

Charakterisierung von verzweigten Kohlenwasserstoffen der Vaseline und deren Einflüsse auf die Gebrauchseigenschaften als Salbengrundlage, 8. Mitteilung: Über den Einfluß chemischer und physikalischer Meßdaten auf die Gebrauchseigenschaften von Vaseline

Von H. Kassebaum und H. Sucker*

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie, Abteilung für Pharmazeutische Technologie der Universität Hamburg

Aus den gesättigten verzweigten Kohlenwasserstoffen von 18 Vaselinen unterschiedlicher Qualität wurden durch Thioharnstoffeinschluß 10–22 % vermutlich rein methylverzweigte Kohlenwasserstoffe und durch Lösungsmittelfraktionierung 19–54 % Paraffinölantheile abgetrennt. Die verbliebenen 18–45 % Weichwachs bestanden überwiegend aus langkettig verzweigten Paraffinen und bestimmten die Zügigkeit der Vaseline stark. Die Viskosität des Ölanteils korrelierte mit dem mittleren Molekulargewicht der Fraktion. Eine Abhängigkeit von Strukturgruppenanteilen war nicht zu erkennen.

Einleitung

Das deutsche Arzneibuch¹ definiert gelbes Vaseline als Gemisch gereinigter, gesättigter Kohlenwasserstoffe, weißes Vaseline als Gemisch gereinigter, gebleichter, gesättigter Kohlenwasserstoffe.

In früheren Arbeiten unseres Arbeitskreises wurden 28 Vaselinen unterschiedlicher Provenienz und unterschiedlichen Raffinationsgrades untersucht. R. Rincker^{2,3} fand mit der Silbernitrat-Kieselgel-Säule bei weißen Vaselinen 0,3–5,8 % ungesättigte Verbindungen, bei gelben Vaselinen 6,5–12,8 %.

Die Trennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe in geradkettige n-Paraffine und verzweigte Iso- und Naphthenstrukturen brachte mit Hilfe des quantitativen Harnstoffeinschlusses auf der Kieselgelsäule Anteile von 2,4 bis 10,8 % n-Paraffine in handelsfähigen Produkten.

Die verbleibende Isofraktion setzt sich aus verzweigten Kohlenwasserstoffketten und gesättigten Ringstrukturen zusammen. Ziel dieser Arbeit war es, das Vielstoffgemisch der Isoparaffine in Gruppen zu zerlegen, die eine differenziertere Betrachtung ermöglichen sollten. Die verwendeten Typen sind in Lit.³ beschrieben**.

1. Thioharnstoff-Einschluß

Einschlußverbindungen sind kristalline Addukte, in denen kleinere Gastmoleküle die Hohlräume ausfüllen, die von größeren Wirtsmolekülen gebildet werden. Das hexagonale Harnstoffgitter umschließt Kanäle mit einer

Characterization of Branched Hydrocarbons of Vaseline and Their Influence on the Practical Properties of Ointment Bases 8: Influence of Chemical and Physical Data on the Practical Properties

From saturated branched hydrocarbons obtained from 18 different qualities of vaseline 10–22 % of possibly pure methyl branched hydrocarbons were separated by formation of thiourea adducts and 19–54 % paraffin oil were separated by solvent fractionation. The remaining 18–45 % soft wax consisted of long chain branched paraffins which strongly influenced the plasticity of vaseline. Viscosity of the oil was correlated with the average molecular weight of the fraction. No relationship was found between viscosity and the proportion of structural groups.

lichten Weite von 5,5 Å, in denen die n-Paraffine in gestreckter Form Platz finden, verzweigte und ringförmige dagegen nicht.

Thioharnstoff bildet in Gegenwart von geeigneten Kohlenwasserstoffen ähnliche Kanaleinschlusssysteme. Da das Lumen des Kanals einen Durchmesser von 6,5 Å aufweist, können bevorzugt einige Isoparaffine eingeschlossen werden. Die ausführlichen Untersuchungen von W. Schlenk und von C. Hermann und M. Renninger⁴ zeigen, daß durchaus nicht alle Kohlenwasserstoff-Moleküle von passendem Durchmesser eingelagert werden können.

Schlenk unterscheidet drei Gruppen von Verbindungen:

1. Verbindungen, die spontan eingeschlossen werden,
2. Verbindungen, die allein nicht einschließbar sind, in Gegenwart von Spontanaddenden aber dennoch eingeschlossen werden können,
3. Die Gruppe der Verbindungen, die auf Grund ihres zu großen Volumens auf keine Weise addiert werden können.

W. Schlenks eingehendes Studium der Reaktion an Hand von Modellgemischen⁵ hat ergeben, daß die Selektivität der Thioharnstoffreaktion geringer ist als die der Harnstoffreaktion. Dementsprechend ist die Thioharnstoffaddition wesentlich seltener für präparative und analytische Zwecke herangezogen worden.

Die Suche nach einem Lösungsmittel, in dem sowohl Thioharnstoff als auch die Kohlenwasserstoffe löslich sind, verlief ergebnislos. Von den untersuchten Lösungsmittelgemischen bewährte sich das nicht einschließbare Benzol als Lösungsmittel für Kohlenwasserstoffe am besten. Thioharnstoff wurde der Literatur entsprechend in Methanol⁶⁻⁸ und 2-Methoxyäthanol⁹ gelöst.

⁴ W. Schlenk jr., Liebigs Ann. Chem. 573, 142 [1951].

⁵ Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. I/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Aufl., 1958.

⁶ Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 6. Band, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 3. Aufl., 1958.

⁷ O. Isler et al., Helv. chim. Acta 39, 897 [1956].

⁸ C. Kajdas, Seifen-Öle-Fette-Wachse 96, 251 [1970].

⁹ E. Fuller, R. Long u. N. Wisdom, Ger. Offen. 1932 919 2 Kl 23 b 1/05, vom 28. 6. 1969.

* Anschrift der Verfasser: Dr. H. Kassebaum, Institut für Pharmazeutische Chemie, Abt. für Pharmazeutische Technologie, Laufgraben 28, 2000 Hamburg. Prof. Dr. H. Sucker, Fa. Sandoz AG, Pharm. Forschung und Entwicklung, CH 4002 Basel.

** Herrn H. Hansen (Fa. Hansen & Rosenthal) Hamburg, den Herren H. O. Schumann, Dr. M. Abel und Dr. H. Brune (Vaselinwerk Hellfrisch) Hamburg, danken wir für die Überlassung von Vaselineproben und für die aufschlußreichen Gespräche.

¹ Deutsches Arzneibuch, 7. Ausgabe BRD 1968.

² R. Rincker, Dissertation, Hamburg 1971.

³ R. Rincker u. H. Sucker, Fette · Seifen · Anstrichmittel 74, 21 [1972].

Versuchsbedingungen

2.5 g KW-Gemisch werden in einem 250-ml-Becherglas in 80.0 g Benzol gelöst.

10.0 g Thioharnstoff werden in 20.0 g 2-Methoxyäthanol unter schwachem Erwärmen fast vollständig gelöst. Nach Zusatz von 20.0 g Methanol erfolgt vollständige Lösung, und es wird filtriert.

Vor jedem Ansatz wird mit der benutzten KW-Fraktion ein Lösungsversuch durchgeführt. Dazu wird 0.125 g KW-Gemisch in 4.0 g Benzol gelöst und mit 1.0 g Methanol und 1.0 g 2-Methoxyäthanol versetzt. Die Lösung muß länger als der Reaktionszeit entspricht bei der Reaktionstemperatur klar bleiben.

Zur Reaktion werden die KW-Lösungen in das auf 30° C thermostatisierte Wasserbad gebracht und mit mäßiger Geschwindigkeit gerührt. Bei Zusatz der Thioharnstofflösung ent-

Wie das Schema (Abb. 1) zeigt, werden nur ca. 50% bei der ersten Wiederholung erneut eingeschlossen, bei der zweiten Wiederholung davon nur ca. 80%.

Vergleichbare Ergebnisse zeigt die DC auf einer Kieselgelplatte mit Thioharnstoff. Die nicht einschließbaren Verbindungen wandern in unpolaren Laufmitteln quantitativ an die Front; die eingeschlossenen Verbindungen bleiben überwiegend am Start, zeigen aber auch Anteile, die sich schwanzähnlich zwischen Start und Front erstrecken. Dennoch wurde die Methode als konventionelles Verfahren gewählt.

In den untersuchten Vaselinen wurden 10–22% einschließbare Verbindungen gefunden. Diese Fraktionen hatten mittlere Molekulargewichte von 375–576 (dampfdruckosmetrisch bestimmt).

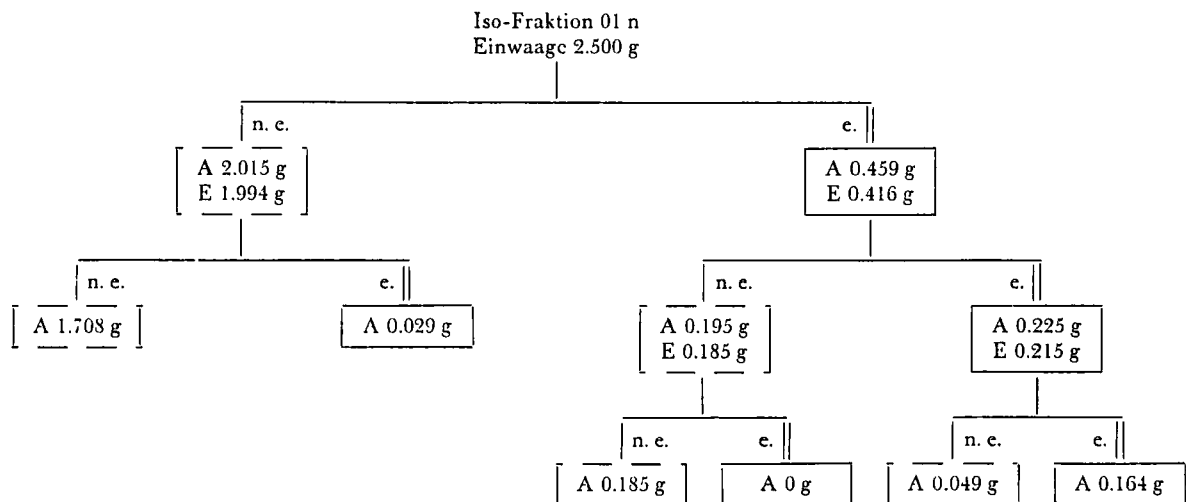


Abb. 1. Wiederholbarkeit des Thioharnstoffeinschlusses

A = Auswaage, E = Einwaage, e. = eingeschlossen, n.e. = nicht eingeschlossen

steht spontan ein Brei aus Einschlußverbindung und gefälltem Thioharnstoff im Überschuß, der mit hoher Rührgeschwindigkeit in Bewegung gebracht werden muß, sich dann aber bei mäßiger Geschwindigkeit weiter rühren läßt. Nach 1 Std. wird der „Batch“ auf eine 3 D 3-Fritte mit eingelegter Scheibe Filtrierpapier, Schleicher & Schüll 589³, gegeben. Die Fritte mit dem Rückstand wird mit zweifach durchbohrtem Gummistopfen auf einen 50-ml-Stahlbecher montiert und 15 Min. bei 2900 U/Min. = 2600 g in der Kühlzentrifuge MSE Mistral 6 L zentrifugiert.

Das Addukt wird nach dem Zentrifugieren mit der Filtrierpapierscheibe in einen 500-ml-Scheidetrichter gegeben und mit Wasser von 50°–60° C zerstört. Die ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe werden in Petroläther aufgenommen und durch dreimaliges Waschen mit Wasser von Thioharnstoffresten befreit.

Das frei abgelaufene Filtrat des „Batches“ und der Zentrifugenablauf werden mit Petroläther in einen 500-ml-Scheidetrichter übergeführt und gleichfalls dreimal mit Wasser gewaschen. Die Fraktion des Einschlusses und des nicht eingeschlossenen Anteils werden nach dem Abziehen des Lösungsmittels gewogen.

Die Prüfung auf Vollständigkeit des Einschlusses und Wiederholbarkeit des Nichteinschlusses zeigte, daß aus dem nicht Eingeschlossenen nur Spuren, im Höchstfall 2% einzuschließen waren, während das Eingeschlossene nur teilweise wieder eingeschlossen wurde.

2. Lösungsmittelfraktionierung

Die bei Raumtemperatur weiche, in Thioharnstoff nicht einschließbare Fraktion wurde durch Lösungsmittelfraktionierung in flüssige und mehr oder weniger feste Anteile getrennt. In Anlehnung an die analytische DIN Vorschrift 51571 bewährte sich die folgende Arbeitsvorschrift zur präparativen Trennung.

Versuchsbedingungen

2.00 g des KW-Gemisches werden in einem 50-ml-Becherglas im Wasserbad in 30 ml Äthylmethylketon gelöst und im Kältebad auf –22° C abgekühlt. Während des Abkühlens wird kontinuierlich mit einem Kältethermometer gerührt, um unter Überwachung der Temperatur einen möglichst kristallinen Niederschlag zu erhalten.

Wenn in der Mischung –22° C erreicht sind, wird der Ansatz in der Kühlzentrifuge MSE Mistral 6 L auf Fritten 3 D 3 mit Filterpapiereinlage gegeben, die mit zweifach durchbohrtem Gummistopfen auf 50-ml-Stahlbecher montiert sind.

Die Kühlzentrifuge, Fritten, Stahlbecher und die zum Abkratzen benutzten Spatel sind vorgekühlt. Die Temperatur steigt nicht über die vorgesehenen –20° C an. Nach 5 Min. bei 2000 U/Min. = 1470 g sind Rückstand und Ablauf getrennt.

Der Rückstand wird in einem Rundkolben in Petroläther gelöst, das Lösungsmittel abgezogen und gewogen.

Das Filtrat wird unter Nachspülen mit Äthylmethylketon in einen Rundkolben übergeführt und sorgfältig von Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende Ölanteil wird ausgewogen.

Aus den Fraktionen der nicht in Thioharnstoff einschließbaren verzweigten KW werden in den Filtraten blanke, unterschiedlich viskose Paraffinöle in Mengen zwischen 27.8% und 72.3% der Ausgangsfraktion, entsprechend 18.4% und 53.8% der Ursprungvaseline gefunden.

Am weichparaffinischen Anteil der Kältefällung fällt sofort die ausgeprägte Zügigkeit auf, die deutlich größer ist als bei den anderen gesättigten Fraktionen.

Die Reproduzierbarkeit der Lösungsmittelfraktionierung wurde an 8 Doppelbestimmungen untersucht. Bei der Abtrennung der festen Bestandteile wurde bei 2 g Einwaage eine Standardabweichung von 0.022 g gefunden, bei der Ölabtrennung betrug sie 0.030 g.

3.0. Eigenschaften der gewonnenen Fraktionen

3.1. Mittlere Molekulargewichte der Fraktionen

Die Betrachtung der durchschnittlichen Molekulargewichte der Fraktionen zeigt, daß die unterschiedlichen Grundstrukturen der verzweigten Kohlenwasserstoffe in unterschiedlichen Molekülgrößen vorliegen (Tab. 1).

Tabelle 1

Mittlere Molekulargewichte der Vaselinefraktionen

Vaseline	1	2	3	4	5
05 n	455	522	642	468	820
01 n	462	510	659	423	805
03 n	455	576	605	372	780
06 n	455	464	590	437	717
02 n	504	419	558	419	701
04 n	448	509	575	418	683
23 n	469	520	510	411	482
22 n	462	570	569	393	533
D	483	548	603	491	653
A	462	525	685	503	634
E	476	514	544	425	578
C	476	507	545	418	484
24	392	444	392	392	399
60 n	462	439	531	369	397
B	469	539	433	464	591
P	469	527	464	384	539
R	343	375	471	319	462
G		554	639	462	574

Es bedeuten:

- 1 = n-Paraffine nach R. Rincker² gaschromatographisch bestimmt
- 2 = in Thioharnstoff einschließbare KW
- 3 = in Thioharnstoff nicht einschließbare feste KW
- 4 = in Thioharnstoff nicht einschließbare flüssige KW
- 5 = ungesättigte KW
- 2—5 wurde dampfdruckosmetrisch bestimmt

3.2. Infrarotspektroskopische Strukturgruppenanalyse

Die Strukturgruppenanalyse nach H. Luther und H. H. Oelert¹⁰ hat sich in unserer Arbeitsgruppe sehr gut bewährt.

¹⁰ H. Luther u. H. H. Oelert, Z. analyt. Chem. **183**, 161 [1961].

Es wurden in allen gewonnenen Fraktionen die Anteile an CH₂ in langen Ketten (CH₂l), CH₂ in kurzen Ketten ≤ 3 (CH₂k), CH₃ (CH₃) und CH₂ in naphthenischen Bindungen (CH₂n) bestimmt.

Der Anteil Methingruppen (CH) ergibt sich rechnerisch. Die Tabellen 3, 4 und 5 zeigen für 18 Vaselineproben die Anteile der einzelnen Fraktionen an der Vaseline sowie ihre Strukturgruppenanteile in Prozent.

Die Standardabweichung der Methode, in die sowohl die Abweichungen der Thioharnstofftrennung in Parallelversuchen eingehen als auch die Fehler, die bei der Strukturgruppenanalyse auftreten, ist gering und beweist die gute Reproduzierbarkeit der gewählten konventionellen Methode.

Tabelle 2

Standardabweichungen der Strukturgruppenanteile der Fraktionen des Thioharnstoffeinschlusses (absolut)

Strukturgruppenanteil	in Thioharnstoff eingeschlossen	in Thioharnstoff nicht eingeschlossen
CH ₂ lang	1.78 %	1.16 %
CH ₂ kurz	1.38 %	1.08 %
CH ₃	0.36 %	0.30 %
CH ₂ naph	1.38 %	1.12 %
CH tert	1.72 %	0.98 %

Das Auftreten negativer Werte für den Molanteil X_{CH₂kurz} vor allem in der Fraktion des Thioharnstoffeinschlusses fordert ein Überdenken der verwendeten Analysenmethode heraus. Die Strukturgruppenanalyse nach H. Luther und H. H. Oelert eignet sich gut bei natürlichen Gemischen von Erdölbestandteilen. Sie findet ihre Grenzen dort, wo enge Klassen von Verbindungstypen vorliegen und ist nicht geeignet bei der Analyse von Reinsubstanzen. In der Erdölanalytik fallen enge Klassen nicht an, so daß die Anwendbarkeit der Methode in der internationalen Erdölliteratur nicht bestritten ist.

H. H. Oelert ist der Ansicht¹¹, daß die Methode den Anteil langkettiger Methylengruppen bei größeren Paraffinketten überbewertet und begründet es mit der Schwierigkeit der Beschaffung geeigneter Referenzverbindungen in diesem Molekulargewichtsbereich.

Der Molanteil X_{CH₂lang} wird aus der Bande bei 720 cm⁻¹ abgeleitet, indem der Abschnitt von 690 cm⁻¹ bis zum Maximum der Bande vermessen wird.

Eine Überbewertung dieses Integrals $\int I_{\text{lang}}$ führt rechnerisch zwangsläufig zu einer Unterbewertung des Molanteils X_{CH₂kurz}. Diese Unterbewertung kann soweit über X_{CH₂kurz} = 0 hinausgehen, daß negative Werte erreicht werden. In ähnlicher Weise wird der Anteil naphthenischer CH₂ und der Anteil tertiärer CH-Gruppen beeinflusst.

Die unterschiedlich hohe Anzahl negativer X_{CH₂kurz} ist unabhängig vom durchschnittlichen Molekulargewicht der Fraktion, wie eine Korrelationsrechnung zeigte. Es wurde jedoch eine signifikante Korrelation mit der Menge X_{CH₂} in langen Ketten gefunden.

¹¹ H. H. Oelert, D. Severin u. H. J. Windhager, Erdöl u. Kohle **26**, 397 [1973].

Tabelle 3

Menge und Strukturgruppenanteile der in Thioharnstoff einschließbaren Isoparaffine aus Vaselinen

Vaseline	Mengen in % der Ausgangsfraktion		Strukturgruppenanteile nach H. Luther und H. H. Oelert in %					rechnerisch korrigierte Strukturgruppenanteile in %				
			CH ₂ l	CH ₂ k	CH ₃	CH ₂ n	CH	CH ₂ l	CH ₂ k	CH ₃	CH ₂ n	CH
05 n gelb	17.6	14.0	71.9	-3.7	15.1	2.0	11.3	68.1	0	15.1	4.3	12.3
01 n weiß	21.0	18.7	74.8	-5.3	15.0	-0.9	11.2	69.9	-0.5	14.9	2.4	12.8
08 n Augen	18.3	15.8	69.9	-3.1	16.1	3.6	10.5	67.0	-0.1	16.1	5.5	11.4
06 n gelb	14.8	12.8	66.6	-1.8	17.8	1.8	13.9	65.0	-0.2	17.8	2.8	14.4
02 n weiß	22.1	20.2	73.0	-4.6	15.8	0.9	10.4	68.8	-0.4	15.8	3.7	11.7
04 n Augen	14.9	13.6	65.9	-1.8	17.1	1.3	15.9	64.5	-0.5	17.1	2.2	16.2
23 n gelb	15.7	12.7	69.3	-2.7	17.9	-0.7	13.6	66.6	0	17.9	0.5	14.9
22 n weiß	17.1	14.8	60.6	-0.3	20.7	1.3	17.3	keine Korrektur erforderlich				
D Rohprod.	19.3	15.6	68.7	2.0	19.3	-1.9	11.9	66.3	4.4	19.3	-1.0	11.9
A weiß	19.0	16.4	73.6	-2.8	18.9	-5.5	13.0	69.2	1.6	18.9	-3.6	14.0
E Rohprod.	25.2	20.1	74.9	-3.7	17.9	-3.1	10.3	70.0	1.3	17.8	-0.6	11.5
C weiß	25.3	21.8	72.6	-4.6	17.7	-1.7	11.4	68.6	-0.6	17.7	1.0	12.7
24 gelb	13.6	10.9	62.6	-0.5	18.4	6.7	12.4	62.4	-0.2	18.4	6.8	12.5
60 n weiß	15.4	13.2	66.5	-1.4	18.8	1.9	12.9	65.0	0.2	18.8	2.8	13.3
B gelb	21.1	17.6	79.4	-5.0	15.2	-2.6	7.9	72.7	1.8	15.2	0.8	9.6
P weiß	25.1	21.8	74.2	-3.8	17.7	-3.0	11.1	69.6	0.8	17.7	-0.4	12.3
R gelb	15.2	9.6	77.1	-5.0	15.6	-0.3	7.7	71.3	0.7	15.6	3.1	9.3
G weiß	15.8	13.2	80.9	-5.3	15.7	-4.2	7.6	73.6	2.1	15.7	-0.7	9.3

Tabelle 4

Menge und Strukturgruppenanteile der in Thioharnstoff nicht einschließbaren festen Isoparaffine aus Vaselinen

Vaseline	Mengen in % der Ausgangsfraktion		Strukturgruppenanteile nach H. Luther und H. H. Oelert in %					rechnerisch korrigierte Strukturgruppenanteile in %				
			CH ₂ l	CH ₂ k	CH ₃	CH ₂ n	CH	CH ₂ l	CH ₂ k	CH ₃	CH ₂ n	CH
05 n gelb	60.1	39.1	76.1	-3.2	14.6	-0.7	10.0	70.7	2.3	14.6	1.4	11.0
01 n weiß	61.2	42.4	71.8	-1.8	14.8	3.3	10.1	68.1	1.8	14.8	4.6	10.7
03 n Augen	54.0	35.1	71.8	-2.1	15.4	3.8	9.0	68.1	1.6	15.4	5.2	9.7
06 n gelb	53.1	39.3	65.8	0.3	16.8	6.2	10.9	64.5	1.6	16.8	6.5	10.6
02 n weiß	55.1	38.9	69.3	-2.1	15.2	2.9	12.6	66.6	0.5	15.2	4.3	13.3
04 n Augen	53.5	41.0	64.4	-0.9	16.8	5.9	12.9	63.7	-0.2	16.8	6.4	13.1
23 n gelb	34.0	18.2	69.3	-0.3	17.4	0.8	12.5	66.6	2.4	17.4	1.0	12.6
22 n weiß	25.1	18.6	70.8	-3.0	16.8	1.4	10.9	67.5	0.2	16.8	3.5	11.9
D Rohprod.	66.1	41.1	63.3	1.7	18.7	0.6	15.8	63.0	2.0	18.7	0.6	15.8
A weiß	65.3	45.8	62.1	2.1	18.9	1.6	15.3	keine Korrektur erforderlich				
E Rohprod.	56.9	33.4	72.3	-1.9	16.2	0.0	11.5	68.4	2.0	16.2	1.3	12.1
C weiß	57.8	37.0	72.2	-3.7	16.6	-1.2	12.4	68.4	0.1	16.6	1.4	13.6
24 gelb	45.1	30.5	82.0	-6.2	14.2	-2.9	6.7	74.2	1.5	14.2	1.3	8.8
60 n weiß	50.7	31.3	73.5	-0.1	16.3	0.0	10.2	69.1	4.3	16.3	0.1	10.2
B gelb	48.4	31.8	78.2	-3.0	15.6	-2.7	8.9	71.9	3.2	15.6	-0.7	9.9
P weiß	59.9	24.6	70.9	-1.7	16.7	0.6	11.8	67.6	1.6	16.7	1.8	12.4
R gelb	49.1	26.0	84.1	-5.3	13.7	-2.4	4.6	75.5	3.4	13.7	1.1	6.3
G weiß	69.9	18.4	76.7	-2.0	15.4	-0.8	8.7	71.1	3.6	15.4	0.5	9.4

In einem Koordinatensystem, auf dessen Abszisse X_{CH_2kurz} und auf dessen Ordinate X_{CH_2lang} aufgetragen sind, ergeben die zueinander gehörenden Molanteile der untersuchten Fraktionen der in Thioharnstoff einschließbaren KW unterschiedlicher Vaselinen eine Punkteschar, durch die sich mühelos eine Gerade mit negativer Steigung legen läßt. Sie schneidet die Ordinate bei $X_{CH_2lang} = 0.63$.

Die Berechnung dieser Geraden

$$X_{CH_2lang} = m \cdot X_{CH_2kurz} + b$$

ergibt $X_{CH_2lang} = -2.5 X_{CH_2kurz} + 0.626$.

Die Geradengleichung läßt sich unter der Annahme, daß im Thioharnstoffeinschluß keine kurzen Seitenketten vorhanden sind, umformen zu

$$X_{CH_2kurz, unterbewertet} = -0.4 \cdot X_{CH_2lang, unkorrigiert} + 0.25.$$

Damit läßt sich aus dem zunächst berechneten unkorrigierten Molanteil X_{CH_2lang} ableiten, in welchem Umfang zu niedrige Werte für X_{CH_2kurz} durch Überbewertung des $X_{CH_2lang} > 0.626$ ermittelt wurden.

Ein Vergleich zeigt, daß der Extinktionskoeffizient für $X_{CH_2lang} 0.315 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 0.000630$ praktisch identisch ist mit dem für $X_{CH_2kurz} 0.194 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 1.7 = 0.000660$.

Damit ist es erlaubt, den unterbewerteten X_{CH_2kurz} -Anteil zum gefundenen Wert hinzuzuaddieren als auch vom unkorrigierten Molanteil X_{CH_2lang} abzuziehen.

Es ergeben sich so die korrigierten Werte der Tab. 3. Die verbleibenden Werte für $X_{CH_2kurz} \neq 0$ sind nur noch in der Größenordnung der Streuung des Versuchsfehlers.

In den Fraktionen der in Thioharnstoff nicht einschließbaren festen Isoparaffine ist eine ähnliche Abhängigkeit zwischen den Anteilen langer und kurzer Methylenketten gegeben. Es darf hier jedoch nicht da-

von ausgegangen werden, daß $X_{CH_2kurz} = 0$ ist. Die erforderliche Korrektur wird daher mit der für die Fraktion des Thioharnstoffeinschlusses ermittelten Gleichung durchgeführt. Die Ergebnisse der Korrektur für diese Fraktion sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

3.3. Chemische Struktur

3.3.1. In Thioharnstoff einschließbare Kohlenwasserstoffe

Der Thioharnstoffeinschluß besteht bei den meisten Vaselinen aus vermutlich rein methylverzweigten KW. Nur bei wenigen Fraktionen liegen offensichtlich geringe Mengen kurzer Seitenketten vor. Dabei ist es denkbar, daß diese Seitenketten endständig aus dem Einschlußkanal herausragen.

Alle Fraktionen haben weniger häufig seitenständige CH_3 -Gruppen aufzuweisen als das Squalan, viele weniger als halb so häufig. Endständig benachbarte CH_3 -Gruppen wurden nicht gefunden. Sie wären im IR-Spektrum als Splitting der Bande bei 1380 cm^{-1} und 1365 cm^{-1} aufgefallen.

Über die Stellung der Methylgruppen im Molekül sind keine Angaben möglich.

3.3.2. In Thioharnstoff nicht einschließbare Kohlenwasserstoffe

Ein überraschendes Ergebnis der Strukturgruppenanalyse ist die Ähnlichkeit der Strukturgruppenanteile X_{CH_2lang} und X_{CH_3} in den Fraktionen der in Thioharnstoff einschließbaren und der nicht einschließbaren festen KW. Gleiche Molanteile langer CH_2 -Ketten müssen nicht auf gleiche Struktur schließen lassen. Paraffinische Ketten können bei der Strukturgruppenanalyse nur nach kurz oder lang unterschieden werden. Kurz bedeutet die Äthyl- und die Propylkette, lang bedeutet länger als eine Propylkette. Lange Ketten können sowohl sehr lang und unverzweigt als auch weniger lang und dafür mit Seitenketten $> 3 \text{ C}$ versehen sein. Es ist nicht unterscheidbar, ob die Methylgruppen direkt an der Hauptkette liegen oder am Ende einer oder mehrerer langer Seitenketten. Ein Kohlenwasserstoff, der mit Thioharnstoff Einschlußverbindungen bildet, wird nicht über lange Seitenketten verfügen. Bei einem KW, der nicht einschließbar ist, sind diese aber zu vermuten.

Nach G. Koenig¹² gehen die Vorstellungen über die Struktur von wachsartigen Polyäthylenen dahin, daß nicht viele Seitenketten vorhanden sind, daß die vorhandenen aber sehr lang seien.

Der in den untersuchten Proben bis zu 6° C niedrigere Steigschmelzpunkt der nicht in Thioharnstoff eingeschlossenen, festen Fraktion, trotz eines um durchschnittlich $120 (= 8-9 \text{ C})$ höheren mittl. Mol.-Gew., macht auch bei diesen Vaselinkohlenwasserstoffen stärkere Verzweigungen wahrscheinlich, die in der Strukturgruppenanalyse nach H. Luther und H. H. Oelert als CH_2lang erscheinen. Solche Verzweigungen sind einmal oder auch mehrmals in einem Molekül denkbar, derzeit aber nicht nachzuweisen. Wahrscheinlich bestimmen sie die Eigenschaften sowohl der Vaseline als auch der Fraktion stärker, als die kurzen Seitenketten und die Naphthene.

Unter Berücksichtigung der mittl. Mol.-Gew. und des Durchschnittes der Strukturgruppenanteile lassen sich als Grundstrukturen sowohl Y-ähnliche als auch X- oder

Tabelle 5

Menge und Strukturgruppenanteile der in Thioharnstoff nicht einschließbaren flüssigen Isoparaffine aus Vaselinen

Vaseline	Mengen in % der		Strukturgruppenanteile in %				
	Ausgangsfraction	Vaseline	CH_2l	CH_2k	CH_3	CH_2n	CH
05 n gelb	37.7	24.5	47.9	8.7	22.5	3.4	17.5
01 n weiß	35.3	24.6	43.9	8.3	22.8	3.7	21.3
03 n Augen	42.1	29.3	44.2	7.7	23.0	4.6	20.5
06 n gelb	45.9	33.1	39.8	9.2	23.9	6.2	20.9
02 n weiß	41.7	29.4	37.4	8.8	23.6	6.3	23.9
04 n Augen	43.5	33.3	36.5	9.3	24.4	7.5	22.2
23 n gelb	63.6	42.6	41.8	10.2	25.3	2.7	19.9
22 n weiß	72.3	53.8	26.3	10.0	27.1	9.0	27.6
D Rohprod.	30.8	19.1	47.1	12.1	24.6	-2.9	19.1
A weiß	31.2	21.8	45.8	11.2	24.9	-1.5	19.6
E Rohprod.	39.6	23.2	44.0	10.6	24.8	1.0	19.6
C weiß	41.2	26.4	43.7	8.8	24.7	1.2	21.5
24 gelb	67.5	45.1	37.6	10.7	22.9	6.5	22.3
60 n weiß	65.8	46.0	39.4	14.9	26.6	1.3	17.7
B gelb	48.7	31.8	34.2	14.1	25.8	3.7	22.2
P weiß	38.5	24.6	42.2	11.2	25.2	0.5	20.9
R gelb	48.3	26.0	52.6	10.9	23.1	-1.1	14.5
G weiß	27.8	18.4	48.9	11.8	24.3	-0.6	15.6

¹² G. Koenig, Fette · Seifen · Anstrichmittel 60, 269 [1958].

H-ähnliche Grundmodelle vorstellen, die sich von den Vielringmodellen anderer Untersuchungen von KW aus Erdölen unterscheiden.

Unterstützt wird diese Vorstellung dadurch, daß für Vaselinen seit *Cheseborough* bevorzugt paraffinbasierte Erdölfractionen eingesetzt werden¹³.

3.4. Zügigkeit

3.4.1. Die Zügigkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe

Unter Zügigkeit versteht man die Eigenschaft von Salbengrundlagen, unter dem Einfluß von Zugkräften Fäden zu ziehen oder flächig, z. B. zwischen zwei Fingern, Filme zu bilden.

Als Ursache für die Zügigkeit kann diskutiert werden, daß paraffinische Kohlenwasserstoffketten, die untereinander partiell durch *Van der Waal'sche* Nebenvalenzkräfte verbunden sind, aneinander vorbeigleiten. Dabei werden diese Bindungen an einigen C-Atomen gelöst und an anderen neu gebildet. Wenn eine genügende Menge ausreichend langer C-Ketten oder verzweigter C-Kettenabschnitte vorliegt, ist eine Längenausdehnung ohne Fadenabbruch, wie beispielsweise auch bei Stabmagneten, möglich. In gleicher Weise ist es denkbar, daß sphärische Fransenmizellen unter Zug gestreckt werden und unter Verringerung des Querschnittes an Längenausdehnung zunehmen.

Tabelle 6

Zügigkeit von Vaselinen und ihren streichfähigen, gesättigten Fraktionen, gemessen mit dem modifizierten Laray-Tackmeter

Vaseline	Vaseline	Zügigkeit in Laray-Einheiten		
		Isofraktion	in Thioharnstoff nicht einschließbare Fraktion	in Thioharnstoff nicht einschließbare feste KW
05 n	515	440	385	535
01 n	475	450	390	525
03 n	450	370	330	525
06 n	480	360	335	535
02 n	490	470	380	510
04 n	480	380	355	555
23 n	425	320	300	440
22 n	405	305	290	400
D	555	430	380	505
A	500	420	385	520
E	375	330	315	380
C	380	335	320	475
24	335	305	310	zu fest
B	415	345	325	zu fest
P	380	335	315	400
R	280	270	205	zu fest
G	485	450	405	410

Aus unserem Arbeitskreis¹⁴ wurde zur objektiven Bestimmung der Zügigkeit von Vaselinen das modifizierte Laray-Tackmeter vorgeschlagen, das für die Messung

¹³ K. H. Schönemann in: *C. Zerbe*, Mineralöle und verwandte Produkte, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg. 2. Aufl., 1970, S. 489.

¹⁴ H. Sucker, *Fette · Seifen · Anstrichmittel* 74, 642 [1972].

der Zügigkeit, des Tacks, von Buchdruck- und Offsetfarben entwickelt wurde.

Die Zügigkeit der Vaselinen wird überwiegend durch die nicht in Thioharnstoff einschließbaren festen KW bestimmt. Diese und die ungesättigten KW sind fast immer zügiger als die später resultierende Vaseline (Tab. 6).

Die Zügigkeit der vermutlich rein methylverzweigten KW des Thioharnstoffeinschlusses ist in vielen Fällen nicht meßbar, weil die Fraktion sich auf den Walzen des Tackmeters nicht oder nur kaum verstreichen läßt.

Flüssige Paraffine verteilen sich auf den Walzen, üben dort aber nur einen geringen Zug aus. Die Zügigkeit der Paraffinöle nimmt mit ihrer Viskosität und ihrem mittl. Mol.-Gew. zu.

3.4.2. Die Zügigkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe

Die Zügigkeiten der ungesättigten Fraktionen unterscheiden sich sehr stark voneinander und von denen der gesättigten Fraktionen ihrer Ausgangsvaselinen.

Tabelle 7

Zügigkeit der ungesättigten Fraktionen aus Vaselinen, gemessen mit dem mod. Laray-Tackmeter mit Zusatzbelastung 400 g bei 1 m/sec. in Laray Einheiten (L. E.)

ungesättigte Fraktion aus	L. E.	mittl. Mol.-Gew.
Rohprodukt D	≥ 1000	653
gelbe Vaseline 06 n	> 1000	717
gelbe Vaseline 05 n	> 1000	820
gelbe Vaseline B	960	591
weiße Vaseline 01 n	950	805
Augenvaseline 04 n	890	683
weiße Vaseline 02 n	830	701
weiße Vaseline A	805	634
weiße Vaseline G	685	574
Augenvaseline 03 n	550	780
gelbe Vaseline 23 n	540	482
gelbe Vaseline 24	510	399
weiße Vaseline 22 n	485	533
Rohprodukt E	430	578
gelbe Vaseline R	260	462
weiße Vaseline C	100	484
weiße Vaseline P	60	539
weiße Vaseline 60 n	—	397

Die höchste Zügigkeit wird an Fraktionen mit hohem Molekulargewicht aus gelben Vaselinen gemessen. Ihnen folgen jene aus weißen Vaselinen mit gleich großen Molekülen. Am Ende der Rangliste stehen die Fraktionen mit kleinen mittl. Mol.-Gew. aus weißen Vaselinen.

3.5. Viskosität der Paraffinölaneile

Vaselinen enthalten unterschiedlich viskose Öle. Aus der Kriegsvaseline R kann ein Öl abgetrennt werden, das mit einem Paraffinum perliquidum zu vergleichen ist. Die Vaselinen A und D enthalten Ölaneile, die

weit viskoser sind als beste Paraffinum subliquidum Qualitäten. Es besteht eine signifikante Korrelation zwischen der Viskosität und dem durchschnittlichen Molekulargewicht von (1-P) 100 = 99%. Eine Abhängigkeit von Strukturgruppenanteilen ist nicht zu erkennen. Sowohl hoch- als niedrigviskose Öle enthalten viel oder wenig lange Methylenketten mit großem oder kleinem Verzweigungsgrad.

Die Untersuchungen zeigen, daß z.B. die Vaseline 01 n, die feste verzweigte Paraffine bis zum Molekulargewicht von 2700 (2) und einen Paraffinölanteil mit einer Viskosität von ca. 100 cP enthält, die Spitzenqualität des einen Herstellers ergibt. Dagegen enthält die Vaseline A bei fehlendem hochmolekularem Anteil ein Öl mit einer Viskosität von ca. 250 cP und liefert so die Spitzenqualität eines anderen Herstellers.

Bei der Entscheidung, hochmolekulare Weichparaffine oder hochviskose Paraffinöle als Zügigkeitsverbesserer einzusetzen, sind sehr wahrscheinlich die Zugriffsmöglichkeit und der Preis entscheidend.

Diskussion der Ergebnisse

Die verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffe der Vaseline bestehen aus:

1. 10—22% vermutlich rein methylverzweigter Kohlenwasserstoffe mit mittlerem Molekulargewicht von

375—576. Die Kohlenwasserstoffketten bestehen aus 23—34 C-Atomen und weisen 2.2—6.4 seitenständige Methylgruppen auf.

2. 18—45% vermutlich langkettig verzweigter Kohlenwasserstoffe mit mittlerem Molekulargewicht von 392 bis 685 und durchschnittlich 17% Methylgruppen.
3. 19—54% Paraffinölanteile mit mittlerem Molekulargewicht von 319—503.

Die Zügigkeit der Vaselinen wird überwiegend durch die vermutlich langkettig verzweigten KW bestimmt. Diese und die ungesättigten KW sind fast immer zügiger als die daraus resultierende Vaseline. Die Viskosität der Paraffinölanteile korreliert mit dem Molekulargewicht (1-P) 100 = 99%. Eine Abhängigkeit von Strukturgruppenanteilen ist nicht zu erkennen.

An Hand der vermutlich rein methylverzweigten Kohlenwasserstoffe ergibt sich eine Möglichkeit der Korrektur der bekannten Überbewertung des Molanteils X_{CH_2} lang bei der IR-Strukturgruppenanalyse nach *H. Luther* und *H. H. Oelert*.

Frau *M. Behr* sind wir für die sehr geschickte Mitarbeit bei der experimentellen Durchführung und Auswertung zu großem Dank verpflichtet. Für die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung danken wir Herrn *B. Walter* verbindlich.

Eingegangen am 8. Januar 1976.

Kontaminationsmöglichkeiten durch Anwendung von Kosmetika*

Von *J. Meyer-Rohn*** , Universitäts-Hautklinik, Hamburg-Eppendorf

Durch moderne hygienische Herstellungsverfahren kann damit gerechnet werden, daß Kosmetika frei von pathogenen Keimen vom Hersteller an den Verbraucher gelangen. Insofern hat sich im Vergleich zu früheren Jahren zweifellos ein Panoramawechsel vollzogen. Kontaminationsmöglichkeiten liegen heute mehr auf der Seite des Verbrauchers, z. B. bei gemeinsamer Benutzung von Kosmetika in offenen Salbentiegeln, wie es im Familienkreis üblich ist. Die Bedingungen, die zum Angeben einer Infektion auf der Haut notwendig sind, werden diskutiert. Eigene Beobachtungen über Pyodermien aus kontaminierten Kosmetika liegen an einem Beobachtungsgut der letzten 24 Jahre nicht vor.

Noch vor wenigen Jahren und auch auf der DGF-Tagung 1966 in Hannover standen der Keimgehalt in Körperpflegemitteln, die Probleme der chemischen Konservierung von Kosmetika, die Frage ob ein Kosmetikum keimfrei an den Verbraucher gebracht werden muß oder zumindest frei von pathogenen Keimen sein soll im Brennpunkt der Diskussionen. Es wurden Verbesserungsvorschläge vor allem seitens der Hygieniker und Mikrobiologen an die Hersteller gerichtet mit dem Tenor: Prophylaxe bereits bei der Herstellung der diversen Zubereitungsformen! Das heißt Überprüfung der hygienischen Verhältnisse bei Herstellung und Abfüllung kosmetischer Präparate, Menge und Art der zu ver-

Possible Contaminations by the Use of Cosmetics

Modern hygienic manufacturing processes ensure that cosmetics free of pathogenic germs are delivered by the producer to the consumer. In this respect the situation has changed compared to past years. Possible contaminations occur today mainly at the consumer's side, for example if cosmetics in open containers are used commonly, as practiced in families. Conditions that lead to skin infection are discussed. Pyoderma resulting from contaminated cosmetics have not been observed by the author during the past 24 years.

wendenden Konservierungszusätze sowie die Beschaffenheit von Behältnissen, ob aus Blech, Plastik oder Porzellan etc.

Die damaligen Diskussionen haben gute Früchte getragen: die meisten Kosmetika in Salben- oder Cremeform werden heute weitgehend keimfrei hergestellt bzw. kommen sie zumindest ohne pathogene Keime (Staphylokokken, Streptokokken, *E. coli* *Pseudomonas pyocyanea*, *Proteus*, Hefearten, um nur die wichtigsten zu nennen) an den Verbraucher.

Die kosmetische Industrie hat also bei der Herstellung und beim Abfüllen ihrer Erzeugnisse hygienisch-prophylaktische Maßnahmen getroffen, die weitgehend gewährleisten, daß die Produkte steril oder zumindest frei von pathogenen Keimen an den Verbraucher gelangen. Unter diesen Maßnahmen ist folgendes zu verstehen:

1. Verarbeitung einwandfreien Rohmaterials

* Vortrag anlässlich der DGF-Vortragstagung in Hamburg am 8. Oktober 1975.

** Anschrift des Verfassers: Prof. Dr. *J. Meyer-Rohn*, Universitäts-Hautklinik, Martinistraße 52, 2000 Hamburg 20.