

Teil 1: Auswertung

Für die Auswertung der Spektralanalyse werden möglichst viel Infos vorab gesammelt, weil das die Arbeit erheblich vereinfacht:

- 1.) Der Viskositätsindex ist in der Analyse nicht angegeben. Mit den Werten von 104,36 mm²/s und 7,91 mm²/s für KV₄₀ und KV₁₀₀ kommt man [rechnerisch](#) auf einen negativen VI, was nicht sein kann. Mit leicht veränderten Werten (wenige Prozent) kommt man auf VI = 0.
- 2.) Bei VI = 0 wird typischerweise recht viel AN ([alkyliertes Naphthalin](#)) im Additiv sein, denn PAO, HC, SHC, Mineralöl, Ester, GTL haben eher keinen VI von null.
- 3.) Das Additiv habe ich auf einer [kalibrierten Waage](#) gewogen. Mit dem Gewicht ergibt sich eine Dichte von 1220 g/dm³.
- 4.) Zu [C₆₀-Fullerenen](#) findet sich bei Wikipedia das es sich am besten in [1-Chloronaphthalin](#) (C₁₀H₇CL) als Lösungsmittel löst. Die Löslichkeit ist 51 g/l. 1-Chloronaphthalin ist AN da vom [Naphthalin](#) (C₁₀H₈) ein [H-Atom gegen ein Chlor-Atom \(Cl\) ausgetauscht](#) und so C₁₀H₇CL gebildet wurde. XADO schreibt, daß das C₆₀ durch [Halogene](#) verstärkt wurde. Chlor ist ein Halogen.
- 5.) Die Farbe des Additivs ist kräftig dunkelrot. C₁₀H₇CL ist eine durchsichtige Flüssigkeit. Die dunkelrote Färbung spricht für eine eher relativ hohe C₆₀ Konzentration. Wahrscheinlich sind die genannten 51 g/l C₆₀ im Additiv drin. Für ein übliches Motoröl berechnet sich bei Additivzugabe nach Herstellerempfehlung eine C₆₀ Konzentration von ca. 1875 mg/kg (0,1875 %) im Motoröl, was im üblichen Rahmen von Additiven ist.
- 6.) Der für (CH₂)_{n>3} (= langkettiger Kohlenwasserstoff) charakteristische Peak bei ca. [720 cm⁻¹](#) fehlt im Spektrum. Bei HC, PAO, GTL, SHC, Mineralöl ist der Peak typischerweise im Spektrum enthalten. Langkettige Kohlenwasserstoffe wie (CH₂)_{n>3} verursachen eine hohe Viskosität bzw. Viskositätsindex. Laut XADO sind [Aliphatische Kohlenwasserstoffe](#) drin, zu denen [Lineare Alphaolefine gehören \(LAO\)](#). Diese haben keinen Peak bei 720 cm⁻¹ und sind niedrigviskos, weil sie keine [Polymere](#) sind.
- 7.) Für [1-Chloronaphthalin](#) wird als Dichte 1190 g/l angegeben. Gibt man 51 g/l C₆₀ dazu, hat die Mischung eine Dichte von 1241 g/l, wenn die Zugabe ohne Volumenänderung stattfindet. Wenige Prozent LAO dazu, und die Dichte von 1220 g/dm³ ist erreichbar.
- 8.) Da VI = 0 in der Analyse gemessen wurde, ist außer AN und C₆₀ noch LAO im Additiv. Mit den entsprechenden Dichten für LAO von ca. 800 g/dm³ können nur 5 - 10 % im Additiv sein, damit sich eine Dichte von 1220 g/dm³ ergibt.

9.) Der für Ester charakteristische starke Peak im Bereich $1735 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ im Infrarotspektrum fehlt. Der kleine Peak bei 1710 cm^{-1} wird Oxidation sein (Doppelbindung $\text{C}=\text{O}$). Ester ist also nicht im Additiv.

⇒ **Damit läßt sich an dieser Stelle schon sagen, daß das Additiv wohl aus ca. je 5 % LAO und C_{60} besteht und der Rest AN ist. PAO und Ester sind nicht im Additiv.**

Was für AN ist im Additiv?

Das weitere Vorgehen ist nur "trial and error": Das Spektrum von 1-Chloronaphthalin mit dem Spektrum von Ölcheck vergleichen: Wenn eine ausreichende Übereinstimmung vorliegt, ist 1-Chloronaphthalin im Additiv drin, wenn nicht: zurück auf Anfang...

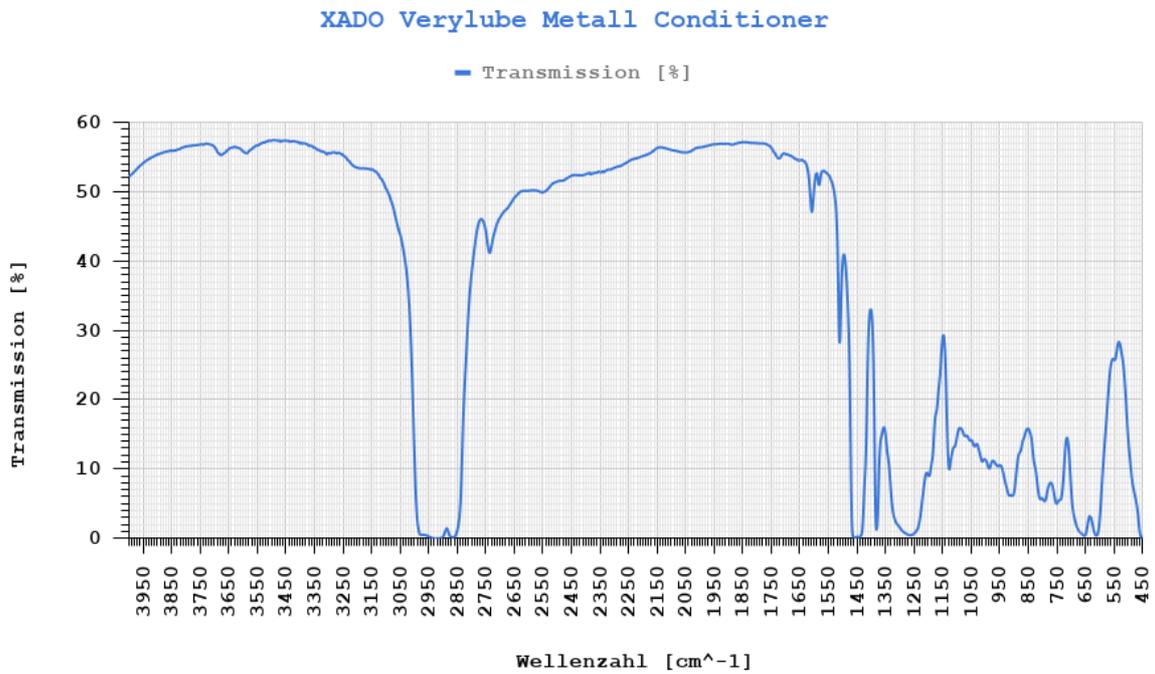
Mit den bisherigen Infos wird nun der Fingerprintbereich (1500 bis 450 cm^{-1}) im Additiv-Infrarotspektrum im Detail untersucht. In diesem Bereich sind viele charakteristische Peaks der Materialien, die mit Infrarotspektroskopie untersucht werden. Da im Additiv ca. 90% 1-Chloronaphthalin angenommen wird, wird zunächst hiervon der Fingerprint mit dem Fingerprint des Additivs bzgl. Übereinstimmung verglichen.

Das Infrarotspektrum von 1-Chloronaphthalin findet man zum Download z.B. [hier](#).

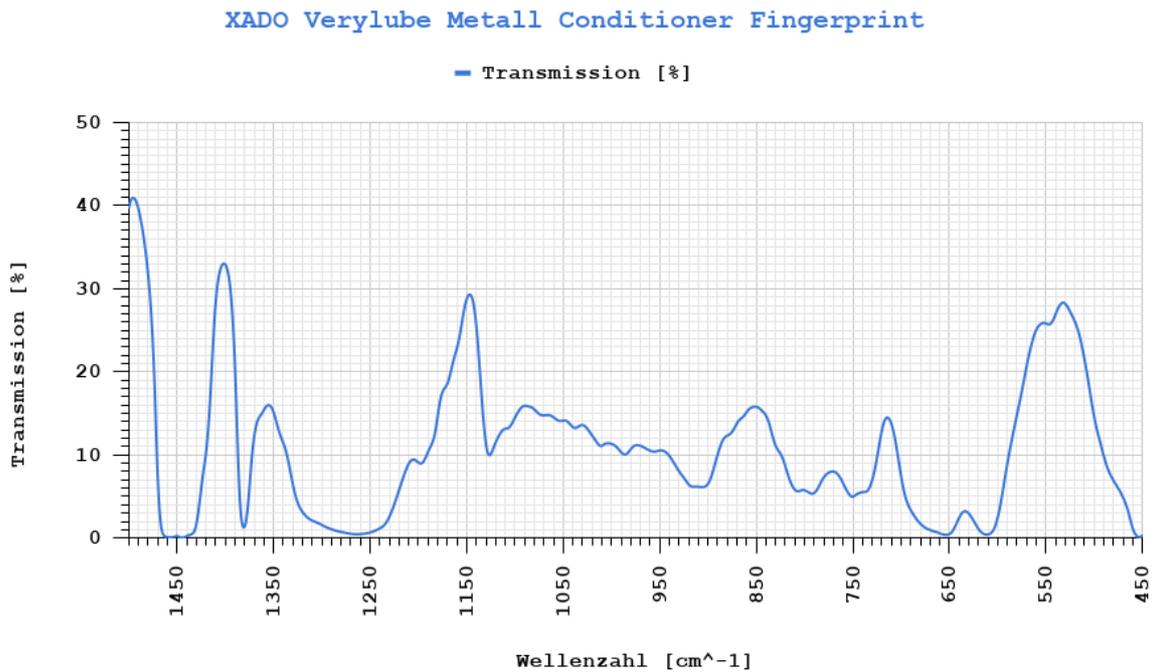
Die Daten werden von der Website runter geladen, zusammen mit der Ascii-Datei des Additiv-Infrarotspektrums von Ölcheck benutzerfreundlich aufbereitet, die Absorption A berechnet ($A = -\log T$ wenn T die Transmission ist) und der Fingerprintbereich extrahiert.

Man erhält letztendlich für das ganze Spektrum und den Fingerprintbereich vom Additiv und von 1-Chloronaphthalin für Transmission und Absorption die folgenden Bilder. Die Absorption wird nur zur Identifikation von Peaks benötigt, die bei der Transmission schlecht zu erkennen sind. Wie hilfreich die berechnete Absorption ist, erkennt man, wenn man Transmission und Absorption im Bereich 3000 bis 2850 cm^{-1} ansieht.

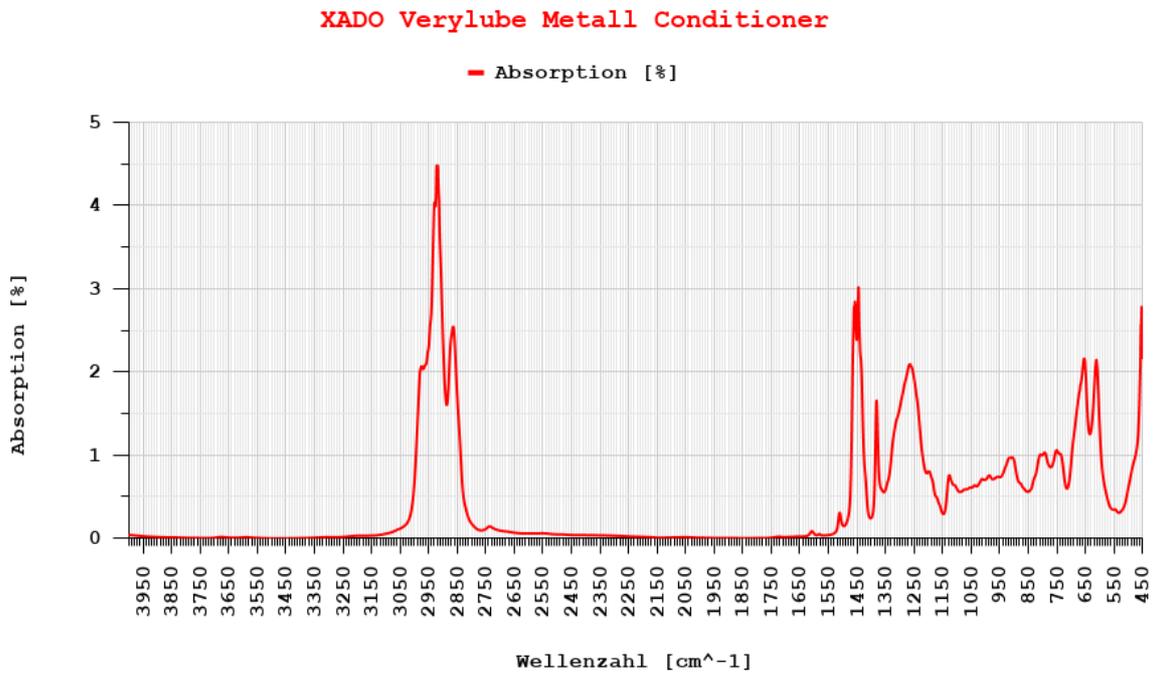
Hier das ganze Ölcheck-Infrarotspektrum vom Additiv für Transmission:



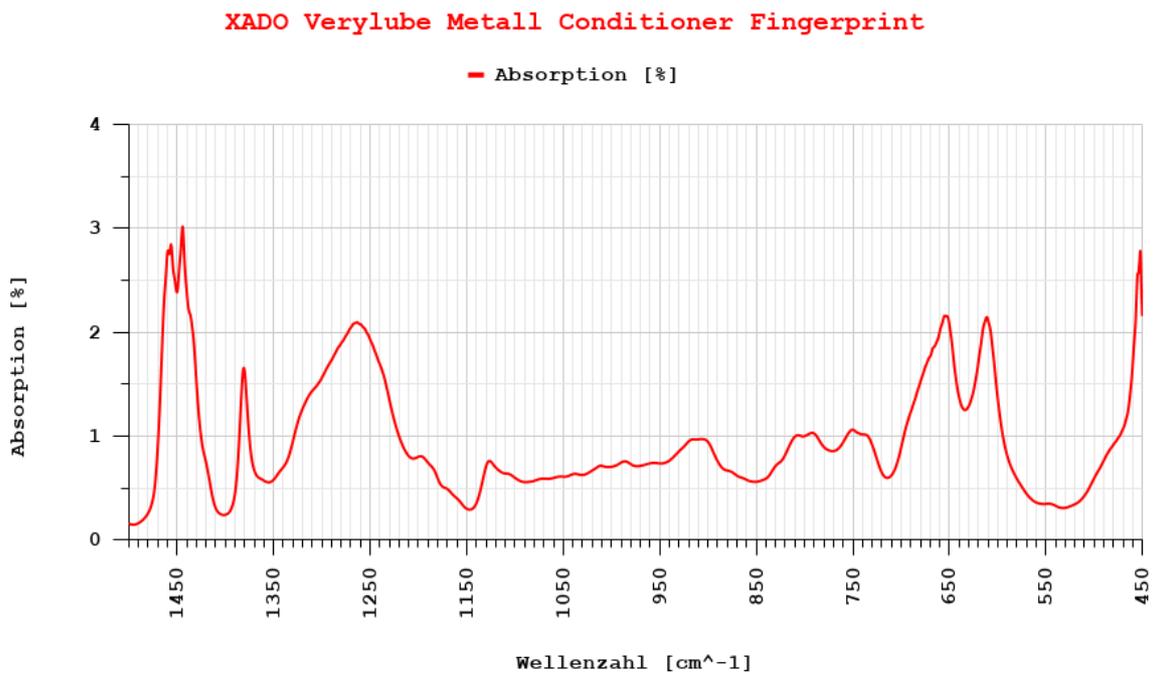
Vom letzten Bild hier der Fingerprintbereich vom Additiv für Transmission:



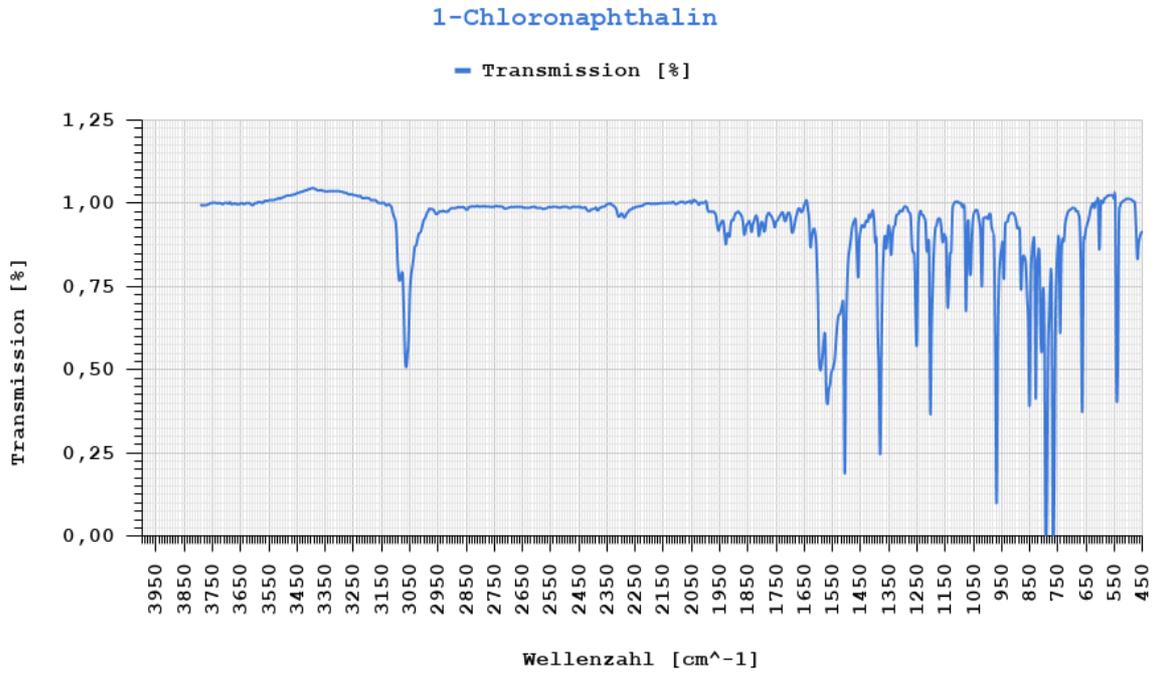
Hier das ganze Spektrum vom Additiv für Absorption:



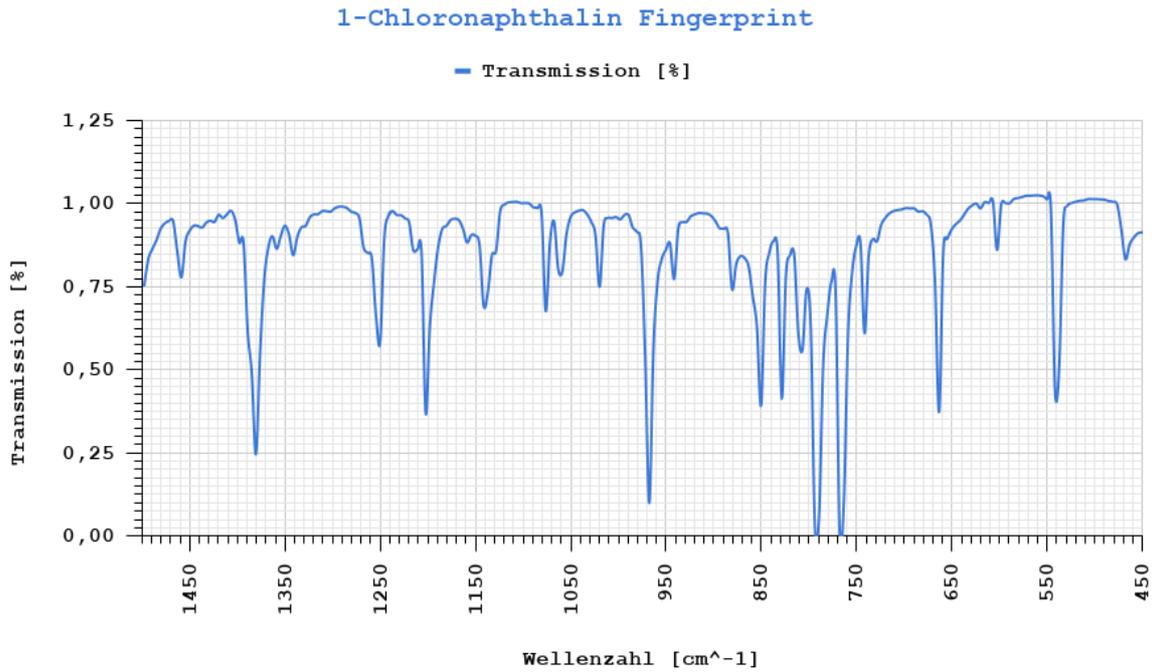
Hier der Fingerprintbereich vom Additiv für Absorption:



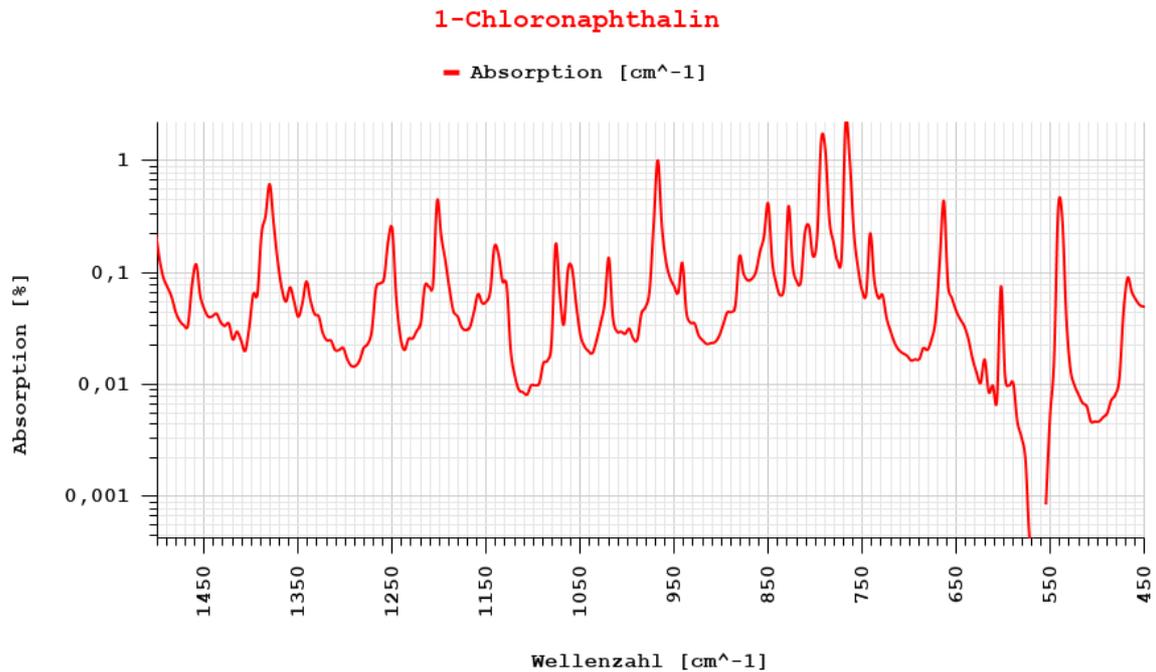
Hier das ganze Spektrum von 1-Chloronaphthalin für Transmission von o.g. Webseite:



Hier der Fingerprintbereich von 1-Chloronaphthalin für Transmission:



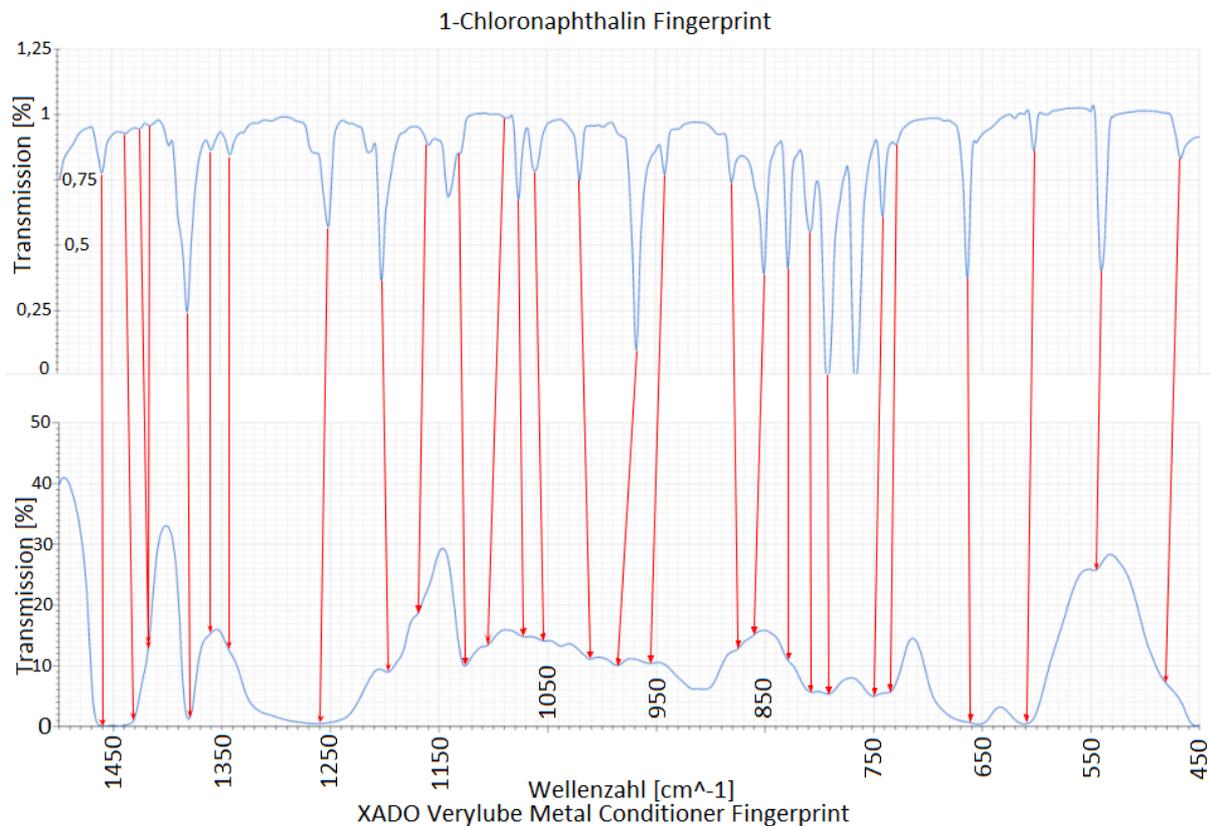
Im Fingerprintbereich von 1-Chloronaphthalin für Absorption mit logarithmischer y-Achse erkennt man die gesuchten Maxima am Besten:



Das letzte Diagramm dient als Referenz. Hier drin sucht man sich die Wellenzahlen aller maximal-Peaks des Spektrums raus, auch wenn sie nur angedeutet und klein sind. Es geht nicht um eine Mengenbestimmung, sondern nur darum, ob eine bestimmte Schwingung des 1-Chloronaphthalin Moleküls vorhanden ist oder nicht, ähnlich wie beim Fingerabdruck beim Menschen. Also eine reine ja/nein Entscheidung.

Es finden sich 54 Peaks bzw. angedeutete Peaks. Davon sind 35 so stark ausgeprägt, dass sie für eine Auswertung in Frage kommen. Sie liegen bei 468, 540, 602, 611, 620, 663, 729, 742, 768, 794, 807, 828, 850, 881, 941, 968, 1020, 1059, 1076, 1090, 1107, 1133, 1141, 1159, 1202, 1215, 1250, 1341, 1359, 1380, 1398, 1415, 1424, 1437, 1459 cm^{-1} (auf $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$ kommt es nicht an. Das Gesamtbild entscheidet).

Als nächstes wird vom Additiv und 1-Chloronaphthalin der Fingerprintbereich für die Transmission gegenübergestellt. Im nächsten Bild ist oben 1-Chloronaphthalin und unten das Additiv dargestellt. Es wird geprüft, ob das Additiv Peaks bei den Wellenzahlen hat, bei denen 1-Chloronaphthalin welche hat. Die Frage ist also, wieviel von den 35 Peaks des 1-Chloronaphthalin gibt es auch beim Additiv. Hier ist das für 30 Peaks mit hoher Genauigkeit der Fall. Hiervon sind 28 mit roten Pfeilen verbunden. Da wir von oben schon wissen, das ca. 90% des Additivs das Lösungsmittel ist, wird der Fingerprintbereich hiervon dominiert.



Da von 35 Referenz-Peaks 30 im Additiv (entspricht 86%) gefunden wurden, ist 1-Chloronaphthalin damit als Bestandteil des Additivs identifiziert. Das gilt erst recht, weil alle 30 Peaks des Additivs in der Referenz gefunden wurden.

Die anderen 5 Peaks des 1-Chloronaphthalin wurden im Additiv nicht gefunden, weil außer 1-Chloronaphthalin ja auch noch andere Stoffe im Additiv sind, während dies bei der Referenz (in dem Ausmaß) nicht der Fall ist. Diese anderen Stoffe wie C_{60} und das o.g. LAO wechselwirken mit dem 1-Chloronaphthalin und verhindern im Additiv so z.T. die Schwingungen, die zu den 5 fehlenden Peaks des 1-Chloronaphthalin gehören. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die 30 Peaks noch zu anderen Referenzspektren passen. Dies wird im Folgenden mit abgeklärt.

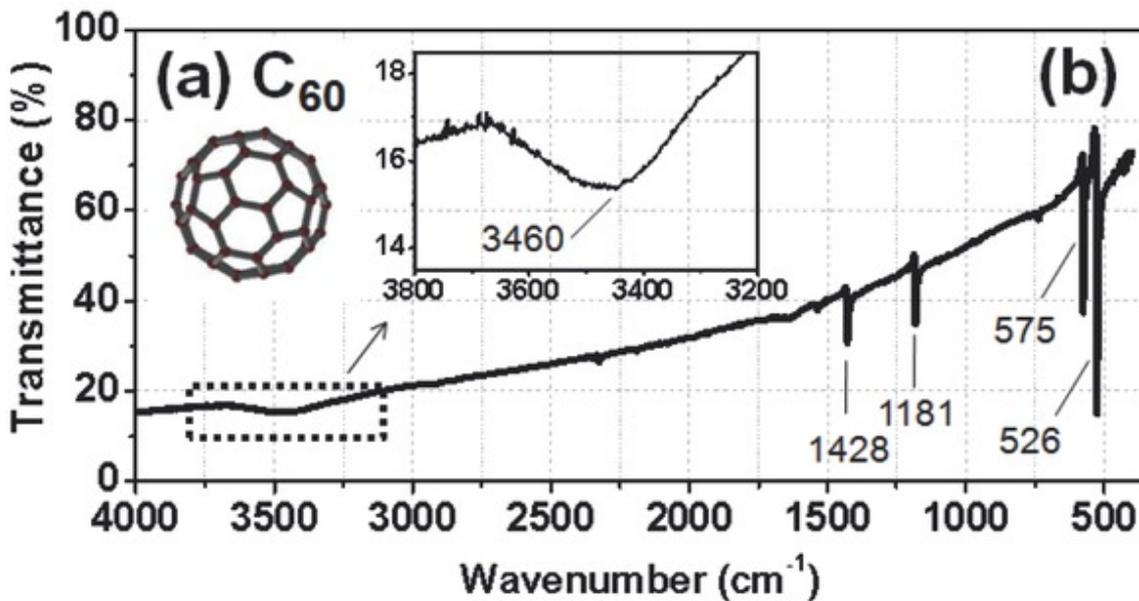
In den gezeigten Transmissions- und Absorptionsbildern, egal ob vom Additiv oder 1-Chloronaphthalin, erkennt man (z.T. nur angedeutet und schwer zu erkennen) 4 Senken bzw. Berge in den Bereichen ca. 500-700, 700-900 (relativ stark ausgeprägt), 900-1100, 1100-1300 cm^{-1} .

Bei 1-Chloronaphthalin gibt es die o.g. Periodizität von alle 200 cm^{-1} wiederkehrenden Gruppen von Schwingungen des Moleküls, d.h es gibt Grund- und Oberschwingungen. Beim Additiv treten diese Bereiche auf, aber nicht periodisch, weil noch andere Stoffe im Additiv sind, die mit dem 1-Chloronaphthalin wechselwirken.

Zum Thema AN ist soweit alles geklärt.

C₆₀-Fullerene

Weiter geht es mit Referenzdaten für C₆₀. In der [Literatur](#) findet man 526, 575, 1181 und 1428 cm^{-1} für C₆₀-Peaks. Diese finden sich mit ausreichender Genauigkeit in den 54 o.g. Peaks des Additivs angedeutet, d.h. C₆₀ wird wirklich im Additiv enthalten sein.



Lineare Alphaolefine (LAO)

Für das Thema LAO müssen weitere Infos gesammelt werden. Es geht mit Kapitel 8 Abb. 7 von [IR-Spektroskopie](#) weiter:

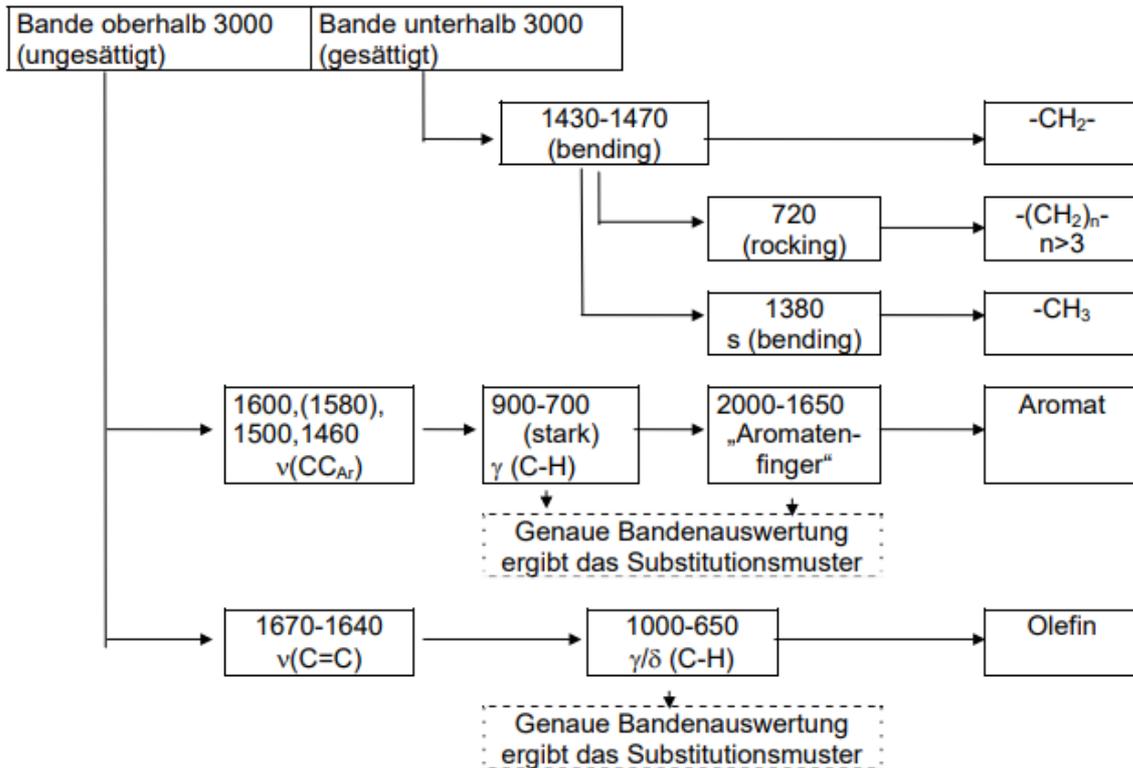


Abb. 7 Identifizierung von C-H-Bindungen. Alle Banden sind in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben.

Außerdem wird [Charakteristische Gruppen und ihre Schwingungen](#) insbesondere für den Bereich 4000 - 1500 cm^{-1} benötigt:

Wellenzahl [cm^{-1}]	Bandenstärke/form	Schwingungstyp	Verbindungsclassse
ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sb = sehr breit			
3600-3200	b	$\nu(\text{OH})$	Alkohole, Phenole
3550-3350	b	$\nu(\text{NH})$	Amine (Primäre Amine - 2Banden)
3200-2400	m, sb	$\nu(\text{OH})$	Carbonsäuren
3100-3000	m-w	$\nu(\text{C-H})$	Aromaten, Olefine
3000-2800	s-m	$\nu(\text{-C-H})$	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2960, 2870	s-m	$\nu(\text{CH}_3)$	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2925, 2850	w	$\nu(\text{CH}_2)$	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2600-2550	w	$\nu(\text{-S-H})$	Thiole, Thiophenole
2300-2100	m-s	$\nu(\text{-C}\equiv\text{X})$	Acetylene ($\text{X}=\text{C}$), Nitrile ($\text{X}=\text{N}$)
2270-2000	s	$\nu(\text{-X-C=Y})$	Isocyanate, Isothiocyanate, Nitrile
1850-1600	s	$\nu(\text{-C=O})$	Carbonylverbindungen
1675-1630	m	$\nu(\text{-C=C})$	Olefine
1650-1620	s	$\delta(\text{-NH}_2)$	primäre Säureamide (Amidbande)
1650-1550	m	$\delta(\text{-N-H})$	primäre und sekundäre Amine
1610-1590	m	$\nu(\text{-C=C})$	Ringschwingung der Aromaten
1560-1515	s	$\nu(\text{-NO}_2)$	Nitroverbindungen
1500-1480	m	$\nu(\text{-C=C})$	Ringschwingung der Aromaten
1470-1400	s-m	$\delta(\text{-C-H})$	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1460-1420	m	$\nu(\text{-C=C})$	Ringschwingung der Aromaten
1420-1330	s	$\nu(\text{-SO}_2)$	Sulfonylverbindungen
1390-1370	s	$\delta(\text{-CH}_3)$	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1360-1030	m-s	$\delta(\text{C-N})$	Amide, Amine
1350-1240	s	$\nu(\text{NO}_2)$	Nitroverbindungen
1300-1020	ss-s	$\nu(\text{-C-O-C})$	Ether, Ester, Anhydride, Acetale
1200-1145	m-s	$\nu(\text{-SO}_2)$	Sulfonylverbindungen
1070-1030	s	$\nu(\text{-S=O})$	Sulfoxide
970-960	s	$\delta(\text{C-H})$	Olefine
840-750	s	$\delta(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$	Substituierte Benzole
800-500	m-w	$\nu(\text{-C-Hal})$	Halogenverbindungen
800-600	m-w	$\nu(\text{-C-S})$	Thiole, Thioether

⇒ der Peak bei 1380 cm^{-1} im IR-Spektrum des Additiv wird $-\text{CH}_2-$ und der bei 1444 cm^{-1} CH_3 vom [LAO](#) sein, passen aber auch zu 1-Chloronaphthalin (AN). Der Peak bei 1510 cm^{-1} gehört zur Ringschwingung (C=C Doppelbindung) des Aromaten vom AN. [Aliphatische Kohlenwasserstoffe](#) wie LAO sind keine [Aromaten](#). Der "Aromatenfinger" kommt somit vom AN, was ein Aromat ist. Zum AN gehören die starken Peaks im Bereich $900 - 700\text{ cm}^{-1}$, ebenso die Peaks bei 1510 und 1582 cm^{-1} . Der Peak bei 1610 cm^{-1} gehört zur C=C Doppelbindung des LAO, die anderen Peaks im Bereich $1000 - 650\text{ cm}^{-1}$ zur C-H Bindung des LAO. Der Peak bei 2864 cm^{-1} gehört zu CH_2 und der bei 2921 cm^{-1} zu CH_3 vom LAO.

Die Ursache der Peaks bei 2736 cm^{-1} und oberhalb 2921 cm^{-1} lässt sich nicht weiter klären.

LAO hat die Struktur C_2H_{2n} aber was es im Detail ist, lässt sich mit dem IR-Spektrum nicht weiter aufklären. Da von XADO keine weiteren Infos zu den verwendeten LAO vorliegen, kann man nur stichprobenartig prüfen, was es auf dem Markt gibt. Man findet [hier](#) was zu LAO und sucht sich wieder die IR-Spektren im Internet und prüft wieder, ob sie mit dem Ölcheck-IR-Spektrum des Additivs übereinstimmen. Egal welche LAO man probiert, es passen mehrere zu geschätzt 80%, d.h. es wird wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer LAO wie [dies](#) im Additiv sein.

[Hier](#) findet man umgerechnet eine Viskosität von ca. $185\text{ mm}^2/\text{s}$ für 1-Chloronaphthalin bei 40°C . Mit einem angenommenen Viskositätsindex von ca. 170 ergibt sich dann eine KV_{100} von 25 was ca. SAE140 Getriebeöl entspricht. LAO wird daher wohl auch zur Verdünnung im Additiv sein.

LAO hat ca. eine Viskosität wie Diesel, $3\text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C . Damit bekommt man für 95% 1-Chloronaphthalin und 5% LAO eine KV_{40} von ca. $140\text{ mm}^2/\text{s}$ und mit $\text{VI} = 0$ eine KV_{100} von ca. $10\text{ mm}^2/\text{s}$. Für 90% und 10% entsprechend ca. $110\text{ mm}^2/\text{s}$ und $8\text{ mm}^2/\text{s}$.

Da C_{60} die Reibung verringert, ergibt sich für das Additiv eine Viskosität zwischen $\text{KV}_{40} = 110$ bis $140\text{ mm}^2/\text{s}$ und $\text{KV}_{100} = 8$ bis $10\text{ mm}^2/\text{s}$. Die Werte passen zu den von Ölcheck gemessenen Daten.

Als Endergebnis lässt sich zusammenfassend feststellen:

Das Additiv besteht im wesentliche aus:

- ca. 5 % C_{60} -Fulleren.
- ca. 5 % Gemisch aus Linearen Alphaolefinen (LAO).
- ca. 90% AN.