn, wenn chemische Reaktionen nicht stattfinden, allgemein Sorptionsprozess – ein Modell zugrunde gelegt wird, z. B. im Falle der Dispersionsfarbstoffe ein Adsorptionsmodell¹⁷ oder ein Absorptionsmodell¹⁸. Nun ist das aber nicht unbedingt genügend, um zum Wert der Standardaffinität zu gelangen. Bei linearen Isothermen z. B. – abgesehen vom mit der Erfahrung nicht konsistenten Absorptionsmodell, bei welchem beide Phasen als perfekte Lösungen behandelt werden – kann für sehr verdünnte Lösungen die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes in beiden Phasen vorausgesetzt werden¹⁸. Demnach folgt für die Standardaffinität

$$\frac{x_F^\varnothing}{x_F^\sigma} = \frac{h_F^\sigma}{h_F^\varnothing} \exp\left(\frac{A_F^{\varnothing x}}{RT}\right),$$

und man sieht, daß $A_F^{\varnothing x}$ nur anhand der Bestimmung von $x_F^\varnothing/x_F^\sigma$ nicht berechnet werden kann, wenn nicht auch zusätzlich der Wert der Henryschen Konstanten $h_F^\varnothing$ und h_F^σ bekannt ist.

Wenn auch die Möglichkeit zur direkten Berechnung der Standardaffinität mittels eines hypothetischen Modells vorliegt, bedeutet das nicht viel, wenn die experimentelle Überprüfung der Richtigkeit dieses Modells oder die Auswahl zwischen verschiedenen Modellen nicht durchführbar ist¹⁹. Wie sich eine solche Sachlage auf die Berechnung der Standardaffinität auswirken kann, soll folgendes Rechenbeispiel veranschaulichen.

¹⁶ T. VICKERSTAFF, *The Physical Chemistry of Dyeing*, Oliver & Boyd, London 1954.

¹⁷ H. J. WHITE JR., *Text. Res. J.* 30 (1960) 329.

¹⁸ B. MILIČEVIĆ und F. KERN, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 2049.

¹⁹ H. ZOLLINGER, G. BACK, B. MILIČEVIĆ und A. ROSEIRA, *Melliand Textilber.* 42 (1961) 73.

* In vielen Fällen sogar nicht für $A_F^{\varnothing m}$, sondern für eine Funktion von $A_F^{\varnothing m}$ (wenn die Farbstoffmenge im Bad mit der Molarität und im Substrat mit der Molalität gegeben ist).

Tabelle I

Hypo- these	Rektifikation	Korrelations- koeffizient	« $A_F^{\circ c}$ »* für 60 °C	
$(c_F^{\varnothing})^2$	$(c_F^{\sigma})^2 = X; c_F^{\varnothing} = Y$	0,982	2950	a
			2970	b
c_F^{σ}	$c_F^{\sigma} = X; (c_F^{\varnothing})^{1/2} = Y$	0,948	3050	a
			3210	b
$(c_F^{\varnothing})^3$	$(c_F^{\sigma})^3 = X; c_F^{\varnothing} = Y$	0,990	4570	a
			4583	b
c_F^{σ}	$c_F^{\sigma} = X; (c_F^{\varnothing})^{1/3} = Y$	0,980	4569	a
			4680	b
a) Regression von X nach Y, b) Regression von Y nach X				

Es seien die folgenden experimentellen Werte gegeben:
Farbstoffmengen auf den Fasern in g/100 g

0,35, 0,45, 0,55, 0,64, 0,70, 0,80, 0,85, 0,95, 1,00, 1,07;

und die entsprechenden Farbstoffmengen im Färbebad
in g/kg

0,05, 0,12, 0,20, 0,25, 0,50, 0,50, 0,70, 0,80, 1,00, 1,25.

Es sollen jetzt zwei Hypothesen getestet werden, und
zwar:

$$\text{I. } \frac{(c_F^{\circ})^2}{c_F^{\circ}} = \exp\left(\frac{A_F^{\circ c}}{RT}\right) \text{ und II. } \frac{(c_F^{\circ})^3}{c_F^{\circ}} = \exp\left(\frac{A_F^{\circ c}}{RT}\right).$$

Das Resultat der statistischen Analyse²⁰ der gegebenen
Zahlenwerte ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Bei der
Anzahl der verwendeten Zahlenwerte und einem Signi-
fikanzniveau von 0,001 ist für den Wert des Korre-
lationskoeffizienten von $\pm 0,872$ eine Korrelation gesi-
chert.

Demnach sind die Korrelationskoeffizienten für beide
Hypothesen hochsignifikant, d.h. beide Gleichungen ge-
ben die experimentellen Werte sehr gut wieder, und man
kann zwischen ihnen nicht entscheiden. Aus der berech-
neten Regression bekommt man aber Werte, welche sich
im ungünstigsten Fall etwa um 40% unterscheiden. Die
Möglichkeit zur statistischen Datenauswertung ist mit
dem eben gegebenen Beispiel keinesfalls erschöpft, d.h.
es können Wege gefunden werden, um Probleme dieser
Art zu lösen, jedoch nur unter Voraussetzung geeigneter
Versuchsplanung.

Die Angabe eines absoluten Wertes der Standardaffi-
nität bei Färbvorgängen scheint heutzutage nach allem

* Um der üblichen Praxis näher zu bleiben, ist hier ein « $A_F^{\circ c}$ » be-
rechnet, welches wie erwähnt keinen thermodynamischen Sinn hat.
Außerdem ist dieses « $A_F^{\circ c}$ » übereinstimmend mit der früheren
Definition für die Affinität ausgedrückt und unterscheidet sich
deswegen von der «Affinität» von VICKERSTAFF (*op.cit.*) durch
das Vorzeichen.

²⁰ Für die Erklärungen über die statistische Datenauswertung vgl.
z.B.: O.L. DAVIES, *Statistical Methods in Research and Production*,
Oliver & Boyd, London 1958.

Erwähnten recht zweifelhaft zu sein, so daß die An-
wendung solcher Werte eventuell nur für Vergleichs-
zwecke sinnvoll sein kann. Aber auch dann muß stets
die Abhängigkeit der Aktivitäten von verschiedenen
Faktoren (Ionenstärke, Dielektrizitätskonstante, Kapil-
laraktivität usw.) im Sinne behalten werden. Alle diese
Faktoren können z.B. den Assoziationsgrad des Farb-
stoffes beeinflussen und dadurch auch den Sorptionsiso-
thermenverlauf¹⁸ bzw. die Standardaffinität ändern. Ein
Beispiel: Wenn im Färbebad die Farbstoffmoleküle zu
i-Komplexen (F_i) assoziiert sind und diese Komplexe
mit den nichtassozierten Molekülen (F_1) im Gleichge-
wicht stehen

$$\lambda_{F_i}^{\sigma} = (\lambda_{F_1}^{\sigma})^i, \quad (13)$$

wird die Aktivität des Farbstoffes (F)

$$\lambda_F^{\sigma} = \lambda_{F_1}^{\sigma} \quad (14)$$

der Aktivität der nichtassozierten Moleküle gleich sein²¹.
Für einen Assoziationsgrad *j* der Farbstoffmoleküle im
Substrat folgt dann für das Färbgleichgewicht

$$(\lambda_{F_i}^{\sigma})^j = (\lambda_{F_1}^{\sigma})^j \quad (15)$$

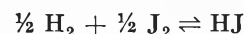
oder für die Standardaffinität

$$A_F^{\circ} = RT \ln \left[(\lambda_{F_i}^{\sigma})^j / (\lambda_{F_1}^{\sigma})^j \right]. \quad (16)$$

Die Standardaffinität ist somit vom Standardzustand
der Farbstoffassoziate sowie von deren Assoziationsgrad
abhängig. Demnach wird auch ein Vergleich zwischen
verschiedenen Farbstoffen anhand ihrer angeblichen
«Standardaffinitäten» für ein bestimmtes Substrat nur
dann zweckmäßig sein, wenn die Ermittlung derselben
unter genau denselben Bedingungen durchgeführt wor-
den ist.

Reversibilität

Der Ausdruck «reversibel» wird sehr oft zur Bezeich-
nung von zweierlei Begriffen angewendet. Der Grund
dafür liegt wahrscheinlich in der etwas abstrakten Weise
der thermodynamischen Definition der Reversibilität,
wodurch viele, denen die Thermodynamik ferner liegt,
dieses Wort zwar etymologisch gerechtfertigt, aber phy-
sikalisch-chemisch unkorrekt gebrauchen. So verstehen
manche Kinetiker²² unter dem Namen «reversible Re-
aktion» alle komplexen Reaktionen, welche in beiden
Richtungen verlaufen können und bei denen die Reak-
tionsteilnehmer in meßbaren Mengen im Gleichgewicht
stehen, z.B.



Bei atmosphärischem Druck und 25 °C ist die Standard-
affinität dieser Reaktion — 310 cal Mol⁻¹, und daraus er-
gibt sich, daß 55,8% H₂ + J₂ mit 44,2% HJ im Gleich-

²¹ Vgl. z.B. I. PRIGOGINE, *The Molecular Theory of Solutions*, North-
Holland Publ. Co., Amsterdam 1957, S. 312.

²² Vgl. z.B.: A.A. FROST und R.C. PEARSON, *Kinetics and Mechanism*,
John Wiley & Sons, New York 1953.

gewicht steht. Demgegenüber wird eine Reaktion vom Typ



als «irreversibel» bezeichnet. Mit einer Standardaffinität von $158698 \text{ cal Mol}^{-1}$ (1 At, 25°C) werden bei ihr verschwindend kleine Mengen von Aceton im Gleichgewicht mit den Oxydationsprodukten stehen können, und es wird von spezifischen Umständen abhängen, in welchem Grad die umgekehrte Reaktion wahrscheinlich sein wird.

Unglücklicherweise ist der thermodynamische Sinn der Reversibilität ein ganz anderer, und da er mit der Thermodynamik so fest verknüpft ist, daß es kaum möglich wäre, ihn dort zu ersetzen, bleibt nichts anderes übrig, als den anderen, vorher erwähnten Sinn dieses Wortes fallen zu lassen. Deswegen wenden einige Autoren «reversibel» nur in der thermodynamisch richtigen Weise an und suchen irgendeinen anderen Namen für umkehrbare Reaktionen, wie z. B. «unvollständig verlaufende»²³ oder «einander entgegengesetzte (*opposing*)»²⁴ usw. In bezug auf die sich immer schneller entwickelnde Thermodynamik der irreversiblen Prozesse^{25–30} ist eine solche Auseinanderhaltung der beiden Begriffe der Reversibilität als besonders gerechtfertigt zu betrachten.

Nun zur thermodynamischen Definition der Reversibilität: Alle Vorgänge oder Reaktionen, welche spontan verlaufen und sich einem Gleichgewicht nähern, nennt man *irreversibel* oder *natürlich*, da sie nur in einer Richtung verlaufen und da die Naturprozesse solcher Art sind.

Der irreversible Prozeß kann thermodynamisch dadurch gekennzeichnet werden, daß während seines Ablaufes im betrachteten System eine Entropiezunahme stattfindet. Das Umgekehrte von irreversiblen – also *unnatürliche* Prozesse – kann man nur in gekoppelten Systemen realisieren, nämlich auf die Weise, daß in einem System eine Entropieabnahme (unnatürlicher Prozeß) entsteht, wenn gleichzeitig im gekoppelten System ein Entropiezuwachs auftritt. Im Grenzfall, wenn die Entropieabnahme im ersten System der Entropiezunahme im zweiten System gleich ist, findet in beiden Systemen, jetzt als ein einziges betrachtet, ein *reversibler* Prozeß statt.

Um den reversiblen Prozeß^{31,32} näher zu beschreiben, betrachten wir im thermodynamischen Konfigurationsraum (Abb. 1) die Hyperfläche, welche durch

$$S = S(\dots X_j \dots X_k \dots) \quad (17)$$

gegeben ist, wobei die Entropie S als Funktion der extensiven Veränderlichen $\dots X_j \dots X_k \dots$ dargestellt wurde³³. Jeder Punkt auf dieser Hyperfläche gibt einen Gleichgewichtszustand an, denn für die ganze Fläche gilt $A = 0$. Die Nichtgleichgewichtszustände können auf diese Weise nicht dargestellt werden, aber wenn z. B. aus dem Zustand α durch sukzessive Gleichgewichtsverschiebung das System in den Zustand ω gelangt, kann unter gewissen Umständen der Weg $\alpha-\omega$ als ein *quasi-statischer* Prozeß bezeichnet werden. Exakt quasi-statische Prozesse kann es in Wirklichkeit zwar nicht geben, sondern eben nur Folgen von Gleichgewichtszuständen und Ungleichgewichtszuständen, welche durch irreversible Prozesse verbunden sind, aber man nimmt für ein gegebenes System, mit einer Relaxationszeit τ , an, daß alle Prozesse, deren Ablaufzeit größer als τ ist, annähernd quasi-statisch sind.

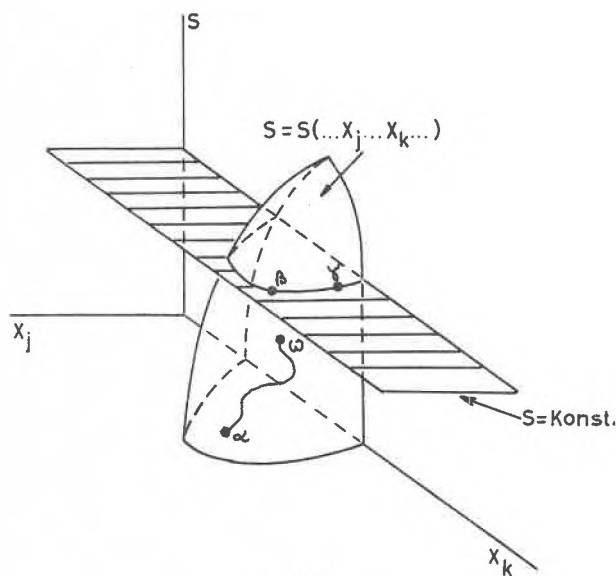


Abb. 1

Der quasi-statische Prozeß $\beta-\gamma$, der durch die Schnittlinie der Hyperfläche und der Ebene $S = \text{konst}$ gegeben ist, wird dann nach thermodynamischer Definition als ein *reversibler* Prozeß bezeichnet. Ein Beispiel: Jeder Färbvorgang ist im thermodynamischen Sinne ein irreversibler Prozeß, denn er verläuft spontan, und die Affinität, welche am Anfang des Färbvorganges einen

²³ A. EUCKEN, *op. cit.*, S. 383; E. CREMER und M. PAHL, *Kinetik der Gasreaktionen*, Verlag de Gruyter, Berlin 1961, S. 8.

²⁴ S. W. BENSON, *The Foundation of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill Book Co., New York/Toronto/London 1960, S. 26.

²⁵ S. R. DE GROOT, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1951.

²⁶ I. PRIGOCINE, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Thomes, Springfield 1955.

²⁷ J. MEIXNER und H. G. REIK, *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*, in S. FLÜGGES *Handbuch der Physik* III/2, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959.

²⁸ T. A. BAK, *Nonlinear Problems in Thermodynamics of Irreversible Processes*, in PRIGOCINES *Advances in Chemical Physics*, Vol. III, Interscience Publ., New York 1961, S. 33.

²⁹ S. ONO, *Variational Principles in Thermodynamics and Statistical Mechanics of Irreversible Processes*, *ibid.*, S. 267.

³⁰ D. G. MILLER, *Chem. Rev.* 60 (1961) 15.

³¹ Vgl. auch P. T. LANDSBERG, *Thermodynamics*, Interscience Publ., New York/London 1961.

³² Für axiomatische Formulierungen siehe G. FALK und H. JUNG, *Axiomatik der Thermodynamik*, in S. FLÜGGES *Handbuch der Physik*, *op. cit.*: G. FALK, *Naturwiss.* 46 (1959) 481.

³³ H. B. CALLEN, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York 1960.

bestimmten Wert hatte, annulliert sich beim Erreichen des Gleichgewichtes. Wenn das Färbegleichgewicht erreicht wird, ist das dann wie bekannt ein dynamischer Zustand, eine Folge von Sorption und Desorption von Farbstoffmolekülen, und der Austausch der Farbstoffmoleküle zwischen Bad und Substrat wird als ein reversibler Vorgang bezeichnet, denn während des ganzen Austausches bleibt das Gleichgewicht zwischen Substrat und Bad in bezug auf den Farbstoff makroskopisch erhalten, bzw. die Affinität im System ist stets gleich Null und die Entropie des Systems verändert sich nicht.

Es ist wohl nicht zu bestreiten, welche wichtige Rolle der quasi-statische bzw. der reversible Prozeß in den Gedankenexperimenten der klassischen Thermostatik spielte, aber auch die moderne Thermodynamik ist nicht von ihm zu trennen. LEWIS und RANDALL³⁴ z. B. drücken sich in bezug auf die Reversibilität folgendermaßen aus: «In der Auffassung des reversiblen Vorganges als der Grenze, der wir wirkliche Vorgänge in beliebigem Maße nahekommen lassen können, ist schon der Gedanke inbegriffen, daß irgendwelche Vorgänge sich durch den Grad der Irreversibilität voneinander unterscheiden.»

Dieser Grad der Irreversibilität kann mit dem vorher definierten Begriff der Affinität quantitativ erfaßt werden, indem

$$A d\xi > 0 \quad (18)$$

für alle irreversiblen Vorgänge oder Reaktionen und

$$A d\xi = 0 \quad (19)$$

für das Gleichgewicht bzw. für den reversiblen Prozeß gilt.

Wenn jetzt mit $\frac{d\xi}{dt} = v$ (20)

die Geschwindigkeit des Ablaufes des irreversiblen Vorganges oder Reaktion bezeichnet wird, folgt aus (2)

$$Av > 0 \quad (21)$$

bzw. für das Gleichgewicht

$$Av = 0. \quad (22)$$

Die Gleichung (22) kann auf zwei Weisen befriedigt werden:

$$a) \quad A = 0 \quad \text{und} \quad v = 0,$$

d. h. irgendein irreversibler Vorgang erreicht das wahre thermodynamische Gleichgewicht, wobei $A = 0$ auch $v = 0$ bedingt³⁵, und

$$b) \quad A \neq 0 \quad \text{und} \quad v \rightarrow 0$$

für einen irreversiblen Vorgang, der sich dem wahren Gleichgewicht wegen seiner kleinen Geschwindigkeit des Ablaufes (z. B. Knallgas bei Zimmertemperatur) prak-

tisch nicht nähern kann und deswegen sich in einem scheinbaren Stillstand befindet.

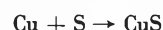
Eine dritte Art von Vorgängen oder Reaktionen, welche von PRIGOGINE und DEFAY³⁶ als *isoaffin* bezeichnet wurden, kann ebenfalls definiert werden, nämlich der Fall, wenn sich die relativen Aktivitäten der Reaktionspartner und -produkte während des ganzen Vorganges oder Reaktion nicht ändern und demnach aus (10)

$$A = \text{konst} \quad (23)$$

bzw.

$$\frac{dA}{dt} = 0 \quad (23a)$$

folgt. Solche Reaktionen oder Vorgänge sind weder durch Temperatur- noch durch Mengenänderung der Reaktionspartner umkehrbar, so lange die Dampfdrucke der Reaktionspartner vernachlässigbar sind; sie verlaufen vollständig bis zur Erschöpfung der Reaktionspartner. Dabei wird aber das Gleichgewicht nie erreicht, denn die Bedingung (5) kann eben nicht erfüllt werden. Isoaffine Reaktionen sind sehr häufig bei Festkörperreaktionen³⁷, z. B.



oder



Abschließend zu dem Thema Reversibilität und Reaktionstypen müssen noch die sogenannten oszillierenden oder pulsierenden Reaktionen erwähnt werden, wie es z. B. die durch Jodsäure katalysierte Reduktion des Wasserstoffperoxydes in wäßrigen Lösungen ist³⁸. Wegen der oszillierend veränderlichen Ablaufgeschwindigkeit sind aber hier die Zusammenhänge recht kompliziert²⁸, so daß sie im Rahmen dieses Artikels nicht besprochen werden können.

Wie die angeführten Beispiele zeigen sollen, ist der Begriff der Reversibilität, genau wie jener der Affinität, streng und exakt thermodynamisch definiert, und es kann nur verwirrend oder sogar irreführend wirken, wenn der Sinn dieses Begriffes, aus welchen Gründen es auch sei, einer Revision unterworfen wird, z. B. jener der «Einteilung der Färbungen (auf Grund der Affinitätskräfte) in reversible und irreversible».¹

Ablaufgeschwindigkeit des Färbvorganges

Da, wie erwähnt, jeder Färbvorgang als ein irreversibler Prozeß behandelt werden kann, ist es von Interesse, die Thermodynamik solcher Prozesse auch am Färbvorgang zu diskutieren. Vor einiger Zeit wurde von UEDAIRA*³⁹ ein solcher Versuch für die Färbung mit Direktfarbstoffen durchgeführt, und hier soll an einem nur viel einfacheren Modell das Prinzip dieser Methode erörtert werden.

Als einfachstes Modell für einen Färbvorgang kann man sich ein geschlossenes System denken, welches mit

* Ich danke dem Autor für die englische Übersetzung des japanischen Originals.

³⁶ I. PRIGOGINE und R. DEFAY, *Thermodynamique Chimique*, Dunod, Paris 1944–1946.

³⁷ z. B.: A. J. E. WELCH, *Solid-Solid Reactions*, in W. E. GARNERS *Chemistry of the Solid State*, Butterworth Sci. Publ., London 1955, S. 297.

³⁸ W. C. BRAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 43 (1921) 1262.

³⁹ H. UEDAIRA, *J. Soc. Text. Cell. Ind. (Japan)* 16 (1960) 403.

³⁴ G. N. LEWIS und M. RANDALL, *Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen*, deutsche Übersetzung von O. REDLICH, Verlag Springer, Wien 1927, S. 96.

³⁵ Vgl. z. B.: J. MEIXNER, *Kolloid-Z.* 134 (1953) 3.

der Umgebung wohl Energie, aber nicht Masse austauschen kann. Dieses System soll diskontinuierlich sein, d.h. in zwei offene Subsysteme eingeteilt sein – das Färbegrad (I) und das Substrat (II) – zwischen welchen sowohl Energie wie auch Masse (Farbstoff) ausgetauscht werden können*.

Für das betrachtete System müssen erstens die beiden Erhaltungsgesetze

$$dM^I + dM^{II} = 0 \quad (24)$$

für Erhaltung der Masse und

$$dU^I + dU^{II} = dU \quad (25)$$

für Erhaltung der Energie gültig sein. Zweitens wird nach dem ersten Hauptsatz die Änderung der inneren Energie U des Systems

$$dU = q - w \quad (26)$$

von der mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemenge q und der geleisteten Arbeit w abhängig sein.

Außerdem wird der Ablauf des irreversiblen Prozesses auch eine Entropiezunahme des Systems erfordern, für welche unter Berücksichtigung von (26) und bei konstant gehaltener Temperatur

$$dS = \frac{q}{T} + \frac{A}{T} dM \quad (27)$$

geschrieben werden kann, wenn mit $dM = dM^{II} = -dM^I$ die ausgetauschte Farbstoffmenge bezeichnet ist.

Wie nun aus (27) zu entnehmen ist, vergrößert sich die Entropie des Systems aus zwei Gründen: wegen der Wechselwirkung mit der Umgebung

$$d_e S = \frac{q}{T} \quad (28)$$

und wegen dem im Inneren des Systems ablaufenden irreversiblen Prozeß

$$d_i S = \frac{A}{T} dM. \quad (29)$$

Wenn jetzt die zeitliche Änderung des inneren Teiles der Entropie, d.h. die innere Entropieproduktion σ , betrachtet wird und der Massenfluß (bzw. Farbstofffluß) zwischen den beiden Subsystemen mit

$$J = \frac{dM}{dt}$$

bezeichnet wird, bekommt man

$$T \frac{d_i S}{dt} \equiv T \sigma = A J. \quad (30)$$

Die innere Entropieproduktion ist also dem Produkt der Affinität und des entsprechenden Flusses proportional. Für den Fall, daß der betrachtete irreversible Prozeß vom Markoffschen Typ ist (der Fluß hängt nur vom

augenblicklichen Wert der Affinität ab) und die Affinität nicht zu groß ist, folgt aus (30) als Resultat einer statistisch-mechanischen Analyse^{40,41} die lineare Beziehung

$$J = L A, \quad (31)$$

wobei L der sogenannte phänomenologische Koeffizient ist.

Nun haben wir eine direkte Verknüpfung des Massenflusses, mit anderen Worten der Färbegeschwindigkeit und der Affinität des Färbeprozesses. Es bleibt nur noch übrig, einen expliziten physikalisch-chemischen Ausdruck für den Koeffizienten L zu finden. Ohne in Einzelheiten zu gehen, kann aus der Analogie mit dem ersten Fickschen Gesetz qualitativ angenommen werden, daß L dem Diffusionskoeffizienten D des Farbstoffes im Substrat proportional sein muß. Für den Standardzustand folgt nun

$$J^\circ \propto D A^\circ, \quad (32)$$

also die Standardfärbegeschwindigkeit ist dem Produkt der Standardaffinität und des Diffusionskoeffizienten proportional.

Es wird offen gelassen, ob das eben abgeleitete J° auch einen praktischen Wert als Maß für die Färbegeschwindigkeit haben kann, jedoch muß betont werden, daß das hier zu Demonstrationszwecken ausgewählte Modell in jedem Fall zu simplifiziert ist, um einen wirklichen Färbeprozess zu beschreiben. Es sei nur nebenbei erwähnt, daß parallel zum Massentransport bei Färbeprozessen allgemein auch ein Energiefluß stattfinden wird und daß an der Grenzfläche zwischen Substrat und Färbegrad gewöhnlich ein Grenzflächenpotential existiert, daß die Färbungen meist in Anwesenheit von verschiedenen Färbegradzusätzen durchgeführt werden usw. Dementsprechend wird für die Beschreibung des Färbeprozesses anstatt einer Gleichung (31) ein System von phänomenologischen Gleichungen notwendig sein, die einzelnen Gleichungen werden aus mehreren Gliedern zusammengesetzt sein, die phänomenologischen Koeffizienten* werden von einer größeren Anzahl von Faktoren abhängig sein, und dazu muß noch die Frage geklärt werden, inwieweit die Annahme der Linearität der phänomenologischen Gleichungen^{28,29} für einen Färbeprozess zutreffend ist.

Trotz der theoretischen Schwierigkeiten, die noch zu überwinden sind, verspricht immerhin der neue Aspekt der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse gerade im färberischen Gebiet eine schon längst vermißte Synthese der verschiedenen zur Verfügung stehenden experimentellen Daten, und damit dürfte auch eine intensivierte Tätigkeit in dieser Richtung erwartet werden.

Herrn Direktor Dr. F. KERN und Herrn Dr. H. H. BÜHLER danke ich bestens für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise.

* Über die Beziehung zwischen den phänomenologischen Koeffizienten vgl. ONSAGER, *loc. cit.*

⁴⁰ L. ONSAGER, *Physic. Rev.* 37 (1931) 405, 38 (1931) 2265.

⁴¹ H. B. G. CASIMIR, *Rev. Mod. Physics* 17 (1945) 343.

* Aus Gründen der Vereinfachung wurde die Diskussion nur auf den Farbstoffaustausch und Systeme ohne freie elektrische Ladung beschränkt.