

# Über den Einfluss molekularer Parameter auf die Transporteigenschaften organischer Lösungsmittel

Von der Universität Bayreuth  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
Gerhard Alexander Wittko  
geboren in  
Kempten im Allgäu

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Köhler
2. Gutachter: PD Dr. S. Wiegand

Tag der Einreichung: 09.03.2007  
Tag des Kolloquiums: 20.06.2007



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Thermodynamik der irreversiblen Prozesse . . . . .	5
2.1.1	Wärmeleitung und Diffusion in binären Systemen . . . . .	6
2.1.2	Phänomenologische Gleichungen . . . . .	7
2.1.3	Transportgleichungen . . . . .	8
2.1.4	Stationärer Zustand . . . . .	9
2.2	Kinetische Gastheorie . . . . .	10
2.2.1	Modelle intermolekularer Wechselwirkung . . . . .	11
2.2.2	Ergebnisse für den Diffusionskoeffizienten . . . . .	12
2.2.3	Ergebnisse für den Thermodiffusionsfaktor . . . . .	13
2.2.4	Modifikationen für Mischungen mehratomiger Moleküle . . . . .	15
2.3	Molekulardynamik . . . . .	16
2.3.1	Thermodiffusion in Lennard–Jones–Flüssigkeiten . . . . .	17
2.3.2	Simulation realistischer Mischungen . . . . .	19
2.4	Weitere Modelle . . . . .	19
2.4.1	Diffusion . . . . .	19
2.4.2	Thermodiffusion . . . . .	20
2.5	Experimentelle Ergebnisse für flüssige Mischungen . . . . .	20
2.5.1	Diffusion . . . . .	20
2.5.2	Thermodiffusion . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>23</b>
3.1	Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering . . . . .	23
3.1.1	Messprinzip . . . . .	23
3.1.2	Heterodyne Detektion . . . . .	23
3.1.3	Aufbau . . . . .	25
3.1.4	Messsignal . . . . .	27
3.1.5	Iterative Korrektur . . . . .	30
3.2	Kontrastfaktor $\partial n/\partial T$ . . . . .	30
3.3	Kontrastfaktor $\partial n/\partial c$ . . . . .	32
3.4	Probenherstellung . . . . .	32
3.4.1	Anforderungen an den Farbstoff . . . . .	35

<b>4</b>	<b>Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung der Kontrastfaktoren</b>	<b>37</b>
4.1	Messungen des Brechungsindexes . . . . .	37
4.2	Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,x}$ . . . . .	41
4.3	Kontrastfaktor $(\partial n/\partial x)_{p,T}$ für andere Temperaturen als 25 °C . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Isotopeneffekte der Koeffizienten <math>S_T</math>, <math>D</math>, <math>D_T</math> und <math>D_{th}</math></b>	<b>47</b>
5.1	Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten . . . . .	47
5.1.1	Einfluss der Perdeuterierung von Cyclohexan . . . . .	48
5.1.2	Allgemeine Struktur des Soretkoeffizienten . . . . .	53
5.1.3	Separation der Einzelbeiträge von $S_T$ für Benzol/Cyclohexan . . . . .	56
5.1.4	Zusammenfassung . . . . .	63
5.2	Isotopeneffekt des Diffusionskoeffizienten . . . . .	64
5.2.1	Zusammenfassung . . . . .	71
5.3	Isotopeneffekt des Thermodiffusionskoeffizienten . . . . .	71
5.3.1	Zusammenfassung . . . . .	76
5.4	Isotopeneffekt der thermischen Diffusivität . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten</b>	<b>81</b>
6.1	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	81
6.1.1	Zusammenfassung . . . . .	89
6.2	Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten . . . . .	90
6.2.1	Zusammenfassung . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Mischungsregel für den Soretkoeffizienten</b>	<b>97</b>
7.1	Ableitung der Mischungsregel . . . . .	97
7.2	Ergebnisse . . . . .	100
7.2.1	Zusammenfassung . . . . .	103
7.3	Erweiterung der Mischungsregel für beliebige Konzentrationen . . . . .	103
7.3.1	Zusammenfassung . . . . .	105
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
8.1	Ausblick . . . . .	109
<b>9</b>	<b>Summary</b>	<b>111</b>
<b>A</b>	<b>Theoretisches</b>	<b>115</b>
A.1	Thermodiffusion und Überführungswärme . . . . .	115
A.2	Nützliche Identitäten . . . . .	117
<b>B</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>119</b>
B.1	Vergleich der Phasenstabilität von Messungen mit und ohne zweiten EOM . . . . .	119
B.2	Berechnung der angegebenen Fehler . . . . .	120
B.3	Berechnung der Hauptträgheitsmomente der Moleküle . . . . .	122

<b>C</b>	<b>Tabellen der gemessenen Werte</b>	<b>123</b>
C.1	Brechungsindizes . . . . .	123
C.2	Brechungsindexinkremente $(\partial n / \partial T)_{p,x}(T)$ . . . . .	130
C.3	Koeffizienten $S_T, D_T, D, D_{th}$ . . . . .	139



# Abbildungsverzeichnis

3.1	Messprinzip TDFRS, heterodyne Detektion . . . . .	24
3.2	Skizze des experimentellen Aufbaus . . . . .	25
3.3	Aufbau zur Bestimmung des Kontrastfaktors $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ . . . . .	31
3.4	Strukturformeln der verwendeten Substanzen . . . . .	34
3.5	Absorptionsspektren von Chinizarin in Aceton und n-Hexan . . . . .	35
3.6	TDFRS-Signale verschiedener Stammlösungen . . . . .	36
4.1	Brechungsindex $n(x)$ für einige binäre Mischungen . . . . .	38
4.2	Brechungsindex $n(x)$ der Mischungen mit $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	39
4.3	Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,x}(x)$ . . . . .	42
4.4	Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,x}(x)$ der Mischungen mit $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	43
5.1	$S_T(x)$ für Aceton, Isobutylbenzol und Dibromhexan in $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	48
5.2	$S_T(x)$ für n-Hexan, Toluol und Tetralin in $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	49
5.3	$S_T(x)$ für Benzol und Benzol-d <sub>6</sub> in $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	50
5.4	$S_T(\Delta M)$ bei $x = 0.5$ der verschiedenen Substanzen in $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	51
5.5	$\Delta S_T(M_y)$ für alle Mischungspartner von Cyclohexan . . . . .	52
5.6	$S_T(\Delta M)$ bei $x = 0.50$ für das System Benzol/Cyclohexan . . . . .	57
5.7	$\Delta I(\Delta M)$ für das System Benzol/Cyclohexan . . . . .	59
5.8	$S_T(S_T^I)$ für das System Benzol/Cyclohexan . . . . .	61
5.9	Chemischer Beitrag $S_T^0(x)$ des Systems Benzol/Cyclohexan . . . . .	62
5.10	$D(x)$ der verschiedenen Lösungsmittel in $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	64
5.11	$D(x)$ für das System Benzol/Cyclohexan . . . . .	65
5.12	$D(x)$ für Dibromhexan in $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	66
5.13	Tracer-Diffusionskoeffizient $D_{tr}^y(1/R_h^y)$ verschiedener Substanzen in Cyclohexan . . . . .	68
5.14	Tracer-Diffusionskoeffizient $D_{tr}^{chex}(1/\eta_y)$ von Cyclohexan in verschiedenen Substanzen . . . . .	70
5.15	$D_T(x)$ der verschiedenen Lösungsmittel in $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	72
5.16	$D_T(x)$ für Benzol und Benzol-d <sub>6</sub> in Cyclohexan und Cyclohexan-d <sub>12</sub> . . . . .	73
5.17	Vergleich von $D(x)$ , $D_T(x)$ und $S_T(x)$ von Aceton in $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	74
5.18	$D_{th}(x)$ von Aceton, Tetralin und Dibromhexan in $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	77
5.19	$D_{th}$ von Toluol, n-Hexan und Isobutylbenzol in $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	78
5.20	$D_{th}(x)$ für verschieden deuterierte Benzole in $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ . . . . .	79
6.1	$S_T(x)$ von Dibromhexan in Cyclohexan für verschiedene Temperaturen . . . . .	82
6.2	$S_T(x)$ von Ethanol in Wasser für verschiedene Temperaturen . . . . .	83

6.3	$S_T(x)$ von Toluol in $n$ -Hexan für verschiedene Temperaturen . . . . .	84
6.4	$S_T(x)$ von Benzol in Cyclohexan für verschiedene Temperaturen . . . . .	85
6.5	$S_T(T)$ von Benzol in Cyclohexan für verschiedene Konzentrationen . . .	86
6.6	$S_T(x)$ für Dibromhexan in Cyclohexan- $d_{12}$ für verschiedene Temperaturen	90
6.7	$S_T(x)$ von Dibromhexan in $C_6H_{12}$ und $C_6D_{12}$ für verschiedene Temperaturen	91
6.8	$S_T(x)$ für das System Benzol/Cyclohexan für verschiedene Temperaturen, Einzelfits . . . . .	92
6.9	$S_T(x)$ für das System Benzol/Cyclohexan für verschiedene Temperaturen, gemeinsamer Fit . . . . .	93
6.10	$S_T^0$ des Systems Benzol/Cyclohexan aus Temperaturabhängigkeit . . . . .	95
7.1	$S_T(x)$ für 15 binäre Mischungen aus sechs verschiedenen Substanzen . . .	101
7.2	Korrelation zwischen Vorhersage und Messung für die additive Mischungs- regel . . . . .	102
B.1	Phasenlage $\phi$ des holographischen Gitters im Verlauf einer Messung . . .	120

# Tabellenverzeichnis

3.1	Eigenschaften und Bezugsquellen der verwendeten Substanzen . . . . .	33
4.1	Brechungsindex $n(x)$ für alle untersuchten Mischungen . . . . .	40
4.2	Brechungsindexinkrement $(\partial n / \partial T)_{p,x}(x)$ für alle untersuchten Mischungen	44
5.1	Masse und Trägheitsmoment der verschiedenen Benzole und Cyclohexane	60
5.2	Masse, Dichte, molares Volumen, Viskosität und hydrodynamischer Radius der verwendeten Substanzen . . . . .	69
6.1	Koeffizienten $b_1$ , $b_2$ und $S_T^i$ aus der Anpassung an $S_T(x, T)$ . . . . .	88
B.1	Hauptträgheitsmomente der isotopensubstituierten Benzole und Cyclohexane . . . . .	122



# 1 Einleitung

Vor etwa 150 Jahren erschien mit einem Artikel von Carl Ludwig [1], den er mit „*Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen*“ überschrieb, der erste Bericht über den Effekt der Thermodiffusion. Dieser Kreuzeffekt zwischen Temperatur und Konzentration beschreibt, dass ein Temperaturgradient in einer mehrkomponentigen Mischung nicht nur zu einem Wärmefluss von der warmen zur kalten Seite, sondern auch zu einem Massenfluss entlang des Temperaturgradienten führt. Ein zuvor homogen gemischtes System entmischt sich nach dem Anlegen eines Temperaturgradienten teilweise. Ludwig machte diese Entdeckung an einer etwa 9%-igen Natriumsulfat( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )-Lösung, die er in zwei durch ein Rohr verbundene Kolben füllte. Bis zu acht Tage lang kühlte er den einen Kolben mit Eis und erwärmte den anderen Kolben in kochendem Wasser. Bereits am zweiten Tag stellte er eine „reichliche“ Kristallisation des Natriumsulfats auf der kalten Seite fest. Nach sieben Tagen war die Natriumsulfat-Konzentration im warmen Kolben etwa 10% niedriger als im kalten Kolben. Das Natriumsulfat diffundierte gegen den Temperaturgradienten in den gekühlten Kolben.

Erste systematische Untersuchungen dieses Effekts führte Charles Soret [2] fast 25 Jahre später an  $\text{NaCl}$ -,  $\text{KNO}_3$ -,  $\text{KCl}$ -,  $\text{LiCl}$ - und  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen durch [3–5], vermutlich ohne die Arbeit von Ludwig zu kennen. Soret entwickelte dabei die phänomenologische Gleichung zur Beschreibung der Thermodiffusion, wie sie auch heute verwendet wird [3]. Dazu erweiterte er die Diffusionsgleichung, die Adolf Fick in seiner Arbeit „*Über Diffusion*“ [6] im Jahre 1855 veröffentlichte, um einen Term. In seinen Experimenten benutzte er gerade und u-förmig gebogene Rohre, deren Enden er heizte bzw. kühlte und kam zum gleichen Ergebnis wie Ludwig: Die Salze reichern sich an den kalten Enden an. Später verwendete er nur noch die geraden Rohre, nachdem er feststellte, dass sich in den U-Rohren eine unregelmäßige Temperaturverteilung ausbildete. Dies führte zu einer Konvektionsströmung, durch die die Ergebnisse der Experimente nicht reproduzierbar waren [5]. Er ordnete schließlich die 30 cm langen Rohre vertikal an, heizte das obere und kühlte das untere Ende, um so die störende Konvektionsströmung zu vermeiden. Aufgrund der Länge der Rohre, die Soret einsetzte, dauerte es in seinen Experimenten etwa 56 Tage, bis sich ein stationärer Konzentrationsgradient einstellte. Auch heute noch wird bei den klassischen Thermodiffusionszellen diese Anordnung gewählt. Es werden allerdings deutlich kleinere Abstände (wenige mm) zwischen warmer und kalter Seite verwirklicht, so dass der stationäre Zustand innerhalb einer Stunde erreicht wird. Nach seinen beiden Entdeckern wird der Kreuzeffekt der Thermodiffusion, insbesondere für Flüssigkeiten, daher heute auch als Ludwig-Soret-Effekt, oder kürzer als Soret-Effekt bezeichnet.

Obwohl seit seiner Entdeckung einige Versuche unternommen wurden, den Effekt in

Flüssigkeiten theoretisch zu erklären, fehlt bisher immer noch ein tiefes mikroskopisches Verständnis [7]. Ein Maß für den Unterschied der Konzentrationen zwischen warmer und kalter Seite im stationären Zustand ist der Soretkoeffizient. Bis heute ist es selbst für eine zweikomponentige Flüssigkeit noch nicht möglich, das Vorzeichen dieses Koeffizienten zweifelsfrei vorherzusagen. Man weiß also vor einem Experiment nicht, welche der beiden Komponenten sich auf der warmen, und welche sich auf der kalten Seite anreichern wird. Erst recht gelingt keine Voraussage über die Stärke des Effekts, also den Betrag des Soretkoeffizienten. Auch der in manchen Mischungen beobachtete Vorzeichenwechsel des Soretkoeffizienten bei Änderung der Anfangskonzentration [8–10] oder der mittleren Temperatur der Mischung [11] ist nicht verstanden [12, 13].

Anders stellt sich die Situation bei Gasmischungen dar. Hier wurde die Thermodiffusion zuerst theoretisch vorhergesagt, bevor sie experimentell bestätigt wurde. In den Jahren 1911-1917 entwickelten Enskog [14–16] und Chapman [17–20] unabhängig voneinander eine Methode zur näherungsweise Lösung der Boltzmann-Gleichung, die die grundlegende Gleichung der kinetischen Gastheorie ist [21]. Diese allgemeine Lösung sagt den Effekt der Thermodiffusion voraus. Maxwell (1831-1879) selbst, der wesentliche Beiträge zur kinetischen Gastheorie lieferte, blieb die Entdeckung des Effekts versagt [22, 23], da die Thermodiffusion für das spezielle Wechselwirkungsmodell, das er wählte, verschwindet. Schließlich gelang es zuerst Chapman und Dootson [24] im Jahre 1917 den vorhergesagten Effekt in den Gasmischungen Wasserstoff/Kohlendioxid und Wasserstoff/Schwefeldioxid experimentell zu bestätigen. Insgesamt erhält man für Gasmischungen eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie [25]. Versuche, die kinetische Theorie von Gasen auf Flüssigkeiten zu erweitern, sind bisher gescheitert [26].

Technisch spielte der Effekt in der Vergangenheit bei der Trennung von organischen Substanzen eine Rolle [27]. Chapman selbst schlug vor, den Effekt zur Isotopentrennung zu nutzen. Allerdings besaß die Thermodiffusion keine Vorteile gegenüber anderen Methoden zur Isotopentrennung, bis im Jahre 1938 Clusius und Dickel ihre Trennröhrenmethode vorstellten [28], bei der unter Ausnutzung der Konvektion die Effizienz deutlich gesteigert wurde. Während des zweiten Weltkriegs bestand daher gesteigertes Interesse an dieser Methode, um das zum Bau der Atombombe benötigte Uran anzureichern. In dieser Zeit sind eine Reihe von Artikeln erschienen, die sich mit praktischen, aber auch theoretischen Aspekten der Isotopentrennung mittels Thermodiffusion beschäftigen. Eine Übersicht über diese Artikel findet sich am Ende von Ref. [29]. Heute existieren wirtschaftlichere Trennmethode und Trennröhren finden aufgrund ihres hohen Energieverbrauchs keine Anwendung mehr.

Derzeit liegt die technische Bedeutung der Thermodiffusion sicher in der Modellierung der räumlichen Zusammensetzung von Erdöllagerstätten unter dem Einfluss der dort vorherrschenden vertikalen und horizontalen Temperaturunterschiede und der Gravitation [30]. Der Effekt wird aber auch zur Charakterisierung von Polymeren mittels Thermischer Feld-Fluss-Fraktionierung (TFFF) ausgenutzt [31]. Bei Verbrennungsprozessen ist die Berücksichtigung der Thermodiffusion ebenfalls wichtig [32].

Ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung liegt darin, ein grundlegendes Verständnis über die der Thermodiffusion zugrundeliegenden Mechanismen zu gewinnen. Aufgrund

---

der hohen Empfindlichkeit des Effekts gegenüber den Wechselwirkungen, die zwischen Molekülen auftreten, ist das Studium der Thermodiffusion eines der besten Mittel um diese Kräfte zu untersuchen [25, 33]. Für verdünnte geladene und ungeladene kolloidale Systeme, die von manchen Autoren für einfachere Modellsysteme gehalten werden als Mischungen kleiner Moleküle, wurden während der letzten Jahre nennenswerte Fortschritte erzielt [34–41].

Mit dieser Arbeit soll zum mikroskopischen Verständnis der Thermodiffusion in binären Flüssigkeiten kleiner Moleküle beigetragen werden. Dazu werden Mischungen organischer Lösungsmittel betrachtet. Die bearbeiteten Fragestellungen lauten:

- Wie wirkt sich eine Isotopsubstitution an einer Komponente einer binären Mischung auf die Transportkoeffizienten  $S_T$ ,  $D$ ,  $D_T$  und  $D_{th}$  aus?
- Setzt sich der Soretkoeffizient aus verschiedenen Beiträgen additiv zusammen? Kann man diese Beiträge separieren?
- Wie verhält sich der Soretkoeffizient  $S_T$  bei Änderung der mittleren Proben temperatur? Wie wirkt sich eine Temperaturänderung auf den Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten aus?
- Existiert eine einfache Mischungsregel für den Soretkoeffizienten in binären Mischungen, die nur auf Eigenschaften der beiden Komponenten und nicht auf Eigenschaften der Mischung beruht?

Die Arbeit gliedert sich in die folgenden Abschnitte: Zunächst werden in Kap. 2 die theoretischen Grundlagen des Arbeitsgebiets vorgestellt. Die Prozesse von Diffusion und Thermodiffusion können mit den Mitteln der linearen Nichtgleichgewichtsthermodynamik beschrieben werden, die in den 1940er Jahren entwickelt wurde. Diese makroskopische Theorie liefert einen Rahmen zur Beschreibung der beobachteten Phänomene, bietet aber keine Möglichkeit der Vorhersage der Transportkoeffizienten. Sie gehen phänomenologisch in die Theorie ein. Die kinetische Gastheorie vermag im Gegensatz dazu, Vorhersagen über die Transportkoeffizienten in Gasen zu treffen, die auch experimentell bestätigt werden. Hier wird auch ein kurzer Überblick über Molekulardynamiksimulationen gegeben, die sich mit Thermodiffusion beschäftigen. Schließlich werden einige experimentelle Ergebnisse, die Fragestellungen dieser Arbeit betreffen, vorgestellt.

Im dritten Kapitel werden die experimentellen Methoden, die zur Bestimmung der Transportkoeffizienten eingesetzt wurden, beschrieben. Hier ist insbesondere der holographische Aufbau zur Messung der Diffusions-, Thermodiffusions- und des Soretkoeffizienten zu nennen, aber auch die zur Bestimmung der beiden Kontrastfaktoren des oben genannten Experimentes – der Variation des Brechungsindex mit der Konzentration und mit der Temperatur – notwendigen Verfahren werden vorgestellt. Die Ergebnisse der Messungen der Kontrastfaktoren werden in Kap. 4 dargestellt.

In Kap. 5 werden die Ergebnisse zu den Isotopeneffekten der Soret-, Diffusions-, Thermodiffusionskoeffizienten und der thermischen Diffusivität in binären Mischungen vorgestellt. Im Wesentlichen wurde dazu untersucht, wie sich die Perdeuterierung von Cy-

clohexan in einer Mischung mit einer anderen Substanz auf die genannten Koeffizienten auswirkt.

Die Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten und insbesondere seines Isotopeneffekts wird in Kap. 6 untersucht. Hier werden auch alle zum Zeitpunkt dieser Arbeit in der Literatur beschriebenen temperatur- und konzentrationsabhängigen Daten in die Betrachtung eingeschlossen.

Schließlich wird in Kap. 7 eine einfache Mischungsregel für den Soretkoeffizienten äquimolarer Mischungen vorgeschlagen und ihr Gültigkeitsbereich geprüft. Dazu wurden die Soretkoeffizienten von fast allen binären Mischungen aus acht verschiedenen Substanzen gemessen. Es schließt sich ein recht umfangreicher Anhang an, in dem unter anderem die Daten der einzelnen Messungen angegeben werden.

## 2 Grundlagen

Zunächst sollen die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der Transportphänomene im Rahmen der linearen Nichtgleichgewichtsthermodynamik besprochen werden. Zur Identifizierung der für die Transportprozesse relevanten molekularen Parameter wird ein kurzer Überblick über die kinetische Theorie gegeben und ihre Ergebnisse bezüglich der Transportprozesse werden zusammengefasst. Anschließend wird auf die Resultate von Molekulardynamik-Simulationen eingegangen, bevor weitere Modelle zur Beschreibung von Diffusion und Thermodiffusion vorgestellt werden. Zuletzt soll auf experimentelle Ergebnisse aus der Literatur eingegangen werden, aus denen sich die Fragestellungen dieser Arbeit ergeben haben.

### 2.1 Thermodynamik der irreversiblen Prozesse

Die in dieser Arbeit untersuchten Transportprozesse Diffusion und Thermodiffusion können im Rahmen der linearen Nichtgleichgewichtsthermodynamik, auch Thermodynamik der irreversiblen Prozesse genannt, behandelt werden. Diese Erweiterung der klassischen Thermodynamik wird ausführlich in den Monographien von de Groot und Mazur [42] oder Haase [43] beschrieben; hier soll nur ein kurzer Abriss gegeben werden.

Im Prinzip werden dieselben Begriffe und Methoden wie in der klassischen Thermodynamik verwendet. Da es sich um eine Kontinuumstheorie handelt, sind die (intensiven) Zustandsvariablen (Druck, Konzentration, Temperatur usw.) jedoch stetige Funktionen in Raum und Zeit. Die grundlegenden Gleichungen sind *lokal* formuliert, so dass sie nur Größen enthalten, die sich auf einen einzelnen Ort zu einem einzelnen Zeitpunkt beziehen. Eine wesentliche Rolle nimmt die Entropiebilanz ein. Die Entropie kann sich in einem Volumenelement ändern, einerseits, weil Entropie in dieses Volumenelement hinein- oder aus diesem Volumenelement herausfließt, andererseits, weil aufgrund eines irreversiblen Prozesses Entropie in diesem Volumenelement erzeugt wird. Hierfür werden die Begriffe der *Entropieströmung* und der *Entropieproduktion* definiert. Die Entropieproduktion ist eine nicht-negative Größe, da Entropie nur erzeugt, aber nicht vernichtet werden kann. Für einen reversibel geführten Prozess ist die Entropieproduktion Null. Dies ist eine lokale Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Das Ziel der Nichtgleichgewichtsthermodynamik ist es nun, die Entropieproduktion mit den verschiedenen in einem System stattfindenden irreversiblen Prozessen in Verbindung zu bringen. Hierzu werden die makroskopischen Erhaltungssätze benötigt. Sie verbinden die zeitliche Änderung der lokal erhaltenen Größen mit dem Transport von Masse, Energie und Impuls z.B. durch Diffusions- und Wärmestrom.

Weiterhin wird davon ausgegangen, dass — obwohl das Gesamtsystem nicht im Gleich-

gewicht ist — innerhalb kleiner Massenelemente ein so genanntes *lokales Gleichgewicht* herrscht, in dem die lokale Entropie durch dieselbe Funktion beschrieben wird, wie im thermodynamischen Gleichgewicht. Innerhalb dieser Massenelemente wird die Entropieproduktion mittels der Gibbsschen Hauptgleichung berechnet, die die Rate der Entropieproduktion mit den Raten der Änderung der inneren Energie, der Änderung des Volumens und der Änderung der Konzentration verbindet. Es stellt sich heraus, dass die Entropieerzeugung eine Summe von Produkten aus einem *thermodynamischen Strom* (oder Fluss) und einer *thermodynamischen Kraft* ist. Eine thermodynamische Kraft hängt dabei mit dem Gradienten einer intensiven Zustandsvariablen (der Temperatur, des chemischen Potentials oder der Geschwindigkeit) zusammen und kann äußere Kräfte enthalten. Auch der Unterschied in einer thermodynamischen Zustandsvariablen, der chemischen Affinität, ruft eine thermodynamische Kraft hervor. Die zugeordneten Größen mit dem Charakter eines Flusses sind Wärmestrom, Diffusionsstrom, Impulsstrom oder viskoser Drucktensor und die chemische Reaktionsrate.

Um die Ströme und Kräfte miteinander zu verknüpfen, werden nun *phänomenologische Gleichungen* hinzugefügt. In erster Näherung sind die Flüsse lineare Funktionen der thermodynamischen Kräfte, wie zum Beispiel im Fourierschen Gesetz der Wärmeleitung oder im Fickschen Gesetz der Diffusion. Diese Annahme ist vernünftig, da die Flüsse im Gleichgewicht verschwinden. Auch Kreuzeffekte wie der Soret- oder Peltiereffekt werden berücksichtigt, da allgemein jeder Fluss von allen im betrachteten System auftretenden thermodynamischen Kräften abhängen kann. Die auftretenden Proportionalitätsfaktoren sind die *phänomenologischen Koeffizienten*. Die Erhaltungssätze liefern nun zusammen mit den phänomenologischen Gesetzen einen konsistenten Satz von Differentialgleichungen für die Zustandsvariablen, die mit geeigneten Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden können.

Im Rahmen der Nichtgleichgewichtsthermodynamik können weiterhin wichtige Aussagen über die Matrix der phänomenologischen Koeffizienten gemacht werden. So reduzieren die Onsager-Casimir Reziprozitätsbeziehungen die Zahl der unabhängigen Größen in dieser Matrix durch eine allgemeine Verknüpfung der Kreuzeffekte mit ihren Umkehr-effekten (z.B. Thermodiffusion und Diffusionsthermoeffekt) und liefern ebenfalls allgemeine Aussagen über die Vorzeichen der Koeffizienten. Auch die Ausnutzung räumlicher Symmetrien kann das Schema der Matrix der phänomenologischen Koeffizienten weiter vereinfachen (Curiesches Theorem).

### 2.1.1 Wärmeleitung und Diffusion in binären Systemen

In dieser Arbeit werden ausschließlich binäre nicht-elektrolytische Flüssigkeiten untersucht, bei denen sowohl die Konzentration als auch die Temperatur ungleichförmig innerhalb des Systems verteilt sein können. Die Mischungen sind isotrop und Effekte der Viskosität aufgrund von Gradienten im Geschwindigkeitsfeld seien vernachlässigbar. Weiterhin wirken keine äußeren Kräfte und es wird angenommen, dass das mechanische Gleichgewicht schnell erreicht wird, so dass der Druck überall im System gleich ist. Der Effekt der Barodiffusion wird daher ebenfalls vernachlässigt. In solchen Systemen sind aufgrund der thermodynamischen Kräfte, die mit dem Temperatur- und dem Konzen-

trationsgradienten zusammenhängen, Wärme- und Massenfluss möglich.

### 2.1.2 Phänomenologische Gleichungen

Man erhält für das oben beschriebene System aus experimenteller Sicht nach Ref. [42] die beiden linearen phänomenologischen Gleichungen für den Wärmestrom  $\vec{J}'_q$  und den Massenstrom  $\vec{J}_{m,1} = -\vec{J}_{m,2} = \vec{J}_m$

$$\vec{J}'_q = -\lambda \nabla T - \rho c_1 (\partial \mu_1 / \partial c_1)_{p,T} D_F \nabla c_1 \quad (2.1)$$

$$\vec{J}_m = -\rho c_1 (1 - c_1) D_T \nabla T - \rho D \nabla c_1 . \quad (2.2)$$

Hierbei sind die direkten Effekte die Wärmeleitung mit dem Wärmeleitkoeffizienten  $\lambda$  (Fouriersches Gesetz) und die Diffusion, die durch den Diffusionskoeffizienten  $D$  (Ficksches Gesetz) beschrieben wird. Die beiden hier auftretenden Kreuzeffekte sind der Diffusionsthermoeffekt (Dufour-Effekt) mit dem Dufourkoeffizienten  $D_F$ , der den Wärmefluss aufgrund eines Konzentrationsgradienten beschreibt, und die Thermodiffusion, also ein Massenfluss aufgrund eines Temperaturgradienten, der durch den Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  beschrieben wird. Speziell in kondensierten Systemen wird letzter Effekt nach seinen Entdeckern Ludwig-Soret-Effekt [1, 3] oder kürzer Soret-Effekt genannt.  $\rho$  ist die Massendichte,  $T$  die Temperatur,  $c_1 = c$  der Massenbruch der ersten Komponente und  $\mu_1$  ihr chemisches Potential.

Für kleine Konzentrationen steigt der Massenstrom linear mit der Konzentration an. Der Vorfaktor  $c_1(1 - c_1)$  beim thermophoretischen Fluss sorgt dafür, dass dabei der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  konstant bleibt, wie es für den Diffusionskoeffizienten  $D$  der Fall ist. Weiterhin kommt darin zum Ausdruck, dass die Thermodiffusion für einkomponentige Systeme verschwindet. Diese Notation hat sich bei der Beschreibung experimenteller Daten eingebürgert, man findet aber auch Artikel, die diesen Vorfaktor nicht enthalten.

Für sehr kleine Konzentrationsgradienten, wie sie bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ausschließlich vorkommen, kann dieser Vorfaktor durch  $c_0(1 - c_0)$  ersetzt werden, wobei  $c_0$  die Gleichgewichtskonzentration der Mischung ist. Ferner kann in diesem Fall der Einfluss des Dufour-Effekts auf den Wärmestrom in Flüssigkeiten vernachlässigt werden [44]. Für große Konzentrationsgradienten kann er aber durchaus gemessen werden [45–50] und das Temperaturfeld beeinflussen. Im Folgenden wird der Dufour-Effekt nicht mehr berücksichtigt.

### Kinetischer Koeffizient und thermodynamischer Faktor des Diffusionskoeffizienten

Die treibende thermodynamische Kraft der Diffusion ist der Gradient des chemischen Potentials<sup>1</sup>  $\nabla \mu$ . Der experimentell zugängliche Ficksche Diffusionskoeffizient  $D$ , wie er

<sup>1</sup>Hier wird die von de Groot und Mazur [42] verwendete Definition  $\mu_1 = (\partial G / \partial m_1)_{p,T,m_2}$  verwendet, üblich ist  $\mu_1 = (\partial G / \partial N_1)_{p,T,N_2}$ .  $G$  ist die freie Enthalpie (Gibbs-Potential),  $m_i$  bezeichnet die Gesamtmasse der Teilchensorte  $i$  und  $N_i$  ihre Teilchenzahl.

in Gl. 2.2 definiert ist, setzt sich daher folgendermaßen zusammen [42]:

$$D = \frac{L_{11}}{\rho c_2 T} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T} \quad (2.3)$$

$L_{11}$  ist der über  $\vec{J}_m = -L_{11}/(c_2 T) \nabla \mu_1$  definierte Onsager Koeffizient der Diffusion. Unter Verwendung von

$$\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln(\gamma_1 x_1) + \mu_1^0(p, T) , \quad (2.4)$$

wobei  $R$  die Gaskonstante,  $M_1$  die Masse eines Teilchens,  $\gamma_1$  der Aktivitätskoeffizient und  $\mu_1^0(p, T)$  ein Referenzwert des chemischen Potentials jeweils der ersten Komponente ist, erhält man

$$D = \frac{L_{11} R x_2}{c_2^2 M_1 \rho_1} \left[ 1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T} \right] . \quad (2.5)$$

Der Diffusionskoeffizient besteht folglich aus einem Produkt zweier Terme. Gelegentlich wird der erste Term  $(L_{11} R x_2)/(c_2^2 M_1 \rho)$  als Maxwell–Stefan–Diffusionskoeffizient [51] oder kinetischer Diffusionskoeffizient [52] definiert. Nur dieser erste Term sollte im Rahmen einer kinetischen Theorie interpretiert werden [51–53]. Er zeigt im Gegensatz zum Fickschen Diffusionskoeffizient selbst für stark nichtideale Systeme nur eine geringe Konzentrationsabhängigkeit [51].

Der zweite Term  $[1 + (\partial \ln \gamma_1)/(\partial \ln x_1)_{p,T}]$  ist ein thermodynamischer Faktor, der für Gasmischungen bei geringem oder mäßigem Druck, für ideale Mischungen und für hinreichend verdünnte Mischungen ( $x \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow 1$ ) entfällt, so dass in diesen Grenzfällen Fickscher und Maxwell–Stefan–Diffusionskoeffizient identisch sind. Generell ist der thermodynamische Faktor eine stark mit der Konzentration variierende Funktion, die charakteristisch für eine Mischung ist und für viele Mischungen tabelliert vorliegt.

Anderswo [54] wird im Wesentlichen der linke Faktor auf der rechten Seite in Gl.2.3 als kinetischer Koeffizient  $\tilde{\alpha} = L_{11}/T$  definiert und  $(\partial(\mu_1 - \mu_2)/\partial c_1)_{T,p}$  als thermodynamischer Faktor bezeichnet, wobei dort der Diffusionsstrom über  $J_1 = -\tilde{\alpha} \nabla(\mu_1 - \mu_2)_{T,p}$  definiert ist (siehe dazu [55]).

### 2.1.3 Transportgleichungen

Aus den Erhaltungssätzen für Energie und Masse ergeben sich die Kontinuitätsgleichungen

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{c_p} \nabla \cdot \vec{J}'_q \quad (2.6)$$

$$\rho \frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_m , \quad (2.7)$$

die zusammen mit den phänomenologischen Gleichungen und für konstante Massendichte  $\rho$  und konstante Wärmekapazität  $c_p$  das folgende Paar von Differentialgleichungen

ergeben:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot [D_{\text{th}} \nabla T] \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot [D \nabla c + c_0(1 - c_0) D_{\text{T}} \nabla T] \quad (2.9)$$

Dabei ist  $D_{\text{th}}$  die thermische Diffusivität, die sich aus der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , der Massendichte  $\rho$  und der Wärmekapazität  $c_p$  des Systems zusammensetzt:

$$D_{\text{th}} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (2.10)$$

Für kleine Variationen der Temperatur und der Konzentration können die Transportkoeffizienten  $D_{\text{th}}$ ,  $D$  und  $D_{\text{T}}$  als konstant angesehen werden und die beiden oberen Gleichungen erhalten das folgende Aussehen:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{\text{th}} \Delta T \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c + c_0(1 - c_0) D_{\text{T}} \Delta T \quad (2.12)$$

### 2.1.4 Stationärer Zustand

Nun soll die experimentelle Situation zur Messung des Thermodiffusionskoeffizienten betrachtet werden. Dazu wird eine zunächst gleichmäßig temperierte Probe — hier eine binäre Flüssigkeit — in einem geschlossenen Gefäß zum Zeitpunkt  $t = 0$  einem festen Temperaturgradienten ausgesetzt. In der Probe wird sich daraufhin ein entsprechendes Temperaturgefälle einstellen, dessen räumliche und zeitliche Entwicklung durch die Wärmeleitungsgleichung (Gl. 2.11) beschrieben wird. Der Aufbau des linearen Temperaturprofils in der Probe geschieht näherungsweise exponentiell auf der Zeitskala der thermischen Relaxationszeit

$$\tau_{\text{th}} = \frac{a^2}{\pi^2 D_{\text{th}}} , \quad (2.13)$$

wenn  $a$  die Dicke der Probe entlang des Temperaturgradienten ist [56].

Im Allgemeinen findet nun aufgrund des Temperaturgefälles Thermodiffusion in der Probe statt, das System entmischt sich teilweise und ein Konzentrationsgefälle baut sich auf. Dabei wirkt die Ficksche Diffusion der Entmischung entgegen und schließlich stellt sich ein stationärer Zustand ein. Mit dem oberen Ergebnis für die Temperaturverteilung in der Probe ist die zeitliche und räumliche Veränderung der Konzentration  $c$  durch die erweiterte Diffusionsgleichung (Gl. 2.12) gegeben. Der Aufbau des Konzentrationsgradienten findet wieder näherungsweise exponentiell mit der typischen Diffusionszeit

$$\tau = \frac{a^2}{\pi^2 D} \quad (2.14)$$

statt [56, 57]. Im stationären Zustand, der nach einer Zeit  $t \gg \tau$  erreicht ist, verschwindet der Massenstrom in der erweiterten Diffusionsgleichung (Gl. 2.12) und aus dem

Verhältnis von Konzentrations- zu Temperaturgradient ergibt sich der Soretkoeffizient  $S_T$ :

$$-\frac{1}{c_0(1-c_0)} \frac{|\nabla c|}{|\nabla T|} = \frac{D_T}{D} =: S_T \quad (2.15)$$

Sowohl der Thermodiffusions- als auch der Soretkoeffizient sind mit einem Vorzeichen behaftet, das besagt, ob die Komponente in Richtung der warmen oder der kalten Seite wandert und sich dort anreichert. In dieser Arbeit beziehen sich diese Koeffizienten, wie auch die Konzentration, auf die erstgenannte Substanz der Mischung. Wandert die erstgenannte Substanz auf die kalte Seite, sind Thermodiffusions- und Soretkoeffizient positiv, reichert sie sich auf der warmen Seite an, sind die Koeffizienten negativ. In der Literatur werden anstelle des Soretkoeffizienten  $S_T$  auch der dimensionslose Thermodiffusionsfaktor  $\alpha_T$  und das Thermodiffusionsverhältnis  $k_T$  verwendet:

$$\alpha_T = S_T T \quad (2.16)$$

$$k_T = c_0(1-c_0)S_T T \quad (2.17)$$

Die angesprochenen Transportphänomene Wärmeleitung, Diffusion und Thermodiffusion werden von der linearen Nichtgleichgewichts-Thermodynamik selbst für sehr große Temperatur- und Konzentrationsgradienten sehr gut beschrieben. Diese rein phänomenologische Theorie ermöglicht zunächst aber keine Vorhersage über die Größe der Koeffizienten  $D_{th}$ ,  $D$ ,  $D_T$  oder  $S_T$ .

## 2.2 Kinetische Gastheorie

Derzeit mangelt es selbst für binäre Flüssigkeiten noch an einer (mikroskopischen) Beschreibung der Diffusion und insbesondere der Thermodiffusion, die auch ein gewisses Maß an Vorhersagekraft besitzt. Die derzeit verfügbaren Modelle zur Beschreibung dieser Transportphänomene benötigen zum Teil eine erhebliche Menge an physikalischen Daten über das jeweilige System. Ein Überblick über diese Modelle wird in Abschnitt 2.4 gegeben. Anders ist die Situation bei Gasen. Hier wurde der Effekt der Thermodiffusion von Enskog [14–16] und Chapman [17–20] vorausgesagt, die unabhängig voneinander einen Weg zur Lösung der Boltzmann-Gleichung für verdünnte Gase gefunden haben, bevor Chapman und Dootson [24] den experimentellen Nachweis erbrachten. Die Theorie wird in der Monographie von Chapman und Cowling [21] ausführlich beschrieben, während Grew und Ibbs [25] das Thema aus experimenteller Sichtweise beleuchten. In Ref. [33] wird von Waldmann ebenfalls ein ausführlicher Überblick über das Gebiet gegeben.

Da diese Theorie eine Hauptquelle für den mikroskopischen Einblick in die Transporteigenschaften — auch von Flüssigkeiten — ist, sollen an dieser Stelle die hinter dieser Theorie stehenden Ideen kurz skizziert werden, um anschließend auf die wichtigen Ergebnisse bezüglich der Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten einzugehen.

In der ursprünglichen Form wurde die Theorie für Gase von so niedriger Dichte entwickelt, dass nur Stöße zwischen jeweils zwei Gasteilchen stattfinden, zwischen denen nur eine kurzreichweitige Zentralkraft wirkt; im einfachsten Fall ein Gas aus harten

elastischen Kugeln ohne innere Freiheitsgrade. Außer bei den Stößen beeinflussen sich die Gasteilchen daher nicht und legen eine *freie Weglänge* zurück, die sehr viel größer ist als ihr Durchmesser. Für den Transport von Impuls und Energie ist nur diese freie Bewegung *zwischen* den Stößen wichtig.

Für Fluide (Flüssigkeiten und Gase höherer Dichte) gelten diese Annahmen nicht mehr. Zunächst nimmt bei höheren Dichten die Häufigkeit der Stöße zu und Stöße finden auch zwischen mehr als zwei Teilchen statt. Weiterhin wird es zunehmend wichtiger, den Transport von Impuls und Energie *während* der Stöße über die Distanz des Abstandes der Zentren der stoßenden Teilchen zu berücksichtigen. Das extreme Beispiel dafür ist der sofortige Übertrag von Impuls und Energie bei der Kollision zweier glatter harter elastischer Kugeln über die Entfernung  $\sigma_{12}$ , die der Summe der beiden Kugelradien entspricht. Schließlich müssen Korrelationen in der Bewegung der einzelnen Teilchen berücksichtigt werden. So erzeugt ein sich durch eine Flüssigkeit bewegendes Teilchen durch Stöße mit und unter den benachbarten Teilchen einen Rückfluss von Impuls durch die Flüssigkeit, der nach einiger Verzögerung wieder teilweise auf das sich vorwärtsbewegende Teilchen übertragen wird, da es von anderen Teilchen von hinten angestoßen wird. Auf diese Weise erhält das Teilchen einen Teil des Impulses, den es an die Umgebung abgegeben hat, wieder zurück.

Der erste Versuch, die kinetische Gastheorie für höhere Dichten (von Gasen harter Kugeln) zu verallgemeinern, stammt 1921 von Enskog selbst [21, 58]. Dabei wird der zusätzliche Mechanismus des Impuls- und Energietransports während der Stöße und die erhöhte Stoßfrequenz berücksichtigt; unberücksichtigt bleiben dagegen Stöße von mehr als zwei Teilchen und die oben angesprochenen (hydrodynamischen) Korrelationen.

Einen Überblick über die weitere Verallgemeinerung und Entwicklungen der kinetischen Theorie für dichte Fluide findet man z.B. in Ref. [26] oder [59]. Es bleibt aber anzumerken, dass es noch nicht gelungen ist, eine kinetische Theorie einfacher Fluide oder mehrkomponentiger Fluidmischungen zu entwickeln. Speziell ist es nicht möglich, die Transportkoeffizienten realer Fluide oder ihrer Mischungen durch die auftretenden intermolekularen Kräfte auszudrücken. Gegenwärtig existieren nur Näherungslösungen vereinfachter Modelle.

### 2.2.1 Modelle intermolekularer Wechselwirkung

In Ref. [21] werden für verschiedene Modellflüssigkeiten die ersten Näherungen der Lösung der Boltzmann-Gleichung nach der Methode von Enskog für dünne Gase (Boltzmann-Limit) angegeben. Diese Modelle schließen die folgenden Fälle intermolekularer Wechselwirkung ein:

1. die Gasmoleküle verhalten sich wie harte elastische Kugeln,
2. die Gasmoleküle stoßen sich mit einer Kraft  $F = \kappa r^{-\nu}$  gegenseitig ab (für  $\nu = 5$  ergibt sich der Spezialfall der Maxwell'schen Moleküle),
3. die Gasmoleküle verhalten sich wie harte elastische Kugeln, die sich zusätzlich mit einer Kraft  $F = -\kappa' r^{-\nu'}$  gegenseitig anziehen (Sutherland Modell),

4. die auf die Gasmoleküle wirkende Kraft ist die Überlagerung einer Abstoßung mit der Kraft  $F = \kappa r^{-\nu}$  und einer Anziehung mit der Kraft  $F = -\kappa' r^{-\nu'}$ . (Lennard–Jones Modell,  $F = \kappa r^{-\nu} - \kappa' r^{-\nu'}$ )<sup>2</sup>.

Da die Lösung der in der Boltzmann–Gleichung auftretenden Kollisionsintegrale für die verschiedenen Wechselwirkungsmodelle mit erheblichem mathematischen Aufwand verbunden ist, sind die Gleichungen, die sich für die Transportkoeffizienten ergeben, teilweise sehr kompliziert. In diesen Fällen sollen hier nur die qualitativen Ergebnisse aufgeführt werden. Gleiches gilt auch für die Berechnungen der Näherungslösungen der modifizierten und verallgemeinerten Boltzmann–Gleichung für dichte Fluide, die in einer Serie von Artikeln von Kincaid, López de Haro und Cohen [60–63] durchgeführt wurden.

### 2.2.2 Ergebnisse für den Diffusionskoeffizienten

Allgemein ergibt sich die erste Enskog–Näherung des Massendiffusionskoeffizienten zu [21]

$$[D_{12}]_1 = \frac{3}{8n\sigma_{12}^2 W_{12}^{(1)}(1)} \left\{ \frac{k_B T (M_1 + M_2)}{2\pi M_1 M_2} \right\}^{0.5}, \quad (2.18)$$

wobei  $\sigma_{12}$  eine geeignet gewählte Länge von der Größenordnung des Stoßparameters ist und  $W_{12}^{(1)}(1)$  eine dimensionslose Funktion darstellt, die für die verschiedenen Wechselwirkungsmodelle berechnet werden kann. Die Nomenklatur ist Ref. [21] angepasst: Der genäherte Koeffizient steht in eckigen Klammern, dessen Index den Grad der Näherung angibt.  $n$  ist die Teilchendichte der Mischung und  $M_1$  bzw.  $M_2$  ist die Masse eines Teilchens der Sorte 1 bzw. 2. Für eine Mischung harter elastischer Kugeln mit den Durchmessern  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  ist  $W_{12}^{(1)}(1) = 1$  und mit  $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$  erhält man

$$[D_{12}]_1 = \frac{3}{8n\sigma_{12}^2} \left\{ \frac{k_B T (M_1 + M_2)}{2\pi M_1 M_2} \right\}^{0.5}. \quad (2.19)$$

Für die anderen Wechselwirkungen ist  $W_{12}^{(1)}(1)$  eine Funktion von der Temperatur und den Kraftkonstanten. Für alle Modelle ist der Diffusionskoeffizient in der ersten Enskog–Näherung unabhängig vom Molenbruch  $x$ , erst in der zweiten Näherung ergibt sich eine schwache Konzentrationsabhängigkeit. Tatsächlich variiert der Diffusionskoeffizient mit der Konzentration in ungeladenen Gasen nur um wenige Prozent [64, 65].

Für dichte Fluide harter Kugeln wurde der Diffusionskoeffizient von Kincaid et al. [61] für die revidierte Enskog–Theorie (RET, [66–68]) bis zur dritten Näherung berechnet<sup>3</sup>.  $[D_{12}^{\text{RET}}]_3$  zeigt für eine binäre Mischung bei festgehaltener Temperatur  $T$ , Masse  $M_2$  und Durchmesser  $\sigma_2$  das folgende qualitative Verhalten:

<sup>2</sup> Das zur Beschreibung der Zustandsgleichung und anderer Eigenschaften von Gasen besonders erfolgreiche Wechselwirkungspotential  $V(r) = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$  ergibt sich als Spezialfall für  $\nu = 13$ ,  $\nu' = 7$  und ein Verhältnis der Kraftkonstanten  $\kappa = 2\sigma^6 \kappa'$ .

<sup>3</sup>In Ref. [61] wird diese Näherung mit  $D_{11}^{\text{RET}}[3]$  bezeichnet.

- Abhängigkeit von der Teilchendichte  $n$  ( $x_1$ ,  $M_1/M_2$  und  $\sigma_1/\sigma_2$  fest):  $[D_{12}^{\text{RET}}]_3$  nimmt mit steigender Teilchenzahldichte  $n$  ab.
- Abhängigkeit von der Konzentration  $x_1$  ( $n$ ,  $M_1/M_2$  und  $\sigma_1/\sigma_2$  fest):  $[D_{12}^{\text{RET}}]_3$  wird mit zunehmender Konzentration  $x_1$  kleiner, falls  $M_1 > M_2$ ; größer, falls  $M_1 < M_2$ .
- Abhängigkeit von der Masse ( $n$ ,  $x_1$  und  $\sigma_1/\sigma_2$  fest): Mit zunehmendem Massenverhältnis  $M_1/M_2$  nimmt  $[D_{12}^{\text{RET}}]_3$  ab.
- Abhängigkeit vom Verhältnis der Moleküldurchmesser ( $n$ ,  $x_1$  und  $M_1/M_2$  fest):  $[D_{12}^{\text{RET}}]_3$  nimmt mit steigendem Verhältnis der Durchmesser  $\sigma_1/\sigma_2$  ab.

### 2.2.3 Ergebnisse für den Thermodiffusionsfaktor

Eine einfache Angabe des Thermodiffusionsfaktors  $\alpha_T = S_T T$  ist nur für Mischungen von Isotopen möglich, da sich in diesem Fall die Kollisionsintegrale zwischen gleichen und ungleichen Molekülen lediglich um einen Faktor unterscheiden, der nur von den Molekülmassen abhängt. In allen anderen Fällen ergeben sich komplizierte Zusammenhänge. Allgemein ist der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha_T$  binärer Mischungen in der Theorie von Enskog eine Funktion der Temperatur  $T$ , der Teilchenzahldichte  $n$ , des Molenbruchs  $x_1$ , der Massen  $M_1$  und  $M_2$  und aller mikroskopischen Parameter, die die intermolekulare Wechselwirkung beschreiben. Letzteres sind für harte Kugeln die Durchmesser  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$ .

Der Thermodiffusionsfaktor besteht dieser Theorie zufolge aus zwei Faktoren: Der erste Faktor hängt dabei von der Wechselwirkung der verschiedenartigen Partner und der Temperatur ab, nicht aber von den Massen und der Konzentration. Dieser Faktor verschwindet für Maxwell'sche Moleküle und trägt hauptsächlich zur Temperaturabhängigkeit bei. Der zweite Faktor hängt neben der Wechselwirkung der gleichartigen Moleküle zusätzlich auch vom Massen- und Mischungsverhältnis ab [33].

Für ein verdünntes Gas harter Kugeln findet man in der siebten Enskog-Näherung folgende allgemeine Abhängigkeiten des Thermodiffusionsfaktors [63]:

- $\alpha_T$  von Teilchen 1 ist positiv, wenn  $M_1 > M_2$  und wenn  $\sigma_1 > \sigma_2$ . Die schwereren und die größeren Moleküle wandern auf die kalte Seite. Für höhere Teilchenzahldichten gibt es aber Abweichungen von dieser Regel. Hier kann ein Vorzeichenwechsel von  $\alpha_T$  bei Veränderung der Konzentration  $x_1$  auftreten.
- $\alpha_T$  ist für einen großen Bereich von Massen- und Durchmesserhältnissen eine monotone Funktion des Molenbruchs  $x_1$ . Der Grad der Entmischung nimmt bei steigender Konzentration des schwereren und größeren Moleküls ab. Dieses Verhalten wird für gewöhnlich auch bei höheren Teilchenzahldichten beobachtet. Allerdings findet man auch hier Ausnahmen, bei denen nicht klar ist, ob dieses nichtmonotone Verhalten eine tatsächliche Eigenschaft von  $\alpha_T$  oder nur ein Artefakt aufgrund des Näherungscharakters der Enskog-Theorie ist.

- Für  $M_1 \simeq M_2$  wandert das größere Teilchen gewöhnlich in die kalte Region. Ausnahmen ergeben sich für die Fälle, in denen  $\alpha_T$  sein Vorzeichen mit der Konzentration ändert. Für größere Teilchenzahldichten reagiert das Vorzeichen noch sensibler auf die Verhältnisse  $M_1/M_2$  und  $\sigma_1/\sigma_2$  und die Konzentration  $x_1$ . Bei gleichem Massenverhältnis kann es hier vorkommen, dass in Abhängigkeit der Werte  $\sigma_1/\sigma_2$  und  $x_1$  das größere Teilchen entweder in die warme oder kalte Region wandert.

Für Isotopenmischungen mit kleinem Massenunterschied  $\Delta M = M_1 - M_2$ , kann der Thermodiffusionsfaktor nach Potenzen von  $\delta m = (M_1 - M_2)/(M_1 + M_2)$  entwickelt werden. Die erste Näherung  $[\alpha_T]_1$  ist unabhängig von der Konzentration. Für harte elastische Kugeln mit annähernd gleichem Durchmesser ist  $[\alpha_T]_1 = (105/118)\delta m$  [69] zusätzlich auch temperaturunabhängig. Das Molekül mit der größeren Masse wandert wiederum auf die kalte Seite. Eine detaillierte Rechnung [70] für das Wechselwirkungsmodell, bei dem sich die Teilchen mit einer Kraft abstoßen, die einem inversen Potenzgesetz folgt (Modell 2), ergibt eine zusätzliche Konzentrationsabhängigkeit

$$[\alpha_T]_1 = \alpha_0(1 + \kappa_0)\delta m[1 - \gamma(x_1 - x_2)\delta m + \dots] .$$

Dabei sind  $\alpha_0$ ,  $\kappa_0$  und  $\gamma$  Konstanten, die im Allgemeinen nur von der Temperatur und der speziellen Wahl der Wechselwirkungsparameter abhängen.

In Ref. [63] wird die Behauptung aufgestellt, dass eine solche Entwicklung für alle Teilchenzahldichten existiert und festgestellt, dass der Ansatz

$$[\alpha_T]_7 = [\alpha_0]_7\delta m[1 - [\gamma]_7(x_1 - x_2)\delta m + \dots]$$

den Thermodiffusionsfaktor auch für dichte Fluide harter Kugeln genau beschreibt, wobei  $[\alpha_0]_7$  und  $[\gamma]_7$  unabhängig von der Konzentration sind, aber mit steigender Teilchenzahldichte zu- bzw. abnehmen. Für dichte fluide Isotopenmischungen ( $M_1 \approx M_2$ ,  $\sigma_1 = \sigma_2$  konstant) ergibt sich qualitativ [63]:

- $\alpha_T$  nimmt bei festgehaltener Teilchenzahldichte  $n$  und Konzentration  $x_1$  mit  $\delta m$  zu.
- Bei festgehaltener Teilchenzahldichte und festem relativen Massenunterschied  $\delta m$  nimmt  $\alpha_T$  mit zunehmender Konzentration  $x_1$  ab.
- $|\alpha_T|$  nimmt für konstante Konzentration  $x_1$  und festen relativen Massenunterschied  $\delta m$  mit steigender reduzierter Dichte  $n\sigma_2^3$  zu.

Nun soll noch einmal auf die Auswirkungen verschiedener Wechselwirkungsansätze auf den Thermodiffusionskoeffizienten in der ersten Enskog-Näherung zurückgekommen werden. Für das Wechselwirkungsmodell 2, bei dem sich die Teilchen einem inversen Potenzgesetz folgend abstoßen, erhält man bei Isotopenmischungen wie im Fall der harten Kugeln entgegen der experimentellen Beobachtung einen temperaturunabhängigen Thermodiffusionsfaktor. Generell steigt der Wert von  $[\alpha_T]_1$  in diesem Modell mit steigendem Kraftindex  $\kappa$ . Für steigende Konzentration des schwereren Moleküls nimmt  $[\alpha_T]_1$  ab,

wobei der Grad der Änderung von den Massenunterschieden abhängt. Ein großer Massenunterschied  $\Delta M$  bewirkt auch eine große Variation von  $[\alpha_T]_1$  mit der Konzentration. Erst bei der Behandlung des Lennard–Jones Modells wird der Thermodiffusionsfaktor temperaturabhängig und nimmt in den meisten Fällen mit steigender Temperatur ab. In diesem Modell kann durch Temperaturänderung ein Vorzeichenwechsel von  $\alpha_T$  herbeigeführt werden. In der Nähe der Temperatur des Vorzeichenwechsels machen sich kleine Änderungen der Kraftgesetze sehr deutlich bemerkbar.

Es zeigt sich, dass der Thermodiffusionsfaktor extrem empfindlich vom molekularen Kraftgesetz abhängt. Insbesondere die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit wird daher als schärfste Probe für jeden Wechselwirkungsansatz angesehen [33].

### 2.2.4 Modifikationen für Mischungen mehratomiger Moleküle

Obwohl die oben dargelegten Aussagen mit angepassten Parametern gelegentlich auch auf mehratomige Mischungen angewandt werden, gelten sie streng genommen nur für einatomige Fluide ohne austauschbare innere Energie. In der Realität sind jedoch alle Moleküle nicht–kugelsymmetrisch und besitzen innere Energie, beispielsweise in Form von Rotation und Vibration, die bei einem Stoß ausgetauscht werden kann. Diese zusätzlichen Freiheitsgrade werden in der kinetischen Theorie der polyatomaren Fluide berücksichtigt [21, 71] und für verschiedene Modelle können die Transportkoeffizienten angegeben werden. Hier sollen wiederum nur die einfachen Fälle betrachtet werden.

Im einfachsten Modell einer Mischung rauher harter Kugeln (RHS) mit den Trägheitsmomenten  $I_1$  und  $I_2$  von Bryan und Pidduck [21] wird lediglich der Austausch von Rotationsenergie berücksichtigt. Die Moleküle in diesem Modell sind perfekt elastisch und perfekt rauh. Bei einem Zusammenstoß zweier Kugeln haften sie ohne Schlupf aneinander. Zunächst verformen sich die Kugeln gegenseitig, um anschließend die Deformationsenergie wieder vollständig in Translations- und Rotationsenergie umzuwandeln. Dies führt dazu, dass die Relativgeschwindigkeiten der Kugeln an ihren Berührungspunkten durch den Stoß genau umgedreht wird. Für den Diffusionskoeffizienten erhält man für dieses Modell [21]:

$$[D_{12}^{\text{RHS}}]_1 = \frac{3}{8n\sigma_{12}^2} \left( \frac{k_B T (M_1 + M_2)}{2\pi M_1 M_2} \right)^{0.5} \frac{K_0 + K_1 K_2}{K_0 + 2K_1 K_2} \quad (2.20)$$

Dabei sind  $K_1 = 4I_1/(M_1\sigma_1^2)$  und  $K_2 = 4I_2/(M_2\sigma_2^2)$  die dimensionslosen Trägheitsmomente der beiden Kugeln und es gilt  $(M_1 + M_2)K_0 = M_1K_1 + M_2K_2$ . Für gleichförmige Massenverteilungen (Vollkugeln) gilt  $K_1 = K_2 = 0.4$ . Bei realen Molekülen wird der effektive Durchmesser von ihrer Gestalt und das Trägheitsmoment von den Positionen der einzelnen Atomkerne abhängen. Für die Parameter  $K_1$  und  $K_2$  werden daher kleinere Werte als 0.4 erwartet. Für  $K_1 = 0$  oder  $K_2 = 0$  nimmt der letzte Faktor in Gl. 2.20 den Wert eins an und für den Diffusionskoeffizienten ergibt sich das Ergebnis für glatte harte Kugeln (ohne Austausch innerer Energie) aus Gl. 2.19. Mit steigendem Trägheitsmoment der Kugeln nimmt der Diffusionskoeffizient ab, bis er bei  $K_1 = K_2 = K_0 = 0.4$  nur noch  $7/9$  mal so groß ist wie für entsprechende glatte harte Kugeln. Diese Verringerung von

$[D_{12}]_1$  liegt an der zunehmenden gegenseitigen Rückstreuung der rotierenden Kugeln bei den Stößen mit zunehmenden Trägheitsmomenten  $K_1$  und  $K_2$ , wobei sie gleichzeitig einen Teil ihrer Rotationsenergie austauschen.

Da es sich bei den Stößen in allen Harte–Kugel–Modellen um vollkommen elastische Stöße handelt, hängt die Änderung der Relativgeschwindigkeit bei einem Stoß – der Wirklichkeit nicht entsprechend – nur vom Verhältnis der Geschwindigkeiten ab und nicht von ihrer tatsächlichen Geschwindigkeit. Weiterhin kann es selbst für nur streifende Kollisionen zu großen Ablenkungen kommen, da sich die Relativgeschwindigkeiten der Berührungspunkte umkehren. Schließlich legen Experimente nahe, dass der Grad der Translations–Rotations–Kopplung für verschiedene Moleküle stark variieren kann [72]; für einige Moleküle ergibt sich eine starke Kopplung für andere ist sie klein bis nicht vorhanden. Für einen nur langsamen Austausch (geringe Kopplung) von Translations– und Rotationsenergie könnte man die Parameter  $K_1$  und  $K_2$  in diesem Modell kleiner wählen als es den tatsächlichen Trägheitsmomenten der Moleküle entspräche. Chandler [73–75] schlug für den Selbstdiffusionskoeffizienten vor, den letzten Faktor in Gl. 2.20 durch einen anpassbaren Parameter  $0 < A \leq 1$  zu ersetzen, der die Translations–Rotations–Kopplung ausdrückt. Das Manko des freien Austauschs von Rotationsenergie – der bei wirklichen Molekülen nicht erwartet wird – bleibt bei dieser Modifikation bestehen. Es könnte durch die künstliche Annahme beseitigt werden, dass die Moleküle nur bei einem Teil der Stöße rau und sonst glatt sind.

Andere Modelle beinhalten zusätzlich einen Load–Parameter, der den Abstand von Schwerpunkt zu geometrischem Mittelpunkt beschreibt [21], oder betrachten die Moleküle als harte biaxiale Ellipsoide [76, 77]. Darauf soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden.

Für Wasserstoff–Isotopenmischungen wurde von Schirdewahn et al. [78] der Ansatz

$$\alpha_T = a_M \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} + b_I \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}, \quad (2.21)$$

erfolgreich zur Beschreibung des Thermodiffusionsfaktors angewandt. Er besteht aus zwei additiven Beiträgen, die von den Differenzen der Massen bzw. Trägheitsmomente herrühren und wurde ursprünglich von Waldmann [33] vorgeschlagen. In Ref. [79] wird von Matzen und Hoffman ein allgemeiner Ausdruck für den Thermodiffusionskoeffizienten von Isotopenmischungen polyatomarer Gase hergeleitet und in Ref. [80] für Isotopenmischungen diatomarer Gase angegeben. Sie erhalten einen zum Vorschlag von Waldmann zusätzlichen additiven Beitrag aufgrund der Unterschiede der Load–Parameter der Mischungspartner, wobei dieser Beitrag im Gegensatz zu den beiden anderen nicht–linear eingeht.

## 2.3 Molekulardynamik

Für Mischungen harter Kugeln wurden Molekulardynamiksimulationen durchgeführt, um die Ergebnisse mit den Voraussagen der Enskog–Theorie zu vergleichen. Für geringe Teilchenzahldichten wurde für die Transportkoeffizienten eine gute Übereinstimmung

zwischen den Ergebnissen von Computer-Experiment und der kinetischen Theorie gefunden [81, 82]. Für höhere Teilchenzahldichten der Fluide ergaben sich aber substanzielle Abweichungen. Alder et al. [83, 84] fanden in ihren Simulationen einen Langzeit-Zerfall der Geschwindigkeitsautokorrelation, der von der kinetischen Theorie nicht erklärt wird und bewirkt, dass der Diffusionskoeffizient für Dichten, die nahe dem Festpunkt liegen, nur halb so groß ist wie von der kinetischen Theorie vorhergesagt. Sie führten diese Abweichung auf starke kollektive hydrodynamische Effekte zurück, die — wie schon im vorangegangenen Abschnitt beschrieben — in der kinetischen Theorie keine Berücksichtigung finden. Dieser Langzeit-Zerfall der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion kann mit der Modenkopplungstheorie beschrieben werden [85–89]. Erpenbeck und Kincaid [90] und Erpenbeck [81, 91, 92] bestätigen diese Beobachtungen nicht nur für den Diffusionskoeffizienten sondern unter anderem auch für den Thermodiffusionskoeffizienten.

Eine Reihe weiterer Simulationen beschäftigt sich mit dem Einfluss molekularer Eigenschaften auf die Transportkoeffizienten von Lennard-Jones-Flüssigkeiten mit dem Wechselwirkungspotential  $V_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} [(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6]$ . Die Indizes bezeichnen die Wechselwirkung zwischen Teilchensorte  $i$  und  $j$ . Zur Charakterisierung jeder Teilchensorte stehen damit die Masse  $M$ , der Teilchendurchmesser  $\sigma$  und die Stärke der Wechselwirkung  $\epsilon$  zur Verfügung. Für die Wechselwirkung ungleicher Teilchen wird meist die Lorentz-Berthelot-Mischungsregel  $\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}$  und  $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$  oder eine Modifikation davon angewandt.

### 2.3.1 Thermodiffusion in Lennard-Jones-Flüssigkeiten

Für den Thermodiffusionsfaktor  $\alpha_T$  existiert eine Reihe von Veröffentlichungen, die sich mit dem qualitativen Einfluss der molekularen Eigenschaften von Lennard-Jones-Flüssigkeiten auf die Größe des berechneten  $\alpha_T$  beschäftigt. Bei Festhalten der jeweils anderen Parameter ergibt sich das folgende Bild:

- Masse: Das schwerere Molekül wandert auf die kalte Seite (positiver Thermodiffusionsfaktor). Mit steigendem Massenverhältnis nimmt der Thermodiffusionsfaktor monoton zu. Der Massenbeitrag ist den anderen Beiträgen gegenüber dominant [93–95].
- Trägheitsmoment: Das Molekül mit dem größeren Trägheitsmoment wandert in die kalte Region. Mit steigendem Trägheitsmoment nimmt  $\alpha_T$  monoton zu [95].
- Wechselwirkung: Die Teilchen mit der stärkeren gegenseitigen Anziehung  $\epsilon$  wandern auf die kalte Seite. Mit steigendem Verhältnis der Potentialtiefen nimmt  $\alpha_T$  zu [94–96].
- Durchmesser: Die kleineren Teilchen reichern sich auf der kalten Seite an. Mit steigendem Verhältnis der Durchmesser nimmt  $\alpha_T$  zu [94–96].
- Die Kopplung der Beiträge von Masse, Trägheitsmoment, Wechselwirkung und Durchmesser erfolgt in erster Näherung additiv und unabhängig voneinander [94,

95], dabei heben sich die Beiträge von Wechselwirkung und Durchmesser gegenseitig teilweise auf [94].

- Konzentration:  $\alpha_T$  nimmt mit steigender Konzentration der leichten Komponente zu. Für größere Massenunterschiede ergibt sich ein größerer Anstieg von  $\alpha_T$  mit der Konzentration, wobei sich für nicht allzu verschiedene Komponenten ein annähernd lineares Verhalten zeigt [97].
- Temperatur:  $\alpha_T$  steigt mit steigender Temperatur geringfügig an. Für hohe Massenverhältnisse ist dieser Anstieg stärker als für kleine Massenverhältnisse [98].
- Cut-Off-Parameter  $r_c$ : In den Simulationen wird das Lennard-Jones-Potential eines Teilchens in der Regel ab einer bestimmten Entfernung von seinem Mittelpunkt  $r$  auf Null gesetzt. Diese Entfernung ist der Cut-Off-Parameter. Für typische Dichten von Flüssigkeiten ergeben sich ab einem Wert von  $r_c = 2.5\sigma$  keine signifikanten Änderungen des Soretkoeffizienten mehr. Bei geringen Dichten befinden sich weniger Moleküle in der ersten Solvatationsschale ( $r < 1.3\sigma$ ) und die Wechselwirkungen mit weiter entfernten Teilchen werden wichtiger, so dass  $r_c$  eventuell größer gewählt werden muss. Scheinbar müssen nur die direkt benachbarten Teilchen berücksichtigt werden. Weiterhin spielt das genaue Aussehen des attraktiven Teils des Potentials keine wesentliche Rolle für das qualitative Verhalten des Soretkoeffizienten [99].

Die Simulationen liefern weiterhin Erkenntnisse über den Mechanismus des Wärmetransports durch das System. Die beiden relevanten Prozesse sind die *Wärmeströmung*, bei der der Wärmehalt eines Teilchens durch seine makroskopische Bewegung an eine andere Stelle des Systems transportiert wird und die *Wärmeleitung*, die über den intermolekularen Energieaustausch durch die molekulare Wechselwirkung (Stöße) zum Wärmetransport beiträgt. Man stellt fest, dass die Komponente mit der kleineren Masse hauptsächlich durch Wärmeströmung beiträgt. Im Gegensatz dazu trägt die massereichere Komponente eher durch Wärmeleitung bei. Der jeweilige Anteil der beiden Mechanismen zum gesamten Wärmetransport variiert dabei innerhalb des Systems. Der Beitrag durch Wärmeströmung nimmt von der kalten zur warmen Seite hin zu, während der Beitrag der Wärmeleitung dazu umgekehrt von der warmen zur kalten Seite hin zunimmt. Die Energie wird demnach effektiver durch das System geleitet, wenn die leichte Komponente ins Warme wandert und die schwere ins Kalte [93].

Aus der kinetischen Theorie ist bekannt, dass der Thermodiffusionsfaktor sensitiv auf die Wechselwirkung ungleicher Moleküle reagiert. Verändert man die Mischungsregel derart, dass die Wechselwirkung zwischen ungleichen Molekülen größer ist als zwischen gleichen, so wird festgestellt [12], dass ein Vorzeichenwechsel des Thermodiffusionsfaktors bei Konzentrationsänderung erreichbar ist, was vor allem in wässrigen Systemen beobachtet wird.

### 2.3.2 Simulation realistischer Mischungen

Schließlich wird versucht das Verhalten realer Mischungen mittels Molekulardynamik zu reproduzieren. Dies kann als Test der Realitätsnähe der molekularen Modelle angesehen werden. Aufgrund des immensen Rechenaufwands existieren in dieser Disziplin bisher nur wenige Untersuchungen, noch dazu mit unterschiedlichem Erfolg.

In Ref. [100] und [101] konnte mit angepassten Lennard–Jones–Parametern und angepassten Mischungsregeln der Diffusionskoeffizient verschiedener Alkane in Tetrachlormethan bzw. Trichlormethan (Chloroform) über den gesamten Konzentrationsbereich relativ gut den experimentellen Ergebnissen nachempfunden werden. Gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen für den Soretkoeffizienten wurde in Ref. [102] für eine Mischung der Edelgase Argon und Krypton, in Ref. [103] für die Mischung Methan/*n*-Dekan und in Ref. [104] für die Mischung *n*-Pentan/*n*-Dekan erzielt. Nur für die letzte Mischung wurden auch der Diffusions– und der Thermodiffusionskoeffizient mit experimentellen Daten verglichen, wobei sich allerdings große Abweichungen, möglicherweise aufgrund des Modells für die Alkanketten, ergeben haben.

Es wurde ebenfalls versucht, das Verhalten der Mischung Benzol/Cyclohexan auf dem Rechner zu simulieren. In Ref. [105] erhalten die Autoren für den Diffusionskoeffizienten eine gute, für den Soretkoeffizienten jedoch nur eine schlechte Übereinstimmung. Für dasselbe System wird in Ref. [106] der Trend der Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten gut wiedergegeben, die Größe von Soret– und Thermodiffusionskoeffizienten dagegen wird in der Simulation deutlich überschätzt. Gleichzeitig sind die Diffusionskoeffizienten der Simulation systematisch kleiner als die experimentellen Werte.

## 2.4 Weitere Modelle

Es existieren noch weitere Modelle, die es erlauben, die Transportkoeffizienten für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen zu berechnen. Diese Modelle benötigen aber andere physikalische Größen der Mischungen, die experimentell bestimmt werden müssen. Häufig finden empirische oder semiempirische Zustandsgleichungen mit wenigen anpassbaren Parametern Anwendung, aus denen die benötigten partiellen molaren Größen abgeleitet werden. Damit ist die Qualität der berechneten Transportkoeffizienten eng mit der Qualität der Zustandfunktion verbunden. In dieser Arbeit wird mit diesen Modellen nicht gearbeitet, sie sollen aber der Vollständigkeit halber erwähnt werden.

### 2.4.1 Diffusion

In der chemischen Verfahrenstechnik spielt Diffusion eine große Rolle. Deshalb existieren verschiedene Modelle, die die Konzentrations– und zum Teil auch die Temperaturabhängigkeit binärer Mischungen beschreiben. Viele dieser Modelle beschreiben die Diffusionskoeffizienten als Funktion der Tracer–Diffusionskoeffizienten und benötigen oft die Kenntnis weiterer physikalischer Größen der Mischungen. In den Überblicksartikeln [107] und [108] werden einige dieser Ansätze besprochen. Neuere thermodynamische Modelle,

die die zusätzlich benötigten Größen aus einer Zustandsgleichung ableiten, sind beispielsweise in den Ref. [109–115] beschrieben. Der Vergleich der Vorhersagen dieser Modelle mit experimentellen Daten fällt je nach Eigenschaften der Mischung unterschiedlich aus. Für nahezu ideale Mischungen liegen sie im Schnitt bei wenigen Prozent, während für nicht-ideale Mischungen durchaus Abweichungen von mehreren zehn Prozent beobachtet werden.

### 2.4.2 Thermodiffusion

Modelle, die den Thermodiffusionsfaktor  $\alpha_T$  beschreiben, finden sich in den Ref. [116–123]. Auch hier zeigt ein Vergleich der Vorhersagen der Modelle mit experimentellen Werten kein einheitliches Bild [124, 125]. Manche Modelle sagen für manche Systeme nicht einmal das richtige Vorzeichen des Thermodiffusionsfaktors voraus, was bedeutet, dass die Komponenten sich in der Realität auf der anderen (warmen oder kalten) Seite anreichern als vom Modell erwartet. Für andere Systeme erhält man mit bestimmten Kombinationen von Modell und Zustandsgleichung zum Teil gute Übereinstimmung, wenn auch nur über einen eingeschränkten Konzentrationsbereich. Man stellt fest, dass es nicht *ein* gutes Modell und *eine* gute Zustandsgleichung gibt, deren Kombination sich auf alle Systeme gleich gut anwenden lässt. Insgesamt zeigt sich — unabhängig vom gewählten Modell — die sehr hohe Empfindlichkeit der berechneten Thermodiffusionsfaktoren von den partiellen molaren Größen.

## 2.5 Experimentelle Ergebnisse für flüssige Mischungen

Im Folgenden soll auf die experimentellen Ergebnisse über die Transportkoeffizienten in Mischungen binärer Flüssigkeiten eingegangen werden, die in der Literatur zu finden sind und aus denen sich einige der in dieser Arbeit betrachteten Fragestellungen ergeben.

### 2.5.1 Diffusion

In Ref. [52] wurde der Massen-Diffusionskoeffizient für elf binäre Systeme gemessen und stimmte für die idealen und näherungsweise idealen Mischungen gut mit theoretisch vorhergesagten Werten überein. Dabei wurden die gemessenen Werte zunächst um den thermodynamischen Faktor bereinigt. Für den verbleibenden Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten  $\mathcal{D}_{12}$  wurde ein Harte-Kugel-Modell verwendet und sowohl die Translations-Rotationskopplung als auch korrelierte Bewegungen berücksichtigt.

Ansonsten wurde der Einfluss molekularer Eigenschaften auf den Selbstdiffusionskoeffizienten und die Tracer-Diffusionskoeffizienten untersucht. Ein Überblick darüber wird in Ref. [126] gegeben. Der Selbstdiffusionskoeffizient für monoatomare Fluide verhält sich wie von der kinetischen Theorie vorhergesagt. Für mehratomige Moleküle bleibt die Translations-Rotations-Kopplung ein anpassbarer Parameter [72]. Die Tracerdiffusionskoeffizienten sind primär durch die Eigenschaften des Lösungsmittels bestimmt, eine Änderung der Tracer-Masse wirkt sich nur unwesentlich aus [127–129]. In Ref. [130]

wurde der Diffusionskoeffizient der Mischung von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O konzentrationsabhängig bestimmt und gute Übereinstimmung mit einem Harte–Kugel–Modell gefunden.

## 2.5.2 Thermodiffusion

Bisher existieren kaum systematische Messungen, um den Einfluss molekularer Eigenschaften auf die Thermodiffusion in flüssigen Systemen zu untersuchen. Dies mag daran liegen, dass der Effekt insgesamt so klein ist und es daher mit erheblichem Aufwand verbunden ist, die betreffenden Koeffizienten  $S_T$  bzw.  $D_T$  genau zu bestimmen, obwohl verschiedene Methoden dafür zur Verfügung stehen [131].

Untersuchungen zum Isotopeneffekt binärer Flüssigkeiten und der Vergleich mit den Vorhersagen der kinetischen Theorie wurden erstmals von Rutherford [132–136] und von Ma und Beyerlein [137] durchgeführt. Die Komponenten der Mischungen unterschieden sich dabei nur durch Isotopensubstitution eines oder mehrerer Molekülbestandteile.

Die Autoren verwendeten Thermogravitationsssäulen, um den Effekt der Isotopensubstitution von Wasserstoff und Kohlenstoff in Benzol– [132, 133, 135–137] und Cyclohexan-Mischungen [132], von Wasserstoff in Methanol-Mischungen [137] und von Kohlenstoff und Schwefel in Kohlenstoffdisulfid-Mischungen [132, 134] auf den Thermodiffusionsfaktor  $\alpha_T$  zu untersuchen. Rutherford [133–136] zeigte, dass der Thermodiffusionsfaktor nicht nur vom Massenunterschied der Mischungspartner — z.B. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> — abhängt, sondern auch vom Unterschied in der Massenverteilung, der durch das Trägheitsmoment  $I$  charakterisiert ist. Die Ergebnisse konnten gut durch die von Waldmann vorgeschlagene Gleichung  $\alpha_T = a_M \delta M + b_I \delta I$  (Gl. 2.21) beschrieben werden, wobei  $a_M$  und  $b_I$  systemspezifische Parameter sind und  $\delta M = (M_1 - M_2)/(M_1 + M_2)$  und  $\delta I = (I_1 - I_2)/(I_1 + I_2)$  die relativen Unterschiede der Molekülmasse bzw. des Trägheitsmoments. Die Thermodiffusionsfaktoren wurden in diesen Untersuchungen nur bei jeweils einer Konzentration bestimmt. Prigogine et al. [138] haben den Soretkoeffizienten der Mischung H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O bei verschiedenen Konzentrationen untersucht und innerhalb der großen Fehler von bis zu 40% keine Konzentrationsabhängigkeit gefunden. Sie haben ihre Ergebnisse jedoch nicht mit den Unterschieden molekularer Eigenschaften gedeutet.

Debuschewitz und Köhler [8, 139] untersuchten den Isotopeneffekt an Mischungen von Benzol und Cyclohexan; zwei unterschiedliche Flüssigkeiten, deren Komponenten sich jedoch in Molekülgröße und –masse ähneln. Sie zeigten, dass der Soretkoeffizient dieser Mischungen zusätzlich zu den bereits von Rutherford für Isotopenmischungen gefundenen Beiträgen, die von den Unterschieden der Molmasse und der Trägheitsmomente stammen, einen weiteren additiven Beitrag enthält, der der unterschiedlichen Chemie der beiden Komponenten zugeordnet wurde:

$$S_T = S_T^0 + a_M \delta M + b_I \delta I \quad (2.22)$$

Für Mischungspartner, die sich lediglich durch Isotopensubstitution unterscheiden, verschwindet dieser chemische Beitrag  $S_T^0$ . Alle drei Beiträge sind in dieser Mischung von der gleichen Größenordnung ( $10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). Weiterhin konnte für diese Mischungen gezeigt werden, dass nur der chemische Beitrag konzentrationsabhängig ist.

Zur Temperaturabhängigkeit der Thermodiffusion existieren nur sehr wenige Untersuchungen. Die einzigen Daten jüngerer Zeit stammen von Kolodner et al. [9] und von Zhang et al. [140], die Wasser/Ethanol-Mischungen bzw. Toluol/*n*-Hexan-Mischungen untersucht haben. Beim ersten System wurde ein Vorzeichenwechsel bei Konzentrationsänderung festgestellt. In beiden Mischungen nimmt der Betrag des Soretkoeffizienten mit steigender Temperatur ab.

## 3 Experimentelles

In diesem Kapitel sollen die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten beschrieben werden. Zuerst wird das holographische Experiment zur Bestimmung der Transportkoeffizienten und des Soretkoeffizienten beschrieben. Daran schließt sich die Besprechung der Messmethoden zur Bestimmung der Brechungsindexinkremente  $(\partial n/\partial T)_{p,c}$  und  $(\partial n/\partial c)_{p,T}$  an, deren Kenntnis für die Berechnung des Soretkoeffizienten bzw. des Thermodiffusionskoeffizienten notwendig sind. Zuletzt wird auf die Herstellung der Proben eingegangen.

### 3.1 Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering

Zunächst soll kurz der holographische Aufbau zur Bestimmung der Transportkoeffizienten  $D_{th}$ ,  $D$ ,  $D_T$  bzw. des Soretkoeffizienten  $S_T$  beschrieben werden. Detaillierte Ausführungen dazu finden sich in den Ref. [141–145].

#### 3.1.1 Messprinzip

Bei dem Messprinzip, das in Abb. 3.1 schematisch dargestellt ist, handelt es sich um forcierte Rayleigh-Streuung (*Forced Rayleigh Scattering*, FRS). Mit einem Schreiblaser wird am Probenort ein holographisches Gitter mit sinusförmiger Intensitätsverteilung erzeugt. Ein in geringer Menge der Probe zugesetzter Farbstoff absorbiert und thermalisiert das einfallende Licht, so dass ein Temperaturgitter in der Probe entsteht. Bei mehrkomponentigen Proben findet nun im Allgemeinen Thermodiffusion statt und ein Konzentrationsgitter baut sich auf. In der Regel führt sowohl eine Temperatur- als auch eine Konzentrationsänderung zu einer Änderung des Brechungsindex; in der Probe bildet sich ein Brechungsindexgitter aus. Mit einem Leselaser wird dieses Brechungsindexgitter durch die Messung der daran abgebeugten Intensität detektiert. Aufgrund der zugrundeliegenden Prozesse wird die Messmethode als *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering* (TDFRS) bezeichnet.

#### 3.1.2 Heterodyne Detektion

Bei optischen Streu- und Beugungsexperimenten muss zwischen homodyner und heterodyner Detektion unterschieden werden. Die Intensität am Detektor setzt sich aus dem Feld des am Brechungsindexgitter abgebeugten Strahls ( $E_s$ ) und eines kohärenten ( $E_c$ ) sowie inkohärenten ( $E_{inc}$ ) Hintergrunds zusammen. Der kohärente Untergrund entsteht z.B. durch nicht vermeidbare Streuung des Leselaserlichts an kleinen Kratzern oder

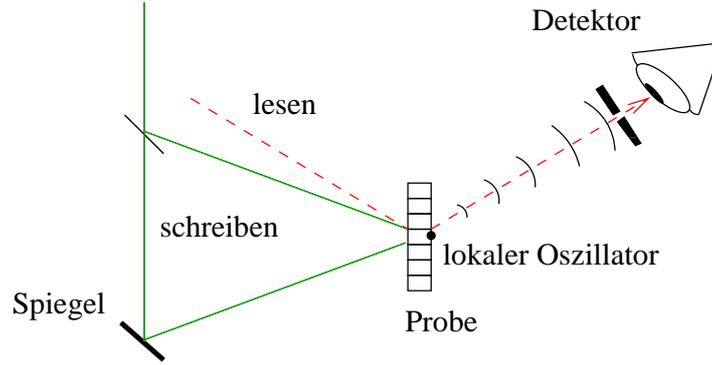


Abbildung 3.1: Messprinzip TDFRS, heterodyne Detektion (Aus [145]).

Staub auf den Küvettenfenstern. Die Ursachen für inkohärenten Untergrund sind Umgebungslicht oder aber auch Detektorrauschen. Die Intensität  $I$  am Detektor ist daher gegeben durch

$$I = |E_c + E_s e^{i\phi}|^2 + E_{\text{inc}}^2 = E_s^2 + 2E_c E_s \cos \phi + E_c^2 + E_{\text{inc}}^2. \quad (3.1)$$

Der Winkel  $\phi$  bezeichnet dabei die Phasendifferenz zwischen abgebeugtem Strahl und kohärentem Untergrund.  $S_{\text{hom}} = E_s^2$  ist das homodyne,  $S_{\text{het}} = 2E_c E_s \cos \phi$  das heterodyne Signal. Der Hintergrund ist insgesamt durch  $I_b = E_c^2 + E_{\text{inc}}^2$  gegeben. Mit zwei Messungen mit um  $\pi$  verschobener Phasendifferenz  $\phi$  können homodynes und heterodynes Signal getrennt werden. In Ref. [143] wurde gezeigt, dass das heterodyne Detektionsschema in Bezug auf Rauschen und systematische Fehler durch Fehlanpassungen beim Phasensprung um  $\pi$  deutliche Vorteile gegenüber der homodynen Detektion bietet. Daher wurde bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Messungen das heterodyne Detektionsschema angewandt. Das heterodyne Signal erhält man mit

$$S_{\text{het}} = \frac{1}{2} (I_\phi - I_{\phi+\pi}) = 2E_c E_s \cos \phi. \quad (3.2)$$

Für gewöhnlich wird beim heterodynen Messschema zusätzlich ein Referenzstrahl, dessen Phasenlage eingestellt werden kann, mit dem abgebeugten Strahl überlagert, dessen Phase fest bleibt. Im vorliegenden Experiment wird auf diesen Referenzstrahl verzichtet und der kohärente Hintergrund (lokaler Oszillator in Abb. 3.1) als Referenz benutzt. Da die Phasenlage des Hintergrunds fest ist, muss die Phasendifferenz von  $\pi$  zwischen den beiden Messungen über die Phase des abgebeugten Strahls eingestellt werden. Aufgrund der Bragg-Beugung erster Ordnung entspricht eine Phasenverschiebung des Gitters um  $\pi$  gerade einer Phasenverschiebung des abgebeugten Strahls um  $\pi$ . Diese Phasenverschiebung des holographischen Gitters, die einer Invertierung des Gitters entspricht, kann durch die Änderung der Phasenlage eines der beiden Schreibstrahlen beispielsweise mittels eines beweglichen Spiegels erreicht werden. Das maximale Signal erhält man für  $\phi = 0$ . Mittels aktiver Phasenstabilisierung wird während einer Messung die optimale Phasenlage garantiert [143].

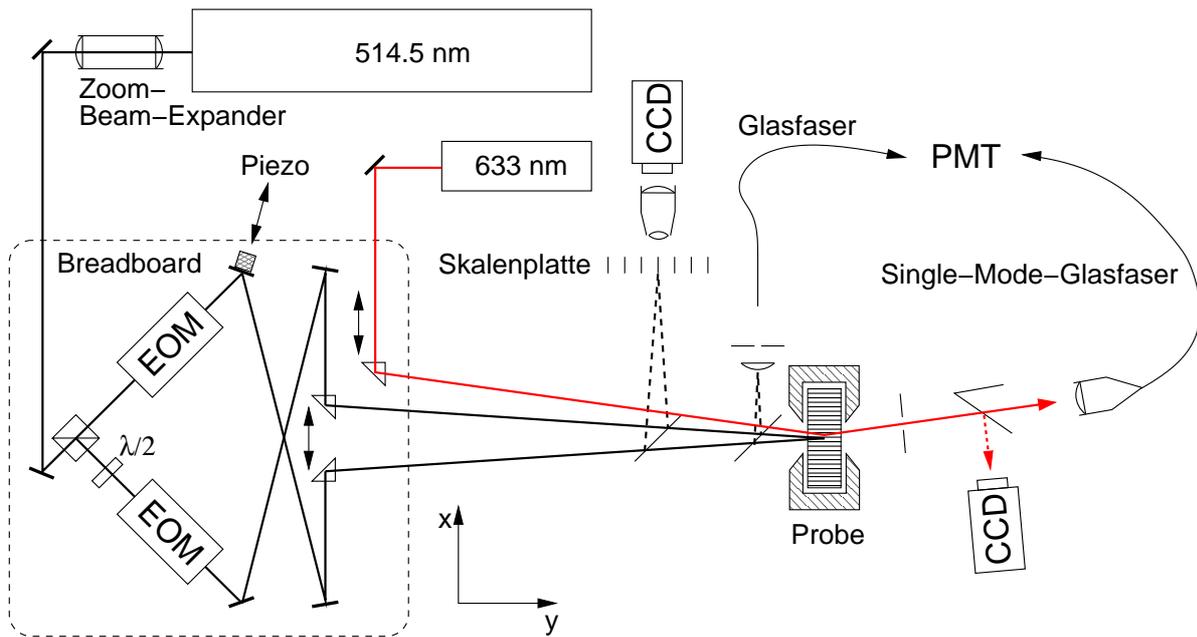


Abbildung 3.2: Skizze des experimentellen Aufbaus

### 3.1.3 Aufbau

Die apparative Umsetzung dieses Messprinzips mit transienten holographischen Gittern ist in Abb. 3.2 gezeigt. Das gesamte Experiment ist zur Minimierung von äußeren Schwingungen, die beispielsweise zur Durchmischung der Probe führen oder die Stabilität des holographischen Gitters herabsetzen können, auf einem luftgederten Experimentiertisch (*Melles Griot*) aufgebaut. Zur Erzeugung des holographischen Gitters wird ein Argonionen-Laser (*Spectra-Physics*) bei einer Wellenlänge  $\lambda_w = 514.5$  nm eingesetzt. Die Ausgangsleistung kann zwischen 100 mW und 1.5 W geregelt werden. Die Polarisationsrichtung des linear polarisierten Laserlichts ist senkrecht zum Tisch ausgerichtet. Mit Hilfe eines Zoom-Beam-Expanders (*Melles Griot*) wird das longitudinale Strahlprofil so eingestellt, dass der Strahldurchmesser bei den elektro-optischen Modulatoren (EOM, *Linos Photonics, LM 0202*) einerseits kleiner ist als deren Apertur (3 mm bei 15 cm Länge), andererseits an der Probe etwa 10 mm beträgt. Der Laserstrahl ist daher in der Nähe der EOMs fokussiert.

Mit einem Strahlteilerwürfel wird der Strahl in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität aufgespalten. Die Polarisationsrichtung eines Teilstrahls wird mit einer  $\lambda/2$ -Platte parallel zum Tisch ausgerichtet. Der dahinter eingebaute EOM dreht die Polarisation um  $\pm 90^\circ$ , so daß die Polarisationsrichtung des Strahls wieder senkrecht zum Tisch ausgerichtet ist. Ein Schalten zwischen diesen beiden Zuständen bedeutet eine Invertierung des Gitters. Aus Symmetriegründen befindet sich im Strahlengang des anderen Teilstrahls ebenfalls ein EOM. Er ist als Phasenschieber eingebaut, wird aber nicht als Schaltelement benutzt, sondern sorgt gerade auch bei Schwankungen der Umgebungstemperatur für einen gleichen optischen Weg der beiden Teilstrahlen. Eine Betrachtung zur Pha-

senstabilität des holographischen Gitters bei Verzicht auf diesen zweiten EOM befindet sich im Anhang B.1.

Weiterhin ist im Strahlengang eines Teilstrahls ein auf einem Piezoelement befestigter Spiegel eingebracht, mit dem die Phasenlage dieses Teilstrahls kontrolliert werden kann. Er wird sowohl zur Invertierung als auch zur Phasenstabilisierung des Gitters benutzt [143]. Beide Teilstrahlen werden mit justierbaren Prismen unter einem Winkel  $\theta$  am Probenort überlagert, wodurch dort ein Interferenzgitter mit typischen Streifenabständen von  $5\ \mu\text{m}$  bis  $20\ \mu\text{m}$  entsteht. Alle optischen Bauteile, die der Erzeugung und Kontrolle des holographischen Gitters dienen, sind aus Stabilitätsgründen auf einem separaten Breadboard (*Melles Griot*) aufgebaut.

Vor der Probe können zwei Spiegel in den Strahlengang eingebracht werden. Mit dem einen Spiegel werden die beiden Schreibstrahlen auf einer CCD-Kamera (*Sanyo*) überlagert, deren Bild digitalisiert und in einen PC eingelesen wird. Vor der Kamera sind zusätzlich eine Skalenplatte mit einem Strichabstand von  $25\ \mu\text{m}$  und ein Mikroskopobjektiv in den Strahlengang eingebracht. Das Objektiv bildet die Skala scharf auf die Kamera ab. Für die beiden Schreibstrahlen ergibt sich hinter dem Objektiv ein kleinerer Schnittwinkel  $\theta'$  und damit ein vergrößertes holographisches Gitter. Die Vergrößerung der Skala und die Vergrößerung des holographischen Gitters sind minimal verschieden. Der Fehler der gemessenen Streifenabstände liegt jedoch für die verwendete Optik und die eingestellten Streifenabstände im Promille-Bereich und wurde daher vernachlässigt [55, Anhang C]. Der Strichabstand des holographischen Gitters kann somit durch Vergleich mit der Skalenplatte exakt bestimmt werden. Der zweite Spiegel kann die beiden Schreibstrahlen auf eine Zylinderlinse umlenken. Das aufgeweitete Gitter wird mit einer hinter einem Pinhole angebrachten Glasfaser abgetastet und in den Photomultiplier (PMT, *Electron Tubes*) geleitet. In dieser Konfiguration kann das Schalten des Gitters, und damit die reale Anregung (siehe Kap. 3.1.5) der Probe, vermessen werden.

Der Probenhalter ist in  $x$ - und  $z$ -Richtung verschiebbar und wird von einem Wasserbadthermostat (*Julabo, F31-C*) temperiert. Die maximalen Temperaturschwankungen an der Probe liegen bei  $\pm 0.01\ \text{°C}$  um die eingestellte Solltemperatur.

Der Lesestrahl wird von einem HeNe-Laser (*JDS Uniphase*) bei der Wellenlänge  $\lambda_r = 632.8\ \text{nm}$  mit einer Ausgangsleistung von  $23\ \text{mW}$  erzeugt. Mit einem Prisma kann wiederum der Einfallswinkel  $\theta_r$  des Lesestrahls auf die Probe eingestellt werden. Da es sich bei den erzeugten Gittern um dicke Gitter (Schichtdicke der Küvetten  $200\ \mu\text{m}$ ) handelt, muss der Einfallswinkel dem Braggwinkel entsprechen. An dem Brechungsindexgitter, das in die Probe eingeschrieben wurde, wird ein Teil des Lesestrahls abgebeugt.

Der abgebeugte Strahl wird zur Unterdrückung des inkohärenten Untergrundes in eine Single-Mode-Glasfaser (*Schäfter + Kirchhoff*) eingekoppelt und vom PMT detektiert, der im Zählmodus arbeitet. Der PMT wurde für Zählraten bis zu  $10\ \text{MHz}$  linearisiert, dennoch wurde bei den Experimenten darauf geachtet eine maximale Zählrate von  $5\ \text{MHz}$  möglichst nicht zu überschreiten. Der Einkoppler (*Linos Photonics*) ist auf einem Detektionsarm angebracht, der um die vertikale Achse durch die Probenmitte in der Tischebene geschwenkt werden kann. Damit kann die Glasfaser genau auf den abgebeugten Strahl ausgerichtet werden. Zusätzlich sind auf dem Detektionsarm vor der Einkoppeleinheit eine Lochblende zum Abblocken von Streulicht und ein Kantenfilter OG 550 zur Unter-

drückung des Anregungslichts angebracht. Durch Einklappen eines Spiegels besteht die Möglichkeit, das Specklemuster als Justierhilfe mit einer CCD-Kamera aufzuzeichnen und auf einem Monitor zu beobachten.

Ein PC steuert und kontrolliert das gesamte Experiment. Die Ansteuerung des EOM erfolgt über einen programmierbaren *Noisegenerator* (*Elektronikwerkstatt Universität Bayreuth (UBT), ELUB 0636*) und der Piezospiegel wird direkt über die Spannung am Ausgang eines AD/DA-Wandlers (*Elektronikwerkstatt UBT, ELUB 0658*) positioniert. Der Photonen-zähler (*Elektronikwerkstatt UBT, ELUB 0636*), der mit dem Noisegenerator synchronisiert ist, wird vom Rechner konfiguriert und ausgelesen. Somit kann zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses (SNR) eine Messung vielfach wiederholt und gemittelt werden. Schließlich werden die Leistung des Schreiblasers und die Proben-temperatur vom Rechner aus eingestellt und während des Experiments protokolliert. Dies ermöglicht nach einmaliger Justierung des Aufbaus die automatische Aufnahme leistungs- und temperaturabhängiger Messreihen, die sich über die Dauer mehrerer Tage erstrecken können.

Ein in dieser Arbeit abgebildeter Messpunkt entstand aus der Extrapolation der Messungen bei fünf verschiedenen Laserleistungen zur Laserleistung Null, wobei die Messungen bei jeder Leistung typischerweise etwa zehn- bis zwanzigtausendmal gemittelt wurden. Die Gesamtmesszeit für einen solchen Datenpunkt betrug einen halben bis ganzen Tag.

### 3.1.4 Messsignal

Die Intensitätsverteilung des holographischen Gitters ist durch

$$I(x, t) = I_0 + I_q(t)e^{iqx} \quad (3.3)$$

gegeben. Dabei ist  $q$  der Betrag des Gittervektors, der durch den Winkel  $\theta$ , unter dem sich die beiden Schreibstrahlen schneiden, und die Wellenlänge  $\lambda_w$  des Schreiblasers gegeben ist:

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{\lambda_w} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3.4)$$

$d$  ist die Gitterperiode, wie sie auch im Experiment gemessen wird. Aufgrund der rechteckigen Geometrie der Küvette und ihrer Anordnung mit den Fenstern senkrecht zur optischen Achse werden  $\lambda_w$  und  $\theta$  in Luft gemessen [145].

### Temperaturgitter

Das Temperaturgitter erhält man aus der um einen Quellterm

$$S(x, t) = \frac{\alpha}{\rho c_p} I(x, t) = S_0 + S_q(t)e^{iqx} , \quad (3.5)$$

der die Absorption des Lichts in der Probe beschreibt, erweiterten Wärmeleitungsgleichung (Gl. 2.11). Vernachlässigt man den Wärmefluss in die Küvettenfenster und die

nicht gleichmäßige Temperaturverteilung entlang der optischen Achse, kann man die Gleichung in ihrer eindimensionalen Form anwenden:

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = D_{\text{th}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) + S(x, t) \quad (3.6)$$

Diese Näherungen sind zulässig, wenn der Gitterstrichabstand  $d$  viel kleiner ist als die Probendicke [146]. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten war dies stets der Fall (Pfadlänge Küvette:  $200 \mu\text{m}$ , Gitterstrichabstand  $\approx 20 \mu\text{m}$ ).

Die resultierende Temperaturverteilung kann durch

$$T(x, t) = T_0(t) + T_q(t)e^{iqx} \quad (3.7)$$

beschrieben werden. Der Term  $T_0(t)$  beschreibt die mittlere Proben­temperatur, die während der Beleuchtung auf einen Gleichgewichtswert ansteigt. Er gehört zum Wellenvektor  $q = 0$  und kann daher beim Auslesen des Gitters vernachlässigt werden. Die Amplitude des Temperaturgitters  $T_q(t)$  kann für beliebige Anregungen  $S_q(t)$  mit Hilfe der linearen Antworttheorie [141] zu

$$T_q(t) = \int_{-\infty}^t dt' S_q(t') \exp\left(\frac{t-t'}{\tau_{\text{th}}}\right) \quad (3.8)$$

berechnet werden. Dabei ist

$$\tau_{\text{th}} = \frac{1}{D_{\text{th}} q^2} = \frac{d^2}{4\pi^2 D_{\text{th}}} \quad (3.9)$$

die thermische Diffusionszeit (vgl. Gl. 2.13).

### Konzentrationsgitter

Die räumliche und zeitliche Entwicklung der Konzentrationsverteilung  $c(x, t)$  erhält man durch Lösen der erweiterten Diffusionsgleichung (Gl. 2.12) in einer Dimension. Da die Temperatur- und Konzentrationsänderungen im Experiment nur sehr klein sind, können die Koeffizienten  $D$  und  $D_{\text{T}}$  als konstant angenommen werden und  $c(1-c)$  wird durch  $c_0(1-c_0)$  ersetzt, wobei  $c_0$  die Gleichgewichtskonzentration ist:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_{\text{T}} c_0 (1 - c_0) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3.10)$$

In Analogie zu Gl. 3.7 kann die Konzentrationsverteilung in zwei Anteile aufgespalten werden:

$$c(x, t) = c_0 + c_q(t)e^{iqx} \quad (3.11)$$

Experimentell ist nur die Amplitude des Konzentrationsgitters  $c_q(t)$  von Belang. Sie kann mittels der linearen Antworttheorie mit der Diffusionszeit (vgl. Gl. 2.14)

$$\tau = \frac{1}{D q^2} = \frac{d^2}{4\pi^2 D} \quad (3.12)$$

berechnet werden [141]:

$$c_q(t) = -\frac{D_{\text{T}}}{D} c_0 (1 - c_0) \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t dt' T_q(t') \exp\left(\frac{t-t'}{\tau}\right) \quad (3.13)$$

### Brechungsindexgitter

Sowohl das Temperatur- als auch das Konzentrationsgitter tragen zu einer Modulation des Brechungsindex  $n(x, t)$  bei. Da die beiden Modulationen klein sind, ist es gerechtfertigt, nur die linearen Terme zu berücksichtigen:

$$n(x, t) = n_0 + n_q(t)e^{iqx} = n_0 + \left[ \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} T_q(t) + \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} c_q(t) \right] e^{iqx} \quad (3.14)$$

### Heterodyne Beugungseffizienz

Für die elektrische Feldamplitude des abgebeugten Teils eines Strahls, der unter dem Bragg-Winkel  $\theta_r$  auf ein dickes, nicht schräg stehendes Gitter fällt, gilt [147]:

$$E_s(t) \propto \sin \left( \frac{\pi n_q(t) l_s}{\lambda_r \cos \theta_r} \right) \quad (3.15)$$

$l_s$  ist die Dicke des Gitters (entspricht hier der Schichtdicke der Küvette  $l_s = 200 \mu\text{m}$ ) und  $\lambda_r$  ist die in Luft gemessene Wellenlänge des Lesestrahls. Da das Argument des Sinus in Gl. 3.15 im vorliegenden Experiment sehr klein ist<sup>1</sup>, ergibt sich mit Gl. 3.2 für die experimentell bestimmte heterodyne Beugungseffizienz  $\zeta_{het} \propto S_{het}$ :

$$\zeta_{het}(t) \propto n_q(t) \quad (3.16)$$

Für eine stufenförmige (ideale) Anregung zum Zeitpunkt  $t = 0$

$$S(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ 1 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad (3.17)$$

kann die heterodyne Beugungseffizienz  $\zeta_{het}(t)$  analytisch berechnet werden [141, 145]. Normiert man sie auf die Beugungseffizienz des thermischen Beitrags im stationären Zustand  $\zeta_{het,th}(\infty)$  erhält man die Arbeitsgleichung

$$\frac{\zeta_{het}(t)}{\zeta_{het,th}(\infty)} = 1 - e^{-t/\tau_{th}} - \frac{A}{\tau - \tau_{th}} \left[ \tau(1 - e^{-t/\tau}) - \tau_{th}(1 - e^{-t/\tau_{th}}) \right] \quad (3.18)$$

<sup>1</sup>Die Größe der Bragg-Winkel  $\theta_r$  beträgt für die eingestellten Gitterperioden von  $d \approx 10 \mu\text{m}$  wenige Grad, so dass der Kosinus in Gl. 3.15 näherungsweise eins ist. Damit ergeben sich die Faktoren im Argument des Sinus in Gl. 3.15 ohne die Brechungsindexmodulation  $n_q(t)$  zu etwa  $10^3$ . Über den Beitrag  $(\partial n / \partial T)_{p,c} T_q(t)$  kann die Brechungsindexmodulation  $n_q(t)$  abgeschätzt werden. Diese Werte liegen typischerweise in der Größenordnung von  $(\partial n / \partial T)_{p,c} \approx 5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  (siehe Kap. 4.1) bzw.  $T_q(t) \approx 10 \mu\text{K}$  bis  $100 \mu\text{K}$  [143, 146]. Bei den durchgeführten Experimenten war der Beitrag der Konzentrationsmodulation zum Brechungsindexgitter immer kleiner als der Beitrag der Temperaturmodulation. Damit erhält man experimentell erreichbare Werte von  $n_q(t)$  von der Größenordnung  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$ . Das Argument des Sinus in Gl. 3.15 liegt damit in der Größenordnung von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$ .

mit der Amplitude des Konzentrationssignals

$$A = \frac{\zeta_{\text{het},c}(\infty)}{\zeta_{\text{het},\text{th}}(\infty)} = \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c}^{-1} S_{\text{T}} c_0 (1 - c_0) . \quad (3.19)$$

Eine Anpassung der Arbeitsgleichung Gl. 3.18 an die Messkurve liefert die drei Parameter  $\tau_{\text{th}}$ ,  $\tau$  und  $A$ . Aus der Gitterperiode  $d$  und den Zeitkonstanten  $\tau_{\text{th}}$  und  $\tau$  werden mit Gl. 3.9 und 3.12 die Koeffizienten  $D_{\text{th}}$  und  $D$  berechnet. Zur Bestimmung des Soretkoeffizienten mittels Gl. 3.19 werden zusätzlich die Brechungsindexinkremente  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  und  $(\partial n / \partial c)_{p,T}$  benötigt, die in separaten Experimenten bestimmt werden müssen.

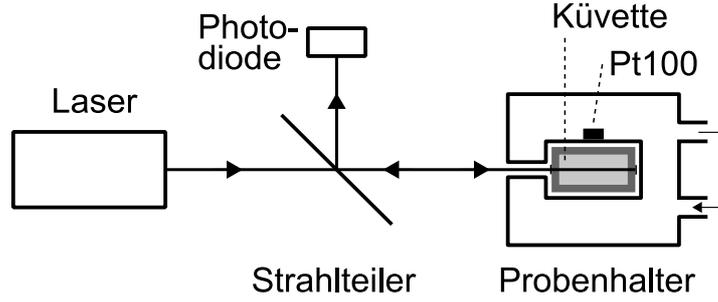
Bei zweidimensionaler Betrachtung, die den Wärmefluss in die Küvettenwände berücksichtigt [146], ergibt sich weder für die Zeitkonstante  $\tau$  noch für die Amplitude  $A$  des Konzentrationssignals eine Änderung gegenüber der hier skizzierten eindimensionalen Herleitung. Für den Diffusions-, Thermodiffusions- und Soretkoeffizienten erhält man immer noch die korrekten Werte. Lediglich anstelle der thermischen Diffusivität  $D_{\text{th}}$  der Probe erhält man aufgrund des Wärmeflusses in die Küvettenwände eine etwas größere apparente thermische Diffusivität  $D_{\text{th,app}}$ . Der Fehler liegt für die verwendeten Küvetten und eingestellten Gitterstrichabstände  $d < 20 \mu\text{m}$  aber bei weniger als zwei Prozent und wurde in dieser Arbeit vernachlässigt. Strenggenommen geben die in dieser Arbeit genannten Werte für die thermische Diffusivität lediglich die apparente thermische Diffusivität an.

#### 3.1.5 Iterative Korrektur

Die abgeleitete Arbeitsgleichung gilt nur für ideale Rechteckanregungen. In der Praxis besitzen die Schaltelemente im Experiment jedoch kleine messbare Schaltzeiten und die Anregung weicht von der Rechteckform ab. Bei der Auswertung der Daten wurde ein iteratives Korrekturverfahren verwendet, das das Messsignal um diese Abweichungen bereinigt. Es basiert auf linearer Antworttheorie und wurde in den Ref. [141, 142] ausführlich besprochen. Um dieses Korrekturverfahren anwenden zu können, ist es notwendig, die tatsächliche (reale) Anregung des Systems mit zur Messung identischen Parametern aufzunehmen.

### 3.2 Kontrastfaktor $\partial n / \partial T$

Der Kontrastfaktor  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  wird interferometrisch bestimmt. Das Prinzip der Messung ist in Ref. [148, 149] beschrieben, weitere Details zum verwendeten Aufbau und der Auswertung sind in Ref. [141, 142] zu finden. In Abb. 3.3 ist der Aufbau skizziert. Ein Laserstrahl trifft auf die Küvette (*Hellma*, Schichtdicke 10 mm) mit der Probe, die in einem temperierbaren Probenhalter eingesetzt ist. Die Temperatur wird mit einem Pt100-Widerstand gemessen, der in der Nähe der Küvette in der Messzelle angebracht ist. An den Grenzflächen Luft-Glas, Glas-Flüssigkeit, Flüssigkeit-Glas und Glas-Luft wird der Strahl reflektiert. Die reflektierten Strahlen werden mit einem Strahlteiler auf


 Abbildung 3.3: Aufbau zur Bestimmung des Kontrastfaktors  $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ 

einer Photodiode zur Überlagerung gebracht, wo die sich aus der Interferenz der Strahlen ergebende Intensität detektiert wird. Aufgrund der ähnlichen Brechungsindizes von Probenflüssigkeit ( $n = 1.35 - 1.54$ , siehe Kap. 4.1) und Glas ( $n_w = 1.457$ ), haben die an den Glas-Flüssigkeit-Grenzflächen reflektierten Strahlen nur geringe Intensität und tragen daher nur unwesentlich zum Interferenzmuster bei. Sie werden bei der Auswertung vernachlässigt. Der Phasenunterschied der beiden an den Küvettenaußenfenstern reflektierten Strahlen ergibt sich zu

$$\Phi(T) = \frac{2\pi}{\lambda}(4n_w l_w + 2nl). \quad (3.20)$$

$\lambda$  ist die Wellenlänge des Laserstrahls,  $n_w$  der Brechungsindex und  $l_w$  die Dicke des Küvettenfensters,  $n$  der Brechungsindex und  $l$  die Schichtdicke der Probe. Da alle diese Größen temperaturabhängig sind, ergibt sich aus der Ableitung des oberen Ausdrucks nach der Temperatur

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p,c} = \frac{\lambda}{4\pi l} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{p,c} - 2\frac{l_w}{l} \left(\frac{\partial n_w}{\partial T}\right)_{p,c} - 2\frac{n_w}{l} \left(\frac{\partial l_w}{\partial T}\right)_{p,c} - \frac{n}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{p,c}. \quad (3.21)$$

Der erste Term wird aus der Messung gewonnen [141, 142]. Die anderen Terme sind Korrekturterme, die sich aus den optischen und mechanischen Eigenschaften der Küvette ergeben. So beschreibt der zweite Term die Änderung des Brechungsindex der Küvettenfenster mit der Temperatur, während der dritte und vierte Term die Temperaturexpansion der Küvette berücksichtigt. Zum einen ändert sich die Dicke des Küvettenfensters, zum anderen die Schichtdicke der Probe durch die Ausdehnung der Seitenteile der Küvette. Sowohl  $\partial n_w/\partial T$  als auch die Ausdehnungskoeffizienten  $\partial l_w/\partial T$  und  $\partial l/\partial T$  wurden dem Datenblatt des Glasherstellers entnommen. Alle drei Korrekturterme zusammen betragen bei den untersuchten Mischungen weniger als 1% des ersten Terms. In den Ref. [141, 142, 149] wurde der zweite Term fälschlicherweise mit der Lorentz–Lorenz–Gleichung abgeschätzt, die den Brechungsindex  $n$  mit dem thermischen Ausdehnungsquotienten verknüpft. Aufgrund des zugrundeliegenden Modells für den Zusammenhang zwischen dem internen elektrischen Feld (der mittleren Feldstärke, das auf die einzelnen Moleküle wirkt) und dem mittleren makroskopischen elektrischen Feld ist die Lorentz–Lorenz–Gleichung jedoch schon für die meisten organischen Flüssigkeiten nur näherungsweise gültig [148] und auf Medien, die kovalente Bindungen enthalten, nicht anwendbar [150].

Für die Messungen standen drei identische Messzellen (*Mechanikwerkstatt UBT*) zur Verfügung, die von einem Wasserbadthermostaten (*Julabo F-32*) temperiert wurden. Die verwendeten Laser sind HeNe-Laser (*Melles Griot, 25-LHP 213-230*) mit einer Leistung von 0.5 mW, so dass der Kontrastfaktor bei der Wellenlänge des Leselasers des TDFRS-Experimentes bestimmt wird.

Bei den Messungen lagen die Heiz- bzw. Kühlraten bei 2–4 K/h. Die für die Messungen gewählten Temperaturintervalle reichten von 3 K unter der niedrigsten bis 3 K über der höchsten Temperatur, bei der der Kontrastfaktor der Probe bestimmt werden sollte. Bei der Auswertung wurde der nichtlineare Bereich der Temperaturrampe zu Beginn eines Experimentes aufgrund der anfänglich noch nicht konstanten Heiz- bzw. Kühlrate verworfen. Jede Probe wurde mindestens einmal mit steigender und fallender Temperaturrampe vermessen. Die Messung des Brechungsindexinkrements für eine Temperatur dauerte damit wie die TDFRS-Messung etwa einen halben Tag. Die angegebenen Messwerte und Fehler sind die Mittelwerte bzw. statistischen Fehler der Mittelwerte.

### 3.3 Kontrastfaktor $\partial n/\partial c$

Mit einem Abbe-Refraktometer (*ATG, Typ B*) wird der Brechungsindex bei verschiedenen Konzentrationen  $c$  der Mischung bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  gemessen. Das Abbe-Refraktometer besitzt eine Genauigkeit von  $\pm 5 \times 10^{-4}$  und wird mit einem Wasserbadthermostat (*Neslab RTE-111*) temperiert. Die Temperatur der Glasprismen kann mit einem eingebauten Thermometer auf  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  genau bestimmt werden. Die Beleuchtung erfolgt mit dem an einem Schirm diffus gestreuten Licht eines HeNe-Lasers (*Melles Griot, 5 mW*), so dass der Brechungsindex direkt bei der Wellenlänge des Leselasers bestimmt wird. Da das Abbe-Refraktometer auf die Natrium-D-Linie geeicht ist, muss der abgelesene Brechungsindex noch in den tatsächlichen Brechungsindex bei  $\lambda = 633\text{ nm}$  umgerechnet werden [142]. An diese Messwerte wird anschließend ein Polynom zweiten Grades angepasst. Die Ableitung nach der Konzentration dieses Polynoms ergibt den Kontrastfaktor  $(\partial n/\partial c)_{p,T}(c_0)$  bei der Konzentration  $c_0$ . Die Fehlerabschätzung des Kontrastfaktors erfolgt mittels Monte-Carlo-Simulation [141, 142].

### 3.4 Probenherstellung

Die Proben wurden aus Reinsubstanzen hoher Reinheit hergestellt. Tabelle 3.1 führt die verwendeten Reinsubstanzen zusammen mit der Bezugsquelle auf und in Abb. 3.4 sind ihre Strukturformeln gezeigt. Zunächst wurden Stammlösungen der Reinsubstanzen hergestellt, die mit einer geringen Menge des Farbstoffs Chinizarin versetzt wurden, so dass der Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge des Schreiblasers etwa  $\alpha \approx 1\text{ cm}^{-1}$  betrug. Dieser Farbstoff hat sich in den untersuchten Substanzen als inert gegenüber der Messmethode herausgestellt.

Aus diesen Stammlösungen wurden dann die binären Mischungen entsprechend der gewünschten Konzentration in einem sauberen und trockenen Schnappdeckelglas auf

Tabelle 3.1: Eigenschaften und Bezugsquellen der verwendeten Substanzen.  $M$  ist die Molekülmasse.

Name	Formel	$M / u$	Hersteller	Best.Nr.	Reinheitsgrad
Aceton	$C_3H_6O$	58.08	<i>Merck</i>	100014	99.5%
Benzol	$C_6H_6$	78.11	<i>Sigma-Aldrich</i>	401765	anhyd. 99.8%
Benzol-d <sub>1</sub>	$C_6H_5D$	79.12	<i>Sigma-Aldrich</i>	175722	98 Atom-% D
1,3,5-Benzol-d <sub>3</sub>	$C_6H_3D_3$	81.13	<i>Sigma-Aldrich</i>	343765	98 Atom-% D
Benzol-d <sub>5</sub>	$C_6HD_5$	83.14	<i>Sigma-Aldrich</i>	485330	99 Atom-% D
Benzol- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	84.07	<i>Sigma-Aldrich</i>	423637	99 Atom-% D
Benzol-d <sub>6</sub>	$C_6D_6$	84.15	<i>Sigma-Aldrich</i>	175870	99.9 Atom-% D
Cyclohexan	$C_6H_{12}$	84.16	<i>Merck</i>	109666	99.5%
Cyclohexan-d <sub>12</sub>	$C_6D_{12}$	96.23	<i>Sigma-Aldrich</i>	151866	99.6 Atom-% D
<i>n</i> -Hexan	$C_6H_{14}$	86.18	<i>Merck</i>	104367	p.a. 99.0%
Toluol	$C_7H_8$	92.14	<i>Merck</i>	108325	p.a. 99.9%
1,2,3,4-Tetrahydro- naphthalin	$C_{10}H_{12}$	132.20	<i>Acros Organics</i>	146730010	98+%
Isobutylbenzol	$C_{10}H_{14}$	134.24	<i>Acros Organics</i>	150961000	99.5%
Dodekan	$C_{12}H_{26}$	170.33	<i>Sigma-Aldrich</i>	D221104	99+%
1,6-Dibrom- hexan	$C_6H_{12}Br_2$	243.97	<i>Sigma-Aldrich</i>	D41007	96%

einer Waage der Genauigkeitsklasse I (1 mg) (*Sartorius, BP 211D*) eingewogen. Die Gesamtmasse der eingewogenen Flüssigkeitsmenge hat dabei immer etwa 3 g betragen. Ausnahmen waren die isotopensubstituierten Benzole  $C_6D_3H_3$  und  $^{13}C_6H_6$ , da aus Kostengründen nur geringe Mengen an Reinsubstanz zur Verfügung standen.

Um Konzentrationsverschiebungen, die durch unterschiedliche Verdunstungsraten der Stammlösungen entstehen könnten, zu vermeiden bzw. gering zu halten, wurden die Stammlösungen in einem Kühlschrank bei ca. 4 °C aufbewahrt und jeweils erst kurz vor ihrer Verwendung herausgenommen. Nach dem Einwiegen wurde die Probenflüssigkeit gut durchmischt und sofort in eine saubere und trockene Glasspritze (*Hamilton*) aufgezogen. Um Staub aus der Mischung zu entfernen, wurde die Probe durch einen Filter (*Millipore*) mit einer Porengröße von 0.2  $\mu m$  gefiltert und in die jeweiligen Küvetten für das TDFRS- und das  $(\partial n / \partial T)$ -Experiment gefüllt. Bei der für die TDFRS-Messung vorgesehenen Probe wurde die erste Füllung verworfen. Die Küvetten wurden sofort mit Teflonstöpfeln verschlossen und zusätzlich mit Parafilm versiegelt.

Weiterhin wurde sofort sowohl der Brechungsindex bei der Wellenlänge des Leselassers  $\lambda_r = 632.8 \text{ nm}$ , als auch der genaue Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge des Schreiblasers  $\lambda_w = 515 \text{ nm}$  mit einem Abbe-Refraktometer bzw. einem Spektrometer (*Perkin-Elmer, Lambda 25*) bestimmt. Schließlich wurden die Küvetten vor dem Einsetzen in die Experimente noch gewogen. Bei Kontrollwägungen der Küvetten nach dem jeweiligen Experiment wurde in keinem Fall ein Gewichtsverlust festgestellt, der auf eine Änderung der Konzentration der Probe beispielsweise durch selektive Verdunstung

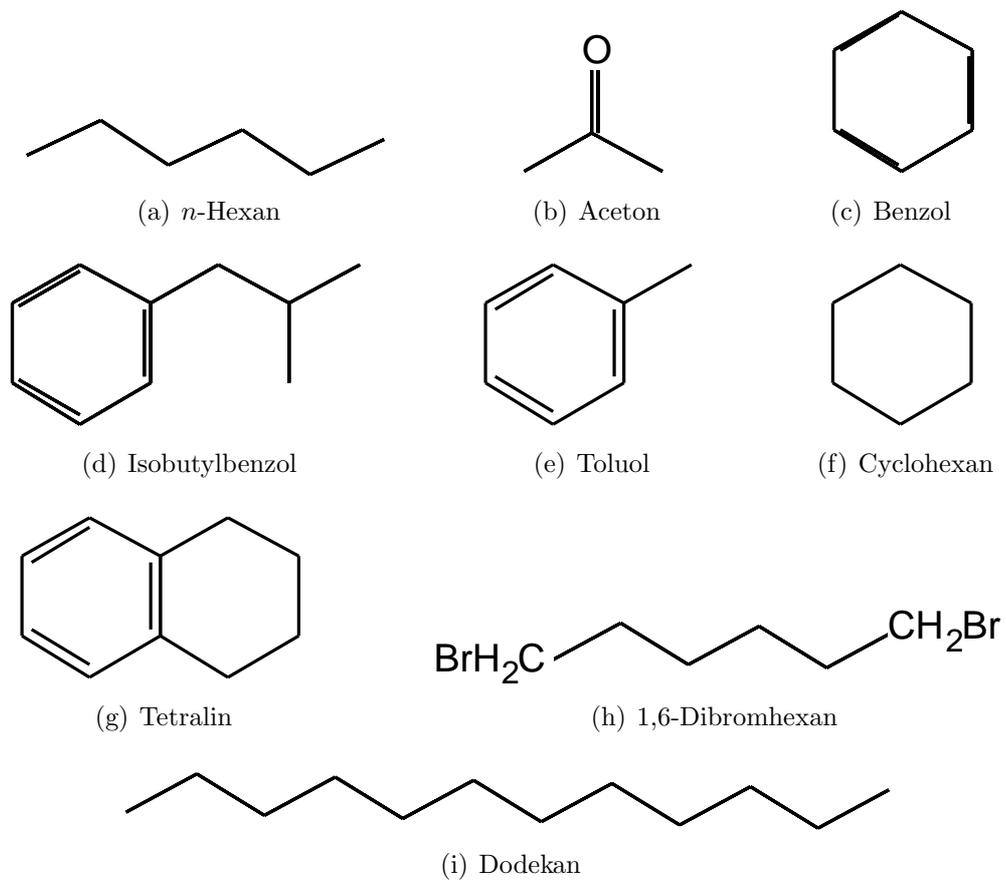


Abbildung 3.4: Strukturformeln der verwendeten Substanzen

aufgrund einer schlecht verschlossenen Küvette hingedeutet hätte.

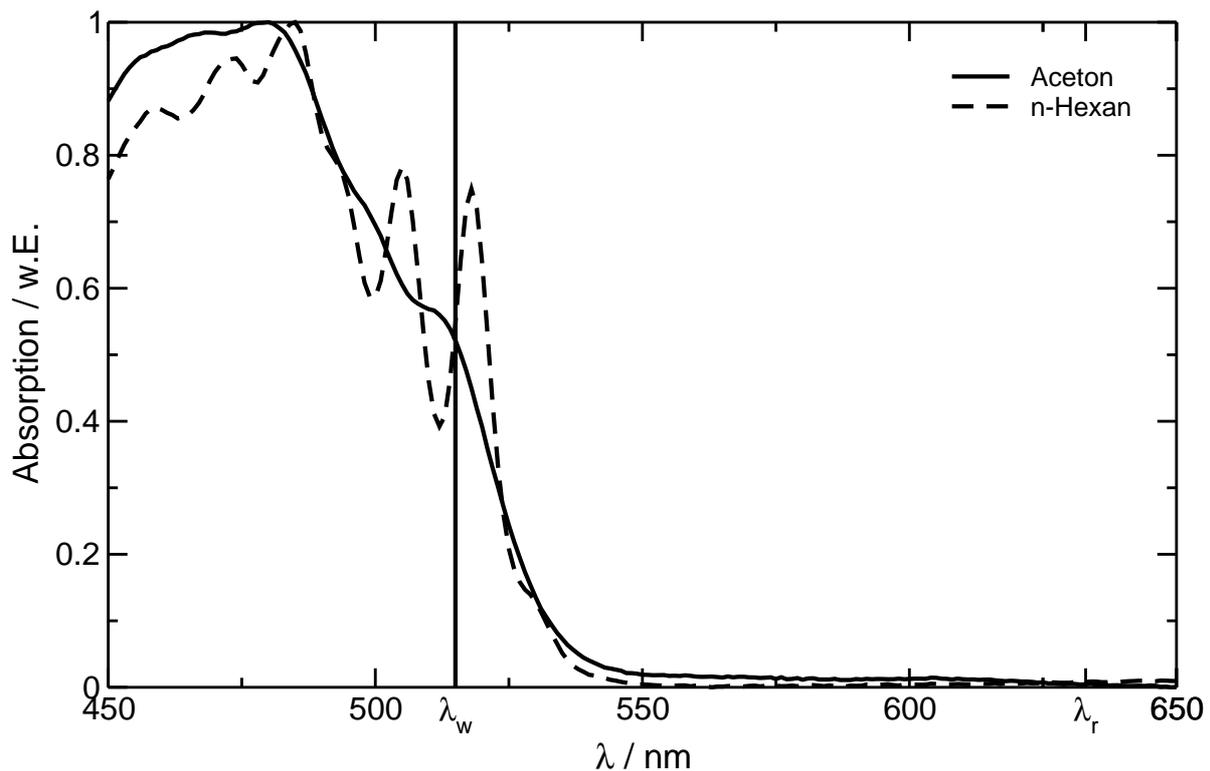


Abbildung 3.5: Auf die Maxima normierte Absorptionsspektren von Chinizarin in Aceton und n-Hexan.

### 3.4.1 Anforderungen an den Farbstoff

Für die Messung ist es notwendig, dass die Probe bei der Wellenlänge des Schreiblasers absorbiert. Da die untersuchten Mischungen organischer Lösungsmittel im sichtbaren Bereich des Lichts transparent sind, wird der Probe eine geringe Menge des Farbstoffs Chinizarin zugegeben, um die notwendige Absorption zu erreichen. Abbildung 3.5 zeigt beispielhaft die Spektren von in Aceton und n-Hexan gelöstem Chinizarin. Die Spektren sind auf die Werte ihrer Maxima normiert. Die Absorptionsmaxima von Chinizarin liegen in den verschiedenen Flüssigkeiten im Bereich von 475 – 490 nm. Bei der Wellenlänge des Schreiblasers fällt die Absorption je nach Lösungsmittel auf 45%-60% des Maximalwertes ab. Bei der Wellenlänge des Leselasers lag die Absorption in jedem der Lösungsmittel bei weniger als 1% des Maximalwertes. Durch diese spektralen Eigenschaften ist gewährleistet, dass die Probe nur durch den Schreiblaser geheizt und eine unnötige Erwärmung durch den Leselaser vermieden wird.

Die wesentliche Anforderung an den Farbstoff ist, dass er keinen Beitrag zum Konzentrationssignal liefern sollte. Dies könnte möglicherweise durch eine Photoreaktion oder Diffusion des Farbstoffs gegeben sein. Exemplarisch zeigt Abb. 3.6 die auf das thermische Signal normierte heterodyne Beugungseffizienz nach Schalten des Gitters der n-Hexan-Stammlösung (durchgezogene Linie).

Hier ist wie erwünscht nur der erste, thermische Anstieg zu beobachten und die Beu-

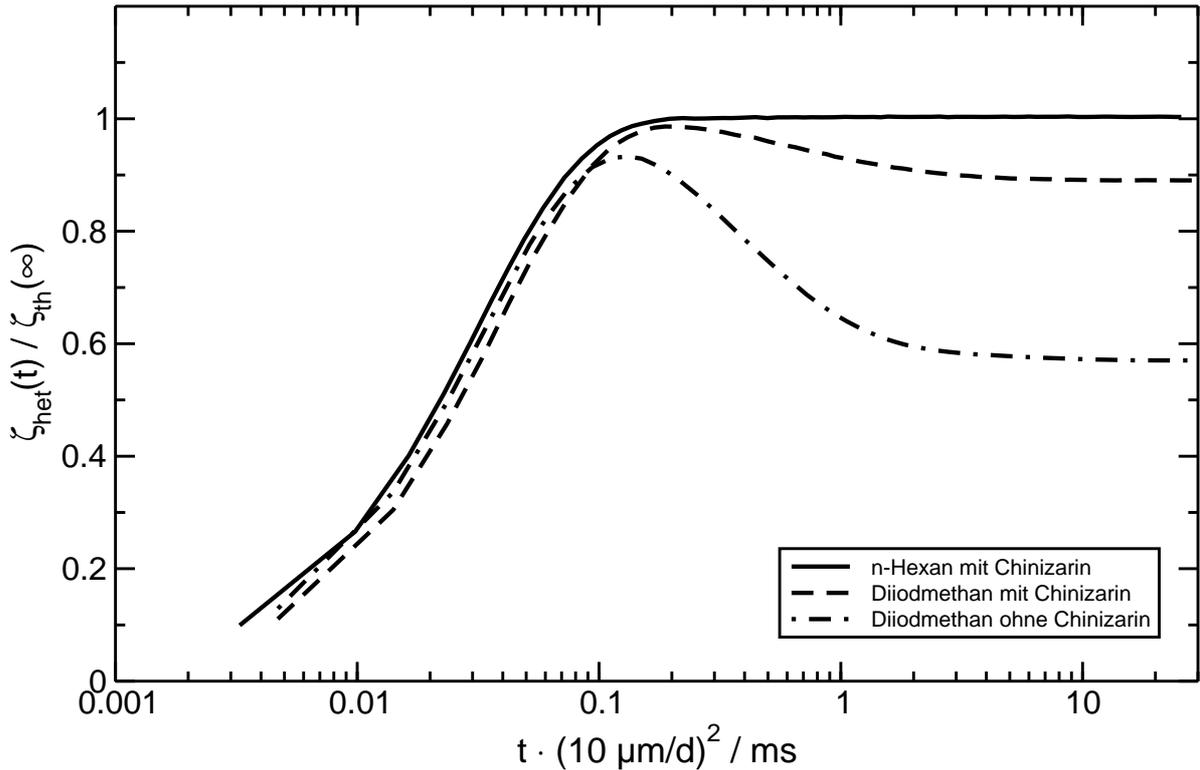


Abbildung 3.6: Auf die Gitterperiode  $d = 10 \mu\text{m}$  normierte TDFRS-Signale von mit dem Farbstoff Chinizarin versetztem  $n$ -Hexan und von Diiodmethan mit bzw. ohne den Farbstoff.

gungseffizienz bleibt anschließend konstant. Bei genauerer Betrachtung stellt man jedoch einen weiteren winzigen Anstieg fest. Alle für die binären Mischungen verwendeten Stammlösungen zeigten dieses Verhalten, wobei der Anstieg im relevanten Zeitbereich bei nur maximal etwa 0.5% des thermischen Signals lag. Dieser Beitrag wurde daher bei der Auswertung nicht weiter berücksichtigt, zumal aus den Messungen des Farbstoffbeitrags in den einzelnen Stammlösungen nicht direkt auf einen möglichen Beitrag in der binären Mischung geschlossen werden kann.

Ein Beispiel für eine Substanz, die aufgrund eines zusätzlichen unerwünschten Beitrags zum Konzentrationssignal nicht für die Messungen in binären Systemen verwendet werden konnte, ist Diiodmethan. Hier zeigt die Beugungseffizienz in der Messung der Stammlösung mit Chinizarin (Abb. 3.6, gestrichelte Linie) nach Erreichen eines Maximums einen Abfall. Zur Stabilisierung ist dieser Substanz vom Hersteller (*Sigma-Aldrich*) Kupfer zugegeben. Die Flüssigkeit ist schwach goldfarbig und zeigt geringe Absorption bei der Wellenlänge des Schreiblasers. Dies ließ eine Messung der Reinsubstanz ohne zusätzlichen Farbstoff zu (Abb. 3.6, gepunktet-strichelte Linie). Hier fällt die Beugungseffizienz nach Erreichen des Maximums noch deutlicher ab, als bei der mit Farbstoff versetzten Probe. Vermutlich ist daher das zugesetzte Kupfer für diesen Effekt verantwortlich. Über den genauen Mechanismus lässt sich jedoch nur spekulieren.

# 4 Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung der Kontrastfaktoren

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Messungen des Brechungsindex  $n$  und seiner Temperaturabhängigkeit  $(\partial n/\partial T)_{p,x}$  bei verschiedenen Konzentrationen der untersuchten binären Mischungen vorgestellt werden. Die Kenntnis der Brechungsindexinkremente  $(\partial n/\partial x)_{p,T}$  und  $(\partial n/\partial T)_{p,x}$  ist zur Berechnung des Soret- und des Thermodiffusionskoeffizienten aus den Daten der TDFRS-Messungen notwendig. Die Darstellung der Daten erfolgt als Funktion des Molenbruchs  $x$ . In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Massenbruch  $c$  als Konzentrationsangabe benutzt. Die verwendeten Arbeitsgleichungen sind für beide Konzentrationsangaben äquivalent, wie sich leicht zeigen lässt (siehe Anhang A.2).

## 4.1 Messungen des Brechungsindex

Die Graphen in den Abb. 4.1 und 4.2 zeigen den Brechungsindex  $n$  einiger Mischungen der verschiedenen verwendeten organischen Lösungsmittel bei der Wellenlänge  $\lambda_r = 632.8 \text{ nm}$  und der Temperatur  $T = 25 \text{ °C}$  aufgetragen gegen den Molenbruch  $x$  der ersten Komponente. Die erste Komponente wird im Folgenden als Komponente  $y$  bezeichnet, die zweite Komponente der Mischung mit  $z$ . Bis auf den oberen Graphen in Abb. 4.2 sind an den Rändern der Graphen die Reinsubstanzen der jeweiligen Mischung vermerkt. Am linken Rand ( $x = 0$ ) findet man Komponente  $z$ , am rechten Rand ( $x = 1$ ) Komponente  $y$ . Die offenen Symbole in Abb. 4.2 beziehen sich auf die Mischung mit protoniertem und die vollen Symbole auf die Mischungen mit perdeuteriertem Cyclohexan (Komponente  $z$ ). Die Symbolform markiert die verschiedenen Komponenten  $y$ . Die eingezeichneten Linien sind an die Daten der jeweiligen Mischung angepasste Parabeln. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Daten der Mischungen Isobutylbenzol/ $n$ -Hexan, Toluol/Dodekan und Toluol/ $n$ -Hexan nicht eingezeichnet. Für die Mischung Toluol/ $n$ -Hexan wurden die in Ref. [148] für die Temperatur  $T = 25 \text{ °C}$  und die Wellenlänge  $\lambda_r = 632.8 \text{ nm}$  angegebenen Werte des Brechungsindex verwendet. Eine Auflistung aller Messwerte findet sich in Anhang C.1.

Der Kontrastfaktor  $(\partial n/\partial x)_{p,T}$  wurde durch die Ableitung des an die Daten der jeweiligen Mischung angepassten Polynoms zweiter Ordnung nach dem Molenbruch berechnet. Die numerischen Ergebnisse dieser Anpassungen sind für alle untersuchten Mischungen in Tab. 4.1 zusammengestellt. Dort ist auch die Anzahl der Messungen  $N$  und die Stan-

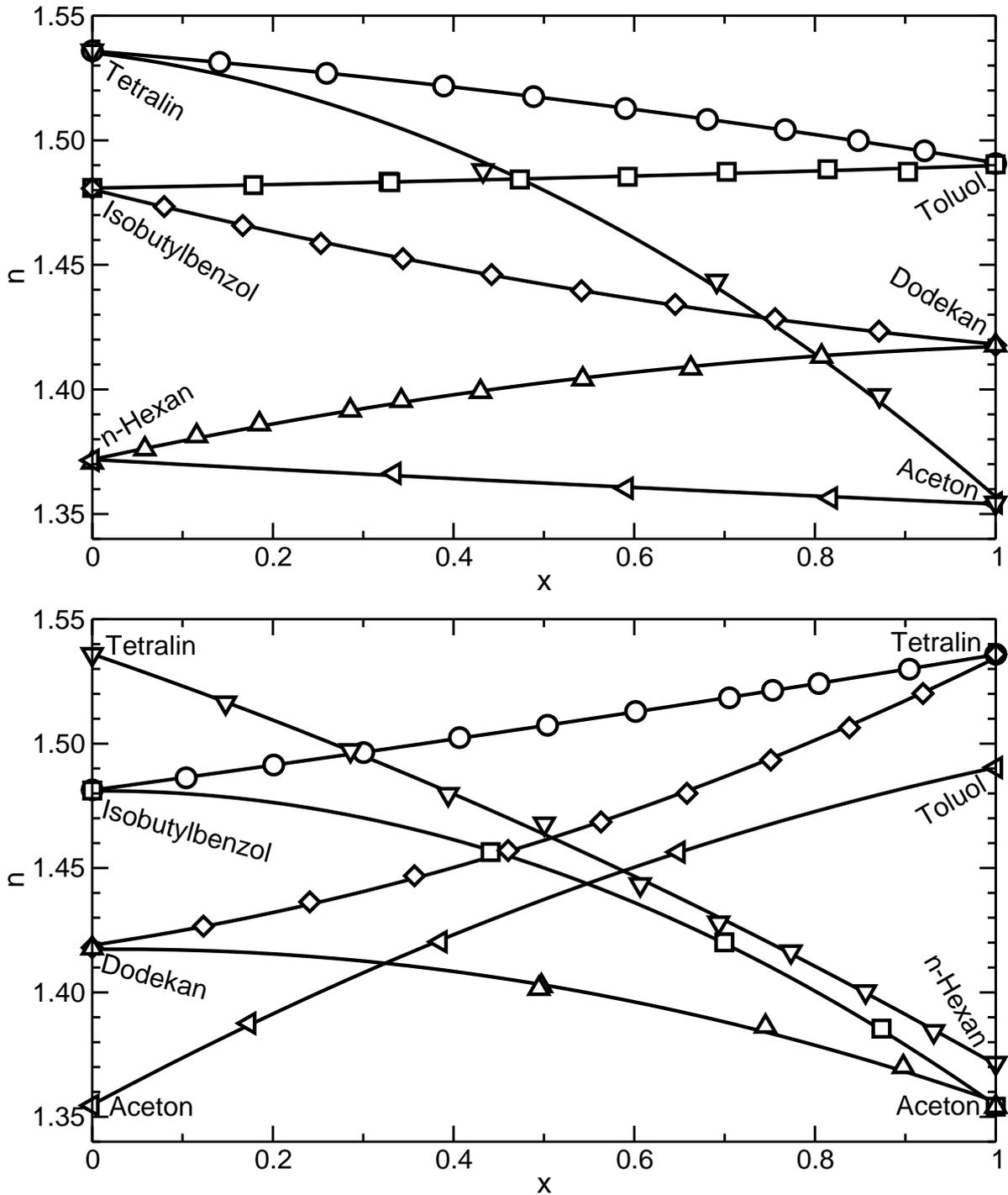


Abbildung 4.1: Brechungsindex  $n$  bei der Temperatur  $T = 25^\circ\text{C}$  als Funktion des Molbruches  $x$  für einige binäre Mischungen aus den Lösungsmitteln Tetralin, Dodekan, Isobutylbenzol,  $n$ -Hexan, Toluol und Aceton. Die eingezeichneten Linien sind an die Daten angepasste Parabeln.

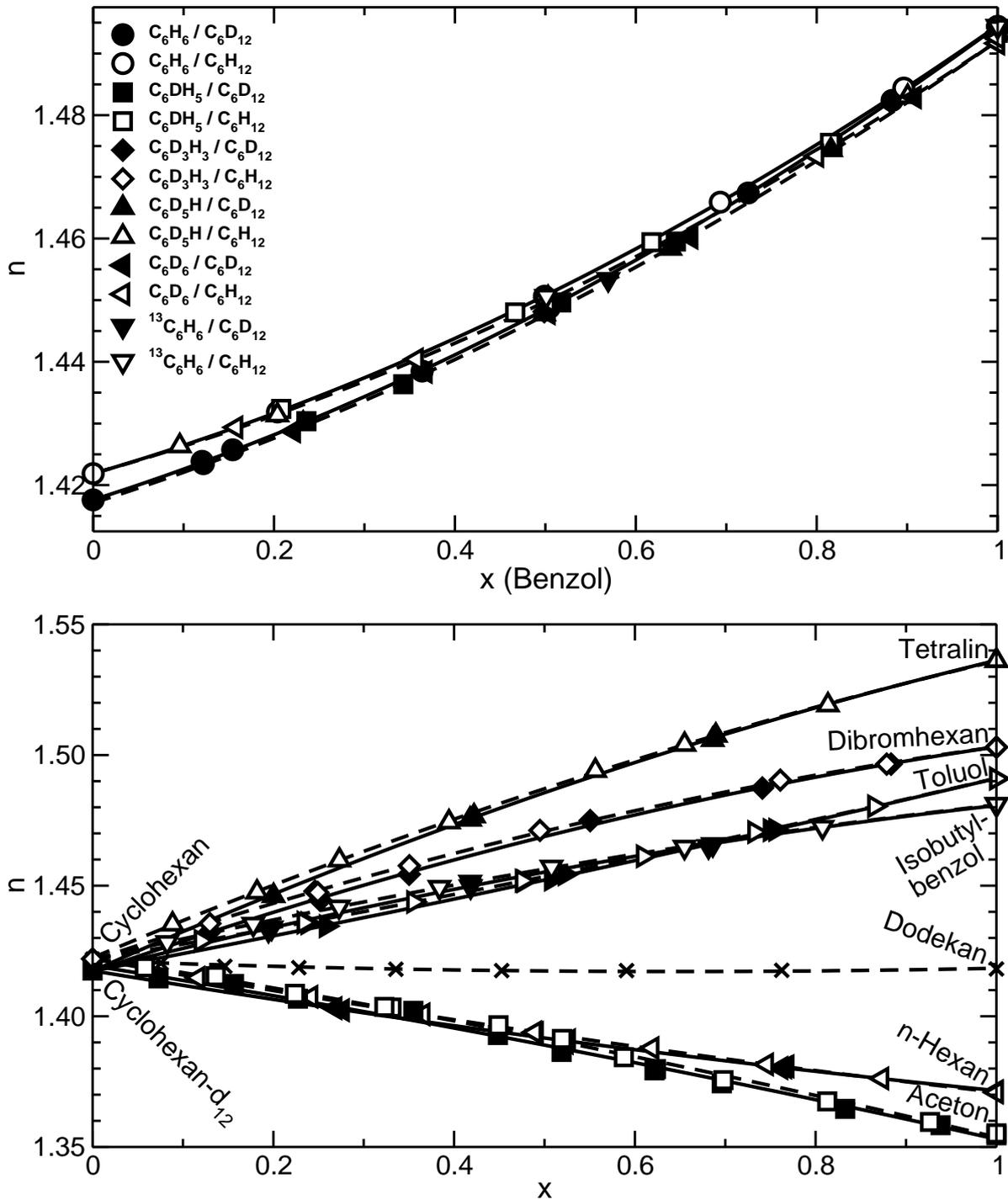


Abbildung 4.2: Brechungsindex  $n$  von unterschiedlich isotopensubstituierten Benzolen (oberer Graph) bzw. von verschiedenen organischen Lösungsmitteln (unterer Graph) in protoniertem und perdeutertem Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs  $x$  des Mischungspartners von Cyclohexan für die Wellenlänge  $\lambda_r = 632.8 \text{ nm}$  bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ \text{C}$ . Die Linien sind an die Daten angepasste Parabeln.

Tabelle 4.1: Resultate der Anpassung eines quadratischen Polynoms  $n(x)$  an die Messdaten des Brechungsindex  $n$  für die untersuchten binären Mischungen ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).  $x$  ist der Molenbruch von Komponente  $y$ ,  $N$  die Anzahl der Messwerte und  $\sigma$  die Standardabweichung der Anpassung.

Komponente $y$	Komponente $z$	$N$	$n(x)$	$\sigma$
Benzol	Cyclohexan	6	$n(x) = 1.4219 + 0.0429x + 0.0297x^2$	0.0001
Benzol	Cyclohexan-d <sub>12</sub>	9	$n(x) = 1.4176 + 0.0467x + 0.0301x^2$	0.0001
Benzol- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	Cyclohexan	3	$n(x) = 1.4219 + 0.0422x + 0.0303x^2$	-
Benzol- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	Cyclohexan-d <sub>12</sub>	3	$n(x) = 1.4171 + 0.0457x + 0.0316x^2$	-
Benzol-d <sub>1</sub>	Cyclohexan	6	$n(x) = 1.4219 + 0.0431x + 0.0283x^2$	0.0002
Benzol-d <sub>1</sub>	Cyclohexan-d <sub>12</sub>	7	$n(x) = 1.4177 + 0.0453x + 0.0303x^2$	0.0002
Benzol-d <sub>3</sub>	Cyclohexan	3	$n(x) = 1.4219 + 0.0425x + 0.0292x^2$	-
Benzol-d <sub>3</sub>	Cyclohexan-d <sub>12</sub>	3	$n(x) = 1.4177 + 0.0461x + 0.0297x^2$	-
Benzol-d <sub>5</sub>	Cyclohexan	6	$n(x) = 1.4218 + 0.0417x + 0.0297x^2$	0.0002
Benzol-d <sub>5</sub>	Cyclohexan-d <sub>12</sub>	6	$n(x) = 1.4178 + 0.0441x + 0.0313x^2$	0.0002
Benzol-d <sub>6</sub>	Cyclohexan	7	$n(x) = 1.4219 + 0.0412x + 0.0290x^2$	0.0003
Benzol-d <sub>6</sub>	Cyclohexan-d <sub>12</sub>	8	$n(x) = 1.4171 + 0.0469x + 0.0281x^2$	0.0003
Aceton	Cyclohexan	13	$n(x) = 1.4223 - 0.0546x - 0.0140x^2$	0.0010
Aceton	Cyclohexan-d <sub>12</sub>	13	$n(x) = 1.4194 - 0.0551x - 0.0113x^2$	0.0016
Dibromhexan	Cyclohexan	9	$n(x) = 1.4214 + 0.1161x - 0.0343x^2$	0.0005
Dibromhexan	Cyclohexan-d <sub>12</sub>	9	$n(x) = 1.4169 + 0.1214x - 0.0351x^2$	0.0008
<i>n</i> -Hexan	Cyclohexan	10	$n(x) = 1.4220 - 0.0631x + 0.0120x^2$	0.0002
<i>n</i> -Hexan	Cyclohexan-d <sub>12</sub>	9	$n(x) = 1.4174 - 0.0571x + 0.0112x^2$	0.0004
Isobutylbenzol	Cyclohexan	9	$n(x) = 1.4220 + 0.0785x - 0.0195x^2$	0.0002
Isobutylbenzol	Cyclohexan-d <sub>12</sub>	8	$n(x) = 1.4175 + 0.0875x - 0.0243x^2$	0.0007
Tetralin	Cyclohexan	10	$n(x) = 1.4224 + 0.1458x - 0.0328x^2$	0.0006
Tetralin	Cyclohexan-d <sub>12</sub>	7	$n(x) = 1.4173 + 0.1542x - 0.0352x^2$	0.0005
Toluol	Cyclohexan	11	$n(x) = 1.4217 + 0.0576x + 0.0118x^2$	0.0002
Toluol	Cyclohexan-d <sub>12</sub>	7	$n(x) = 1.4174 + 0.0654x + 0.0083x^2$	0.0003
Dodekan	Cyclohexan	9	$n(x) = 1.4213 - 0.0130x + 0.0100x^2$	0.0003
Dodekan	Aceton	6	$n(x) = 1.3561 + 0.1261x - 0.0650x^2$	0.0016
Dodekan	<i>n</i> -Hexan	11	$n(x) = 1.3719 + 0.0781x - 0.0328x^2$	0.0007
Dodekan	Isobutylbenzol	11	$n(x) = 1.4803 - 0.0902x + 0.0281x^2$	0.0003
<i>n</i> -Hexan	Aceton	5	$n(x) = 1.3540 + 0.0158x + 0.0021x^2$	0.0006
<i>n</i> -Hexan	Ethanol	4	$n(x) = 1.3588 + 0.0114x + 0.0014x^2$	0.0001
Isobutylbenzol	Aceton	5	$n(x) = 1.3546 + 0.2553x - 0.1289x^2$	0.0005
Isobutylbenzol	<i>n</i> -Hexan	11	$n(x) = 1.3715 + 0.1411x - 0.0318x^2$	0.0009
Tetralin	Aceton	5	$n(x) = 1.3570 + 0.3137x - 0.1356x^2$	0.0025
Tetralin	Dodekan	11	$n(x) = 1.4190 + 0.0532x + 0.0623x^2$	0.0008
Tetralin	Ethanol	9	$n(x) = 1.3592 + 0.1429x + 0.0340x^2$	0.0005
Tetralin	<i>n</i> -Hexan	11	$n(x) = 1.3710 + 0.2054x - 0.0405x^2$	0.0017
Tetralin	Isobutylbenzol	12	$n(x) = 1.4813 + 0.0491x + 0.0053x^2$	0.0001
Toluol	Aceton	5	$n(x) = 1.3549 + 0.1944x - 0.0588x^2$	0.0005
Toluol	Dodekan	11	$n(x) = 1.4194 + 0.0062x + 0.0626x^2$	0.0014
Toluol (Ref. [148])	<i>n</i> -Hexan	9	$n(x) = 1.3713 + 0.0918x + 0.0275x^2$	0.0001
Toluol	Ethanol	8	$n(x) = 1.3577 + 0.1220x + 0.0113x^2$	0.0003
Toluol	Isobutylbenzol	10	$n(x) = 1.4808 + 0.0066x + 0.0024x^2$	0.0006
Toluol	Tetralin	11	$n(x) = 1.5358 - 0.0303x - 0.0146x^2$	0.0002

Standardabweichung<sup>1</sup>  $\sigma$  des Fits angegeben. Die Polynome zweiten Grades beschreiben die Daten für alle Mischungen hinreichend gut. In den meisten Fällen ist die Standardabweichung (siehe Tab. 4.1) von der Größe der Messgenauigkeit des Abbe-Refraktometers ( $\sigma_n = 0.0005$ ). Für die Mischungen, die Benzol-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> und Benzol-d<sub>3</sub> enthalten, wurden aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Probenmenge nur drei Messpunkte aufgenommen. Trotzdem wurde auch in diesen vier Fällen ein quadratisches Polynom angepasst, da die Krümmung der Kurve  $n(x)$  für den Kontrastfaktor  $(\partial n/\partial x)_{p,T}$  dieser Mischungen nicht vernachlässigbar ist.

In allen Mischungen variiert der Brechungsindex monoton mit der Konzentration, so dass  $(\partial n/\partial x)_{p,T}$  in keiner der untersuchten Mischungen verschwindet, was eine Bestimmung des Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten mit optischen Methoden mangels Kontrastes unmöglich machen würde. Die kleinsten Werte von  $(\partial n/\partial x)_{p,T}$ , bei denen eine Bestimmung von  $S_T$  und  $D_T$  noch möglich war, lagen für die Mischungen Dodekan/Cyclohexan, Toluol/Dodekan und Toluol/Isobutylbenzol bei  $(\partial n/\partial x)_{p,T} \approx 0.007$ .

## 4.2 Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,x}$

In den Abb. 4.3 und 4.4 ist das Brechungsindexinkrement  $(\partial n/\partial T)_{p,x}$  für die Wellenlänge  $\lambda_r = 632.8$  nm bei der Temperatur  $T = 25.0$  °C für einige der untersuchten Mischungen als Funktion des Molenbruchs  $x$  gezeigt. Die Bedeutung der Symbole in Abb. 4.4 ist identisch mit ihrer Bedeutung in Abb. 4.2. Die offenen Symbole markieren die Mischungen mit protoniertem Cyclohexan, die vollen Symbole jene mit perdeutertem Cyclohexan (Komponente  $z$ ). Die Symbolform kennzeichnet die Komponente  $y$  der Mischung, auf die sich der Molenbruch  $x$  bezieht. Wieder sind an den Rändern der Graphen die Komponenten der Mischung benannt; am linken Rand ( $x = 0$ ) Komponente  $z$ , am rechten Rand ( $x = 1$ ) Komponente  $y$ .

Die eingezeichneten Linien sind quadratische Fits an die Messpunkte einer Mischung. Die Ergebnisse  $(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)$  der einzelnen Messungen sind in Anhang C.2 angegeben. In Abb. 4.4 fällt auf, dass innerhalb der Messgenauigkeit die Werte von  $(\partial n/\partial T)_{p,x}(x)$  für die Mischungen einer festen Substanz  $y$  (Aceton, Dibromhexan, Isobutylbenzol, n-Hexan, Tetralin, Toluol) in protoniertem (offene Symbole) und deuteriertem (volle Symbole) Cyclohexan auf eine gemeinsame Linie fallen. Die Mischungen aller isotopensubstituierter Benzole in protoniertem und deuteriertem Cyclohexan (Legende wie in Abb. 4.2) liegen ebenfalls alle auf einer gemeinsamen Linie. Den Mischungen, die sich nur durch Isotopensubstitution an einer oder – im Falle der Mischungen mit Benzol – beider Komponenten unterscheiden, wurde daher eine gemeinsame Parabel angepasst. Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Die Standardabweichung der einzelnen Fits liegt wiederum in der Größenordnung der Messgenauigkeit, meist deutlich unter 1%. Zur Bestimmung des Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten wurden nicht die

<sup>1</sup>Die Standardabweichung  $\sigma$  wird in dieser Arbeit über  $\sigma^2 = \left[ \sum_{k=1}^N (x_k - \mu_k)^2 \right] / N$  berechnet.  $x_k$  ist dabei der Messwert an der Stützstelle  $k$ ,  $\mu_k$  der dort angepasste Wert und  $N$  die Anzahl der Stützstellen.

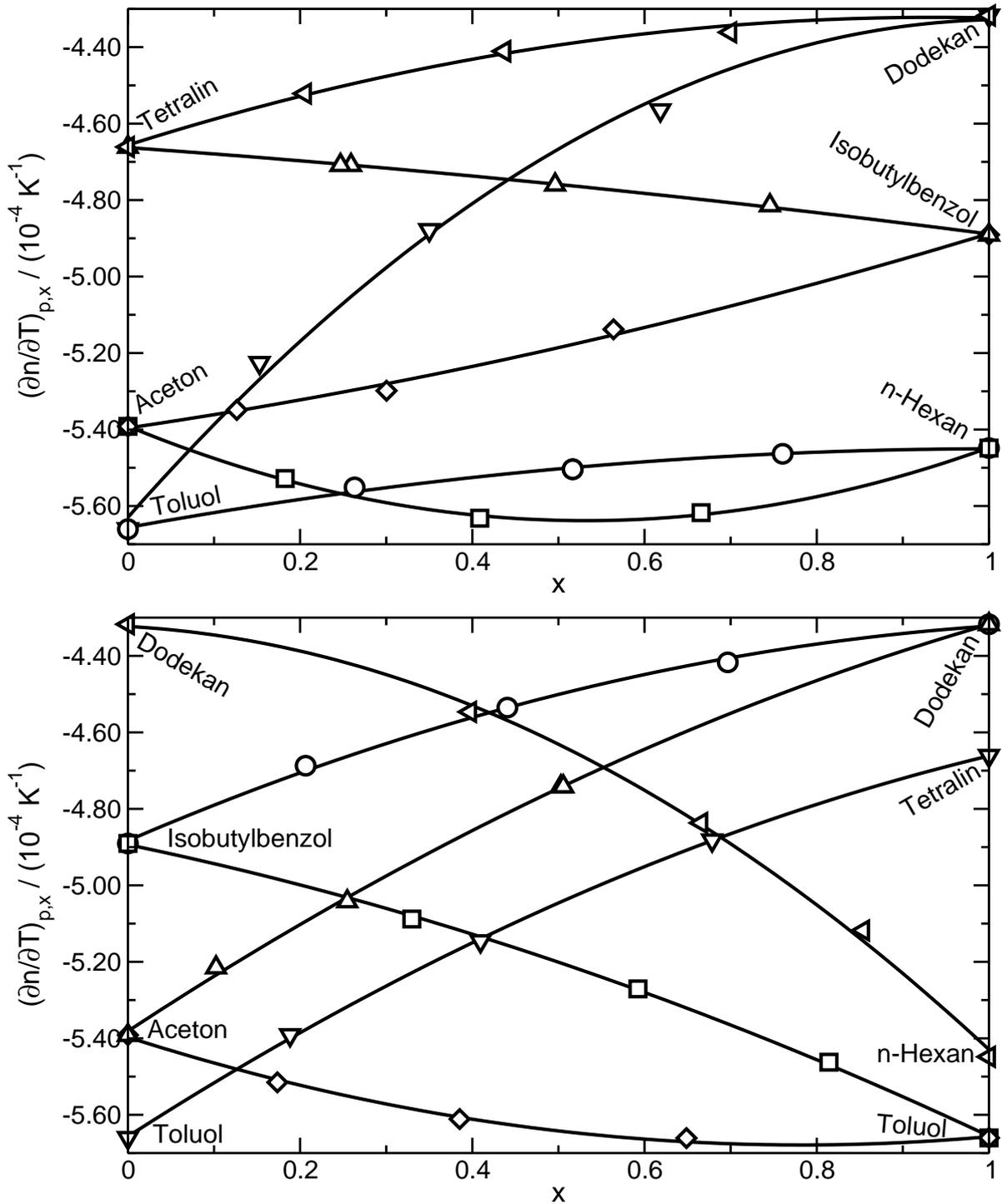


Abbildung 4.3: Kontrastfaktor  $(\partial n / \partial T)_{p,x}$  einiger Mischungen aus den Lösungsmitteln Tetralin, Dodekan, Isobutylbenzol, *n*-Hexan, Toluol und Aceton für die Temperatur von  $T = 25.0^\circ\text{C}$  als Funktion des Molenbruchs  $x$ .

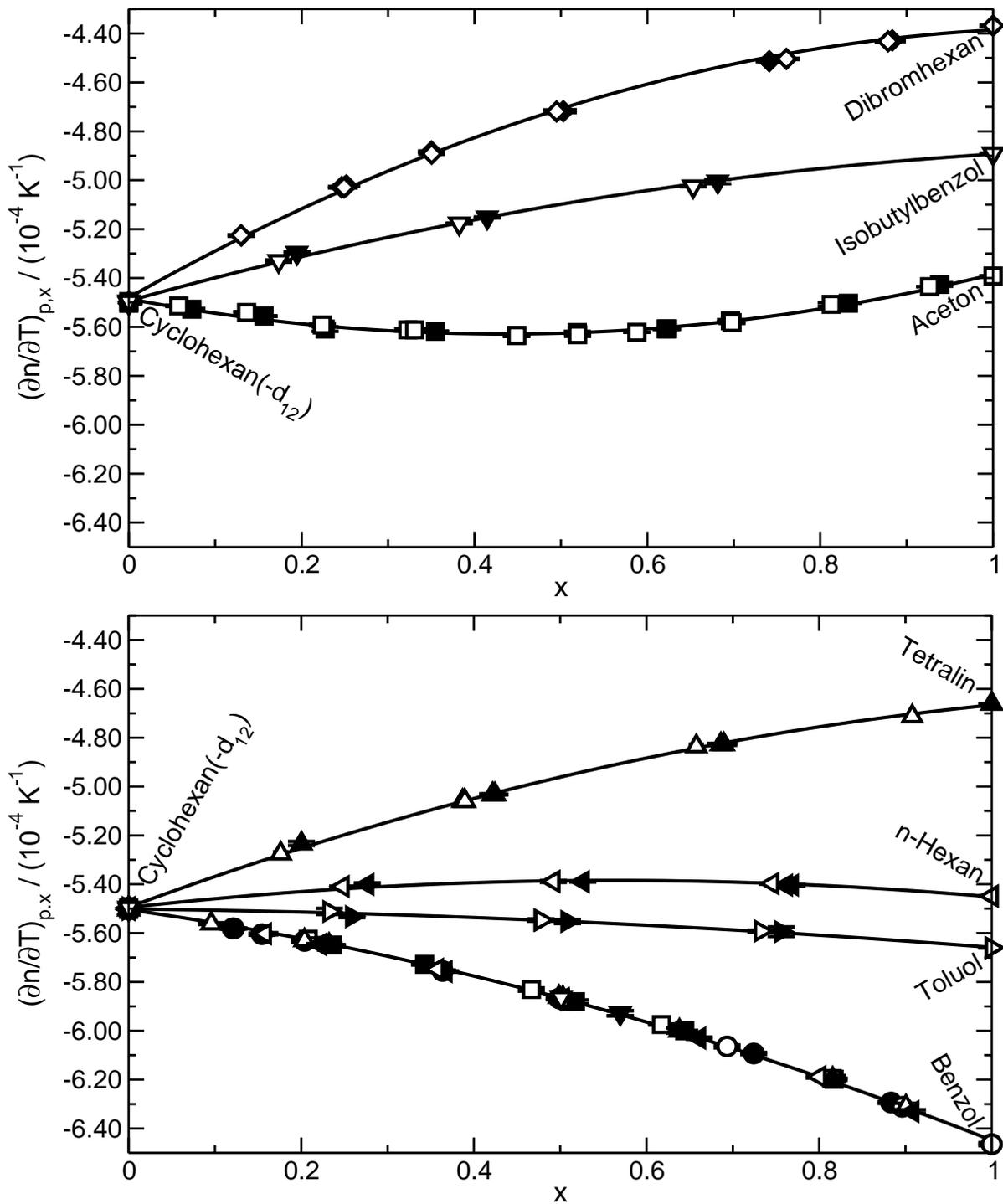


Abbildung 4.4: Kontrastfaktor  $(\partial n/\partial T)_{p,x}$  der isotopensubstituierten Mischungen als Funktion des Molenbruchs  $x$  bei einer Temperatur von  $T = 25.0^\circ\text{C}$ .

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Anpassungen eines quadratischen Polynoms an die Messungen des Brechungsindexinkrements  $(\partial n/\partial T)_{p,x}(x)$  bei der Wellenlänge  $\lambda_r = 632.8$  nm und der Temperatur  $T = 25.0$  °C für die untersuchten Mischungen.  $x$  ist der Molenbruch von Substanz  $y$ ,  $N$  die Anzahl der Messwerte und  $\sigma$  die Standardabweichung des Fits.

Komponente $y$	Komponente $z$	$N$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(x)/10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\sigma/10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Aceton	Cyclohexan(-d <sub>12</sub> )	26	$-5.485 - 0.661x + 0.762x^2$	0.009
Benzole	Cyclohexan(-d <sub>12</sub> )	56	$-5.504 - 0.502x - 0.442x^2$	0.007
Dibromhexan	Cyclohexan(-d <sub>12</sub> )	18	$-5.480 + 1.995x - 0.901x^2$	0.014
Isobutylbenzol	Cyclohexan(-d <sub>12</sub> )	10	$-5.493 + 0.981x - 0.381x^2$	0.008
n-Hexan	Cyclohexan(-d <sub>12</sub> )	12	$-5.495 + 0.394x - 0.351x^2$	0.006
Tetralin	Cyclohexan(-d <sub>12</sub> )	16	$-5.494 + 1.303x - 0.475x^2$	0.007
Toluol	Cyclohexan(-d <sub>12</sub> )	11	$-5.501 - 0.041x - 0.116x^2$	0.005
Dodekan	Cyclohexan	5	$-5.459 + 2.473x - 1.345x^2$	0.036
Dodekan	Aceton	6	$-5.381 + 1.476x - 0.412x^2$	0.010
Dodekan	Isobutylbenzol	5	$-4.883 + 0.968x - 0.407x^2$	0.009
Dodekan	n-Hexan	5	$-5.429 + 2.088x - 0.981x^2$	0.017
Isobutylbenzol	Aceton	5	$-5.396 + 0.332x + 0.176x^2$	0.011
Isobutylbenzol	n-Hexan	5	$-5.444 + 0.899x - 0.346x^2$	0.007
n-Hexan	Aceton	5	$-5.391 - 0.929x + 0.873x^2$	0.004
n-Hexan	Ethanol	4	$-4.090 - 3.008x + 1.650x^2$	0.002
Tetralin	Aceton	5	$-5.383 + 0.783x - 0.060x^2$	0.017
Tetralin	Dodekan	6	$-4.324 + 0.049x - 0.381x^2$	0.009
Tetralin	Isobutylbenzol	6	$-4.889 + 0.293x - 0.067x^2$	0.002
Tetralin	n-Hexan	5	$-5.447 + 1.251x - 0.464x^2$	0.005
Toluol	Aceton	5	$-5.397 - 0.720x + 0.460x^2$	0.006
Toluol	Dodekan	5	$-4.328 - 0.052x - 1.250x^2$	0.029
Toluol	Isobutylbenzol	5	$-4.894 - 0.468x - 0.294x^2$	0.006
Toluol	n-Hexan	6	$-5.450 - 0.005x - 0.201x^2$	0.006
Toluol	Tetralin	5	$-4.661 - 0.544x - 0.451x^2$	0.005

Fitergebnisse verwendet, sondern die direkt bei der betreffenden Konzentration  $x$  und Temperatur  $T$  bestimmten Werte des Kontrastfaktors  $(\partial n/\partial T)_{p,x}(x, T)$ .

### 4.3 Kontrastfaktor $(\partial n/\partial x)_{p,T}$ für andere Temperaturen als 25 °C

Um den Kontrastfaktor  $(\partial n/\partial x)_{p,T}$  einer Mischung für andere Temperaturen als 25 °C zu bestimmen, berechnet man zunächst für jede bei der Konzentration  $x_0$  und der Temperatur  $T = 25$  °C gemessene Stützstelle des Brechungsindex  $n(x_0, T = 25$  °C) über

$$n(x_0, T) = n(x_0, T = 25 \text{ °C}) + \int_{T=25 \text{ °C}}^T \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,x_0}(T') dT' \quad (4.1)$$

den Brechungsindex  $n(x_0, T)$  für die betreffende Temperatur  $T$ . Hierfür ist es notwendig, sowohl den Brechungsindex  $n(x_0, T = 25$  °C) als auch das Brechungsindexinkrement  $(\partial n/\partial T)_{p,x_0}(T)$  bei derselben Konzentration  $x_0$  zu messen. Mit dem so erzeugten Datensatz verfährt man analog zu den direkt gemessenen Daten des Brechungsindex bei  $T = 25$  °C: Aus der Ableitung eines angepassten quadratischen Polynoms erhält man den Kontrastfaktor  $(\partial n/\partial x)_{p,T}(x)$ . Auch das in Abschnitt 3.3 erwähnte Monte-Carlo-Verfahren zur Bestimmung des Fehlers des Kontrastfaktors kann auf diesen Datensatz angewendet werden.

Wäre der Kontrastfaktor  $(\partial n/\partial T)_{p,x}$  der Mischung über den gesamten Konzentrationsbereich konstant (dies entspräche einer waagrechten Linie in den Abb. 4.3 und 4.4) und besäße dieselbe Temperaturabhängigkeit, würde sich der Kontrastfaktor  $(\partial n/\partial x)_{p,T}$  verglichen mit seinem Wert bei  $T = 25$  °C nicht ändern, da die Kurve  $n(x)$  einer solchen Mischung für verschiedene Temperaturen nur um einen konstanten Versatz nach oben oder unten verschoben würde. Von den gemessenen Mischungen kommen die Mischungen *n*-Hexan/Cyclohexan(-d<sub>12</sub>) einer solchen Mischung am nächsten. Die Änderung des Kontrastfaktors  $(\partial n/\partial x)_{p,T}$  mit der Temperatur ist nach Gl. 4.1 allgemein umso größer, je größer der mit der Konzentration überstrichene Wertebereich des Kontrastfaktors  $(\partial n/\partial T)_{p,x}$  der betreffenden Mischung ist, und natürlich auch je größer das Temperaturintervall  $\Delta T$  ist, über das integriert wird.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen zur Temperaturabhängigkeit (Benzole bzw. Dibromhexan in protoniertem und perdeutertem Cyclohexan) findet man im Konzentrationsverlauf einen Unterschied der Brechungsindexinkremente  $(\partial n/\partial T)_{p,x}$  von  $\Delta(\partial n/\partial T)_{p,x} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Das größte Temperaturintervall der Messungen lag von  $T = 10$  °C bis  $T = 40$  °C. Der Integrationsbereich in Gl. 4.1 erstreckt sich folglich auf maximal  $\Delta T = 15$  °C. Die Änderung des Kontrastfaktors  $(\partial n/\partial x)_{p,T=25 \text{ °C}}$  liegt für diese Mischungen für die größte und kleinste Temperatur bei nur etwa 2%. Diese Änderung wurde vernachlässigt und zur Bestimmung des Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten bei anderen Temperaturen als  $T = 25$  °C wurde ebenfalls der Wert von  $(\partial n/\partial x)_{p,T=25 \text{ °C}}$  herangezogen.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass diese Abschätzung nicht für beliebige Mischungen gilt. Insbesondere bei Mischungen, bei denen die Brechungsindizes der Reinsubstanzen in etwa gleich groß sind, aber deren Brechungsindexinkremente  $(\partial n/\partial T)_{p,x}$  sich deutlich unterscheiden, kann die Änderung des Brechungsindexinkrements  $(\partial n/\partial x)_{p,T}$  mit der Temperatur signifikant sein. Als Beispiel sei die Mischung Toluol/Isobutylbenzol genannt. Hier liegt die Änderung von  $(\partial n/\partial x)_{p,T}$  für den selben Temperaturunterschied von  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$  beim Molenbruch  $x = 0.5$  bei etwa 14%!

# 5 Isotopeneffekte der Koeffizienten

## $S_T$ , $D$ , $D_T$ und $D_{th}$

Anders als für Gasmischungen existiert für Flüssigkeiten zum jetzigen Zeitpunkt keine befriedigende mikroskopische Theorie, die Größe oder im Falle der Thermodiffusion auch nur das Vorzeichen der Koeffizienten  $D$ ,  $D_T$  oder  $S_T$  vorhersagen könnte. Auch Molekulardynamik-Simulationen gelingt es bisher nur ungenügend, die experimentell gefundenen Werte zu reproduzieren. Ein sinnvoller experimenteller Ansatz, um eine Vorstellung über den Einfluss mikroskopischer Größen wie beispielsweise Masse und Massenverteilung eines Moleküls auf die Effekte von Diffusion und Thermodiffusion zu erhalten, ist die Untersuchung von Mischungen, deren Komponenten aus einer Substanz und einer isotopensubstituierten Variante dieser Substanz bestehen. Dieser Ansatz wurde, wie in Kap. 2.5 beschrieben, schon in der Vergangenheit verfolgt.

Der Unterschied der Brechungsindizes zwischen protonierten und deuterierten organischen Substanzen ist sehr klein, woraus sich nur ein geringer Kontrast  $(\partial n/\partial x)_p, T$  ergibt. Mit der verwendeten Messmethode war es daher nicht möglich, Messungen direkt an solchen Proben durchzuführen. Deshalb wurden in dieser Arbeit Mischungen zweier verschiedener Lösungsmittel untersucht, wobei in einer weiteren Messung eine Komponente der Mischung durch eine isotopensubstituierte Variante ersetzt wurde. Ein Vergleich der Ergebnisse dieser beiden Messungen liefert Rückschlüsse über den Isotopeneffekt des jeweiligen Koeffizienten. Diese Strategie wurde von Debuschewitz und Köhler [8, 139] gewählt, die den Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten von Mischungen unterschiedlich isotopensubstituierter Benzole in protoniertem und perdeuteriertem Cyclohexan untersucht haben.

In diesem Kapitel sollen nun weitere Ergebnisse solcher Experimente vorgestellt werden. Wesentlich ist hierbei die Erweiterung auf Moleküle, die sich im Gegensatz zu Benzol und Cyclohexan in den Moleküleigenschaften weit mehr unterscheiden. Konkret wurden Mischungen von Aceton, Benzol, Benzol- $d_1$ , Benzol- $d_3$ , Benzol- $d_5$ , Benzol- $d_6$ , Benzol- $^{13}C_6$ ,  $n$ -Hexan, Toluol, Tetralin, Isobutylbenzol und 1,6-Dibromhexan in protoniertem und perdeuteriertem Cyclohexan untersucht. Weiterhin wurde zusätzlich der Einfluss der Isotopensubstitution auf die Koeffizienten  $D$ ,  $D_T$  und  $D_{th}$  betrachtet.

### 5.1 Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten

Zunächst soll auf den Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten  $S_T$  eingegangen werden. Im ersten Abschnitt wird der Einfluss der Perdeuterierung von Cyclohexan betrachtet. Anhand der Ergebnisse werden allgemeine Aussagen über einzelne Beiträge zum Soret-

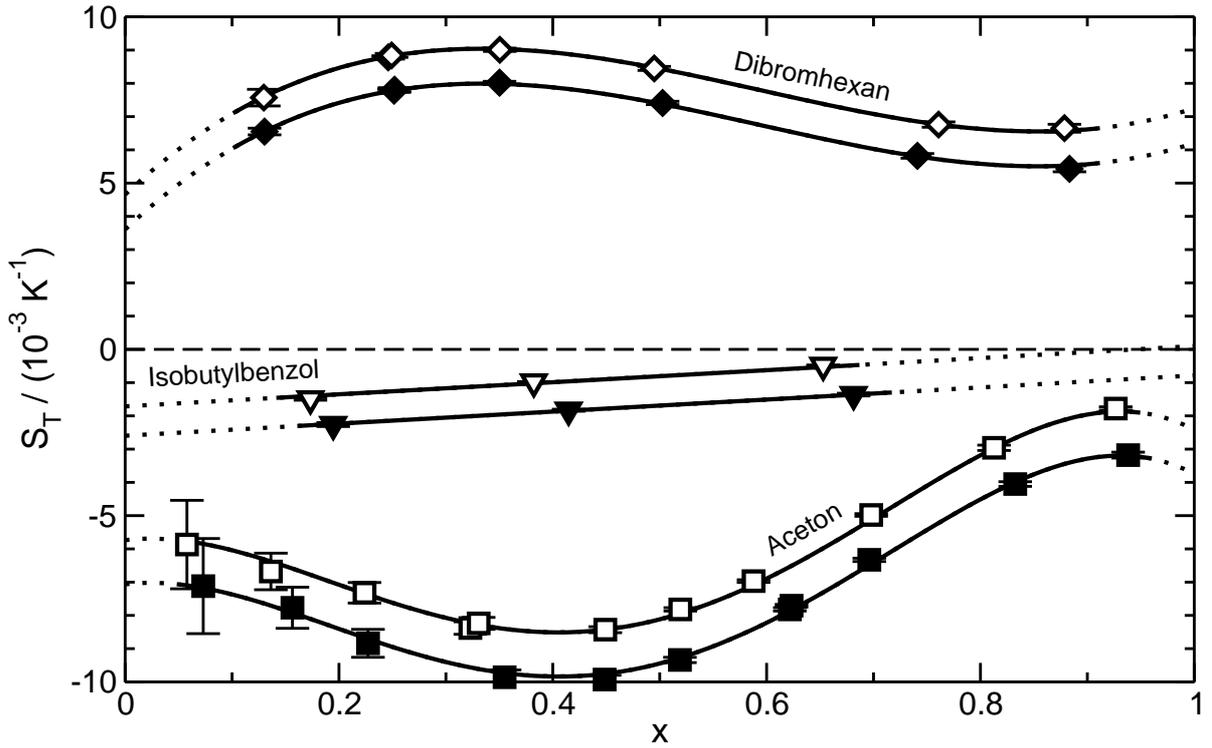


Abbildung 5.1: Soretkoeffizient  $S_T$  von Aceton (Quadrate), Isobutylbenzol (Dreiecke) und Dibromhexan (Rauten) in Cyclohexan (offene Symbole) und Cyclohexan- $d_{12}$  (volle Symbole) als Funktion des Molenbruchs  $x$  des Cyclohexan-Mischungspartners ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

koeffizienten abgeleitet. Dieser Teil der Arbeiten wurde im Wesentlichen in Ref. [151] veröffentlicht. Schließlich werden aus den Messungen verschieden isotopensubstituierter Benzole in protoniertem und perdeutertem Cyclohexan die Einzelbeiträge zum Soretkoeffizienten für dieses System separiert.

### 5.1.1 Einfluss der Perdeuterierung von Cyclohexan

Die Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 zeigen den Soretkoeffizienten  $S_T$  von Aceton, Benzol, Benzol- $d_6$ , n-Hexan, Toluol, Isobutylbenzol, Tetralin und Dibromhexan in protoniertem (offene Symbole) bzw. deuteriertem Cyclohexan (volle Symbole) als Funktion des Molenbruchs  $x$  des Mischungspartners ( $y$ ) von Cyclohexan ( $z$ ) bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Zunächst fällt in allen Abbildungen auf, dass die Mischungen einer Substanz  $y$  mit protoniertem und perdeutertem Cyclohexan bis auf einen vertikalen Versatz die gleiche Abhängigkeit vom Molenbruch  $x$  besitzen. Der Isotopeneffekt von Cyclohexan

$$\Delta S_T = S_T^{y, \text{C}_6\text{D}_{12}}(x) - S_T^{y, \text{C}_6\text{H}_{12}}(x) \quad (5.1)$$

ist unabhängig vom Molenbruch. Besonders augenfällig ist dies für die Mischungen mit

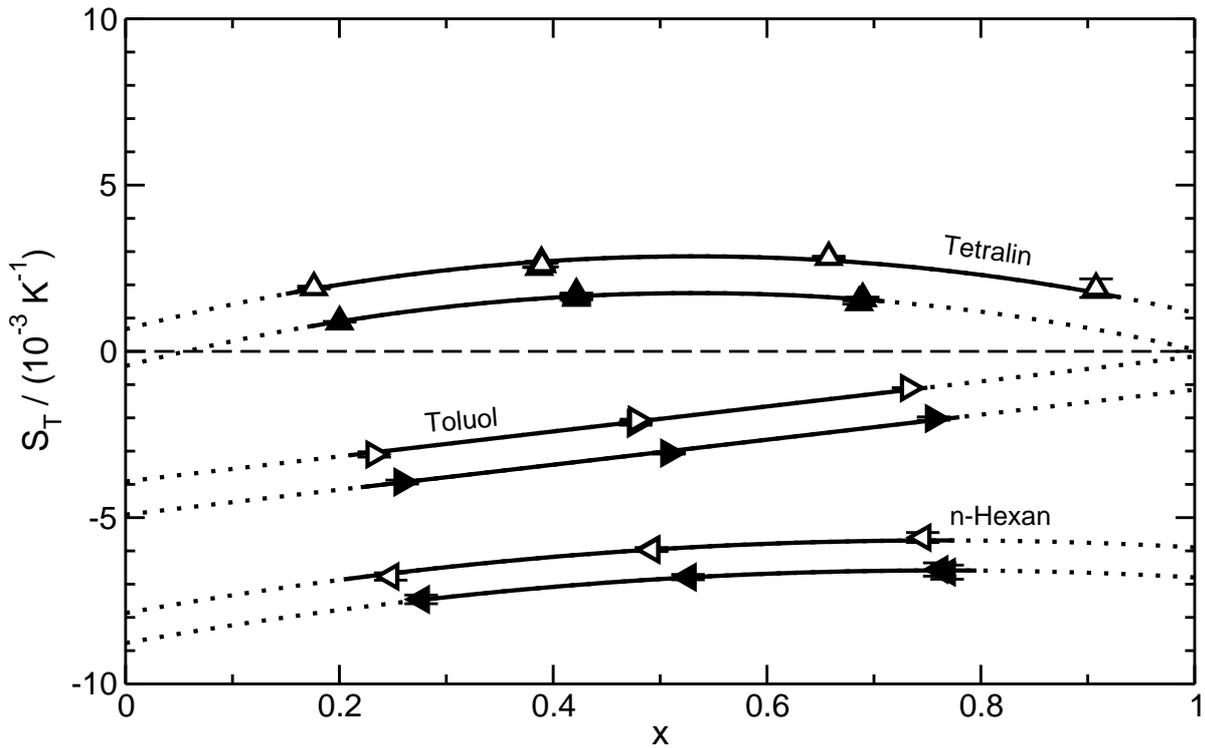


Abbildung 5.2: Soretkoeffizient  $S_T$  der Mischungen *n*-Hexan (Dreieck nach links), Toluol (Dreieck nach rechts), Tetralin (Dreieck nach oben) in protoniertem (offene Symbole) bzw. perdeuteriertem Cyclohexan (volle Symbole) als Funktion des Molenbruchs  $x$  des Cyclohexan-Mischungspartners ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Aceton und Dibromhexan (Abb. 5.1), die eine ausgeprägte nichtlineare Konzentrationsabhängigkeit zeigen. In der Mischung Aceton/Cyclohexan variiert  $S_T$  über einen Bereich von etwa  $6.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , wobei man beim Molenbruch  $x \approx 0.40$  ein Minimum findet. In der Mischung Dibromhexan/Cyclohexan hat  $S_T$  bei  $x \approx 0.35$  ein Maximum.

Auch der Vorzeichenwechsel des Soretkoeffizienten, der in den Mischungen Benzol/Cyclohexan auftritt, ändert nichts an dieser Beobachtung (Abb. 5.3). Durch die Deuterierung eines Mischungspartners (Benzol oder Cyclohexan) verändert sich dem vertikalen Versatz entsprechend lediglich die Konzentration  $x$ , bei der der Soretkoeffizient verschwindet.

Die in den Abbildungen eingezeichneten Linien zu einer Substanz  $y$  unterscheiden sich lediglich durch einen vertikalen Versatz. Die Kurvenform wurde aus einem gemeinsamen Fit eines Polynoms möglichst niedrigen Grades an alle Daten einer Substanz  $y$  in protoniertem und perdeuteriertem Cyclohexan gewonnen. Für das System Benzol/Cyclohexan wurden für den gemeinsamen Fit zusätzlich die Daten von Benzol- $d_1$  und Benzol- $d_5$  in protoniertem und perdeuteriertem Cyclohexan herangezogen. Die Datenpunkte bei Konzentrationen von  $x < 0.2$  (in Abb. 5.3 grau markiert) zeigen aus ungeklärter Ursache eine signifikante Abweichung (siehe dazu auch Abschnitt 6). Sie wurden daher für den Fit nicht berücksichtigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden jedoch die Daten-

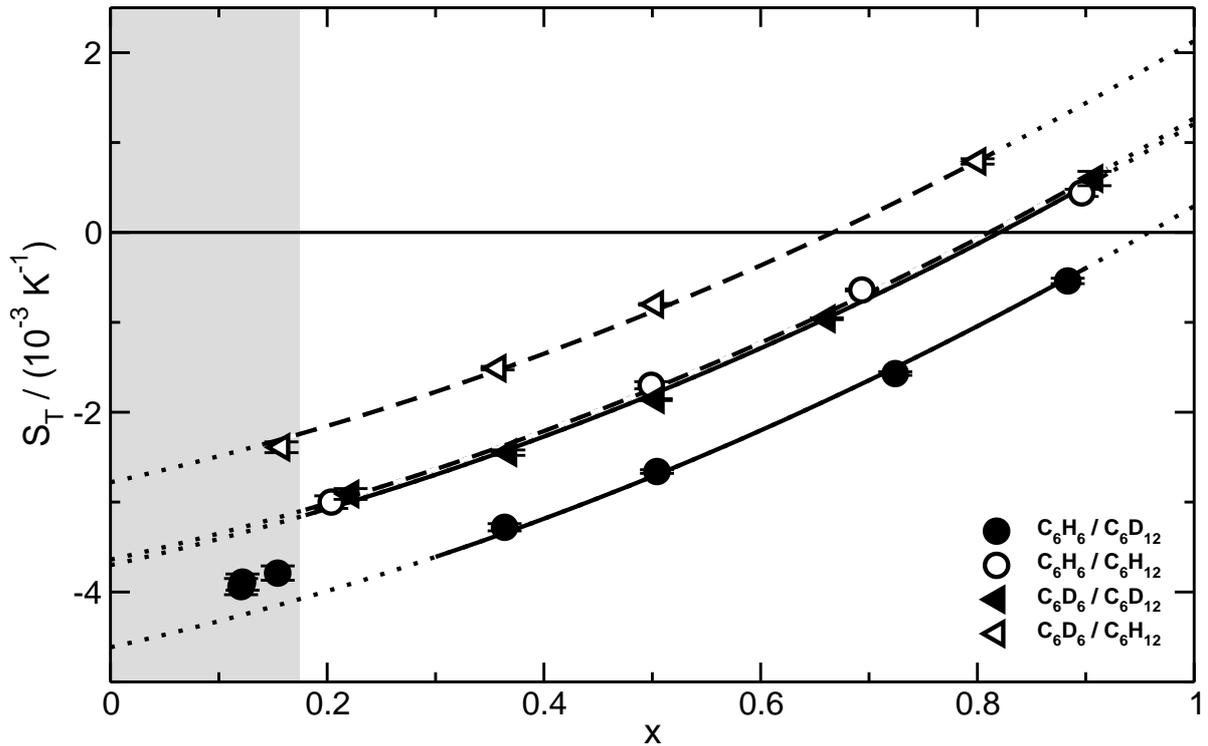


Abbildung 5.3: Soretkoeffizient  $S_T$  von Benzol (Kreise) und Benzol-d<sub>6</sub> (Dreiecke nach links) in protoniertem (offene Symbole) bzw. perdeutertem (volle Symbole) Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs  $x$  des Benzols ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

sätze der Messungen an den Mischungen, die Benzol-d<sub>1</sub> und Benzol-d<sub>5</sub> enthalten, nicht in Abb. 5.3 eingezeichnet. Die kompletten an diesem System gemessenen Daten finden sich in Abb. 6.9 auf Seite 93.

Wie erwartet hat die Mischung einer Substanz  $y$  in perdeutertem Cyclohexan ( $z$ ) immer einen kleineren Soretkoeffizienten als in protoniertem Cyclohexan, da für das schwerere Cyclohexan die Differenz der Molekülmassen der Komponenten  $y$  und  $z$

$$\Delta M = M_y - M_z \quad (5.2)$$

kleiner ist. Durch die Deuterierung des Cyclohexans wird der Mischungspartner thermophiler, das Cyclohexan selbst thermophober. Überraschend ist, dass der Isotopeneffekt des Cyclohexans für alle untersuchten Flüssigkeiten unabhängig von Masse oder Molekülaufbau in etwa gleich groß ist. Nur für das polare Aceton ergibt sich ein etwa 30% größerer Wert. In den Abb. 5.1, 5.2 und 5.3 ist der vertikale Versatz zwischen den beiden zu einer Substanz  $y$  gehörenden Linien annähernd konstant.

Dies ist in Abb. 5.4 und 5.5 nochmals verdeutlicht. Abbildung 5.4 zeigt die Soretkoeffizienten aller untersuchten Mischungen, interpoliert auf den Molenbruch  $x = 0.5$  und aufgetragen gegen die Differenz der Molekülmassen der Mischungspartner  $\Delta M$ . Die Pfeile deuten das Verhalten bei Deuterierung des Cyclohexans an. Die  $\Delta M$ -Komponente der Pfeile entspricht dabei dem Massenunterschied zwischen den beiden Cyclohexanen,

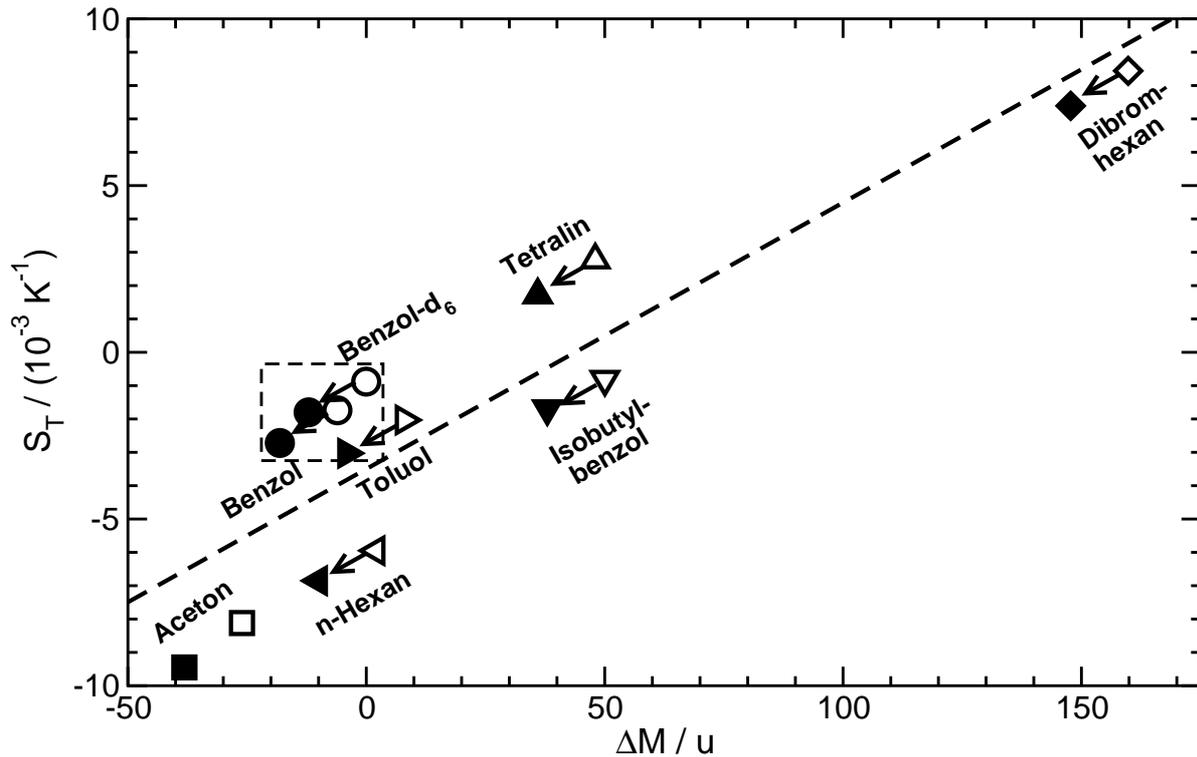


Abbildung 5.4: Soretkoeffizient  $S_T$  bei äquimolarer Mischung ( $x = 0.5$ ) als Funktion der Differenz der Molekülmassen der beiden Mischungspartner ( $T = 25 \text{ °C}$ ). Volle Symbole bedeuten perdeutertes, offene Symbole protoniertes Cyclohexan. Die Symbolform steht für den ersten Mischungspartner. Die gestrichelte Linie deutet den generellen Trend an, dass der Soretkoeffizient bei zunehmenden Massenunterschied zwischen den beiden Komponenten der Mischung zunimmt. Der gestrichelte Ausschnitt mit allen Daten des Systems Benzol/Cyclohexan ist in Abb. 5.6 auf S. 57 nochmals vergrößert dargestellt.

während die Komponente in  $S_T$ -Richtung aus dem Mittelwert des Isotopeneffekts in den verschiedenen Substanzen ohne das Aceton berechnet wurde ( $\Delta S_T \approx -0.99 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). In Abb. 5.5 ist der Isotopeneffekt von Cyclohexan  $\Delta S_T$  nochmals gegen die Molekülmassen der verschiedenen Mischungspartner  $M_y$  aufgetragen. Die eingezeichnete Linie entspricht dem oben genannten Mittelwert.

Weiterhin ist hier auch der generelle Trend zu beobachten, dass ein größerer Massenunterschied zwischen den gemischten Molekülen zu einer größeren Separation der Substanzen im Temperaturgradienten führt (gestrichelte Linie). Eine exakte Übereinstimmung mit der Linie ist nicht zu erwarten, da außer dem reinen Massenanteil weitere Beiträge zum Soretkoeffizienten nicht berücksichtigt wurden.

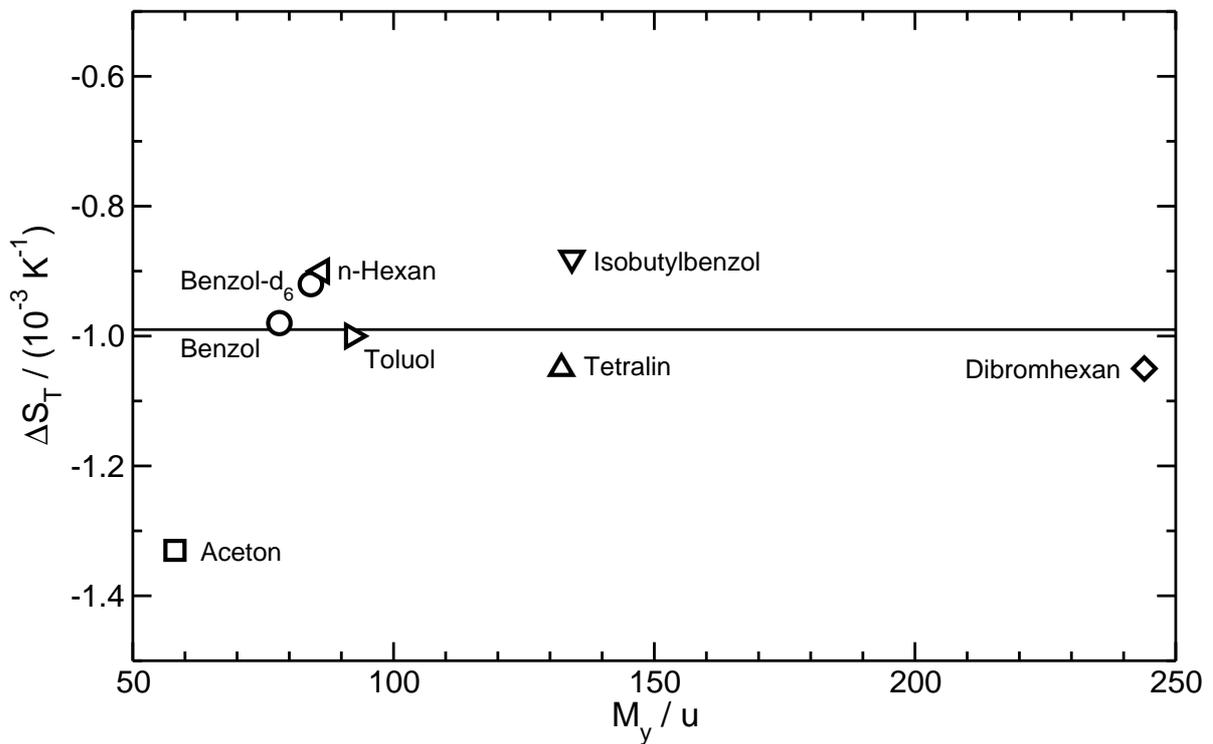


Abbildung 5.5: Isotopeneffekt des Cyclohexan  $\Delta S_T = S_T^{y,C_6D_{12}} - S_T^{y,C_6H_{12}}$  aufgetragen gegen die Molekülmasse des Mischungspartners  $M_y$  von Cyclohexan. Die Linie kennzeichnet den Mittelwert der Daten ohne Berücksichtigung des Wertes für Acetons.

### 5.1.2 Allgemeine Struktur des Soretkoeffizienten

Da es bisher an einer molekularen Theorie für den Soretkoeffizienten mangelt, soll an dieser Stelle der Versuch unternommen werden, aus den oben dargestellten experimentellen Ergebnissen einige Informationen über die generelle Struktur des Soretkoeffizienten  $S_T$  zu erhalten. Hierzu soll angenommen werden, dass  $S_T^{y,z}$  der Komponente  $y$  in einer Komponente  $z$  eine Funktion eines Satzes von Variablen ist, die die Eigenschaften der Moleküle  $y$  und  $z$  beschreiben. Beispiele solcher Eigenschaften sind die Molekülmasse, das Trägheitsmoment oder auch die Parameter, die die intermolekulare Wechselwirkung beschreiben. Weitere Eigenschaften, die die Größe des Soretkoeffizienten beeinflussen, sind die Größe und die Gestalt der Moleküle [152, 153]. Auf diese Parameter wird in dieser Arbeit aber nicht weiter eingegangen. Möglicherweise gibt es weitere, noch nicht identifizierte Variablen. Der zum Molekül  $y$  gehörende Variablensatz wird im weiteren mit  $\{y\}$  und entsprechend der zum Molekül  $z$  gehörende Variablensatz mit  $\{z\}$  bezeichnet. Zusätzlich hängt  $S_T^{y,z}$  noch vom Molenbruch  $x$ , der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  ab. In den bisher beschriebenen Experimenten wurden weder Temperatur noch Druck verändert, daher soll auf das Mitführen dieser Variablen in den Gleichungen verzichtet werden. Der Soretkoeffizient lässt sich demnach schreiben als

$$S_T^{y,z} = f(\{y\}, \{z\}, x) . \quad (5.3)$$

Die Konzentrationsvariable  $x$  beschreibt die Konzentration der ersten Komponente, in diesem Fall die Konzentration von  $y$ . Die Konzentration der zweiten Komponente  $z$  ist  $1 - x$ . Da  $S_T^{y,z}$  bei Vertauschen von  $y$  und  $z$  sein Vorzeichen wechselt, muss die folgende Symmetrierelation gelten:

$$S_T^{y,z} = f(\{y\}, \{z\}, x) = -f(\{z\}, \{y\}, 1 - x) = -S_T^{z,y} \quad (5.4)$$

Bei einer Isotopensubstitution an Komponente  $z$  (z.B. Cyclohexan), die diese in die Komponente  $z'$  (z.B. Cyclohexan-d<sub>12</sub>) überführt, kann man zwischen Eigenschaften von  $z$  unterscheiden, die sich ändern, wie Molekülmasse und Trägheitsmoment, und solchen, die (näherungsweise) gleich bleiben, wie die Wechselwirkungsparameter. Die sich ändernden Parameter werden mit  $\{z^i\}$  bezeichnet und diejenigen, die gleich bleiben mit  $\{z^0\}$ . Mit der analogen Bezeichnung für die Eigenschaften  $\{y\}$  ergibt sich

$$S_T^{y,z} = f(\{y^i\}, \{y^0\}, \{z^i\}, \{z^0\}, x) . \quad (5.5)$$

Nun wird die Funktion  $f$  als Summe zweier Summanden geschrieben. Der erste Summand  $f^i(\{y\}, \{z\}, x)$  hängt dabei von allen Eigenschaften von  $y$  und  $z$  ab und ändert sich bei einer Isotopensubstitution sowohl an  $y$  als auch an  $z$ . Der zweite Summand  $f^0(\{y^0\}, \{z^0\}, x)$  hängt nur von den Eigenschaften  $\{y^0\}$  und  $\{z^0\}$  ab, die sich bei einer Isotopensubstitution von  $y$  oder  $z$  nicht ändern. Daher bleibt  $f^0(\{y^0\}, \{z^0\}, x)$  bei einer Isotopensubstitution konstant und kann mit dem in Ref. [8, 139] vorgeschlagenen chemischen Beitrag identifiziert werden.

$$S_T^{y,z} = f^i(\{y\}, \{z\}, x) + f^0(\{y^0\}, \{z^0\}, x) \quad (5.6)$$

Gleichung 5.6 bedeutet keine Einschränkung, da  $f^0(\{y^0\}, \{z^0\}, x) \equiv 0$  ebenfalls möglich ist. Da  $f^0$  bei Isotopensubstitution unverändert bleibt, ist der Isotopeneffekt von  $z$  gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta S_T &= S_T^{y,z'} - S_T^{y,z} \\ &= f^i(\{y\}, \{z'\}, x) + f^0(\{y^0\}, \{z'^0\}, x) \\ &\quad - f^i(\{y\}, \{z\}, x) - f^0(\{y^0\}, \{z^0\}, x) \\ &= f^i(\{y\}, \{z'\}, x) - f^i(\{y\}, \{z\}, x) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Experimentell wurde gefunden, dass der Isotopeneffekt von  $z$  unabhängig vom Mischungspartner  $y$  und unabhängig von der Konzentration  $x$  ist.  $\Delta S_T$  ist demnach nur eine Funktion  $h^i$  der Eigenschaften  $\{z\}$  und  $\{z'\}$ , nicht mehr von  $y$  und  $x$ :

$$\Delta S_T = h^i(\{z\}, \{z'\}) \quad (5.8)$$

In Ref. [151] (dort Gl. 10) wurde bei diesem Schritt eine zu starke Einschränkung gemacht und vorgeschlagen, die Funktion  $f^i$  zu schreiben als

$$f^i(\{y\}, \{z\}, x) = g^i(\{y\}) - g^i(\{z\}) . \quad (5.9)$$

Dabei ist die Funktion  $g^i$  keine Funktion des binären Systems mehr, sondern nur noch von den Eigenschaften einer Reinsubstanz abhängig. Es lassen sich aber auch Funktionen  $f^i$  konstruieren, die Gl. 5.9 nicht erfüllen, aber trotzdem mit dem experimentellen Befund (Gl. 5.8) übereinstimmen.

An dieser Stelle ist aber klar ersichtlich, dass die von Waldmann [33] vorgeschlagene Struktur (Gl. 2.21) für den Isotopeneffekt, die ursprünglich für Isotopenmischungen aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet ist und für Flüssigkeiten nur in einem kleinen Bereich von Molekülmassen und Trägheitsmomenten getestet wurde, nicht mit Gl. 5.8 übereinstimmt. Im Gegensatz zu den hier beschriebenen Ergebnissen sagt Gl. 2.21 einen Isotopeneffekt von Cyclohexan voraus, der abhängig von Molekülmasse und Trägheitsmoment des Mischungspartners  $y$  von Cyclohexan ist.

Eine interessante Frage ist nun das Verhalten des Soretkoeffizienten einer Mischung zweier Substanzen  $z$  (z.B. Cyclohexan) und  $z'$  (z.B. Cyclohexan- $d_{12}$ ), die durch Isotopensubstitution ineinander übergeführt werden können. Da oben am Beispiel des Cyclohexans gezeigt wurde, dass der Isotopeneffekt  $\Delta S_T$  sowohl unabhängig vom Mischungspartner  $y$  als auch unabhängig von der Konzentration  $x$  ist, kann er direkt in Bezug zum Soretkoeffizient der Mischung der isotopensubstituierten Substanzen gesetzt werden, indem  $z$  als Mischungspartner  $y$  gewählt wird. Da Thermodiffusion in einer einkomponentigen Flüssigkeit verschwindet ( $S_T^{z,z} \equiv 0$ ), gilt

$$f(\{z\}, \{z\}, x) = f^i(\{z\}, \{z\}, x) = f^0(\{z\}, \{z\}, x) = 0 \quad (5.10)$$

und man erhält aus Gl. 5.7 zusammen mit der experimentellen Beobachtung (Gl. 5.8)

$$\Delta S_T = S_T^{z,z'} - S_T^{z,z} = S_T^{z,z'} = f^i(z, z', x) = h^i(\{z\}, \{z'\}) . \quad (5.11)$$

Das bedeutet zunächst, dass für den Soretkoeffizienten der Mischung der isotopensubstituierten Komponenten ein konzentrationsunabhängiger, konstanter Wert erwartet wird, aber auch, dass die Funktionen  $f^i$  und  $h^i$  identisch sind und damit  $f^i$  nicht von der Konzentration abhängig ist. Aufgrund der Ergebnisse der durchgeführten Experimente erhält man zusammengefasst anstelle von Gl. 5.6

$$S_T^{y,z} = f^i(\{y\}, \{z\}) + f^0(\{y^0\}, \{z^0\}, x) . \quad (5.12)$$

Hier soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass diese Ableitung ab Gl. 5.8 auf den bisherigen experimentellen Daten beruht und der (bisher noch nicht festgestellte) Befund eines beispielsweise (schwach) konzentrationsabhängigen  $S_T^{z,z'}$  oder  $f^i$  eine entsprechende Anpassung notwendig machen.

Für die durchgeführten Experimente ( $\Delta S_T = -0.99 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) wird demnach für den Soretkoeffizienten einer Mischung aus  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  und  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  ein konzentrationsunabhängiger Wert von  $S_T^{\text{C}_6\text{H}_{12}, \text{C}_6\text{D}_{12}} \approx -1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  erwartet; das schwerere  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  wandert zur kalten Seite. Leider kann der Soretkoeffizient dieser Mischung mit der zur Verfügung stehenden optischen Messtechnik nicht bestimmt werden, da sich die Brechungsindizes zu sehr ähneln. Aufgrund des niedrigen Kontrastes  $(\partial n / \partial x)_{p,T} \approx 0.004$  wird für die Amplitude des Konzentrationssignals bei einer äquimolaren Mischung ein Wert von  $A < 0.002$  erwartet! Rutherford hat jedoch mit einer Thermogravitations säule den Soretkoeffizient von 2%  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  bei einer mittleren Temperatur von  $T = 83^\circ\text{C}$  gemessen und einen Wert von  $S_T^{\text{C}_6\text{H}_{12}, \text{C}_6\text{D}_{12}} = -0.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  erhalten [132]. Dieser Wert stimmt mit dem erwarteten Wert in etwa überein. Ein direkter Vergleich ist aufgrund der unterschiedlichen Temperatur nicht möglich. Extrapoliert man diesen Wert mit der in der Literatur [137, 154] gelegentlich vorgeschlagenen Temperaturabhängigkeit  $S_T \propto T^{-2}$  (siehe dazu Anhang A.1) des Soretkoeffizienten auf  $T = 25^\circ\text{C}$ , erhält man  $S_T^{\text{C}_6\text{H}_{12}, \text{C}_6\text{D}_{12}} = -1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , was perfekt mit dem erwarteten Wert übereinstimmt. Eigene Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten (siehe Kap. 6) deuten jedoch darauf hin, dass der Isotopeneffekt  $\Delta S_T$ , und damit auch  $f^i$ , nicht temperaturabhängig sind. Weiterhin führte Rutherford seine Experimente bei sehr niedrigen Konzentrationen durch, wo sich in den eigenen Experimenten ein ungeklärtes Verhalten zeigte; möglicherweise aufgrund von Verunreinigungen. Zur Klärung der Abweichung sind weitere Experimente unabdingbar.

Über die Konzentrationsabhängigkeit dieser Mischung wurden in der Literatur keine Daten gefunden, Prigogine et al. [138] berichten aber über einen konzentrationsunabhängigen Soretkoeffizienten für das System  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ . Die kinetische Gastheorie sagt in erster Näherung für Isotopenmischungen ebenfalls einen konzentrationsunabhängigen Wert voraus.

Der etwas größere Wert von  $\Delta S_T$  für die Mischungen, die das polare Aceton enthalten, ist möglicherweise durch die größere Polarisierbarkeit von  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  verglichen mit  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  [155] zu erklären. Für ein polares Molekül  $y$  muss die Dipol/induzierter Dipol Wechselwirkung zusätzlich zur induzierten Dipol/induzierten Dipol Wechselwirkung (Londonsche Dispersionskraft) zwischen zwei unpolaren Molekülen berücksichtigt werden. Dies führt zu einer stärkeren Anziehung zwischen Aceton und protoniertem Cyclohexan

als zwischen Aceton und perdeutერიertem Cyclohexan. Falls die Polarität von Molekül  $y$  einen signifikanten Einfluss auf den Isotopeneffekt von  $z$  (Cyclohexan) haben sollte, bleibt Gl. 5.7 weiterhin gültig, die Zusammenfassung der beiden Terme  $f^i$  zu einem Term  $h^i$  in Gl. 5.8, der nur noch von  $z$  und  $z'$  abhängig ist, jedoch nicht mehr. Dieser Schritt entspricht dem Ausklammern der Kopplungskonstanten, wie im folgenden Beispiel klar wird. Trotz dieser Änderung der Wechselwirkung bleibt die Konzentrationsunabhängigkeit des Isotopeneffekts erhalten.

**Beispiel** An einem Beispiel sollen die obigen Aussagen nochmals verdeutlicht werden. Die Funktion  $f^i$  wird angesetzt als

$$f^i(\{y\}, \{z\}) = a_m^{y,z} \frac{M_y - M_z}{M_y \cdot M_z}, \quad (5.13)$$

der Einfluss des Trägheitsmoments soll hier vernachlässigt werden. Eine Einbeziehung ändert die Schlussfolgerung nicht grundsätzlich.  $a_m^{y,z}$  ist dabei eine Kopplungskonstante, die allgemein noch von den Eigenschaften der Moleküle  $y$  und  $z$  abhängen kann. Die Funktion  $f^0$  sei beliebig. Damit erhält man für den Isotopeneffekt nach Gl. 5.7

$$\Delta S_T = a_m^{y,z'} \frac{M_y - M_{z'}}{M_y \cdot M_{z'}} - a_m^{y,z} \frac{M_y - M_z}{M_y \cdot M_z} \quad (5.14)$$

Die experimentelle Beobachtung in Gl. 5.8 bedeutet nun, dass in erster Näherung die Kopplungskonstanten für die Moleküle  $y/z$  und  $y/z'$  gleich sind ( $a_m^{y,z'} = a_m^{y,z} = a_m$ ). Dies ist leicht einzusehen, da sich die Moleküle  $z$  und  $z'$  nur durch Isotopensubstitution unterscheiden. Damit erhält man den nur noch von den Molekülmassen von  $z$  und  $z'$  und der Kopplungskonstanten  $a_m$  abhängigen Ausdruck

$$\Delta S_T = a_m \frac{M_{z'} - M_z}{M_z \cdot M_{z'}}. \quad (5.15)$$

Im Falle des Acetons scheint die Annahme gleicher Kopplungskonstanten nicht mehr zu gelten. Mittels  $a_m^{y,z'} = a_m^{y,z} + \Delta a_m$  ergibt sich für diesen Fall

$$\Delta S_T = a_m^{y,z} \frac{M_{z'} - M_z}{M_z \cdot M_{z'}} + \Delta a_m \frac{M_y - M_{z'}}{M_y \cdot M_{z'}}, \quad (5.16)$$

womit  $\Delta S_T$  ebenfalls von den Eigenschaften von Molekül  $y$  abhängt.

### 5.1.3 Separation der Einzelbeiträge des Soretkoeffizienten am Beispiel des Systems Benzol/Cyclohexan

Am System Benzol/Cyclohexan sollen nun die unterschiedlichen Beiträge zum Soretkoeffizienten identifiziert und separiert werden. Dieses System scheint hierfür besonders aussichtsreich zu sein, da beide Moleküle als Kohlenstoffringe relativ starre Moleküle und auch in verschiedenen isotopensubstituierten Varianten erhältlich sind. Dass eine

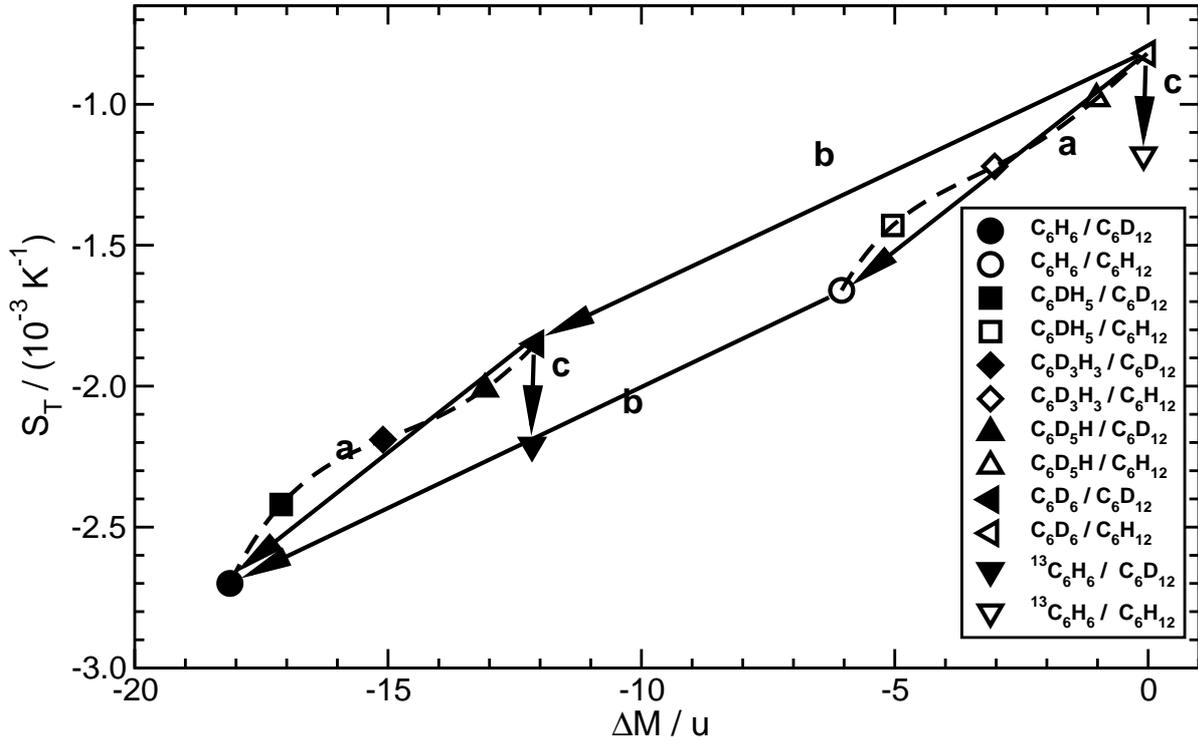


Abbildung 5.6: Soretkoeffizient  $S_T$  beim Molenbruch  $x = 0.50$  und  $T = 25^\circ\text{C}$  als Funktion des Massenunterschiedes  $\Delta M = M^{\text{benz}} - M^{\text{chex}}$  für die unterschiedlichen Mischungen aus isotopensubstituiertem Benzol und Cyclohexan.

solche Separation möglich ist, wurde bereits von Debuschewitz und Köhler [8] gezeigt. In dieser Arbeit wurden die Messungen um die dort fehlenden Mischungen – speziell der Mischungen der verschiedenen Benzole in perdeuteriertem Cyclohexan – erweitert.

Abbildung 5.6 zeigt den Soretkoeffizienten der unterschiedlich isotopensubstituierten Benzole in protoniertem und perdeuteriertem Cyclohexan bei der Temperatur  $T = 25^\circ\text{C}$  und interpoliert auf den Molenbruch  $x = 0.50$  als Funktion des Massenunterschieds von Benzol- und Cyclohexan-Molekül  $\Delta M = M^{\text{benz}} - M^{\text{chex}}$ . Wenn möglich wurde zur Interpolation ein an jeden Datensatz individuell angepasstes Polynom zweiten Grades unter Berücksichtigung aller Daten verwendet ( $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{DH}_5/\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{DH}_5/\text{C}_6\text{D}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}/\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}/\text{C}_6\text{D}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_{12}$ , Daten und Fits siehe Abb. 6.8). Bei den Mischungen, die nur bei einer einzigen Konzentration vermessen wurden ( $\text{C}_6\text{D}_3\text{H}_3/\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_3\text{H}_3/\text{C}_6\text{D}_{12}$ ,  $^{13}\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $^{13}\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_{12}$ ), wurde das Polynom zweiten Grades, das sich aus dem Fit an alle Datenpunkte  $x > 0.2$  (siehe Abb. 5.3) ergeben hat, mit einem geeigneten Offset zur Interpolation verwendet. Die Daten der teilweise deuterierten Benzole und des  $^{13}\text{C}_6\text{H}_6$  in perdeuteriertem Cyclohexan sind neu und waren in Ref. [8] noch nicht enthalten.

Wiederum ist der generelle Trend sichtbar, dass ein kleinerer Massenunterschied der Komponenten, der sowohl durch die Verringerung der Masse des Benzols (Pfeile a), als auch durch die Erhöhung der Cyclohexan-Masse (Pfeile b) erreichbar ist, zu einem

kleineren Soretkoeffizienten führt. Man erkennt aber auch, dass nicht nur der Massenunterschied Einfluss auf den Soretkoeffizienten hat, sondern offenbar auch die Massenverteilung im Molekül. So besitzen  $C_6D_6$  und  $^{13}C_6H_6$  annähernd die gleiche Masse, zeigen aber in der Mischung mit Cyclohexan und Cyclohexan- $d_{12}$  unterschiedliche Soretkoeffizienten (Pfeile c). Die Mischungen mit  $^{13}C_6H_6$ , das ein um ein 14% kleineres Trägheitsmoment als  $C_6D_6$  besitzt, haben auch einen kleineren Soretkoeffizienten. Wie im Falle des Massenunterschieds bedeutet ein größerer Unterschied im Trägheitsmoment einen größeren Soretkoeffizienten. Bemerkenswerterweise fällt der Messpunkt von  $^{13}C_6H_6/C_6D_{12}$  genau dort auf den Pfeil b, wo man nach diesem Graphen den Messwert einer Mischung  $C_6H_6/C_6D_6H_6$  erwarten würde.

In Ref. [80] wurde neben dem Unterschied im Trägheitsmoment auch ein unterschiedlicher Abstand vom geometrischen Mittelpunkt zum Schwerpunkt des Moleküls (load) als Parameter identifiziert, der den Soretkoeffizienten beeinflusst. Dieser Abstand ist abgesehen von  $C_6DH_5$  und  $C_6D_5H$  bei allen Molekülen aus Symmetriegründen identisch Null. Wäre der Einfluss dieses Parameters signifikant, würde man eine deutliche Abweichung der Messpunkte der asymmetrisch aufgebauten Moleküle von den Pfeilen a (ähnlich der Pfeile c) erwarten. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein, denn die Abweichungen dieser Datenpunkte von den Pfeilen a sind nur gering, aber scheinbar systematisch (gestrichelte Linien in Abb. 5.6). Rutherford machte an Mischungen isotopensubstituierter Benzole dieselbe Beobachtung [136]. Es ist jedoch zu beachten, dass der Loadparameter bei diesen asymmetrisch aufgebauten Molekülen nur sehr klein ist und möglicherweise deshalb sein Einfluss nicht sichtbar wird.

Unter der Annahme, dass die Unterschiede von  $S_T$  in Abb. 5.6 nur auf die Unterschiede in den Massen  $M$  und Trägheitsmomenten  $I$  zurückzuführen sind, sollen diese Beiträge nun separiert werden. Zusätzlich wird nach Debuschewitz und Köhler [8] noch ein weiterer Beitrag erlaubt, der aber für alle Mischungen gleich ist. Dieser chemische Beitrag  $S_T^0$  ist der Beitrag zum Soretkoeffizienten, der auch dann noch gemessen würde, könnte man Benzol und Cyclohexan in Bezug auf Masse und Trägheitsmoment identisch machen. In Abschnitt 5.1.1 wurde gezeigt, dass der von Waldmann [33] und Schirdewahn et al. [78] stammende Ansatz

$$S_T^I = a_M \frac{M_y - M_z}{M_y + M_z} + b_I \frac{I_y - I_z}{I_y + I_z} \quad (5.17)$$

für den Isotopenbeitrag ( $S_T^I$ , Beitrag von Masse und Massenverteilung) nicht geeignet ist, den für alle Moleküle  $y$  konstanten Isotopeneffekt von Cyclohexan zu erklären. Daher wurde der folgende Ansatz gewählt:

$$S_T = a_M \frac{M_y - M_z}{M_y M_z} + b_I \frac{I_y - I_z}{I_y I_z} + S_T^0 \quad (5.18)$$

Nach Bauer et al. [156] ist die Rotation des Benzolmoleküls um die zur Molekülebene senkrechte  $z$ -Achse im Wesentlichen frei, während die Rotation um die anderen Achsen durch die benachbarten Moleküle ein wenig behindert wird. Demnach ist die Rotation in der Molekülebene die dominante Rotationsbewegung. Als Trägheitsmomente wurden

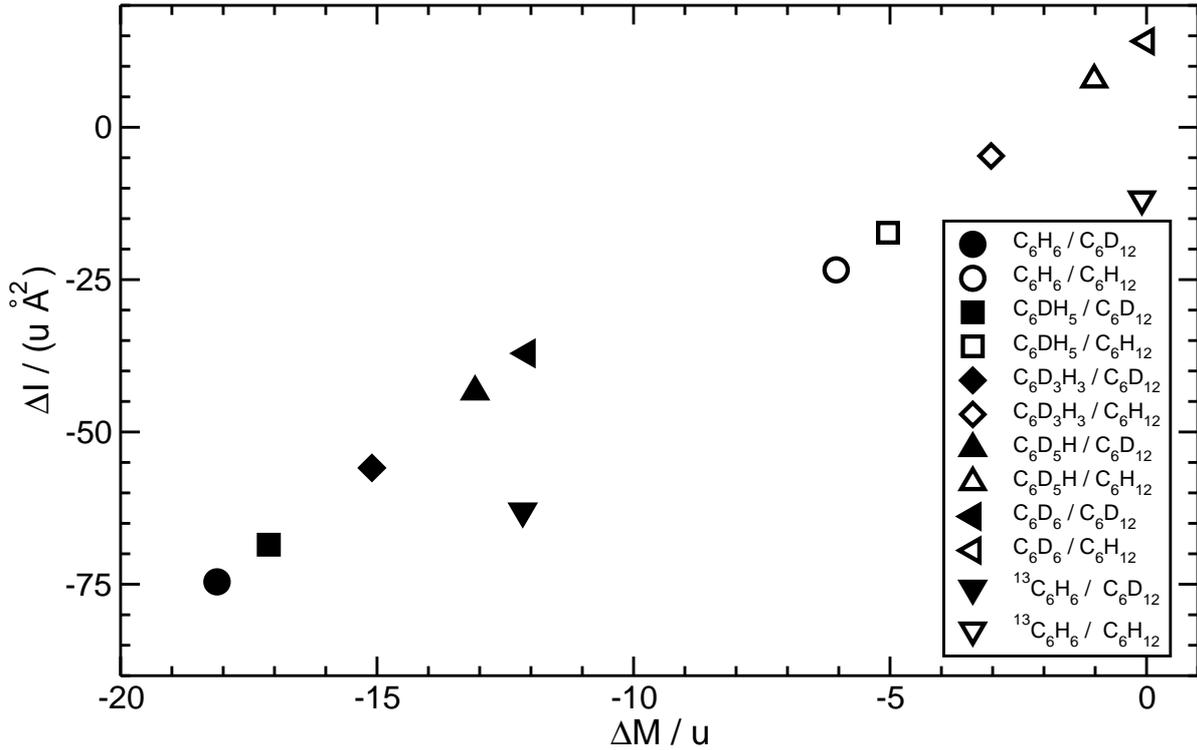


Abbildung 5.7: Differenz der Trägheitsmomente  $\Delta I = I^{\text{benz}} - I^{\text{chex}}$  aufgetragen gegen den Massenunterschied  $\Delta M = M^{\text{benz}} - M^{\text{chex}}$  für die untersuchten Mischungen der isotopensubstituierten Benzole und Cyclohexane.

aus diesem Grund die Flächenträgheitsmomente  $I_{zz}$  der Moleküle verwendet. Zur Berechnung der Hauptträgheitsmomente der Moleküle siehe Anhang B.3. In Tab. 5.1 sind die Massen und die Flächenträgheitsmomente der Moleküle zusammengefasst und in Abb. 5.7 ist die Differenz des Trägheitsmoments der Moleküle  $\Delta I = I^{\text{benz}} - I^{\text{chex}}$  gegen die Massendifferenz  $\Delta M = M^{\text{benz}} - M^{\text{chex}}$  für die untersuchten Mischungen aufgetragen. Man erkennt, dass sich bei zunehmender Deuterierung des Benzols Trägheitsmoment und Masse linear zueinander verhalten. Das heißt, dass die Beiträge von Masse und Trägheitsmoment nicht allein durch die Messung der deuterierten Benzole in Cyclohexan oder Cyclohexan-d<sub>12</sub> voneinander getrennt werden können; dies gelingt erst durch Kombination dieser Messungen und insbesondere durch die Messung der Mischungen mit  $^{13}\text{C}_6\text{H}_6$ .

Aus der Anpassung von Gl. 5.18 an die Daten mittels kleinster Fehlerquadratmethode ergeben sich für die Kopplungskonstanten die Werte<sup>1</sup>  $a_m = 312 \times 10^{-3} \text{ uK}^{-1}$  und  $b_i = 536 \times 10^{-3} \text{ uÅ}^2 \text{ K}^{-1}$ , für den chemischen Beitrag  $S_{\text{T}}^0 = -1.01 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Für die Mischung Benzol/Cyclohexan-d<sub>12</sub> bei  $x = 0.50$  sind die Einzelbeiträge alle etwa gleich groß (Beitrag der Masse  $-0.75 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , des Trägheitsmoments  $-0.89 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>Eine entsprechende Anpassung, die für  $S_{\text{T}}^I$  Gl. 5.17 enthält, liefert  $a_M = 6.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  ( $5.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ),  $b_I = 5.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  ( $5.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ),  $S_{\text{T}}^0 = -1.03 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  ( $-1.10 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). Die eingeklammerten Werte wurden in Ref. [8] für  $x = 0.50$  und  $T = 20^\circ \text{C}$  angegeben.

Tabelle 5.1: Molekülmassen  $M$  und Trägheitsmomente  $I$  der isotopensubstituierten Benzole und des Cyclohexans

Substanz	$M/\text{u}$	$I/(\text{u}\text{\AA}^2)$
Benzol	78.11	177.9
Benzol-d <sub>1</sub>	79.12	184.0
Benzol-d <sub>3</sub>	81.13	196.6
Benzol-d <sub>5</sub>	83.14	209.1
Benzol-d <sub>6</sub>	84.15	215.4
Benzol- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	84.07	189.5
Cyclohexan	84.16	201.3
Cyclohexan-d <sub>12</sub>	96.23	252.5

Berechnet man mit diesen Werten anhand von Gl. 5.18 die Soretkoeffizienten der äquimolaren Mischungen von <sup>13</sup>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> und von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ( $M = 90.20 \text{ u}$ ,  $I = 223.2 \text{ u}\text{\AA}^2$ ), erhält man  $S_T = -2.18 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $S_T = -2.15 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Die beiden Werte stimmen – wie weiter oben erwartet – fast genau überein<sup>2</sup>.

In Abb. 5.8 sind die Daten aus Abb. 5.6 nochmals gezeigt. Diesmal wurde der Soretkoeffizient gegen den Isotopenbeitrag  $S_T^I$ , wie er sich aus der Anpassung ergibt, aufgetragen. Alle Datenpunkte liegen auf oder dicht bei der Geraden. Für  $S_T^I = 0$  kann an der Geraden der chemische Beitrag  $S_T^0$  abgelesen werden. Die Mischung C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> liegt am dichtesten an diesem Punkt  $S_T = -0.98 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Sein Soretkoeffizient setzt sich hauptsächlich aus dem chemischen Beitrag zusammen. Der Anteil des Isotopenbeitrags ist nur gering. Eine Mischung von <sup>13</sup>C<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>H<sub>3</sub> ( $M = 84.11 \text{ u}$ ,  $I = 202.4 \text{ u}\text{\AA}^2$ ) mit Cyclohexan läge noch dichter an diesem Punkt; <sup>13</sup>C<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>H<sub>3</sub> ist kommerziell jedoch nicht erhältlich. An dieser Mischung könnten die Eigenschaften des chemischen Beitrags ohne den Einfluss des Isotopenbeitrags besonders gut studiert werden.

Da der Isotopeneffekt nicht konzentrationsabhängig ist, sondern die Konzentrationsabhängigkeit (vollständig) im chemischen Beitrag steckt, kann nun von allen Messdaten des Systems Benzol/Cyclohexan bei  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  der Isotopenbeitrag abgezogen werden, um den chemischen Beitrag zu erhalten. Das Resultat ist in Abb. 5.9 dargestellt, wo der chemische Beitrag  $S_T^0$  gegen den Molenbruch  $x$  aufgetragen ist. Die eingezeichnete Linie ist ein quadratisches Polynom, dessen Steigung und Krümmung den in Abb. 5.3 eingezeichneten Linien entspricht und dessen Offset als freier Parameter angepasst wurde ( $S_T^0(x) = (-2.91 + 2.69x + 2.22x^2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). In Ref. [8] wurde mit einer kleineren Datenbasis über einen kleineren Konzentrationsbereich ein linearer Zusammenhang gefunden.

<sup>2</sup>Verwendet man für den Isotopenbeitrag die von Waldmann vorgeschlagene Gl. 5.17 mit den dafür gefundenen Koeffizienten, erhält man für die Mischung <sup>13</sup>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> den Wert  $S_T = -2.23 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  und für die Mischung C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>H<sub>6</sub> den fast 7% größeren Wert  $S_T = -2.09 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ist kommerziell nicht erhältlich. Eine Messung des Soretkoeffizienten der Mischung C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>H<sub>6</sub> könnte allerdings weitere Klarheit über das funktionale Aussehen des Ausdrucks für den Isotopenbeitrag schaffen.

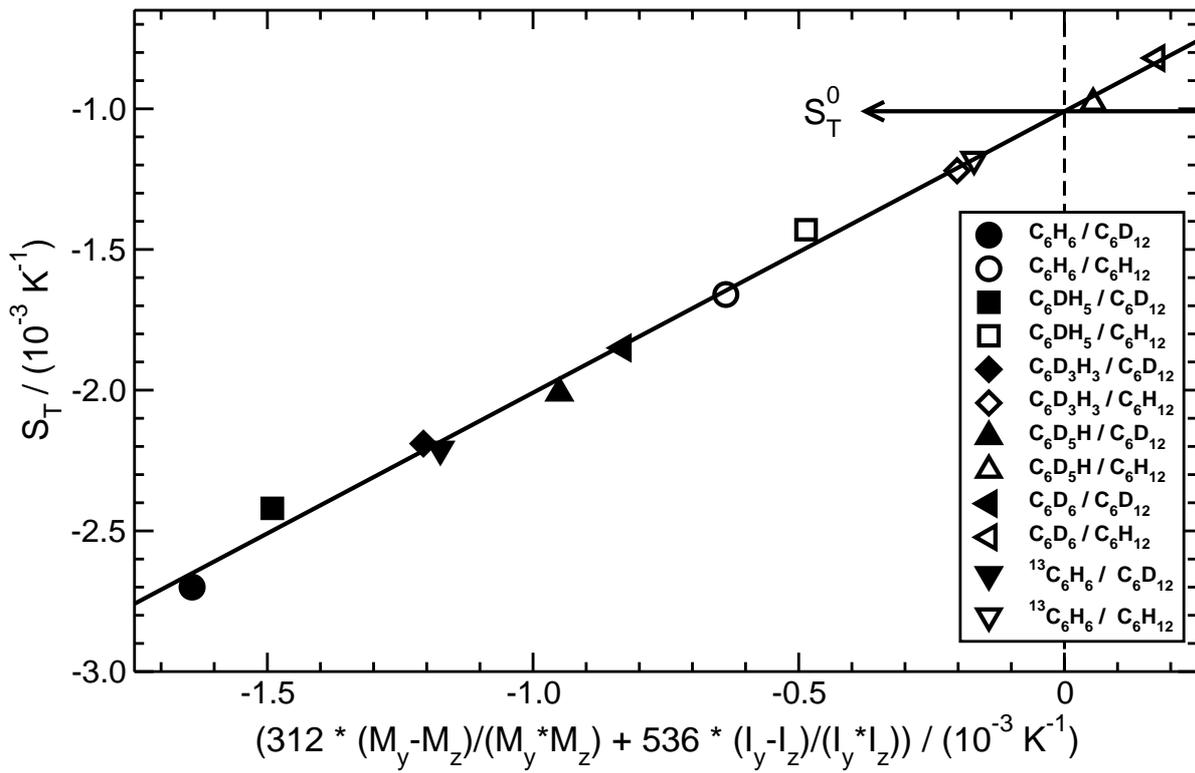


Abbildung 5.8: Soretkoeffizient  $S_T$  beim Molenbruch  $x = 0.50$  und bei  $T = 25^\circ C$  als Funktion des Isotopenbeitrages  $S_T^I = a_m(M_y - M_z)/(M_y M_z) + b_i(I_y - I_z)/(I_y I_z)$  für die Daten aus Abb. 5.6.

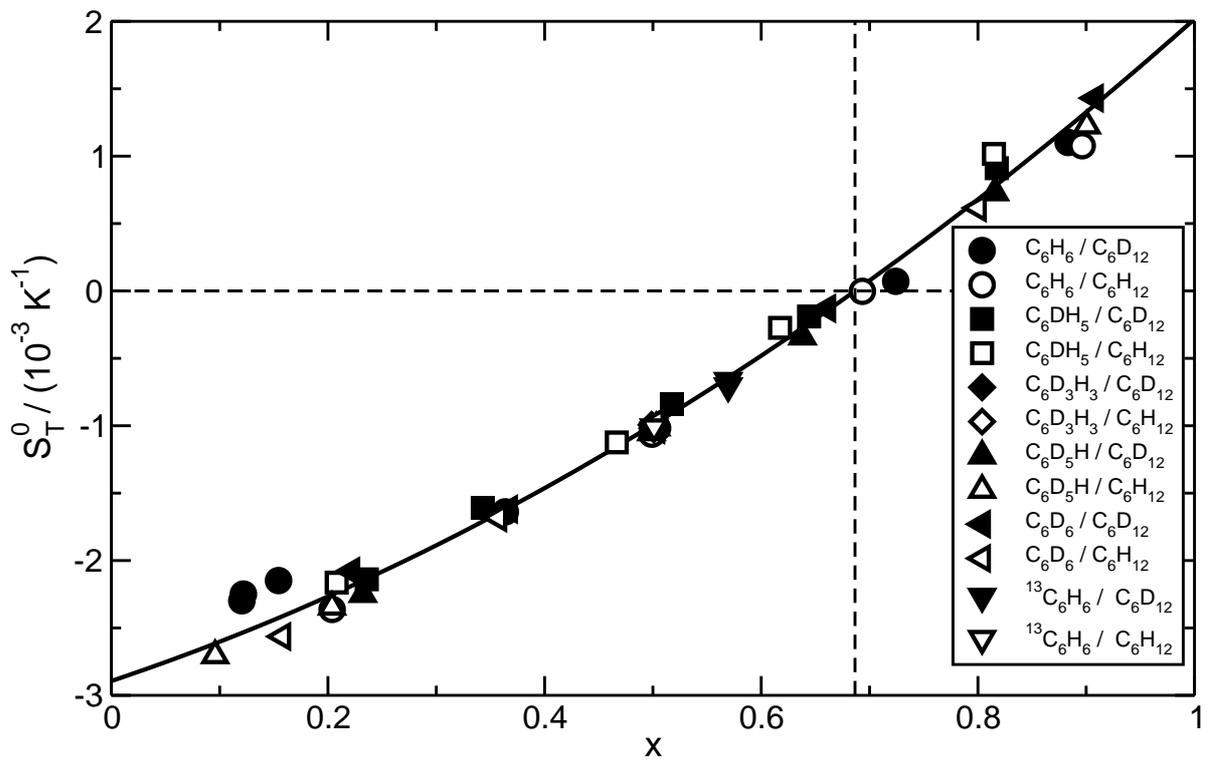


Abbildung 5.9: Chemischer Beitrag  $S_T^0$  zum Soretkoeffizienten für alle untersuchten Benzol/Cyclohexan-Mischungen als Funktion des Molenbruchs  $x$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Bei  $x \approx 0.69$  wechselt  $S_T^0$  das Vorzeichen. Dieser Wert stimmt in etwa mit der in Ref. [8] bei  $T = 20^\circ\text{C}$  gefundenen Konzentration ( $x = 0.70$ ) überein. Der Soretkoeffizient aller Benzol/Cyclohexan-Mischungen besteht bei dieser Konzentration ausschließlich aus dem Isotopenbeitrag  $S_T^I$ , da der chemische Beitrag  $S_T^0$  verschwindet. Ein Datenpunkt der Mischung  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_{12}$  wurde genau bei dieser Konzentration aufgenommen. Mehr dazu in Abschnitt 6 über die Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten.

### 5.1.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde zunächst gezeigt, dass der Soretkoeffizient in den verschiedenen Mischungen ein vielfältiges Verhalten zeigt. Er kann sowohl ein positives als auch ein negatives Vorzeichen besitzen, weist teilweise eine ausgeprägte nichtlineare Konzentrationsabhängigkeit auf und wechselt in den Mischungen aus Benzol und Cyclohexan das Vorzeichen mit der Konzentration. Dessen ungeachtet ist der Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten bei Perdeuterierung von Cyclohexan in allen Mischungen unabhängig von der Konzentration. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass der Isotopeneffekt bei Perdeuterierung des Cyclohexans unabhängig vom Mischungspartner gleich groß ist. Nur für die Mischungen mit dem polaren Aceton wurde ein 30% größerer Wert gefunden.

Basierend auf diesen experimentellen Ergebnissen und einiger sehr allgemeiner Überlegungen wurde unter der Voraussetzung, dass der Soretkoeffizient als Funktion von molekularen Eigenschaften geschrieben werden kann, eine allgemeine Struktur des Soretkoeffizienten abgeleitet. Der Soretkoeffizient besteht aus einem chemischen Beitrag, der für Isotopenmischungen verschwindet, und einem Isotopenbeitrag, der von den Unterschieden der Mischungspartner in Masse und Trägheitsmoment stammt. Von diesen Beiträgen ist nur der chemische Beitrag von der Konzentration abhängig. Dies ist in Übereinstimmung mit zuvor gefundenen Ausdrücken für den Soretkoeffizienten, wobei allerdings das funktionale Aussehen des Isotopenbeitrags modifiziert werden muss, da die Verwendung der relativen Unterschiede in Masse und Trägheitsmoment nicht vereinbar mit der Unabhängigkeit des Isotopeneffekts vom Mischungspartner ist. Es wird stattdessen eine Proportionalität der Beiträge von Masse bzw. Trägheitsmoment zum Verhältnis von der Differenz der Massen bzw. Trägheitsmomente der Mischungspartner zu ihrem Produkt vorgeschlagen.

Schließlich wurden für das System Benzol/Cyclohexan, an dem konzentrationsabhängige Messungen des Soretkoeffizienten mit verschiedenen isotopensubstituierten Varianten der Moleküle durchgeführt wurden, die oben genannten Einzelbeiträge zum Soretkoeffizienten separiert. Dabei stellt sich heraus, dass für dieses System alle Beiträge in etwa gleich groß sind. Wie oben schon angemerkt, ist alleine der chemische Beitrag für die Konzentrationsabhängigkeit der Mischung verantwortlich. Für Benzol/Cyclohexan verschwindet der chemische Beitrag bei einer festen Konzentration, bei der der Soretkoeffizient nur aus dem Isotopenbeitrag besteht.

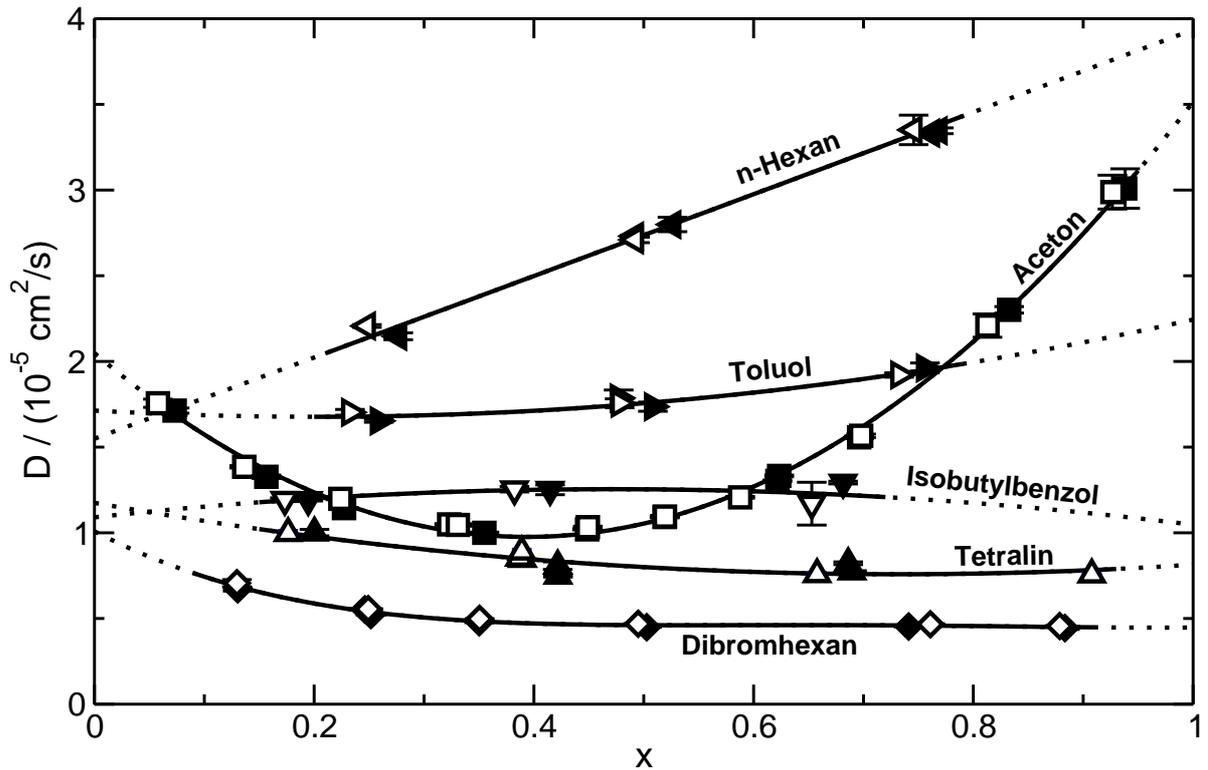


Abbildung 5.10: Diffusionskoeffizient  $D$  von Aceton,  $n$ -Hexan, Toluol, Isobutylbenzol, Tetralin und Dibromhexan in protoniertem (offene Symbole) und perdeutertem (volle Symbole) Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs  $x$  bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$ .

## 5.2 Isotopeneffekt des Diffusionskoeffizienten

Nun soll der Isotopeneffekt des Diffusionskoeffizienten betrachtet werden. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse wurden in Ref. [157] veröffentlicht. In den beiden Abb. 5.10 und 5.11 ist der Diffusionskoeffizient  $D$  der verschiedenen Substanzen in protoniertem (offene Symbole) und perdeutertem (volle Symbole) Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs  $x$  bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  dargestellt. Zunächst stellt man bei festgehaltener erster Substanz keinen Unterschied im Diffusionskoeffizienten zwischen den Mischungen mit protoniertem oder deuteriertem Cyclohexan fest. Die Messdaten liegen jeweils auf einer gemeinsamen Kurve, die ein Fit eines quadratischen Polynoms an alle Daten mit der jeweils gleichen ersten Komponente sind. Nur im Falle der Dibromhexan–Mischungen wurde ein Polynom vierten Grades angepasst.

Die Standardabweichung  $\sigma$  zwischen Fit und Daten beträgt für das polare Aceton,  $n$ -Hexan und Dibromhexan 2%. Für Toluol beschreibt der Fit die Daten etwas besser ( $\sigma = 1\%$ ), während für Isobutylbenzol ( $\sigma = 3\%$ ) und Tetralin ( $\sigma = 4\%$ ) etwas größere Abweichungen gefunden werden. Für die Benzole unterschiedlichen Deuterierungsgrades in Abb. 5.11 findet man  $\sigma = 5\%$ . Die drei grau markierten Ausreißer im Konzentrationsbereich zwischen  $x = 0.8$  und  $x = 0.9$  wurden für den Fit verworfen. Da in diesem Be-

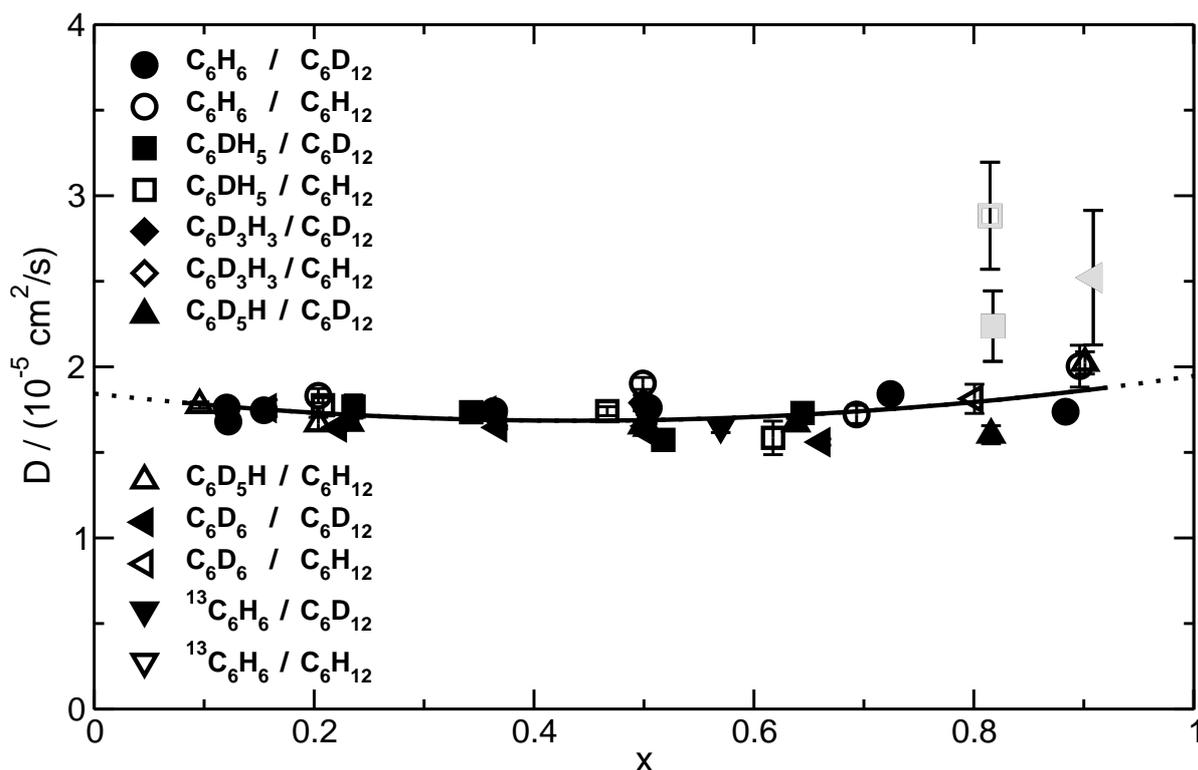


Abbildung 5.11: Diffusionskoeffizient  $D$  der verschieden isotopensubstituierten Benzole in in protoniertem (offene Symbole) und perdeutertem (volle Symbole) Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs  $x$  bei einer Temperatur von  $T = 25\text{ °C}$ .

reich der Nulldurchgang des Soretkoeffizienten liegt, können die Diffusionskoeffizienten mit der verwendeten Messmethode nicht genau bestimmt werden und sind mit deutlich größeren Fehlern ( $> 9\%$ ) behaftet als im übrigen Konzentrationsbereich ( $\approx 2\%$ ). Details dazu sind in Ref. [157] nachzulesen. Dort findet sich auch ein Vergleich eigener Daten mit Literaturdaten.

Die größte Variation des Diffusionskoeffizienten wird bei den Mischungen mit Aceton gefunden. Hier wurden Werte zwischen  $D = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  gemessen. Bei  $x \approx 0.4$  findet man ein Minimum, der Betrag des Soretkoeffizienten ist bei dieser Konzentration maximal (Abb.5.1, S. 48). Bei den Mischungen, die  $n$ -Hexan enthalten, variiert der Diffusionskoeffizient zwischen  $2.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $3.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  und zeigt eine fast lineare Abhängigkeit vom Molenbruch. Für die anderen Mischungen in Abb. 5.10 und die Benzol/Cyclohexan-Mischungen in Abb. 5.11 findet man nur eine kleine Änderung ( $\leq 0.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) von  $D$  mit der Konzentration. Dies gilt insbesondere auch für die Mischungen mit Dibromhexan, wo  $S_T$  eine sehr ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit zeigt (siehe Abb. 5.1, S. 48).

Die kinetische Theorie von Chapman und Enskog (2.2) sagt in der ersten Näherung  $[D_{12}]_1$  für harte Kugeln mit den Durchmessern  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  bei Vernachlässigung der

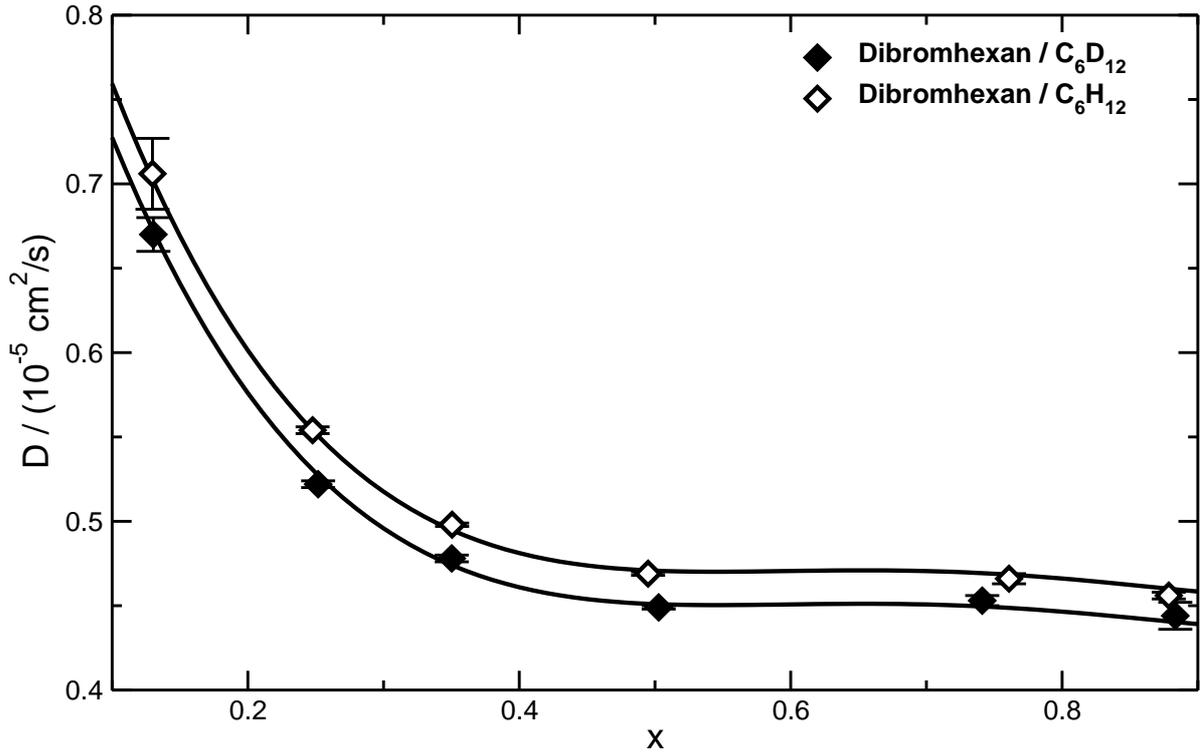


Abbildung 5.12: Diffusionskoeffizient  $D$  von Dibromhexan in protoniertem (offene Rauten) und perdeuteriertem (volle Rauten) Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs  $x$  bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Translations–Rotationskopplung für die Größe des Diffusionskoeffizienten

$$[D_{12}]_1 = \frac{3}{8n\sigma_{12}^2} \left[ \frac{k_B T (M_1 + M_2)}{2\pi M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}} \propto \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{\frac{1}{2}} = \mu^{-\frac{1}{2}} \quad (5.19)$$

voraus. Hierbei ist  $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ ,  $n$  die Teilchenzahldichte und  $\mu$  die reduzierte Masse.

Berechnet man nun unter der Annahme, dass bei einer Isotopensubstitution außer der Molekülmasse nichts weiter verändert wird, das Verhältnis des Diffusionskoeffizienten  $D$  einer Mischung aus Molekül  $y$  (Molekülmasse  $M_1$ ) und Molekül  $z$  (Molekülmasse  $M_2$ ) und des Diffusionskoeffizienten  $D'$  einer Mischung aus Molekül  $y$  und dem durch Isotopensubstitution schwereren Molekül  $z'$  (Molekülmasse  $M_2 + \Delta M$ ), so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{D}{D'} &= \left( \frac{M_1 + M_2}{2M_1 M_2} \right)^{1/2} \left( \frac{2M_1(M_2 + \Delta M)}{M_1 + (M_2 + \Delta M)} \right)^{1/2} \\ &= \left( 1 + \frac{M_1 \Delta M}{M_1 M_2 + M_2^2 + M_2 \Delta M} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (5.20)$$

Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten ist für  $\Delta M > 0$  immer größer als eins, was bedeutet, dass für die Mischung, die das schwerere Molekül enthält ein kleinerer Wert

von  $D$  beobachtet werden sollte. Bei festgehaltenem  $M_2$  und  $\Delta M$  wird das Verhältnis und damit auch der Abstand der Diffusionskoeffizienten  $\Delta D = D - D'$  größer, wenn die Molekülmasse  $M_1$  von  $y$  erhöht wird. Eine größere Differenz der Diffusionskoeffizienten wird selbstverständlich ebenfalls für größere Werte von  $\Delta M$  erwartet, wenn  $M_1$  und  $M_2$  konstant gehalten werden. Für die hier durchgeführten Experimente sollte demnach der Diffusionskoeffizient bei der Mischung mit perdeuteriertem Cyclohexan ( $D'$ ) kleiner sein, als bei der, die das protonierte Cyclohexan enthält ( $D$ ).

Abbildung 5.12 ist eine Vergrößerung von Abb. 5.10 und zeigt nur die Daten für Dibromhexan, das die größte Molekülmasse der untersuchten Substanzen besitzt. Die Linien sind der gemeinsame Fit des Polynoms vierten Grades aus Abb. 5.10 an alle Daten multipliziert mit einem für jede der beiden Mischungen geeigneten Faktor. Aus Gl. 5.20 wird ein um 4.8% kleinerer Diffusionskoeffizient für die Mischung mit Cyclohexan-d<sub>12</sub> erwartet. Das experimentelle Ergebnis ist 4.4% und damit in perfekter Übereinstimmung mit Gl. 5.20.

Eine weitere Übereinstimmung mit der Theorie findet man in der Tatsache, dass der Isotopeneffekt als konzentrationsunabhängiger multiplikativer Faktor zum Diffusionskoeffizienten beiträgt. Für die anderen Mischungen kann die Separation der Diffusionskoeffizienten nur schwer aufgelöst werden, da die Molekülmassen der Mischungspartner ähnlicher sind und damit die erwartete Separation von der gleichen Größenordnung wie die Messfehler ist (2–3%).

Während Gl. 5.19 eine vernünftige Abschätzung des Isotopeneffekts liefert, ist sie nicht dazu geeignet, die Absolutwerte der gemessenen Diffusionskoeffizienten zu erklären ohne die vernachlässigten Faktoren zu berücksichtigen, die für die untersuchten Mischungen unbekannt sind und sich nicht herauskürzen, wie im Falle des Isotopeneffekts in Gl. 5.20.

Die Stokes–Einstein (SE) Gleichung liefert eine Abschätzung für die Diffusionskoeffizienten der Minoritätskomponente in den Grenzfällen geringer Konzentration  $x \rightarrow 0$  und  $x \rightarrow 1$  (Tracer-Diffusionskoeffizient). Sie setzt für Brownsche Teilchen den Diffusionskoeffizienten  $D$  einer großen schweren Kugel mit Radius  $R$  mit der Viskosität  $\eta$  des aus deutlich kleineren und leichteren Molekülen bestehenden Lösungsmittels in Beziehung:

$$D = \frac{k_B T}{X \pi R_h \eta} \quad (5.21)$$

$k_B T$  ist die thermische Energie und  $X$  eine Konstante, die von der hydrodynamischen Randbedingung mit ( $X = 4$ ) oder ohne ( $X = 6$ ) Schlupf an der Teilchenoberfläche abhängt. Die SE Gleichung wurde in einem großen Parameterbereich verifiziert [158], aber es wird erwartet, dass sie für vergleichbare Durchmesser und Massen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel nicht mehr gültig ist, da sie nur aus makroskopischen Überlegungen abgeleitet ist. Tatsächlich haben Molekulardynamiksimulationen von Lennard-Jones-Flüssigkeiten gezeigt, dass die SE Gleichung für Verhältnisse des Durchmessers von der Größenordnung eins und Massenverhältnisse kleiner als zehn zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel dazu tendiert, den Diffusionskoeffizienten zu unterschätzen [159]. Trotzdem liefert die SE Gleichung eine gute empirische Korrelation zwischen experimentellen Daten einfacher Flüssigkeiten, wobei die Verwendung der Randbedingung mit Schlupf im Allgemeinen zu vernünftigeren Werten führt [160].

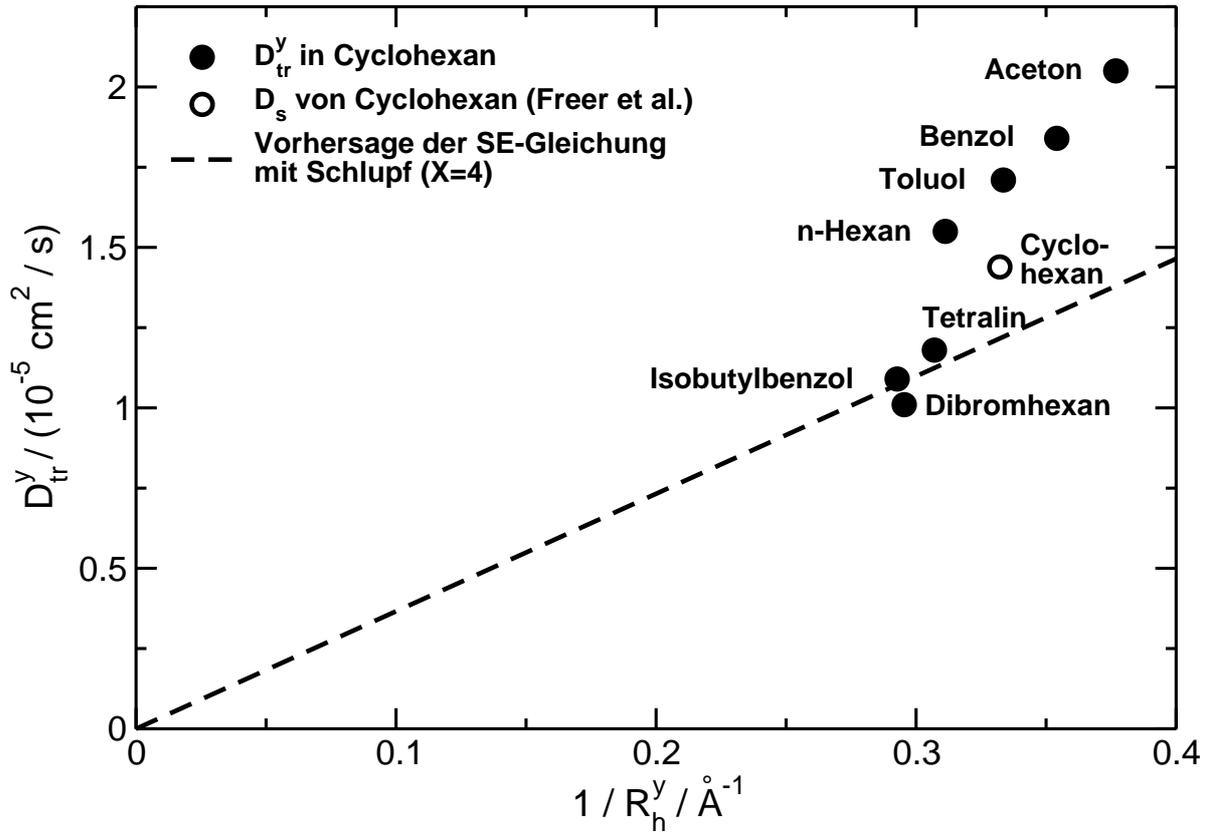


Abbildung 5.13: Tracer-Diffusionskoeffizient  $D_{tr}^y$  der gelösten Substanz  $y$  im Lösungsmittel Cyclohexan aufgetragen gegen den inversen hydrodynamischen Radius  $1/R_h^y$  der gelösten Substanz  $y$  bei  $T = 25\text{ °C}$ . Die Werte für  $D_{tr}^y$  wurden durch Extrapolation der Diffusionskoeffizienten  $D$  in Abb. 5.10 und 5.11 auf den Molenbruch  $x \rightarrow 0$  erhalten. Der offene Kreis ist der Selbstdiffusionskoeffizient von Cyclohexan von Freer et. al [128]. Die gestrichelte Gerade ist die Vorhersage der Stokes–Einstein Gleichung ( $X = 4$ , Gl. 5.22) ohne jeglichen freien Parameter.

Zunächst soll der Fall  $x \rightarrow 0$  untersucht werden. Hier ist das Molekül  $y$  nur in Spuren in der Mischung enthalten. Für diesen Fall kann Gl. 5.21 umgeschrieben werden zu

$$D_{tr}^y = \frac{k_B T}{X \pi \eta_{\text{chex}}} \times \frac{1}{R_h^y}. \quad (5.22)$$

Hier sind  $\eta_{\text{chex}}$  die Viskosität des Cyclohexans und  $R_h^y$  der hydrodynamische Radius des Mischungspartners von Cyclohexan  $y$ . Berechnet man den Isotopeneffekt mit Hilfe der Gl. 5.22, so erhält man  $D_{tr}^y/D_{tr}^H = \eta_{C_6D_{12}}/\eta_{C_6H_{12}} = 1.063$ . Das Viskositätsverhältnis von deuteriertem und protoniertem Cyclohexan wurde aus den Daten aus Ref. [161] gewonnen, die auf  $25\text{ °C}$  interpoliert wurden. Demzufolge sollte die das protonierte Cyclohexan enthaltende Mischung unabhängig vom Mischungspartner  $y$  einen um etwa 6% höheren Wert für den Diffusionskoeffizienten aufweisen als die Mischung mit perdeuteriertem Cyclohexan. Dieses Verhalten ist in den Experimenten eindeutig nicht wiedergefunden

Tabelle 5.2: Molare Masse  $M$ , Massendichte  $\rho$ , molares Volumen  $V_m = M/\rho$ , und Viskosität  $\eta$  und mittels Gl. 5.23 berechnete Molekülradien  $R_h$  der verschiedenen Substanzen bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Die Daten für die Dichte wurden Ref. [163], die für die Viskosität Ref. [164] entnommen.

Komponente	Summen- formel	$M/$ g mol $^{-1}$	$\rho/$ g cm $^{-3}$	$V_m/$ cm $^3$ mol $^{-1}$	$\eta/$ 10 $^{-3}$ Pa s	$R_h/$ Å
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.1	0.784	74.11	0.306	2.659
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.1	0.874	89.36	0.604	2.830
Benzol-d <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	84.2	0.944 <sup>a</sup>	89.19	0.646 <sup>b</sup>	2.829
<i>n</i> -Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.2	0.655	131.60	0.300	3.220
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.1	0.862	106.84	0.560	3.004
Tetralin	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132.2	0.965	136.99	2.003 <sup>c</sup>	3.264
Isobutylbenzol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134.2	0.849	158.07	1.02	3.423
1,6-Dibromhexan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub>	244.0	1.586 <sup>d</sup>	153.85	3.52 <sup>e</sup>	3.392
Cyclohexan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.2	0.779	108.09	0.894	3.015
Cyclohexan-d <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>12</sub>	96.2	0.887 <sup>a</sup>	108.46	0.961 <sup>b</sup>	3.019

<sup>a</sup>Ref. [165], interpoliert auf  $T = 25^\circ\text{C}$

<sup>b</sup>Ref. [161], interpoliert auf  $T = 25^\circ\text{C}$

<sup>c</sup>Ref. [166]

<sup>d</sup>Sicherheitsdatenblatt Sigma Aldrich

<sup>e</sup>gemessen mit Ubbelohde Viskosimeter(Schott, Type I):

kinematische Viskosität  $\nu = \eta/\rho = 2.22 \pm 0.02 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

worden.

Gleichung 5.22 besagt weiterhin, dass der Diffusionskoeffizient indirekt proportional zum hydrodynamischen Radius des Moleküls  $y$  ist. Abbildung 5.13 zeigt den Tracer-Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{tr}}^y$  aufgetragen gegen den reziproken hydrodynamischen Radius  $1/R_h^y$ , der aus dem molaren Volumen  $V_m = M/\rho$  mit der Annahme einer statistisch dichtesten Kugelpackung (random close packing, rcp) mit dem Füllfaktor  $\Phi = 0.64$  [162] berechnet wurde.

$$R_h = \left( 0.64 \times \frac{3V_m}{4\pi N_A} \right)^{1/3} \quad (5.23)$$

$N_A$  ist die Avogadrozahl. Die zur Berechnung notwendigen Daten sind in Tab. 5.2 zusammengetragen. Die Werte für  $D_{\text{tr}}^y$  sind durch Extrapolation der Daten in Abb. 5.10 und 5.11 auf den Molenbruch  $x \rightarrow 0$  bestimmt worden. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die Extrapolation einen weiten Konzentrationsbereich überdeckt, weswegen mit merklichen Fehlern von  $D_{\text{tr}}^y$  gerechnet werden muss. Die gestrichelte Linie wurde mit der SE Gleichung (Gl. 5.22) ohne freien Parameter unter der Randbedingung mit Schlupf ( $X = 4$ ) berechnet. Die großen und schweren Moleküle (Dibromhexan, Isobutylbenzol, Tetralin) werden von diesem Modell vernünftig beschrieben, während für die kleinen und leichten Moleküle (*n*-Hexan, Toluol, Benzol, Aceton) die Datenpunkte oberhalb der vorhergesagten Geraden liegen, wie man es aufgrund der Ergebnisse der Molekulardyna-

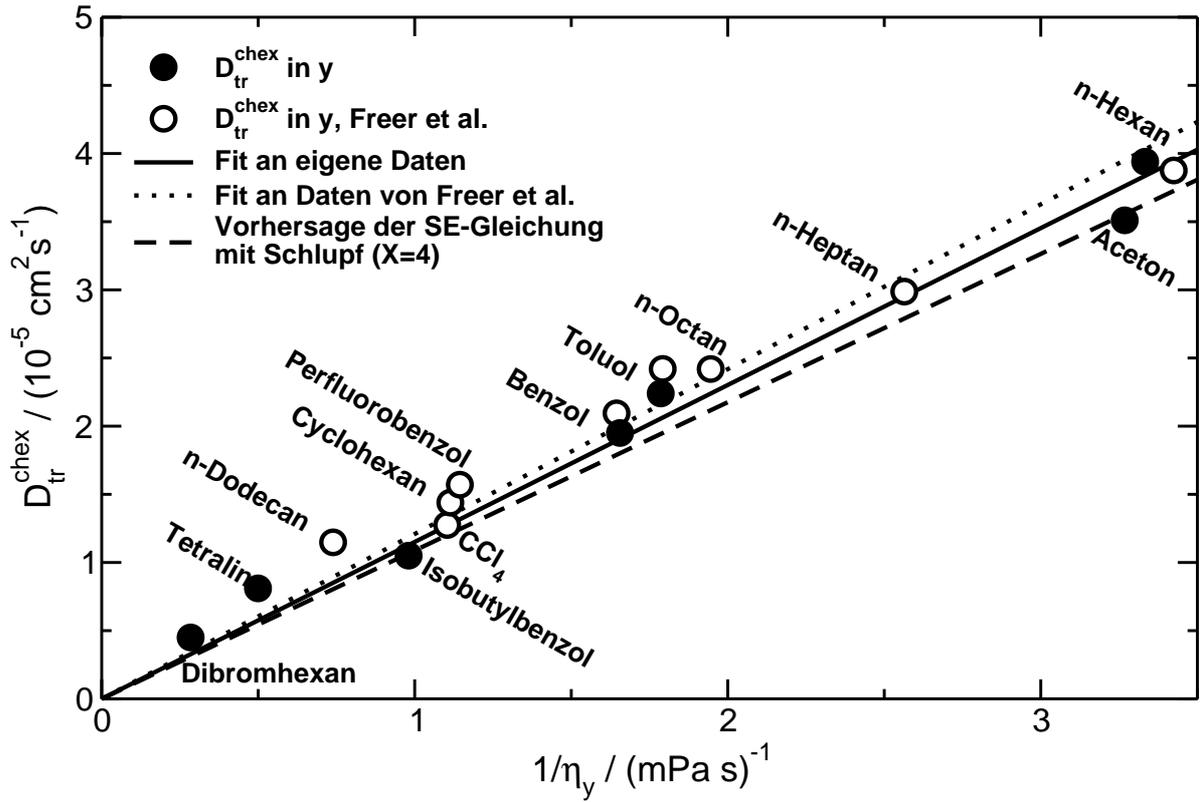


Abbildung 5.14: Tracer-Diffusionskoeffizient  $D_{tr}^{chex}$  von Cyclohexan im Lösungsmittel  $y$  aufgetragen gegen die reziproke Viskosität  $1/\eta_y$  des Lösungsmittels bei  $T = 25\text{ °C}$ . Die Werte  $D_{tr}^{chex}$  (volle Kreise) wurden durch Extrapolation  $x \rightarrow 1$  der Diffusionskoeffizienten  $D$  aus Abb. 5.10 und 5.11 gewonnen. Die Literaturdaten (offene Kreise) stammen aus Ref. [128]. Die durchgezogene bzw. gepunktete Linie sind Fits der Steigung der Stokes-Einstein Gleichung (Gl. 5.24) an unsere bzw. die Literaturdaten.

miksimulationen [159] erwarten könnte. Der Selbstdiffusionskoeffizient von Cyclohexan (offener Kreis) teilt in etwa diese beiden Gruppen von Datenpunkten.

Nun soll der andere Grenzfall,  $x \rightarrow 1$  betrachtet werden. Hier ist Cyclohexan das Minoritätsteilchen, das im Lösungsmittel  $y$  diffundiert und die SE Gleichung kann wie folgt geschrieben werden:

$$D_{tr}^{chex} = \frac{k_B T}{X \pi R_h^{chex}} \times \frac{1}{\eta_y}, \quad (5.24)$$

$R_h^{chex}$  ist der hydrodynamische Radius des Cyclohexans und  $\eta_y$  die Viskosität des Lösungsmittels  $y$ .

Berechnet man den Isotopeneffekt für diesen Grenzfall, erhält man mittels Gl. 5.24  $D_{tr}^{C_6H_{12}}/D_{tr}^{C_6D_{12}} = R_h^{C_6D_{12}}/R_h^{C_6H_{12}} = 1.001$ . Das Verhältnis der Radien der beiden Cyclohexane wurde wieder mit Gl. 5.23 berechnet (siehe Tab. 5.2). Für diesen Grenzfall sagt die SE Gleichung fast keinen Unterschied zwischen den Diffusionskoeffizienten der beiden Cyclohexan Sorten in jedem der Lösungsmittel  $y$  voraus. Wiederum widersprechen

die Experimente der Vorhersage der SE Gleichung für den Isotopeneffekt, da die Diffusionskoeffizienten von Cyclohexan in Dibromhexan eine deutlich größere Trennung der Messwerte zwischen protoniertem und perdeutertem Cyclohexan beobachtet wird.

Abbildung 5.14 zeigt den Tracer-Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{tr}}^{\text{chex}}$  eines gelösten Cyclohexan Moleküls im Lösungsmittel  $y$  aufgetragen gegen die reziproke Viskosität des Lösungsmittels  $1/\eta_y$ . Die Werte für  $D_{\text{tr}}^{\text{chex}}$  sind aus der Extrapolation  $x \rightarrow 1$  der Daten in Abb. 5.10 und 5.11 gewonnen, die wie im Falle  $x \rightarrow 0$  einen großen Konzentrationsbereich überbrückt und daher ebenfalls mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind. Für Cyclohexan in Benzol, Toluol und  $n$ -Hexan wurden Vergleichswerte (offene Kreise) in Ref. [128] gefunden, die mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten innerhalb von 10% übereinstimmen. Zusätzlich wurden die Tracer-Diffusionskoeffizienten von Cyclohexan in  $n$ -Dodekan, Perfluorbenzol, Cyclohexan, Karbontetrachlorid,  $n$ -Oktan und  $n$ -Heptan aus Ref. [128] (offene Kreise) eingetragen, zu denen keine eigenen Vergleichsmessungen existieren.

Die durchgezogene und gestrichelte Gerade sind Fits der Steigung  $k_{\text{B}}T/(X\pi R_h^{\text{chex}})$  der SE Gleichung (Gl. 5.24) an die eigenen bzw. die Literaturdaten von Freer et. al. [128]. Die gestrichelte Linie ist die Vorhersage der SE Gleichung (Gl. 5.24) mit der Randbedingung für Schlupf und dem hydrodynamischen Radius, der sich aus Gl.5.23 ergibt ( $R_h^{\text{chex}} = 3.02 \text{ \AA}$ ). Die SE Gleichung schätzt die Tracer-Diffusionskoeffizienten kleiner als sie experimentell gefunden werden. Die berechnete Steigung ist  $1.09 \times 10^{-12} \text{ N}$  und stimmt trotzdem gut mit den Steigungen überein, die sich aus den Fits an die eigenen Daten ( $1.15 \times 10^{-12} \text{ N}$ ) und die Literaturdaten ( $1.21 \times 10^{-12} \text{ N}$ ) ergibt. Alle Datenpunkte liegen erstaunlich dicht an der Vorhersage der SE Gleichung (Gl. 5.24), obwohl das gelöste Molekül und das Lösungsmittel vergleichbare Volumen und Massen haben.

### 5.2.1 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die Perdeuterierung von Cyclohexan in binären Mischungen mit organischen Lösungsmitteln nur zu einer geringfügigen Änderung des Diffusionskoeffizienten führt, der allgemein eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Der beobachtete Isotopeneffekt von wenigen Prozent stimmt gut mit den Ergebnissen der ersten Näherung der kinetischen Theorie überein, die allerdings keine Abschätzung über die Größe des Diffusionskoeffizienten liefert. Komplementär dazu erhält man über die Stokes–Einstein Gleichung eine je nach Massen– und Größenverhältnis bessere oder schlechtere Abschätzung des Tracer-Diffusionskoeffizienten, aber keine Übereinstimmung mit dem experimentell beobachteten Isotopeneffekt des Diffusionskoeffizienten.

## 5.3 Isotopeneffekt des Thermodiffusionskoeffizienten

Nun soll auf den Isotopeneffekt des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_{\text{T}}$  eingegangen werden, der über  $D_{\text{T}} = S_{\text{T}} \times D$  mit dem Soret– und dem Diffusionskoeffizienten verknüpft ist. Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden ebenfalls in Ref. [157] veröffentlicht. Die

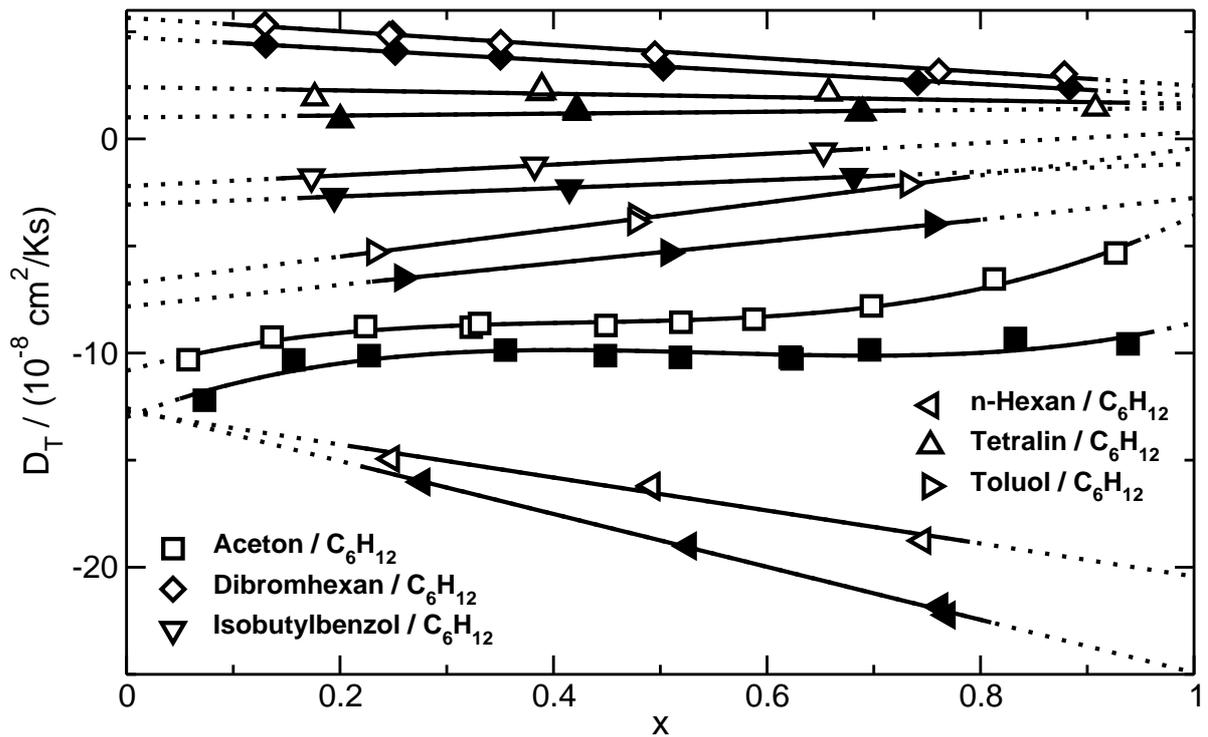


Abbildung 5.15: Thermoeffizient  $D_T$  als Funktion des Molenbruchs  $x$  von Aceton, Dibromhexan, Isobutylbenzol,  $n$ -Hexan, Tetralin und Toluol in Cyclohexan (offene Symbole) bzw. Cyclohexan- $\text{d}_{12}$  (volle Symbole) ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

Abb. 5.15 und 5.16 zeigen  $D_T$  als Funktion des Molenbruchs  $x$  des Mischungspartners von Cyclohexan bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  für die untersuchten Mischungen. Die eingezeichneten Linien sind lineare Fits an die Daten abgesehen von den Mischungen mit Aceton, an deren Daten ein kubisches Polynom angepasst wurde.

In allen untersuchten Mischungen zeigt  $D_T$  nur eine mäßige Variation und eine fast lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Dies gilt ebenfalls für Aceton und Dibromhexan, wo sowohl  $D$  (Abb. 5.10) als auch  $S_T$  (Abb. 5.1) eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit zeigten. Analog zum Soretkoeffizienten ist der Thermoeffizient für jeden Mischungspartner in perdeutertem Cyclohexan kleiner als in protoniertem Cyclohexan, was einem thermophileren Verhalten des Mischungspartners im schwereren Lösungsmittel entspricht.

In Abschnitt 5.1.1 wurde festgestellt, dass der Soretkoeffizient für die verschiedenen organischen Flüssigkeiten in Cyclohexan unabhängig von der Konzentration und unabhängig von der Natur der ersten Komponente einen konstanten Isotopeneffekt von etwa  $\Delta S_T \approx -1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  bei Deuterierung des Cyclohexans zeigt. Gleichzeitig variiert der Soretkoeffizient in manchen Mischungen stark und unsystematisch als Funktion der Konzentration und sogar ein Vorzeichenwechsel kann vorkommen. Weiterhin wurde im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient bis auf wenige Prozent unempfindlich auf Isotopensubstitution eines Mischungspartners reagiert. Für den

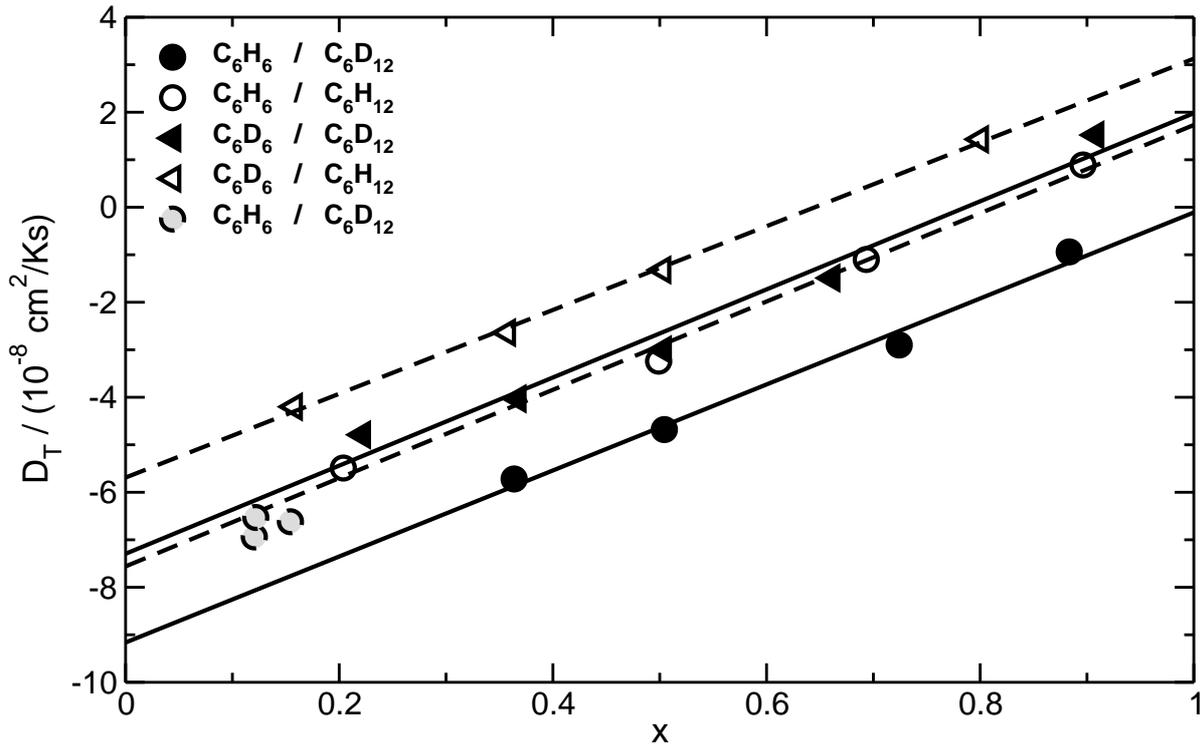


Abbildung 5.16: Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  als Funktion der Konzentration  $x$  für die Mischungen von Benzol und Benzol- $d_6$  in Cyclohexan (offene Symbole) bzw. Cyclohexan- $d_{12}$  (volle Symbole) bei der Temperatur  $T = 25^\circ\text{C}$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Ergebnisse der Mischungen, die die partiell deuterierten Benzole und das Benzol- $^{13}\text{C}_6$  enthalten, nicht in den Graphen eingezeichnet. Die Linien sind lineare Fits an die Daten. Für die Mischung  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_{12}$  wurden die grau markierten Punkte mit der gestrichelten Umrandung bei der Anpassung nicht berücksichtigt.

Thermodiffusionskoeffizienten ergibt sich damit ein Isotopeneffekt, der proportional zum Diffusionskoeffizienten  $D$  ist:

$$\Delta D_T(x) = D_T^{y,\text{C}_6\text{D}_{12}}(x) - D_T^{y,\text{C}_6\text{H}_{12}}(x) = \Delta S_T D(x) \propto D(x) \quad (5.25)$$

Für  $D_T$  selbst, das recht unsystematische Änderungen mit der Konzentration zeigt, kann kein vergleichbar einfaches Bild gezeichnet werden. In Abb. 5.15 sieht man beispielsweise, dass  $|D_T|$  von Aceton in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  mit zunehmendem Molenbruch  $x$  abnimmt, während  $\Delta D_T$  zunimmt. Für  $n$ -Hexan ergibt sich gerade die umgekehrte Korrelation zwischen  $\Delta D_T$  und  $D_T$ . Zur Verdeutlichung ist die Konzentrationsabhängigkeit der drei Koeffizienten  $D$ ,  $D_T$  und  $S_T$  für die Mischung von Aceton in protoniertem und perdeuteriertem Cyclohexan in Abb. 5.17 nochmals gezeigt.

Ein anderer interessanter Aspekt kann wieder für die Grenzfälle  $x \rightarrow 0$  und  $x \rightarrow 1$  (entspricht  $c \rightarrow 0$ ,  $c \rightarrow 1$ ) gefunden werden, die einer unendlichen Verdünnung von

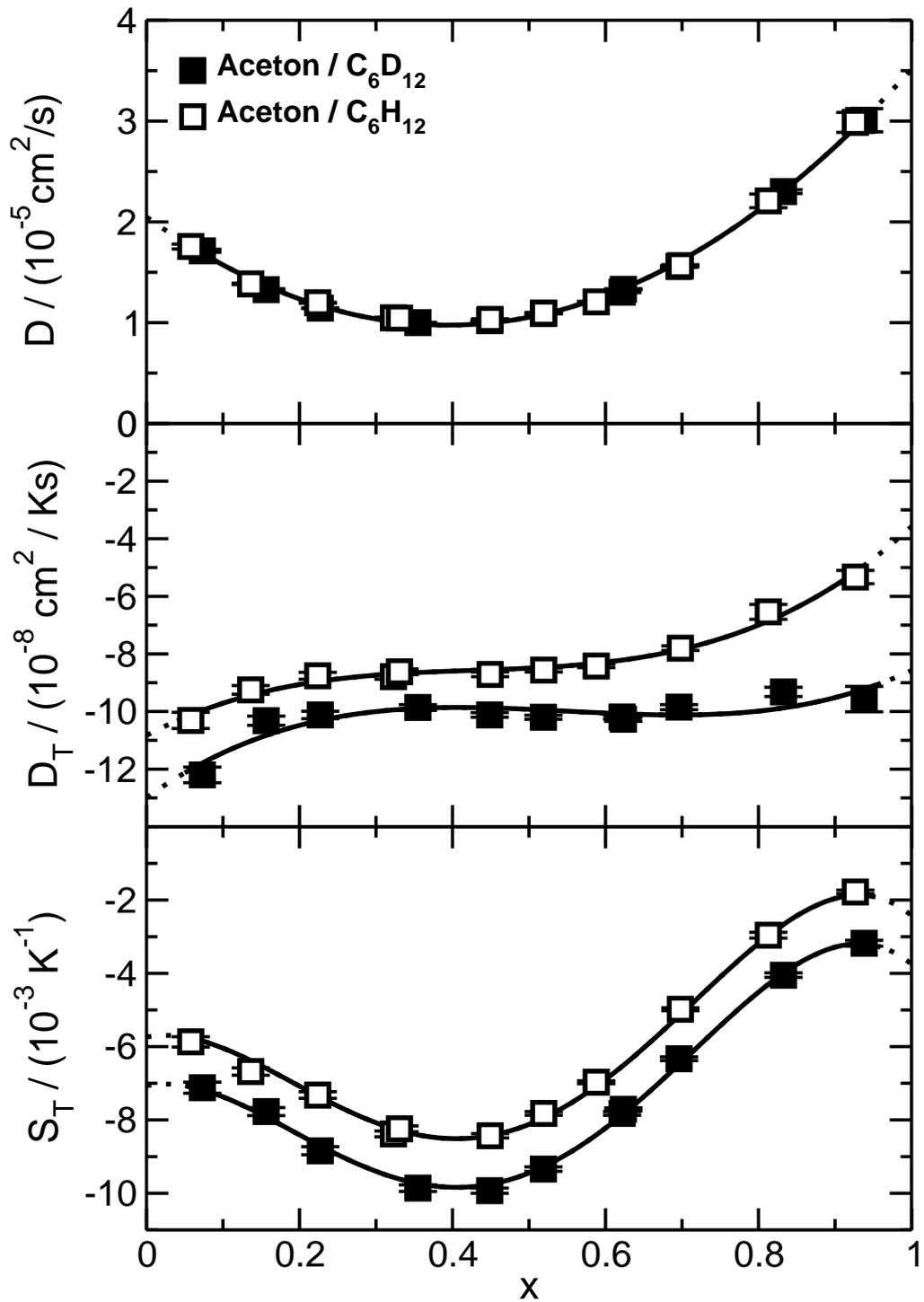


Abbildung 5.17: Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusions- ( $D$ ), des Thermodiffusions- ( $D_T$ ) und des Soret-Koeffizienten  $S_T = D_T/D$  der Mischungen von Aceton in protoniertem (offene Quadrate) und perdeutertem (volle Quadrate) Cyclohexan. Die Linien sind an die Daten angepasste Polynome.

Komponente  $y$  bzw.  $z$  (Cyclohexan) entsprechen. In verdünnter Lösung ist der thermophoretische Massenfluss des gelösten Stoffs  $y$  (vgl. Gl. 2.2)

$$\vec{J}_T^y = -\rho c(1-c)D_T^y \nabla T \approx -\rho_y D_T^y \nabla T . \quad (5.26)$$

$\rho$  ist die Massendichte der Lösung,  $x$  die Konzentration des gelösten Stoffs und  $\rho_y$  die Massendichte des gelösten Stoffs. Die thermophoretische Geschwindigkeit eines gelösten Moleküls ist gegeben durch

$$\vec{v}_T^y = \frac{\vec{J}_T^y}{\rho_y} = -D_T^y \nabla T . \quad (5.27)$$

Deuterierung der Minoritätskomponente Cyclohexan ( $z$ ) führt zu einer Änderung der thermophoretischen Geschwindigkeit um

$$\Delta \vec{v}_T^y = -\Delta D_T^y \nabla T = -\Delta S_T D_{tr}^y \nabla T , \quad (5.28)$$

wobei  $D_{tr}^y = \lim_{x \rightarrow 0} D(x)$  ist. Wie oben gezeigt wurde, liefert die Stokes–Einstein Gleichung (Gl. 5.22) eine vernünftige Abschätzung für  $D_{tr}^y$ . Damit folgt

$$\Delta \vec{v}_T^y = -\Delta S_T \nabla T \frac{k_B T}{X \pi \eta_{\text{chex}} R_h^y} \propto \frac{1}{\eta_{\text{chex}} R_h^y} . \quad (5.29)$$

Ähnliche Argumente können auf den anderen Grenzfall  $x \rightarrow 1$  angewandt werden, der einer unendlichen Verdünnung von Cyclohexan im Lösungsmittel  $y$  entspricht. Berücksichtigt man, dass beide Komponenten der Mischung in entgegengesetzte Richtungen wandern und dass  $S_T$  der Soretkoeffizient der Komponente  $y$  in  $z$  (Cyclohexan) ist, erhält man die Änderung der thermophoretischen Geschwindigkeit eines einzelnen Cyclohexan Moleküls umgeben von der Komponente  $y$ , wenn es komplett deuteriert wird:

$$\Delta \vec{v}_T^z = \Delta S_T \nabla T \frac{k_B T}{X \pi \eta_y R_h^{\text{chex}}} \propto \frac{1}{\eta_y R_h^{\text{chex}}} \quad (5.30)$$

Balanciert man dies mit der viskosen Reibung, kann man eine effektive thermophoretische Kraft definieren:  $\vec{F}_T = \vec{v}_T \times X \pi \eta R_h$ . Mit den Gl. 5.29 und 5.30 erhält man dann die Änderung der thermophoretischen Kraft bei Deuterierung des Cyclohexans:

$$\boxed{\Delta \vec{F}_T^y = -k_B T \Delta S_T \nabla T = -\Delta \vec{F}_T^z} \quad (5.31)$$

Dieses bemerkenswerte Ergebnis besagt, dass die thermophoretische Kraft, die auf irgendein einzelnes in Cyclohexan gelöstes Molekül  $y$  wirkt, sich um den gleichen Betrag  $\Delta \vec{F}_T^y = -k_B T \Delta S_T \nabla T$  ändert, wenn das Cyclohexan deuteriert wird, egal wie groß die thermophoretische Kraft auf dieses Molekül vorher war. Weiterhin ist diese Änderung der thermophoretischen Kraft gleich groß, aber von umgekehrtem Vorzeichen wie die Änderung der thermophoretischen Kraft auf ein einzelnes von irgendeinem Lösungsmittel  $y$  umgebenen Cyclohexan-Molekül  $z$ , die auftritt, wenn dieses Cyclohexan deuteriert wird. Wiederum ist die vorherige thermophoretische Geschwindigkeit des Cyclohexan Moleküls irrelevant.

### 5.3.1 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die Konzentrationsabhängigkeit des Thermoeffusionskoeffizienten in allen untersuchten Mischungen nur gering und fast linear ist. Der Isotopeneffekt des Thermoeffusionskoeffizienten bei Perdeuterierung des Cyclohexans ist ausgeprägt und ändert sich mit der Konzentration. Wesentlich ist dabei die Proportionalität des Isotopeneffekts des Thermoeffusionskoeffizienten zum Diffusionskoeffizienten, die zu dem beobachteten konstanten Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten führt. Der Thermoeffusionskoeffizient selbst zeigt keine offensichtliche Korrelation zum Diffusionskoeffizienten. Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass sich die thermophoretische Kraft auf ein beliebiges Tracer-Molekül in Cyclohexan bei Deuterierung des Cyclohexans stets um den selben Betrag ändert, egal wie groß diese Kraft zuvor war. Diese Änderung der thermophoretischen Kraft ist genauso groß, besitzt aber das umgekehrte Vorzeichen, wie die Änderung der thermophoretischen Kraft bei Perdeuterierung eines einzelnen in irgendeiner der anderen Flüssigkeiten gelösten Cyclohexan-Moleküls.

## 5.4 Isotopeneffekt der thermischen Diffusivität

Zum Abschluss dieses Kapitels soll kurz auf die Messergebnisse bezüglich der thermischen Diffusivität  $D_{th}$  eingegangen werden, die in den Abb. 5.18, 5.19 und 5.20 für verschiedene Mischungen mit Cyclohexan und Cyclohexan-d<sub>12</sub> als Funktion des Molenbruchs  $x$  des Mischungspartners von Cyclohexan dargestellt sind. Wie erwartet findet man für alle Mischungen mit zunehmender Konzentration einen stetigen Übergang der thermischen Diffusivität von reinem Cyclohexan bzw. perdeutertem Cyclohexan ( $x = 0$ ) zur thermischen Diffusivität des reinen Mischungspartners ( $x = 1$ ). Da die Messparameter (Gitterperiode  $d$ , Samplingzeit) bei der Messung der Mischungen nicht für die Messung der thermischen Diffusivität, sondern für die Messung des Diffusionskoeffizienten optimiert wurden, schwanken die Ergebnisse teilweise recht stark um die eingezeichneten Linien. Für die gemessenen Reinsubstanzen (Cyclohexan, Cyclohexan-d<sub>12</sub>, Tetralin, Dibromhexan, *n*-Hexan und Isobutylbenzol) wurden im Gegensatz dazu geeignetere Messparameter verwendet. Der Wert von reinem Toluol wurde mit der selben Messmethode bestimmt und aus Ref. [146] entnommen. Für Cyclohexan ( $D_{th}/10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} = 8.23$  (8.219)), Cyclohexan-d<sub>12</sub> ( $D_{th}/10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} = 6.33$  (6.394)) und *n*-Hexan ( $D_{th}/10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} = 7.88$  (7.952)) zeigt sich mit einer maximalen Abweichung von 1% eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit Literaturdaten (eingeklammerte Werte) aus den Ref. [167, 168].

Die Linien sind für alle Mischungen das Resultat der Anpassung eines quadratischen Polynoms an die Daten, wobei die Fits an den Rändern  $x = 0$  und  $x = 1$  aufgrund der höheren Messgenauigkeit an den Werten der Reinsubstanzen fixiert wurden, sofern sie gemessen oder Literaturwerte gefunden wurden. Existieren Messwerte beider Reinsubstanzen einer Mischung, ergibt sich damit nur ein anpassbarer Parameter. Für Aceton und die nur partiell deuterierten Benzole fehlen die Werte der thermischen Diffusivität. Daher wurden die Fits für die Mischungen mit diesen Komponenten nur beim Wert des

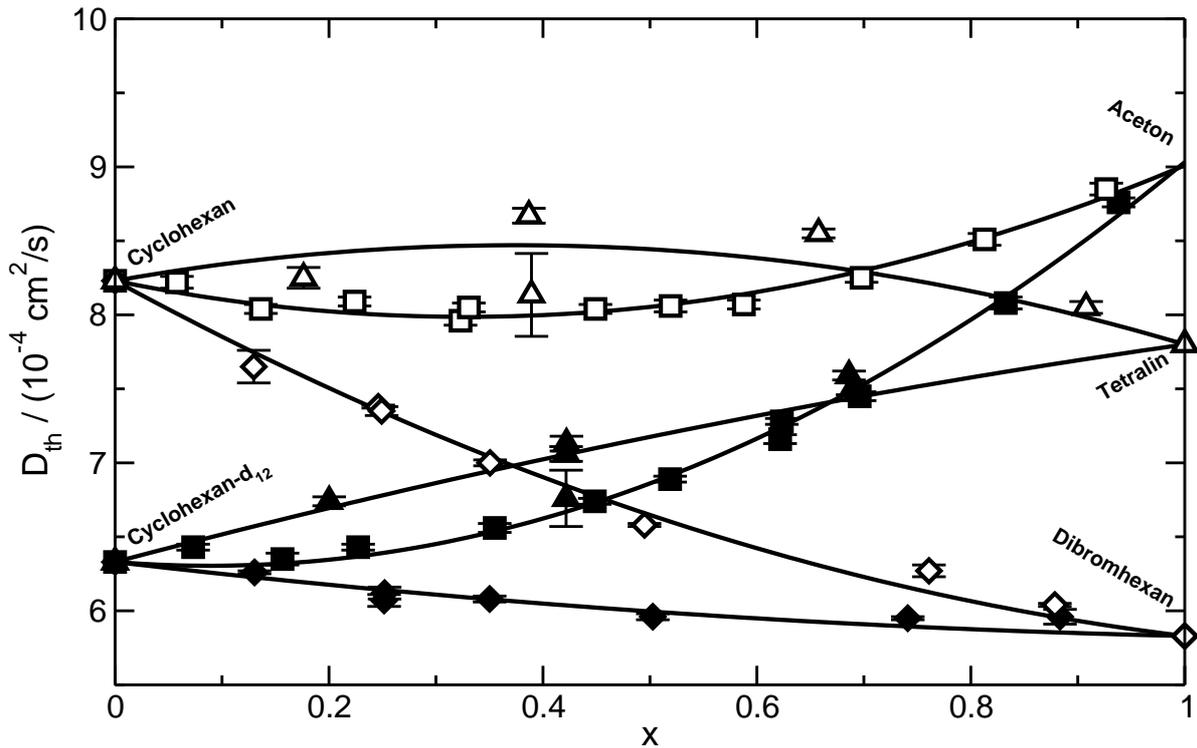


Abbildung 5.18: Thermische Diffusivität  $D_{th}$  als Funktion des Molenbruchs  $x$  von Aceton (Quadrate), Tetralin (aufwärts zeigende Dreiecke) und Dibromhexan (Rauten) in Cyclohexan (offene Symbole) und Cyclohexan- $d_{12}$  (volle Symbole) bei  $T = 25\text{ °C}$ . Die Linien sind angepasste Parabeln, die an den Rändern, sofern dort ein Messwert existiert, fixiert wurden.

reinen Cyclohexans bzw. Cyclohexan- $d_{12}$  fixiert und mit zwei anpassbaren Parametern gefittet. Für Aceton laufen trotzdem beide Kurven auf einen gemeinsamen Wert für reines Aceton  $x = 1$  zu.

Für die thermische Diffusivität soll nur der Isotopeneffekt der Reinsubstanzen Benzol und Cyclohexan betrachtet werden. Die thermische Diffusivität ist gegeben durch  $D_{th} = \lambda / (\rho c_p)$  (Gl. 2.10). Damit erhält man für das Verhältnis der thermischen Diffusivitäten einer protonierten  $D_{th,H}$  und deuterierten  $D_{th,D}$  Substanz

$$\frac{D_{th,H}}{D_{th,D}} = \frac{\lambda_H \rho_D c_{p,D}}{\lambda_D \rho_H c_{p,H}}. \quad (5.32)$$

Für das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten bei Isotopensubstitution erhält man sowohl aus der kinetischen Gastheorie [21] als auch mittels einer Ratentheorie für Lennard-Jones-Flüssigkeiten [169]

$$\frac{\lambda_H}{\lambda_D} = \sqrt{\frac{M_D}{M_H}}, \quad (5.33)$$

wobei  $M_D$  und  $M_H$  die molekularen Massen der deuterierten bzw. protonierten Substanz sind. Weiterhin kann man für diese Abschätzung annehmen, dass das molare Volumen

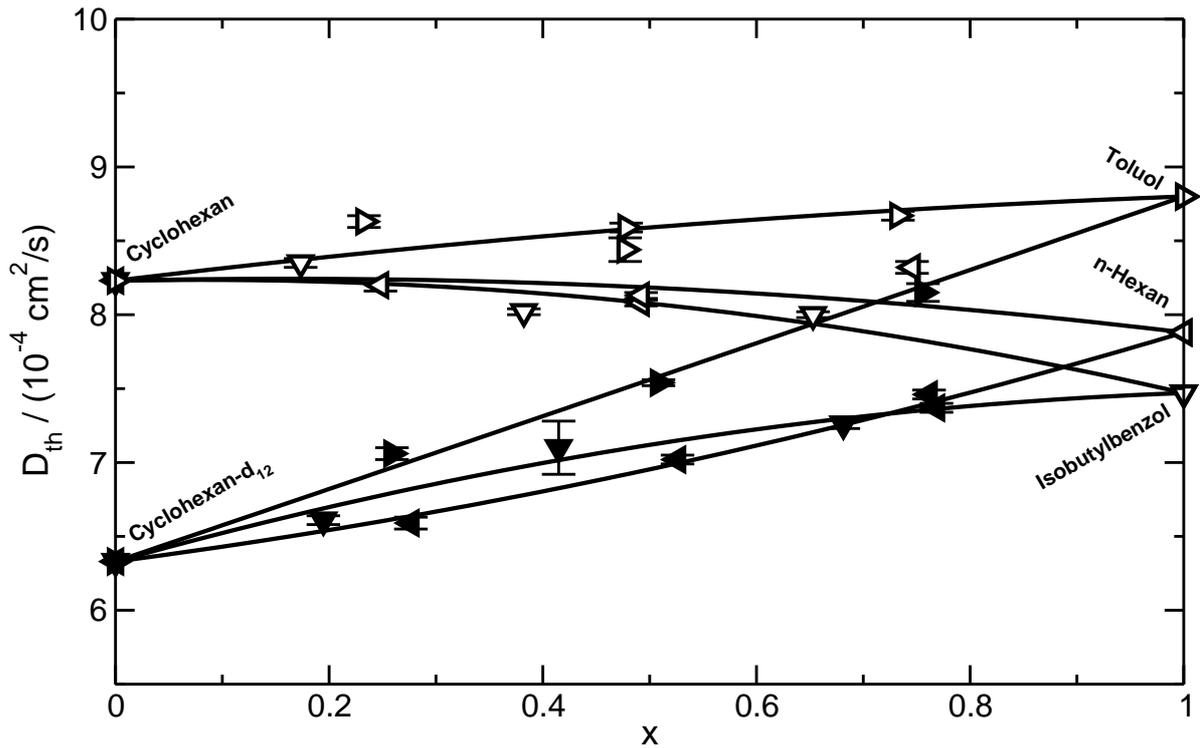


Abbildung 5.19: Thermische Diffusivität  $D_{th}$  als Funktion des Molenbruchs  $x$  von Toluol (nach rechts zeigende Dreiecke),  $n$ -Hexan (nach links zeigende Dreiecke) und Isobutylbenzol (nach unten zeigende Dreiecke) in Cyclohexan (offene Symbole) und Cyclohexan- $d_{12}$  (volle Symbole). Die eingezeichneten Linien sind an die Daten angepasste Parabeln, wobei die Ränder  $x = 0$  und  $x = 1$  an den dortigen Messwerten fixiert wurden.

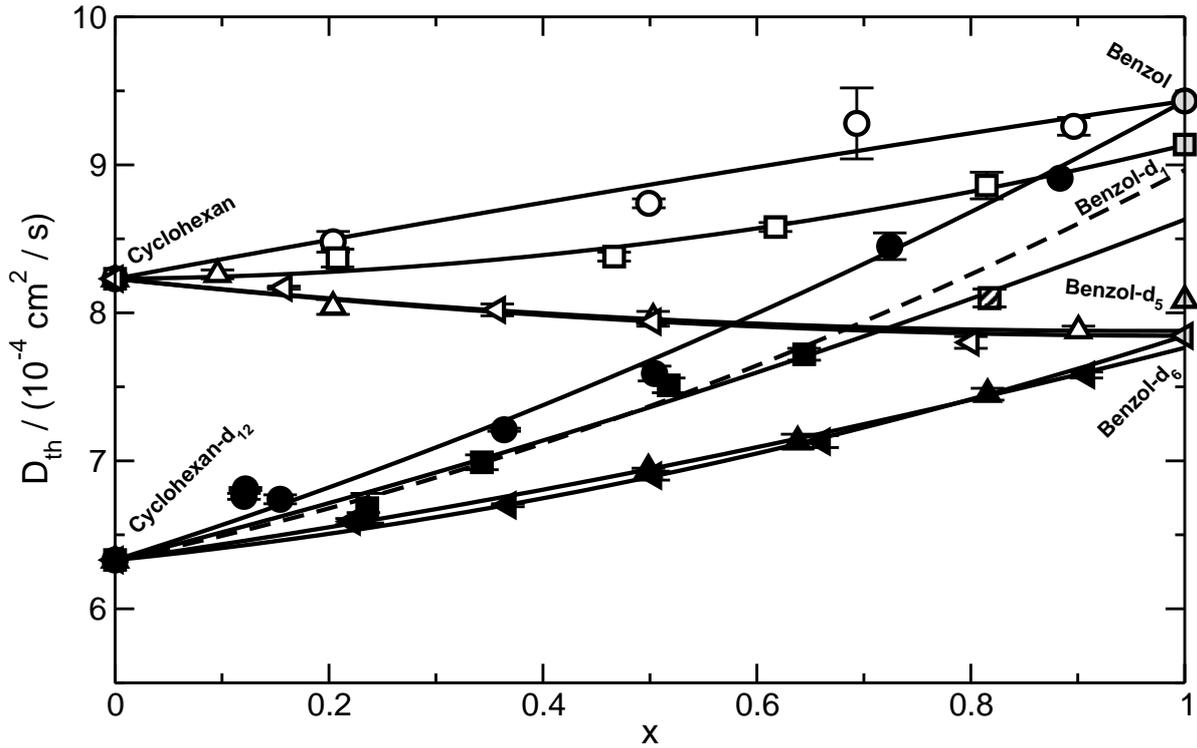


Abbildung 5.20: Thermische Diffusivität  $D_{\text{th}}$  als Funktion des Molenbruchs  $x$  von Benzol in Cyclohexan (offene Symbole) bzw. Cyclohexan- $\text{d}_{12}$  (volle Symbole). Für Benzol (Kreise) und Benzol- $\text{d}_6$  (nach links zeigende Dreiecke) wurden zusätzlich die Literaturwerte [167] der Reinsubstanzen und für Benzol- $\text{d}_1$  (Quadrate) und Benzol- $\text{d}_5$  (nach oben zeigende Dreiecke) die mittels Gl. 5.37 aus den Literaturwerten interpolierten Werte für die Reinsubstanzen eingezeichnet (grau gefüllte Symbole). Die Linien sind an die Daten angepasste Parabeln, die – außer für die Mischungen mit Benzol- $\text{d}_1$  und Benzol- $\text{d}_5$  – an beiden Rändern fixiert wurden.

$V_m = M/\rho$  sich bei Deuterierung eines Kohlenwasserstoffs nicht ändert. Damit ergibt sich für das Verhältnis der Massendichten von protonierter und deuterierter Substanz

$$\frac{\rho_H}{\rho_D} = \frac{M_H}{M_D}. \quad (5.34)$$

Tatsächlich ist die Bindungslänge eines Deuteriumatoms an Kohlenstoff minimal kürzer als die eines Protons an Kohlenstoff. Das molare Volumen von perdeuteriertem Benzol und Cyclohexan ist daher jeweils 0.3% kleiner als das der protonierten Substanzen [165].

Für das Verhältnis der Wärmekapazitäten gibt es keinen einfachen Ausdruck. Aus den experimentellen Daten [167] ergibt sich interessanterweise für Benzol ein Verhältnis der Wärmekapazitäten ( $c_{p,\text{C}_6\text{H}_6} = 1.709 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ ,  $c_{p,\text{C}_6\text{D}_6} = 1.815 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ ), das innerhalb von 2% mit dem Verhältnis der Molekülmassen übereinstimmt

$$\frac{c_{p,\text{C}_6\text{H}_6}}{c_{p,\text{C}_6\text{D}_6}} \approx \frac{M_{\text{C}_6\text{H}_6}}{M_{\text{C}_6\text{D}_6}}. \quad (5.35)$$

Für Cyclohexan findet man ein Verhältnis der Wärmekapazitäten, das innerhalb von 1% mit der Wurzel des Verhältnisses der Molekülmassen übereinstimmt ( $c_{p,C_6H_{12}} = 1.858 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ ,  $c_{p,C_6D_{12}} = 1.965 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ )

$$\frac{c_{p,C_6H_{12}}}{c_{p,C_6D_{12}}} \approx \sqrt{\frac{M_{C_6H_{12}}}{M_{C_6D_{12}}}}. \quad (5.36)$$

Insgesamt erhält man damit für Benzol und Cyclohexan für das Verhältnis der thermischen Diffusivitäten

$$\frac{D_{th,H}}{D_{th,D}} = \left(\frac{M_D}{M_H}\right)^\nu \quad (5.37)$$

wobei für die Deuterierung des Benzols  $\nu = 2.5$  und bei Deuterierung des Cyclohexans  $\nu = 2$  gilt. Für die gemessenen Werte der thermischen Diffusivität von protoniertem und perdeutertem Cyclohexan und für die Literaturdaten von protoniertem und perdeutertem Benzol aus Ref. [167] stimmten die beiden Verhältnisse in Gl. 5.37 innerhalb von weniger als 1% überein. Über Gl. 5.37 wurden aus den Literaturdaten für  $D_{th}$  von Benzol und den jeweiligen Massenverhältnissen die Werte von  $D_{th}$  für Benzol-d<sub>1</sub> und Benzol-d<sub>5</sub> berechnet und ebenfalls in Abb. 5.20 eingezeichnet (grau gefüllte Symbole bei  $x = 1$ ).

Die Linien sind wieder an die Daten angepasste Parabeln, wobei für die Mischungen mit Benzol (Kreise) und Benzol-d<sub>6</sub> (Dreieck nach links) beide Ränder an den Messwerten der Reinsubstanzen fixiert wurden, für die Mischungen mit Benzol-d<sub>1</sub> (Quadrate) und Benzol-d<sub>5</sub> (Dreiecke nach oben) jedoch nur der linke Rand ( $x = 0$ ). Für die Mischung von Benzol-d<sub>1</sub> in protoniertem Cyclohexan (offene Quadrate) läuft die Linie genau auf den über Gl. 5.37 interpolierten Wert der thermischen Diffusivität von Benzol-d<sub>1</sub> zu. Der Fit für die Mischung Benzol-d<sub>5</sub> in Cyclohexan-d<sub>12</sub> (volle Dreiecke) liegt wider Erwarten in etwa auf dem für Benzol-d<sub>6</sub> in Cyclohexan-d<sub>12</sub>. Auch die Extrapolation der Messungen von Benzol-d<sub>5</sub> in Cyclohexan (offene nach oben zeigende Dreiecke) liefert einen zu kleinen Wert der thermischen Diffusivität von Benzol-d<sub>5</sub> verglichen mit dem nach Gl. 5.37 erwarteten Wert (grau gefülltes, nach oben zeigendes Dreieck). Die größte Abweichung zeigt das System Benzol-d<sub>1</sub> in Cyclohexan-d<sub>12</sub> (volle Quadrate), bei dem die Extrapolation der thermischen Diffusivität von reinem Benzol-d<sub>1</sub> sehr deutlich unterhalb des erwarteten Wertes (grau gefülltes Quadrat) liegt. Dies liegt hauptsächlich an dem Wert bei  $x = 0.82$  (schraffiertes Quadrat), der aus unbekanntem Gründen deutlich zu niedrig liegt. Eine Anpassung ohne diesen Punkt (gestrichelte Linie) spiegelt den erwarteten Verlauf daher besser wider.

# 6 Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten

In diesem Abschnitt soll auf die Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten  $S_T$  eingegangen werden. Dazu wurden im Temperaturbereich von 15 °C bis 35 °C Messungen an den Mischungen der isotopensubstituierten Benzole und Dibromhexan in protoniertem und perdeutertem Cyclohexan durchgeführt. Insbesondere soll der Einfluss der Temperaturänderung auf den Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten untersucht werden.

## 6.1 Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 6.1 zeigt als Beispiel den Soretkoeffizienten der Mischung Dibromhexan/Cyclohexan für Temperaturen von 15 °C bis 35 °C als Funktion des Molenbruchs  $x$ . Man stellt fest, dass sowohl der Wert des Soretkoeffizienten bei jeder einzelnen Konzentration als auch seine Variation mit der Konzentration mit zunehmender Temperatur systematisch abnimmt, wobei insgesamt die charakteristische nichtmonotone Kurvenform von  $S_T(x)$  erhalten bleibt. Die Größe der Abnahme von  $S_T$  mit der Temperatur scheint vom Wert des Soretkoeffizienten abzuhängen. Für größere Werte von  $S_T$  ist die Abnahme des Differenzenquotienten  $\Delta S_T(T)/\Delta T$  größer als bei kleineren Werten von  $S_T$ . Im Maximum bei  $x \approx 0.35$  nimmt  $S_T$  bei der Temperaturerhöhung von 20 °C um  $1.20 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  ab, während der Koeffizient bei den kleinsten gemessenen Soretkoeffizienten bei  $x = 0.88$  nur um  $0.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  kleiner wird. Gleichzeitig beträgt bei  $T = 15 \text{ °C}$  die Differenz zwischen dem größten und dem kleinsten gemessenen Soretkoeffizient  $2.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , bei  $T = 35 \text{ °C}$  nur noch  $2.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Die beiden einzigen dem Autor bekannten Mischungen, bei denen die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten systematisch und präzise untersucht wurden, sind Ethanol/Wasser [9] und Toluol/*n*-Hexan [140]. Die Daten dieser Arbeiten sind in den Abb. 6.2 und 6.3 für die verschiedenen Temperaturen als Funktion des Molenbruchs wiedergegeben.

In der von Kolodner et al. [9] im Konzentrationsbereich  $0 < x < 0.20$  und bei Temperaturen von 10 °C bis 40 °C untersuchten Mischung von Ethanol und Wasser zeigt der Soretkoeffizient einen Vorzeichenwechsel. Ähnlich dem Verhalten in der Mischung Dibromhexan/Cyclohexan wird der Soretteffekt in dieser Mischung mit steigender Temperatur schwächer. Für alle Konzentrationen wird der Betrag des Soretkoeffizienten  $|S_T|$  mit zunehmender Temperatur kleiner. Alle Kurven schneiden sich in einem Punkt bei der Konzentration  $x \approx 0.14$ , was in etwa auch der Konzentration entspricht, bei der der Soretkoeffizient sein Vorzeichen wechselt.

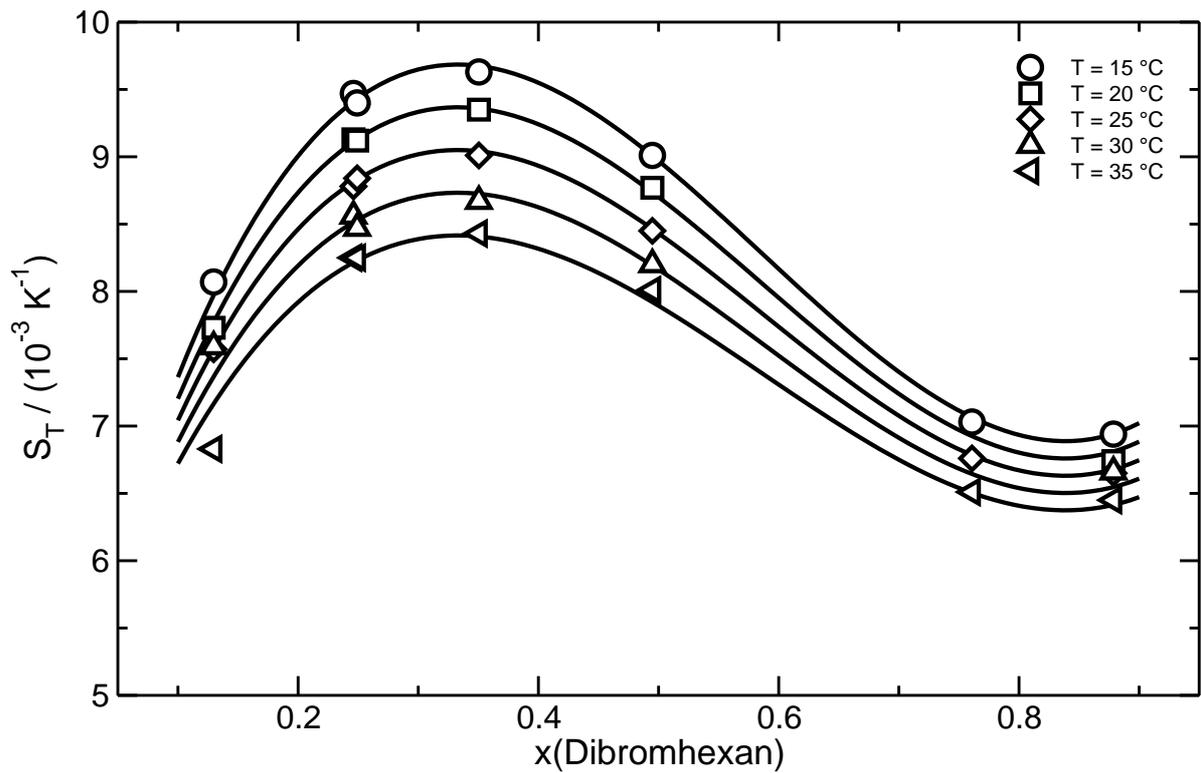


Abbildung 6.1: Soretkoeffizient  $S_T$  von Dibromhexan in Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs  $x$  für die Temperaturen von 15 °C bis 35 °C. Die Linien ergeben sich aus dem Fit von Gl. 6.1 an die Daten.

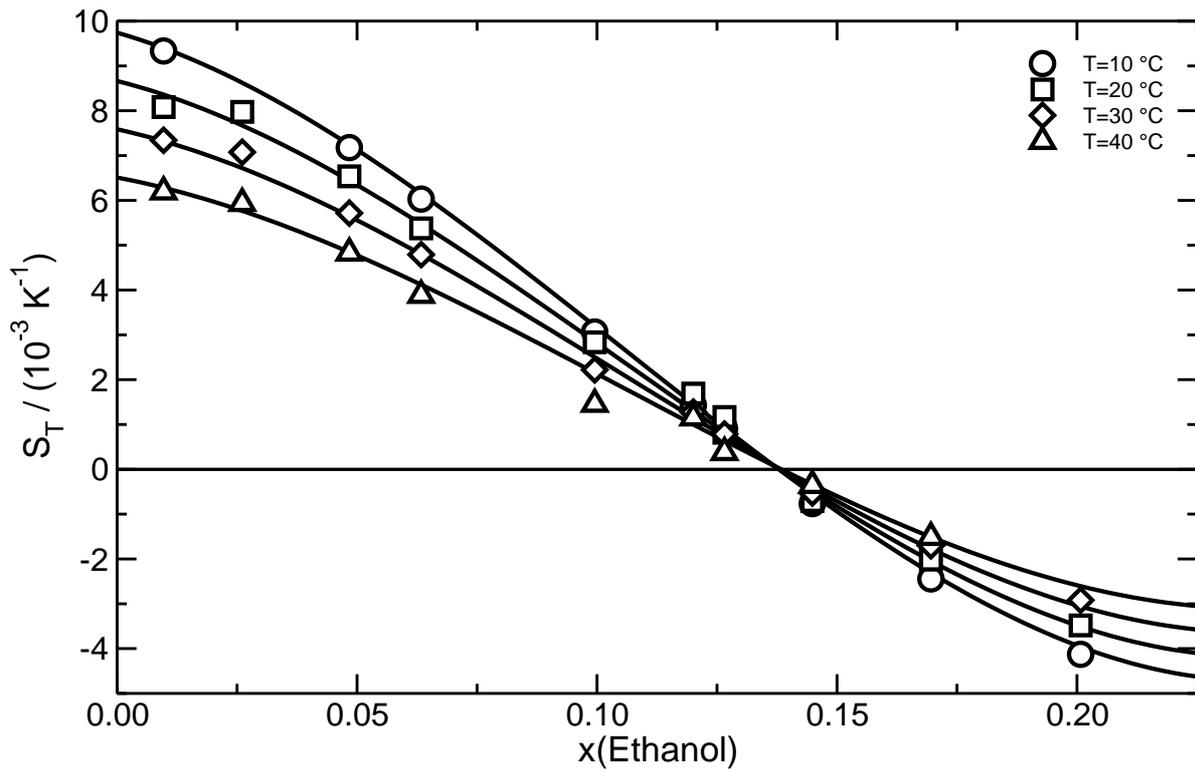


Abbildung 6.2: Soretkoeffizient  $S_T$  von Ethanol in Wasser als Funktion des Molenbruchs  $x$  für Temperaturen von  $10^\circ\text{C}$  bis  $40^\circ\text{C}$ . Die Daten stammen von Kolodner et al. [9]. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Daten bei den Temperaturen  $15^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  und  $35^\circ\text{C}$  nicht eingezeichnet. Die Linien sind das Resultat des Fits von Gl. 6.1 an alle in der Referenz angegebenen Daten.

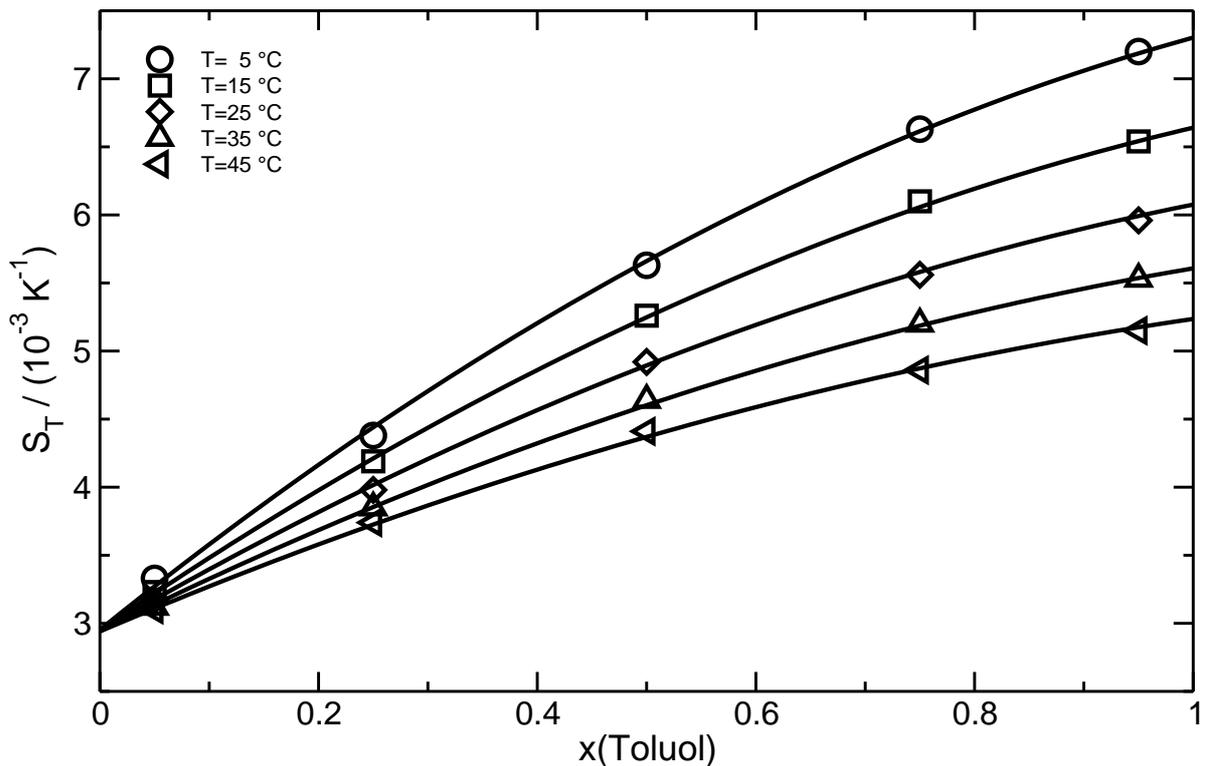


Abbildung 6.3: Soretkoeffizient  $S_T$  von Toluol in  $n$ -Hexan als Funktion des Molenbruchs  $x$  für Temperaturen von 5 °C bis 45 °C. Die Daten stammen von Zhang et al. [140]. Die Linien resultieren aus dem Fit von Gl. 6.1 an die Daten.

Auch für das System Toluol/ $n$ -Hexan, das von Zhang et al. über den gesamten Konzentrationsbereich bei Temperaturen zwischen 5 °C und 45 °C untersucht wurde [140], zeigt sich der bisher beobachtete generelle Trend, dass der Soretkoeffizient mit zunehmender Temperatur abnimmt und die Konzentrationsabhängigkeit für alle Temperaturen ähnlich bleibt. Wie im Falle der Mischung von Ethanol und Wasser findet man einen Schnittpunkt der Kurven, wo der Soretkoeffizient temperaturunabhängig wird. Dieser Schnittpunkt liegt ziemlich genau bei verschwindendem Toluolgehalt der Mischung ( $x = 0$ ). Im Gegensatz zur Ethanol/Wasser-Mischung besitzt dieser temperaturunabhängige Soretkoeffizient einen endlichen Wert von  $2.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Ein weiteres System, bei dem der Soretkoeffizient sein Vorzeichen wechselt, ist Benzol/Cyclohexan. Abbildung 6.4 zeigt wieder die Ergebnisse eigener Messungen an dieser Mischung im Temperaturbereich von 10 °C bis 40 °C. Wieder findet man eine Konzentration, bei der der Soretkoeffizient temperaturunabhängig wird. Wie bei der Ethanol/Wasser-Mischung geschieht dies bei einer endlichen Konzentration, in diesem Fall bei einem Molenbruch von Benzol von  $x = 0.72$  (vertikale gestrichelte Linie). Wie bei der  $n$ -Hexan/Toluol-Mischung besitzt der Soretkoeffizient an diesem Punkt einen endlichen Wert, hier liegt er bei  $S_T = -0.52 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (horizontale gestrichelte Linie). Die Messreihe bei  $x = 0.68$  wurde sehr nahe bei dieser Konzentration, bei der der Soretkoeffizient temperaturunabhängig wird, aufgenommen. Für alle Temperaturen wurde innerhalb der

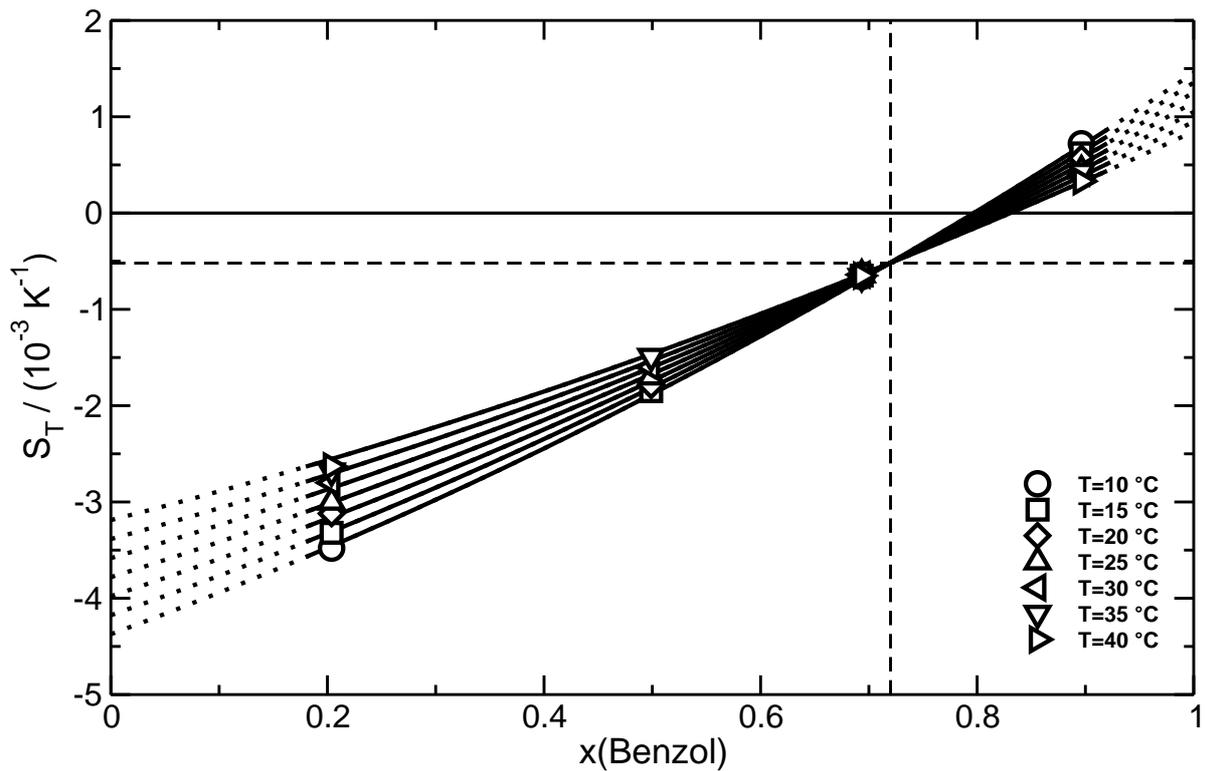


Abbildung 6.4: Soretkoeffizient  $S_T$  von Benzol in Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs  $x$  für Temperaturen von  $10^\circ\text{C}$  bis  $40^\circ\text{C}$ . Die eingezeichneten Linien ergeben sich aus dem Fit von Gl. 6.1 an die Daten. Die gestrichelten Linien markieren die Position des temperaturunabhängigen Fixpunktes.

Fehler ein Soretkoeffizient von  $S_T = -0.65 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  gemessen und die Datenpunkte in Abb. 6.4 liegen fast exakt übereinander.

Weiterhin stellt man fest, dass bei dieser Mischung der Soretkoeffizient für jede Temperatur bei einer anderen Konzentration verschwindet. Der Nulldurchgang wandert von  $x = 0.79$  bei  $10^\circ\text{C}$  zu  $x = 0.83$  bei  $40^\circ\text{C}$ . In diesem Konzentrationsbereich kann man den Vorzeichenwechsel des Soretkoeffizienten durch Temperaturänderung induzieren. Im Gegensatz zur Konzentration bei der  $S_T$  temperaturunabhängig wird, scheint der Nulldurchgang kein besonders ausgezeichneter Punkt zu sein.

Die Existenz einer Konzentration mit einem temperaturunabhängigen Soretkoeffizienten in einer Mischung, in der der Soretkoeffizient auch einen Vorzeichenwechsel zeigt, führt zu einer interessanten Konsequenz für die Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten. Bei allen bisher gezeigten Messungen nimmt der Betrag des Soretkoeffizienten stets mit steigender Temperatur monoton ab ( $\partial|S_T|/\partial T < 0$ ). In dieser Mischung wird dies ebenfalls für Konzentrationen beobachtet, die kleiner sind als die Konzentration des Fixpunktes, und für Konzentrationen, die größer sind als die Konzentration des Nulldurchgangs. Betrachtet man nun aber die Linien in Abb. 6.4 im Konzentrationsbereich zwischen diesen beiden Konzentrationen, erwartet man dort einen monotonen Anstieg

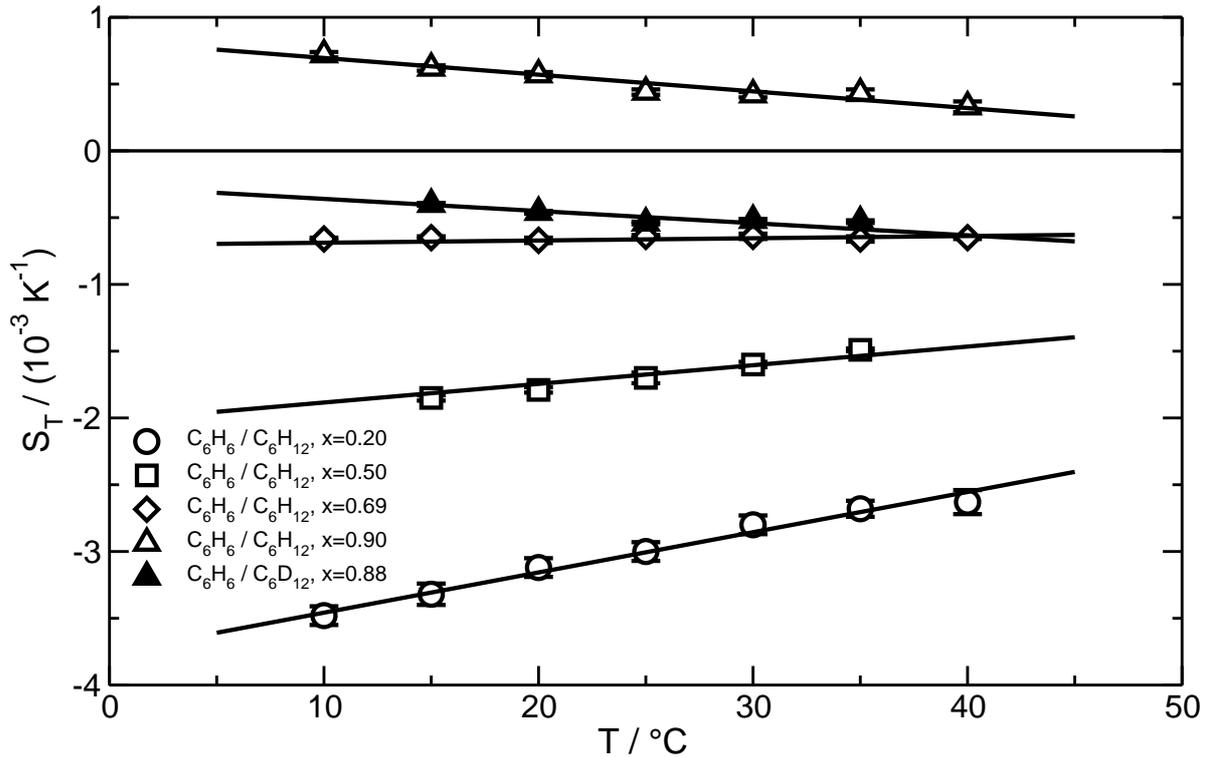


Abbildung 6.5: Soretkoeffizient  $S_T$  von Benzol in Cyclohexan (offene Symbole) als Funktion der Temperatur  $T$  für verschiedene Konzentrationen. Die eingezeichneten Linien entsprechen dem Fit von Gl. 6.1 an die Daten. Zusätzlich wurden die Daten der Mischung Benzol/Cyclohexan- $\text{d}_{12}$  bei der Konzentration  $x = 0.88$  eingezeichnet, wo der Betrag des Soretkoeffizienten mit zunehmender Temperatur zunimmt.

des Betrags des Soretkoeffizienten mit der Temperatur ( $\partial|S_T|/\partial T > 0$ ). Für das System Benzol/Cyclohexan- $\text{d}_{12}$  wurde im betreffenden Bereich bei  $x = 0.88$  eine Messung durchgeführt und das erwartete Verhalten  $\partial|S_T|/\partial T > 0$  beobachtet.

Abbildung 6.5 verdeutlicht die verschiedenen beobachteten Eigenschaften der Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten nochmals. Sie zeigt dieselben Daten aus Abb. 6.4 und die oben angesprochene Messung an Benzol/Cyclohexan- $\text{d}_{12}$  aufgetragen gegen die Temperatur. Bei den Messungen an Benzol/Cyclohexan (offene Symbole) sieht man den generellen Trend, dass der Betrag des Soretkoeffizienten mit steigender Temperatur abnimmt. Gleichzeitig nimmt der Betrag der Steigung  $|\partial S_T/\partial T|$  mit wachsendem Absolutwert des Soretkoeffizienten zu. Bei der Konzentration  $x \approx 0.69$  findet man einen (nahezu) temperaturabhängigen Soretkoeffizienten mit einem endlichen Wert. Für die gezeigte Messung von Benzol/Cyclohexan- $\text{d}_{12}$  bei  $x = 0.88$  (gefülltes nach oben zeigendes Dreieck) ist  $\partial|S_T|/\partial T > 0$ .

Hier soll nun eine einfache Funktion zur Beschreibung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten vorgeschlagen werden. Die oben beschriebenen Eigenschaften legen es nahe, den Soretkoeffizienten durch eine konzentrationsabhängige Funktion  $\alpha(x)$ , die mit einem temperaturabhängigen Amplitudenfaktor  $\beta(T)$

multipliziert wird, zu beschreiben. Dazu wird ein sowohl von der Konzentration als auch von der Temperatur unabhängiger für jede Mischung konstanter Offset  $S_T^i$  addiert. Der empirische Ansatz

$$S_T(x, T) = \alpha(x)\beta(T) + S_T^i \quad (6.1)$$

erfüllt alle Anforderungen zur konsistenten Beschreibung der beobachteten Eigenschaften.

Falls  $\alpha(x)$  eine reelle Nullstelle zwischen  $x = 0$  und  $x = 1$  hat, so wird der Soretkoeffizient bei dieser Konzentration temperaturunabhängig und nimmt den Wert  $S_T^i$  an. Es existiert ein temperaturunabhängiger Fixpunkt. Findet man einen solchen Fixpunkt — wie im Falle der Mischung Dibromhexan/Cyclohexan — nicht, bedeutet dies, dass  $\alpha(x)$  im Konzentrationsbereich  $0 < x < 1$  sein Vorzeichen nicht wechselt. Umgekehrt würde eine reelle Nullstelle im Amplitudenfaktor  $\beta(T)$  bei dieser Temperatur einen konzentrationsunabhängigen Soretkoeffizienten ebenfalls mit dem Wert  $S_T^i$  bedeuten. Nach Wissen des Autors existiert bisher nur eine einzige direkte experimentelle Beobachtung eines konzentrationsunabhängigen Soretkoeffizienten. Sie wurde in Ref. [138] für die Mischung aus  $H_2O$  und  $D_2O$  allerdings mit einer recht großen Unsicherheit gefunden.

Für die Temperaturableitung erhält man mit

$$\frac{\partial S_T(x, T)}{\partial T} = \alpha(x) \frac{\partial \beta(T)}{\partial T} \quad (6.2)$$

einen Wert, der mit einem aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit  $\alpha(x)$  steigenden Wert des Soretkoeffizienten zunimmt ( $S_T - S_T^i \propto \alpha(x)$ ). Weiterhin hängt das Vorzeichen der Steigung von  $\partial S_T / \partial T$  von den Vorzeichen von  $\alpha(x)$  und  $\partial \beta(T) / \partial T$  ab und nicht vom Vorzeichen des Soretkoeffizienten selbst, was  $\partial |S_T| / \partial T > 0$  erlaubt.

Die in den Abb. 6.1 bis 6.5 eingezeichneten Linien stammen von einem Fit der Gl. 6.1 an jeweils alle zur Verfügung stehenden Daten der Mischung. Der Wert des Offsets  $S_T^i$  kann — abgesehen von der Dibromhexan/Cyclohexan-Mischung — direkt von dem Fixpunkt abgelesen werden. Zur Beschreibung der experimentellen Daten wurde  $\alpha(x)$  durch ein Polynom möglichst niedriger Ordnung angenähert und  $\beta(T)$  als Entwicklung um die Temperatur  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  geschrieben:

$$\alpha(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots \quad (6.3)$$

$$\beta(T) = 1 + b_1(T - T_0) + b_2(T - T_0)^2 + \dots \quad (6.4)$$

Gleichung 6.1 liefert eine hervorragende Beschreibung aller Experimente. Für die Mischung Dibromhexan/Cyclohexan (Abb. 6.1) wurde für die Konzentrationsabhängigkeit ein Polynom dritten Grades gewählt und  $\beta(T)$  nach dem linearen Term abgebrochen. Der Fit beschreibt die Daten mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 0.08 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ , was dem Fehler der experimentellen Werte ( $\approx 1\%$ ) im mittleren Konzentrationsbereich ( $0.20 < x < 0.80$ ) in etwa entspricht. Die niedrigen und hohen Konzentrationen  $x = 0.13$  und  $x = 0.88$  sind mit etwas größeren Fehlern ( $< 5\%$ ) behaftet, da hier die Menge an eingewogenem Cyclohexan bzw. Dibromhexan relativ gering war, und sich die größere Unsicherheit bei der Konzentration auf den Fehler des Soretkoeffizienten durchschlägt.

Tabelle 6.1: Koeffizienten  $b_1$  und  $S_T^i$ , die aus dem Fit von Gl. 6.1 mit Gl. 6.3 und 6.4 an die jeweiligen Datensätze erhalten worden sind. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Messungen mit Cyclohexan-d<sub>12</sub>. Für Toluol/*n*-Hexan ist auch der Koeffizient  $b_2$  angegeben.

System	$b_1/\text{K}^{-1}$	$b_2/\text{K}^{-2}$	$S_T^i/10^{-3} \text{K}^{-1}$
Dibromhexan/Cyclohexan	-0.011	-	5.09 (4.06)
Ethanol/Wasser	-0.013	-	0.08
Toluol/ <i>n</i> -Hexan	-0.016	$1.5 \times 10^{-4}$	2.93
Benzol/Cyclohexan	-0.012	-	-0.49 (-1.46)
Benzol-d <sub>1</sub> /Cyclohexan	-0.012	-	-0.15 (-1.15)
Benzol-d <sub>5</sub> /Cyclohexan	-0.012	-	0.20 (-0.74)
Benzol-d <sub>6</sub> /Cyclohexan	-0.012	-	0.46 (-0.53)

Auch die in der Literatur gefundenen Daten können mit diesem Ansatz sehr gut beschrieben werden. In den Originalarbeiten wurden die Daten ebenfalls mit empirisch gefundenen Funktionen parametrisiert, die jedoch entweder deutlich komplizierter sind oder deutlich mehr Fitparameter enthalten und eine Faktorisierung analog zu Gl. 6.1 nicht zulassen. Die Existenz eines temperaturunabhängigen Fixpunktes wird in beiden Arbeiten ebenfalls nicht diskutiert. Die Standardabweichung der Anpassung der Daten an Gl. 6.1 ist nicht nennenswert größer als die für die in den Originalarbeiten angegebenen Fitfunktionen.

Für die Mischung Ethanol/Wasser (Abb. 6.2) wurde wie bei der Mischung Dibromhexan/Cyclohexan für  $\alpha(x)$  ein Polynom dritten Grades und für  $\beta(T)$  eine lineare Temperaturabhängigkeit angenommen. Die Standardabweichung vom Fit der Daten an Gl. 6.1 beträgt in diesem Fall  $\sigma = 0.2 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ . Bei  $x \approx 0.14$  wechselt der Soretkoeffizient sein Vorzeichen. Dies ist auch ungefähr der temperaturunabhängige Fixpunkt, von dem aus die Linien, die für die Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten bei den verschiedenen Temperaturen stehen, auffächern. Für die in Abb. 6.3 gezeigten Daten der Mischung von *n*-Hexan in Toluol beträgt die Standardabweichung der Anpassung von Gl. 6.1 an die Daten  $\sigma = 0.03 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ . Hier wurde für  $\alpha(x)$  wieder ein Polynom dritten Grades verwendet,  $\beta(T)$  allerdings erst nach dem quadratischen Term abgebrochen. Wieder fächern die Linien von dem temperaturunabhängigen Fixpunkt bei  $x \approx 0$  und  $S_T = 2.9 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$  auf. Bei der Mischung Benzol/Cyclohexan in Abb. 6.4 genügte es für die Konzentrationsabhängigkeit ein quadratische Polynom und eine lineare Temperaturabhängigkeit anzusetzen, um die Daten durch den Fit an Gl. 6.1 mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 0.03 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ , die damit etwa genauso groß wie die Messunsicherheit ist, zu beschreiben.

Betrachtet man nun die für die Temperaturabhängigkeit verantwortliche Funktion  $\beta(T)$ , stellt man fest, dass sie für alle Mischungen eine monoton fallende Funktion der Temperatur ist. In dem relativ kleinen Temperaturbereich in dem die Messungen durchgeführt wurden, genügt es sogar, die Temperaturentwicklung von  $\beta(T)$  meist schon nach dem linearen Term abzubrechen, um die Daten mit der Messgenauigkeit durch Gl. 6.1

zu beschreiben. In Tab. 6.1 sind die Koeffizienten  $b_1$ , die sich aus dem Fit an die jeweiligen Daten ergeben, zusammengefasst. Für alle Mischungen ist  $b_1$  etwa gleich groß ( $-1.1 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1} < b_1 < -1.6 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ ).

Es ist sofort klar, dass eine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten durch ein einfaches Potenzgesetz, wie das oft vorgeschlagene Potenzgesetz  $S_T \propto T^{-2}$  [154, 170], mit den hier gezeigten Daten nicht vereinbar ist. So lässt dieser Ansatz beispielsweise einen temperaturunabhängigen aber endlichen Soretkoeffizienten nicht zu. Man kann jedoch den Amplitudenfaktor  $\beta(T)$  in Gl. 6.1 anstelle durch die Entwicklung (Gl. 6.4) durch  $\beta(T) \propto T^{-\nu}$  ausdrücken. Mit  $\beta(T) = (T_0/T)^\nu$  ergibt sich bei der Referenztemperatur  $T_0$  der gleiche Wert für den Soretkoeffizienten. Gleichet man bei einer linearen Entwicklung des Amplitudenfaktors ( $\beta(T) = 1 + b_1(T - T_0)$ ) zusätzlich die Temperaturableitungen der beiden Beschreibungen bei  $T_0$  aneinander an, so findet man für den Zusammenhang zwischen dem Exponenten  $\nu$  und dem Koeffizienten  $b_1$  die Relation  $\nu = -b_1 T_0$  und erhält aus den experimentellen Daten Exponenten zwischen  $\nu \approx 3.3$  und  $\nu \approx 4.8$ .

Um das tatsächliche funktionale Aussehen von  $\beta(T)$  zu klären, sind weitere Experimente über einen deutlich größeren Temperaturbereich notwendig. Dazu soll nochmals Abb. 6.5 betrachtet werden. Interessant ist hier die Frage nach dem weiteren Verlauf der Linien für höhere Temperaturen. Beschreibt man den Amplitudenfaktor  $\beta(T)$  durch ein Potenzgesetz  $\beta(T) \propto T^{-\nu}$ , werden sich die Linien asymptotisch dem Wert  $S_T^i$  nähern, den auch der temperaturunabhängige Fixpunkt besitzt. Beschreibt man den Amplitudenfaktor dagegen durch eine (lineare) Entwicklung nach Gl. 6.4, werden die Linien die Gerade  $S_T(T) = S_T^i = \text{konst.}$  schneiden.

### 6.1.1 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass sich die Soretkoeffizienten  $S_T$  aller Mischungen, die bisher konzentrations- und temperaturabhängig gemessen wurden, sehr gut durch den Separationsansatz Gl. 6.1

$$S_T(x, T) = \alpha(x)\beta(T) + S_T^i$$

beschreiben lassen. Der Soretkoeffizient lässt sich zerlegen in eine konzentrationsabhängige Funktion  $\alpha(x)$ , die mit einem temperaturabhängigen Amplitudenfaktor  $\beta(T)$  multipliziert wird. Verschwindet für eine Mischung eine der beiden Funktionen bei einer bestimmten Konzentration oder Temperatur, besitzt sie an dieser Stelle einen temperatur- oder konzentrationsunabhängigen Fixpunkt  $S_T^i$ . Bisher wurde nur ein Verschwinden von  $\alpha(x)$  beobachtet, was zu einem temperaturunabhängigen Fixpunkt führt. Wie beispielsweise in der Mischung Benzol/Cyclohexan kann dieser Fixpunkt  $S_T^i$  einen endlichen Wert annehmen. Der Ansatz beschreibt auf einfache Weise das bisher unverstandene, experimentell beobachtete Verhalten des Betrags des Soretkoeffizienten bei einer bestimmten Konzentration bei Temperaturerhöhung anzusteigen. Die mancherorts verwendete Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten  $S_T \propto T^{-2}$  wurde eindeutig widerlegt. Weiterhin wurde gezeigt, dass dem Nulldurchgang des Soretkoeffizienten aufgrund der

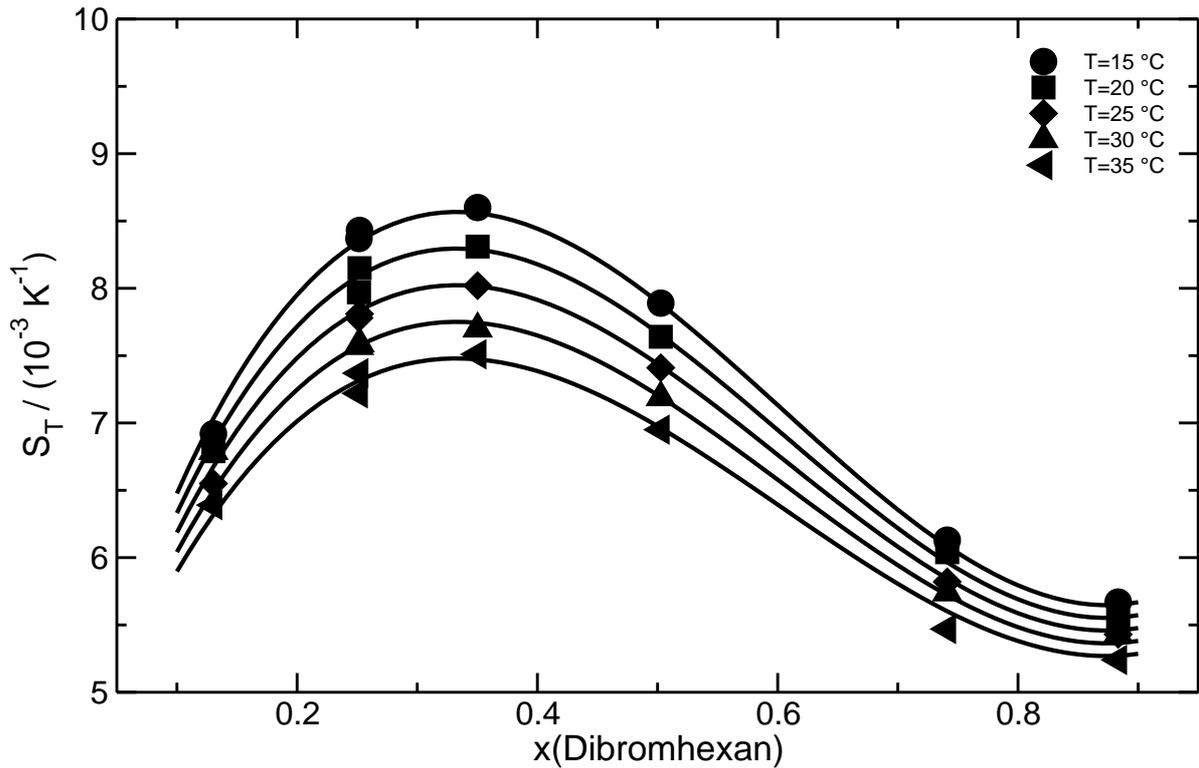


Abbildung 6.6: Soretkoeffizient  $S_T$  von Dibromhexan in Cyclohexan- $d_{12}$  als Funktion des Molenbruchs  $x$  für die Temperaturen von 15 °C bis 35 °C.

Tatsache, dass er sich mit der Temperatur verschieben kann, im Gegensatz zu dem hier beschriebenen Fixpunkt  $S_T^i$  keine besondere Bedeutung zukommt.

## 6.2 Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten

Weitere Einsicht über die Natur der beiden Summanden  $\alpha(x)\beta(T)$  und  $S_T^i$  in Gl. 6.1 kann aus der Betrachtung des Einflusses eines Isotopenaustauschs an einer der beiden Komponenten der Mischung gewonnen werden. In Kap. 5.1 wurde bereits festgestellt, dass der Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten unabhängig vom Molenbruch und vom Mischungspartner ist. Jetzt soll der Frage der Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffekts des Soretkoeffizienten nachgegangen werden.

In Abb. 6.6 ist der Soretkoeffizient der Mischung Dibromhexan/Cyclohexan- $d_{12}$  als Funktion des Molenbruchs für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Messfehler liegen im mittleren Konzentrationsbereich bei etwa 1% und sind für die niedrige und hohe Konzentration  $x = 0.13$  und  $x = 0.88$  nur geringfügig höher ( $< 2\%$ ). Die Linien stammen aus dem Fit von Gl. 6.1 an alle Daten. Die Standardabweichung beträgt wie im Falle der Mischung von Dibromhexan in protoniertem Cyclohexan  $\sigma = 0.08 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , was im mittleren Konzentrationsbereich wieder in etwa mit dem Fehler der Messwerte übereinstimmt.

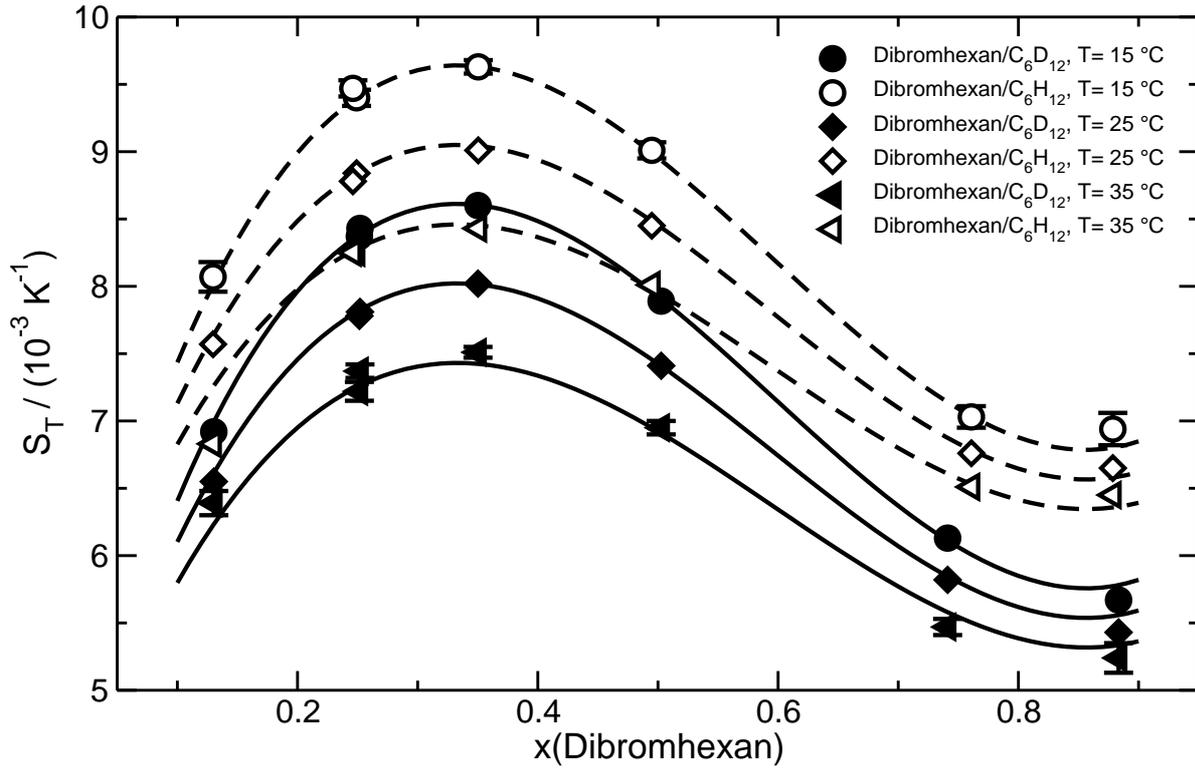


Abbildung 6.7: Soretkoeffizient  $S_T$  von Dibromhexan in protoniertem und perdeuteriertem Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs  $x$  für die Temperaturen  $15\text{ °C}$ ,  $25\text{ °C}$  und  $35\text{ °C}$ . Für Dibromhexan in Cyclohexan bei  $15\text{ °C}$  (offene Kreise) und Dibromhexan in Cyclohexan- $d_{12}$  bei  $35\text{ °C}$  (volle Dreiecke) wurden zusätzlich die Fehlerbalken der experimentellen Werte eingezeichnet. Die Linien stammen aus einem Fit von Gl. 6.1 an alle Daten, wobei  $\alpha(x)$  und  $\beta(T)$  für beide Mischung gemeinsam und nur  $S_T^i$  für jede Mischung einzeln angepasst wurden.

Vergleicht man nun die Daten von Dibromhexan in protoniertem Cyclohexan (Abb. 6.1) mit denen von Dibromhexan in deuteriertem Cyclohexan (Abb. 6.6), findet man im Rahmen der Fehler für jede einzelne Temperatur einen konzentrationsunabhängigen Isotopeneffekt  $\Delta S_T(T) = S_T^{C_6D_{12}}(x, T) - S_T^{C_6H_{12}}(x, T)$ . Die Konzentrationsabhängigkeit des gesamten Soretkoeffizienten ändert sich dabei jedoch merklich, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben. Für die Größe des Isotopeneffekts  $\Delta S_T$  findet man bei diesen Mischungen im Rahmen der Fehler für alle untersuchten Temperaturen einen konstanten Wert von  $\Delta S_T \approx -1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Diesen Daten zufolge ist der Isotopeneffekt von Cyclohexan im untersuchten Temperaturbereich nicht nur unabhängig von der Konzentration, sondern auch unabhängig von der Temperatur. In Gl. 6.1 wäre der Isotopeneffekt dann im Koeffizienten  $S_T^i$  enthalten und  $\alpha(x)$  und  $\beta(T)$  wären für die Mischung von Dibromhexan in protoniertem und perdeuteriertem Cyclohexan jeweils gleich. Daher wurde Gl. 6.1 nochmals an die Daten gefittet, wobei jedoch  $\alpha(x)$  und  $\beta(T)$  für beide Datensätze gemeinsam und nur  $S_T^i$

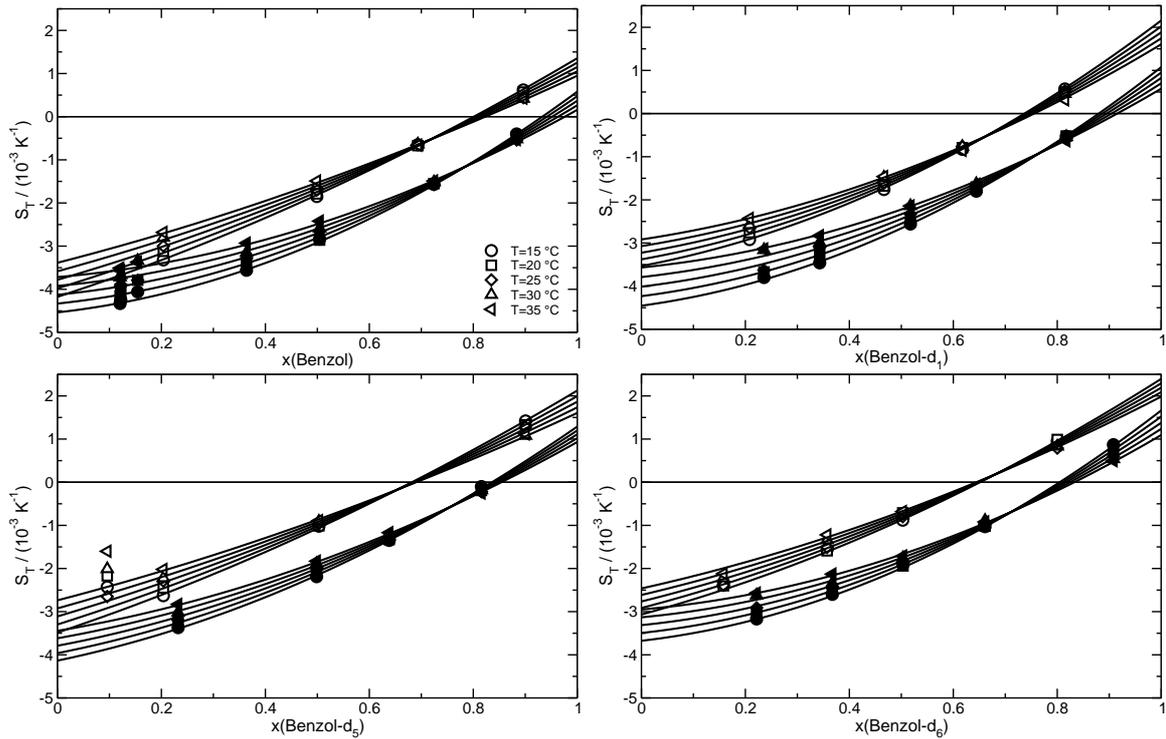


Abbildung 6.8: Soretkoeffizient  $S_T$  der Benzole unterschiedlichen Deuterierungsgrades in protoniertem (offene Symbole) und perdeutertem (volle Symbole) Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs  $x$  für die Temperaturen von  $15^\circ\text{C}$  bis  $35^\circ\text{C}$ . Die Linien stammen vom Fit jedes einzelnen Datensatzes an Gl. 6.1, wobei für  $\alpha(x)$  ein quadratisches Polynom und für  $\beta(T)$  eine lineare Temperaturabhängigkeit angenommen wurde.

für jeden Datensatz frei angepasst wurde. Die Linien in Abb. 6.7 resultieren aus diesem Fit. Die Standardabweichung dieses Fits an alle Daten beträgt  $\sigma = 0.10 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$  und ist damit nicht wesentlich schlechter als die Fits an die einzelnen Datensätze. Für den Isotopeneffekt ergibt sich ein Wert von  $\Delta S_T = 1.03 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$  unabhängig sowohl von der Konzentration als auch von der Temperatur.

Am System Benzol/Cyclohexan wurden weitere Messungen zur Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffekts durchgeführt. Hier wurden auch Mischungen mit verschiedenem Deuterierungsgrad des Benzols untersucht. Abbildung 6.8 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen im Temperaturbereich von  $15^\circ\text{C}$  bis  $35^\circ\text{C}$  über den gesamten Konzentrationsbereich. Die Linien stammen aus der Anpassung von Gl. 6.1 an die Daten des jeweiligen Systems. Die Konzentrationsabhängigkeit in  $\alpha(x)$  wurde quadratisch, die Temperaturabhängigkeit in  $\beta(T)$  linear angesetzt.

Wieder lassen sich die Daten durch Gl. 6.1 sehr gut beschreiben ( $\sigma = 0.03 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$  bis  $\sigma = 0.06 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ ). Nur bei den Messungen mit einer Benzolkonzentration von  $x < 0.20$  ergeben sich bei manchen Mischungen Abweichungen. Dies gilt insbesondere für die Mischung Benzol- $\text{d}_5$ /Cyclohexan, wo die Daten bei der niedrigsten Konzentration

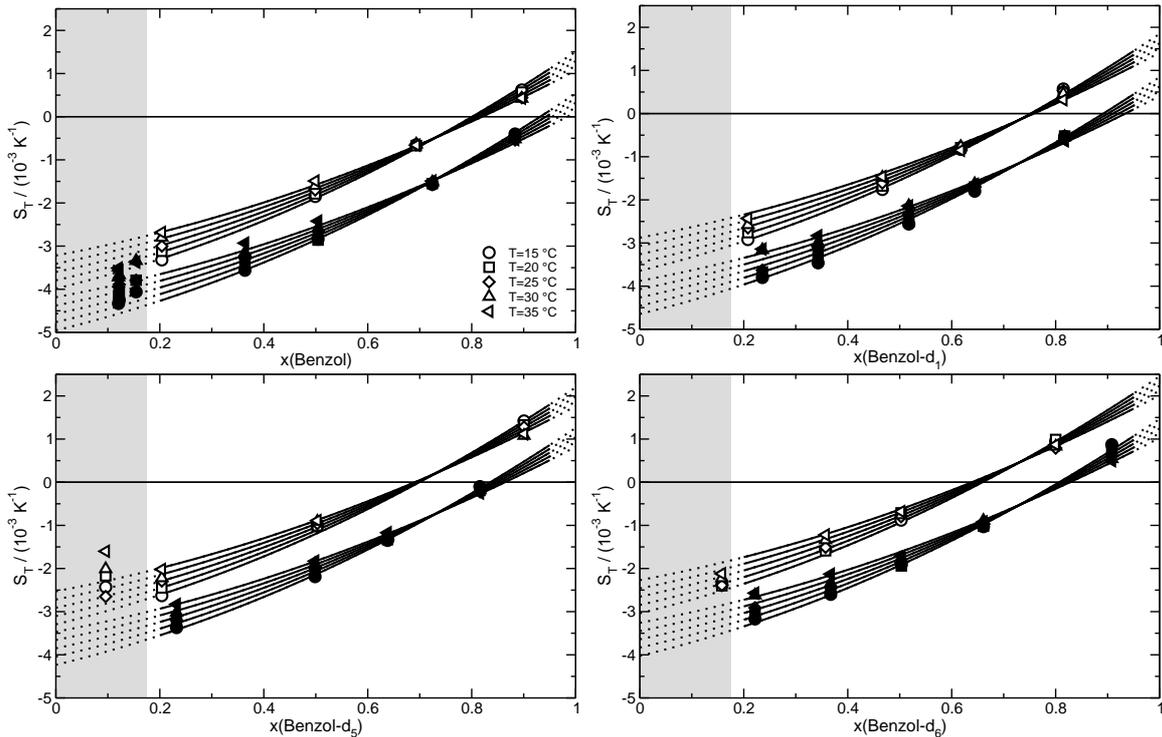


Abbildung 6.9: Soretcoeffizient  $S_T$  der Benzole unterschiedlichen Deuterierungsgrades in protoniertem und perdeuteriertem Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs  $x$  für die Temperaturen von 15 °C bis 35 °C. Die Linien stammen vom Fit aller Daten, die bei einer Konzentration  $x > 0.20$  gemessen wurden, an Gl. 6.1, wobei  $\alpha(x)$  und  $\beta(T)$  für alle Datensätze gemeinsam und nur  $S_T^i$  für jeden Datensatz individuell angepasst wurde.

deutlich über dem Fit liegen. Insgesamt flachen die Linien, die zu den Cyclohexan- $d_{12}$  enthaltenden Mischungen gehören, zu kleinen Konzentrationen hin mehr ab als die Linien, die zu den Mischungen gehören, die protoniertes Cyclohexan enthalten. So liegen auch bei der Mischung Benzol/Cyclohexan- $d_{12}$  die Daten höher als bei einem konzentrationsunabhängigen Isotopeneffekt erwartet, hier ist die Beschreibung der Daten durch den Fit jedoch besser. Die Ursache für das Abflachen der Kurven bei kleinen Konzentrationen konnte nicht abschließend geklärt werden. Möglicherweise spielt die Verunreinigung der Proben mit Spuren von Wasser eine Rolle. Weiterhin fällt bei diesen acht Mischungen von Benzol/Cyclohexan auf, dass sich der Schnittpunkt der Linien, also die Konzentration  $x^i$ , bei der der Soretcoeffizient temperaturunabhängig wird, scheinbar systematisch verschiebt. Diese Beobachtung könnte jedoch ebenfalls mit der beobachteten Abweichung bei niedrigen Konzentrationen zusammenhängen und soll zunächst vernachlässigt werden.

Da die Messdaten im übrigen Konzentrationsbereich  $0.2 < x < 1$  konsistenter sind, wurde nochmals eine Anpassung von Gl. 6.1 an alle Daten mit einer Konzentration  $x > 0.2$  durchgeführt, wobei der Term  $\alpha(x)\beta(T)$ , wie im Falle des Dibromhexans, dies-

mal jedoch für acht Mischungen gemeinsam und nur die  $S_T^i$  individuell für jede Mischung variieren durften. Das Ergebnis ist in Abb. 6.9 dargestellt, wobei die für den Fit verworfenen Daten im grau hinterlegten Bereich liegen. Die verbliebenen Daten werden wieder sehr gut durch die Anpassung an Gl. 6.1 beschrieben ( $\sigma = 0.07 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). Dieser Fit kann die Verschiebung der Konzentration des Schnittpunktes  $x^i$  nicht wiedergeben. Der temperaturunabhängige Fixpunkt liegt jetzt für alle Mischungen bei dem schon für die Mischung Benzol/Cyclohexan allein gefundenen Wert von  $x^i = 0.72$ .

Berücksichtigt man die Daten  $x < 0.2$  beim System Benzol/Cyclohexan nicht, findet man für alle betrachteten Systeme, dass die gesamte Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit in dem Produkt  $\alpha(x)\beta(T)$  aus Gl. 6.1 steckt, auf das sich eine Isotopen-substitution nicht auswirkt. Sie wirkt sich alleine auf den Summanden  $S_T^i$  aus, der im Gegenzug konzentrations- und temperaturunabhängig ist. Für den Fall, dass die beobachtete minimale Verschiebung des Fixpunktes entlang der Konzentrationsachse real ist, würde sich lediglich eine kleine Modifikationen ergeben, nämlich eine leichte Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffekts, möglicherweise auch gepaart mit einer zusätzlichen leichten Konzentrationsabhängigkeit. Eine Konzentrationsabhängigkeit des Isotopeneffekts allein bewirkt dagegen keine Verschiebung des Fixpunktes entlang der Konzentrationsachse, wie man leicht durch Betrachten der Temperaturableitung (Gl. 6.2) für diesen Fall zeigen kann. Sie resultiert lediglich in einer Änderung des Wertes des dort gefundenen Soretkoeffizienten. Insgesamt bleibt aber der generell beobachtete Zusammenhang, wie er von Gl. 6.1 beschrieben wird, unangetastet.

Die hier gewonnenen Ergebnisse können nun direkt mit den in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Resultaten verglichen werden. Dort wurde gezeigt, dass der Soretkoeffizient von Mischungen von unterschiedlich isotopensubstituiertem Benzol in protoniertem und perdeutertem Cyclohexan bei einer festen Temperatur ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) durch  $S_T = a_M(M_y - M_z)/(M_y M_z) + b_I(I_y - I_z)/(I_y I_z) + S_T^0$  (Gl. 5.18) ausgedrückt werden kann. Aufgrund des konzentrationsunabhängigen Isotopeneffekts konnte aus den Experimenten der chemische Beitrag  $S_T^0(x)$  separiert werden (siehe Abb. 5.9). Diese Daten sind in Abb. 6.10 nochmals gezeigt. Die gestrichelte Linie ist die Linie aus Abb. 5.9 und beschreibt den dort gefundenen chemischen Beitrag  $S_T^0(x)$ . Die durchgezogene Linie entspricht der Funktion  $\alpha(x)\beta(T = 25^\circ\text{C})$ , die — Abb. 6.9 entsprechend — aus der gemeinsamen Anpassung aller vorhandenen Daten<sup>1</sup> der verschiedenen Benzol/Cyclohexan-Mischungen mit  $x > 0.20$  gewonnen wurde.

Innerhalb des Vertrauensintervalls der beiden Anpassungen stimmen die beiden Linien überein und man kann den Term  $\alpha(x)\beta(T)$  eindeutig dem konzentrations- und temperaturabhängigen chemischen Beitrag  $S_T^0$  zuordnen und  $S_T^i$  mit dem Beitrag identifizieren, der von den Unterschieden in Molekülmasse und Trägheitsmoment der Mischungspartner herrührt:

$$\alpha(x)\beta(T) = S_T^0 \quad (6.5)$$

$$S_T^i = a_M \delta M + b_I \delta I \quad (6.6)$$

---

<sup>1</sup>inklusive der Datensätze Benzol-d<sub>3</sub> und Benzol-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> in beiden Cyclohexan-Varianten, die aber nur bei einer einzigen Konzentration gemessen wurden, und inklusive der Messungen, die bei 10 °C und 40 °C jedoch nicht für alle Mischungen gemessen wurden (insgesamt 190 Datenpunkte).

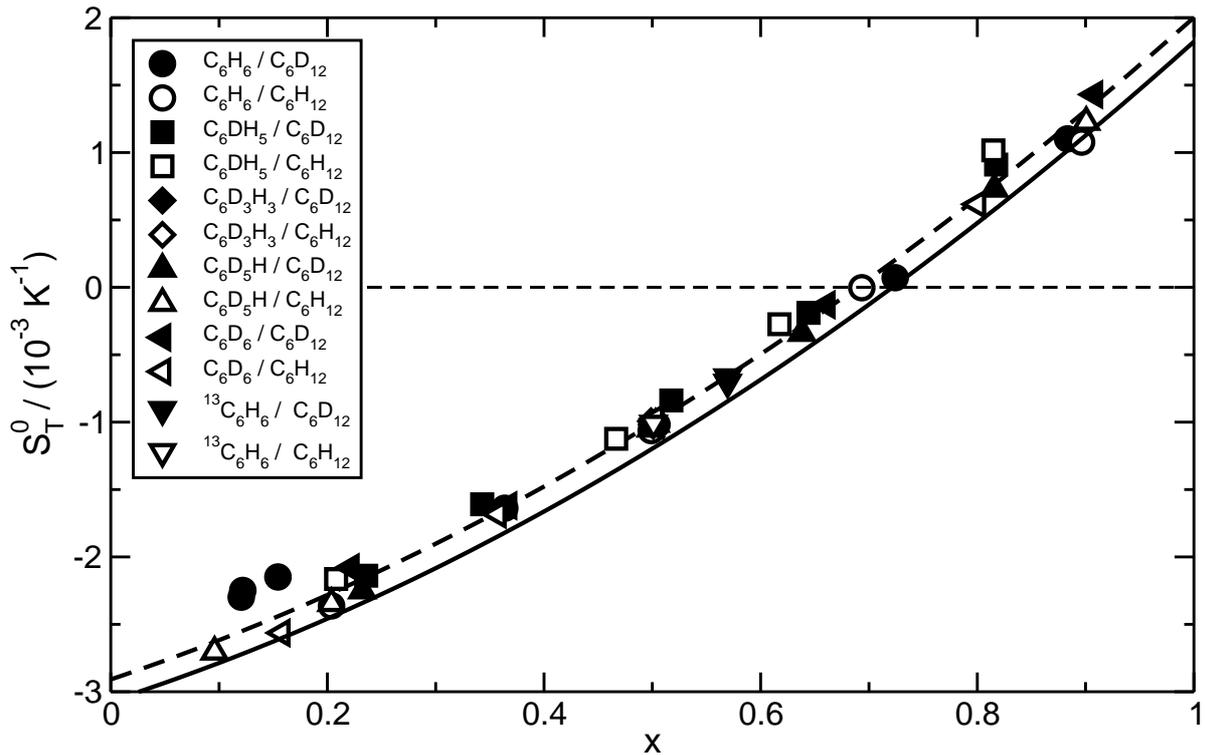


Abbildung 6.10: Chemischer Beitrag  $S_T^0$  des Soretkoeffizienten aller bei  $T = 25^\circ\text{C}$  gemessenen Mischungen von Benzol in Cyclohexan aufgetragen gegen den Molenbruch  $x$  von Benzol. Die Datenpunkte und die gestrichelte Linie sind identisch mit den Daten und der durchgezogenen Linie aus Abb. 5.9. Dort wurde der chemische Beitrag bei der festen Temperatur  $T = 25^\circ\text{C}$  durch Abziehen des (angepassten) Beitrags der Unterschiede von Masse und Trägheitsmoment von den Messwerten bestimmt. Die durchgezogene Linie entspricht der Funktion  $\alpha(x)\beta(T = 25^\circ\text{C})$ , die sich aus dem Fit aller zu diesem System zur Verfügung stehenden konzentrations- und temperaturabhängigen Daten mit  $x > 0.2$  an Gl. 6.1 ergibt.

Die Standardabweichungen der Fits an die jeweiligen Daten betragen  $\sigma = 0.11 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (gestrichelte Linie) bzw.  $\sigma = 0.07 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (durchgezogene Linie). Der mittlere Abstand der Linien beträgt  $0.17 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  und ist durch die unterschiedliche Verteilung der Fehler auf die jeweiligen Fitparameter und die unterschiedlich große Datenbasis zu erklären. In Abschnitt 5.1.3 wurden die Daten aller isotopensubstituierten Benzole in protoniertem und perdeutertem Cyclohexan bei  $x = 0.5$  und  $T = 25^\circ\text{C}$  verwendet (12 Datenpunkte) und vom Fit gleich gewichtet. Bei dem Fit, der der durchgezogenen Linie zugrunde liegt, wird der Isotopeneffekt von Benzol-d<sub>3</sub> und Benzol-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> etwa viermal geringer gewichtet als die Daten der restlichen Mischungen, da die Daten jeweils nur bei einer einzigen Konzentration  $x \approx 0.5$  vorliegen.

Aus Gl. 6.1 und Gl. 6.6 ergibt sich insgesamt

$$S_T = \alpha(x)\beta(T) + a_M \frac{M_y - M_z}{M_y M_z} + b_I \frac{I_y - I_z}{I_y I_z} \quad (6.7)$$

zur Beschreibung des Soretkoeffizienten. Ein Fit aller gemessenen Daten  $x > 0.20$  des Systems Benzol/Cyclohexan an diese Gleichung ergibt bei vierfacher Gewichtung der Daten der Mischungen, die Benzol-d<sub>3</sub> und Benzol-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> enthalten, die Werte  $\alpha(x) = (-2.89 + 2.63x + 2.24x^2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $\beta(T) = 1 - 0.0129 \text{ K}^{-1} (T - 25)$ ,  $a_M = 0.290 \text{ uK}^{-1}$  und  $b_I = 0.550 \text{ u}\text{\AA}^2 \text{ K}^{-1}$  mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 0.09 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Die Kurve von  $\alpha(x)\beta(T = 25^\circ\text{C})$  liegt damit praktisch auf der gestrichelten Linie in Abb. 6.10 ( $\alpha(x) = (-2.91 + 2.69x + 2.22x^2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). Der Wert von  $b_I$  stimmt innerhalb von 3% mit dem in Abschnitt 5.1.3 gefundenen Wert ( $0.536 \text{ u}\text{\AA}^2 \text{ K}^{-1}$ ) überein,  $a_M$  liegt dagegen etwa 8% niedriger als dort ( $0.312 \text{ uK}^{-1}$ ). Weder das Hinzufügen einer Temperatur- noch das einer Konzentrationsabhängigkeit zum Beitrag  $S_T^i$  verbessern die Fitresultate.

### 6.2.1 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass der Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten nicht von der Temperatur abhängig ist. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass der im vorangegangenen Abschnitt über die Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten gefundene Beitrag  $\alpha(x)\beta(T)$  zum Soretkoeffizienten identisch ist mit dem bei einer festen Temperatur gefundenen chemischen Beitrag  $S_T^0$  ([8, 139], Kap. 5.1.3). Gleichzeitig ist der temperatur- und konzentrationsunabhängige Fixpunkt  $S_T^i$  eindeutig dem Beitrag zum Soretkoeffizienten zuzuordnen, der von den Unterschieden in Masse und Trägheitsmoment der Komponenten herrührt. Für das System Benzol/Cyclohexan wurden alle Einzelbeiträge des Soretkoeffizienten separiert und quantitativ bestimmt. Der chemische Beitrag und der Beitrag von Masse und Trägheitsmoment sind in diesen Mischungen alle von derselben Größenordnung.

# 7 Mischungsregel für den Soretkoeffizienten

Bisher gibt es keine einfache Theorie der Thermodiffusion, die aus Materialparametern der Komponenten einer Mischung ihre Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten vorher-sagen oder auch nur abschätzen kann. In den existierenden Modellen zur Beschreibung des Soretkoeffizienten in Flüssigkeiten (Kap. 2.4) spiegelt sich die Meinung wider, dass auch keine einfachen Mischungsregeln existieren. Insbesondere wird eine einfache Beschreibung des Soretkoeffizienten binärer Mischungen allein durch Materialparameter der Reinsubstanzen abgelehnt [122]. Ein experimenteller Beleg dafür fehlte bisher allerdings, da hierfür nicht genügend Daten vorlagen. Hier soll nun eine sehr einfache Mischungsregel vorgeschlagen und diese anschließend an einer Reihe von binären Mischungen getestet werden.

## 7.1 Ableitung der Mischungsregel

Mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse kann für den Soretkoeffizienten einer binären Mischung aus den Komponenten  $y$  und  $z$  folgender Ausdruck abgeleitet werden (siehe A.1, Gl. A.16):

$$S_T^{y,z} = \frac{Q_{y,abs}^* - Q_{z,abs}^*}{RT^2 [1 + \partial \ln \gamma_y / \partial \ln x_y]} \quad (7.1)$$

Dabei ist  $Q_{i,abs}^* = Q_{i,abs} - h_i$  die absolute molare reduzierte Nettoüberführungswärme von Komponente  $i$  mit der Einheit J/mol.  $Q_{i,abs}$  ist die absolute Überführungswärme, also die Wärmemenge, die bei Abwesenheit eines Temperaturgradienten bei der Diffusion eines Mols von Komponente  $i$  durch eine Referenzebene mitgeführt wird, und  $h_i$  bezeichnet ihre partielle molare Enthalpie.  $Q_{i,abs}^*$  ist folglich die Nettowärmemenge, die von einem Volumenelement absorbiert werden muss, um Temperatur und Druck in diesem Volumenelement konstant zu halten, wenn ein Mol der Komponente  $i$  aus diesem Volumenelement herausdiffundiert.  $R$  ist die Gaskonstante und  $\gamma_y$  der Aktivitätskoeffizient der ersten Komponente.

Die absoluten reduzierten Nettoüberführungswärmen in Gl. 7.1 können weder direkt gemessen werden, noch ist bisher eine direkte Berechnung [122] möglich. Für eine Reihe von binären Flüssigkeiten wurde allerdings über die Messung des Diffusionsthermoeffekts (Dufoureffekt) anhand von Gl. 7.1 die relative reduzierte Nettoüberführungswärme  $Q_{y,abs}^* - Q_{z,abs}^*$  bestimmt [45–50]. Die Nettoüberführungswärme ist allgemein eine Funktion beider Komponenten der Mischung, ihrer Konzentration und ihrer Temperatur.

In [48–50] wurden die relativen Nettoüberführungswärmen von Mischungen verschiedener organischer Lösungsmittel in Tri- und Tetrachlormethan gemessen. Für eine kleiner werdende Konzentration der Mischungspartner der Chlormethane laufen dabei die Nettoüberführungswärmen für alle Mischungspartner jeweils auf einen gemeinsamen Wert zu und es wird über die Möglichkeit der Existenz eines Wertes der relativen reduzierten Nettoüberführungswärme für die Reinsubstanzen spekuliert. Falls sich diese Vermutung bestätigt und man eine einfache Mischungsregel für die relativen Nettoüberführungswärmen findet, könnte eventuell eine Methode zur Vorhersage der Soretkoeffizienten über Gl. 7.1 entwickelt werden, die auf den relativen Nettoüberführungswärmen für unendliche Verdünnung basiert [49]. Die hier durchgeführten Experimente lassen diese Vermutung jedoch eher als unwahrscheinlich erscheinen. Die Linien in den Graphen in Abb. 7.1 müssten sich für unendliche Verdünnung der verschiedenen Mischungspartner einer Substanz ( $x \rightarrow 1$ ) in einem gemeinsamen Punkt schneiden. Diese Tendenz ist nicht erkennbar (siehe unten).

Von Gl. 7.1 ausgehend existiert weiterhin eine Reihe von Modellen zur Beschreibung des Soretkoeffizienten, die verschiedene Ansätze enthalten, die absoluten reduzierten Nettoüberführungswärmen durch andere – experimentell zugängliche – Größen auszudrücken [116–118, 122, 154]. Diese Modelle gehen teilweise zurück auf Ideen von Wirtz und Hiby [171], Prigogine et al. [170] und Denbigh [172], die die Überführungswärmen mittels kinetischer Überlegungen zu Platzwechselprozessen modellierten. Tatsächlich ähnelt Gl. 7.1 für ideale Mischungen und für die Grenzfälle unendlicher Verdünnung ( $x \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow 1$ ), für die der Ausdruck in der eckigen Klammer im Nenner von Gl. 7.1 eins wird, den von Wirtz und Hiby [171] und von Prigogine et al. [170] gefundenen Ausdrücken für den Soretkoeffizienten.

Hier soll zunächst der Beschreibung von Denbigh gefolgt werden [172], der zunächst die isotherme Diffusion modelliert. Er bringt die absoluten reduzierten Nettoüberführungswärmen mit den Kohäsionsenergien der Moleküle in Zusammenhang und stellt die Diffusion als Hüpfprozess auf einem Gitter dar. Danach kostet es die Kohäsionsenergie  $W_{H,y}$  um ein Mol von Molekülen  $y$  aus einem festen Volumenelement zu entfernen. Durch das Herausdiffundieren entstehen in dem Volumenelement Löcher, die sofort mit beliebigen Molekülen aus den umliegenden Volumenelementen gefüllt werden. Handelt es sich bei dem Molekül, das das Loch füllt, ebenfalls um ein Molekül der Sorte  $y$ , wird dort genau die Energie  $W_{H,y}$  (pro Mol) wieder frei, so dass der Energieverlust durch das Herausdiffundieren des ersten Moleküls gerade aufgehoben ist. Dies wäre für eine einkomponentige Flüssigkeit immer der Fall, so dass dort keine relativen Überführungswärmen ( $Q_{y,abs}^* - Q_{z,abs}^*$ ) auftreten und der Soretkoeffizient verschwindet. Handelt es sich aber bei dem Molekül, das den freien Platz besetzt, um ein Molekül der Sorte  $z$ , wird im betrachteten Volumenelement die Energie  $W_{H,z}$  (pro Mol) frei. Da die Moleküle  $y$  und  $z$  in der Mischung mit der Häufigkeit  $x_y$  bzw.  $x_z$  vorkommen, wird im Mittel durch das Füllen der Löcher die Energie  $W_L = x_y W_{H,y} + x_z W_{H,z}$  frei. Am Ende eines Prozesses ist die Anzahl der Moleküle im Volumenelement unverändert. Eine analoge Überlegung kann für das Herausdiffundieren eines Moleküls  $z$  aus dem Volumenelement gemacht werden. Insgesamt ergibt sich für die absoluten reduzierten Nettoüberführungswärmen

der Moleküle  $y$  und  $z$

$$Q_{y,\text{abs}}^* = W_{H,y} - W_L = x_z(W_{H,y} - W_{H,z}) \quad (7.2)$$

$$Q_{z,\text{abs}}^* = W_{H,z} - W_L = x_y(W_{H,z} - W_{H,y}) , \quad (7.3)$$

mit  $x_y = 1 - x_z$ . Die so erzeugten Nettoüberführungswärmen sind explizite Funktionen der Konzentration und der Kohäsionsenergien beider Mischungspartner. Weiterhin erfüllen sie die Gibbs-Duhem-Gleichung  $x_y Q_{y,\text{abs}}^* + x_z Q_{z,\text{abs}}^* = 0$ .

Strenggenommen gelten die Gl. 7.2 und 7.3 nur für Moleküle gleichen molaren Volumens. In den thermodynamischen Modellen [116–118, 122], die auf dem Ansatz von Denbigh beruhen, wird die unterschiedliche Größe der Komponenten mit einem Faktor  $\psi_i = \bar{V}_{m,i}/(x_1\bar{V}_{m,1} + x_2\bar{V}_{m,2})$  berücksichtigt, mit dem die Energie  $W_L$  multipliziert wird.  $\bar{V}_{m,i}$  ist dabei das partielle molare Volumen von Komponente  $i$ . Für ideale Mischungen können die partiellen molaren Volumina durch die molaren Volumina ersetzt werden. Der Faktor  $\psi_y$  bringt zum Ausdruck, durch wieviele Moleküle ein Loch aufgefüllt wird, das ein Molekül  $y$  hinterlassen hat. Für  $\psi_z$  gilt eine analoge Definition. In den moderneren Modellen werden zudem die thermodynamischen Eigenschaften aus einer Zustandsgleichung für die betreffende Mischung berechnet. Diese Ansätze sollen an dieser Stelle nicht weiter verfolgt werden, stattdessen soll zunächst nur für äquimolare Mischungen eine einfache Mischungsregel vorgeschlagen werden, die nur von den Eigenschaften der einzelnen Komponenten, aber nicht von den Eigenschaften der Mischung abhängt.

Setzt man die beiden Ausdrücke für die absoluten reduzierten Nettoüberführungswärmen (Gl. 7.2, 7.3) in Gl. 7.1 ein, so erhält man für ideale Mischungen, bei denen der Term  $[1 + \partial \ln \gamma_y / \partial \ln x_y]$  im Nenner von Gl. 7.1 eins ist, die einfache additive Mischungsregel

$$\boxed{S_T^{y,z} = s_T^y - s_T^z} \quad (7.4)$$

mit  $s_T^i = W_{H,i}/(RT^2)$ . Die  $s_T^i$ -Werte drücken die Tendenz der jeweiligen Substanz aus, zur kalten Seite zu wandern. In einer Mischung reichert sich daher die Substanz mit der größeren *Kälteaffinität*  $s_T$  auf der kalten Seite an. Bei gleichen Werten von  $s_T$  verschwindet der Soretkoeffizient und es wird keine Entmischung beobachtet.

Im Gegensatz zu den Kohäsionsenergien  $W_{H,i}$ , die sicherlich von der jeweils anderen Komponente der Mischung und der Konzentration abhängig sind, soll hier angenommen werden, dass die Werte  $s_T^y$  und  $s_T^z$  in Gl. 7.4 charakteristische Eigenschaften der jeweiligen Reinsubstanzen und damit unabhängig von der anderen Komponente der Mischung sind. Der Vorteil dieses einfachen Modells ist, dass mit steigender Anzahl  $N$  von jeweils gegenseitig miteinander gemischten Substanzen die Anzahl der Mischungen  $((N-1)N/2)$  und damit die Anzahl der Gleichungen (Gl. 7.4) schneller zunimmt als die Anzahl  $N$  der unbekanntenen Größen  $s_T^i$ . Das Gleichungssystem zur Bestimmung der  $s_T^i$  wird zunehmend überbestimmt. Schließlich können – falls die Mischungsregel erfolgreich ist – die Substanzen in einer Reihe steigender Thermophobie angeordnet werden. Da experimentell in einer Mischung nur die Differenzen der Kälteaffinitäten  $s_T^i$ , die Soretkoeffizienten  $S_T$ , gemessen werden können, ist die Wahl des Nullpunktes in dieser Reihe frei.

## 7.2 Ergebnisse

Um den Gültigkeitsbereich dieses Modells zu überprüfen, wurden die Soretkoeffizienten der binären Mischungen aus den Substanzen Tetralin, Dodekan, Isobutylbenzol, *n*-Hexan, Toluol und Aceton bei den Massenbrüchen  $c = 0.25, 0.50$  und  $0.75$  und einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 7.1 als Funktion des Molenbruchs  $x$  der ersten Komponente dargestellt. Die Symbole stehen für die verschiedenen zweiten Komponenten. Jede dieser Messungen taucht zweimal auf, da jeweils beide Komponenten einmal als erste Komponente der Mischung aufgeführt sind. Bei der Vertauschung der beiden Komponenten wechselt das Vorzeichen des Soretkoeffizienten und die aufgetragene Konzentration ist  $x = x_z = 1 - x_y$ , wenn  $x_y$  und  $x_z$  die Konzentrationen von Komponente  $y$  bzw.  $z$  vor der Vertauschung sind. Die Daten von Ethanol als Mischungspartner von Tetralin und *n*-Hexan wurden ebenfalls eingezeichnet, tauchen aber nur einfach in Abb. 7.1 auf. Da  $S_T$  von Ethanol jedoch nur in zwei der anderen Substanzen gemessen wurde, wurden diese Daten nicht zur Berechnung der Kälteaffinitäten  $s_T^i$  herangezogen. Die gepunkteten Linien sind an die Daten angepasste Parabeln.

Mit Ausnahme der Mischungen, die Aceton (Kreise) enthalten, zeigen alle Datenpunkte ein monotonen Verhalten mit der Konzentration und die Krümmung der interpolierenden Kurven ist meist nur gering. Für die Mischungen Tetralin/Isobutylbenzol, Tetralin/Toluol und Dodekan/*n*-Hexan sind die Datenpunkte fast unabhängig von der Konzentration und die Kurven zeigen einen annähernd waagrechten Verlauf. Die größte Variation des Soretkoeffizienten mit der Konzentration findet man für die Mischung *n*-Hexan/Ethanol.

Betrachtet man die Ordinaten der Graphen, findet man für Tetralin in allen anderen Substanzen einen positiven Soretkoeffizienten. Tetralin reichert sich in den untersuchten Mischungen immer auf der kalten Seite an. Im Gegensatz dazu hat *n*-Hexan in den untersuchten Mischungen immer einen negativen Soretkoeffizienten und wandert stets auf die warme Seite. Für die anderen Substanzen findet man sowohl positive als auch negative Soretkoeffizienten. Liest man in den Graphen für  $x = 0.5$  von hohen zu niedrigen Soretkoeffizienten die Reihenfolge der zweiten Komponenten ab, findet man ausnahmslos die folgende Reihung der Substanzen mit ansteigender Thermophobie: *n*-Hexan (Dreieck nach oben) – Dodekan (Quadrat) – Aceton (Kreis) – Toluol (Dreieck nach unten) – Isobutylbenzol (Raute) – Tetralin (Dreieck nach links).

Für die quantitative Auswertung wurden zusätzlich zu diesen Daten die Daten der Mischungen der oben genannten Substanzen in protoniertem und deuteriertem Cyclohexan aus den Abb. 5.1 (S. 48) und 5.2 (S. 49) herangezogen. Von den somit insgesamt 28 möglichen Mischungspaaren konnten aufgrund des geringen Unterschiedes der Brechungsindizes lediglich die Soretkoeffizienten der Mischungen von protoniertem ( $n = 1.4219$ ) in deuteriertem ( $n = 1.4175$ ) Cyclohexan sowie von Dodekan ( $n = 1.4179$ ) in deuteriertem Cyclohexan bei keiner der Konzentrationen gemessen werden. Für die Mischung von Dodekan in Cyclohexan konnten nur die beiden niedrigen Konzentrationen gemessen werden, die ebenfalls in den rechten oberen Graphen in Abb. 7.1 eingetragen sind.

Die Soretkoeffizienten der verbleibenden 25 Mischungen wurden anhand der in den

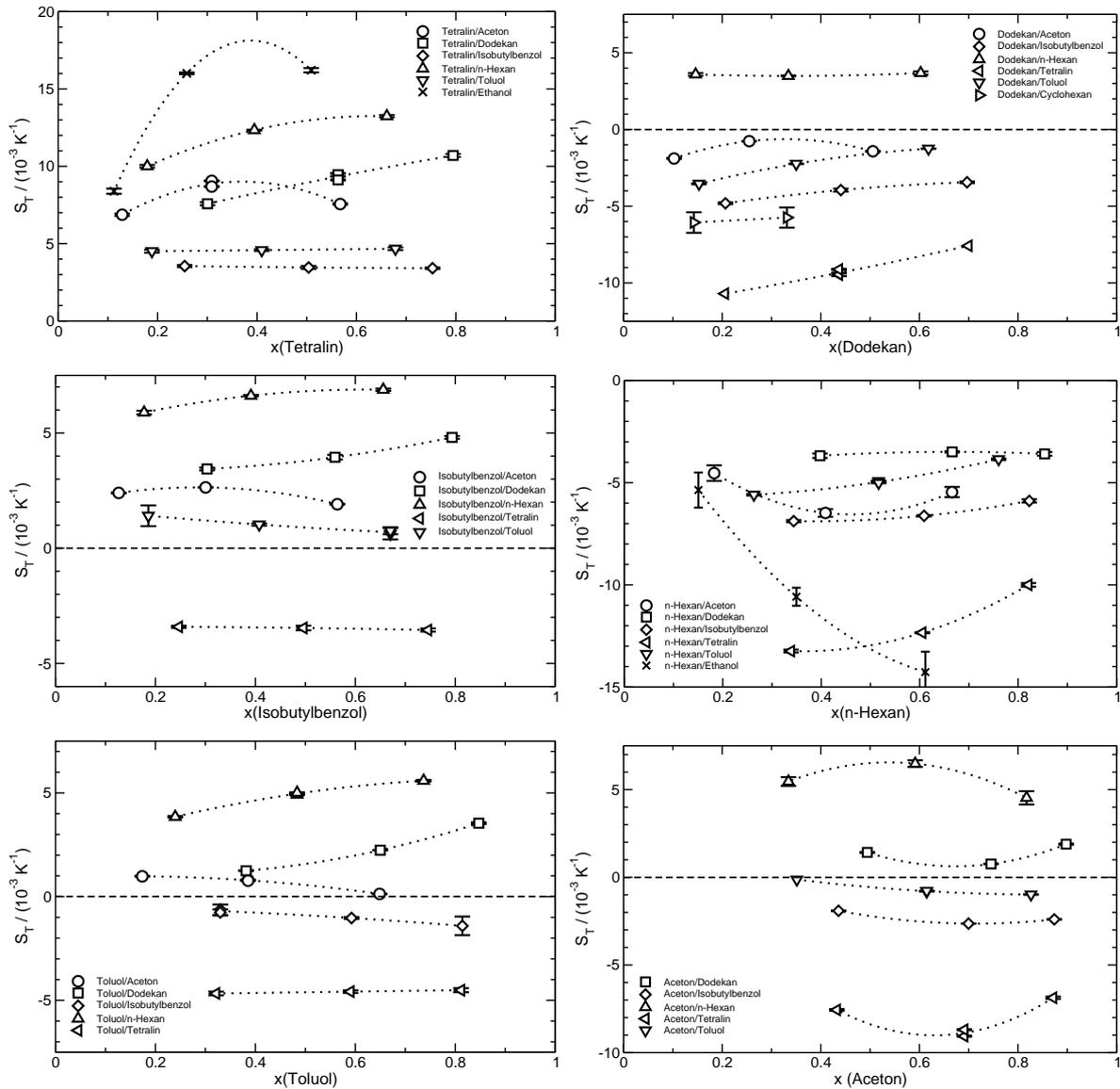


Abbildung 7.1: Soretkoeffizient  $S_T$  als Funktion des Molenbruchs  $x$  für die 15 binären Mischungen, die sich aus den Substanzen Tetralin, Dodekan, Isobutylbenzol,  $n$ -Hexan, Toluol und Aceton zusammensetzen ( $T = 25^\circ\text{C}$ ). Die Messungen wurden bei den Massenbrüchen  $c = 0.25, 0.50$  und  $0.75$  durchgeführt. Zusätzlich wurden noch die Daten der Mischungen Tetralin/Ethanol, Dodekan/Cyclohexan und  $n$ -Hexan/Ethanol eingezeichnet. Abgesehen von diesen Mischungen taucht aus Symmetriegründen durch den Austausch von erster und zweiter Komponente jede Mischung zweimal auf. Die gepunkteten Linien sind an die Daten angepasste Parabeln.



dieser Mischungen in den Abb. 7.1 und 5.1 (S. 48) zeigt. Wie im oberen Abschnitt beschrieben, ist diese Mischungsregel Gl. 7.4 aufgrund der ihr zugrundeliegenden starken Vereinfachungen für nichtideale Mischungen ungeeignet. Dies zeigt sich nochmals deutlich in den Daten zu den beiden Mischungen, die Ethanol enthalten und ebenfalls stark nichtideal sind. Nimmt man beispielsweise Ethanol aus der Messung des Soretkoeffizienten der Mischung Tetralin/Ethanol ( $S_T(x = 0.50) = 16.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) in die Reihe der  $s_T$ -Werte auf, ohne dabei die anderen Werte zu verändern, würde man für die Mischung  $n$ -Hexan/Ethanol einen positiven Soretkoeffizienten für  $n$ -Hexan erwarten. Dies ist nicht der Fall! Ganz im Gegenteil wird für  $n$ -Hexan in dieser Mischung der größte negative Soretkoeffizient aller Mischungspartner gemessen.

Insgesamt betrachtet, liegen alle Daten relativ nahe an der eingezeichneten Geraden, was sich auch in dem Korrelationskoeffizienten von 0.96 ausdrückt. Weiterhin sagt die Mischungsregel mit den angepassten Parametern  $s_T^i$  für alle untersuchten Mischungen das richtige Vorzeichen des Soretkoeffizienten voraus. Berechnet man für die Mischung Dodekan/Cyclohexan, die nicht in die Berechnung der Kälteaffinitäten einging, aus den  $s_T$ -Werten den Soretkoeffizienten, erhält man  $S_T = -5.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Eine lineare Extrapolation der beiden gemessenen Werte auf den Molenbruch  $x = 0.50$  ergibt  $S_T = -5.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , was im Rahmen dieses Modells sehr gut mit dem vorhergesagten Wert übereinstimmt.

### 7.2.1 Zusammenfassung

Die einfache Mischungsregel Gl. 7.4 liefert für fast ideale äquimolare Mischungen eine unerwartet gute Abschätzung für den Soretkoeffizienten. Für nichtideale Mischungen, bei denen der Faktor  $[1 + \partial \ln \gamma_y / \partial \ln x_y]$  im Nenner von Gl. 7.1 in der Mischungsregel Gl. 7.4 berücksichtigt werden muss, stößt es an seine Grenzen. Dies war, aufgrund der drastischen Vereinfachungen bei ihrer Ableitung, zu erwarten. Neben der Tatsache, dass die Nichtidealität der Mischung beachtet werden sollte, scheint die Annahme, dass die Kälteaffinität einer Substanz im Gegensatz zu den Kohäsionsenergien nicht von der zweiten Komponente der Mischung abhängt, bestenfalls für einander ähnliche Moleküle zu gelten. Offen bleibt, in welchem Zusammenhang die Beschreibung des Soretkoeffizienten durch diese einfache Mischungsregel und seine Aufteilung in additive Beiträge, wie sie in den vorangegangenen Kapiteln zum Isotopeneffekt und der Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten beschrieben ist, steht.

## 7.3 Erweiterung der Mischungsregel für beliebige Konzentrationen

Da die Mischungsregel Gl. 7.4 für äquimolare fast ideale Mischungen unerwartet gut funktioniert hat, soll eine folgerichtige Erweiterung für beliebige Konzentrationen gegeben werden. Dazu werden die Kälteaffinitäten  $s_T^i$  abhängig von der Konzentration der jeweiligen Komponente  $i$  geschrieben. Sie bleiben aber weiterhin nur eine Eigenschaft der Reinsubstanzen und damit unabhängig vom Mischungspartner. Die Mischungsregel

lautet dann

$$\boxed{S_T^{y,z}(x_y) = s_T^y(x_y) - s_T^z(x_z)} \quad (7.5)$$

mit  $x_z = 1 - x_y$ . Berücksichtigt man nur Mischungen mit dem Molenbruch  $x = 0.5$ , ist sie identisch mit Gl. 7.4. Da für eine einkomponentige Mischung der Soretkoeffizient verschwinden muss, ergibt sich die Forderung, dass die Kälteaffinitäten  $s_T^i$  jeweils spiegelsymmetrisch zur Konzentration  $x = 0.5$  sein müssen:

$$s_T^i(x) = s_T^i(1 - x) \quad (7.6)$$

Die Regel erfüllt auch die Mindestanforderung an die Symmetrie eines Modells zur Beschreibung der Thermodiffusion: Bei der Vertauschung der beiden Substanzen wechselt das Vorzeichen des Soretkoeffizienten:

$$S_T^{y,z}(x_y) = s_T^y(x_y) - s_T^z(1 - x_y) = -[s_T^z(1 - x_y) - s_T^y(x_y)] = -S_T^{z,y}(1 - x_y) \quad (7.7)$$

Für Substanzen, die sich nur durch Isotopensubstitution unterscheiden, ergeben sich weitere Einschränkungen für die Funktionen  $s_T^i(x)$ . In Kap. 5.1 wurde beschrieben, dass der Isotopeneffekt bei Perdeuterierung des Cyclohexans unabhängig von der Konzentration und unabhängig vom (unpolaren) Mischungspartner ist. Einen konzentrationsunabhängigen Isotopeneffekt  $\Delta S_T$  erhält man für die hier vorgestellte Mischungsregel genau dann, wenn sich die Kälteaffinitäten  $s_T(x)$  der betreffenden isotopensubstituierten Substanzen nur um diesen konstanten Wert  $\Delta S_T$  unterscheiden. Zwangsläufig ergibt sich für alle Mischungspartner  $y$  die gleiche Größe des Isotopeneffekts mit genau dem Wert  $\Delta S_T$ . Am Beispiel des Isotopeneffekts bei Perdeuterierung des Cyclohexans erhält man für diesen Fall

$$\begin{aligned} \Delta S_T(x_y) &= S_T^{y,C_6D_{12}}(x_y) - S_T^{y,C_6H_{12}}(x_y) \\ &= s_T^y(x_y) - s_T^{C_6D_{12}}(1 - x_y) - (s_T^y(x_y) - s_T^{C_6H_{12}}(1 - x_y)) \\ &= s_T^{C_6H_{12}}(1 - x_y) - s_T^{C_6D_{12}}(1 - x_y) = \Delta S_T . \end{aligned} \quad (7.8)$$

Dieses Ergebnis bedeutet zusammen mit der Symmetrierelation Gl. 7.6 auch, dass für eine Mischung von protoniertem in deuteriertem Cyclohexan – in Übereinstimmung mit der Ableitung in Kap. 5.1 – ein von der Konzentration unabhängiger Wert des Soretkoeffizienten von  $S_T^{C_6H_{12},C_6D_{12}}(x) = \Delta S_T$  erwartet wird.

Aus der geforderten Spiegelsymmetrie der Kälteaffinitäten  $s_T(x)$  zur Konzentration  $x = 0.5$  ergibt sich für diese einfache Mischungsregel sofort, dass der Soretkoeffizient für die verschiedenen Mischungen ebenfalls diese Symmetrie besitzen muss. Insbesondere für die Grenzfälle unendlicher Verdünnung  $x \rightarrow 0$  und  $x \rightarrow 1$ , für die die Nichtidealität der Mischung durch den Faktor  $[1 + \partial \ln \gamma_y / \partial \ln x_y]$ , der in der Ableitung der Mischungsregel vernachlässigt wurde, keine Rolle spielt, wird ein gleicher Wert des Soretkoeffizienten erwartet. Ein Blick auf die Daten in Abb. 7.1 offenbart sofort, dass der Soretkoeffizient weder die von der Mischungsregel geforderte Symmetrie besitzt, noch dass die Werte für die beiden Grenzfälle unendlicher Verdünnung auch nur annähernd gleich groß sind.

Einen Vorzeichenwechsel bei Änderung der Konzentration erhält man nach Gl. 7.5, wenn sich die beiden Kurven  $s_T^y(x)$  und  $s_T^z(x)$  schneiden. Soll der Soretkoeffizient bei

einer Konzentration verschwinden, so muss dies aufgrund der geforderten Symmetrie genau bei der Konzentration  $x = 0.5$  passieren, an der die Kälteaffinitäten  $s_T^i$  der beiden Mischungspartner den gleichen Wert annehmen. Ein verschwindender Soretkoeffizient bei einer anderen Konzentration  $x$  zieht – wiederum aufgrund der Symmetrieforderung – ein weiteres verschwinden bei der Konzentration  $1 - x$  nach sich. Auch dieses Verhalten wird experimentell nicht beobachtet. Hier sei speziell an die Ergebnisse der Mischung von Benzol und Cyclohexan erinnert, bei der es beim Molenbruch  $x \approx 0.69$  zu einem Vorzeichenwechsel kommt und bei der der Soretkoeffizient für die Grenzfälle unendlicher Verdünnung sogar unterschiedliche Vorzeichen besitzt.

Damit ist gezeigt, dass eine Mischungsregel zur Vorhersage der Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten keine nur additiv auf Eigenschaften der Reinsubstanzen basierende Funktion ist, sondern Eigenschaften der Mischung unbedingt berücksichtigt werden müssen. Allein die Berücksichtigung der Nichtidealität der Mischung durch den Faktor  $[1 + \partial \ln \gamma_y / \partial \ln x_y]$  genügt nicht zur Erklärung der Differenzen zwischen Modell und experimenteller Beobachtung, wie sich in der Betrachtung der Grenzfälle unendlicher Verdünnung zeigt.

### 7.3.1 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde eindeutig gezeigt, dass zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten einer binären Mischung nicht alleine Eigenschaften der beiden einzelnen Komponenten genügen. Eine einfache additive Mischungsregel wie Gl. 7.5 ist nicht mit den experimentellen Daten vereinbar. Offenbar ist es ganz wesentlich Parameter der Mischung zu berücksichtigen. Selbst für Mischungen von Molekülen, die sich einander in Bezug auf intermolekulare Wechselwirkung und Geometrie ähnlich sind, wie Benzol und Cyclohexan, ist dies der Fall.



## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss molekularer Parameter wie Masse und Trägheitsmoment auf Diffusion und Thermodiffusion binärer niedermolekularer Flüssigkeiten experimentell untersucht. Dazu wurden der Soretkoeffizient  $S_T$ , der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  und der Massendiffusionskoeffizient  $D$  der Mischungen von Aceton, Benzol, Benzol- $d_1$ , 1,3,5-Benzol- $d_3$ , Benzol- $d_5$ , Benzol- $d_6$ , Benzol- $^{13}C_6$ , *n*-Hexan, Isobutylbenzol, Toluol, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin und 1,6-Dibromhexan in Cyclohexan und Cyclohexan- $d_{12}$  bei einer Temperatur von 25 °C gemessen. Für die Mischungen mit den verschiedenen Benzolen und dem 1,6-Dibromhexan wurden zusätzlich Messungen im Temperaturintervall von 15 °C bis 35 °C durchgeführt, um die Temperaturabhängigkeit von  $S_T$  und seines Isotopeneffekts zu untersuchen.

Der Diffusionskoeffizient beschreibt die Kopplung des Massenflusses an einen Konzentrationsgradienten, der Thermodiffusionskoeffizient an einen Temperaturgradienten. Die Diffusion wirkt dabei der Entmischung der Probe infolge der Thermodiffusion bei Anlegen eines Temperaturgradienten entgegen. Der Soretkoeffizient ist durch das Verhältnis von Thermodiffusionskoeffizient zu Diffusionskoeffizient gegeben. Er bringt zum Ausdruck, wie groß der Konzentrationsgradient in einer Mischung nach Anlegen eines Temperaturgradienten im stationären Zustand maximal wird.

Die verwendete Messtechnik zur Bestimmung des Diffusions-, Thermodiffusions- und des Soretkoeffizienten beruht auf transienten holographischen Gittern. Das Licht wird in der Probe absorbiert und erzeugt ein Temperaturgitter. Infolge der Temperaturmodulation findet im Allgemeinen Thermodiffusion statt, worauf die Probe teilweise entmischt und sich ein Konzentrationsgitter aufbaut. Sowohl das Temperatur- als auch das Konzentrationsgitter führen zu einem Brechungsindexgitter, dessen Amplitude durch die an diesem Brechungsindexgitter gebeugte Intensität eines Leselasers detektiert wird.

Der Soretkoeffizient zeigt in den untersuchten Mischungen teilweise eine sehr ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit. Er besitzt dabei in fast allen Mischungen über den gesamten Konzentrationsbereich das gleiche, entweder positive oder negative, Vorzeichen. In der Mischung von Benzol in Cyclohexan wechselt er sein Vorzeichen. Bei geringer Benzol-Konzentration wandert das Benzol auf die warme Seite (negativer Soretkoeffizient von Benzol), bei hoher Konzentration auf die kalte Seite (positiver Soretkoeffizient von Benzol). Der Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten bei Perdeuterierung des Cyclohexans ist dabei für alle untersuchten Mischungen nicht nur unabhängig von der Konzentration, sondern auch in etwa gleich groß ( $\Delta S_T = -1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). Lediglich für das polare Aceton wird ein etwa 30% größerer Isotopeneffekt gefunden, er bleibt aber unabhängig von der Konzentration.

Die Temperaturabhängigkeit des Soretkoeffizienten ist für die untersuchten Mischungen im betrachteten Temperaturintervall linear und variiert mit der Konzentration. Da-

bei nimmt der Soretkoeffizient zumeist mit steigender Temperatur betragsmäßig ab. In der Mischung Benzol in Cyclohexan wird neben einer Konzentration, bei welcher der Soretkoeffizient endlich und temperaturunabhängig ist, auch ein Konzentrationsbereich gefunden, in dem der Soretkoeffizient mit steigender Temperatur betragsmäßig zunimmt. Der Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten bei Perdeuterierung des Cyclohexan stellt sich als temperaturunabhängig heraus.

Der Soretkoeffizient kann in zwei additive Beiträge aufgespalten werden. Der erste Beitrag ist der konzentrations- und temperaturabhängige chemische Beitrag. Er verschwindet für Mischungen chemisch gleicher Komponenten, wie z.B. Mischungen, deren Komponenten sich nur durch Isotopensubstitution voneinander unterscheiden. Dieser Beitrag lässt sich wiederum faktorisieren in eine von der Konzentration abhängige Funktion, die mit einem temperaturabhängigen Amplitudenfaktor versehen wird. Dieser konzentrationsunabhängige Amplitudenfaktor ist für alle untersuchten Mischungen und eine gegebene Temperatur etwa gleich groß. Bei einer Temperaturänderung bleibt die charakteristische Form der Konzentrationsabhängigkeit erhalten und es ändert sich nur der Amplitudenfaktor. Das Verschwinden der konzentrationsabhängigen Funktion, und somit des chemischen Beitrags, führt zu dem beobachteten temperaturunabhängigen Fixpunkt.

Der zweite Beitrag ist der Isotopenbeitrag, der unabhängig von der Konzentration und der Temperatur ist. Er besteht aus zwei Summanden, von denen der eine von der Masse, der andere von den Trägheitsmomenten der Komponenten der Mischung abhängt. Ein aus der Literatur bekannter Ausdruck für diesen Beitrag, in dem die beiden Summanden proportional zur relativen Differenz der Massen bzw. Trägheitsmomente sind, ist nicht mit dem Ergebnis dieser Arbeit vereinbar, welches besagt, dass der Isotopeneffekt bei Perdeuterierung von Cyclohexan unabhängig vom Mischungspartner immer gleich groß ist. Der Ausdruck wurde daher modifiziert, so dass jeder dieser Summanden proportional zum Quotienten aus der Differenz und dem Produkt der jeweiligen Größen ist.

Für die Mischungen der verschieden isotopensubstituierten Benzole in Cyclohexan und Cyclohexan-d<sub>12</sub> wurden alle oben genannten Einzelbeiträge separiert und quantitativ angegeben. Für dieses System sind die Beiträge von Masse, Trägheitsmoment und der chemische Beitrag von der gleichen Größenordnung. Für alle betrachteten Mischungen, außer denen von Dibromhexan in protoniertem und perdeutertem Cyclohexan, existiert ein temperaturunabhängiger Fixpunkt, dessen Existenz in dieser Arbeit gefunden wurde. Aber nicht nur die eigenen Daten können mit diesem Ansatz über den gesamten Konzentrationsbereich und einen weiten Temperaturbereich sehr gut beschrieben werden, sondern auch Literaturdaten, wobei hier der Isotopenbeitrag nicht in seine Bestandteile aufgelöst wurde. In der aus der Literatur bekannten Mischung Ethanol/Wasser verschwindet offenbar der Isotopenbeitrag und der temperaturunabhängige Fixpunkt fällt mit dem Verschwinden des Soretkoeffizienten zusammen. Die Ergebnisse zeigen, dass nicht die sich mit der Temperatur ändernde Konzentration, bei der der Soretkoeffizient verschwindet, sondern die Konzentration des temperaturunabhängigen Fixpunktes besonders ausgezeichnet ist.

In einem weiteren Kapitel wird untersucht, ob eine einfache additive Mischungsregel für den Soretkoeffizienten existiert, die nur auf Eigenschaften der Reinsubstan-

zen der Mischung basiert und Eigenschaften der Mischung außer acht lässt. Für äquimolare Mischungen, die näherungsweise ideal sind, können die einzelnen Substanzen nach diesem Konzept in einer Reihe ansteigender Thermophobie angeordnet werden. Zur Überprüfung dieses Modells wurden die binären Mischungen aus den Substanzen Aceton, Cyclohexan, Cyclohexan-d<sub>12</sub>, Dodekan, Isobutylbenzol, *n*-Hexan, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin, und Toluol untersucht und eine überraschend gute Übereinstimmung der von diesem einfachen Modell vorhergesagten mit den gemessenen Soretkoeffizienten gefunden. Auf der anderen Seite wird weiterhin gezeigt, dass dieses Konzept allerdings nicht zur Vorhersage der Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten geeignet ist. Hierzu ist es wesentlich, in dieser Arbeit nicht weiter untersuchte Terme, die von Eigenschaften beider Mischungspartnern abhängen, zu berücksichtigen.

Für den Diffusionskoeffizienten wird ebenfalls eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit gefunden. Bei Isotopensubstitution einer Komponente ändert sich der Diffusionskoeffizient nur marginal. Dabei unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten der beiden Mischungen über den gesamten Konzentrationsbereich um einen konstanten Faktor. Die geringe Änderung von wenigen Prozent kann mit der kinetischen Theorie erklärt werden. Diese Theorie gibt jedoch keine Auskunft über die Größe des Diffusionskoeffizienten. Für die Grenzfälle unendlicher Verdünnung liefert im Gegensatz dazu die Stokes-Einstein Gleichung, obwohl die Komponenten der untersuchten Mischungen vergleichbare molare Volumina haben, eine recht gute Abschätzung über die Größe des Diffusionskoeffizienten solange das gelöste Molekül kleiner ist als ein Lösungsmittelmolekül. Sie ist jedoch ungeeignet, den beobachteten Isotopeneffekt zu erklären.

Im Gegensatz zum Soret- und Diffusionskoeffizienten zeigt der Thermodiffusionskoeffizient in allen Mischungen nur eine geringe, annähernd lineare Konzentrationsabhängigkeit. Der Isotopeneffekt des Thermodiffusionskoeffizienten variiert mit der Konzentration und ist dabei proportional zum Diffusionskoeffizienten, so dass sich der konstante Isotopeneffekt des Soretkoeffizienten ergibt. Es zeigt sich, dass sich die thermophoretische Kraft auf ein einzelnes Cyclohexan-Molekül, das in einer beliebigen anderen Flüssigkeit gelöst ist, bei Perdeuterierung dieses Cyclohexan-Moleküls immer um den gleichen Betrag ändert, egal, wie groß die thermophoretische Kraft vorher war. Auch für den Fall eines beliebigen Moleküls, das in Cyclohexan gelöst ist, ergibt sich bei Perdeuterierung des Lösungsmittels Cyclohexan immer die gleiche Änderung der thermophoretischen Kraft, wieder unabhängig davon, wie groß die Kraft zuvor war. In beiden Fällen ist die Änderung der thermophoretischen Kraft betragsmäßig gleich groß, aber von unterschiedlichem Vorzeichen.

## 8.1 Ausblick

Um zu einem tiefen mikroskopischen Verständnis der Thermodiffusion zu kommen, ist sicher noch einige Forschungsarbeit notwendig. Auch aus dieser Arbeit heraus ergeben sich neue Fragen, die sowohl experimentelle als auch theoretische Beantwortung suchen. In dieser Arbeit wurde der Isotopeneffekt von Cyclohexan untersucht und für die Mischung Benzol/Cyclohexan wurde der Soretkoeffizient in einzelne Bestandteile zerlegt.

Dabei ist offen geblieben, von welchen Größen die Kopplungskonstanten des Isotopeneffekts abhängen. Um dies zu klären würde es sich anbieten, für weitere Mischungen mit isotopensubstituierten Komponenten die Kopplungskonstanten zu bestimmen. Für das polare Aceton wurde ja bereits eine Abweichung in der Größe des Isotopeneffekts verglichen mit den anderen unpolaren Lösungsmitteln gefunden. Welchen Einfluss haben die unterschiedlichen Wechselwirkungen auf die Kopplungskonstanten? Insbesondere wäre es interessant die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit einer Mischung zu untersuchen, deren Komponenten sich nur durch Isotopensubstitution unterscheiden. Bleibt dabei der Isotopeneffekt, auch bei einer größeren relativen Änderung der Masse bei der Isotopensubstitution, unabhängig von der Konzentration und der Temperatur?

Eine Größe die in dieser Arbeit als möglicher Beitrag zum Soretkoeffizienten außer acht gelassen wurde, ist beispielsweise das molare Volumen der Moleküle. Unklar ist welchen Einfluss die Änderung des molaren Volumens auf den Soretteffekt hat. Eine experimentelle Schwierigkeit ist dabei wohl Moleküle zu finden, die eine unterschiedliche Größe besitzen aber chemisch gleich sind, da dieser Effekt sonst mit dem chemischen Beitrag vermischt wird.

Der vorgeschlagene Separationsansatz zur Beschreibung des Soretkoeffizienten wurde bisher nur an vier unterschiedlichen Mischungen getestet. Auch hier bieten sich Ansätze zu weiteren Untersuchungen. Besonders interessant scheint der in dieser Arbeit gefundene temperaturunabhängige Fixpunkt zu sein. Weshalb verschwindet der chemische Beitrag bei dieser Konzentration? Welche Parameter beeinflussen die konzentrationsabhängige Funktion und welche den temperaturabhängigen Amplitudenfaktor?

Schließlich wird die Modellierung der Nettoüberführungswärmen, die zur Bestimmung des Soretkoeffizienten in den aktuellen thermodynamischen Modellen notwendig ist, durch ihre experimentelle Bestimmung und die Untersuchung ihrer Abhängigkeiten deutlich verbessert werden können. Fest steht, dass der Weg hin zu einer Vorhersage der Soretkoeffizienten spannend bleiben wird.

## 9 Summary

### On the influence of molecular parameters on the transport properties of organic liquids

The influence of molecular properties, such as mass and moment of inertia, on diffusion and thermal diffusion of binary liquids of low molecular weight has been studied experimentally. The Soret coefficient  $S_T$ , thermal diffusion coefficient  $D_T$  and the mutual mass diffusion coefficient  $D$  of mixtures of acetone, benzene, benzene-d<sub>1</sub>, benzene-d<sub>3</sub>, benzene-d<sub>5</sub>, benzene-d<sub>6</sub>, benzene-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>, *n*-hexane, isobutylbenzene, toluene, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene and 1,6-dibromohexane in cyclohexane and cyclohexane-d<sub>12</sub> have been measured at a temperature of 25 °C. In addition temperature dependent measurements in a temperature range from 15 °C to 35 °C have been performed for the mixtures containing the various benzenes and 1,6-dibromohexane in order to investigate the temperature dependence of  $S_T$  and its isotope effect.

A mass flux is coupled to a concentration gradient by the diffusion coefficient and to a temperature gradient by the thermal diffusion coefficient. The mass flux due to thermal diffusion is counterbalanced by Fickian diffusion. The Soret coefficient is given by the ratio of the thermal diffusion coefficient and the mutual mass diffusion coefficient. It is a measure for the concentration gradient in a sample that builds up in the stationary state in response to a temperature gradient.

The experimental technique used to determine the diffusion, thermal diffusion, and Soret coefficient is based on transient holographic gratings. The light is absorbed in the sample and causes a temperature grating. In general, the modulation of the temperature leads to thermal diffusion, the sample partially demixes and a concentration gradient builds up. Both, the temperature and the concentration grating lead to a grating of the refractive index which is probed by the intensity of a diffracted read-out laser beam.

For some of the mixtures examined the Soret coefficient shows a very pronounced concentration dependence. It can be positive or negative or change its sign as a function of concentration, as in the mixture of benzene/cyclohexane. For a low concentration of benzene, the benzene molecules move towards the warm side (positive Soret coefficient of benzene) and for a high concentration of benzene, they move towards the cold side (negative Soret coefficient of benzene). However, the isotope effect of the Soret coefficient due to perdeuteration of the cyclohexane is not only independent of concentration, but also almost of the same magnitude ( $\Delta S_T = -1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) for all mixtures studied. Only in the case of acetone the isotope effect is about 30% larger, but remains independent of concentration.

The temperature dependence is linear for the examined mixtures in the investi-

gated temperature range and varies with concentration. In most cases the magnitude of the Soret coefficient decreases with increasing temperature. For the mixture benzene/cyclohexane, besides a concentration where the Soret coefficient has a finite value and is independent of temperature, a concentration range is found where the magnitude of the Soret coefficient increases with increasing temperature. The isotope effect of the Soret coefficient due to perdeuteration of the cyclohexane is temperature independent.

It is possible to split the Soret coefficient into additive contributions. The first contribution is the concentration and temperature dependent chemical contribution. It vanishes for mixtures of chemically similar components, as in case of mixtures of components that differ only by isotopic substitution. This contribution factorizes into a concentration dependent function with a temperature invariant shape augmented with a temperature dependent amplitude factor. This concentration independent amplitude factor is almost the same for all investigated mixtures. The vanishing of the concentration dependent function and thus of the chemical contribution leads to the observed temperature independent fixed point.

The second contribution is the isotope contribution which is independent of concentration and temperature. It consists of two summands, one of them being dependent on the masses the other on the moments of inertia of the components of the mixture. An expression known from literature, where both summands are proportional to the relative differences of the masses and moments of inertia respectively, was modified as it is not compatible with the finding of the constant isotope effect independent of the mixing partner upon perdeuteration of cyclohexane. Both summands are proportional to the ratio of the difference and the product of the respective properties.

All above mentioned contributions have been separated and determined quantitatively for the mixtures of the different isotopically substituted benzenes in protonated and perdeuterated cyclohexane. In this system the chemical contribution and the contribution stemming from the differences in mass and in moment of inertia are all of the same magnitude. However, not only the own data are described very well over the entire concentration and a wide temperature range by this ansatz, but also data taken from literature. Here the isotope contribution was not split into its constituents. A temperature independent fixed point exists in all but the mixtures of dibromohexane in protonated and perdeuterated cyclohexane, which again refer to own measurements. In the mixture ethanol/water that is known from literature, the isotope contribution vanishes and the temperature independent fixed point and the vanishing of the Soret coefficient coincide. As a consequence not the locus of a sign change of the Soret coefficient, which is temperature dependent, but rather the temperature independent fixed point has a special meaning.

In another chapter a simple additive mixing rule is analyzed that depends only on properties of the pure components and disregards properties of the mixture. According to that mixing rule for equimolar mixtures the components can be placed in a row of increasing thermophobic behavior. For the verification of this model the Soret coefficients of the binary mixtures of acetone, cyclohexane, cyclohexane-d<sub>12</sub>, dodecane, isobutylbenzene, *n*-hexane, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalin and toluene have been measured and a surprisingly good agreement between the predicted and the measured values has been

---

found. Furthermore it is shown that the concept of this model is not suited for the prediction of the concentration dependence of the Soret coefficient. Therefore it is necessary to include terms which depend on properties of both components.

The mass diffusion coefficient shows, like the Soret coefficient, a pronounced concentration dependence. Perdeuteration of cyclohexane only leads to marginal changes of the mass diffusion coefficient. Over the entire concentration range the ratio between the mass diffusion coefficients of the two mixtures is constant. This small difference of a few percent is explained by kinetic theory. This theory does, however, not provide the absolute value of the mass diffusion coefficient of the mixtures. On the other hand the Stokes-Einstein equation describes the limiting tracer diffusion coefficients well if the solute molecule is smaller than the solvent. It is not capable to describe the small isotope effect.

In contrast to the Soret and the mass diffusion coefficient the thermal diffusion coefficient of all mixtures shows only a moderate and almost linear concentration dependence. Its isotope effect, which is its change upon deuteration of cyclohexane, varies with concentration and is proportional to the mass diffusion coefficient, leading to the constant isotope effect of the Soret coefficient. The thermophoretic force acting on any tracer molecule in cyclohexane changes by the same amount when cyclohexane is perdeuterated, irrespective of the magnitude of the thermophoretic force before deuteration. This change of the thermophoretic force is equal but of opposite sign to the difference between the thermophoretic forces acting on cyclohexane and perdeuterated cyclohexane as tracers in any of the other above liquids.



# A Theoretisches

## A.1 Thermodiffusion und Überführungswärme

Hier soll der Zusammenhang zwischen Soretkoeffizient und Überführungswärme nach de Groot und Mazur [42] beschrieben werden. Der Zusammenhang wird oft verwendet [44, 116–118, 122, 154, 173–175], jedoch unterscheiden sich teilweise die Definitionen der verwendeten Größen voneinander. In [42] selbst ist die Ableitung in dieser Form nicht zu finden.

Für den Massenfluss der ersten Komponente gilt ([42, Gl. XI.219])

$$\vec{J}_1 = -L_{1q} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{11} \frac{\partial \mu_1 / \partial c_1}{c_2 T} \nabla c_1, \quad (\text{A.1})$$

wodurch die beiden Onsagerkoeffizienten  $L_{1q}$  und  $L_{11}$  definiert werden. Das chemische Potential ist über  $\mu_1 = (\partial G / \partial m_1)_{p,T,m_2}$  definiert ([42, Appendix II]). Dabei ist  $G$  die freie Enthalpie und  $m_1$  die Gesamtmasse von Komponente 1. Für den stationären Zustand  $\vec{J}_1 = 0$  ergibt sich

$$\nabla c_1 = -\frac{L_{1q} c_2}{L_{11} T (\partial \mu_1 / \partial c_1)} \nabla T = -c_1 c_2 S_T \nabla T. \quad (\text{A.2})$$

Das Verhältnis der Onsagerkoeffizienten  $L_{1q}$  und  $L_{11}$  ist die relative reduzierte Nettoüberführungswärme ([42, Gl. XI.255])

$$Q_1^* = \frac{L_{1q}}{L_{11}} \quad (\text{A.3})$$

mit der Einheit  $\text{J kg}^{-1}$ , die im isothermen Fall den Massenstrom mit dem Wärmestrom verknüpft ([42, Gl. XI.251]):

$$\vec{J}_q = Q_1^* \vec{J}_1 \quad (\nabla T = 0) \quad (\text{A.4})$$

Die relative reduzierte Nettoüberführungswärme bezeichnet die Wärmemenge, die bei Abwesenheit eines Temperaturgradienten von einem Volumenelement absorbiert werden muss, um die Temperatur und den Druck in diesem Volumenelement konstant zu halten, wenn dort ein Kilogramm der ersten durch ein Kilogramm der zweiten Komponente ersetzt wird [117]. Damit erhält man

$$\boxed{S_T = \frac{Q_1^*}{T c_1 \partial \mu_1 / \partial c_1}} \quad (\text{A.5})$$

Die Konzentrationsangabe in diesem Ausdruck wird unter Verwendung von

$$c_1 = \frac{x_1 M_1}{x_1 M_1 + x_2 M_2} = \frac{x_1 M_1}{\bar{M}} \quad (\text{A.6})$$

$$c_2 = \frac{x_2 M_2}{x_1 M_1 + x_2 M_2} = \frac{x_2 M_2}{\bar{M}} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial c_1} = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \frac{x_1 x_2}{c_1 c_2} \quad (\text{A.8})$$

vom Massenbruch  $c$  in den Molenbruch  $x$  umgerechnet. Die  $M_i$  sind die molaren Massen von Komponente  $i$ ;  $\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2$  ist die mittlere molare Masse. Man erhält

$$S_T = \frac{Q_1^* M_2}{T \bar{M} x_1 \partial \mu_1 / \partial x_1} . \quad (\text{A.9})$$

Die absoluten reduzierten Nettoüberführungswärmen  $Q_{1,\text{abs}}^*$  und  $Q_{2,\text{abs}}^*$  werden über

$$Q_1^* = Q_{1,\text{abs}}^* - Q_{2,\text{abs}}^* \quad (\text{A.10})$$

mit der relativen reduzierten Nettoüberführungswärme verknüpft, wobei

$$c_1 Q_{1,\text{abs}}^* + c_2 Q_{2,\text{abs}}^* = 0 \quad (\text{A.11})$$

gilt ([42, Gl. XI.272]). Die absoluten reduzierten Nettoüberführungswärmen sollen nun als molare Größen geschrieben werden ( $Q_{i,\text{abs}}^* = Q'_{i,\text{abs}}^* M_i$ ). Die molare absolute reduzierte Nettoüberführungswärme  $Q'_{i,\text{abs}}^*$  entspricht der Wärmemenge, die von einem Volumenelement absorbiert werden muss, um die Temperatur und den Druck konstant zu halten, wenn ein Mol von Komponente  $i$  aus diesem Volumenelement entfernt wird, ohne es durch die andere Komponente zu ersetzen. Aus den Gl. A.10, A.11 und A.7 erhält man

$$Q_1^* = Q_{1,\text{abs}}^* \left( 1 + \frac{c_1}{c_2} \right) = \frac{Q'_{1,\text{abs}}^*}{c_2} = \frac{Q'_{1,\text{abs}}^*}{M_1} \frac{\bar{M}}{x_2 M_2} = \frac{Q'_{1,\text{abs}}^* \bar{M}}{M_1 M_2} \left( 1 + \frac{x_1}{x_2} \right) . \quad (\text{A.12})$$

Nach Gl. A.11, A.6 und A.7 gilt:

$$\frac{x_1}{x_2} = - \frac{Q_{2,\text{abs}}^*}{Q_{1,\text{abs}}^*} \quad (\text{A.13})$$

Für die relative reduzierte Nettoüberführungswärme  $Q_1^*$  gilt folglich

$$Q_1^* = Q_{1,\text{abs}}^* - Q_{2,\text{abs}}^* = \frac{\bar{M}}{M_1 M_2} (Q_{1,\text{abs}}^* - Q_{2,\text{abs}}^*) . \quad (\text{A.14})$$

Drückt man schließlich noch die partielle Ableitung des chemischen Potentials nach dem Molenbruch nach Gl. 2.4 ([42, Gl. XI.126]) durch

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = \frac{RT}{M_1} \left[ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right] \quad (\text{A.15})$$

aus, erhält man in Übereinstimmung mit den Ref. [122, 154]<sup>1</sup> für den Soretkoeffizienten

$$S_T = \frac{(Q_{1,\text{abs}}^* - Q_{2,\text{abs}}^*)}{RT^2 [1 + \partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1]} . \quad (\text{A.16})$$

## A.2 Nützliche Identitäten

Umrechnung der Konzentrationsangabe vom Massenbruch  $c$  in den Molenbruch  $x$ :

$$x_1 = \frac{c_1 M_2}{M_1 + c_1(M_2 - M_1)} \quad (\text{A.17})$$

Umrechnung der Konzentrationsangabe vom Molenbruch in den Massenbruch:

$$c_1 = \frac{x_1 M_1}{M_2 + x_1(M_1 - M_2)} \quad (\text{A.18})$$

Ableitung des Massenbruchs nach dem Molenbruch:

$$\frac{\partial c_1}{\partial x_1} = \frac{M_1 M_2}{(M_2 + x_1(M_1 - M_2))^2} = \frac{c_1 c_2}{x_1 x_2} \quad (\text{A.19})$$

Damit ergibt sich:

$$c_1(1 - c_1) = \frac{\partial c_1}{\partial x_1} x_1(1 - x_1) \quad (\text{A.20})$$

Jetzt kann man leicht zeigen, dass man gleiche Soretkoeffizienten erhält, sofern man im Term für die Amplitude des Konzentrationssignals im TDFRS-Experiment (Gl. 3.19) nur einheitlich entweder den Molenbruch oder den Massenbruch verwendet:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right) x(1 - x) = \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right) \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) x(1 - x) = \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right) c(1 - c) \quad (\text{A.21})$$

Auch der Diffusions- und der Thermodiffusionskoeffizient in der Transportgleichung (Gl. 2.9) bleiben beim Wechsel der Konzentrationsvariable vom Massenbruch zum Molenbruch unverändert:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c + c(1 - c) D_T \nabla T) \quad (\text{A.22})$$

Durch Einsetzen erhält man

$$\frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial c}{\partial x} = \nabla \cdot \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \nabla x + \frac{\partial c}{\partial x} x(1 - x) D_T \nabla T \right) , \quad (\text{A.23})$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla x + x(1 - x) D_T \nabla T) \quad (\text{A.24})$$

<sup>1</sup>Dort ist das chemische Potential allerdings über  $\mu'_1 = (\partial G / \partial N_1)_{p,T,N_2} = \mu_1 M_1$  definiert.  $N_i$  ist die Teilchenzahl,  $M_i$  die molare Masse von Teilchensorte  $i$ .



# B Experimentelles

## B.1 Vergleich der Phasenstabilität von Messungen mit und ohne zweiten EOM

In Abschnitt 3.1.2 wurde beschrieben, dass zur Separation des heterodynens Signals zwei Messungen mit einem Phasensprung von  $\pi$  notwendig sind. Das maximale Signal erhält man nach Gl. 3.2, wenn die Phasenlage  $\phi$  zwischen den  $E$ -Feldern des abgelenkten Strahls und des kohärenten Hintergrunds bei einer dieser Messungen  $\phi = 0$  ist. Kein heterodynens Signal erhält man für  $\phi = \pi/2$ . 20% Verlust zum maximal möglichen heterodynens Signal ergibt sich für  $\phi \approx 0.2\pi$ . Möchte man letztendlich ein bestimmtes Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Messung erreichen, muss dieser Verlust an heterodynem Signal durch eine entsprechend höhere Anzahl an Einzelmessungen kompensiert werden, die anschließend gemittelt werden.

Im vorliegenden Experiment ist die Phasenlage des abgelenkten Strahls direkt über die Phasenlage des holographischen Gitters vorgegeben. Aufgrund von unvermeidbaren Temperaturschwankungen im Labor ändert sich jedoch die Phasenlage der beiden Schreibstrahlen des holographischen Gitters während eines Experimentes, so dass sich das holographische Gitter langsam über die Probe bewegt. Dies liegt zum einen daran, dass sich durch thermische Ausdehnung des Aufbaus die relative Position der Spiegel minimal ändert, zum anderen daran, dass sich durch Brechungsindexänderung der Kristalle der optische Weg durch die elektro-optischen Modulatoren (EOM) ändert. Um diese Einflüsse zu minimieren, wurde ein möglichst symmetrischer Aufbau der Lichtwege der beiden Schreibstrahlen verwirklicht. So werden zwei EOMs verwendet, von denen einer nicht angesteuert wird, sondern nur dazu dient, die optischen Wege der beiden Schreibstrahlen einander anzugleichen. Trotzdem kann eine Drift des Gitters nicht vermieden werden. Daher wird während der Messungen regelmäßig (alle  $N_{\text{rep}}$  Einzelmessungen) die Phasenlage  $\phi$  zwischen den  $E$ -Feldern des abgelenkten Strahls und des kohärenten Hintergrunds kontrolliert und bei einer Abweichung vom optimalen Wert  $\phi = 0$  mit Hilfe des Piezospiegels über die Phase des Gitters wieder auf diesen Wert eingestellt. Nun soll kurz auf die Änderung der Phasenstabilität des holographischen Gitters eingegangen werden, wenn auf den zweiten „Dummy“-EOM verzichtet wird.

Abbildung B.1 zeigt beispielhaft die Änderung der Phasenlage des holographischen Gitters bei einer Messung, bei der zwei, und bei einer anderen Messung, bei der nur ein EOM im Aufbau verwendet wurde. Sofort fällt auf, dass die Drift des Gitters bei Verwendung zweier EOM deutlich kleiner ist. Es wird kein Phasensprung um  $2\pi$  festgestellt, während bei der Messung mit nur einem EOM drei solche Phasensprünge über die Messzeit von etwa 90 Minuten zu erkennen sind. Für die qualitative Auswertung wurde

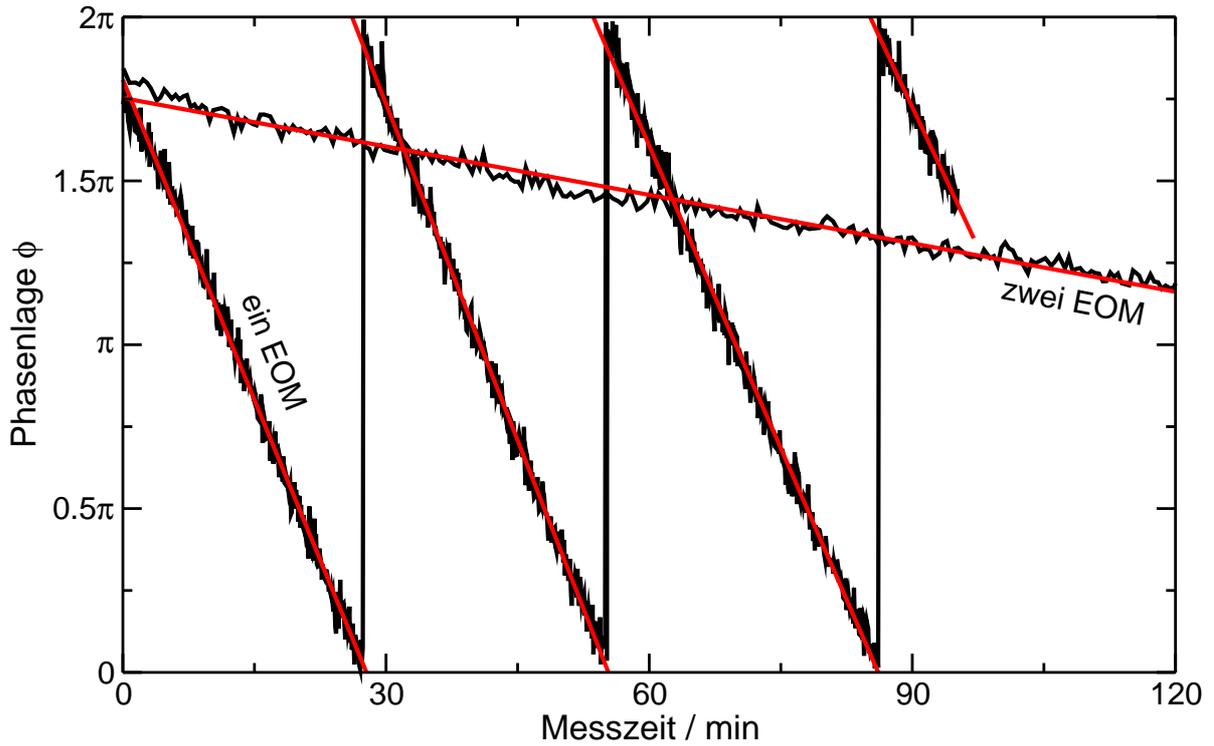


Abbildung B.1: Phasenlage  $\phi$  des holographischen Gitters im Verlauf einer Messung. Beispiele einer Messung mit einem und mit zwei EOM. Die eingezeichneten Geraden sind lineare Anpassungen an die Messdaten.

die Phasendrift linear angepasst (eingezeichnete Geraden). Für die Messung mit zwei EOM ergibt sich eine Steigung von  $0.005 \pi / \text{min}$ , für die Messung mit nur einem EOM ein etwa 13-fach höherer Wert von  $0.063 \pi / \text{min}$ . Möchte man zwischen zwei Phasenstabilisierungen maximal 20% Verlust an heterodynem Signal innerhalb einer Messserie ( $N_{\text{rep}}$  Messungen) garantieren, dürfte für dieses Beispiel mit zwei EOM die Messserie etwa 40 min dauern. Für das Beispiel mit nur einem EOM ergibt sich dagegen ein Abstand der dafür notwendigen Phasenstabilisierungen von nur etwas mehr als 3 min.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente an Mischungen kleiner Moleküle mit kurzen Diffusionszeiten einiger ms bei etwa  $10 \mu\text{m}$  Gitterperiode, stellt es demzufolge kein Problem dar, auf den zweiten EOM zu verzichten. Anders ist die Situation bei Polymermischungen, bei denen deutlich längere Messzeiten auftreten, insbesondere in der Nähe des kritischen Punktes [55].

## B.2 Berechnung der angegebenen Fehler

Die in dieser Arbeit angegebenen Fehler der Koeffizienten  $S_T$ ,  $D$ ,  $D_T$  und  $D_{\text{th}}$  wurden mittels elementarer Fehlerrechnung aus ihren Bestimmungsgleichungen (Gl. 3.19, 2.14,

2.13 und 2.15) bestimmt:

$$\sigma_{S_T}^2 = S_T^2 \left[ \left( \frac{\sigma_A}{A} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{\partial n / \partial T}}{\partial n / \partial T} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{\partial n / \partial c}}{\partial n / \partial c} \right)^2 + \left( \frac{(1-2c)\sigma_c}{(1-c)c} \right)^2 \right] \quad (\text{B.1})$$

$$\sigma_D^2 = D^2 \left[ \left( \frac{2\sigma_d}{d} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_\tau}{\tau} \right)^2 \right] \quad (\text{B.2})$$

$$\sigma_{D_{\text{th}}}^2 = D_{\text{th}}^2 \left[ \left( \frac{2\sigma_d}{d} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{\tau_{\text{th}}}}{\tau_{\text{th}}} \right)^2 \right] \quad (\text{B.3})$$

$$\sigma_{D_T}^2 = D_T^2 \left[ \left( \frac{\sigma_{S_T}}{S_T} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_D}{D} \right)^2 \right] \quad (\text{B.4})$$

Jede TDFRS-Messung wurde für jede Mischung bei fünf verschiedenen Laserleistungen  $P$  durchgeführt. Die Parameter  $A(P)$ ,  $\tau(P)$  und  $\tau_{\text{th}}(P)$  wurden für jede Laserleistung bestimmt. Anschließend wurde jeder einzelne Parameter linear auf die Laserleistung Null extrapoliert. Aus dieser Extrapolation erhält man die für die weitere Auswertung verwendeten Parameter  $A$ ,  $\tau$  und  $\tau_{\text{th}}$ . Für ihre Fehler  $\sigma_A$ ,  $\sigma_\tau$  und  $\sigma_{\tau_{\text{th}}}$  wurde der Fehler der Achsenabschnitte der jeweiligen linearen Regression verwendet. Die Gitterperiode  $d$  im TDFRS-Experiment wurde meist zu Beginn und am Ende der Messung bestimmt. Die verwendete Gitterperiode  $d$  ist der Mittelwert dieser Messungen. Ihr Fehler  $\sigma_d$  der Fehler des Mittelwerts. Wurde das Gitter nur einmal vermessen, wurde der absolute Fehler der Gitterperiode zu  $\sigma_d = 0.02 \mu\text{m}$  abgeschätzt.

Der Kontrastfaktor  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$  wurde für mindestens zwei, meistens drei Heiz- und Kühlzyklen bestimmt. Der verwendete Wert ist der Mittelwert dieser vier bis sechs Einzelmessungen. Der Fehler ist der Fehler des Mittelwerts der Einzelmessungen. Zur Bestimmung des Fehlers des Kontrastfaktors  $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ , der aus der Ableitung eines an die konzentrationsabhängig gemessenen Brechungsindizes der Mischung angepasstes quadratisches Polynom gewonnen wurde, wurden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, die in Ref. [141, 142] beschrieben sind.

Der Fehler der Konzentration wurde nach oben abgeschätzt. Bei der Herstellung der Probe wurde zunächst die erste Komponente mit der Masse  $m_1$  eingewogen, anschließend wurde mit der zweiten Komponente auf die Gesamtmasse der Probe  $m_{\text{ges}}$  aufgefüllt. Meist lag die Gesamtmasse bei  $m_{\text{ges}} \approx 3 \text{ g}$ , selten bei etwa  $2 \text{ g}$  und nur für die Mischungen, von denen eine Komponente nur in geringer Menge zur Verfügung stand (Benzol- $^{13}\text{C}_6$ , Benzol- $\text{d}_3$ ), noch darunter. Die Genauigkeit der Waage beträgt  $1 \text{ mg}$ . Für die Abschätzung des absoluten Fehlers der Konzentration wurde eine Gesamtmasse von  $2 \text{ g}$  angenommen. Unter der Verwendung von  $m_1 \leq m_{\text{ges}}$  erhält man für den absoluten Fehler der Konzentration

$$\sigma_c = \left[ \left( \frac{1}{m_{\text{ges}}} \right)^2 + \left( \frac{m_1}{m_{\text{ges}}^2} \right)^2 \right]^{0.5} \cdot \sigma_m \leq \frac{\sqrt{2}\sigma_m}{m_{\text{ges}}} = \frac{0.001}{\sqrt{2}}. \quad (\text{B.5})$$

Tabelle B.1: Molekülmasse  $M$  und Hauptträgheitsmomente  $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$  und  $I_{zz}$  der verschiedenen isotopensubstituierten Benzole und Cyclohexane

Substanz	$M/u$	$I_{xx}/(u\text{\AA}^2)$	$I_{yy}/(u\text{\AA}^2)$	$I_{zz}/(u\text{\AA}^2)$
Benzol	78.11	88.9	88.9	177.9
Benzol-d <sub>1</sub>	79.12	88.9	95.1	184.0
1,3,5-Benzol-d <sub>3</sub>	81.13	98.3	98.3	196.6
Benzol-d <sub>5</sub>	83.14	101.4	107.7	209.1
Benzol-d <sub>6</sub>	84.15	107.7	107.7	215.4
Benzol- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	84.07	94.7	94.7	189.5
Cyclohexan	84.16	115.6	115.8	201.3
Cyclohexan-d <sub>12</sub>	96.23	152.4	152.6	252.5

### B.3 Berechnung der Hauptträgheitsmomente der Moleküle

Zur Berechnung des Trägheitstensors benötigt man die relativen Positionen der Atome des betreffenden Moleküls. Diese Geometriedaten der Moleküle wurden entweder aus dem NIST Chemistry WebBook [176] entnommen, oder selbst mit dem Computerprogramm MOPAC berechnet. In beiden Fällen handelt es sich bei der Molekülgeometrie um die im Vakuum energetisch günstigste Konformation. Für die isotopensubstituierten Varianten der Moleküle wurde an den betreffenden Atompositionen die Masse geändert, aber die Länge der Bindung(en) beibehalten. Zunächst wird aus den Atomkoordinaten und -massen der Schwerpunkt des Moleküls bestimmt und dann der Trägheitstensor bezüglich orthogonaler Achsen durch den Schwerpunkt. Die Diagonalisierung des Trägheitstensors liefert dann die in Tab. B.1 angegebenen Hauptträgheitsmomente.

# C Tabellen der gemessenen Werte

## C.1 Brechungsindizes

Die Brechungsindizes  $n$  wurden bei der Temperatur  $T = 25\text{ °C}$  und der Wellenlänge  $\lambda_{\text{HeNe}} = 633\text{ nm}$  gemessen.  $c$  ist der Massen- und  $x$  der Molenbruch der erstgenannten Komponente der Mischung.

### Aceton/Cyclohexan:

$c$	$x$	$n$
0.0000	0.0000	1.42174
0.0406	0.0578	1.41874
0.0982	0.1363	1.41536
0.1660	0.2239	1.40861
0.2476	0.3229	1.40360
0.2543	0.3307	1.40335
0.3600	0.4491	1.39660
0.4271	0.5193	1.39134
0.4960	0.5878	1.38434
0.6145	0.6979	1.37558
0.7498	0.8128	1.36745
0.8970	0.9266	1.35957
1.0000	1.0000	1.35519

### Aceton/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:

$c$	$x$	$n$
0.0000	0.0000	1.41749
0.0454	0.0730	1.41449
0.1007	0.1565	1.41236
0.1507	0.2272	1.40673
0.2493	0.3549	1.40210
0.3292	0.4485	1.39284
0.3943	0.5189	1.38634
0.4980	0.6217	1.37933
0.4997	0.6233	1.37983
0.5803	0.6961	1.37433
0.7501	0.8326	1.36457
0.9016	0.9382	1.35832
1.0000	1.0000	1.35444

### Benzol/Cyclohexan:

$c$	$x$	$n$
0.0000	0.0000	1.42187
0.1920	0.2038	1.43187
0.4804	0.4990	1.45063
0.6773	0.6934	1.46589
0.8892	0.8963	1.48440
1.0000	1.0000	1.49440

### Benzol/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:

$c$	$x$	$n$
0.0000	0.0000	1.41761
0.1001	0.1205	1.42387
0.1013	0.1219	1.42349
0.1290	0.1543	1.42574
0.3169	0.3637	1.43850
0.4523	0.5043	1.44876
0.6806	0.7242	1.46739
0.8601	0.8834	1.48240
1.0000	1.0000	1.49440

**Benzol-d<sub>1</sub>/Cyclohexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.42174
0.1980	0.2080	1.43237
0.4513	0.4666	1.44801
0.6027	0.6174	1.45939
0.8053	0.8148	1.47552
1.0000	1.0000	1.49340

**Benzol-d<sub>5</sub>/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41761
0.2072	0.2322	1.43000
0.4621	0.4986	1.44776
0.6037	0.6381	1.45839
0.7927	0.8157	1.47439
1.0000	1.0000	1.49340

**Benzol-d<sub>1</sub>/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41774
0.2024	0.2358	1.43037
0.3002	0.3429	1.43637
0.4686	0.5175	1.44963
0.5982	0.6442	1.45951
0.7863	0.8174	1.47502
1.0000	1.0000	1.49340

**Benzol-d<sub>6</sub>/Cyclohexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.42174
0.1578	0.1578	1.42937
0.3572	0.3573	1.44038
0.5026	0.5027	1.44976
0.8001	0.8001	1.47339
1.0000	1.0000	1.49165
1.0000	1.0000	1.49253

**Benzol-d<sub>3</sub>/Cyclohexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.42187
0.4904	0.4996	1.45038
1.0000	1.0000	1.49353

**Benzol-d<sub>6</sub>/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41711
0.1993	0.2216	1.42874
0.3366	0.3672	1.43838
0.4697	0.5032	1.44788
0.6303	0.6610	1.46014
0.8963	0.9081	1.48290
1.0000	1.0000	1.49165
1.0000	1.0000	1.49253

**Benzol-d<sub>3</sub>/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41774
0.4562	0.4988	1.44813
1.0000	1.0000	1.49353

**Benzol-d<sub>5</sub>/Cyclohexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.42161
0.0947	0.0958	1.42637
0.2017	0.2037	1.43137
0.5000	0.5030	1.45038
0.8995	0.9006	1.48302
1.0000	1.0000	1.49340

**Benzol-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>/Cyclohexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.42187
0.5007	0.5010	1.45063
1.0000	1.0000	1.49440

**Benzol-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41711
0.5361	0.5695	1.45338
1.0000	1.0000	1.49440

**Dibromhexan/Cyclohexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.42199
0.3017	0.1297	1.43550
0.4862	0.2461	1.44788
0.4904	0.2492	1.44738
0.6100	0.3505	1.45764
0.7396	0.4949	1.47114
0.9022	0.7609	1.49040
0.9545	0.8786	1.49653
1.0000	1.0000	1.50303

**Dibromhexan/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41736
0.2754	0.1304	1.43262
0.4600	0.2515	1.44450
0.4606	0.2520	1.44450
0.5774	0.3502	1.45438
0.7564	0.5505	1.47489
0.8789	0.7411	1.48740
0.9505	0.8834	1.49653
1.0000	1.0000	1.50303

***n*-Hexan/Cyclohexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.42204
0.1192	0.1167	1.41474
0.2460	0.2416	1.40748
0.3711	0.3656	1.40073
0.4951	0.4892	1.39385
0.4970	0.4911	1.39360
0.6246	0.6190	1.38784
0.7502	0.7457	1.38159
0.8758	0.8732	1.37621
1.0000	1.0000	1.37083

***n*-Hexan/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41749
0.2471	0.2682	1.40310
0.2550	0.2765	1.40235
0.4965	0.5241	1.38984
0.4990	0.5266	1.39084
0.7410	0.7616	1.38021
0.7456	0.7660	1.38046
0.7483	0.7685	1.38084
1.0000	1.0000	1.37133

**Isobutylbenzol/Cyclohexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.42199
0.1254	0.0825	1.42824
0.2563	0.1777	1.43525
0.3742	0.2727	1.44188
0.4983	0.3838	1.44938
0.6219	0.5078	1.45714
0.7516	0.6549	1.46476
0.8700	0.8076	1.47239
1.0000	1.0000	1.48115

**Isobutylbenzol/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41749
0.2520	0.1946	1.43300
0.2562	0.1981	1.43387
0.5002	0.4178	1.45138
0.5007	0.4183	1.44963
0.7489	0.6814	1.46501
0.7531	0.6862	1.46576
1.0000	1.0000	1.48102

**Tetralin/Cyclohexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.42237
0.1323	0.0885	1.43525
0.2588	0.1819	1.44751
0.3711	0.2731	1.45976
0.5056	0.3943	1.47439
0.6632	0.5563	1.49403
0.7489	0.6550	1.50403
0.8727	0.8136	1.51916
0.9393	0.9078	1.52641
1.0000	1.0000	1.53616

**Tetralin/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41761
0.2559	0.2002	1.44613
0.4963	0.4177	1.47539
0.5008	0.4220	1.47664
0.7502	0.6861	1.50590
0.7531	0.6895	1.50753
1.0000	1.0000	1.53616

**Toluol/Cyclohexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.42187
0.1299	0.1200	1.42887
0.2505	0.2339	1.43587
0.2550	0.2382	1.43562
0.3761	0.3551	1.44375
0.4979	0.4753	1.45188
0.4996	0.4770	1.45176
0.6306	0.6093	1.46126
0.7500	0.7326	1.47052
0.8753	0.8651	1.48040
1.0000	1.0000	1.49102

**Toluol/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41749
0.2502	0.2584	1.43450
0.4966	0.5075	1.45238
0.5119	0.5227	1.45438
0.7415	0.7497	1.47127
0.7478	0.7559	1.47139
1.0000	1.0000	1.49102

**Cyclohexan/Cyclohexan-d<sub>12</sub>:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41761
0.4701	0.5036	1.41936
1.0000	1.0000	1.42174

**Cyclohexan/Dodekan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41811
0.1334	0.2375	1.41761
0.2550	0.4092	1.41749
0.3741	0.5474	1.41749
0.4946	0.6645	1.41799
0.6256	0.7718	1.41861
0.7425	0.8537	1.41911
0.8579	0.9243	1.42036
1.0000	1.0000	1.42187

**Dodekan/Aceton:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.35406
0.2505	0.1023	1.37008
0.5007	0.2548	1.38634
0.7479	0.5029	1.40260
0.7500	0.5057	1.40148
1.0000	1.0000	1.41774

**Dodekan/*n*-Hexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.37070
0.1088	0.0582	1.37608
0.2051	0.1155	1.38134
0.3096	0.1850	1.38609
0.4413	0.2856	1.39159
0.5067	0.3420	1.39547
0.5983	0.4298	1.39910
0.7013	0.5430	1.40410
0.7951	0.6626	1.40848
0.8923	0.8074	1.41323
1.0000	1.0000	1.41774

**Isobutylbenzol/*n*-Hexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.37158
0.1015	0.0676	1.38101
0.2084	0.1446	1.39059
0.3070	0.2215	1.40085
0.4038	0.3031	1.41086
0.5012	0.3922	1.42437
0.5988	0.4894	1.43275
0.6994	0.5991	1.44338
0.8008	0.7208	1.45626
0.8886	0.8367	1.46752
1.0000	1.0000	1.48090

**Dodekan/Isobutylbenzol:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
1.0000	1.0000	1.41770
0.8955	0.8710	1.42340
0.7972	0.7560	1.42840
0.6978	0.6453	1.43410
0.5999	0.5416	1.43960
0.5014	0.4421	1.44610
0.3995	0.3439	1.45250
0.3006	0.2530	1.45860
0.2022	0.1665	1.46580
0.0989	0.0796	1.47340
0.0000	0.0000	1.48070

***n*-Hexan/Aceton:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.35444
0.2489	0.1826	1.35644
0.5062	0.4086	1.36032
0.7471	0.6657	1.36632
1.0000	1.0000	1.37158

***n*-Hexan/Ethanol:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.35882
0.5000	0.3484	1.36520
1.0000	1.0000	1.37158

**Isobutylbenzol/Aceton:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.35406
0.2506	0.1264	1.38546
0.4980	0.3004	1.42011
0.7455	0.5590	1.45639
1.0000	1.0000	1.48115

**Tetralin/Aceton:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.35444
0.2515	0.1286	1.39760
0.5042	0.3088	1.44350
0.7491	0.5674	1.48790
1.0000	1.0000	1.53591

**Tetralin/Dodekan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41799
0.0983	0.1231	1.42662
0.1976	0.2408	1.43637
0.3009	0.3567	1.44688
0.3983	0.4603	1.45701
0.5001	0.5631	1.46852
0.5992	0.6582	1.48002
0.7007	0.7510	1.49340
0.8006	0.8380	1.50640
0.8986	0.9195	1.52016
1.0000	1.0000	1.53591

**Tetralin/Isobutylbenzol:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.48140
0.1026	0.1040	1.48627
0.1985	0.2009	1.49140
0.2973	0.3004	1.49640
0.4029	0.4065	1.50240
0.5001	0.5039	1.50740
0.5979	0.6015	1.51291
0.7021	0.7052	1.51841
0.7503	0.7531	1.52141
0.8019	0.8043	1.52416
0.9030	0.9043	1.52991
1.0000	1.0000	1.53591

**Tetralin/Ethanol:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.35869
0.1262	0.0479	1.37883
0.2591	0.1086	1.39835
0.3782	0.1749	1.41786
0.4978	0.2567	1.43888
0.6228	0.3652	1.46089
0.7462	0.5061	1.48502
0.8713	0.7023	1.51003
1.0000	1.0000	1.53591

**Toluol/Aceton:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.35456
0.2499	0.1736	1.38759
0.4986	0.3853	1.42036
0.7455	0.6487	1.45639
1.0000	1.0000	1.49040

**Tetralin/*n*-Hexan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.37158
0.1015	0.0686	1.38434
0.2053	0.1441	1.40035
0.3102	0.2267	1.41636
0.4041	0.3066	1.42799
0.4987	0.3934	1.44338
0.6050	0.4996	1.46777
0.7023	0.6060	1.47965
0.7931	0.7142	1.49728
0.8985	0.8523	1.51641
1.0000	1.0000	1.53591

**Toluol/Dodekan:**

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>n</i>
0.0000	0.0000	1.41786
0.1100	0.1860	1.42399
0.2090	0.3281	1.42937
0.2931	0.4339	1.43487
0.3984	0.5504	1.44188
0.4876	0.6375	1.44851
0.5960	0.7317	1.45601
0.6997	0.8116	1.46439
0.7977	0.8793	1.47139
0.8981	0.9422	1.48090
1.0000	1.0000	1.49090

**Toluol/Ethanol:**

$c$	$x$	$n$
0.0000	0.0000	1.35744
0.1607	0.0874	1.37783
0.2504	0.1431	1.38934
0.5089	0.3413	1.42224
0.7470	0.5962	1.45501
0.8744	0.7768	1.47339
1.0000	1.0000	1.49090

**Toluol/Tetralin:**

$c$	$x$	$n$
0.0000	0.0000	1.53591
0.1025	0.1408	1.53128
0.1963	0.2595	1.52691
0.3074	0.3891	1.52178
0.3996	0.4885	1.51753
0.5011	0.5903	1.51278
0.5979	0.6809	1.50840
0.6966	0.7671	1.50428
0.7956	0.8481	1.49990
0.8910	0.9214	1.49578
1.0000	1.0000	1.49065

**Toluol/*n*-Hexan (aus Ref. [148]):**

$c$	$x$	$n$
0.0000	0.0000	1.37120
0.1060	0.0998	1.38080
0.2630	0.2502	1.39620
0.4160	0.3999	1.41260
0.5170	0.5003	1.42410
0.6160	0.6001	1.43620
0.7620	0.7497	1.45550
0.9060	0.9001	1.47620
1.0000	1.0000	1.49080

**Toluol/Isobutylbenzol:**

$c$	$x$	$n$
0.0000	0.0000	1.48090
0.1297	0.1783	1.48202
0.2510	0.3280	1.48340
0.2525	0.3298	1.48315
0.3816	0.4733	1.48427
0.4997	0.5926	1.48540
0.6184	0.7024	1.48740
0.7503	0.8140	1.48840
0.8647	0.9030	1.48740
1.0000	1.0000	1.49040

## C.2 Brechungsindexinkremente $(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)$

Die angegebenen Parametrisierungen des Brechungsindexinkrements  $(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)$  sind nur im Temperaturintervall  $T_{\min} - T_{\max}$  gültig, in dem die Messungen durchgeführt wurden. Die Koeffizienten sind die Mittelwerte der Koeffizienten der jeweiligen Anpassungen an die Einzelmessungen. Die angegebenen Fehler der Koeffizienten sind die Fehler dieser Mittelwerte.

### Reinsubstanzen:

Substanz	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
Aceton	12.4 – 37.9	$(-5.16 \pm 0.05) + (-0.0089 \pm 0.0015) \times T/^\circ\text{C}$
Benzol	12.4 – 38.0	$(-6.40 \pm 0.01) + (-0.0025 \pm 0.0004) \times T/^\circ\text{C}$
Cyclohexan	12.4 – 38.0	$(-5.35 \pm 0.01) + (-0.0059 \pm 0.0006) \times T/^\circ\text{C}$
Cyclohexan-d12	12.4 – 37.9	$(-5.35 \pm 0.00) + (-0.0060 \pm 0.0002) \times T/^\circ\text{C}$
Dibromhexan	12.4 – 38.0	$(-4.42 \pm 0.05) + (+0.0019 \pm 0.0013) \times T/^\circ\text{C}$
Dodekan	19.4 – 31.0	$(-4.30 \pm 0.00) + (-0.0006 \pm 0.0002) \times T/^\circ\text{C}$
Isobutylbenzol	18.5 – 32.0	$(-4.87 \pm 0.03) + (-0.0009 \pm 0.0011) \times T/^\circ\text{C}$
n-Hexan	12.4 – 37.8	$(-5.21 \pm 0.09) + (-0.0093 \pm 0.0025) \times T/^\circ\text{C}$
Tetralin	18.5 – 32.0	$(-4.67 \pm 0.01) + (+0.0005 \pm 0.0004) \times T/^\circ\text{C}$
Toluol	15.4 – 54.4	$(-5.59 \pm 0.01) + (-0.0028 \pm 0.0003) \times T/^\circ\text{C}$

### Aceton/Cyclohexan:

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.0406	0.0578	22.4 – 28.1	$(-5.36 \pm 0.08) + (-0.0063 \pm 0.0032) \times T/^\circ\text{C}$
0.0982	0.1363	22.3 – 28.0	$(-5.35 \pm 0.17) + (-0.0075 \pm 0.0066) \times T/^\circ\text{C}$
0.1660	0.2239	22.3 – 28.1	$(-5.40 \pm 0.11) + (-0.0076 \pm 0.0044) \times T/^\circ\text{C}$
0.2476	0.3229	22.4 – 28.1	$(-5.43 \pm 0.18) + (-0.0070 \pm 0.0073) \times T/^\circ\text{C}$
0.2543	0.3307	22.3 – 28.1	$(-5.38 \pm 0.22) + (-0.0093 \pm 0.0083) \times T/^\circ\text{C}$
0.3600	0.4491	22.4 – 28.1	$(-5.47 \pm 0.13) + (-0.0066 \pm 0.0049) \times T/^\circ\text{C}$
0.4271	0.5193	22.4 – 28.1	$(-5.44 \pm 0.14) + (-0.0078 \pm 0.0053) \times T/^\circ\text{C}$
0.4960	0.5878	12.4 – 38.0	$(-5.44 \pm 0.00) + (-0.0073 \pm 0.0002) \times T/^\circ\text{C}$
0.6145	0.6979	22.4 – 28.1	$(-5.42 \pm 0.02) + (-0.0066 \pm 0.0007) \times T/^\circ\text{C}$
0.7498	0.8128	22.4 – 28.1	$(-5.31 \pm 0.07) + (-0.0078 \pm 0.0032) \times T/^\circ\text{C}$
0.8970	0.9266	22.3 – 28.0	$(-5.24 \pm 0.02) + (-0.0077 \pm 0.0007) \times T/^\circ\text{C}$

**Aceton/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.0454	0.0730	22.3 – 28.1	$(-5.39 \pm 0.04) + (-0.0055 \pm 0.0017) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.1007	0.1565	22.3 – 28.0	$(-5.40 \pm 0.11) + (-0.0064 \pm 0.0044) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.1507	0.2272	22.4 – 28.1	$(-5.50 \pm 0.17) + (-0.0043 \pm 0.0063) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2493	0.3549	22.3 – 28.1	$(-5.46 \pm 0.16) + (-0.0063 \pm 0.0063) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3292	0.4485	12.5 – 37.9	$(-5.48 \pm 0.08) + (-0.0062 \pm 0.0029) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3943	0.5189	22.4 – 28.1	$(-5.40 \pm 0.16) + (-0.0091 \pm 0.0064) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4980	0.6217	12.4 – 38.0	$(-5.42 \pm 0.00) + (-0.0074 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4997	0.6233	12.4 – 38.0	$(-5.44 \pm 0.03) + (-0.0063 \pm 0.0021) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5803	0.6961	22.3 – 28.1	$(-5.39 \pm 0.09) + (-0.0072 \pm 0.0034) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7501	0.8326	22.4 – 28.0	$(-5.31 \pm 0.04) + (-0.0079 \pm 0.0016) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.9016	0.9382	22.3 – 28.1	$(-5.13 \pm 0.23) + (-0.0117 \pm 0.0087) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Benzol/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.1920	0.2038	7.4 – 42.9	$(-5.50 \pm 0.03) + (-0.0052 \pm 0.0018) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4804	0.4990	12.3 – 38.0	$(-5.76 \pm 0.02) + (-0.0043 \pm 0.0009) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6773	0.6934	7.4 – 42.9	$(-5.98 \pm 0.02) + (-0.0031 \pm 0.0010) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8892	0.8963	7.4 – 42.9	$(-6.26 \pm 0.07) + (-0.0001 \pm 0.0075) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Benzol/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.1001	0.1205	7.4 – 42.9	$(-5.45 \pm 0.01) + (-0.0052 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.1013	0.1219	7.4 – 42.9	$(-5.45 \pm 0.01) + (-0.0051 \pm 0.0006) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.1290	0.1543	7.4 – 43.0	$(-5.52 \pm 0.09) + (-0.0034 \pm 0.0045) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3169	0.3637	12.4 – 37.9	$(-5.64 \pm 0.02) + (-0.0045 \pm 0.0008) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4523	0.5043	12.3 – 38.0	$(-5.76 \pm 0.03) + (-0.0045 \pm 0.0010) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6806	0.7242	7.4 – 42.9	$(-6.01 \pm 0.04) + (-0.0035 \pm 0.0014) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8601	0.8834	12.4 – 38.0	$(-6.21 \pm 0.05) + (-0.0034 \pm 0.0016) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Benzol-d1/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.1980	0.2080	12.4 – 38.0	$(-5.51 \pm 0.00) + (-0.0047 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4513	0.4666	12.3 – 38.0	$(-5.73 \pm 0.01) + (-0.0041 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6027	0.6174	12.3 – 38.0	$(-5.88 \pm 0.00) + (-0.0039 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8053	0.8148	12.3 – 38.0	$(-6.12 \pm 0.01) + (-0.0032 \pm 0.0007) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Benzol-d1/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2024	0.2358	12.3 – 37.0	$(-5.53 \pm 0.00) + (-0.0049 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3002	0.3429	12.3 – 38.0	$(-5.61 \pm 0.00) + (-0.0046 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4686	0.5175	12.3 – 37.0	$(-5.78 \pm 0.01) + (-0.0041 \pm 0.0007) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5982	0.6442	12.3 – 38.0	$(-5.90 \pm 0.00) + (-0.0039 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7863	0.8174	12.3 – 37.0	$(-6.12 \pm 0.01) + (-0.0031 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Benzol-d3/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.4904	0.4996	7.4 – 42.9	$(-5.77 \pm 0.03) + (-0.0039 \pm 0.0010) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Benzol-d3/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.4562	0.4988	12.3 – 38.0	$(-5.75 \pm 0.00) + (-0.0043 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Benzol-d5/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.0947	0.0958	12.4 – 37.9	$(-5.43 \pm 0.01) + (-0.0054 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2017	0.2037	12.3 – 38.0	$(-5.51 \pm 0.01) + (-0.0048 \pm 0.0006) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5000	0.5030	12.3 – 38.0	$(-5.76 \pm 0.01) + (-0.0041 \pm 0.0008) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8995	0.9006	12.3 – 38.0	$(-6.24 \pm 0.01) + (-0.0028 \pm 0.0011) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Benzol-d5/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2072	0.2322	12.3 – 38.0	$(-5.52 \pm 0.01) + (-0.0049 \pm 0.0008) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4621	0.4986	12.4 – 38.0	$(-5.76 \pm 0.01) + (-0.0042 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6037	0.6381	12.3 – 38.0	$(-5.90 \pm 0.01) + (-0.0039 \pm 0.0011) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7927	0.8157	12.3 – 37.9	$(-6.12 \pm 0.01) + (-0.0031 \pm 0.0012) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Benzol-d6/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.1578	0.1578	12.4 – 38.0	$(-5.48 \pm 0.00) + (-0.0050 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3572	0.3573	12.4 – 38.0	$(-5.64 \pm 0.01) + (-0.0044 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5026	0.5027	12.4 – 38.0	$(-5.76 \pm 0.01) + (-0.0044 \pm 0.0007) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8001	0.8001	12.4 – 38.0	$(-6.11 \pm 0.01) + (-0.0032 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Benzol-d6/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.1993	0.2216	12.4 – 38.0	$(-5.56 \pm 0.10) + (-0.0040 \pm 0.0030) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3366	0.3672	12.4 – 37.9	$(-5.64 \pm 0.00) + (-0.0045 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4697	0.5032	12.4 – 38.0	$(-5.77 \pm 0.01) + (-0.0042 \pm 0.0006) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6303	0.6610	12.4 – 38.0	$(-5.94 \pm 0.00) + (-0.0037 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8963	0.9081	12.4 – 38.0	$(-6.26 \pm 0.00) + (-0.0028 \pm 0.0006) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Benzol-13C6/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.5007	0.5010	12.3 – 38.0	$(-5.71 \pm 0.08) + (-0.0067 \pm 0.0052) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Benzol-13C6/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.5361	0.5695	7.4 – 38.0	$(-5.86 \pm 0.07) + (-0.0032 \pm 0.0023) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Dibromhexan/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.3017	0.1297	12.3 – 37.9	$(-5.14 \pm 0.02) + (-0.0033 \pm 0.0009) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4862	0.2461	12.3 – 38.0	$(-4.98 \pm 0.01) + (-0.0023 \pm 0.0006) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4904	0.2492	12.3 – 37.9	$(-4.99 \pm 0.09) + (-0.0012 \pm 0.0052) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6100	0.3505	12.4 – 38.0	$(-4.87 \pm 0.02) + (-0.0009 \pm 0.0008) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7396	0.4949	12.4 – 37.9	$(-4.71 \pm 0.01) + (-0.0004 \pm 0.0007) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.9022	0.7609	12.3 – 37.8	$(-4.51 \pm 0.04) + (+0.0005 \pm 0.0013) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.9545	0.8786	12.3 – 38.0	$(-4.46 \pm 0.03) + (+0.0009 \pm 0.0012) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Dibromhexan/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2754	0.1304	12.3 – 38.0	$(-5.14 \pm 0.04) + (-0.0032 \pm 0.0017) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4600	0.2515	12.3 – 38.0	$(-4.94 \pm 0.04) + (-0.0029 \pm 0.0013) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4606	0.2520	12.3 – 38.0	$(-4.99 \pm 0.05) + (-0.0014 \pm 0.0017) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5774	0.3502	12.4 – 37.9	$(-4.86 \pm 0.02) + (-0.0010 \pm 0.0008) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7193	0.5027	12.4 – 37.9	$(-4.72 \pm 0.03) + (+0.0001 \pm 0.0012) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8789	0.7411	12.3 – 38.0	$(-4.54 \pm 0.06) + (+0.0016 \pm 0.0039) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.9505	0.8834	12.4 – 38.0	$(-4.44 \pm 0.05) + (+0.0007 \pm 0.0029) \times T/^{\circ}\text{C}$

**n-Hexan/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2524	0.2480	22.2 – 27.8	$(-5.28 \pm 0.08) + (-0.0051 \pm 0.0031) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4970	0.4911	12.4 – 38.0	$(-5.22 \pm 0.00) + (-0.0066 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4979	0.4920	22.2 – 27.8	$(-5.31 \pm 0.11) + (-0.0036 \pm 0.0041) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7502	0.7457	22.2 – 27.8	$(-5.27 \pm 0.03) + (-0.0052 \pm 0.0012) \times T/^{\circ}\text{C}$

**n-Hexan/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2550	0.2765	22.3 – 28.1	$(-5.26 \pm 0.06) + (-0.0055 \pm 0.0026) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4965	0.5241	12.3 – 38.0	$(-5.22 \pm 0.00) + (-0.0067 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4985	0.5261	22.3 – 28.0	$(-5.23 \pm 0.02) + (-0.0066 \pm 0.0009) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7410	0.7616	22.4 – 28.0	$(-5.20 \pm 0.03) + (-0.0082 \pm 0.0013) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7483	0.7685	22.4 – 28.0	$(-5.22 \pm 0.07) + (-0.0071 \pm 0.0031) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Isobutylbenzol/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2505	0.1733	22.3 – 27.9	$(-5.23 \pm 0.15) + (-0.0041 \pm 0.0056) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4967	0.3823	12.4 – 37.7	$(-5.12 \pm 0.00) + (-0.0022 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7500	0.6529	22.3 – 27.8	$(-4.99 \pm 0.02) + (-0.0014 \pm 0.0007) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Isobutylbenzol/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2520	0.1946	22.3 – 28.1	$(-5.17 \pm 0.19) + (-0.0052 \pm 0.0077) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4971	0.4148	22.2 – 27.9	$(-5.12 \pm 0.05) + (-0.0014 \pm 0.0016) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5007	0.4183	12.4 – 38.0	$(-5.08 \pm 0.02) + (-0.0026 \pm 0.0011) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7489	0.6814	22.3 – 28.1	$(-4.99 \pm 0.10) + (-0.0007 \pm 0.0047) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Tetralin/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2515	0.1762	22.2 – 27.8	$(-5.17 \pm 0.07) + (-0.0042 \pm 0.0023) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4978	0.3869	22.2 – 27.8	$(-5.02 \pm 0.04) + (-0.0013 \pm 0.0013) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5000	0.3890	12.3 – 37.8	$(-5.06 \pm 0.07) + (-0.0004 \pm 0.0023) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5009	0.3898	22.2 – 27.8	$(-5.03 \pm 0.04) + (-0.0009 \pm 0.0011) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7511	0.6577	22.2 – 27.8	$(-4.83 \pm 0.05) + (-0.0003 \pm 0.0020) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.9393	0.9078	7.4 – 42.9	$(-4.72 \pm 0.01) + (+0.0005 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Tetralin/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2559	0.2002	22.4 – 28.0	$(-5.20 \pm 0.17) + (-0.0011 \pm 0.0074) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5004	0.4217	12.3 – 37.8	$(-5.00 \pm 0.02) + (-0.0010 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5008	0.4220	22.3 – 28.0	$(-5.00 \pm 0.10) + (-0.0015 \pm 0.0041) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7502	0.6861	22.4 – 28.0	$(-4.83 \pm 0.12) + (+0.0000 \pm 0.0047) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7531	0.6895	22.4 – 28.1	$(-4.84 \pm 0.08) + (+0.0005 \pm 0.0035) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Toluol/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2505	0.2339	22.4 – 28.1	$(-5.42 \pm 0.10) + (-0.0039 \pm 0.0048) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4996	0.4770	12.4 – 38.0	$(-5.46 \pm 0.01) + (-0.0032 \pm 0.0006) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5005	0.4779	12.4 – 37.7	$(-5.48 \pm 0.01) + (-0.0029 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7499	0.7325	22.3 – 27.9	$(-5.53 \pm 0.09) + (-0.0023 \pm 0.0038) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Toluol/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2506	0.2588	22.2 – 27.9	$(-5.45 \pm 0.05) + (-0.0031 \pm 0.0023) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4966	0.5075	12.3 – 38.0	$(-5.47 \pm 0.01) + (-0.0033 \pm 0.0009) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7478	0.7559	22.3 – 28.1	$(-5.54 \pm 0.06) + (-0.0023 \pm 0.0039) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Cyclohexan/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.4701	0.5036	12.4 – 38.0	$(-5.36 \pm 0.00) + (-0.0056 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4976	0.5311	22.3 – 28.0	$(-5.38 \pm 0.03) + (-0.0050 \pm 0.0019) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Dodekan/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2516	0.1425	22.2 – 27.8	$(-5.00 \pm 0.03) + (-0.0036 \pm 0.0013) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5005	0.3312	22.2 – 27.8	$(-4.70 \pm 0.03) + (-0.0026 \pm 0.0014) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7483	0.5950	22.2 – 27.8	$(-4.49 \pm 0.02) + (-0.0007 \pm 0.0012) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Dodekan/Aceton:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2505	0.1023	22.3 – 28.1	$(-5.04 \pm 0.28) + (-0.0072 \pm 0.0124) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5007	0.2548	12.3 – 38.0	$(-5.00 \pm 0.02) + (-0.0017 \pm 0.0015) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7479	0.5029	22.3 – 28.1	$(-4.73 \pm 0.18) + (-0.0006 \pm 0.0080) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Dodekan/n-Hexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2526	0.1461	22.4 – 27.9	$(-4.98 \pm 0.07) + (-0.0053 \pm 0.0029) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4978	0.3341	17.3 – 32.7	$(-4.74 \pm 0.01) + (-0.0037 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7498	0.6026	22.3 – 28.0	$(-4.49 \pm 0.09) + (-0.0022 \pm 0.0037) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Dodekan/Isobutylbenzol:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.1678	0.1371	18.5 – 32.0	$(-4.74 \pm 0.00) + (-0.0006 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2483	0.2065	22.4 – 27.9	$(-4.68 \pm 0.10) + (-0.0004 \pm 0.0042) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5000	0.4407	22.1 – 28.4	$(-4.51 \pm 0.03) + (-0.0011 \pm 0.0014) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2483	0.2065	22.4 – 27.9	$(-4.68 \pm 0.10) + (-0.0004 \pm 0.0042) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7446	0.6967	22.4 – 27.8	$(-4.41 \pm 0.04) + (-0.0004 \pm 0.0021) \times T/^{\circ}\text{C}$

**n-Hexan/Aceton:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2489	0.1826	22.4 – 28.0	$(-5.30 \pm 0.02) + (-0.0089 \pm 0.0007) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5062	0.4086	12.4 – 38.0	$(-5.40 \pm 0.03) + (-0.0092 \pm 0.0008) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7471	0.6657	22.3 – 28.1	$(-5.40 \pm 0.06) + (-0.0086 \pm 0.0024) \times T/^{\circ}\text{C}$

**n-Hexan/Ethanol:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2491	0.1506	22.2 – 28.1	$(-4.31 \pm 0.03) + (-0.0077 \pm 0.0013) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5013	0.3495	12.4 – 42.9	$(-4.63 \pm 0.09) + (-0.0120 \pm 0.0025) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7465	0.6115	22.2 – 28.1	$(-5.02 \pm 0.05) + (-0.0116 \pm 0.0022) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Isobutylbenzol/Aceton:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2506	0.1264	22.3 – 28.1	$(-5.25 \pm 0.36) + (-0.0040 \pm 0.0143) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4980	0.3004	12.4 – 38.0	$(-5.17 \pm 0.01) + (-0.0050 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7493	0.5640	22.3 – 28.1	$(-5.09 \pm 0.13) + (-0.0019 \pm 0.0051) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Isobutylbenzol/n-Hexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2513	0.1773	22.4 – 27.9	$(-5.10 \pm 0.10) + (-0.0072 \pm 0.0039) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4999	0.3910	17.3 – 32.7	$(-5.04 \pm 0.02) + (-0.0043 \pm 0.0007) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7481	0.6560	22.4 – 27.9	$(-4.94 \pm 0.11) + (-0.0023 \pm 0.0045) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Tetralin/Aceton:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2515	0.1286	22.4 – 28.0	$(-4.92 \pm 0.62) + (-0.0136 \pm 0.0222) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5042	0.3088	12.4 – 38.0	$(-5.08 \pm 0.09) + (-0.0038 \pm 0.0029) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7491	0.5674	22.4 – 28.0	$(-4.85 \pm 0.26) + (-0.0040 \pm 0.0099) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Tetralin/Dodekan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2500	0.3004	18.5 – 32.0	$(-4.34 \pm 0.01) + (-0.0009 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4998	0.5628	12.0 – 38.1	$(-4.42 \pm 0.01) + (-0.0004 \pm 0.0006) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7500	0.7944	18.5 – 32.0	$(-4.49 \pm 0.05) + (-0.0012 \pm 0.0020) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Tetralin/Ethanol:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2660	0.1121	22.3 – 27.9	$(-4.12 \pm 0.15) + (-0.0088 \pm 0.0055) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5004	0.2587	12.4 – 37.7	$(-4.35 \pm 0.07) + (-0.0071 \pm 0.0021) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7484	0.5090	22.3 – 27.9	$(-4.38 \pm 0.24) + (-0.0114 \pm 0.0086) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Tetralin/n-Hexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2506	0.1790	22.4 – 27.9	$(-5.10 \pm 0.08) + (-0.0053 \pm 0.0033) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5000	0.3946	17.3 – 32.7	$(-4.95 \pm 0.02) + (-0.0032 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7497	0.6613	22.4 – 27.9	$(-4.77 \pm 0.10) + (-0.0019 \pm 0.0037) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Tetralin/Isobutylbenzol:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2516	0.2544	22.4 – 27.9	$(-4.82 \pm 0.12) + (+0.0004 \pm 0.0047) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4994	0.5032	18.5 – 32.0	$(-4.74 \pm 0.05) + (-0.0009 \pm 0.0017) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7380	0.7409	12.3 – 37.8	$(-4.73 \pm 0.02) + (+0.0007 \pm 0.0008) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7503	0.7531	22.3 – 28.0	$(-4.74 \pm 0.05) + (+0.0012 \pm 0.0032) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Toluol/Aceton:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2499	0.1736	22.3 – 28.0	$(-5.33 \pm 0.07) + (-0.0073 \pm 0.0026) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4986	0.3853	12.4 – 38.0	$(-5.47 \pm 0.01) + (-0.0056 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7455	0.6487	22.4 – 28.0	$(-5.56 \pm 0.13) + (-0.0040 \pm 0.0055) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Toluol/Dodekan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2503	0.3816	22.3 – 27.8	$(-4.54 \pm 0.03) + (-0.0010 \pm 0.0014) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5012	0.6500	17.3 – 32.7	$(-4.84 \pm 0.01) + (-0.0017 \pm 0.0009) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7499	0.8471	22.3 – 27.9	$(-5.20 \pm 0.05) + (-0.0011 \pm 0.0023) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Toluol/Ethanol:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.5003	0.3336	17.4 – 32.7	$(-4.83 \pm 0.02) + (-0.0071 \pm 0.0013) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Toluol/n-Hexan:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2520	0.2396	22.2 – 28.0	$(-5.27 \pm 0.03) + (-0.0078 \pm 0.0011) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5001	0.4834	17.4 – 32.7	$(-5.36 \pm 0.01) + (-0.0058 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7495	0.7367	22.3 – 27.9	$(-5.45 \pm 0.07) + (-0.0041 \pm 0.0031) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Toluol/Isobutylbenzol:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2525	0.3298	12.4 – 37.9	$(-5.07 \pm 0.01) + (-0.0007 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4995	0.5924	17.3 – 82.0	$(-5.19 \pm 0.08) + (-0.0024 \pm 0.0020) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7506	0.8142	22.2 – 27.9	$(-5.45 \pm 0.04) + (-0.0003 \pm 0.0025) \times T/^{\circ}\text{C}$

**Toluol/Tetralin:**

$c$	$x$	$T_{\min} - T_{\max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2483	0.3215	22.3 – 27.9	$(-4.90 \pm 0.06) + (+0.0009 \pm 0.0036) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5013	0.5905	17.4 – 32.7	$(-5.14 \pm 0.01) + (-0.0004 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7501	0.8116	22.4 – 27.9	$(-5.38 \pm 0.07) + (-0.0005 \pm 0.0032) \times T/^{\circ}\text{C}$

### C.3 Koeffizienten $S_T$ , $D_T$ , $D$ , $D_{th}$

In den folgenden Tabellen sind die einzelnen Ergebnisse der Messungen des Soret- ( $S_T$ ), des Thermodiffusions- ( $D_T$ ), des Diffusionskoeffizienten ( $D$ ) und der thermischen Diffusivität ( $D_{th}$ ) aufgelistet. Hier wurde bei allen Messungen, die nicht bei  $T = 25\text{ °C}$  durchgeführt wurden, die Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur nach Gl. 4.1 in Kap. 4.3 berücksichtigt.

#### Aceton/Cyclohexan:

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3}\text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8}\text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4}\text{ cm}^2/\text{s}$
0.0406	0.0578	25	$-5.87\pm 0.14$	$-10.31\pm 0.28$	$1.76\pm 0.02$	$8.22\pm 0.04$
0.0982	0.1363	25	$-6.68\pm 0.10$	$-9.25\pm 0.15$	$1.39\pm 0.01$	$8.04\pm 0.03$
0.1660	0.2239	25	$-7.32\pm 0.09$	$-8.76\pm 0.12$	$1.20\pm 0.01$	$8.09\pm 0.03$
0.2476	0.3229	25	$-8.38\pm 0.08$	$-8.79\pm 0.09$	$1.05\pm 0.01$	$7.96\pm 0.03$
0.2543	0.3307	25	$-8.24\pm 0.08$	$-8.62\pm 0.10$	$1.05\pm 0.01$	$8.05\pm 0.03$
0.3600	0.4491	25	$-8.43\pm 0.06$	$-8.71\pm 0.08$	$1.03\pm 0.01$	$8.04\pm 0.03$
0.4271	0.5193	25	$-7.82\pm 0.05$	$-8.56\pm 0.07$	$1.09\pm 0.01$	$8.06\pm 0.04$
0.4960	0.5878	15	$-8.95\pm 0.05$	$-8.34\pm 0.06$	$0.93\pm 0.00$	$8.28\pm 0.03$
0.4960	0.5878	20	$-7.87\pm 0.04$	$-8.35\pm 0.06$	$1.06\pm 0.00$	$8.16\pm 0.05$
0.4960	0.5878	25	$-6.98\pm 0.04$	$-8.42\pm 0.06$	$1.21\pm 0.01$	$8.07\pm 0.03$
0.4960	0.5878	30	$-6.22\pm 0.03$	$-8.41\pm 0.06$	$1.35\pm 0.01$	$7.90\pm 0.03$
0.4960	0.5878	35	$-5.64\pm 0.03$	$-8.64\pm 0.06$	$1.53\pm 0.01$	$7.82\pm 0.04$
0.6145	0.6979	25	$-4.98\pm 0.04$	$-7.80\pm 0.08$	$1.57\pm 0.01$	$8.25\pm 0.03$
0.7498	0.8128	25	$-2.96\pm 0.08$	$-6.54\pm 0.26$	$2.21\pm 0.07$	$8.51\pm 0.04$
0.8970	0.9266	25	$-1.78\pm 0.05$	$-5.33\pm 0.23$	$2.99\pm 0.10$	$8.85\pm 0.04$

#### Aceton/Cyclohexan-d12:

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3}\text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8}\text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4}\text{ cm}^2/\text{s}$
0.0454	0.0730	25	$-7.12\pm 0.15$	$-12.20\pm 0.27$	$1.71\pm 0.01$	$6.43\pm 0.02$
0.1007	0.1565	25	$-7.77\pm 0.11$	$-10.32\pm 0.16$	$1.33\pm 0.01$	$6.35\pm 0.04$
0.1507	0.2272	25	$-8.84\pm 0.11$	$-10.12\pm 0.13$	$1.14\pm 0.00$	$6.43\pm 0.02$
0.2493	0.3549	25	$-9.86\pm 0.09$	$-9.86\pm 0.10$	$1.00\pm 0.00$	$6.56\pm 0.03$
0.3292	0.4485	15	$-12.48\pm 0.09$	$-9.69\pm 0.08$	$0.78\pm 0.00$	$6.93\pm 0.02$
0.3292	0.4485	20	$-11.06\pm 0.09$	$-9.90\pm 0.09$	$0.89\pm 0.00$	$6.86\pm 0.03$
0.3292	0.4485	25	$-9.93\pm 0.07$	$-10.12\pm 0.08$	$1.02\pm 0.00$	$6.74\pm 0.02$
0.3292	0.4485	30	$-8.90\pm 0.07$	$-10.24\pm 0.09$	$1.15\pm 0.00$	$6.62\pm 0.02$
0.3292	0.4485	35	$-8.13\pm 0.06$	$-10.56\pm 0.09$	$1.30\pm 0.00$	$6.47\pm 0.02$
0.3943	0.5189	25	$-9.34\pm 0.06$	$-10.20\pm 0.07$	$1.09\pm 0.00$	$6.89\pm 0.02$
0.4980	0.6217	15	$-9.68\pm 0.06$	$-9.92\pm 0.07$	$1.02\pm 0.01$	$7.37\pm 0.03$
0.4980	0.6217	20	$-8.66\pm 0.05$	$-10.03\pm 0.07$	$1.16\pm 0.01$	$7.26\pm 0.03$
0.4980	0.6217	25	$-7.82\pm 0.05$	$-10.19\pm 0.07$	$1.30\pm 0.01$	$7.16\pm 0.03$
0.4980	0.6217	30	$-7.05\pm 0.04$	$-10.22\pm 0.07$	$1.45\pm 0.01$	$7.02\pm 0.03$
0.4980	0.6217	35	$-6.50\pm 0.04$	$-10.49\pm 0.08$	$1.61\pm 0.01$	$6.93\pm 0.03$

0.4997	0.6233	15	-9.62±0.06	-10.07±0.07	1.05±0.00	7.51±0.04
0.4997	0.6233	20	-8.59±0.05	-10.13±0.07	1.18±0.00	7.30±0.02
0.4997	0.6233	25	-7.71±0.04	-10.27±0.07	1.33±0.01	7.28±0.02
0.4997	0.6233	30	-7.11±0.05	-10.58±0.09	1.49±0.01	7.15±0.03
0.4997	0.6233	35	-6.49±0.04	-10.76±0.08	1.66±0.01	7.05±0.04
0.5803	0.6961	25	-6.33±0.05	-9.85±0.09	1.56±0.01	7.45±0.03
0.7501	0.8326	25	-4.05±0.06	-9.32±0.16	2.30±0.02	8.08±0.04
0.9016	0.9382	25	-3.18±0.08	-9.57±0.44	3.01±0.11	8.76±0.03

**Benzol/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1920	0.2038	10	-3.42±0.07	-4.54±0.11	1.33±0.02	9.06±0.08
0.1920	0.2038	15	-3.28±0.07	-4.87±0.15	1.48±0.03	8.85±0.08
0.1920	0.2038	20	-3.10±0.07	-4.98±0.18	1.61±0.05	8.69±0.07
0.1920	0.2038	25	-3.00±0.07	-5.50±0.18	1.83±0.04	8.48±0.07
0.1920	0.2038	30	-2.81±0.07	-5.25±0.19	1.86±0.05	8.38±0.07
0.1920	0.2038	35	-2.71±0.06	-5.56±0.18	2.05±0.05	8.19±0.07
0.1920	0.2038	40	-2.67±0.09	-6.18±0.29	2.32±0.07	8.07±0.07
0.4804	0.4990	15	-1.83±0.02	-2.79±0.03	1.53±0.01	9.00±0.02
0.4804	0.4990	20	-1.77±0.02	-2.89±0.09	1.63±0.05	8.86±0.02
0.4804	0.4990	25	-1.70±0.04	-3.24±0.10	1.90±0.03	8.74±0.03
0.4804	0.4990	30	-1.61±0.02	-3.30±0.15	2.05±0.09	8.57±0.04
0.4804	0.4990	35	-1.51±0.01	-3.18±0.09	2.11±0.06	8.40±0.02
0.6773	0.6934	10	-0.65±0.01	-0.89±0.03	1.38±0.05	9.68±0.25
0.6773	0.6934	15	-0.65±0.01	-0.93±0.03	1.44±0.04	9.59±0.25
0.6773	0.6934	20	-0.66±0.02	-1.05±0.05	1.58±0.06	9.42±0.24
0.6773	0.6934	25	-0.64±0.01	-1.10±0.04	1.72±0.05	9.28±0.24
0.6773	0.6934	30	-0.65±0.02	-1.23±0.06	1.89±0.07	9.10±0.23
0.6773	0.6934	35	-0.66±0.02	-1.32±0.05	1.98±0.06	8.93±0.23
0.6773	0.6934	40	-0.66±0.01	-1.49±0.06	2.25±0.09	8.79±0.23
0.8892	0.8963	10	0.70±0.02	1.07±0.06	1.53±0.07	9.67±0.06
0.8892	0.8963	15	0.61±0.02	1.12±0.06	1.83±0.08	9.56±0.06
0.8892	0.8963	20	0.56±0.02	1.40±0.11	2.49±0.17	9.43±0.06
0.8892	0.8963	25	0.44±0.02	0.89±0.07	2.00±0.12	9.26±0.06
0.8892	0.8963	30	0.42±0.02	1.21±0.22	2.86±0.50	9.13±0.06
0.8892	0.8963	35	0.44±0.03	1.94±0.21	4.44±0.35	8.98±0.06
0.8892	0.8963	40	0.34±0.04	1.29±0.18	3.82±0.32	8.84±0.06

**Benzol/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1001	0.1205	10	-4.49±0.10	-6.15±0.14	1.37±0.01	7.18±0.01
0.1001	0.1205	15	-4.28±0.10	-6.06±0.16	1.42±0.02	7.07±0.02
0.1001	0.1205	20	-4.14±0.09	-6.64±0.15	1.61±0.01	6.89±0.01
0.1001	0.1205	25	-3.94±0.09	-6.93±0.17	1.76±0.02	6.76±0.02
0.1001	0.1205	30	-3.74±0.08	-7.04±0.17	1.88±0.01	6.66±0.01
0.1001	0.1205	35	-3.54±0.08	-7.26±0.17	2.05±0.02	6.52±0.02
0.1001	0.1205	40	-3.51±0.08	-8.19±0.31	2.33±0.07	6.40±0.01
0.1013	0.1219	10	-4.41±0.09	-5.81±0.12	1.31±0.01	7.21±0.01
0.1013	0.1219	15	-4.21±0.09	-5.90±0.13	1.40±0.01	7.07±0.01
0.1013	0.1219	20	-4.05±0.09	-6.26±0.17	1.55±0.03	6.93±0.01
0.1013	0.1219	25	-3.88±0.08	-6.52±0.15	1.68±0.01	6.81±0.01
0.1013	0.1219	30	-3.69±0.08	-6.81±0.18	1.85±0.03	6.65±0.01
0.1013	0.1219	35	-3.60±0.07	-7.37±0.16	2.05±0.01	6.53±0.01
0.1013	0.1219	40	-3.28±0.09	-6.86±0.20	2.09±0.02	6.40±0.01
0.1290	0.1543	10	-4.05±0.08	-5.14±0.19	1.27±0.04	7.14±0.03
0.1290	0.1543	15	-4.02±0.09	-5.87±0.17	1.46±0.03	6.99±0.03
0.1290	0.1543	20	-3.77±0.08	-5.97±0.14	1.58±0.01	6.88±0.03
0.1290	0.1543	25	-3.79±0.07	-6.62±0.15	1.75±0.02	6.74±0.03
0.1290	0.1543	30	-3.35±0.07	-6.47±0.18	1.93±0.04	6.60±0.03
0.1290	0.1543	35	-3.40±0.07	-6.72±0.24	1.98±0.06	6.48±0.03
0.1290	0.1543	40	-3.01±0.08	-6.72±0.20	2.23±0.04	6.35±0.03
0.3169	0.3637	15	-3.52±0.03	-5.06±0.05	1.44±0.00	7.46±0.01
0.3169	0.3637	20	-3.36±0.03	-5.31±0.05	1.58±0.01	7.32±0.01
0.3169	0.3637	25	-3.28±0.03	-5.72±0.06	1.74±0.01	7.21±0.01
0.3169	0.3637	30	-3.17±0.04	-6.09±0.09	1.92±0.02	7.07±0.02
0.3169	0.3637	35	-2.96±0.03	-6.07±0.06	2.05±0.01	6.96±0.01
0.4523	0.5043	15	-2.81±0.02	-4.05±0.04	1.44±0.01	7.80±0.05
0.4523	0.5043	20	-2.84±0.04	-4.57±0.10	1.61±0.03	7.64±0.06
0.4523	0.5043	25	-2.66±0.02	-4.68±0.04	1.76±0.01	7.59±0.05
0.4523	0.5043	30	-2.61±0.02	-5.10±0.12	1.95±0.04	7.32±0.02
0.4523	0.5043	35	-2.45±0.03	-4.93±0.08	2.01±0.03	7.32±0.04
0.6806	0.7242	10	-1.56±0.01	-2.11±0.04	1.35±0.02	8.87±0.09
0.6806	0.7242	15	-1.55±0.02	-2.37±0.04	1.53±0.02	8.71±0.09
0.6806	0.7242	20	-1.54±0.01	-2.51±0.04	1.63±0.02	8.61±0.09
0.6806	0.7242	25	-1.58±0.02	-2.90±0.05	1.84±0.03	8.45±0.09
0.6806	0.7242	30	-1.53±0.02	-3.01±0.07	1.97±0.04	8.29±0.09
0.6806	0.7242	35	-1.51±0.03	-3.24±0.07	2.15±0.03	8.16±0.08
0.6806	0.7242	40	-1.52±0.02	-3.48±0.05	2.29±0.03	8.01±0.08
0.8601	0.8834	15	-0.39±0.01	-0.48±0.03	1.22±0.06	9.14±0.01
0.8601	0.8834	20	-0.45±0.01	-0.74±0.03	1.63±0.05	9.04±0.01
0.8601	0.8834	25	-0.54±0.01	-0.94±0.02	1.74±0.02	8.91±0.00
0.8601	0.8834	30	-0.52±0.01	-0.99±0.02	1.91±0.02	8.77±0.00
0.8601	0.8834	35	-0.54±0.01	-1.06±0.02	1.99±0.01	8.64±0.00

**Benzol-d1/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1980	0.2080	15	-2.89±0.07	-4.18±0.15	1.45±0.04	8.79±0.05
0.1980	0.2080	20	-2.74±0.07	-4.42±0.16	1.61±0.04	8.60±0.06
0.1980	0.2080	25	-2.65±0.08	-4.70±0.18	1.78±0.04	8.37±0.06
0.1980	0.2080	30	-2.60±0.08	-5.18±0.19	1.99±0.05	8.22±0.04
0.1980	0.2080	35	-2.45±0.06	-5.20±0.18	2.13±0.05	8.12±0.06
0.4513	0.4666	15	-1.74±0.02	-2.47±0.04	1.42±0.02	8.75±0.04
0.4513	0.4666	20	-1.67±0.02	-2.68±0.06	1.61±0.03	8.50±0.04
0.4513	0.4666	25	-1.61±0.02	-2.80±0.05	1.74±0.03	8.38±0.03
0.4513	0.4666	30	-1.49±0.02	-2.80±0.09	1.88±0.05	8.28±0.03
0.4513	0.4666	35	-1.48±0.03	-3.16±0.10	2.14±0.04	8.19±0.04
0.6027	0.6174	15	-0.82±0.02	-1.24±0.07	1.51±0.08	8.79±0.02
0.6027	0.6174	20	-0.78±0.03	-1.23±0.08	1.57±0.08	8.65±0.03
0.6027	0.6174	25	-0.76±0.02	-1.21±0.08	1.58±0.10	8.58±0.03
0.6027	0.6174	30	-0.77±0.01	-1.40±0.05	1.82±0.06	8.40±0.02
0.6027	0.6174	35	-0.86±0.03	-2.15±0.08	2.50±0.05	8.08±0.02
0.8053	0.8148	15	0.56±0.02	1.02±0.07	1.84±0.11	9.00±0.05
0.8053	0.8148	20	0.50±0.01	1.08±0.03	2.17±0.05	8.88±0.04
0.8053	0.8148	25	0.54±0.06	1.54±0.25	2.88±0.31	8.86±0.09
0.8053	0.8148	30	0.47±0.02	1.33±0.08	2.86±0.09	8.60±0.05
0.8053	0.8148	35	0.33±0.03	1.12±0.17	3.42±0.41	8.35±0.05

**Benzol-d1/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2024	0.2358	15	-3.75±0.07	-5.45±0.28	1.46±0.07	7.05±0.08
0.2024	0.2358	20	-3.66±0.07	-5.53±0.14	1.51±0.02	6.85±0.04
0.2024	0.2358	25	-3.63±0.10	-6.42±0.30	1.77±0.07	6.68±0.10
0.2024	0.2358	30	-3.18±0.12	-5.57±0.37	1.75±0.09	6.52±0.11
0.2024	0.2358	35	-3.17±0.09	-6.60±0.20	2.08±0.03	6.51±0.05
0.3002	0.3429	15	-3.42±0.04	-4.78±0.07	1.40±0.01	7.27±0.05
0.3002	0.3429	20	-3.24±0.04	-5.01±0.10	1.55±0.03	7.06±0.03
0.3002	0.3429	25	-3.10±0.04	-5.38±0.10	1.74±0.02	6.99±0.05
0.3002	0.3429	30	-3.00±0.04	-5.48±0.10	1.82±0.03	6.76±0.05
0.3002	0.3429	35	-2.86±0.04	-5.71±0.08	1.99±0.01	6.69±0.03
0.4686	0.5175	15	-2.53±0.04	-3.70±0.21	1.46±0.08	7.56±0.07
0.4686	0.5175	20	-2.49±0.05	-4.09±0.28	1.64±0.11	7.43±0.07
0.4686	0.5175	25	-2.33±0.04	-3.66±0.14	1.57±0.05	7.51±0.05
0.4686	0.5175	30	-2.15±0.08	-3.71±0.17	1.73±0.05	7.35±0.17
0.4686	0.5175	35	-2.17±0.05	-4.47±0.27	2.06±0.11	7.18±0.07
0.5982	0.6442	15	-1.78±0.03	-2.56±0.07	1.44±0.03	7.99±0.04
0.5982	0.6442	20	-1.69±0.02	-2.76±0.10	1.63±0.05	7.86±0.08

0.5982	0.6442	25	$-1.68\pm 0.03$	$-2.91\pm 0.07$	$1.73\pm 0.03$	$7.72\pm 0.04$
0.5982	0.6442	30	$-1.64\pm 0.02$	$-2.99\pm 0.06$	$1.83\pm 0.02$	$7.43\pm 0.10$
0.5982	0.6442	35	$-1.66\pm 0.03$	$-3.39\pm 0.13$	$2.04\pm 0.07$	$7.35\pm 0.09$
0.7863	0.8174	15	$-0.52\pm 0.03$	$-0.60\pm 0.11$	$1.15\pm 0.20$	$8.51\pm 0.08$
0.7863	0.8174	20	$-0.51\pm 0.02$	$-0.83\pm 0.12$	$1.62\pm 0.23$	$8.36\pm 0.08$
0.7863	0.8174	25	$-0.62\pm 0.12$	$-0.93\pm 0.23$	$1.49\pm 0.25$	$7.95\pm 0.09$
0.7863	0.8174	25	$-0.58\pm 0.03$	$-1.31\pm 0.14$	$2.24\pm 0.21$	$8.10\pm 0.06$
0.7863	0.8174	30	$-0.55\pm 0.17$	$-0.99\pm 0.37$	$1.82\pm 0.37$	$8.28\pm 0.09$
0.7863	0.8174	35	$-0.64\pm 0.09$	$-2.23\pm 0.89$	$3.51\pm 1.31$	$8.04\pm 0.10$

**Benzol-d3/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.4904	0.4996	10	$-1.37\pm 0.01$	$-1.81\pm 0.02$	$1.32\pm 0.01$	$9.03\pm 0.04$
0.4904	0.4996	15	$-1.30\pm 0.01$	$-1.86\pm 0.02$	$1.43\pm 0.01$	$8.88\pm 0.04$
0.4904	0.4996	20	$-1.28\pm 0.01$	$-2.05\pm 0.02$	$1.60\pm 0.01$	$8.72\pm 0.04$
0.4904	0.4996	25	$-1.22\pm 0.01$	$-2.19\pm 0.03$	$1.79\pm 0.02$	$8.58\pm 0.05$
0.4904	0.4996	30	$-1.19\pm 0.01$	$-2.28\pm 0.04$	$1.92\pm 0.02$	$8.43\pm 0.04$
0.4904	0.4996	35	$-1.12\pm 0.01$	$-2.32\pm 0.05$	$2.08\pm 0.04$	$8.25\pm 0.04$
0.4904	0.4996	40	$-1.09\pm 0.01$	$-2.41\pm 0.07$	$2.22\pm 0.06$	$8.12\pm 0.04$

**Benzol-d3/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.4562	0.4988	15	$-2.41\pm 0.02$	$-3.47\pm 0.10$	$1.44\pm 0.04$	$7.43\pm 0.04$
0.4562	0.4988	20	$-2.42\pm 0.03$	$-3.86\pm 0.06$	$1.60\pm 0.01$	$7.30\pm 0.04$
0.4562	0.4988	25	$-2.20\pm 0.03$	$-3.94\pm 0.12$	$1.79\pm 0.05$	$7.09\pm 0.05$
0.4562	0.4988	30	$-2.28\pm 0.03$	$-4.06\pm 0.15$	$1.78\pm 0.06$	$6.92\pm 0.04$
0.4562	0.4988	35	$-2.08\pm 0.03$	$-4.03\pm 0.11$	$1.94\pm 0.04$	$6.91\pm 0.06$

**Benzol-d5/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.0947	0.0958	15	$-2.41\pm 0.10$	$-3.47\pm 0.15$	$1.44\pm 0.02$	$8.56\pm 0.02$
0.0947	0.0958	20	$-2.15\pm 0.08$	$-3.16\pm 0.13$	$1.47\pm 0.03$	$8.41\pm 0.02$
0.0947	0.0958	25	$-2.65\pm 0.10$	$-4.70\pm 0.18$	$1.78\pm 0.02$	$8.26\pm 0.03$
0.0947	0.0958	30	$-2.02\pm 0.07$	$-3.62\pm 0.14$	$1.80\pm 0.02$	$8.13\pm 0.02$
0.0947	0.0958	35	$-1.61\pm 0.07$	$-3.02\pm 0.14$	$1.88\pm 0.04$	$7.97\pm 0.03$
0.2017	0.2037	15	$-2.60\pm 0.09$	$-4.01\pm 0.19$	$1.54\pm 0.05$	$8.38\pm 0.04$

0.2017	0.2037	20	-2.43±0.06	-3.98±0.16	1.64±0.05	8.28±0.04
0.2017	0.2037	25	-2.29±0.06	-3.83±0.13	1.67±0.04	8.04±0.05
0.2017	0.2037	30	-2.24±0.07	-4.65±0.20	2.08±0.05	7.96±0.06
0.2017	0.2037	35	-2.04±0.06	-4.08±0.15	2.00±0.04	7.75±0.04
0.5000	0.5030	15	-1.00±0.01	-1.51±0.03	1.51±0.02	8.25±0.04
0.5000	0.5030	20	-1.00±0.02	-1.52±0.06	1.52±0.05	8.07±0.03
0.5000	0.5030	25	-0.96±0.02	-1.58±0.04	1.64±0.03	7.96±0.05
0.5000	0.5030	30	-0.92±0.02	-1.81±0.08	1.97±0.08	7.74±0.04
0.5000	0.5030	35	-0.90±0.01	-2.02±0.04	2.24±0.03	7.61±0.03
0.8995	0.9006	15	1.40±0.04	2.31±0.07	1.65±0.02	8.17±0.03
0.8995	0.9006	20	1.32±0.05	2.27±0.09	1.72±0.02	7.94±0.02
0.8995	0.9006	25	1.28±0.04	2.59±0.12	2.02±0.07	7.88±0.03
0.8995	0.9006	30	1.09±0.04	2.25±0.09	2.06±0.04	7.71±0.04
0.8995	0.9006	35	1.14±0.04	2.79±0.16	2.44±0.11	7.67±0.01

**Benzol-d5/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{th}}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2072	0.2322	15	-3.33±0.06	-4.51±0.10	1.35±0.02	6.86±0.03
0.2072	0.2322	20	-3.18±0.07	-4.71±0.13	1.48±0.02	6.75±0.04
0.2072	0.2322	25	-3.20±0.06	-5.35±0.11	1.67±0.01	6.61±0.04
0.2072	0.2322	30	-3.04±0.05	-5.44±0.14	1.79±0.04	6.43±0.03
0.2072	0.2322	35	-2.85±0.05	-5.53±0.13	1.94±0.03	6.38±0.03
0.4621	0.4986	15	-2.16±0.02	-2.92±0.03	1.35±0.01	7.17±0.03
0.4621	0.4986	20	-2.07±0.02	-3.14±0.03	1.52±0.00	7.04±0.02
0.4621	0.4986	25	-2.00±0.02	-3.31±0.04	1.66±0.02	6.94±0.01
0.4621	0.4986	30	-1.91±0.02	-3.47±0.03	1.82±0.01	6.80±0.02
0.4621	0.4986	35	-1.85±0.02	-3.65±0.06	1.98±0.03	6.71±0.02
0.6037	0.6381	15	-1.33±0.02	-1.85±0.10	1.39±0.07	7.33±0.04
0.6037	0.6381	20	-1.32±0.02	-2.00±0.07	1.51±0.04	7.31±0.05
0.6037	0.6381	25	-1.29±0.02	-2.15±0.05	1.67±0.03	7.13±0.05
0.6037	0.6381	30	-1.26±0.01	-2.25±0.05	1.78±0.03	7.05±0.03
0.6037	0.6381	35	-1.18±0.02	-2.24±0.05	1.89±0.03	6.95±0.03
0.7927	0.8157	15	-0.10±0.01	-0.20±0.03	2.07±0.29	7.71±0.03
0.7927	0.8157	20	-0.19±0.01	-0.26±0.06	1.39±0.32	7.56±0.03
0.7927	0.8157	25	-0.22±0.02	-0.35±0.04	1.60±0.05	7.45±0.04
0.7927	0.8157	30	-0.18±0.03	-0.43±0.10	2.36±0.46	7.29±0.03
0.7927	0.8157	35	-0.26±0.01	-0.52±0.05	2.03±0.17	7.22±0.03

**Benzol-d6/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1578	0.1578	15	-2.35±0.06	-3.33±0.11	1.42±0.03	8.45±0.02
0.1578	0.1578	20	-2.39±0.06	-3.82±0.12	1.60±0.03	8.33±0.02
0.1578	0.1578	25	-2.38±0.06	-4.18±0.16	1.76±0.05	8.17±0.01
0.1578	0.1578	30	-2.23±0.06	-4.55±0.14	2.04±0.04	7.99±0.03
0.1578	0.1578	35	-2.14±0.06	-4.72±0.15	2.20±0.03	7.85±0.01
0.3572	0.3573	15	-1.54±0.03	-2.12±0.08	1.38±0.05	8.32±0.04
0.3572	0.3573	20	-1.58±0.03	-2.45±0.05	1.55±0.02	8.18±0.04
0.3572	0.3573	25	-1.51±0.02	-2.63±0.04	1.74±0.01	8.02±0.04
0.3572	0.3573	30	-1.35±0.02	-2.52±0.04	1.86±0.01	7.81±0.04
0.3572	0.3573	35	-1.24±0.02	-2.41±0.08	1.95±0.05	7.69±0.04
0.5026	0.5027	15	-0.87±0.01	-1.21±0.01	1.39±0.01	8.18±0.01
0.5026	0.5027	20	-0.70±0.01	-1.04±0.03	1.48±0.02	8.06±0.01
0.5026	0.5027	25	-0.80±0.01	-1.32±0.04	1.65±0.05	7.94±0.01
0.5026	0.5027	30	-0.76±0.01	-1.44±0.04	1.89±0.04	7.76±0.01
0.5026	0.5027	35	-0.68±0.02	-1.26±0.05	1.84±0.06	7.64±0.02
0.8001	0.8001	15	0.94±0.03	1.59±0.08	1.69±0.06	8.01±0.03
0.8001	0.8001	20	0.98±0.04	1.83±0.12	1.87±0.10	7.90±0.03
0.8001	0.8001	25	0.79±0.02	1.43±0.08	1.81±0.08	7.80±0.04
0.8001	0.8001	30	0.83±0.02	1.75±0.07	2.11±0.07	7.70±0.03
0.8001	0.8001	35	0.88±0.02	2.03±0.07	2.30±0.07	7.52±0.03

**Benzol-d6/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1993	0.2216	15	-3.14±0.06	-4.28±0.08	1.36±0.01	6.85±0.02
0.1993	0.2216	20	-3.01±0.05	-4.54±0.09	1.51±0.01	6.66±0.02
0.1993	0.2216	25	-2.91±0.05	-4.79±0.10	1.65±0.02	6.59±0.02
0.1993	0.2216	30	-2.63±0.05	-4.59±0.09	1.74±0.01	6.47±0.02
0.1993	0.2216	35	-2.59±0.05	-5.11±0.14	1.97±0.04	6.33±0.02
0.3366	0.3672	15	-2.57±0.03	-3.36±0.04	1.31±0.01	6.96±0.02
0.3366	0.3672	20	-2.53±0.03	-3.81±0.05	1.51±0.01	6.83±0.02
0.3366	0.3672	25	-2.45±0.03	-4.03±0.05	1.65±0.01	6.70±0.01
0.3366	0.3672	30	-2.35±0.03	-4.12±0.05	1.75±0.01	6.58±0.01
0.3366	0.3672	35	-2.15±0.03	-4.06±0.06	1.89±0.01	6.44±0.01
0.4697	0.5032	15	-1.89±0.02	-2.46±0.04	1.30±0.01	7.12±0.03
0.4697	0.5032	20	-1.93±0.02	-2.85±0.03	1.48±0.01	7.03±0.03
0.4697	0.5032	25	-1.86±0.01	-3.00±0.02	1.62±0.01	6.90±0.03
0.4697	0.5032	30	-1.77±0.02	-3.13±0.05	1.76±0.02	6.78±0.03
0.4697	0.5032	35	-1.73±0.02	-3.32±0.04	1.92±0.02	6.66±0.03
0.6303	0.6610	15	-1.02±0.01	-1.38±0.02	1.36±0.02	7.33±0.04
0.6303	0.6610	20	-1.02±0.01	-1.51±0.02	1.48±0.01	7.25±0.04

0.6303	0.6610	25	$-0.96 \pm 0.01$	$-1.49 \pm 0.02$	$1.56 \pm 0.02$	$7.13 \pm 0.04$
0.6303	0.6610	30	$-0.90 \pm 0.01$	$-1.56 \pm 0.04$	$1.74 \pm 0.04$	$7.01 \pm 0.04$
0.6303	0.6610	35	$-0.93 \pm 0.01$	$-1.77 \pm 0.06$	$1.90 \pm 0.06$	$6.85 \pm 0.03$
0.8963	0.9081	15	$0.86 \pm 0.04$	$1.93 \pm 0.13$	$2.25 \pm 0.10$	$7.79 \pm 0.04$
0.8963	0.9081	20	$0.74 \pm 0.04$	$1.86 \pm 0.11$	$2.53 \pm 0.06$	$7.68 \pm 0.01$
0.8963	0.9081	25	$0.60 \pm 0.06$	$1.52 \pm 0.28$	$2.52 \pm 0.39$	$7.58 \pm 0.02$
0.8963	0.9081	30	$0.54 \pm 0.06$	$1.45 \pm 0.20$	$2.67 \pm 0.24$	$7.54 \pm 0.02$
0.8963	0.9081	35	$0.50 \pm 0.03$	$1.53 \pm 0.23$	$3.04 \pm 0.41$	$7.35 \pm 0.02$

**Benzol-13C6/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.5007	0.5010	15	$-1.29 \pm 0.01$	$-1.88 \pm 0.02$	$1.46 \pm 0.01$	$8.93 \pm 0.01$
0.5007	0.5010	20	$-1.24 \pm 0.02$	$-1.95 \pm 0.03$	$1.58 \pm 0.01$	$8.77 \pm 0.01$
0.5007	0.5010	25	$-1.18 \pm 0.01$	$-2.04 \pm 0.03$	$1.73 \pm 0.01$	$8.69 \pm 0.01$
0.5007	0.5010	30	$-1.11 \pm 0.01$	$-2.03 \pm 0.03$	$1.83 \pm 0.02$	$8.48 \pm 0.01$
0.5007	0.5010	35	$-1.08 \pm 0.01$	$-2.14 \pm 0.03$	$1.99 \pm 0.01$	$8.33 \pm 0.02$

**Benzol-13C6/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.5361	0.5695	15	$-1.83 \pm 0.06$	$-2.41 \pm 0.16$	$1.32 \pm 0.07$	$7.84 \pm 0.04$
0.5361	0.5695	20	$-1.56 \pm 0.05$	$-2.03 \pm 0.14$	$1.30 \pm 0.07$	$7.73 \pm 0.03$
0.5361	0.5695	25	$-1.88 \pm 0.03$	$-3.11 \pm 0.08$	$1.65 \pm 0.03$	$7.50 \pm 0.03$
0.5361	0.5695	30	$-1.81 \pm 0.03$	$-3.47 \pm 0.11$	$1.91 \pm 0.05$	$7.33 \pm 0.03$
0.5361	0.5695	35	$-1.76 \pm 0.03$	$-3.63 \pm 0.07$	$2.06 \pm 0.02$	$7.25 \pm 0.02$
0.5361	0.5695	15	$-1.78 \pm 0.05$	$-2.28 \pm 0.10$	$1.28 \pm 0.04$	$7.90 \pm 0.02$
0.5361	0.5695	20	$-1.97 \pm 0.06$	$-3.22 \pm 0.15$	$1.64 \pm 0.06$	$7.57 \pm 0.05$
0.5361	0.5695	25	$-1.84 \pm 0.02$	$-3.06 \pm 0.05$	$1.66 \pm 0.02$	$7.50 \pm 0.03$
0.5361	0.5695	30	$-1.83 \pm 0.02$	$-3.52 \pm 0.09$	$1.93 \pm 0.04$	$7.37 \pm 0.02$
0.5361	0.5695	35	$-1.76 \pm 0.02$	$-3.63 \pm 0.05$	$2.07 \pm 0.02$	$7.24 \pm 0.04$

**Dibromhexan/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.3017	0.1297	15	8.24±0.11	4.75±0.07	0.58±0.00	8.06±0.05
0.3017	0.1297	20	7.81±0.11	4.96±0.10	0.64±0.01	7.84±0.06
0.3017	0.1297	25	7.57±0.25	5.34±0.24	0.71±0.02	7.65±0.11
0.3017	0.1297	30	7.52±0.25	6.00±0.25	0.80±0.02	7.88±0.13
0.3017	0.1297	35	6.69±0.35	5.49±0.43	0.82±0.05	7.32±0.09
0.4862	0.2461	15	9.62±0.06	4.20±0.03	0.44±0.00	7.49±0.02
0.4862	0.2461	20	9.21±0.06	4.56±0.03	0.50±0.00	7.42±0.02
0.4862	0.2461	25	8.79±0.05	4.86±0.03	0.55±0.00	7.38±0.01
0.4862	0.2461	30	8.49±0.05	5.26±0.03	0.62±0.00	7.20±0.02
0.4862	0.2461	35	8.11±0.05	5.59±0.04	0.69±0.00	7.15±0.03
0.4904	0.2492	15	9.55±0.06	4.18±0.03	0.44±0.00	7.51±0.04
0.4904	0.2492	20	9.20±0.06	4.50±0.03	0.49±0.00	7.42±0.02
0.4904	0.2492	25	8.85±0.06	4.91±0.04	0.55±0.00	7.35±0.03
0.4904	0.2492	30	8.40±0.05	5.18±0.04	0.62±0.00	7.21±0.03
0.4904	0.2492	35	8.10±0.05	5.56±0.05	0.69±0.00	7.10±0.03
0.6100	0.3505	15	9.76±0.05	3.81±0.02	0.39±0.00	7.20±0.02
0.6100	0.3505	20	9.42±0.06	4.18±0.03	0.44±0.00	7.12±0.04
0.6100	0.3505	25	9.01±0.05	4.49±0.03	0.50±0.00	7.00±0.02
0.6100	0.3505	30	8.61±0.05	4.81±0.03	0.56±0.00	7.07±0.04
0.6100	0.3505	35	8.30±0.05	5.15±0.03	0.62±0.00	6.83±0.04
0.7396	0.4949	15	9.12±0.07	3.35±0.02	0.37±0.00	6.71±0.03
0.7396	0.4949	20	8.83±0.06	3.68±0.03	0.42±0.00	6.69±0.02
0.7396	0.4949	25	8.45±0.06	3.96±0.03	0.47±0.00	6.58±0.01
0.7396	0.4949	30	8.14±0.06	4.28±0.03	0.53±0.00	6.54±0.02
0.7396	0.4949	35	7.90±0.06	4.63±0.04	0.59±0.00	6.44±0.03
0.9022	0.7609	15	7.11±0.08	2.58±0.03	0.36±0.00	6.33±0.05
0.9022	0.7609	25	6.76±0.08	3.15±0.04	0.47±0.00	6.27±0.04
0.9022	0.7609	35	6.42±0.08	3.66±0.05	0.57±0.00	6.18±0.04
0.9545	0.8786	15	7.02±0.12	2.48±0.05	0.35±0.00	6.12±0.03
0.9545	0.8786	20	6.78±0.12	2.66±0.05	0.39±0.00	6.06±0.01
0.9545	0.8786	25	6.66±0.12	3.03±0.06	0.46±0.00	6.04±0.01
0.9545	0.8786	30	6.61±0.12	3.35±0.06	0.51±0.00	6.04±0.02
0.9545	0.8786	35	6.36±0.12	3.54±0.07	0.56±0.01	5.97±0.03

**Dibromhexan/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{th}}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2754	0.1304	15	7.07±0.10	3.85±0.06	0.55±0.00	6.53±0.03
0.2754	0.1304	20	6.86±0.10	4.27±0.07	0.62±0.01	6.34±0.07
0.2754	0.1304	25	6.55±0.10	4.39±0.09	0.67±0.01	6.26±0.01
0.2754	0.1304	30	6.72±0.11	5.20±0.12	0.77±0.01	6.22±0.03
0.2754	0.1304	35	6.25±0.08	5.29±0.07	0.85±0.00	6.06±0.03
0.4600	0.2515	15	8.50±0.06	3.48±0.03	0.41±0.00	6.30±0.07
0.4600	0.2515	20	8.04±0.05	3.72±0.04	0.46±0.00	6.22±0.04
0.4600	0.2515	25	7.78±0.05	4.06±0.03	0.52±0.00	6.07±0.04
0.4600	0.2515	30	7.50±0.05	4.39±0.04	0.58±0.00	6.07±0.04
0.4600	0.2515	35	7.09±0.07	4.64±0.06	0.65±0.01	5.95±0.03
0.4606	0.2520	15	8.56±0.06	3.52±0.03	0.41±0.00	6.37±0.03
0.4606	0.2520	20	8.21±0.05	3.81±0.03	0.46±0.00	6.24±0.03
0.4606	0.2520	25	7.82±0.06	4.08±0.03	0.52±0.00	6.12±0.04
0.4606	0.2520	30	7.53±0.05	4.40±0.03	0.58±0.00	6.02±0.02
0.4606	0.2520	35	7.25±0.05	4.73±0.04	0.65±0.00	5.99±0.01
0.5774	0.3502	15	8.72±0.05	3.23±0.02	0.37±0.00	6.26±0.03
0.5774	0.3502	20	8.37±0.04	3.53±0.02	0.42±0.00	6.14±0.02
0.5774	0.3502	25	8.02±0.04	3.83±0.02	0.48±0.00	6.08±0.02
0.5774	0.3502	30	7.65±0.05	4.05±0.03	0.53±0.00	6.02±0.02
0.5774	0.3502	35	7.40±0.04	4.37±0.03	0.59±0.00	5.93±0.02
0.7193	0.5027	15	7.99±0.06	2.81±0.02	0.35±0.00	6.12±0.03
0.7193	0.5027	20	7.69±0.05	3.06±0.02	0.40±0.00	6.01±0.04
0.7193	0.5027	25	7.41±0.05	3.33±0.02	0.45±0.00	5.96±0.02
0.7193	0.5027	30	7.15±0.05	3.60±0.03	0.50±0.00	5.87±0.02
0.7193	0.5027	35	6.87±0.05	3.85±0.03	0.56±0.00	5.83±0.01
0.8789	0.7411	15	6.20±0.07	2.22±0.03	0.36±0.00	6.05±0.03
0.8789	0.7411	20	6.07±0.06	2.47±0.03	0.41±0.00	5.95±0.04
0.8789	0.7411	25	5.83±0.07	2.64±0.04	0.45±0.00	5.95±0.01
0.8789	0.7411	30	5.71±0.06	2.89±0.03	0.51±0.00	5.91±0.02
0.8789	0.7411	35	5.42±0.06	3.08±0.04	0.57±0.01	5.83±0.02
0.9505	0.8834	15	5.72±0.10	1.95±0.03	0.34±0.00	6.03±0.01
0.9505	0.8834	20	5.55±0.11	2.13±0.06	0.38±0.01	5.99±0.02
0.9505	0.8834	25	5.43±0.09	2.41±0.06	0.44±0.01	5.96±0.05
0.9505	0.8834	30	5.40±0.10	2.66±0.05	0.49±0.00	5.86±0.04
0.9505	0.8834	35	5.19±0.10	2.80±0.07	0.54±0.01	5.88±0.04

**n-Hexan/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2524	0.2480	25	$-6.77 \pm 0.10$	$-14.94 \pm 0.23$	$2.21 \pm 0.01$	$8.20 \pm 0.04$
0.4979	0.4920	15	$-6.35 \pm 0.07$	$-14.91 \pm 0.18$	$2.35 \pm 0.01$	$8.41 \pm 0.05$
0.4979	0.4920	25	$-5.95 \pm 0.05$	$-16.26 \pm 0.15$	$2.73 \pm 0.01$	$8.08 \pm 0.02$
0.4979	0.4920	35	$-5.56 \pm 0.06$	$-17.38 \pm 0.20$	$3.13 \pm 0.01$	$7.70 \pm 0.02$
0.4979	0.4920	25	$-5.97 \pm 0.05$	$-16.19 \pm 0.17$	$2.71 \pm 0.02$	$8.13 \pm 0.02$
0.7502	0.7457	25	$-5.60 \pm 0.11$	$-18.76 \pm 0.60$	$3.35 \pm 0.09$	$8.32 \pm 0.04$

**n-Hexan/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2550	0.2765	25	$-7.46 \pm 0.13$	$-16.02 \pm 0.31$	$2.15 \pm 0.02$	$6.59 \pm 0.04$
0.4985	0.5261	15	$-7.27 \pm 0.08$	$-17.02 \pm 0.26$	$2.34 \pm 0.03$	$7.24 \pm 0.06$
0.4985	0.5261	25	$-6.79 \pm 0.08$	$-19.01 \pm 0.37$	$2.80 \pm 0.04$	$7.02 \pm 0.03$
0.4985	0.5261	35	$-6.46 \pm 0.09$	$-20.84 \pm 0.46$	$3.23 \pm 0.05$	$6.81 \pm 0.04$
0.7410	0.7616	25	$-6.56 \pm 0.15$	$-21.84 \pm 0.52$	$3.33 \pm 0.01$	$7.46 \pm 0.03$
0.7483	0.7685	25	$-6.64 \pm 0.16$	$-22.23 \pm 0.55$	$3.35 \pm 0.02$	$7.37 \pm 0.03$

**Isobutylbenzol/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2505	0.1733	25	$-1.49 \pm 0.02$	$-1.78 \pm 0.03$	$1.19 \pm 0.01$	$8.35 \pm 0.03$
0.4967	0.3823	15	$-1.03 \pm 0.03$	$-1.00 \pm 0.06$	$0.97 \pm 0.05$	$8.29 \pm 0.02$
0.4967	0.3823	25	$-0.98 \pm 0.01$	$-1.23 \pm 0.02$	$1.25 \pm 0.02$	$8.02 \pm 0.02$
0.4967	0.3823	35	$-0.87 \pm 0.02$	$-1.27 \pm 0.04$	$1.46 \pm 0.03$	$7.84 \pm 0.05$
0.7500	0.6529	25	$-0.48 \pm 0.01$	$-0.57 \pm 0.06$	$1.17 \pm 0.12$	$8.00 \pm 0.02$

**Isobutylbenzol/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2520	0.1946	25	$-2.36 \pm 0.03$	$-2.82 \pm 0.04$	$1.19 \pm 0.01$	$6.61 \pm 0.03$
0.4971	0.4148	15	$-2.00 \pm 0.03$	$-1.99 \pm 0.10$	$1.00 \pm 0.05$	$7.11 \pm 0.07$
0.4971	0.4148	25	$-1.87 \pm 0.02$	$-2.34 \pm 0.06$	$1.25 \pm 0.03$	$7.10 \pm 0.18$
0.4971	0.4148	35	$-1.88 \pm 0.07$	$-2.94 \pm 0.21$	$1.56 \pm 0.09$	$6.75 \pm 0.14$
0.7489	0.6814	25	$-1.35 \pm 0.02$	$-1.74 \pm 0.03$	$1.29 \pm 0.01$	$7.26 \pm 0.03$

**Tetralin/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{th}}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2515	0.1762	25	1.92±0.02	1.92±0.03	1.00±0.01	8.25±0.07
0.4978	0.3869	25	2.53±0.01	2.16±0.01	0.85±0.00	8.67±0.05
0.5000	0.3890	15	2.61±0.02	1.71±0.03	0.66±0.01	8.32±0.08
0.5000	0.3890	20	2.46±0.09	1.79±0.07	0.73±0.01	7.91±0.25
0.5000	0.3890	25	2.65±0.03	2.35±0.12	0.89±0.04	8.02±0.10
0.5000	0.3890	25	2.70±0.05	2.41±0.08	0.89±0.02	8.19±0.04
0.5000	0.3890	30	2.58±0.10	2.43±0.10	0.94±0.01	8.21±0.15
0.5000	0.3890	35	2.55±0.07	2.78±0.22	1.09±0.08	8.17±0.29
0.5007	0.3896	25	2.66±0.09	2.22±0.19	0.83±0.07	7.71±0.30
0.5007	0.3896	25	2.68±0.06	2.31±0.09	0.86±0.03	8.20±0.18
0.5007	0.3896	25	2.66±0.06	2.26±0.11	0.85±0.04	8.20±0.43
0.5007	0.3896	25	2.61±0.07	2.27±0.09	0.87±0.02	8.61±0.09
0.5007	0.3896	25	2.56±0.04	2.16±0.08	0.84±0.03	7.98±0.15
0.5007	0.3896	25	2.47±0.02	2.02±0.04	0.82±0.01	8.26±0.15
0.5007	0.3896	25	2.61±0.07	2.21±0.10	0.85±0.02	8.16±0.27
0.7511	0.6577	25	2.83±0.02	2.14±0.02	0.76±0.01	8.55±0.03
0.9393	0.9078	20	2.24±0.06	1.49±0.05	0.67±0.01	8.00±0.03
0.9393	0.9078	25	1.90±0.08	1.44±0.06	0.76±0.01	8.05±0.04

**Tetralin/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{th}}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2559	0.2002	25	0.89±0.01	0.89±0.02	1.00±0.02	6.74±0.03
0.5004	0.4217	15	1.74±0.02	1.06±0.02	0.61±0.01	7.46±0.12
0.5004	0.4217	20	1.75±0.03	1.26±0.04	0.72±0.02	7.37±0.08
0.5004	0.4217	25	1.73±0.02	1.40±0.04	0.81±0.02	6.76±0.19
0.5004	0.4217	25	1.60±0.05	1.29±0.05	0.81±0.02	7.06±0.05
0.5004	0.4217	30	1.68±0.05	1.42±0.07	0.85±0.03	6.71±0.30
0.5004	0.4217	35	1.59±0.02	1.55±0.04	0.97±0.02	6.93±0.06
0.5008	0.4220	15	1.81±0.01	1.10±0.02	0.61±0.01	7.34±0.09
0.5008	0.4220	25	1.66±0.02	1.24±0.02	0.75±0.01	7.13±0.05
0.5008	0.4220	35	1.59±0.02	1.50±0.05	0.94±0.03	6.87±0.07
0.7502	0.6861	25	1.47±0.04	1.21±0.03	0.82±0.01	7.59±0.03
0.7531	0.6895	25	1.59±0.02	1.23±0.01	0.77±0.01	7.50±0.04

**Toluol/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2492	0.2326	25	$-3.10 \pm 0.05$	$-5.28 \pm 0.10$	$1.70 \pm 0.02$	$8.63 \pm 0.04$
0.4997	0.4771	15	$-2.29 \pm 0.09$	$-3.42 \pm 0.18$	$1.50 \pm 0.06$	$8.95 \pm 0.12$
0.4997	0.4771	25	$-2.17 \pm 0.05$	$-3.88 \pm 0.14$	$1.79 \pm 0.05$	$8.44 \pm 0.08$
0.4997	0.4771	35	$-1.91 \pm 0.05$	$-4.05 \pm 0.16$	$2.12 \pm 0.07$	$8.29 \pm 0.08$
0.5006	0.4780	25	$-2.06 \pm 0.02$	$-3.62 \pm 0.06$	$1.76 \pm 0.03$	$8.59 \pm 0.03$
0.5006	0.4780	35	$-1.75 \pm 0.02$	$-3.56 \pm 0.06$	$2.03 \pm 0.02$	$8.29 \pm 0.03$
0.7499	0.7325	25	$-1.10 \pm 0.01$	$-2.12 \pm 0.03$	$1.92 \pm 0.01$	$8.67 \pm 0.03$

**Toluol/Cyclohexan-d12:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2506	0.2588	25	$-3.93 \pm 0.05$	$-6.49 \pm 0.09$	$1.65 \pm 0.01$	$7.06 \pm 0.04$
0.4974	0.5083	15	$-3.30 \pm 0.10$	$-4.66 \pm 0.21$	$1.41 \pm 0.05$	$7.66 \pm 0.04$
0.4974	0.5083	25	$-3.06 \pm 0.03$	$-5.31 \pm 0.10$	$1.74 \pm 0.03$	$7.54 \pm 0.02$
0.4974	0.5083	35	$-2.87 \pm 0.04$	$-5.98 \pm 0.23$	$2.08 \pm 0.08$	$7.16 \pm 0.06$
0.7478	0.7559	25	$-2.02 \pm 0.03$	$-3.97 \pm 0.09$	$1.96 \pm 0.03$	$8.15 \pm 0.06$

**Dodekan/Cyclohexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2516	0.1425	25	$-6.06 \pm 0.67$	$-7.82 \pm 0.87$	$1.29 \pm 0.02$	$8.03 \pm 0.06$
0.5005	0.3312	25	$-5.74 \pm 0.66$	$-9.02 \pm 1.07$	$1.57 \pm 0.04$	$8.80 \pm 0.03$

**Dodekan/Aceton:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2505	0.1023	25	$-1.89 \pm 0.04$	$-1.64 \pm 0.03$	$0.87 \pm 0.01$	$8.56 \pm 0.02$
0.5007	0.2548	25	$-0.76 \pm 0.01$	$-0.30 \pm 0.01$	$0.40 \pm 0.01$	$8.06 \pm 0.01$
0.7500	0.5057	25	$-1.42 \pm 0.03$	$-0.81 \pm 0.02$	$0.57 \pm 0.01$	$7.95 \pm 0.04$

**Dodekan/n-Hexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2526	0.1461	25	$3.59 \pm 0.09$	$8.17 \pm 0.29$	$2.28 \pm 0.06$	$7.60 \pm 0.06$
0.4978	0.3341	25	$3.49 \pm 0.03$	$7.49 \pm 0.07$	$2.15 \pm 0.01$	$8.40 \pm 0.02$
0.7498	0.6026	25	$3.68 \pm 0.11$	$5.94 \pm 0.30$	$1.62 \pm 0.07$	$7.72 \pm 0.23$

**Dodekan/Isobutylbenzol:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2483	0.2065	25	$-4.81 \pm 0.06$	$-4.35 \pm 0.08$	$0.90 \pm 0.01$	$7.43 \pm 0.05$
0.5000	0.4407	25	$-3.95 \pm 0.10$	$-3.90 \pm 0.20$		
0.7446	0.6967	25	$-3.44 \pm 0.06$	$-3.10 \pm 0.05$	$0.90 \pm 0.00$	$7.57 \pm 0.06$

**n-Hexan/Aceton:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2489	0.1826	25	$-4.53 \pm 0.38$	$-9.57 \pm 0.86$	$2.11 \pm 0.07$	$8.44 \pm 0.05$
0.5062	0.4086	25	$-6.48 \pm 0.19$	$-10.68 \pm 0.34$	$1.65 \pm 0.02$	$7.93 \pm 0.03$
0.7471	0.6657	25	$-5.46 \pm 0.25$	$-10.91 \pm 0.58$	$2.00 \pm 0.06$	$7.67 \pm 0.04$

**n-Hexan/Ethanol:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2491	0.1506	25	$-5.36 \pm 0.86$	$-9.29 \pm 3.30$	$1.73 \pm 0.55$	$7.90 \pm 0.13$
0.5013	0.3495	25	$-10.58 \pm 0.44$	$-7.03 \pm 0.34$	$0.67 \pm 0.02$	$7.49 \pm 0.07$
0.7465	0.6115	25	$-14.27 \pm 1.00$	$-8.25 \pm 0.59$	$0.58 \pm 0.01$	$7.25 \pm 0.05$

**Isobutylbenzol/Aceton:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2506	0.1264	25	$2.40 \pm 0.02$	$5.38 \pm 0.06$	$2.25 \pm 0.01$	$8.58 \pm 0.03$
0.4980	0.3004	25	$2.64 \pm 0.01$	$4.68 \pm 0.02$	$1.77 \pm 0.00$	$8.22 \pm 0.02$
0.7493	0.5640	25	$1.91 \pm 0.02$	$2.92 \pm 0.03$	$1.53 \pm 0.01$	$7.86 \pm 0.03$

**Isobutylbenzol/n-Hexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2513	0.1773	25	$5.89 \pm 0.08$	$15.87 \pm 0.25$	$2.69 \pm 0.02$	$7.48 \pm 0.05$
0.5000	0.3911	25	$6.62 \pm 0.03$	$14.98 \pm 0.08$	$2.26 \pm 0.01$	$8.18 \pm 0.21$
0.7481	0.6560	25	$6.88 \pm 0.05$	$12.97 \pm 0.10$	$1.88 \pm 0.00$	$7.82 \pm 0.00$

**Tetralin/Aceton:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2515	0.1286	25	$6.87 \pm 0.07$	$13.02 \pm 0.16$	$1.90 \pm 0.01$	$8.63 \pm 0.05$
0.5042	0.3088	25	$8.69 \pm 0.03$	$10.68 \pm 0.07$	$1.23 \pm 0.01$	$8.25 \pm 0.05$
0.7491	0.5674	25	$7.56 \pm 0.05$	$7.49 \pm 0.06$	$0.99 \pm 0.01$	$7.97 \pm 0.05$

**Tetralin/Dodekan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2500	0.3004	25	$7.58 \pm 0.00$	$6.10 \pm 0.00$		
0.5000	0.5630	25	$9.45 \pm 0.10$	$5.90 \pm 0.10$		
0.5001	0.5631	25	$9.12 \pm 0.04$	$5.91 \pm 0.03$	$0.65 \pm 0.00$	$7.95 \pm 0.05$
0.7500	0.7944	25	$10.70 \pm 0.00$	$5.80 \pm 0.00$		

**Tetralin/Ethanol:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2660	0.1121	25	$8.39 \pm 0.09$	$4.96 \pm 0.08$	$0.59 \pm 0.01$	$7.49 \pm 0.10$
0.5004	0.2587	25	$16.01 \pm 0.06$	$4.20 \pm 0.02$	$0.26 \pm 0.00$	$7.03 \pm 0.05$
0.7484	0.5090	25	$16.21 \pm 0.10$	$2.60 \pm 0.02$	$0.16 \pm 0.00$	$6.90 \pm 0.06$

**Tetralin/n-Hexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2506	0.1790	25	$10.00 \pm 0.09$	$20.49 \pm 0.27$	$2.05 \pm 0.02$	$7.52 \pm 0.06$
0.5000	0.3946	25	$12.34 \pm 0.03$	$18.41 \pm 0.07$	$1.49 \pm 0.00$	$8.02 \pm 0.04$
0.7497	0.6613	25	$13.24 \pm 0.07$	$13.88 \pm 0.09$	$1.05 \pm 0.00$	$7.56 \pm 0.10$

**Tetralin/Isobutylbenzol:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{th}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2516	0.2544	25	$3.55 \pm 0.07$	$3.14 \pm 0.09$	$0.89 \pm 0.02$	$7.28 \pm 0.05$
0.5000	0.5038	25	$3.46 \pm 0.10$	$2.90 \pm 0.20$		
0.7503	0.7531	25	$3.41 \pm 0.05$	$2.46 \pm 0.05$	$0.72 \pm 0.01$	$7.90 \pm 0.05$

**Toluol/Aceton:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{th}}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2499	0.1736	25	$0.98 \pm 0.02$	$3.04 \pm 0.09$	$3.09 \pm 0.07$	$8.91 \pm 0.07$
0.4986	0.3853	25	$0.77 \pm 0.01$	$2.07 \pm 0.04$	$2.69 \pm 0.04$	$8.71 \pm 0.02$
0.7455	0.6487	25	$0.13 \pm 0.00$	$0.44 \pm 0.05$	$3.40 \pm 0.34$	$8.67 \pm 0.04$

**Toluol/Dodekan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{th}}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2503	0.3816	25	$1.25 \pm 0.02$	$1.89 \pm 0.06$	$1.52 \pm 0.04$	$8.30 \pm 0.04$
0.5012	0.6500	25	$2.24 \pm 0.01$	$3.28 \pm 0.02$	$1.46 \pm 0.01$	$9.14 \pm 0.06$
0.7499	0.8471	25	$3.54 \pm 0.04$	$5.24 \pm 0.08$	$1.48 \pm 0.02$	$8.86 \pm 0.04$

**Toluol/Ethanol:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{th}}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.5003	0.3336	25	$-0.70 \pm 0.01$	$-0.63 \pm 0.01$	$0.91 \pm 0.01$	$8.70 \pm 0.03$

**Toluol/n-Hexan:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{th}}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2520	0.2396	25	$3.85 \pm 0.04$	$13.38 \pm 0.21$	$3.47 \pm 0.04$	$8.05 \pm 0.03$
0.5001	0.4834	25	$4.97 \pm 0.02$	$13.99 \pm 0.08$	$2.82 \pm 0.01$	$8.47 \pm 0.20$
0.7495	0.7367	25	$5.59 \pm 0.04$	$14.16 \pm 0.14$	$2.54 \pm 0.01$	$8.47 \pm 0.06$

**Toluol/Isobutylbenzol:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{th}}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2525	0.3298	25	$-0.76 \pm 0.15$	$-0.78 \pm 0.20$	$1.03 \pm 0.16$	$8.06 \pm 0.03$
0.4995	0.5924	25	$-1.03 \pm 0.05$	$-1.27 \pm 0.19$	$1.23 \pm 0.18$	$7.31 \pm 0.97$
0.7506	0.8142	25	$-1.41 \pm 0.45$	$-5.69 \pm 8.26$	$4.05 \pm 5.73$	$8.58 \pm 0.05$

**Toluol/Tetralin:**

$c$	$x$	$T$	$S_T/$ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$D_T/$ $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	$D/$ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{th}}/$ $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2483	0.3215	25	$-4.67 \pm 0.09$	$-4.80 \pm 0.10$	$1.03 \pm 0.01$	$7.99 \pm 0.09$
0.5013	0.5905	25	$-4.58 \pm 0.06$	$-6.06 \pm 0.09$	$1.32 \pm 0.01$	$8.62 \pm 0.03$
0.7501	0.8116	25	$-4.51 \pm 0.10$	$-7.02 \pm 0.20$	$1.56 \pm 0.03$	$8.57 \pm 0.09$

# Liste der Veröffentlichungen

- WITTKO, G. und W. KÖHLER: *On the temperature dependence of thermal diffusion of liquid mixtures*. Europhys. Lett., 78(4):46007, 2007.
- WITTKO, G. und W. KÖHLER: *Influence of isotopic substitution on the diffusion and thermal diffusion coefficient of binary liquids*. Eur. Phys. J. E, 21(4):283–291, 2006.
- WITTKO, G. und W. KÖHLER: *Universal isotope effect in thermal diffusion of mixtures containing cyclohexane and cyclohexane- $d_{12}$* . J. Chem. Phys., 123(1):014506, 2005.
- WITTKO, G. und W. KÖHLER: *Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene by a holographic grating technique*. Phil. Mag., 83(17-18):1973–1987, 2003.
- PLATTEN, J. K., M. BOU-ALI, P. COSTESÈQUE, J. DUTRIEUX, W. KÖHLER, C. LEPPLA, S. WIEGAND und G. WITTKO: *Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures*. Phil. Mag., 83(17-18):1965–1971, 2003.



# Literaturverzeichnis

- [1] LUDWIG, C.: *Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen*. Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien Math.-Naturwiss. Kl., 20:539, 1856.
- [2] PLATTEN, J. K. und P. COSTESÈQUE: *Charles Soret. A short biography*. Eur. Phys. J. E., 15(3):235–239, 2004.
- [3] SORET, C.: *Etat d'équilibre des dissolutions dont deux parties sont portées à des températures différentes*. Arch. Sci. Phys. Nat. Genève, t. II:48–64, 1879.
- [4] SORET, C.: *Influence de la température sur la distribution des sels dans leurs solutions*. C. R. Acad. Sci. (Paris), 91:289–291, 1880.
- [5] SORET, C.: *Sur l'état d'équilibre que prend, au point de vue de sa concentration, une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes*. Ann. Chim. Phys., 22:293–297, 1881.
- [6] FICK, A.: *Über Diffusion*. Annalen der Physik und Chemie, 170(1):59–86, 1855.
- [7] WIEGAND, S.: *Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions*. J. Phys.: Condens. Matter, 16:R357–R379, 2004.
- [8] DEBUSCHEWITZ, C. und W. KÖHLER: *Molecular Origin of Thermal Diffusion in Benzene + Cyclohexane Mixtures*. Phys. Rev. Lett., 87(5):055901, 2001.
- [9] KOLODNER, P., H. WILLIAMS und C. MOE: *Optical measurement of the Soret coefficient of ethanol/water solutions*. J. Chem. Phys., 88(10):6512, 1988.
- [10] NING, H. und S. WIEGAND: *Experimental investigation of the Soret effect in acetone/water and dimethylsulfoxide/water mixtures*. J. Chem. Phys., 125(22):221102–1, 2006.
- [11] KITA, R., G. KIRCHNER und S. WIEGAND: *Thermally induced sign change of Soret coefficient for dilute and semidilute solutions of poly(*N*-isopropylacrylamide) in ethanol*. J. Chem. Phys., 121(18):9140–9146, 2004.
- [12] ROUSSEAU, B., C. NIETO-DRAGHI und J. BONET AVALOS: *The role of molecular interactions in the change of sign of the Soret coefficient*. Europhys. Lett., 67(6):976–982, 2004.

- [13] NIETO-DRAHGI, C., J. B. AVALOS und B. ROUSSEAU: *Computing the Soret coefficient in aqueous mixtures using boundary driven nonequilibrium molecular dynamics*. J. Chem. Phys., 122(11):114503–1, 2005.
- [14] ENSKOG, D. *Phys. Z.*, 12(56):533, 1911.
- [15] ENSKOG, D. *Ann. Phys. Lpz.*, 38:731, 1912.
- [16] ENSKOG, D.: *Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen*. Doctoral Dissertation, Uppsala, 1917.
- [17] CHAPMAN, S.: *The Kinetic Theory of a Gas Constituted of Spherically Symmetrical Molecules*. Phil. Trans. R. Soc. A, 211:433–483, 1912.
- [18] CHAPMAN, S.: *On the Law of Distribution of Molecular Velocities, and on the Theory of Viscosity and Thermal Conduction, in a Non-uniform Simple Monatomic Gas*. Phil. Trans. R. Soc. A, 216:279–348, 1916.
- [19] CHAPMAN, S.: *The Kinetic Theory of Simple and Composite Monatomic Gases: Viscosity, Thermal Conduction, and Diffusion*. Proc. Roy. Soc. A, 93(646):1–20, 1916.
- [20] CHAPMAN, S.: *On the Kinetic Theory of a Gas. Part II. A Composite Monatomic Gas: Diffusion, Viscosity, and Thermal Conduction*. Phil. Trans. R. Soc. A, 217:115–197, 1918.
- [21] CHAPMAN, S. und T. G. COWLING: *The mathematical theory of non-uniform gases*. Cambridge University Press, Cambridge, 3rd Auflage, 1995.
- [22] MAXWELL, J. C.: *On the Dynamical Theory of Gases*. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 157:49–88, 1867.
- [23] MAXWELL, J. C.: *On Stresses in Rarified Gases Arising from Inequalities of Temperature*. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 170:231–256, 1879.
- [24] CHAPMAN, S. und F. W. DOOTSON. *Phil. Mag.*, 33(6):248, 1917.
- [25] GREW, K. E. und T. L. IBBS: *Thermal diffusion in gases*. Cambridge University Press, Cambridge, 1952.
- [26] COHEN, E. G. D.: *Fifty Years of kinetic theory*. Physica A, 194(1-4):229–257, 1993.
- [27] COSTESÈQUE, P., D. FARGUE und P. JAMET: *Thermodiffusion in Porous Media and Its Consequences*. In: KÖHLER, W. und S. WIEGAND (Herausgeber): *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, Band 584 der Reihe *Lecture Notes in Physics*, Seiten 389–427, Heidelberg, 2002. Springer.

- 
- [28] CLUSIUS, K. und G. DICHEL: *Neues Verfahren zur Gasentmischung und Isotopentrennung*. Naturwiss., 26(33):546, 1938.
- [29] CLARK JONES, R. und W. H. FURRY: *The Separation of Isotopes by Thermal Diffusion*. Rev. Mod. Phys., 18(2):151–224, 1946.
- [30] RILEY, M. F. und A. FIROOZABADI: *Compositional variation in hydrocarbon reservoirs with natural convection and diffusion*. AIChE J., 44(2):452–464, 1998.
- [31] GIDDINGS, J. C., V. KUMAR, P. S. WILLIAMS und M. N. MYERS: *Polymer Separation by Thermal Field-Flow Fractionation: High-Speed Power Programming*, Kapitel 1. ACS Advances in Chemistry Series 227. ACS, Washington, D.C., 1990.
- [32] ROSNER, D. E., R. S. ISRAEL und B. LA MANTIA: *“Heavy” species Ludwig-Soret transport effects in air-breathing combustion*. Combustion and Flame, 123(4):547–560, 2000.
- [33] WALDMANN, L.: *Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck*. In: FLÜGGE, S. (Herausgeber): *Handbuch der Physik*, Band 12. Springer, Berlin, 1958.
- [34] DHONT, J. K. G.: *Thermodiffusion of interacting colloids. I. A statistical thermodynamics approach*. J. Chem. Phys., 120(3):1632–1641, 2004.
- [35] DHONT, J. K. G.: *Thermodiffusion of interacting colloids. II. A microscopic approach*. J. Chem. Phys., 120(3):1642–1653, 2004.
- [36] NING, H., J. BUITENHUIS, J. K. G. DHONT und S. WIEGAND: *Thermal diffusion behavior of hard-sphere suspensions*. J. Chem. Phys., 125(20):204911, 2006.
- [37] IACOPINI, S., R. RUSCONI und R. PIAZZA: *The “macromolecular tourist”: Universal temperature dependence of thermal diffusion in aqueous colloidal suspensions*. Eur. Phys. J. E., 19(1):59–67, 2006.
- [38] PAROLA, A. und R. PIAZZA: *A microscopic approach to thermophoresis in colloidal suspensions*. J. Phys.: Condens. Matter, 17(45):S3639–S3643, 2005.
- [39] PAROLA, A. und R. PIAZZA: *Particle thermophoresis in liquids*. Eur. Phys. J. E, 15(3):255–263, 2004.
- [40] FAYOLLE, S., T. BICKEL, S. LE BOITEUX und A. WÜRGER: *Thermodiffusion of Charged Micelles*. Phys. Rev. Lett., 95(20):208301, 2005.
- [41] WÜRGER, A.: *Heat capacity-driven inverse Soret effect of colloidal nanoparticles*. Europhys. Lett., 74(4):658–664, 2006.
- [42] DE GROOT, S. R. und P. MAZUR: *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover, New York, 1984.

- [43] HAASE, R.: *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*, Band 8 der Reihe *Fortschritte der Physikalischen Chemie*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1963.
- [44] INGLE, S. E. und F. H. HORNE: *The Dufour effect*. J. Chem. Phys., 59(11):5882–5894, 1973.
- [45] ROWLEY, R. L. und F. H. HORNE: *The Dufour effect. II. Experimental confirmation of the Onsager heat-mass reciprocal relation for a binary liquid mixture*. J. Chem. Phys., 68(1):325–326, 1978.
- [46] ROWLEY, R. L. und F. H. HORNE: *The Dufour effect. III. Direct experimental determination of the heat of transport of carbon tetrachloride-cyclohexane liquid mixtures*. J. Chem. Phys., 72(1):131–139, 1980.
- [47] ROWLEY, R. L. und M. D. HALL: *Heats of transport from the diffusion thermoeffect in binary liquid mixtures of toluene, chlorobenzene, and bromobenzene*. J. Chem. Phys., 85(6):3550–3555, 1986.
- [48] ROWLEY, R. L., S. C. YI, D. V. GUBLER und J. M. STOKER: *Mutual diffusivity, thermal conductivity, and heat of transport in binary liquid mixtures of alkanes in chloroform*. J. Chem. Eng. Data, 33(3):362–366, 1988.
- [49] YI, S. C. und R. L. ROWLEY: *Heats of transport from diffusion thermoeffect measurements on binary liquid mixtures of carbon tetrachloride with benzene, toluene, 2-propanone, n-hexane, and n-octane*. J. Chem. Phys., 87(12):7208–7213, 1987.
- [50] ROWLEY, R. L., S. C. YI, V. GUBLER und J. M. STOKER: *Mutual diffusivity, thermal conductivity, and heat of transport in binary liquid mixtures of alkanes in carbon tetrachloride*. Fluid Phase Equilib., 36:219–233, 1987.
- [51] KRISHNA, R. und J. A. WESSELINGH: *The Maxwell–Stefan approach to mass transfer*. Chem. Eng. Sc., 52(6):861–911, 1997.
- [52] CZWORNIAK, K. J., H. C. ANDERSEN und R. PECORA: *Light Scattering Measurement and Theoretical Interpretation of mutual diffusion coefficients in binary liquid mixtures*. Chemical Physics, 11:451–473, 1975.
- [53] WEINGÄRTNER, H.: *Diffusion in Condensed Matter*, Kapitel 14, „The Molecular Description of Mutual Diffusion Processes in Liquid Mixtures“. Springer, Berlin, 2005.
- [54] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSCHITZ: *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Band 6 „Hydrodynamik“. Akademie Verlag, 3 Auflage, 1974.
- [55] ENGE, W.: *Thermodiffusion in Polymermischungen*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth, 2004.

- 
- [56] HORNE, F. H. und ANDERSON T. G.: *Pure Thermal Diffusion. I. Time-Dependent Phenomenological Theory for Binary Liquids.* J. Chem. Phys., 53(6):2321–2332, 1970.
- [57] BIERLEIN, J. A.: *A Phenomenological Theory of the Soret Diffusion.* J. Chem. Phys., 23(1):10–14, 1955.
- [58] ENSKOG, D. K. Svensk. Vet.-Akad. Handl., 63(4), 1921.
- [59] EU, B. C.: *Kinetic Theory and irreversible Thermodynamics.* Wiley, New York, 1992.
- [60] HARO, M. LÓPEZ DE, E. G. D. COHEN und J. M. KINCAID: *The Enskog theory for multicomponent mixtures. I. Linear transport theory.* J. Chem. Phys., 78(5):2746–2759, 1983.
- [61] KINCAID, J. M., M. LÓPEZ DE HARO und E. G. D. COHEN: *The Enskog theory for multicomponent mixtures. II. Mutual diffusion.* J. Chem. Phys., 79(9):4509–4521, 1983.
- [62] HARO, M. LÓPEZ DE und E. G. D. COHEN: *The Enskog theory for multicomponent mixtures. III. Transport properties of dense binary mixtures with one tracer component.* J. Chem. Phys., 80(1):408–415, 1984.
- [63] KINCAID, J. M., E. G. D. COHEN und M. LÓPEZ DE HARO: *The Enskog theory for multicomponent mixtures. IV. Thermal diffusion.* J. Chem. Phys., 86(2):963–975, 1987.
- [64] VAN HEIJNINGEN, R. J. J., A. FEBERWEE, A. VAN OOSTEN und J. J. M. BEENAKKER: *Determination of the diffusion coefficient of the system  $N_2$ - $H_2$  as a function of temperature and concentration.* Physica, 32(10):1649–1662, 1966.
- [65] VAN HEIJNINGEN, R. J. J., J. P. HARPE und J. J. M. BEENAKKER: *Determination of the diffusion coefficients of binary mixtures of the noble gases as a function of temperature and concentration.* Physica, 38(10):1–34, 1968.
- [66] VAN BEIJEREN, H. und M. H. ERNST: *The non-linear Enskog-Boltzmann equation.* Phys. Lett. A, 43(4):367–368, 1973.
- [67] VAN BEIJEREN, H. und M. H. ERNST: *The modified Enskog equation.* Physica, 68:437–456, 1973.
- [68] VAN BEIJEREN, H. und M. H. ERNST: *The modified Enskog equation for mixtures.* Physica, 70:225–242, 1973.
- [69] FURRY, W. H., R. CLARK JONES und L. ONSAGER: *On the Theory of Isotope Separation by Thermal Diffusion.* Phys. Rev., 55(11):1083–1095, 1939.

- [70] CHAPMAN, S.: *The Characteristics of Thermal Diffusion*. Proc. R. Soc. A, 177(968):38–62, 1940.
- [71] COLE, R. G. und G. T. EVANS: *Dynamics in Polyatomic Fluids: A Kinetic Theory Approach*. Annu. Rev. Phys. Chem., 37:105–125, 1986.
- [72] HOLZ, M., X. MAO und D. SEIFERLING: *Experimental study of dynamic isotope effects in molecular liquids: Detection of translation-rotation coupling*. J. Chem. Phys., 104(2):669–679, 1996.
- [73] CHANDLER, D.: *Translational and rotational diffusion in liquids. I. Translational single-particle correlation functions*. J. Chem. Phys., 60(9):3500–3507, 1974.
- [74] LOOYENGA, H.: *Dielectric Constants of heterogeneous Mixtures*. Physica, 31(3):401–406, 1965.
- [75] CHANDLER, D.: *Rough hard sphere theory of the self-diffusion constant for molecular liquids*. J. Chem. Phys., 62(4):1358–1363, 1975.
- [76] MATZEN, M. K., D. K. HOFFMAN und J. S. DAHLER: *Thermal Diffusion of Polyatomic Molecules*. J. Chem. Phys., 56(4):1486–1493, 1972.
- [77] SINGH, G. S. und B. KUMAR: *Ordinary and thermal diffusion in polyatomic binary fluid mixtures*. J. Chem. Phys., 109(12):4971–4980, 1998.
- [78] SCHIRDEWAHN, J., A. KLEMM und L. WALDMANN: *Thermodiffusion in D<sub>2</sub>-HT und anderen Wasserstoffgemischen*. Z. Naturforschg., 16a:133–144, 1961.
- [79] MATZEN, M. K. und D. K. HOFFMAN: *Thermal diffusion in isotopic mixtures of polyatomic gases. I The thermal diffusion coefficient*. J. Chem. Phys., 62(2):500–508, 1975.
- [80] MATZEN, M. K. und D. K. HOFFMAN: *Thermal diffusion in isotopic mixtures of polyatomic gases. II Model calculations*. J. Chem. Phys., 62(2):509–514, 1975.
- [81] ERPENBECK, J. J.: *Transport coefficients of hard-sphere mixtures. II. Diameter ratio 0.4 and mass ratio 0.03 at low density*. Phys. Rev. A, 45(4):2298–2307, 1992.
- [82] YEGANEHI, S. und M. ZOLFAGHARI: *Non-equilibrium molecular dynamics calculation of thermal diffusion factor in binary mixtures of hard spheres*. Fluid Phase Equilibria, 243(1-2):161–165, 2006.
- [83] ALDER, B. J., D. M. GASS und T. E. WAINWRIGHT: *Studies in Molecular Dynamics. VIII. The Transport Coefficients for a Hard-Sphere Fluid*. J. Chem. Phys., 53(10):3813–3826, 1970.
- [84] ALDER, B. J., W. E. ALLEY und J. H. DYMOND: *Studies in molecular dynamics. XIV. Mass and size dependence of the binary diffusion coefficient*. J. Chem. Phys., 61(4):1415–1420, 1974.

- 
- [85] ERNST, M. H., E. H. HAUGE und VAN LEEUWEN J. M. J.: *Asymptotic Time Behavior of Correlation Funktionen*. Phys. Rev. Let., 25(18):1254–1256, 1970.
- [86] ERNST, M. H., E. H. HAUGE und VAN LEEUWEN J. M. J.: *Asymptotic Time Behavior of Correlation Funktionen and Mode-Mode Coupling Theory*. Phys. Let. A, 34(7):419–420, 1971.
- [87] ERNST, M. H., E. H. HAUGE und VAN LEEUWEN J. M. J.: *Asymptotic Time Behavior of Correlation Funktionen. I. Kinetic Terms*. Phys. Rev. A, 4(5):2055–2065, 1971.
- [88] ERNST, M. H., E. H. HAUGE und VAN LEEUWEN J. M. J.: *Asymptotic Time Behavior of Correlation Funktionen. II. Kinetic and potential terms*. J. Stat. Phys., 15(1):7–22, 1976.
- [89] ERNST, M. H., E. H. HAUGE und VAN LEEUWEN J. M. J.: *Asymptotic Time Behavior of Correlation Funktionen. III. Local equilibrium and mode-coupling theory*. J. Stat. Phys., 15(1):23–58, 1976.
- [90] ERPENBECK, J. J. und J. M. KINCAID: *Calculation of the mutual diffusion coefficient by equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics*. Int. J. Thermophys., 7(2):305–317, 1986.
- [91] ERPENBECK, J. J.: *Transport coefficients of hard-sphere mixtures: Theory and Monte-Carlo molecular-dynamics calculations for an isotopic mixture*. Phys. Rev. A, 39(9), 1989.
- [92] ERPENBECK, J. J.: *Transport coefficients of hard-sphere mixtures. III. Diameter ratio 0.4 and mass ratio 0.03 at high fluid density*. Phys. Rev. A, 48(1):223–232, 1993.
- [93] HAFSKJOLD, B., T. IKESHOJI und S. K. RATKJE: *On the molecular mechanism of thermal diffusion in liquids*. Molecular Physics, 80(6):1389–1412, 1993.
- [94] REITH, D. und F. MÜLLER-PLATHE: *On the nature of thermal diffusion in binary Lennard-Jones liquids*. J. Chem. Phys., 112(5):2436–2443, 2000.
- [95] GALLIÉRO, G., B. DUGUAY, J. P. CALTAGIRONE und F. MONTEL: *Thermal diffusion sensitivity to the molecular parameters of a binary equimolar mixture, a non-equilibrium molecular dynamics approach*. Fluid Phase Equilibria, 208:171–188, 2003.
- [96] MAGHARI, A. und S. YEGANEGI: *On the sensitivity of thermal diffusion to the intermolecular pair potential*. J. phys. Soc. Japan, 69(5):1389–1393, 2000.
- [97] GALLIÉRO, G., B. DUGUAY, J. P. CALTAGIRONE und F. MONTEL: *On thermal diffusion in binary and ternary Lennard-Jones mixtures by non-equilibrium molecular dynamics*. Phil. Mag., 83(17-18):2097–2108, 2003.

- [98] YEGANEHI, S.: *Temperature Dependence of Thermal Diffusion Factor for Isotopic Binary Mixtures by Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation*. J. Phys. Soc. Jpn., 72(9):2260–2264, 2003.
- [99] BORDAT, P., D. REITH und F. MÜLLER-PLATHE: *The influence of interaction details on the thermal diffusion in binary Lennard-Jones liquids*. J. Chem. Phys., 115(19):8978–8982, 2001.
- [100] STOKER, J. M. und R. L. ROWLEY: *Molecular dynamics simulation of real-fluid mutual diffusion coefficients with the Lennard-Jones potential model*. J. Chem. Phys., 91(6):3670–3676, 1989.
- [101] ROWLEY, R. L., J. M. STOKER und N. F. GILES: *Molecular-Dynamics Simulation of Mutual Diffusion in Nonideal Liquid Mixtures*. Int. J. Thermophys., 12(3):501–513, 1991.
- [102] PERRONACE, A., G. CICCOTTI, F. LEROY, A. H. FUCHS und B. ROUSSEAU: *Soret coefficient for liquid argon-krypton mixtures via equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics: A comparison with experiments*. Phys. Rev. E, 66:031201, 2002.
- [103] SIMON, J.M., D.K. DYSTHE, A.H. FUCHS und B. ROUSSEAU: *Thermal diffusion in alkane binary mixtures A molecular dynamics approach*. Fluid Phase Equilibria, 150-151:151–159, 1998.
- [104] PERRONACE, A., C. LEPPLA, F. LEROY, B. ROUSSEAU und S. WIEGAND: *Soret and mass diffusion measurements and molecular dynamics simulations of n-pentane–n-decane mixtures*. J. Chem. Phys., 116(9):3718–3729, 2002.
- [105] SCHAIK, H. M., H. LUO und C. HOHEISEL: *Molecular dynamics calculation of the transport coefficients of liquid benzene + cyclohexane mixtures using six-center Lennard-Jones potentials*. J. Chem. Phys., 99(12):9912–9916, 1993.
- [106] ZHANG, M. und F. MÜLLER-PLATHE: *Reverse nonequilibrium molecular-dynamics calculation of the Soret coefficient in liquid benzene/cyclohexane mixtures*. J. Chem. Phys., 123(12):124502, 2005.
- [107] GHAI, R. K., H. ERTL und F. A. L. DULLIEN: *Liquid Diffusion of Nonelectrolytes: Part I*. AIChE, 19(5):881–900, 1973.
- [108] ERTL, H., R. K. GHAI und F. A. L. DULLIEN: *Liquid Diffusion of Nonelectrolytes: Part II*. AIChE, 20(1):1–20, 1974.
- [109] HE, C.: *Prediction of the Concentration Dependence of Mutual Diffusion Coefficients in Binary Liquid Mixtures*. Ind. Eng. Chem. Res., 34(6):2148–2153, 1995.
- [110] HSU, Y. D. und Y. P. CHEN: *Correlation of the mutual diffusion coefficients of binary liquid mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 152(1):149–168, 1998.

- 
- [111] HSU, Y. D., M. TANG und Y. P. CHEN: *A group contribution correlation of the mutual diffusion coefficients of binary liquid mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 173(1):1–21, 2000.
- [112] SHAPIRO, A. A.: *Evaluation of diffusion coefficients in multicomponent mixtures by means of the fluctuation theory*. Physica A, 320:211–234, 2003.
- [113] MEDVEDEV, O. O. und A. A. SHAPIRO: *Modeling diffusion coefficients in binary mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 225:13–22, 2004.
- [114] MEDVEDEV, O. O. und A. A. SHAPIRO: *Modeling diffusion coefficients in binary mixtures of polar and non-polar compounds*. Fluid Phase Equilibria, 236:111–124, 2005.
- [115] BOSSE, D. und H. J. BART: *Prediction of Diffusion Coefficients in Liquid Systems*. Ind. Eng. Chem. Res., 45(5):1822–1828, 2006.
- [116] RUTHERFORD, W. M. und H. G. DRICKAMER: *Theory of Thermal Diffusion in Liquids and the Use of Pressure to Investigate the Theory*. J. Chem. Phys., 22(7):1157–1165, 1954.
- [117] DOUGHERTY, E. L. und H. G. DRICKAMER: *A theory of thermal diffusion in liquids*. J. Chem. Phys., 23(2):295–309, 1955.
- [118] DOUGHERTY, E. L. und H. G. DRICKAMER: *Thermal diffusion and molecular motion in liquids*. J. Phys. Chem., 59(5):443–449, 1955.
- [119] HAASE, R.: *Zur thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der Thermodiffusion*. Z. Phys., 127(1-2):1–10, 1949.
- [120] KEMPERS, L. J. T. M.: *A thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent liquid*. J. Chem. Phys., 90(11):6541–6548, 1989.
- [121] KEMPERS, L. J. T. M.: *A comprehensive thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent gas, liquid, or solid*. J. Chem. Phys, 115(14):6330–6341, 2001.
- [122] SHUKLA, K. und A. FIROOZABADI: *A new model of thermal diffusion coefficients in binary hydrocarbon mixtures*. Ind. Eng. Chem. Res., 37:3331–3342, 1998.
- [123] SHAPIRO, A. A.: *Fluctuation theory for transport properties in multicomponent mixtures: thermodiffusion and heat conductivity*. Physica A, 332:151–175, 2004.
- [124] GONZALES-BAGNOLI, M. G., A. A. SHAPIRO und E. H. STENBY: *Evaluation of the thermodynamic models for the thermal diffusion factor*. Phil. Mag., 83(17-18):2171–2183, 2003.

- [125] PAN, S., C. JIANG, Y. YAN, M. KAWAJI und M. Z. SAGHIR: *Theoretical Prediction of Thermal Diffusion in Water-Methanol, Water-Ethanol, and Water-Isopropanol Mixtures using the PC-SAFT Equation of State*. J. Non-Equilib. Thermodyn., 31(1):47–71, 2006.
- [126] MILLS, R. und K. R. HARRIS: *The Effect of Isotopic Substitution on Diffusion in Liquids*. Chem. Soc. Rev., 5(2):215–231, 1976.
- [127] HARRIS, K. R. und R. MILLS: *Isotopic Mass Effects in the Diffusion of Small Light Solutes in a Solvent of Larger and Heavier Molecules*. J. Phys. Chem., 81(23):2191–2192, 1977.
- [128] FREER, R. und J. N. SHERWOOD: *Diffusion in Organic Liquids. 3. The Isotope Mass Effect and Diffusivity of Cyclohexane Diffusing in a Range of Solvents*. J. Phys. Chem., 85(1):102–106, 1981.
- [129] FREER, R. und J. N. SHERWOOD: *Diffusion in Organic Liquids. 4. An Evaluation of the Influence of Solvent Viscosity and Molecular Weight on the Isotope Mass Effect for Tracer Diffusion*. J. Phys. Chem., 85(7):905–908, 1981.
- [130] MATOS LOPES, M. L. S. und C. A. NIETO DE CASTRO: *Liquid mutual diffusivities of the H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O system*. Int. J. Thermophys., 7(3):699–708, 1986.
- [131] PLATTEN, J. K., M. BOU-ALI, P. COSTESÈQUE, J. DUTRIEUX, W. KÖHLER, C. LEPPLA, S. WIEGAND und G. WITTKO: *Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures*. Phil. Mag., 83(17-18):1965–1971, 2003.
- [132] RUTHERFORD, W. M.: *Separation of isotopically substituted liquids in the thermal diffusion column*. J. Chem. Phys., 59(1):6061–6069, 1973.
- [133] RUTHERFORD, W. M.: *Effect of mass distribution on the isotopic thermal diffusion of substituted benzenes*. J. Chem. Phys., 81(12):6136–6139, 1984.
- [134] RUTHERFORD, W. M.: *Isotopic thermal diffusion of carbon disulfide in the liquid phase*. J. Chem. Phys., 86(1):397–399, 1987.
- [135] RUTHERFORD, W. M.: *Effect of mass distribution on the isotopic thermal diffusion of benzene*. J. Chem. Phys., 86(9):5217–5218, 1987.
- [136] RUTHERFORD, W. M.: *Effect of carbon and hydrogen isotopic substitutions on the thermal diffusion of benzene*. J. Chem. Phys., 90(1):602–603, 1989.
- [137] MA, N.-Y. R. und A. L. BEYERLEIN: *The <sup>2</sup>H thermal diffusion isotope effect in benzene and methanol*. J. Chem. Phys., 78(11):7010–7011, 1983.
- [138] PRIGOGINE, I., L. DE BROUCKÈRE und R. BUSS: *Recherches sur la thermodiffusion en Phase liquide, thermodiffusion de l'eau lourde*. Physica, 18:915–920, 1952.

- [139] DEBUSCHEWITZ, C.: *Isotopeneffekte in der Thermodiffusion von Mischungen organischer Lösungsmittel*. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2001.
- [140] ZHANG, K. J., M. E. BRIGGS, R. W. GAMMON und J. V. SENGERS: *Optical measurement of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures*. J. Chem. Phys. , 104(17):6881–6892, 1996.
- [141] WITTKO, G. und W. KÖHLER: *Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene by a holographic grating technique*. Phil. Mag., 83(17-18):1973–1987, 2003.
- [142] WITTKO, G.: *Präzise Bestimmung der Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten ausgewählter organischer Lösungsmittel mittels transientser holographischer Gitter*. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2001.
- [143] KÖHLER, W. und P. ROSSMANITH: *Aspects of Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering: Heterodyne Detection, Active Phase Tracking, and Experimental Constraints*. J. Phys. Chem., 99:5838–5847, 1995.
- [144] KÖHLER, W.: *Thermodiffusion in polymer solutions as observed by forced Rayleigh scattering*. J. Chem. Phys. , 98(1):660–669, 1993.
- [145] KÖHLER, W. und R. SCHÄFER: *Advances in Polymer Science*, Band 151, Kapitel Polymer Analysis by Thermal-Diffusion Forced Rayleigh Scattering, Seiten 1–59. Springer, Berlin, 2000.
- [146] HARTUNG, M. und W. KÖHLER: *The role of heat-conducting walls in the measurement of heat and mass transport in transient grating experiments*. Eur. Phys. J. E, 17(2):165–179, 2005.
- [147] KOGELNIK, H.: *Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings*. Bell System Technical Journal, 48(9):2909–2948, 1969.
- [148] LI, W. B., P. N. SEGRÉ, R. W. GAMMON, J. V. SENGERS und M. LAMVIK: *Determination of the temperature and concentration dependence of the refractive index of a liquid mixture*. J. Chem. Phys. , 101(6):5058 – 5069, 1994.
- [149] BECKER, A., W. KÖHLER und B. MÜLLER: *A Scanning Michelson Interferometer for the Measurement of the Concentration and Temperature Derivative of the Refractive Index of Liquids*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 99(4):600–608, 1995.
- [150] MARLER, B.: *On the Relationship between Refractive Index and Density for  $\cdot\text{SiO}_2$ -polymorphs*. Physics and Chemistry of Minerals, 16(3):286–290, 2004.
- [151] WITTKO, G. und W. KÖHLER: *Universal isotope effect in thermal diffusion of mixtures containing cyclohexane and cyclohexane- $d_{12}$* . J. Chem. Phys., 123(1):014506, 2005.

- [152] POLYAKOV, P., J. LUETHMER-STRATHMANN und S. WIEGAND: *Study of the Thermal Diffusion Behavior of Alkane/Benzene Mixtures by Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering Experiments and Lattice Model Calculations*. J. Phys. Chem. B, 110(51):26215–26224, 2006.
- [153] LEAHY-DIOS, A. und A. FIROOZABADI: *Molecular and Thermal Diffusion Coefficients of Alkane-Alkane and Alkane-Aromatic Binary Mixtures: Effect of Shape and Size of Molecules*. J. Phys. Chem. B, 111(1):191–198, 2007.
- [154] LI, H. und L. WU: *On the Relationship between Thermal Diffusion and Molecular Interaction Energy in Binary Mixtures*. J. Phys. Chem. B, 108(36):13821–13826, 2004.
- [155] BARTELL, L. S. und R. R. ROSKOS: *Isotope Effects on Molar Volume and Surface Tension: Simple Theoretical Model and Experimental Data for Hydrocarbons*. J. Chem. Phys., 44(2):457–463, 1966.
- [156] BAUER, D. R., G. R. ALMS, J. I. BRAUMAN und R. PECORA: *Depolarized Rayleigh scattering and  $^{13}\text{C}$  NMR studies of anisotropic molecular reorientation of aromatic compounds in solution*. J. Chem. Phys., 61(6):2255, 1974.
- [157] WITTKO, G. und W. KÖHLER: *Influence of isotopic substitution on the diffusion and thermal diffusion coefficient of binary liquids*. Eur. Phys. J. E, 21(4):283–291, 2006.
- [158] PHILLIES, G. D. J.: *Translational Diffusion Coefficient of Macroparticles in Solvents of High Viscosity*. J. Phys. Chem., 85(19):2838–2843, 1981.
- [159] OULD-KADDOUR, F. und D. LEVESQUE: *Molecular-dynamics investigation of tracer diffusion in a simple liquid: Test of the Stokes-Einstein law*. Phys. Rev. E, 63(1):011205, 2000.
- [160] HANSEN, J. P. und I. R. McDONALD: *Theory of simple liquids*. Academic Press, London, 2nd Auflage, 1996.
- [161] DIXON, J. A. und R. W. SCHIESSLER: *Viscosities of Benzene- $d_6$  and Cyclohexane- $d_{12}$* . J. Phys. Chem., 58(5):430–432, 1954.
- [162] JAEGER, H. M. und S. R. NAGEL: *Physics of the Granular State*. Science, 255(5051):1523–1531, 1992.
- [163] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series*, Band 8. Springer, Berlin, 2002.
- [164] LIDE, DAVID R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1997-1998*. Chemical Rubber Company, 78 Auflage, 1997.

- [165] DIXON, J. A. und R. W. SCHIESSLER: *Synthesis and Properties of Deuterocarbons. Benzene- $d_6$  and Cyclohexane- $d_{12}$* . J. Am. Chem. Soc., 76:2197–2199, 1954.
- [166] BRANDRUP, J. und E. H. IMMERGUT (Herausgeber): *Polymer Handbook*. Wiley, New York, 3rd Auflage, 1989.
- [167] WATANABE, H. und H. KATO: *Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Twenty-Nine Liquids: Alkenes, Cyclic (Alkanes, Alkenes, Akadienes, Aromatics), and deuterated Hydrocarbons*. J. Chem. Eng. Data, 49(4):809–825, 2004.
- [168] WATANABE, H. und D. J. SEONG: *The Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquid  $n$ -Alkanes:  $C_nH_{2n+2}$  ( $n = 5$  to  $10$ ) and Toluene*. Int. J. Thermophys., 23(2):337–356, 2002.
- [169] HORROCKS, J. K., E. MCCLAUGHLIN und A. R. UBBELOHDE: *Liquid-Phase Thermal Conductivities of Isotopically Substituted Molecules*. Trans. Faraday Soc., 59:1110–1114, 1963.
- [170] PRIGOGINE, I., L. DE BROUCKÈRE und R. AMAND: *Recherches sur la thermodiffusion en Phase liquide*. Physica, 16(7-8):577–598, 1950.
- [171] WIRTZ, K. und J. W. HIBY: *Kinetische Theorie der Thermodiffusion in Flüssigkeiten*. Physik. Zeitschr., 18:369–382, 1943.
- [172] DENBIGH, K. G.: *The Heat of Transport in Binary Regular Solutions*. Trans. Faraday Soc., 48(1):1–8, 1952.
- [173] TYRRELL, H. J. V.: *Diffusion and Heat Flow in Liquids*. Butterworths, London, 1961.
- [174] HORNE, F. H. und R. J. BEARMAN: *Thermogravitational Thermal Diffusion in Liquids. I. The Formal Theory*. J. Chem. Phys., 37(12):2842–2857, 1962.
- [175] BEARMAN, R. J. und F. H. HORNE: *Comparison of Theories of Heat of Transport and Thermal Diffusion with Experiments on the Cyclohexane – Carbon Tetrachloride System*. J. Chem. Phys., 42(6):2015–2019, 1965.
- [176] LINSTROM, P. J. und W. G. MALLARD (Herausgeber): *NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database*. Nummer 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, June 2005. (<http://webbook.nist.gov>).



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Werner Köhler für das geschenkte Vertrauen und die gewährten Freiheiten bedanken. Durch deine ständige Bereitschaft zu Diskussionen und deinen Führungsstil hast du die Grundlage für ein sehr angenehmes und sorgenfreies Arbeiten geschaffen. Von dir habe ich sehr viel mehr als nur fachliche Dinge gelernt.

Zu Beginn meiner Arbeit hat mir Wolfgang Enge bei allen im Labor aufgetretenen Fragen und Schwierigkeiten weitergeholfen. Deine Art, den manchmal frustrierenden Laboralltag aufzulockern, ist unvergleichlich.

Albert Voit hat sich unausgesehene Ideen angehört und bei so mancher Fehlersuche geholfen. Dein Shuttle-Service zum Rodersberg hat zu vielen entspannenden Runden auf dem Golfplatz geführt.

Mit Marianne Hartung habe ich viele mir hilfreiche Diskussionen insbesondere bei theoretischen Fragen geführt. Deine klare physikalische Sicht hat mir oft zu einem tieferen Verständnis verholfen.

Auch ohne die weiteren Mitstreiter in unserer Arbeitsgruppe, von der ich den Eindruck hatte, dass sie etwas ganz besonderes war, hätte ich sicherlich nicht eine so gute Zeit in Bayreuth gehabt. Dank dafür an Christian Debuschewitz, Jürgen Rauch, Björn Hoffmann, Robert Kellner, Dominik Stadelmaier, Philipp Schleiffer, Steffen Hartmann, Florian Schwaiger und Börn Meier.

Bei Simone Wiegand möchte ich mich für die Übernahme und das schnelle Erstellen des Zweitgutachtens bedanken. Für die angenehme Atmosphäre im Prüfungskolloquium bedanke ich mich bei Stephan Kümmel, Ernst Rößler, Simone und Werner.

Das Lektorat dieser Arbeit wurde von Albert Voit, Marianne Hartung, Anna Augustin, Karin und Georg Wittko übernommen. Euch vielen Dank für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts und die vielen hilfreichen Anregungen und Korrekturvorschläge.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern der Mechanik- und der Elektronikwerkstatt, sowie der Zentralen Technik der Universität Bayreuth dafür, dass sie Neu- und Umbauten oder Reparaturen immer schnell und unkompliziert durchgeführt haben.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die dieses Projekt (Ko 1541/5) finanziell gefördert hat.

Ich bedanke mich bei meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mich immer in jeglicher Hinsicht unterstützt haben. Eure Meinung und euer Rat sind mir sehr wichtig. Danke, dass ihr immer für mich da seid.

Ganz besonders möchte ich mich bei Anna Augustin für den Zuspruch und die Unterstützung bedanken. Danke für den Rückhalt und die Ruhe, die ich bei dir gefunden habe.

Schließlich möchte mich bei allen weiteren Menschen bedanken, die ich während meiner Zeit am Lehrstuhl EPIV kennenlernen durfte und die für eine hervorragende Arbeitsatmosphäre gesorgt haben. Ich erinnere mich mit Freude an abwechslungsreiche und lustige Diskussionen während der Pausen, an gemeinsame Ausflüge, Radtouren, das wöchentliche Fußballspiel oder die sommerlichen Grillabende. Dank dafür an

Dietrich Haarer	Stefan Zilker	Ralf Bausinger
André Leopold	Jürgen Müller	Claus Jäger
Ulrich Theißen	Lothar Kador	Markus Bauer
Carmen Pérez León	Michael Häckel	Jürgen Köhler
Wolfgang Richter	Jürgen Baier	Martin Richter
Erwin Lang	Clemens Hoffmann	Hanna Engelke
Renate Müller	Patricia Freitag	Christoph Jung
Richard Hildner	Silke Oellerich	Werner Reichstein
Michael Heimler	Evelyn Hülsmann	Karin Baier
Waltraud Joy	Renate Liebsch-Hoffmann	Ralf Pihan
Thomas Prem	Tobias Pflock	Christiane Scharf
Dagmar Klostermeier	Florian Spreitler	Bettina Theißen
Laura Winterling	Wilhelm Hüttner	Hubert Audorff
Markus Stark	Anneliese Lang	Monika Birkelbach