

wir eine andere Bakterie isoliert, die auf solchen Sulfonaten gezüchtet werden konnte, und zwar wieder ein *Pseudomonas*. Diese Bakterie kann jedoch nicht auf den kurzkettigen Sulfonaten, die wir bei den beschriebenen Untersuchungen benutzt haben, gezüchtet werden. Auch bei dieser erweiterten Untersuchung wurde festgestellt, daß der Abbau von z. B. Dodecylsulfonat über die Hydroxylierung des α -C-Atoms und die Bildung des Aldehyds und Sulfits aus dem Aldehyd-Sulfit-Komplex verläuft. Bei den langkettigen Sulfonaten haben wir ebenfalls den Abbau über eine Hydroxylierung der Methylgruppe untersucht. In diesem Falle haben wir jedoch

einen solchen zusätzlichen Abbauweg nicht feststellen können.

Dies bedeutet nicht, daß der Abbau von Alkansulfonaten über die Oxydation der endständigen Methylgruppe in der Natur bei anderen Mikroorganismen niemals vorkommen wird. Es ist möglich, daß dieser Abbauweg einmal gefunden wird. Die beschriebenen Untersuchungen weisen jedoch deutlich darauf hin, daß im Oberflächenwasser und im Belebungsverfahren der Abwasserbehandlung der Abbauweg über die aerobe Hydroxylierung des α -C-Atoms und die Bildung des instabilen Aldehyd-Sulfit-Komplexes der wichtigste ist.

Der Einfluß chemischer und physikalischer Meßdaten auf die Gebrauchseigenschaften von Vaseline, 4. Mitteilung: Physikalische Bestimmungen*

Von H. Schmidt und H. Sucker**

Die in verschiedenen Arzneibüchern angegebenen physikalischen Meßmethoden werden an 28 Vaselinen unterschiedlicher Provenienz überprüft, und als Maß für die Reproduzierbarkeit wird die relative Standardabweichung ermittelt. Dabei erweist sich für die Bestimmung des Schmelzverhaltens der Erstarrungspunkt am rotierenden Thermometer als besonders geeignet. Die rheologischen Eigenschaften von Vaselinen werden mittels T-förmigen Spindeln mit dem Brookfield-Rotationsviskosimeter an gesicherten und ungesicherten Proben untersucht. Die Planimetrie der Histeresisfläche und der Vergleich der gesicherten und ungesicherten Vaselinen werden als gut reproduzierbare Parameter mit hohem Informationsgehalt herausgestellt. Für eine Untersuchung des Feststoffanteils in Vaselinen in Abhängigkeit von der Temperatur wird die Dilatometrie herangezogen. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Vaseline-schichten wird der Benetzungswinkel von Wassertropfen gemessen. Die am besten reproduzierbare Werte liefernde Ölzahlbestimmung ist die gravimetrische Bestimmung im klimakonstanten Prüfraum. Besondere Bedeutung für die Qualität wird dem Quotienten der Ölzahlen aus gescherter und ungescherter Vaseline zukommen.

Impact of Chemical and Physical Data on the Practical Properties of Vaseline 4: Physical Determinations

The physical methods prescribed in various pharmacopae have been tested on 28 different samples of vaseline, and the relative standard deviations have been determined. Solidification point, determined on rotating thermometer is found to be very well suited for the determination of melting behaviour. Rheological properties of the vaselines have been investigated in a Brookfield rotary viscometer using sheared and unsheared samples. The area of histeresis curve, as determined by planimetry, and the comparison of sheared and unsheared vaselines are well-reproducible parameters which provide valuable information. Dilatometry has been employed for the determination of solids in vaseline as a function of temperature. Surface tension of vaseline layers has been determined by measuring the angle of wetting of water droplets. Oil number is determined in a most reproducible manner by gravimetry in laboratories having constant atmospheric conditions. Quotient of oil numbers of sheared and unsheared vaselines is very significant criterium for their quality.

4. Physikalische Bestimmungen

Vaseline, ein Gemisch vorwiegend gesättigter Kohlenwasserstoffe, stellt seit fast 100 Jahren den wichtigsten

Influence des données de mesure chimiques et physiques sur les propriétés d'emploi des vaselines 4: Déterminations physiques

Les méthodes de mesure physiques indiquées dans diverses pharmacopées sont vérifiées sur 28 vaselines de provenance distincte et l'écart standard relatif est déterminé comme mesure de la reproductibilité. Pour une étude de la fraction solide dans les vaselines en fonction de la température, on recourt à la dilatométrie. Pour la détermination de la tension superficielle des couches de vaseline, on mesure l'angle de mouillage des gouttes d'eau.

Влияние данных химического и физического измерения на потребительные свойства вазелина. Сообщение 4: физические определения.

Приведенные в различных фармакопеех методы измерения проверялись на 28 вазелинах различного происхождения. Мерой воспроизводимости служило относительное стандартное отклонение. При этом особенно показательной для поведения при плавлении оказалась точка застывания на ротационном термометре. Реологические свойства вазелинов изучались ротационным вискозиметром Брукфилда на срезанных и несрезанных пробах с применением T-образных спиделей. Планimetрия плоскости гистерезиса и сравнение срезанных и несрезанных вазелинов оказались хорошо воспроизводимыми параметрами высокой степени информации. Для исследования доли твердых веществ в вазелинах в зависимости от температуры применяется dilatometрия. Для определения поверхностного натяжения вазелиновых слоев измеряется угол смачивания водяными каплями. Определение масляного числа, дающее наиболее воспроизводимые значения, состоит в гравиметрическом определении в испытательной камере постоянного климата. Особенно значительным для качества следует рассматривать соотношение масляных чисел срезанных и несрезанных вазелинов.

Rohstoff für Salbengrundlagen dar. Ihre große Bedeutung im Arzneischatz veranschaulicht die Tatsache, daß Vaseline in allen modernen Arzneibüchern aufgenommen ist. Vergleicht man, wie in Tab. 1 aufgeführt, die physikalischen Meßmethoden der einzelnen Arzneibuchmonographien, so stellt man überrascht fest, daß entweder recht unterschiedliche Kennzahlen von den einzelnen Arzneibüchern zur Qualitätskontrolle von Vase-

* 3. Mitteilung: Fette · Seifen · Anstrichmittel 74, 304 [1972].
** Anschrift der Verfasser: Dr. H. Schmidt und Prof. Dr. H. Sucker, Institut für Pharmazeutische Chemie, Abt. für Pharmazeutische Technologie, 2 Hamburg 13, Laufgraben 28.

Tabelle 1

Physikalische Bestimmungsmethoden und Gebrauchseigenschaften von Vaseline

Methode	Physikalische Bestimmungsmethoden		Gebrauchseigenschaften
	s_{rel}	Pharmakopoe z. B.	
Dichte	0.072 %	Gall.; USP.	Einreibbarkeit
Brechungsindex	< 0.01 %	Ned.	Viskosität, Nachhärten
Steigschmelzpunkt	1.3 %	Nord.	Zügigkeit
Tropfpunkt	0.67 %	BP.; DAB-DDR; Helv.; ÜAB.	Blutungsneigung
Erstarrungspunkt (rot. Therm.)	0.33 %	DAB-BRD; USP.	Ölaufnahmevermögen
Klarschmelzpunkt < z. B. 60° C	—	DAB-BRD, DDR; ÜAB.	Aufsaugbarkeit im Wundtextil
Penetration	0.65 %	USP; (DAB-DDR).	Wasserdurchlässigkeit
Ölzahl	—	DAB-DDR; (Ned.).	Emulgierbarkeit; Menge, Güte
Klatschtest	—	DAB-BRD.	Pigmentaufnahmevermögen
mikroskopische Betrachtung	—	Helv.; Ned.; ÜAB.	Wirkstoff freigabe

line herangezogen werden, oder daß, wie im Falle des Schmelzverhaltens, verschiedene Bestimmungsmöglichkeiten angewendet werden, ohne daß sich ein bestimmtes Analysenverfahren als optimal allgemein durchgesetzt hat. Die Erklärung ist wohl darin zu finden, daß für die interessierenden Gebrauchseigenschaften, von denen einige ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt sind, die Zuordnung zu den Ergebnissen der physikalischen Messungen schwer fällt oder auch ganz unmöglich ist. Sicher wird das Schmelzverhalten die Viskosität und das Aufsaugvermögen im Wundtextil beeinflussen, die Ölzahl etwas über die Blutungsneigung aussagen und der Penetrometerwert mit der Viskosität zusammenhängen. Aber selbst da sind die genauen quantitativen Zusammenhänge unbekannt und für viele Gebrauchseigenschaften, wie Einreibbarkeit, Nachhärten, Zügigkeit und Verarbeitungseigenschaften, wie Emulgierbarkeit, Pigmentaufnahmevermögen, sind geeignete Kennzahlen unbekannt. Noch völlig unbearbeitet ist die Wirkstoff freigabe aus verschiedenen zusammengesetzten Vaselinen. Ziel unserer Arbeit war es, die physikalischen Bestimmungsmethoden der verschiedenen Arzneibücher kritisch nachzuprüfen, weitere möglichst aussagekräftige Meßmethoden zur Vaselinequalitätskontrolle heranzuziehen und Zusammenhänge zwischen den physikalischen Meßdaten und den Gebrauchseigenschaften aufzuspüren.

4.1. Physikalische Bestimmungsmethoden der Arzneibücher

Die in Tab. 1 aufgeführten physikalischen Bestimmungsmethoden wurden auf alle 28 Vaselinmuster angewendet, und durch Mehrfachbestimmungen wurden die relativen Standardabweichungen s_{rel} in % bestimmt (Tab. 1).

Versuchsbedingungen

Dichte nach DGF-Einheitmethode C-IV 2 (52) bei 25° C. Brechungsindex n_D bei 60° C, weil alle Proben bei dieser Temperatur flüssig waren.

Steigschmelzpunkt nach DAB 7-BRD, identisch mit DGF C-IV 3a.

Tropfpunkt nach DAB 7-DDR.

Erstarrungspunkt DAB 7-BRD, identisch mit ASTM-D938-49.

Penetration nach USP XVII, identisch mit DIN-51 804, Bl. 1 (1965).

Ölzahl nach DAB 7-DDR hat sich als wenig reproduzierbar erwiesen, siehe Abschn. 4.2.4.

Durch Korrelationsrechnung ergab sich, daß die verschiedenen Methoden zur Prüfung des Schmelzverhaltens in sehr hoher Korrelation miteinander stehen, so daß die Bestimmung des Erstarrungspunktes am rotierenden Thermometer wegen der besten Reproduzierbarkeit (Tab. 1) als geeignetste Methode erscheint.

Die Ergebnisse von 5 Vaselinen zeigt Tab. 2.

Tabelle 2

Physikalische Bestimmungsmethoden der Arzneibücher

Vaseline	$d_{4}^{25^{\circ}}$	$n_D^{60^{\circ}}$	Steig-F _p [° C]	Tropf- punkt [° C]	Erstarrungs- punkt (rot. Therm.) [° C]	Penetration [0.1 mm]
0 1	0.8688	1.4590	47.3	48.3	47.9	201
0 5n	0.8735	1.4634	45.9	48.3	47.6	200
24	0.8867	1.4661	44.5	44.7	45.1	153
A	0.8762	1.4630	54.3	54.4	54.4	164
Z	0.8635	1.4545	36.1	39.9	39.4	162

4.2. Nichtoffizinelle physikalische Bestimmungsmethoden

Die ungenügende Aussagekraft der offizinellen Methoden hat uns auch andere Verfahren überprüfen lassen.

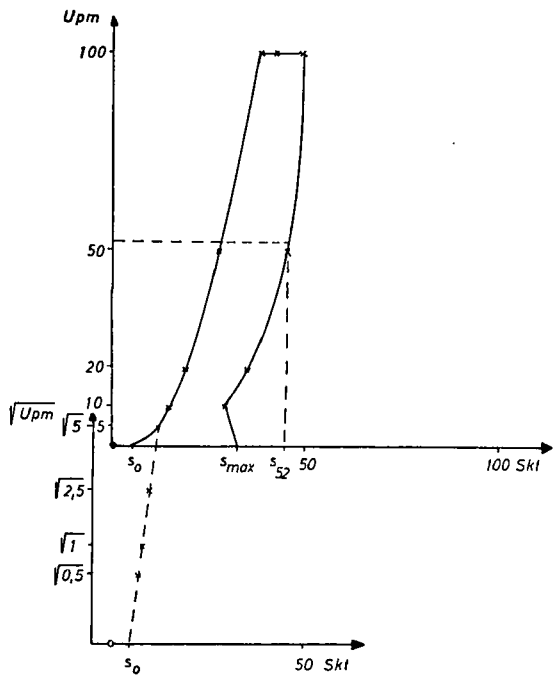
4.2.1. Rheologische Bestimmungen

Vaseline ist in ihrem rheologischen Verhalten ein „Nichtnewtonscher Körper“. Sie beginnt erst bei einer endlichen Scherkraft τ zu fließen und zeigt thixotropes oder gelegentlich auch rheopexes Fließverhalten. Die Messung in Rotationsviskosimetern nach dem Couette- oder Kegel-Platte-Prinzip stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Durch ungenügende Adhäsion der Vaseline am Scherkörper treten Gleiteffekte auf, und die Notwendigkeit, die Vaselineschmelze in der Meßeinheit erstarrten zu lassen, machen Untersuchungen zu verschiedenen Lagerzeiten nahezu unmöglich.

Diese Schwierigkeiten werden bei der Messung mit den T-förmigen Spindeln des Brookfield-HBT-Viskosimeters umgangen und die von L. E. Fryklöf¹ vorgeschlagene Versuchsanordnung und die angegebenen Berechnungsmöglichkeiten liefern eine gute Reproduzierbarkeit bei Vaselinen. Abb. 1 zeigt ein typisches Rheogramm einer aus der Schmelze erstarrten amerikanischen Vaseline. Die T-förmige Spindel gestattet es, zu jedem Zeitpunkt in einer thermostatisierten 25° C Probe zu

¹ L. E. Fryklöf, Svensk. farmac. Tidskr. 65, 753, 785, 816 [1961].

messen. Ferner enthält die Abb. die berechenbaren Parameter mit den relativen Standardabweichungen in Prozent und die daraus abgeleiteten weiteren Meßgrößen: Es bedeuten: τ_s = Praktischer Fließpunkt, gefunden zu Beginn der Messung; τ_f = Theoretischer Fließpunkt, gra-



Parameter	s_{rel}	$\frac{\tau_s}{\tau_f}$
τ_s	4,07%	
τ_f	10,8 %	$\eta_{ungeschert} - \eta_{geschert}$
U_{98}	3,5 %	
F	4,0 %	
N	5,8 %	

Abb. 1. Rheogramm von ungeschertter Vaseline 01

phisch bestimmt aus dem $\sqrt{U_{pm}}/Skt$ — Diagramm (unteres Diagramm); U_{98} = Maßzahl für die plastische Viskosität bei 52 Upm für Spindel C, entsprechend einem Schergefälle von 98 sec^{-1} nach der Beziehung

$$U = \frac{\tau_{52} - \tau_f}{dy/dt} = const (Skt_{52} - Skt_0)$$

F = Planimetrierte Fläche, welche von Aufwärts- und Abwärtskurve eingeschlossen wird; N = Maßzahl für die Geschwindigkeit des Strukturzusammenbruchs bei konstanter Schergeschwindigkeit²; τ_s/τ_f = Quotient aus praktischem und theoretischem Fließpunkt; η ungeschert — η geschert = Differenz der plastischen Viskositäten U_{98} von aus der Schmelze erstarrter Vaseline und gescherter Vaseline (5maliger Durchgang durch engen Spalt eines Dreiwalzenstuhls, 2 Std. bei 25° C temperiert). Durch Korrelationsrechnung ergab sich, daß die verschiedenen Maßzahlen für den Strukturzusammenbruch, U_{98} , F, N, τ_s/τ_f und η ungeschert — η geschert in sehr hoher Korrelation miteinander stehen. Die Planimetrie der Fläche F erscheint wegen der zusätzlichen Information der Flächenform, z. B. „Eisefekt“ von 0—10 Upm der Aufwärtskurve, als geeignetste Maßzahl.

² M. van Ooteghem, *Pharmac. Acta Helvetiae* **43**, 264 [1968].

Es wurden alle 28 Vaselinen untersucht, Tab. 3 zeigt die Ergebnisse von 5 Vaselinen.

Besonders wertvolle Informationen dürfen aus dem Vergleich des rheologischen Verhaltens von ungeschertter und stark gescherter Vaseline erwartet werden. So werden Vaselinen gefunden, die nach Scherung nahezu keine thixotrope Histeresisfläche mehr ergeben, während andere, anfänglich weniger stark thixotrope, in geringerem Maße verändert werden.

4.2.2. Dilatometrie

Die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten und damit des Schmelzverlaufs ist in der Margarineindustrie ein häufig angewendetes Verfahren³. Es wurde die Anwendbarkeit auf Vaseline erneut geprüft, nachdem L. J. Ravin und T. Higuchi⁴ das Verfahren für Vaseline für ungeeignet gehalten haben. In den eigenen Versuchen wurde die in Lit.³ und Lit.⁵ beschriebene Versuchsanordnung verwendet, und die Dilatationen bei 0° C, 25° C und 40° C wurden bestimmt und daraus die Feststoffgehalte [%] und die Differenzen der Feststoffgehalte berechnet.

Es wurden alle 28 Vaselinen untersucht. Tab. 4 zeigt die Ergebnisse von 5 Vaselinen.

Die Dilatometrie mit einer absoluten Standardabweichung von $s_{abs} = \pm 10.5 \text{ mm}^2/25 \text{ g}$ erweist sich somit als eine sehr aussagekräftige Bestimmungsmethode des Schmelzverhaltens und somit des für Salben wichtigen Wechselspiels zwischen fester und flüssiger Phase.

4.2.3. Bestimmung des Randwinkels und der Benetzungsspannung mit dem System Vaseline-Wasser

Das experimentell beobachtbare starke unterschiedliche Verhalten verschiedener Vaselinequalitäten bei Emulsionsversuchen hinsichtlich maximaler Wasseraufnahme und Stabilität bei W/O-Emulsionen und der Verteilung der inneren Phase bei O/W-Emulsionen veranlaßte die Bestimmung des Randwinkels θ^6 von Wassertropfen auf Vaselineschichten^{**}.

Versuchsbedingungen

Die zu untersuchende Vaseline wurde aufgeschmolzen und auf Objektträger als Schicht von ca. 1.5 — 2 mm aufgebracht. Die Dicke der Schicht beeinflusste das Ergebnis nicht. Zum einheitlichen Erstarren der Schichten wurden die Platten 10 Std. im Trockenschrank bei 80° C gehalten und dann stufenweise während 16 Std. auf 25° C abgekühlt. Nach 12 bis 14stdg. Temperieren bei 25° C wurde gemessen.

Mit Hilfe einer mit Mikrometervorschub versehenen Spritze mit Kanüle Nr. 18 wurden jeweils 4 μl dest. Wasser auf die Vaselineoberfläche gebracht und innerhalb 10 sec auf der Mattscheibe des Randwinkelmeßgerätes der Fa. Lorentzen & Wettres, Stockholm, die Scheitelhöhe h und der Basisdurch-

* Den Herren Prof. Dr. V. Wolf, Prof. Dr. G. Billek und Dr. T. Wieske (*Unilever Research Laboratorium Hamburg*) danken wir für anregende Diskussionen und für die Möglichkeit der Einarbeitung in die Methode verbindlich.

³ H. Hannewijk, A. J. Haighton u. P. W. Hendrikse in H. A. Boekenooogen, *Analysis and Characterization of Oils, Fats and Fat Products*, Interscience Publ., London 1964, Bd. 1, S. 119.

⁴ L. J. Ravin u. T. Higuchi, *J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit.* **46**, 732 [1957].

⁵ DGF-Einheitsmethode C-IV 3e.

⁶ G. Hirsch, *Chemie-Ing.-Techn.* **40**, 639 [1968].

** Den Herren Dr. Schuller und Dr. Hirsch (*BASF*) danken wir für die Einführung in die Methode und für die anregenden Diskussionen. Der *BASF* sind wir für erwiesene Gastfreundschaft zu Dank verbunden.

Tabelle 3
Rheologische Meßdaten ungescherter und gescherter Vaseline

Vaseline		τ_s [B. S. U. · 10 ³]	τ_f [B. S. U. · 10 ³]	τ_s/τ_f	U_{98} [P]	F [cm ²]	N [Skt/sec]	η ungeschert — η geschert [P]
0 1	ungeschert	4.0	7.5	5.9	567	15.5	25.0	259
	geschert	24.19	3.75	6.4	308	7.4	12.2	
0 5n	ungeschert	49.0	8.25	5.9	681	18.4	25.0	334
	geschert	33.6	4.95	6.8	347	8.8	17.0	
24	ungeschert	214.7	12.8	16.7	1270	59.5	93.0	978
	geschert	47.4	6.0	7.9	292	9.3	12.3	
A	ungeschert	123.7	6.15	20.0	1115	41.8	55.0	827
	geschert	21.6	2.55	8.5	288	7.0	9.0	
Z	ungeschert	156.6	7.5	20.9	618	21.5	21.0	520
	geschert	4.65	1.65	2.8	98	0.4	0	

Tabelle 4
Dilatationen und Feststoffgehalte von Vaselinen

Temperatur	0° C		25° C		40° C		Änderung des Feststoffgehalts [0%]	
	D_{00}	% Fest	D_{250}	% Fest	D_{400}	% Fest	25° — 0° C	40° — 25° C
0 1	975	83.0	535	36.6	205	12.5	46.4	24.1
0 5n	855	81.1	485	36.1	185	12.2	45.0	23.9
24	885	81.5	650	47.4	175	11.3	34.1	36.1
A	730	78.5	505	41.4	260	18.7	37.1	22.7
Z	1305	86.8	765	42.7	30	1.5	44.1	41.2

messer d des liegenden Tropfens ausgemessen. Der Randwinkel θ wird nach folgender Gleichung erhalten:

$$\operatorname{tg} \left(\frac{\theta}{2} \right) = \frac{2h}{d}$$

Aus dem Winkel θ kann die Benetzungsspannung $\sigma_{s/l}$ errechnet werden ($\sigma_{f(H_2O)} = 72.8$ dyn/cm):

$$\sigma_{s/l} = \sigma_f \cdot \cos \theta$$

Mit Hilfe der im BASF-Labor routinemäßig verwendeten Isotensoliquide⁷ für Wasser bei 20° C wurde die Oberflächenspannung σ_s der Vaselinequalitäten graphisch ermittelt.

Es wurden alle 28 Vaselinen geprüft; die Ergebnisse sind identisch mit den Meßwerten, die mit der von G. Hirsch⁸ selbstgebauten Apparatur erhalten wurden. Tab. 5 zeigt die Ergebnisse von 5 Vaselinen. Die rel. Standardabweichung s_{rel} , θ betrug 0.7 %.

Tabelle 5
Randwinkelmessung am System Vaseline/Wasser bei Zimmertemperatur

Vaseline	θ [°]	$\sigma_{s/l}$ $\left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}} \right]$	σ_s $\left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}} \right]$
0 1	118	—33.8	13.1
0 5 n	118.5	—34.4	12.8
24	109	—23.5	17.7
A	117	—32.8	13.6
Z	105	—18.6	20.0

Die Ergebnisse zeigen, daß die Unterschiede der Randwinkel zwischen einzelnen Vaselinen die Versuchsstreuung weit übersteigen.

4.2.4. Olzahlbestimmung

Als Maß für die unerwünschte Olabscheidung von Vaseline hat sich die Bestimmung der Olzahl eingebürgert (z. B. DAB 7-DDR). Viele der bisherigen Vor-

⁷ P. J. Sell u. A. W. Neumann, Z. physic. Chem., N. F. 41, 183 [1964]; Angew. Chem. 78. 321 [1966].

schläge lieferten wenig gut reproduzierbare Werte. Erst die gravimetrische Olzahlbestimmung nach F. Gstirner und E. Binde⁹ besonders in der Ausführung nach M. Abel⁹ hat hier Abhilfe geschaffen. Sehr wesentlich bei der Bestimmung ist die Vorbehandlung der Probe. Um eine sinnvolle Gebrauchsprüfung durchzuführen, erschien es zweckmäßig, die Vaseline nicht nur aus der erstarrten Schmelze, sondern auch in gesichertem Zustand zu untersuchen. Als Ausdruck für das Ölbindevermögen unter mechanischer Beanspruchung wurde der Quotient aus den gesicherten und ungesicherten Olzahlen gebildet. Eine gute Vaseline, d. h. eine, die ihre flüssige Phase auch unter Belastung (z. B. durch Rühren) nicht verliert, sollte einen möglichst kleinen Quotienten haben. Vaselinen mit höheren Werten sind solche, die bei Scherung einen starken Strukturzusammenbruch erleiden. Die Absolutwerte dürfen bei einer solchen Beurteilung natürlich nicht außer acht gelassen werden.

Versuchsbedingungen*

Gescherte Vaseline: Von den nach 5maligem Durchgang durch den engen Spalt eines Dreiwalzenstuhls erhaltenen Vaselineproben wurden sofort nach der letzten Passage etwa 3 g entnommen und mit Hilfe einer Schablone auf ein Rundfilter von 18.5 cm Durchmesser (S & S, Nr. 595) aufgestrichen, das zuvor mindestens 48 Std. in einer Kammer bei 47 bis 48 % relativer Feuchte gelagert hatte (gesättigte wäßrige Lösung von $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$) und danach auf einer analytischen Waage tariert worden war. Die Schablone war eine kreisförmige, in der Mitte durchbohrte PVC-Platte von 0.24 cm Höhe mit 9 cm äußerem und 1 cm innerem Radius.

Die Vaseline wurde mit einem Spatel in die innere Bohrung gestrichen, der Überschuß entfernt und die Schablone

⁸ F. Gstirner u. E. Binde, Scientia pharmac. 34, 4 [1966].

⁹ M. Abel, persönliche Mitteilung.

* Herrn Dr. Abel danken wir für die Möglichkeit der Einarbeitung in die Methode verbindlich.

anschließend vorsichtig vom Papier abgehoben. Das aufgetragene Volumen betrug 0.75 cm³, das Gewicht der eingesetzten Menge lag um 0.6 g. Das Filter samt Vaseline wurde gewogen, auf ein Uhrglas aufgelegt und 24 Std. in einen auf 30° C und 49 bis 50 % relative Feuchte eingestellten Trockenschrank gebracht. Dann wurde die Vaseline vorsichtig mit einem Spatel entfernt. Nach weiteren 6 Std. Abkühlzeit in der Kammer wurde das Filter gewogen. Die Differenz zur Tara als prozentualer Anteil der eingesetzten Vaselinemenge wurde als Ölzahl bezeichnet.

Für jede Vaseline wurden 3 voneinander unabhängige Parallelversuche ausgeführt und der Mittelwert bestimmt, $s_{abs} \leq \pm 1.6\%$.

Ungescherte Vaseline: In tarierten, oben offenen zylindrischen Glasnapfen von 2.5 mm innerer Höhe und 2 cm innerem Radius wurden etwa 0.6 bis 0.7 g Vaseline bei 70° C im Trockenschrank geschmolzen und, wie in Abschnitt 4.2.3. beschrieben, erstarren gelassen. Die außen anhaftende Vaseline wurde entfernt und die Oberfläche vorsichtig mit einer scharfen Rasierklinge plan abgestrichen. Die Napfe wurden gewogen und umgekehrt auf ein klimatisiertes und tariertes Rundfilter von 18.5 cm Durchmesser (S & S, Nr. 595) gelegt und sacht angedrückt. Es mußte Sorge getragen werden, daß die Vaseline auf dem vollen Durchmesser mit dem Filterpapier Kontakt hatte.

Das Filter samt Vaselinenaufopf wurde auf ein Uhrglas gelegt und in einen auf 30° C und 49 bis 50 % relative Feuchte eingestellten Trockenschrank gebracht. Nach 24 Std. wurde das Filterpapier herausgenommen und der Vaselinenaufopf vorsichtig mit einem Spatel entfernt. Nach weiteren 6 Std. Abkühlzeit in der Kammer wurde das Filter gewogen.

Die Differenz zur Tara als prozentualer Anteil der eingesetzten Vaselinemenge wurde als Ölzahl bezeichnet. Für jede Vaseline wurden 2 bis 3 Parallelversuche ausgeführt und der Mittelwert bestimmt, $s_{abs} = \pm 1.6\%$.

Es wurden alle 28 Vaselinen untersucht, Tab. 6 zeigt das Ergebnis von 5 Vaselinen.

Bei noch stärkerer Bearbeitung als 5maligem Durchgang durch den Dreiwalzenstuhl stieg die Ölzahl noch weiter an. Die Zunahme der Ölzahl in Abhängigkeit von der Zahl der Hübe in einem Fettknetzer⁹ wurde für Vaseline 01 bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 7.

Tabelle 6

Ölzahlbestimmung an gescherten und ungescherten Vaselinen

Vaseline	Ölzahl geschert	Ölzahl ungeschert	$\frac{\text{ÖZ geschert}}{\text{ÖZ ungeschert}}$
01	11.2	6.2	1.8
05 n	10.6	7.3	1.5
24	45.4	5.5	8.3
A	15.8	4.2	3.8
Z	64.0	20.4	3.1

Tabelle 7

Zunahme der Ölzahl in Abhängigkeit von der Vorbearbeitung für Vaseline 01

Vorbearbeitung	Ölzahl [%]
keine	4.8
100 Hübe	7.1
200 Hübe	8.9
300 Hübe	10.5
400 Hübe	11.8
500 Hübe	12.8

Die Bearbeitung mit dem Dreiwalzenstuhl fällt danach zusammen mit einer Behandlung durch etwa 350 Hübe im Fettknetzer.

Der Einfluß enzymhaltiger Waschmittel auf den Eiweiß- und Lipidmantel der Haut*

Von W. Schneider**

Bioaktive enzymhaltige und enzymfreie Waschmittel unterscheiden sich in ihrer Hautverträglichkeit nicht signifikant. Während die trockene (sebostatische) Haut von allen Waschmitteln etwas stärker angegriffen wurde, fand sich bei der wasser- und lipidreichen seborrhischen Haut eine ungewöhnlich gute Verträglichkeit, selbst bzw. insbesondere für die Kochwaschmittel. Der primäre Hautzustand war vom Hauttyp und vom Alter abhängig. An keinem der 609 Probanden wurden Anzeichen einer Sensibilisierung im Sinne der Ekzematization oder der Rhino-Conjunctivitis festgestellt. Ganz speziell zeigte sich wiederum die Bedeutung des Lipidmantels der Haut bzw. des Wasserlöslichen für die Toleranz gegenüber Waschmitteln einschließlich der enzymhaltigen.

Influence of Enzyme-Containing Washing Agents on Protein- and Lipid-Layer of the Skin

Bioactive enzyme-containing washing agents differ very little from washing agents free of enzymes with regard to their skin tolerance. Whereas dry (sebostatic) skin is attacked more strongly by all the washing agents, water and lipid-rich seborrhic skin exhibits excellent tolerance towards such washing agents. Primary state of the skin is dependent on the skin-type and age. None of the 609 subjects tested have shown any ekzematization or rhino-conjunctivitis. These studies reveal the significance of lipid layer of the skin in the tolerance towards washing agents, including those containing enzymes.

* Vortrag anlässlich der DGF-Vortragstagung in München am 14. Oktober 1971.

L'influence des détergents aux enzymes sur le manteau protidique et lipidique de la peau

La compatibilité cutanée des détergents bioactifs ne diffère guère de celle des détergents exempts d'enzyme. Si la peau sèche (sebostatique) est attaquée un peu plus fortement par tous les détergents, la peau séborrhéique riche en eau et lipides accuse une compatibilité remarquablement bonne, même pour les détergents à bouillir. L'état cutané primaire était fonction du type de peau et de l'âge. Aucune des 609 personnes soumises à l'épreuve n'a présenté de symptômes d'une sensibilisation.

Влияние энзимсодержащих мощных средств на белковые и липидные слои кожи.

Биоактивные моющие средства, содержащие или не содержащие энзимы, по переносимости кожей заметно не различаются друг от друга. Тогда как сухая (себостатическая) кожа всеми моющими средствами повреждается немного сильнее, себорройная кожа, содержащая много воды и липидов, показывает необычайно хорошую стойкость, даже или специально против отварочных моющих средств. Первичное состояние кожи зависело от типа кожи и от возраста. Ни у одного из 609 подопытных лиц наблюдались симптомы сенсбилизации в смысле экзематизации или рино-конъюнктивита. Опять проявилось в особенности значение липидов кожи или водорастворимых веществ для толерантности против моющих средств, включительно энзимсодержащих.

** Anschrift des Verfassers: Prof. Dr. W. Schneider, Direktor der Universitäts-Hautklinik, 74 Tübingen.