

Tabelle 1

Verschiedene Methoden zur quantitativen Bestimmung des Hautfettes und deren Aussagewert

Methodik	Autoren	Parameter	Aussage
Elutionsteste	<i>F. Herrmann</i> and <i>P. H. Prose</i> , Studies on the Ether-Soluble Substances on the Human Skin (1951)	Gewicht des Fetts nach Abdampfen des Lösungsmittels Titrimetrie	Quantitative Erfassung des Hautoberflächenfettes und des Fetts aus tieferen Lagen (letzteres je nach Lösungsmittel und Intensität der Elution)
Zigarettenpapier-Test	<i>J. S. Strauss</i> and <i>P. E. Pochi</i> , The Quantitative Gravimetric Determination of Sebum Production (1961)	Gewicht des Fetts nach Auswaschen aus saugfähigem Zigarettenpapier	Quantitative Bestimmung der Exkretionsleistung (nach Entfernung des Oberflächenfettes)
photometrische Methode (Milchglasklötzchen)	<i>H. Schaefer</i> und <i>H. Kuhn-Bussius</i> , Methodik zur quantitativen Bestimmung der menschlichen Talgsekretion (1970)	Transparenzänderung von Milchglas durch anhaftendes Fett (Wellenlänge 460 nm) indirekte Bestimmung des Fettgewichtes	Quantitative Bestimmung des Hautoberflächenfettspiegels unter weitgehend physiologischen Bedingungen

Kurzfristig (30 sec.) auf die Haut aufgelegte Milchglasklötzchen (Abb. 2) werden durch das Oberflächenfett transparenter (Abb. 3).

Diese in einem Fotometer erfaßbare Transmissionsänderung ist abhängig von der am Milchglas haftenden Fettmenge und kann bei einer Wellenlänge von 460 nm gemessen werden^{24, 25}.

²⁵ *H. Schaefer* u. *H. Kuhn-Bussius*, Methodik zur quantitativen Bestimmung der menschlichen Talgsekretion, Arch. klin. exp. Derm. 238, 429 [1970].

Mit dieser Methode können tatsächlich vorhandene äußere Einflüsse auf das Hautoberflächenfett wie Hauttemperatur, Umgebungstemperatur und Hautfeuchtigkeit erfaßt werden.

Werden die drei angegebenen Methoden gemeinsam vergleichend angewendet, so erscheint es möglich, bei physiologischen Bedingungen Exkretion der Talgdrüse, Austrittsgeschwindigkeit des Talges und Bildung eines Hautfettfilmes unter pharmakologischer Beeinflussung zu unterscheiden.

Der Einfluß chemischer und physikalischer Meßdaten auf die Gebrauchseigenschaften von Vaseline, 3. Mitteilung: Spektroskopische Strukturgruppenanalyse*

Von *R. Rincker* und *H. Sucker***

Es wurden die Methoden der spektroskopischen Strukturgruppenanalyse von Kohlenwasserstoffen nach *H. Luther* und *H. H. Oelert* auf Vaselinen und auf die daraus bereiteten Isofraktionen angewendet. Im IR-Spektrum werden die Anteile langkettiger, kurzkettiger und naphthenischer Methylengruppen, Methyl- und Methingruppen, im Kernresonanzspektrum der Anteil Protonen in Methyl- sowie Methylen- und Methingruppen erhalten. Vaselinen zeigen trotz unterschiedlicher Provenienz eine ziemlich gleichförmige Verteilung der einzelnen Strukturanteile.

Impact of Chemical and Physical Data on the Practical Properties of Vaseline 3: Spectroscopic Analysis of Structural Groups.

Spectroscopic methods for the analysis of structural groups of hydrocarbons, according to *H. Luther* and *H. H. Oelert*, have been applied to vaselines and iso-fractions derived from them. IR-spectrum gives the amounts of long chain, short chain and naphthenic methylene groups, and methyl and methin groups; nuclear magnetic resonance spectrum yields the amount of protons in methyl, methylene and methin groups. In spite of differences in origin, vaselines exhibit a rather similar distribution of individual structural components.

* 2. Mitteilung: Fette · Seifen · Anstrichmittel 74, 181 [1972].

** Anschrift der Verfasser: Dr. *R. Rincker* und Prof. Dr. *H. Sucker*, Institut für Pharmazeutische Chemie, Abt. für Pharmazeutische Technologie, 2 Hamburg 13, Laufgraben 28.

Influence des données de mesure chimiques et physiques sur les propriétés d'emploi des vaselines 3: Analyse spectroscopique

On a appliqué les méthodes d'analyse spectroscopique des hydrocarbures suivant *H. Luther* et *H. H. Oelert* aux vaselines et aux fractions-iso préparées à partir de celles-ci. Les groupes méthyléniques à longue chaîne, à courte chaîne et naphthéniques, les groupes méthyliques et méthyniques sont obtenus dans le spectre-IR, cependant que les protons des groupes méthyles, méthylènes et méthines sont obtenus dans le spectre de résonance nucléaire.

Влияние химических и физических данных измерения на потребительские свойства вазелинов. Сообщение 3: спектроскопический анализ структурных групп.

Спектроскопический анализ структурных групп углеводородов по Г. Лютеру и Г. Г. Элерту авторы применяли для вазелинов и полученных из них изофракций. Инфракрасный спектр показывает долю длинноцепных, короткоцепных и нафтеновых метиленовых групп, метильных и метиновых групп, а ядерный резонансный спектр долю протонов в метильных, а также в метиленовых и метиновых группах. Во вазелинах, несмотря на различное происхождение, наблюдается сравнительно равномерное распределение отдельных структурных долей.

3. Spektroskopische Strukturgruppenanalyse

Die verschiedenen Möglichkeiten der spektroskopischen Strukturgruppenanalyse von Kohlenwasserstoffen sind in Monographien beschrieben^{1,2}. Dabei werden besonders die Methoden von *H. Luther* und *H. H. Oelert* hervorgehoben³⁻⁷. Für die Untersuchung von Vaselinen erschienen diese Methoden deshalb ebenfalls gut geeignet, da sie von den Autoren bereits auf nahe Verwandte, Weißöle, Polymeröle und Kohlefraktionen angewandt wurden. Eine kürzlich erschienene Arbeit von *H. H. Oelert*⁸ geht über die von uns angewandte Methode noch hinaus.

3.1. Infrarot-Strukturgruppenanalyse

Die Spektren wurden mit dem PERKIN-ELMER 257 von allen 28 Vaselinen sowie den daraus gewonnenen Iso-Fractionen aufgenommen. Die n-Paraffine wurden nur zu Vergleichszwecken stichprobenartig geprüft.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse aus der Analyse von 5 Vaselinen aufgeführt. Als relative Standardabweichung des gesamten Analysenverfahrens wurde aus 6 Parallelbestimmungen $s_{rel} = 5\%$ gefunden. Dieses Ergebnis gleicht den Befunden von *H. Luther* und *H. H. Oelert*⁴.

Tabelle 1

Analysenergebnisse der IR-Strukturgruppenanalyse von Vaselinen

Vaseline	Baupuppenanteile [%]				CH
	CH _{2 1}	CH _{2 k}	CH ₃	CH _{2 n}	
01 original	68.0	0	16.7	3.8	11.5
01 iso	71.2	0	17.5	0	11.9
05n original	67.7	3.3	16.7	2.2	10.0
05n iso	69.3	0	17.0	1.2	12.5
24 original	55.0	13.1	18.5	1.3	12.1
24 iso	55.1	3.4	19.4	4.5	17.6
A original	64.4	0.8	19.4	0.6	14.9
A iso	62.5	1.9	20.7	0	15.0
Z original	68.2	0	17.1	5.5	9.1
Z iso	67.1	0	17.4	4.2	11.3

Es bedeuten:

- CH_{2 1} = Anteil langkettiger paraffinischer Methylengruppen [%]
- CH_{2 k} = Anteil kurzkettiger (≤ 3) paraffinischer Methylengruppen [%]
- CH₃ = Anteil Methylgruppen [%]
- CH_{2 n} = Anteil naphthenischer Methylengruppen [%]
- CH = Anteil Methingruppen [%]

In einzelnen Versuchen wurden für langkettige, paraffinische Methylengruppen Werte um 100% und mehr

¹ *P. H. Berthold, H. Rösner u. G. Wilde*, Strukturgruppenanalyse natürlicher und technischer Kohlenwasserstoffgemische, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968, Bd. II.

² *M. Finke u. W. Leipnitz*, Moderne Methoden der Erdölanalyse, Akademie Verlag, Berlin 1964.

³ *H. Luther u. H. H. Oelert*, Angew. Chem. **69**, 262 [1957].

⁴ *H. Luther u. H. H. Oelert*, Z. analyt. Chem. **183**, 161 [1961].

⁵ *H. H. Oelert*, Z. analyt. Chem. **231**, 105 [1967].

⁶ *H. H. Oelert*, Habilitationsschrift, Clausthal-Zellerfeld 1966.

⁷ *H. H. Oelert*, Ropa Uhlie **8**, 235 [1966].

⁸ *H. H. Oelert*, Z. analyt. Chem. **255**, 177 [1971].

gefunden. Die Strukturgruppenanalyse ist eine statistische Methode für Gemische und versagt bei extremen Strukturmerkmalen. Überraschend und vermutlich methodisch bedingt ist der außerordentlich kleine Anteil an naphthenischen Methylengruppen. Hier liegt anscheinend eine prinzipielle Schwierigkeit der angewandten Methode vor. Die Bewertung der Bande 1410 bis 1510 cm⁻¹ ist von den eingebrachten Anteilen aller zu untersuchenden Baugruppen abhängig. Damit erscheint eine Bandeneichung entsprechend den zu erwartenden Naphthenen erforderlich. Dieses Problem könnte nur durch eine direkte Analyse der ringförmigen Methylengruppenketten nach einer geglückten Isolierung angegangen werden. Da der Gehalt an Methingruppen in der angewandten Analyse nur als Differenzbestimmung ermittelt wird, geht in diesen Wert naturgemäß auch der mitgeführte Analysenfehler und der Eichfehler der Bandeneichung ein. Dieser Wert muß somit besonders kritisch bewertet werden.

3.2. Kernresonanz-Strukturgruppenanalyse

Die Spektren wurden mit dem VARIAN T 60-Gerät* von allen 28 Vaselinen sowie den daraus gewonnenen Iso-Fractionen aufgenommen. Die n-Paraffine wurden nur zu Vergleichszwecken stichprobenartig geprüft.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse aus der Analyse von 5 Vaselinen aufgeführt.

Tabelle 2

Analysenergebnisse der NMR-Spektroskopie von Vaselinen

Vaseline	Originalvaseline			Iso-Fraktion		
	BI	%H _{CH₃}	%H _{Rest}	BI	%H _{CH₃}	%H _{Rest}
01	0.148	20.7	79.3	0.127	21.2	78.8
05n	0.109	24.6	75.4	0.120	21.5	78.5
24	0.154	25.4	74.6	0.202	26.7	73.3
A	0.114	22.2	77.8	0.146	24.0	76.0
Z	0.094	20.0	80.0	0.101	20.4	79.6

Es bedeuten:

- BI = Verzweigungsindex nach ASTM = h (0.8 ppm)/h (1.3 ppm)
- %H_{CH₃} = Gehalt an Protonen in Methylgruppen [%]
- %H_{Rest} = Gehalt an Protonen in Methyl- und Methingruppen

Es fällt auf, daß bei der Bestimmung der Protonenverteilung der Anteil der Protonen in Methylgruppen nicht immer beim Übergang von der Originalvaseline zur entsprechenden Iso-Fraktion ansteigt, sondern gelegentlich fällt. Ähnliche Widersprüche wurden auch schon von anderen Autoren bei der Untersuchung von Asphalten^{9,10} gemacht. Als Erklärung wurde dort die Agglomeratbildung besonders befähigter Baugruppen angegeben. Darunter wird eine intramolekulare Vernetzung der gelösten Kohlenwasserstoffe durch hydrophobe Bindungen verstanden.

* Herrn Prof. Dr. *K. Heyns* und Herrn Prof. Dr. *H. F. Grützmaier* danken wir für die Möglichkeit, die Versuche durchführen zu können.

⁹ *A. A. Bothner-By u. R. E. Glick*, J. chem. Physics **26**, 1651 [1957].

¹⁰ *F. E. Dickson, B. E. Davis u. R. A. Wirkkala*, Analytic. Chem. **41**, 1335 [1969].

3.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Strukturgruppenanalyse der Originalvaselinen und der Iso-Fractionen zeigen folgendes:

Zu etwa 80 bis 90% besteht die Vaseline aus gesättigten, schwach verzweigten Iso-Paraffinen. Die Struktur eines mittleren Moleküls dieser sogenannten Iso-Fraktion könnte aus folgenden Bauteilen zusammengesetzt sein:

Entsprechend den Ergebnissen aus der Gelchromatographie (2. Mitteilung) besteht das Molekül im Durchschnitt aus 45 Kohlenstoffatomen. Diese 45 Kohlenstoffatome sind auf folgende Baugruppen verteilt:

- etwa 60—70% (≈ 30 C) in langen Methylenketten
- 0— 3% (= 1 C) in kurzen Methylenketten
- 17% (= 7 C) in Methylgruppen
- 5% (= 2 C) in naphthenischen Ringsystemen
- 12% (= 5 C) in Methingruppen

Natürlich ist ein derartiges mittleres Molekül in der Vaseline nicht anzutreffen (naphthenisches Ringsystem mit zwei Kohlenstoffatomen!), trotzdem fallen aber zwei Punkte im Ergebnis der Strukturgruppenanalyse auf.

Einmal zeigen die untersuchten Vaseline im Aufbau ein relativ einheitliches Bild. Lediglich einige Vaseline, die auch schon als Gebrauchsvaseline in ihren Eigen-

schaften herausfallen (24, F,R,Z) fallen in ihrer Zusammensetzung deutlich ab.

Die sehr deutliche Betonung des langkettigen Anteils mit 60 bis 70% Anteil in der Iso-Fraktion deutet zusammen mit dem Bild der Verzweigung auf eine relativ einfache Struktur des Grundgerüsts hin, wie es auch ähnlich in polymeren Kunststoffen gefunden wird. Inwieweit nun der Charakter und die Gebrauchseigenschaften der einzelnen Mischungen von den relativ geringen Anteilen der anderen Baugruppen, ähnlich wie in der Technologie der Kunststoffe, bestimmt wird, soll mittels Korrelationsanalyse (6. Mitteilung) mit den Gebrauchseigenschaften untersucht werden.

Die Analytik des mittleren Moleküls besitzt den Nachteil, daß besonders entscheidende Strukturmerkmale in der Gesamtheit der Vaseline „verdünnt“ werden und in ihrer Bedeutung nicht erkannt werden. Es wird bei weiteren Versuchen angestrebt, die bislang analytische Trennung der Vaseline präparativ durchzuführen und mit den einzelnen Fraktionen die Strukturgruppenanalyse zu wiederholen.

Die erstaunliche Gleichförmigkeit im Bau der Kohlenwasserstoffe konnte bereits von anderen Autoren an ähnlichen Kohlenwasserstoffgemischen festgestellt werden¹¹.

¹¹ C. Kajdas, Seifen-Öle-Fette-Wachse 94, 157 [1968].

Wirtschaftsteil

Erträge und Kosten im Großhandel mit Seifen, Wasch- und Reinigungsmitteln

Von H. Friedemann*

Es ist wieder einmal so weit, daß das Statistische Bundesamt seine Erhebungen über die Kostenstruktur in den verschiedenen Großhandelszweigen abgeschlossen und ausgewertet hat, so daß die Ergebnisse veröffentlicht werden können (Fachserie C/Reihe 1, Heft 2). Bekanntlich werden derartige Untersuchungen alle vier Jahre durchgeführt. Die Erhebung, die sich auf das Jahr 1968 bezieht, ist die dritte ihrer Art, nachdem schon 1960 und 1964 die gleichen statistischen Untersuchungen durchgeführt wurden.

Angesichts der inflationären Wirtschaftsentwicklung der letzten Jahre, die sich im Großhandel einerseits in steigender Kostenbelastung, andererseits in wachsendem Widerstand gegen Großhandelspreiserhöhungen, also auf der marktmäßig bestimmten Abnehmerseite auswirkt, kommt es mehr denn je darauf an, die Grenzen zu erkennen, bis zu denen der Kostendruck noch aufgefangen werden kann, also den Punkt herauszufinden, bei dem die Unrentabilität erreicht wird. Es wäre sicherlich falsch, sich hier lediglich auf die eigenen Betriebszahlen zu verlassen, die immer nur nachträglich erkennen lassen, welche Kosten entstanden sind, aber nichts darüber auszusagen, in welcher Kostenart andere branchengleiche, ähnlich gelagerte Betriebe vielleicht mit geringeren Sätzen

auskommen. Es ist auch keineswegs ausgeschlossen, daß ein Firmeninhaber die Steigerungen einer bestimmten Kostenart in seinem Betriebe als besonders gravierend empfindet, obgleich sie sich durchaus im Rahmen des Brancheüblichen halten, während auf einem ganz anderen Gebiete Kosteneinsparungen möglich und praktisch verwirklicht werden, an die man noch gar nicht gedacht hat, weil die eigene Buchhaltung keine Kostensteigerungen registrierte. Die Kostenstrukturuntersuchung des Statistischen Bundesamtes erstreckt sich über die gesamte Skala der in einem Großhandelsbetrieb anfallenden Aufwendungen, angefangen von der Warenbeschaffung bis zu den Sachkosten für Heizung und Beleuchtung, Reinigung und Instandhaltung, Steuern, Verpackung und Transport.

Besonders wertvoll — auch für den einzelnen Betrieb — wird die Kostenstrukturuntersuchung 1968 dadurch, daß sie Vergleiche mit der nach gleichem Schema durchgeführten Erhebung von 1964 gestattet. Allerdings wird man dabei in Rechnung stellen müssen, daß 1968 das erste Mehrwertsteuerjahr war, und daß der Kreis der zu beiden Erhebungen erfaßten Unternehmungen nicht immer der gleiche ist.

Zur Ermittlung des Repräsentationsgrades — der im Großhandel durchweg über der gesetzlich geforderten 5%-Grenze liegt — stehen für 1968 die Totalzahlen der

* Anschrift des Verfassers: Dr. H. Friedemann, 1 Berlin 81, Ruhrstraße 20.