

# ÜBER DIE THEORIE DER REAKTIVFARBSTOFFE UND IHRE VERWENDUNG ZUM FÄRBen VON ZELLULOSEFASERN (II)\*

DIE UNTERSUCHUNG DER KINETIK DER FÄRBEPROZESSE

Von

Z. CsÚRÖS, J. ZOBOR-FRANKL und F. BILLES

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie und Lehrstuhl für Physikalische Chemie  
Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 31. Oktober 1966)

Mit der Reaktionskinetik der sich in den reaktiven Farbstofflösungen in Anwesenheit von Zellulose im heterogenen System abspielenden Prozesse befaßten sich zahlreiche Forscher. Da der Ablauf dieser Prozesse in Mehrkomponentensystem außerordentlich kompliziert ist, wurden bisher noch keine solche komplexe Untersuchungen durchgeführt, die sich auf alle Teilvorgänge erstreckten.

Eine Gruppe der Forscher untersuchte die Reaktionen wasserlöslicher Polyolen mit reaktiven Farbstoffen. PRESTON und Mitarb. [1] stellten durch Untersuchungen mit Mannit und Sorbit fest, daß die Reaktionskinetik von erster Ordnung sei. INGAMELLS und Mitarb. [2] kamen zu einem ähnlichen Ergebnis, als sie reaktive Farbstoffe vom Dichlortriazintyp mit Alkoholen und Kohlenhydraten reagieren ließen. Entsprechend ihrer Erfahrung ist die Reaktion in reaktionskinetischer Hinsicht von erster Ordnung. Die Untersuchungen wurden in Pufferlösungen ausgeführt, dadurch konnte die Hydroxyl-Ionenkonzentration auf konstantem Wert gehalten werden. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist daher nur als eine pseudo-monomolekulare Konstante zu betrachten. Sie betonten, daß diese in Zellulose-Modellverbindungen erhaltenen Werte nur annähernd sind, zumal sich die Reaktion des Farbstoffes mit der Zellulose in einem heterogenen System abspielt und ihr Ablauf auch von solchen Faktoren beeinflusst wird, die in der homogenen Phase, also in der wäßrigen Lösung der Modellverbindung nicht vorhanden sind.

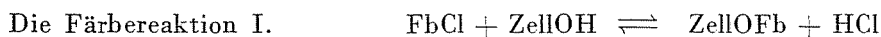
Eine andere Gruppe der Forscher untersuchte die Hydrolyse der chemischen Bindung zwischen der Zellulose und dem reaktiven Farbstoff. SENN und Mitarb. [3, 4] verwendeten zu ihren Versuchen solche Farbstoffe, die gleiche 1-Amino-4-phenylaminoantrachinon-2-Sulfonsäure-Chromophore und vier verschiedene reaktive Gruppen enthielten. Sie stellten fest, daß die Hydrolyse der Verbindungen, die durch die Reaktion der wasserlöslichen

\* Über die Theorie der Reaktivfarbstoffe und ihre Verwendung zum Färben von Zellulosefasern. I. Teil Z. Csürös—J. Zobor-Frankl: Periodica Polytechnica (Chem. Eng.) 10, 75 (1966).

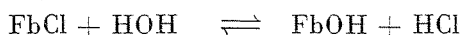
Polyolen mit den  $\beta$ -Oxyäthylsulfon-Schwefelsäureester-Gruppen bzw. Mono- und Dichlortriazin-Gruppen enthaltenden Farbstoffen entstanden sind, kinetisch erster Ordnung waren. ELŐD und NAKAHARA [5] versuchten die Frage ebenfalls indirekt, durch Verfolgung des Desorptionsprozesses zu klären. Sie hydrolysierten die Bindung des reaktiven Farbstoffes und der Zellulose in alkalischem Medium und gelangten zu ähnlichen Feststellungen.

Zur besseren Erkenntnis des reaktiven Färbeprozesses schien es notwendig, die Kinetik der parallelen Reaktionen zu untersuchen.

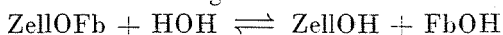
Laut unserer vorangehenden Mitteilung [6] spielen sich folgende Reaktionen ab:



Die Hydrolyse des Farbstoffes: II.



Die Hydrolyse der Farbstoff-Zellulose-Bindung: III.



Die Adsorption des Farbstoffes: IV.



Bezeichnungen:

FbCl: Farbstoff

ZellOH: Zellulose (Baumwollgewebe)

t: Zeit

c: Konzentration [Mol/l]

$c^0$ : Ausgangskonzentration ( $t = 0$ )

K: Gleichgewichtskonstante

k: Geschwindigkeitskonstante (der untere Index gibt die Reaktionszahl an, der obere Pfeil entspricht der Richtung der aufgeschriebenen Reaktion)

$\Gamma$ : Adsorption [Mol/m<sup>2</sup>]

Die Adsorption der reaktiven Farbstoffe auf der Zellosoberfläche befriedigt — nach unseren Untersuchungen — in der Anfangsperiode des Färbeprozesses in neutralem Medium den linearen Anfangsabschnitt der Langmuir-Isotherme; die Gleichung der linearen Isotherme ist [7]:

$$\Gamma_{\text{FbCl}} = \frac{A}{RT} \cdot c_{\text{FbCl}} \quad (1)$$

wobei unter A eine Konstante,

unter R die Gaskonstante und

unter T die absolute Temperatur in K° zu verstehen ist.

Die Bildungs- bzw. Verbrauchs-Geschwindigkeit der Stoffe des Systems ist:

$$\frac{dz_{\text{ZellOFb}}}{dt} = \bar{k}_I \cdot c_{\text{ZellOH}} \cdot c_{\text{FbCl}} - \bar{k}_I \cdot c_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{ZellOFb}} - \bar{k}_{III} \cdot c_{\text{ZellOFb}} \cdot c_{\text{HOH}} + \bar{k}_{III} \cdot c_{\text{ZellOH}} \cdot c_{\text{FbOH}} \quad (2)$$

$$\frac{dc_{\text{HOH}}}{dt} = 0 \quad \text{da} \quad c_{\text{HOH}} = c_{\text{HOH}}^{\circ} \quad (3)$$

konstant, weil Wasser in Überschuß vorhanden ist

$$\frac{dc_{\text{ZellOH}}}{dt} = -\bar{k}_I \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{ZellOH}} + \bar{k}_I \cdot c_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{ZellOFb}} - \bar{k}_{III} \cdot c_{\text{ZellOFb}} \cdot c_{\text{HOH}} + \bar{k}_{III} \cdot c_{\text{ZellOH}} \cdot c_{\text{FbOH}} \quad (4)$$

$$\frac{dc_{\text{FbOH}}}{dt} = \bar{k}_{II} \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{HOH}} - \bar{k}_{II} \cdot c_{\text{FbOH}} \cdot c_{\text{HCl}} + \bar{k}_{III} \cdot c_{\text{ZellOFb}} \cdot c_{\text{HOH}} - \bar{k}_{III} \cdot c_{\text{ZellOH}} \cdot c_{\text{FbHO}} \quad (5)$$

$$\frac{dc_{\text{FbCl}}}{dt} = \frac{\partial c_{\text{FbCl}}}{\partial \Gamma_{\text{FbCl}}} \cdot \frac{\partial \Gamma_{\text{FbCl}}}{\partial t} - \bar{k}_I \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{ZellOH}} + \bar{k}_I \cdot c_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{ZellOFb}} - \bar{k}_{II} \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{HOH}} + \bar{k}_{II} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{FbOH}} \quad (6)$$

$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = \bar{k}_I \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{ZellOH}} - \bar{k}_I \cdot c_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{ZellOFb}} - \bar{k}_{II} \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{HOH}} - \bar{k}_{II} \cdot c_{\text{FbOH}} \cdot c_{\text{HCl}} \quad (7)$$

Es bestehen noch folgende Zusammenhänge:

1. Die Zellulosemenge ist während des Reaktionsverlaufes konstant:

$$c_{\text{ZellOFb}} + c_{\text{ZellOH}} = c_{\text{ZellOH}}^{\circ} \quad (8)$$

d. h.

$$\frac{dc_{\text{ZellOFb}}}{dt} + \frac{dc_{\text{ZellOH}}}{dt} = 0. \quad (9)$$

2. Die Farbstoffkonzentration im System ist konstant

$$c_{\text{ZellOFb}} + c_{\text{FbOH}} + c_{\text{FbCl}} + \frac{vG}{V} \cdot \Gamma_{\text{FbCl}} = c_{\text{FbCl}}^{\circ} \quad (10)$$

wobei  $v$  = spezifische Oberfläche der Zellulose ( $\text{m}^2/\text{g}$ )  
 $V$  = Volumen der Lösung (l)  
 $G$  = Massengewicht der Zellulose

Es soll  $\frac{v \cdot G}{V} = \alpha$  sein, dann ist

$$\frac{dc_{\text{ZellOFb}}}{dt} + \frac{dc_{\text{FbOH}}}{dt} + \frac{dc_{\text{FbCl}}}{dt} + \alpha \frac{d\Gamma_{\text{FbCl}}}{dt} = 0. \quad (11)$$

Substituiert man die Gleichungen (2) und (4) in (9), dann ist

$$\bar{k}_{\text{III}} \cdot c_{\text{ZellOFb}} \cdot c_{\text{HOH}} - \bar{k}_{\text{III}} \cdot c_{\text{ZellOH}} \cdot c_{\text{FbOH}} = 0. \quad (12)$$

3. Weiterhin ist

$$\frac{\bar{k}_{\text{III}}}{\bar{k}_{\text{III}}} = K_{\text{III}} = \frac{c_{\text{ZellOH}} \cdot c_{\text{FbOH}}}{c_{\text{ZellOFb}} \cdot c_{\text{HOH}}}. \quad (13)$$

Unter Berücksichtigung der obigen Nebenbedingungen gestalten sich die Gleichungen (2), (4), (5), (6) und (7) wie folgt:

$$\frac{dc_{\text{ZellOFb}}}{dt} \cdot \bar{k}_1 \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{ZellOH}} - \bar{k}_1 \cdot c_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{ZellOFb}} \quad (14)$$

$$\frac{dc_{\text{ZellOH}}}{dt} = -\bar{k}_1 \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{ZellOH}} + \bar{k}_1 \cdot c_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{ZellOFb}} \quad (15)$$

$$\frac{dc_{\text{FbOH}}}{dt} = \bar{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{HOH}} - \bar{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{FbOH}} \cdot c_{\text{HCl}} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{FbCl}}}{dt} = & -\frac{\partial c_{\text{FbCl}}}{\partial \Gamma_{\text{FbCl}}} \cdot \frac{\partial \Gamma_{\text{FbCl}}}{\partial t} - \bar{k}_1 \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{ZellOH}} + \\ & + \bar{k}_1 \cdot c_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{ZellOFb}} - \bar{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{HOH}} + \bar{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{FbOH}} \cdot c_{\text{HCl}} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = & \bar{k}_1 \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{ZellOH}} - \bar{k}_1 \cdot c_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{ZellOFb}} - \bar{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{FbOH}} \cdot c_{\text{HCl}} + \\ & + \bar{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{FbCl}} \cdot c_{\text{HOH}}. \end{aligned} \quad (18)$$

Auf Grund der Gleichung (13) ist

$$K_{\text{III}} \cdot c_{\text{HOH}}^\circ \cdot dc_{\text{ZellOFb}} = c_{\text{ZellOH}} \cdot dc_{\text{FbOH}} + c_{\text{FbOH}} \cdot dc_{\text{ZellOH}}, \quad (19)$$

da laut Voraussetzung

$$c_{\text{HOH}} = c_{\text{HOH}}^\circ.$$

Auf Grund der Gleichung (9) ist

$$dc_{ZellOFb} = dc_{ZellOH}$$

Daher:

$$-K_{III} \cdot c_{HOH}^{\circ} \cdot dc_{ZellOFb} = c_{ZellOH} \cdot dc_{FbOH} + c_{FbOH} \cdot dc_{ZellOH} \quad (20)$$

Wenn man die Gleichung (20) ordnet:

$$-\frac{dc_{ZellOH}}{c_{ZellOH}} = \frac{dc_{FbOH}}{K_{III} \cdot c_{HOH}^{\circ} + c_{FbOH}} \quad (21)$$

und integriert:

$$-\ln c_{ZellOH} = \ln(K_{III} \cdot c_{HOH}^{\circ} + c_{FbOH}) + D \quad (22)$$

In dieser Gleichung ist  $D$  eine Integrationskonstante. Falls  $t = 0$ , dann sind

$$c_{ZellOH} = c_{ZellOH}^{\circ} \quad \text{und} \quad c_{FbOH} = 0.$$

d. h.

$$D = -\ln(c_{ZellOH}^{\circ} \cdot c_{HOH}^{\circ} \cdot K_{III}).$$

Zur Vereinfachung führen wir neuere Konstanten ein:

$$\beta = K_{III} \cdot c_{HOH}^{\circ} \quad (23)$$

$$\gamma = K_{III} \cdot c_{ZellOH}^{\circ} \cdot c_{HOH}^{\circ} \quad (24)$$

Die Gleichung (22) gestaltet sich wie folgt:

$$c_{ZellOH} = \frac{c_{ZellOH}^{\circ} \cdot c_{HOH}^{\circ} \cdot K_{III}}{K_{III} \cdot c_{HOH}^{\circ} + c_{FbOH}} = \frac{\gamma}{\beta + c_{FbOH}} \quad (25)$$

Diese Gleichung zeigt, daß bei der Reaktion zwischen der Zellulose-Konzentration und der Konzentration des hydrolysierten Farbstoffes ein Zusammenhang besteht. Die Gleichung enthält aber noch immer Unbekannte.

Durch Berücksichtigung der Gleichung (9) ergibt sich:

$$\begin{aligned} c_{ZellOFb} &= c_{ZellOH}^{\circ} - c_{ZellOH} = c_{ZellOH}^{\circ} - \frac{\gamma}{\beta + c_{FbOH}} = \\ &= \frac{c_{ZellOH}^{\circ} \cdot \beta - \gamma + c_{ZellOH}^{\circ} \cdot c_{FbOH}}{\beta + c_{FbOH}} \end{aligned} \quad (26)$$

und daher ist

$$c_{\text{ZellOFb}} = c_{\text{ZellOH}}^{\circ} \frac{c_{\text{FbOH}}}{\beta + c_{\text{FbOH}}}. \quad (27)$$

[Auf Grund der Definitionen (23) und (24) ist nämlich

$$c_{\text{ZellOH}}^{\circ} \cdot \beta - \gamma = 0.]$$

Die Gleichung (27) liefert einen Zusammenhang zwischen der Konzentration des hydrolysierten Farbstoffes und der entstandenen Zellulose-Farbstoff-Verbindung. Die Gleichung (17) kann durch Benützung der Gleichungen (15) und (16) aufgeschrieben werden.

$$dc_{\text{FbCl}} = - \frac{\partial c_{\text{FbCl}}}{\partial \Gamma_{\text{FbCl}}} \cdot d\Gamma_{\text{FbCl}} + dc_{\text{ZellOH}} - dc_{\text{FbOH}}. \quad (28)$$

Die Gleichung (18) erhält durch Anwendung von (14) und (16) folgende Form:

$$dc_{\text{HCl}} = dc_{\text{ZellOFb}} + dc_{\text{FbOH}}. \quad (29)$$

Bei Berücksichtigung der Gleichung (27) ist

$$dc_{\text{ZellOFb}} = c_{\text{ZellOH}}^{\circ} \frac{\beta}{(\beta + c_{\text{FbOH}})^2} \cdot dc_{\text{FbOH}} = \frac{\gamma}{(\beta + c_{\text{FbOH}})^2} \cdot dc_{\text{FbOH}}. \quad (30)$$

Auf Grund von (25) ist jedoch

$$dc_{\text{ZellOH}} = - \frac{\gamma}{(\beta + c_{\text{FbOH}})^2} \cdot dc_{\text{FbOH}}. \quad (31)$$

d. h. die Gleichung (29) gestaltet sich wie folgt

$$dc_{\text{HCl}} = \left[ \frac{\gamma}{(\beta + c_{\text{FbOH}})^2} + 1 \right] dc_{\text{FbOH}}. \quad (32)$$

Durch Integrierung dieser Gleichung erhält man

$$c_{\text{HCl}} = - \frac{\gamma}{\beta + c_{\text{FbOH}}} + c_{\text{FbOH}} + E. \quad (33)$$

wobei  $E$  eine Integrationskonstante bedeutet.

Falls  $t = 0$ , dann ist  $c_{\text{FbOH}} = 0$  und  $c_{\text{HCl}} = 0$ . d. h.

$$E = \frac{\gamma}{\beta} = c_{\text{ZellOH}}^{\circ}$$

d. h.

$$c_{\text{HCl}} = -\frac{\gamma}{\beta + c_{\text{FbOH}}} + c_{\text{FbOH}} + c_{\text{ZellOH}}^{\circ} \quad (34)$$

und daraus folgt auf Grund von (23) und (24)

$$c_{\text{HCl}} = \frac{(\beta + c_{\text{ZellOH}}^{\circ}) c_{\text{FbOH}} + c_{\text{FbOH}}^2}{\beta + c_{\text{FbOH}}} \quad (35)$$

Wir führen eine neue Konstante ein:

$$\beta + c_{\text{ZellOH}}^{\circ} = \delta \quad (36)$$

weshalb

$$c_{\text{HCl}} = \frac{\delta \cdot c_{\text{FbOH}} + c_{\text{FbOH}}^2}{\beta + c_{\text{FbOH}}} \quad (37)$$

Bei Berücksichtigung der linearen Adsorption bei der Lösung der Gleichung (6):

$$\frac{\partial c_{\text{FbCl}}}{\partial \Gamma_{\text{FbCl}}} = \frac{RT}{A} \quad (38)$$

Dies in Gleichung (6) substituiert:

$$dc_{\text{FbCl}} = -\frac{RT}{A} \cdot d\Gamma_{\text{FbCl}} - \frac{\gamma}{(\beta + c_{\text{FbOH}})^2} \cdot dc_{\text{FbOH}} - dc_{\text{FbOH}} \quad (39)$$

Nach Gleichung (11) ist

$$d\Gamma_{\text{FbCl}} = -\frac{1}{\alpha} (dc_{\text{ZellOH}} + dc_{\text{FbOH}} + dc_{\text{FbCl}}) \quad (40)$$

d. h.

$$d\Gamma_{\text{FbCl}} = -\frac{1}{\alpha} \left[ \frac{\gamma}{(\beta + c_{\text{FbOH}})^2} \cdot dc_{\text{FbOH}} + dc_{\text{FbOH}} + dc_{\text{FbCl}} \right] \quad (41)$$

Bei Beachtung dieser Zusammenhänge gestaltet sich Gleichung (39) wie folgt:

$$dc_{\text{FbCl}} = \frac{RT}{Az} \cdot \left[ \frac{\gamma}{(\beta + c_{\text{FbOH}})^2} \cdot db_{\text{FbOH}} + dc_{\text{FbOH}} + dc_{\text{FbCl}} \right] - \frac{\gamma}{(\beta + c_{\text{FbOH}})^2} \cdot dc_{\text{FbOH}} - dc_{\text{FbOH}} \quad (42)$$

Zur Vereinfachung sei

$$\frac{RT}{Az} = \varepsilon. \quad (43)$$

Substituiert man Gleichung (43) in (42):

$$- dc_{\text{FbCl}} = \left[ \frac{\gamma}{(\beta + c_{\text{FbOH}})^2} + 1 \right] dc_{\text{FbOH}} \quad (44)$$

und integriert:

$$- c_{\text{FbCl}} = - \frac{\gamma}{\beta + c_{\text{FbOH}}} + c_{\text{FbOH}} + F \quad (45)$$

wobei  $F$  eine Integrationskonstante ist.

Falls  $t = 0$ , dann ist

$$c_{\text{FbOH}} = 0 \quad \text{und} \quad c_{\text{FbCl}} = c_{\text{FbCl}}^{\circ}$$

demzufolge

$$F = - c_{\text{FbCl}}^{\circ} + c_{\text{ZellOH}}^{\circ}$$

d. h.

$$c_{\text{FbCl}} = \frac{\gamma}{\beta + c_{\text{FbOH}}} - c_{\text{FbOH}} + c_{\text{FbCl}}^{\circ} - c_{\text{ZellOH}}^{\circ} \quad (46)$$

bzw. auf gleichen Nenner gebracht

$$c_{\text{FbCl}} = \frac{\gamma - c_{\text{FbOH}} \cdot \beta - c_{\text{FbOH}}^2 + c_{\text{FbCl}}^{\circ} \cdot \beta - c_{\text{ZellOH}}^{\circ} \cdot \beta + c_{\text{FbCl}}^{\circ} \cdot c_{\text{FbOH}} - c_{\text{ZellOH}}^{\circ} \cdot c_{\text{FbOH}}}{\beta + c_{\text{FbOH}}} \quad (47)$$

Wir führen zur Vereinfachung weitere Konstanten ein:

$$\varphi = \gamma - c_{\text{ZellOH}}^{\circ} \cdot \beta + c_{\text{FbCl}}^{\circ} \cdot \beta = c_{\text{FbCl}}^{\circ} \cdot \beta \quad (48)$$

$$\psi = c_{\text{FbCl}}^{\circ} - c_{\text{ZellOH}}^{\circ} - \beta \quad (49)$$



dementsprechend ist

$$c_{\text{FbCl}} = \frac{\varphi + \psi \cdot c_{\text{FbOH}} - c_{\text{FbOH}}^2}{\beta + c_{\text{FbOH}}} \quad (50)$$

Wir können also die Stoffkonzentrationen des Systems mit Hilfe von  $c_{\text{FbOH}}$  ausdrücken.

Durch Einsetzen der Gleichungen (3), (37) und (50) in (16) erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{FbOH}}}{dt} = & \vec{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{HOH}}^{\circ} \frac{\varphi + \psi \cdot c_{\text{FbOH}} - c_{\text{FbOH}}^2}{\beta + c_{\text{FbOH}}} - \\ & - \vec{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{FbOH}} \frac{\delta \cdot c_{\text{FbOH}} + c_{\text{FbOH}}^2}{\beta + c_{\text{FbOH}}} \end{aligned} \quad (51)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{FbOH}}}{dt} = & \frac{\vec{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{HOH}}^{\circ} \cdot \varphi + \vec{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{HOH}}^{\circ} \cdot \psi \cdot c_{\text{FbOH}}}{\beta + c_{\text{FbOH}}} - \\ & - \frac{(\vec{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{HOH}} + \vec{k}_{\text{II}} \cdot \delta) c_{\text{FbOH}}^2 - \vec{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{FbOH}}^3}{\beta + c_{\text{FbOH}}} \end{aligned} \quad (52)$$

Wir führen neuere Konstanten ein:

$$\mu = \vec{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{HOH}}^{\circ} \cdot \varphi \quad (53)$$

$$\nu = \vec{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{HOH}}^{\circ} \cdot \psi \quad (54)$$

$$\varrho = \vec{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{HOH}}^{\circ} + \vec{k}_{\text{II}} \cdot \delta \quad (55)$$

Die Differentialgleichung (52) separiert:

$$dt = \frac{\beta + c_{\text{FbOH}}}{\mu + \nu \cdot c_{\text{FbOH}} - \varrho \cdot c_{\text{FbOH}}^2 - \vec{k}_{\text{II}} \cdot c_{\text{FbOH}}^3} \cdot dc_{\text{FbOH}} \quad (56)$$

Der Nenner ist hier ein Ausdruck dritten Grades. Da das drittgradige Glied negativ ist, hat der Wurzelfaktor folgende Form:

$$\vec{k}_{\text{II}} (\sigma_1 - c_{\text{FbOH}}) (\sigma_2 - c_{\text{FbOH}}) (\sigma_3 - c_{\text{FbOH}}) \quad (57)$$

wo die  $\sigma$ -s die Wurzeln der Gleichung bedeuten.

Auf Teilbrüche zerlegt:

$$\begin{aligned} \frac{\beta + c_{\text{FbOH}}}{(\sigma_1 - c_{\text{FbOH}}) (\sigma_2 - c_{\text{FbOH}}) (\sigma_3 - c_{\text{FbOH}})} = & \frac{L}{\sigma_1 - c_{\text{FbOH}}} + \\ & + \frac{M}{\sigma_2 - c_{\text{FbOH}}} + \frac{N}{\sigma_3 - c_{\text{FbOH}}} \end{aligned} \quad (58)$$

Daher ist

$$\beta + c_{\text{FbOH}} = L(\sigma_2 - c_{\text{FbOH}})(\sigma_3 - c_{\text{FbOH}}) + M(\sigma_1 - c_{\text{FbOH}})(\sigma_3 - c_{\text{FbOH}}) + N(\sigma_1 - c_{\text{FbOH}})(\sigma_2 - c_{\text{FbOH}}) \quad (59)$$

wenn

$$c_{\text{FbOH}} = \sigma_1 \quad L = \frac{\beta + \sigma_1}{(\sigma_2 - \sigma_1)(\sigma_3 - \sigma_1)} \quad (60/a)$$

$$c_{\text{FbOH}} = \sigma_2 \quad M = \frac{\beta + \sigma_2}{(\sigma_1 - \sigma_2)(\sigma_3 - \sigma_2)} \quad (60/b)$$

$$c_{\text{FbOH}} = \sigma_3 \quad N = \frac{\beta + \sigma_3}{(\sigma_1 - \sigma_3)(\sigma_2 - \sigma_3)}, \quad (60/c)$$

d. h. (56) kann wie folgt umgestaltet werden:

$$dt = \frac{1}{\bar{k}_{\text{II}}} \left[ \frac{L}{\sigma_1 - c_{\text{FbOH}}} + \frac{M}{\sigma_2 - c_{\text{FbOH}}} + \frac{N}{\sigma_3 - c_{\text{FbOH}}} \right] dc_{\text{FbOH}}. \quad (61)$$

Integriert:

$$t = \frac{1}{\bar{k}_{\text{II}}} \left[ -L \ln(\sigma_1 - c_{\text{FbOH}}) - M \ln(\sigma_2 - c_{\text{FbOH}}) - N \ln(\sigma_3 - c_{\text{FbOH}}) \right] + P, \quad (62)$$

wobei P eine Integrationskonstante ist.

Falls  $t = 0$ , dann ist  $c_{\text{FbOH}} = 0$  und

$$P = \frac{1}{\bar{k}_{\text{II}}} L \ln \sigma_1 + \frac{1}{\bar{k}_{\text{II}}} M \ln \sigma_2 + \frac{1}{\bar{k}_{\text{II}}} N \ln \sigma_3.$$

Die Lösung der Differentialgleichung (56) ist daher

$$\bar{k}_{\text{II}} \cdot t = \ln \left[ \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_1 - c_{\text{FbOH}}} \right)^L \cdot \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_2 - c_{\text{FbOH}}} \right)^M \cdot \left( \frac{\sigma_3}{\sigma_3 - c_{\text{FbOH}}} \right)^N \right]$$

bzw.

$$(\sigma_1 - c_{\text{FbOH}})^L \cdot (\sigma_2 - c_{\text{FbOH}})^M \cdot (\sigma_3 - c_{\text{FbOH}})^N = \sigma_1^L \cdot \sigma_2^M \cdot \sigma_3^N \cdot e^{-\bar{k}_{\text{II}} \cdot t}. \quad (64)$$

Da aus (64)  $c_{\text{FbOH}}$  nicht ausgedrückt werden kann, muß die Gleichung (63) d. h. bei logarithmierter Form der Reihenentwicklung unterzogen werden

$$k_{\text{II}} \cdot t = -L \ln \left( 1 - \frac{c_{\text{FbOH}}}{\sigma_1} \right) - M \ln \left( 1 - \frac{c_{\text{FbOH}}}{\sigma_2} \right) - N \ln \left( 1 - \frac{c_{\text{FbOH}}}{\sigma_3} \right). \quad (65)$$

In erster Annäherung ist:

$$[\ln(1-x) = -x \quad \text{und} \quad c_{\text{FbOH}} \ll \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3]$$

$$\bar{k}_{11} \cdot t = L \frac{c_{\text{FbOH}}}{\sigma_1} + M \frac{c_{\text{FbOH}}}{\sigma_2} + N \frac{c_{\text{FbOH}}}{\sigma_3}, \quad (66)$$

d. h.

$$c_{\text{FbOH}} = \frac{\bar{k}_{11}}{\frac{L}{\sigma_1} + \frac{M}{\sigma_2} + \frac{N}{\sigma_3}} \cdot t = \eta t, \quad (67)$$

wobei  $\eta = \text{Konstante}$ .

In zweiter Annäherung ist:

$$\left[ \ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} \quad \text{und} \quad c_{\text{FbOH}} \ll \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \right]$$

$$\begin{aligned} \bar{k}_{11} \cdot t = L \left( \frac{c_{\text{FbOH}}}{\sigma_1} + \frac{c_{\text{FbOH}}^2}{2\sigma_1^2} \right) + M \left( \frac{c_{\text{FbOH}}}{\sigma_2} + \frac{c_{\text{FbOH}}^2}{2\sigma_2^2} \right) + \\ + N \left( \frac{c_{\text{FbOH}}}{\sigma_3} + \frac{c_{\text{FbOH}}^2}{2\sigma_3^2} \right). \end{aligned} \quad (68)$$

Daraus folgt

$$c_{\text{FbOH}} = \frac{- \left( \frac{L}{\sigma_1} + \frac{M}{\sigma_2} + \frac{N}{\sigma_3} \right) + \sqrt{\left( \frac{L}{\sigma_1} + \frac{M}{\sigma_2} + \frac{N}{\sigma_3} \right)^2 - 2 \left( \frac{L}{\sigma_1^2} + \frac{M}{\sigma_2^2} + \frac{N}{\sigma_3^2} \right) \cdot \bar{k}_{11} \cdot t}}{\frac{L}{\sigma_1^2} + \frac{M}{\sigma_2^2} + \frac{N}{\sigma_3^2}}. \quad (69)$$

Des weiteren wird die erste Annäherung berücksichtigt. Wird (67) in die Gleichungen (25), (27), (37) und (50) eingesetzt, dann erhält man die folgenden Ergebnisse:

$$c_{\text{ZellOH}}^{\circ} = \frac{\gamma}{\beta + \eta t} = \frac{K_{\text{III}} \cdot c_{\text{HOH}}^{\circ} \cdot c_{\text{ZellOH}}^{\circ}}{K_{\text{III}} \cdot c_{\text{HOH}}^{\circ} + \frac{\bar{k}_{11}}{\frac{L}{\sigma_1} + \frac{M}{\sigma_2} + \frac{N}{\sigma_3}} \cdot t} \quad (70)$$

$$c_{\text{ZellOFb}} = c_{\text{EellOH}}^{\circ} \frac{\eta t}{\beta + \eta t} \quad (71)$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{\delta \cdot \eta \cdot t + \eta^2 t^2}{\beta + \eta t} \quad (72)$$

$$c_{\text{FbCl}} = \frac{\varphi + \psi \eta t - \eta^2 t^2}{\beta + \eta t} \quad (73)$$

$$I_{\text{FbCl}} = \frac{A}{RT} \cdot \frac{\varphi + \psi \eta t - \eta^2 t^2}{\beta + \eta t} \quad (74)$$

Auf Grund der Zusammenhänge (73) und (1) ist die zweite Annäherung noch lösbar, wenn die Ergebnisse einer Reihenentwicklung unterworfen werden. Bei einem besseren Annäherungsgrad als die zweite Annäherung ist das Lösen der Differentialgleichung überaus kompliziert.

Entsprechend der Ableitung können die in der Reaktion beteiligten Stoffkonzentrationen für jeden Zeitpunkt aus der Konzentration der anwesenden Stoffe, aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen und — bei Einsetzung der Konstanten A und R — aus den Gleichgewichtskonstanten errechnet werden, wenn die Färbung, die Farbstoffhydrolyse, die Aufspaltung der Farbstoff-Zellulose-Bindung und die Farbstoffadsorption beachtet werden.

### Zusammenfassung

Es wurde die Kinetik der in reaktiven Färbeprozessen auftretenden Konkurrenzreaktionen untersucht. Das Differentialgleichungssystem des Problems wurde durch Voraussetzung von linearer Adsorption gelöst. Die Lösung der Gleichung liefert die Zeitfunktion der in der Reaktion beteiligten Stoffkonzentrationen.

### Literatur

1. PRESTON, C.—FERN, A.: *Chimia* 15 117 (1966)
2. INGAMILLS, W.—SUMNER, H.—WILLIAMS, G.: *J. S. D. C.* 78, 274 (1962)
3. SENN, R.—STAMM, O.—ZOLLINGER, HCH.: *Melliand Text. Ber.* 44, 261 (1963)
4. SENN, R.—ZOLLINGER, HCH.: *Helvetica Chimica Acta* 46, 781 (1963)
5. ELŐD, E.—NAKAHARA, J.: *Melliand Text. Ber.* 41, 567 (1960)
6. CSÜRÖS, Z.—ZOBOR-FRANKL, J.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* 10, 75 (1966)
7. ERDEY-GRUZ, T.—SCHAY, G.: *Elméleti fizikai kémia II.* Tankönyvkiadó Bp. (1965)

Prof. Dr. Zoltán CSÜRÖS Dr. Judit ZOBOR-FRANKL Dr. Ferenc BILLES	}	Budapest, XI., Műegyetem rkp. 3. Ungarn.
--	---	--