

- <sup>69</sup> Gy. Biró, in: Gy. Mózsik, T. Jávör and S. Szakály, Edit., A táplálkozástudomány helyzete és feladatai Magyarországon, Budapest, Medicina K., 433, 1983.
- <sup>70</sup> M. Bedó, Ö. Gaál, A. Gergeby, Gy-né Válás, P. Czuczay, E. Bernolák and L. Barta, in: Gy. Mózsik, T. Jávör and S. Szakály, Edit., A táplálkozástudomány helyzete és feladatai Magyarországon, Budapest, Medicina K., 561, 1983.

- <sup>71</sup> M. Berger, P. Berchtold and M. Zimmermann, Dtsch. med. Wschr. 105, 1297 [1980].
- <sup>72</sup> G. Wolfram, Fette · Seifen · Anstrichmittel 84, 612 [1982].
- <sup>73</sup> A. Wretling, Am. J. Clin. Nutr. 36, 366 [1982].

Received 5<sup>th</sup> December 1983

## Untersuchung der Ölzahl therapeutischer Vaseline – Kritische Wertung der Methoden

Von I. Erös, E. Ugri-Hunyadvári und E. Soós-Csányi \*

Es wurden die Ölzahlen von 15 verschiedenen zusammengesetzten weißen Vaselinen mit vier – in ihrer Ausführung unterschiedlichen – Methoden untersucht und die Fehler der einzelnen Methoden unter Angabe der Standardabweichungen und der Variationskoeffizienten analysiert. Anhand der Korrelations- und Regressionsanalysen wurden die Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen und über diese die wesentlichen Gesichtspunkte der Art der Ausführung studiert. Es wurde festgestellt, daß die auf der gravimetrischen Messung beruhende Methode präzise und charakteristische Ergebnisse liefert. Eine Korrelation wurde zwischen der Strukturviskosität der Vaseline, dem Solvationsvermögen der gerüstbildenden Komponenten und den Ölzahlwerten gefunden.

### Einleitung

Die Ölzahl (Blutungszahl, bleeding no) ist eine der wichtigen Kennzahlen für die Qualität von therapeutischer und kosmetischer Vaseline. Diese Kennzahl gibt das Ausmaß des Flüssigkeitsaustritts, die Blutungstendenz (bleeding tendency) an und läßt sich quantitativ bestimmen. Die Notwendigkeit der Untersuchung des Flüssigkeitsaustritts und ihre quantitative Bestimmung ergab sich aus der Beobachtung, daß aus Vaseline – insbesondere aus jenen Präparaten, die zwecks Erzielung einer weicherer Konsistenz mit Paraffinöl verdünnt worden waren – im Laufe der Lagerung Flüssigkeit austrat.

Zur Untersuchung dieses Verhaltens hatten Kinsel und Phillips<sup>1</sup> als erste eine Methode ausgearbeitet, die von vielen Autoren angewandt und weiterentwickelt wurde<sup>2,9</sup>. In mehreren Arzneibüchern<sup>10,11</sup> ist die Bestimmung der Ölzahl zur Beurteilung der Qualität der Vaseline offiziell vorgeschrieben.

Entscheidend für den Flüssigkeitsaustritt ist die Synäresis. Die Gelstruktur der Vaseline schrumpft dabei zusammen, und die mechanisch eingeschlossene Flüssigkeit tritt in mehr oder weniger großem Maße aus. Somit steht die Frage in engem Zusammenhang mit dem Mechanismus der Flüssigkeitsbindung. Aus der Gelstruktur tritt diejenige Flüssigkeitsmenge aus, die energetisch nicht an das Gerüst gebunden ist und sich nicht in solvatiertem Zustand, sondern lediglich in mechanisch eingeschlossener Form befindet<sup>6</sup>.

Die zur Bestimmung der Ölzahl dienenden Methoden basieren darauf, daß die Synäresis mittels einer bestimmte Zeit anhaltenden thermischen Belastung beschleunigt wird. Die Untersuchungstemperatur ist im allgemeinen der Hauttemperatur angepaßt. Die Vorbereitung der Testproben (z. B.

### Examination of the Bleeding Number of Therapeutical White Petrolates – Evaluation of Methods

The authors examined the bleeding number of 15 therapeutical white petrolates of different composition with four methods. They analysed the defects of each method by giving the values of standard deviation and the variation coefficient. They studied the correlation between the results by correlation and regression analysis and through this the essential elements of the method. They established that it is the method based on gravimetric measurement that gives accurate and characteristic results. They found a correlation between the structural viscosity of the vaselines, the solvating capacity of structure-forming components and values of the bleeding number.

vorhergehendes Schmelzen, mechanische Behandlung usw.) und die Dauer der Wärmebelastung sind im Falle der einzelnen Methoden verschieden. Besonders die mechanische Bearbeitung beeinflußt die Trennung des Öles. Schmidt und Sucker<sup>8</sup> stellten fest, daß eine vorhergehende Behandlung der Probe in der Dreiwalzenmühle die Werte der Ölzahl auf das 2- bis 8fache erhöht.

Beim Vergleich der verschiedenen Methoden fanden wir, daß die folgenden Faktoren einen Einfluß auf den Wert der Ölzahl und die Genauigkeit der Methoden haben:

die Vorbereitung der Vaseline,  
die Art der Gestaltung des Probekörpers,  
die Masse und das Volumen des Probekörpers,  
die Berührungsfläche von Probekörper und Filtrierpapier,  
die Untersuchungstemperatur,  
die Dauer der Hitzebelastung und  
die Genauigkeit der Bestimmung des ausgetretenen Öles.

Ziel unserer Forschungsarbeiten war die vergleichende Untersuchung und kritische Bewertung der einzelnen Methoden. Die kritische Analyse liefert eine Basis zur Erarbeitung einer Methode, die hinreichend genau ist und die die Bindungsverhältnisse zwischen den festen und flüssigen Komponenten getreu widerspiegelt.

### Material und Methoden

Für die Untersuchungen dienten 15 künstliche Vaseline unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Versuchsmuster wurden vom Unternehmen „Tiszai Köolajipari Vállalat“ hergestellt. Das feste Gerüst der Vaseline bildeten vier unterschiedlich beschaffene Erdölparaffine und die flüssige Phase zwei verschieden viskose Paraffinöle.

Zur Untersuchung des Ölaustritts wurden vier Methoden ausgewählt. Die Durchführungsmodalitäten der Methoden (Art und Weise der Probekörperherstellung, Untersu-

\* Anschrift der Verfasser: Dr. I. Erös, E. Ugri-Hunyadvári und E. Soós-Csányi, Pharmazeutisch-Technologisches Institut der Medizinischen Universität, Eötvös u. 6., H-6720 Szeged, Ungarn.

chungstemperatur, Dauer der thermischen Belastung) waren identisch. Die Art der Auswertung war jedoch unterschiedlich. Die Untersuchungsmodalitäten enthält Tab. 1.

war konstant, desgleichen auch die Berührungsfläche ( $\sim 3.14 \text{ cm}^2$ ); die Testtemperatur betrug  $37 \pm 0.5^\circ \text{C}$ , die Untersuchungsdauer 4 Stunden. Beim Auswerten wurde der

Tabelle 1

Methode	Vorbearbeitung	Durchführungsmodalitäten der Ölzahlbestimmungsmethoden						Norm
		Masse (g) der Probe	Volumen ( $\text{cm}^3$ )	Berührungsfläche ( $\text{cm}^2$ )	Temperatur ( $^\circ \text{C}$ )	Zeit (Stunden)	Art der Auswertung	
I	Homogenisierung	0.5–0.6	$\sim 0.63$	3.14	$30 \pm 0.5$	24	gravimetrisch	max. $16\%^{5,7}$
II	Schmelzen, Homogenisierung	$\sim 0.20$	konstant	0.79	$34 \pm 0.5$	8	Durchschnitt der Durchmesser	max. $70 \text{ mm}^{10,11}$
III	Homogenisierung	1.0	veränderlich	3.14	$37 \pm 0.5$	4	Durchmesser, Fläche <sup>11</sup>	max. $25 \text{ mm}^3$ $1.8\text{--}2.5 \text{ cm}^2$ <sup>12</sup>
IV	Homogenisierung	veränderlich	5 Tropfen	veränderlich	$30 \pm 0.5$	24	Durchmesser	max. $25^{1,1}$

#### Methode I (von Gstirner und Binde<sup>2</sup>)

Anfertigung des Probekörpers: Mit Hilfe einer Schablone wurden Vaselinescheiben von 0.5–0.6 g auf Schleicher & Schüll-Filterpapier Nr. 595 aufgetragen. Die kreisförmige Öffnung der Schablone hatte einen Radius von 1 cm und eine Höhe von 2 mm. So hatte das Volumen des Probekörpers immer einen konstanten Wert ( $\sim 0.63 \text{ cm}^3$ ). Die Temperatur betrug  $30 \pm 0.5^\circ \text{C}$ , die Untersuchungsdauer 24 Stunden. Auch die Berührungsfläche von Probekörper und Filterpapier war konstant:  $3.14 \text{ cm}^2$ . Nach Ablauf der Testzeit wurden die Vaselinescheiben mit einem scharfen Messer entfernt, und die Massenzunahme des Filterpapiers wurde bestimmt. Die Ölzahl ergab sich aus dem auf die Einwägung bezogenen prozentualen Wert der ausgetretenen Ölmenge. Es wurden 5 Parallelbestimmungen durchgeführt; ermittelt wurde der kleinste und größte Durchmesser des entstandenen Ölflecks, und daraus wurde auch die von dem Fleck eingenommene Fläche des Kreisringes errechnet.

Von Keymer und Gstirner<sup>3</sup> wird im Falle guter Vaseline ein maximaler Ölaustritt von 16% angegeben.

#### Methode II (im Ph. Hg. VI.<sup>10</sup> und im 2. AB/DDR<sup>11</sup> offizielle Methode)

Die geschmolzene und dann bis zum Erkalten vorsichtig gerührte Vaseline-Probe wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend so in ein  $1 \pm 0.1 \text{ cm}$  weites fingerhutförmiges Gefäß (Testgefäß eines Tropfpunktbestimmungsgerätes) gefüllt, daß die Vaseline die weitere Öffnung des Fingerhutes mit glatter Oberfläche bedeckt bzw. abschließt. Der so vorbereitete Probekörper wurde auf die Mitte eines  $10 \times 10 \text{ cm}$  großen Schleicher & Schüll 2043/b-Filterpapiers gesetzt und auf einem Uhrglas in den Thermostaten gegeben. Die Temperatur betrug  $34 \pm 0.5^\circ \text{C}$ , die Untersuchungsdauer 8 Stunden. Dann wurde der Umfang des entstandenen Ölflecks markiert bzw. der kleinste und der größte Durchmesser desselben gemessen. Es fanden 5–10 Parallelbestimmungen statt. In den beiden Arzneibüchern ist der Mittelwert der beiden Durchmesser mit maximal 70 mm angegeben.

#### Methode III (ähnlich der Methode von Bogs und Knepper<sup>3</sup> bzw. der Qualifikationsmethode der MOBIL OIL<sup>12</sup>)

Von den untersuchten Vaseline-Proben wurde nach sorgfältiger Homogenisierung 1.0 g auf Schleicher & Schüll-Chromatographierpapier 2043/b in einem Kreis von 1 cm Radius gleichmäßig verteilt. Die Masse des Probekörpers

Umfang des entstandenen Flecks markiert und die vom Öl eingenommene Fläche bestimmt. Ein Elftel dieses Gebietes entspricht der Ölzahl. Im Falle von Vaselinen guter Qualität beträgt dieser Flächen-Quotient 1.8 bis  $2.5 \text{ cm}^2$ ; 5–8 Parallelbestimmungen wurden vorgenommen.

#### Methode IV (Originalmethode von Kinsel und Phillips<sup>1</sup>)

In die untersuchte Vaselineschmelze wurde ein Glasröhrchen von 4 mm lichter Weite getaucht, und von der mit dem Glasrohr emporgehobenen Schmelzsäule wurden aus konstanter Höhe 5 Tropfen auf Schleicher & Schüll-Papier 2043/b geträufelt. Nach dem Erstarren der Schmelze wurde das Filterpapier für 24 Stunden bei  $30 \pm 0.5^\circ \text{C}$  im Thermostaten gehalten und nach Ablauf der Untersuchungszeit die Differenz zwischen dem Durchmesser der ursprünglichen Scheibe und dem des entstandenen Ölflecks bestimmt. Dieser Wert darf höchstens 25 mm betragen<sup>1</sup>. Insgesamt wurden 5–15 Bestimmungen parallel durchgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Analyse der Genauigkeit der Methoden

Von den untersuchten künstlichen Vaselinen verschiedener Zusammensetzung sind die Werte der Ölzahl von drei typischen Proben in Tab. 2 angegeben. Die Auswahl der Proben erfolgte nach dem Gesichtspunkt, daß unter ihnen je eine mit kleiner Ölzahl (Zusammensetzung 1), mit mittlerer, an der Grenze von gut und beanstandbar befindlicher Ölzahl (Zusammensetzung 2) und eine mit großer, zu beanstandender Ölzahl (Zusammensetzung 3) vertreten war. Ein weiterer Gesichtspunkt bei der Auswahl war, daß die Streuung der mit der als Grundmethode angesehenen Methode I erhaltenen Ölzahlenwerte annähernd gleich ist.

Die Genauigkeit der Methoden wurde durch Angabe der Werte der Standardabweichung (s) und der Variationskoeffizienten (v) charakterisiert<sup>13</sup>.

In der Tabelle sind die Mittelwerte ( $\bar{X}$ ), die gemessenen kleinsten ( $x_{\text{min}}$ ) und größten ( $x_{\text{max}}$ ) Werte angegeben.

Methode I ist genau und gut reproduzierbar. Der Variationskoeffizient lag zwischen 1.5 und 3.6%, der Mittelwert der Variationskonstanten der 15 Zusammensetzungen betrug  $V_m = 2.83\%$ . Die Streuung und die Verteilung der Variationskoeffizienten sind normal; das  $x_{\text{min.}} - x_{\text{max.}}$ -Intervall ist nicht breit. Dies ist dadurch bedingt, daß das Volumen und die Berührungsfläche des Probekörpers in allen Versuchen konstant sind. Außerdem charakterisiert die gravimetrische Methode sehr präzise die Massenverringering der Probe bzw. die Massenzunahme des Filterpapiers.

Auch die Methode II ist als hinreichend genau anzusehen; der Variationskoeffizient überschreitet 10% nicht. Dieser Koeffizient ist inhomogen, er bewegte sich zwischen 1.2 und 8.8%, der Mittelwert von V ( $V_m$ ) betrug 4.22%. Das  $x_{\min.} - x_{\max.}$ -Intervall ist breit, die Intervalle der verschiedenen zusammengesetzten Vaseline überdecken einander. So sind mit dieser Methode charakteristische Daten über den Zusammenhang zwischen Ölzahl und Zusammensetzung nicht zu erhalten. Wahrscheinlich sind die kleine Berührungsfläche bzw. die weniger präzise Durchmesserbestimmung die Ursache dafür, daß die Veränderungen der Zusammensetzung nicht eine typische Veränderung der Ölzahl ergeben.

tionskonstante haben kleine Werte. Die Durchmesser- bzw. Flächenbestimmung ist weniger genau. Bei thermischer Belastung treten aus Vaseline stets kleinere oder größere Mengen flüssiger Komponenten aus. Die Menge derselben ist mittels Massenmessung gut und genau bestimmbar. Die Flächen- oder Durchmesserbestimmung spiegelt diese Veränderung nicht getreu und empfindlich wider: je nach den Versuchsbedingungen kann die gleiche Ölmenge zwischen den Fasern des Filterpapiers zu einem Fleck von kleinerer oder größerer Fläche diffundieren.

## 2. Vergleichbarkeit der Ergebnisse der einzelnen Methoden

Von den Ölfleckbewertungsmethoden haben wir die Korrelation zwischen den Ergebnissen der sich als hinreichend

Tabelle 2  
Die mit verschiedenen Methoden bestimmte Ölzahl der Vaseline

Probe	Methode I				Methode II				Methode III				Methode IV			
	$\bar{x}$ (%)	$x_{\min.}$ $x_{\max.}$ (%)	S (%)	V (%)	$\bar{x}$ (mm)	$x_{\min.}$ $x_{\max.}$ (mm)	S (mm)	V (%)	$\bar{x}$ ( $\text{cm}^2$ )	$x_{\min.}$ $x_{\max.}$ ( $\text{cm}^2$ )	S ( $\text{cm}^2$ )	V (%)	$\bar{x}$ (mm)	$x_{\min.}$ $x_{\max.}$ (mm)	S (mm)	V (%)
1	11.2	10.7 11.5	0.40	3.61	21.7	20.6 22.8	1.08	4.96	1.74	1.66 1.79	0.06	3.30	7.44	5.90 8.50	1.11	14.9
2	16.9	16.0 17.3	0.64	3.81	30.6	29.6 32.2	1.34	4.48	2.54	2.48 2.66	0.07	2.18	12.1	11.6 12.9	0.57	4.67
3	20.5	19.4 20.8	0.74	3.60	46.8	44.9 48.0	1.73	3.69	5.84	5.46 6.00	0.22	3.67	13.8	12.8 14.9	1.10	7.99

$\bar{x}$  = Mittelwerte

S = Standardabweichung

$x_{\min.}$  = Extremwerte

V = Variationskoeffizient

$x_{\max.}$

$$S = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x}-x)^2}{n-1}}$$

$$V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$$

Als genau ist auch die Methode III zu betrachten. Der Variationskoeffizient lag zwischen 2.9 und 7.4% ( $V_m = 3.9\%$ ). Der Variationskoeffizient zeigt eine normale Verteilung, das  $x_{\min.} - x_{\max.}$ -Intervall ist nicht breit.

Sehr ungenau und am wenigsten reproduzierbar ist die Methode IV. Der Variationskoeffizient schwankte zwischen 2.4 und 19.6%, die Mittelwerte ( $V_m$ ) betragen 9.03%. Die Fehlerverteilung ist inhomogen. Die Ungenauigkeit der Methode wurde auch bereits von anderen Autoren<sup>2</sup> beschrieben. Die Ursache für die großen Fehlermöglichkeiten ist in der Vorbereitung der Probekörper zu suchen. Volumen und Berührungsfläche des Probekörpers sind bei dieser Methode nicht konstant. Die Grundfläche der aus den 5 Tropfen Schmelze entstandenen Vaselinescheiben hängt vom Erstarrungspunkt ab. Zusammensetzungen mit höherem Erstarrungspunkt bildeten Scheiben mit kleinerer Grundfläche als jene mit niedrigerem Erstarrungspunkt.

Aufgrund der Analysen läßt sich feststellen, daß die Genauigkeit der Methoden und die über die Ölbindung gegebene Information (Veränderung der Ölzahl mit der Veränderung der Zusammensetzung) 1. von der Gestalt des Probekörpers und 2. von der Art und Weise der Auswertung abhängen. Allerdings sind auch Untersuchungstemperatur und -dauer von Einfluß auf den Ölzahlenwert.

Zu 1. Sind ein konstantes Volumen und eine entsprechend große konstante Berührungsfläche realisierbar, so ist die Streuung der erhaltenen Resultate nicht groß und der Versuchsfehler zeigt eine normale Verteilung. Die Veränderung der Zusammensetzung ergibt eine charakteristische Veränderung der Ölzahl.

Zu 2. Die auf der Massenmessung beruhende Bewertung liefert exakte Ergebnisse, Standardabweichung und Varia-

genau erweisenden Methoden I, II und III anhand von Korrelationsuntersuchungen und Regressionsanalysen untersucht<sup>13</sup> (Abb. 1 und 2).

Bei sämtlichen Vergleichen waren die Korrelation und die lineare Regression der Ergebnisse zu beweisen. Die Ursache für die in den Werten der Korrelationskoeffizienten ( $r$ ) und in den Werten der Signifikanzhöhe ( $p$ ) auftretenden Unterschiede haben wir in den abweichenden Durchführungsmodalitäten gesucht.

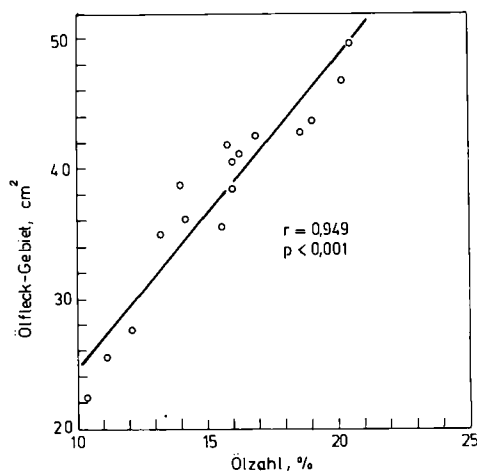


Abb. 1. Korrelation zwischen der gravimetrischen und planimetrischen Auswertung der Methode I

Abbildung 1 zeigt den Zusammenhang zwischen den mit den beiden Auswertungen von Methode I (gravimetrische Bestimmung und Flächenbestimmung) erhaltenen Resulta-

ten. Der Wert des Korrelationskoeffizienten ( $r = 0.949$ ) beweist eine enge Korrelation. Die Ungenauigkeit der auf der Flächenbestimmung beruhenden Auswertung beweist der Umstand, daß die prozentuelle Veränderung der Ölzahlenwerte nur durch eine schwankende Flächenveränderung hervorgerufen wird.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse haben wir bei allen Methoden die Fläche des vom Ölfleck gebildeten Kreisringes bestimmt. Den Vergleich zeigt Abb. 2.

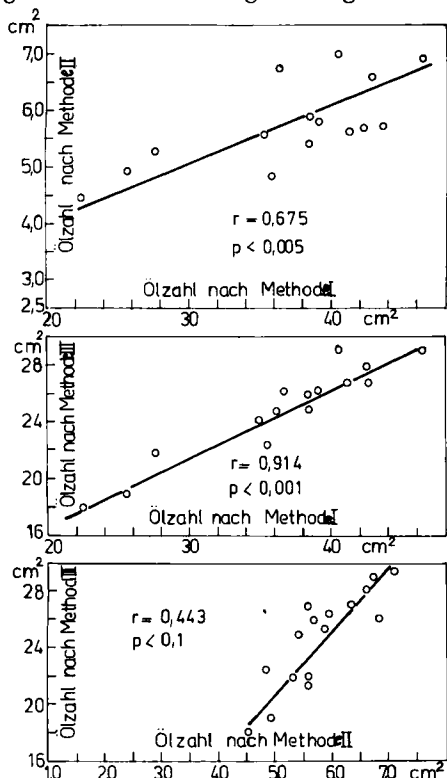


Abb. 2. Korrelation zwischen den mit den Ölzahlbestimmungsmethoden I, II und III erhaltenen Ergebnissen

tionskoeffizient ( $r = 0.675$ ) weicht wesentlich von 1 ab. Der Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden ist wenig signifikant.

Im Falle der Methoden I und III ist die Berührungsfläche identisch, abweichend sind Temperatur und Zeit. Der Korrelationskoeffizient von  $r = 0.914$  beweist einen signifikanten Zusammenhang.

Die Ausführung der Methoden II und III unterscheidet sich – außer bezüglich der Temperatur und der Dauer der thermischen Belastung – in der Größe der Berührungsfläche. Der Wert des Korrelationskoeffizienten weicht hier von 1 am stärksten ab; hier ist die Beziehung am wenigsten signifikant.

Anhand der Analyse der Korrelationskoeffizienten konnten wir feststellen, daß der ausschlaggebendste Faktor der Beziehung zwischen den Ergebnissen der einzelnen Methoden die Berührungsfläche zwischen Probekörper und Filterpapier ist. Ist diese identisch, so besteht zwischen den Ergebnissen eine enge Korrelation, ein signifikanter Zusammenhang. Von geringerem Einfluß auf die Korrelation sind die Dauer und die Temperatur der Untersuchung.

### 3. Der Zusammenhang zwischen Ölzahl und Viskosität

Mehrere Autoren<sup>2,5-7</sup> hatten festgestellt, daß zwischen der Ölzahl und der Strukturviskosität der Vaseline-Gele ein Zusammenhang besteht. Die größere Viskosität und damit eine kompaktere Gelstruktur vermag das Öl besser zu halten als eine weniger kompakte Gelstruktur.

Unsere Untersuchungen haben diese qualitative Parallele bekräftigt. Die Untersuchung der 15 Zusammensetzungen ließ uns feststellen, daß die Ölzahl der Vaseline mit geringerer Strukturviskosität typisch größer ist als die von Vaseline mit größerer Strukturviskosität. Ferner stellten wir fest, daß zwischen den Ölzahlen der Vaseline mit gleicher oder ähnlicher Viskosität signifikante Abweichungen bestehen. Dieser Zusammenhang gilt also nur tendenzmäßig. Die Größe der Ölzahl wird in erster Linie von der Solvationsbereitschaft der festen Komponenten bestimmt (siehe Abschnitt 4); der

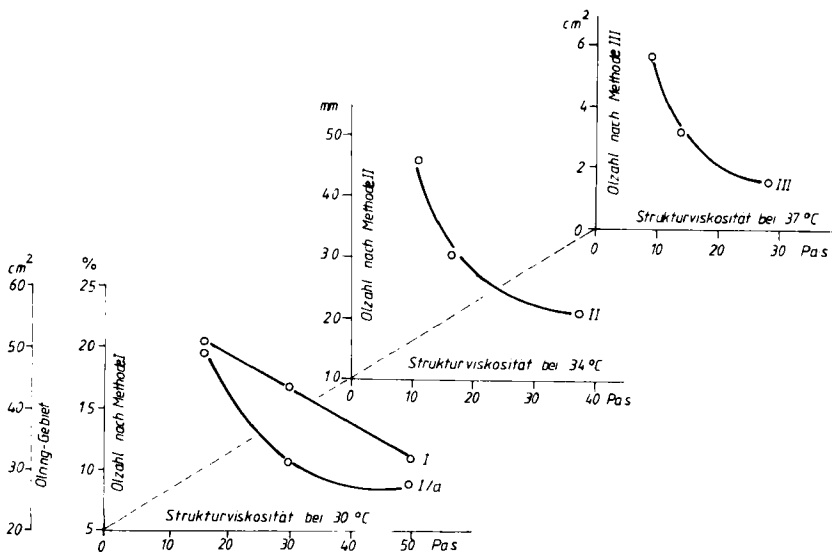


Abb. 3. Veränderung der Ölzahl in Abhängigkeit von der Strukturviskosität

- I. Ergebnisse der gravimetrischen Bewertung von Methode I
- I/a. Ergebnisse der planimetrischen Bewertung von Methode I
- II. Ergebnisse von Methode II
- III. Ergebnisse von Methode III

Hinsichtlich Methode I und II bestehen Unterschiede in der Größe der Berührungsfläche, in der Untersuchungstemperatur und in der Dauer der Hitzebelastung. Der Korre-

Einfluß der Viskosität kommt nur zur Geltung, wenn die kompakte, stärker viskose Struktur von Komponenten mit größerem Solvationsvermögen gebildet wird.

In Abb. 3 sind die Veränderungen der Ölzahl der in Tab. 2 angeführten drei Vaseline in Abhängigkeit von der bei der Bestimmungstemperatur (30, 34 bzw. 37° C) gemessenen Strukturviskosität bzw. der Methode dargestellt.

Zwischen der gravimetrisch bestimmten Ölzahl (Kurve I) und der bei 30° C bestimmten Strukturviskosität besteht ein linearer Zusammenhang. Dieser Zusammenhang gilt nicht als charakteristisch für die gesamte, aus 15 Zusammensetzungen bestehende Serie. Die aufgrund der planimetrischen Bewertung von Methode I erhaltene Ölzahl (Kurve I/a) und die nach den Methoden II und III erhaltenen Ölzahlen (Kurven II bzw. III) verlaufen nicht linear. Dies läßt darauf schließen, daß die Fläche bzw. der Durchmesser des Ölflecks nicht proportional der ausgeschiedenen Ölmenge zunimmt. Über die Vorstellung des Viskosität-Ölzahl-Zusammenhangs hinaus erhielten wir also bei der Analyse von Abb. 3 eine Information bezüglich der Genauigkeit der Auswertung. Es ist deutlich zu ersehen, daß – sofern die Viskosität bei der Meßtemperatur kleiner ist – das infolge der Synäresis austretende Öl einen größeren Fleck bildet als im Falle einer größeren Viskosität.

#### 4. Untersuchung des Solvatationsvermögens der Komponenten aufgrund der Ölzahl

Die vorliegenden Untersuchungen haben ergeben, daß die Methode I exakte und informative Daten bezüglich der Stabilität der Flüssigkeitsbindung liefert. Infolgedessen kann mit Hilfe dieser Methode der Einfluß der verschiedenen beschaffenen festen Komponenten auf den Wert der Ölzahl analysiert werden. Vorausgesetzt, daß die nach der Bestimmung der Ölzahl zurückbleibende flüssige Komponente identisch mit der in solvatierter Form gebundenen Ölmenge ist, kann aufgrund der Ölzahl und des ursprünglichen Ölgehaltes das Solvatationsvermögen errechnet werden.

Der Solvatationsgrad läßt sich nach der folgenden Gleichung errechnen:

$$\text{Solvatationsgrad} = \frac{\text{Ölzahl}}{\text{ursprüngliche Flüssigkeitsmenge}}$$

Die feste Phase der von uns untersuchten Vaseline bestand aus vier unterschiedlich beschaffenen Erdölparaffinen. Aus diesen und den als flüssige Phase dienenden Paraffinölen wurden aus zwei Komponenten bestehende Modellgele verschiedener Zusammensetzung hergestellt. Den Solvatationsgrad der Modellzusammensetzungen veranschaulicht – in Abhängigkeit von der Quantität und Qualität der festen Komponenten – Abb. 4.

Der Abb. 4 ist zu entnehmen, daß der Solvatationsgrad linear mit der Konzentration der gelbildenden festen Agenzien zunimmt. Aufgrund der Gleichung der Geraden läßt sich ermitteln, wieviel g Öl 1g fester Komponente in solvatierter Form zu binden imstande ist. Die Reihenfolge des Solvatationsvermögens der untersuchten Erdölparaffine ist folgende: II. > III. > IV. > I.

Die Ölzahl setzt sich nicht additiv aufgrund der quantitativen Proportionen der Komponenten zusammen, doch sind aufgrund des Solvatationsgrades die Ölzahlenwerte der Vaseline gut interpretierbar.

Zusammensetzung I enthält je 10% Erdölparaffin I, III und IV. Die niedrige Ölzahl garantiert das über eine hervorragend gute Solvatationsfähigkeit verfügende Erdölparaffin II. In der Zusammensetzung 2 fehlt das gut solvatierende Erdölparaffin II (die feste Phase besteht aus je 10% Erdölparaffin I, III und IV). Die Veränderung der Zusammensetzung

manifestierte sich in dem erhöhten Wert der Ölzahl. Die Zusammensetzung 3 enthält nur Erdölparaffin I und II, diese haben nur einen geringen Solvatationswert, und darauf sind die große Ölzahl und das geringe Flüssigkeitshaltevermögen zurückzuführen.

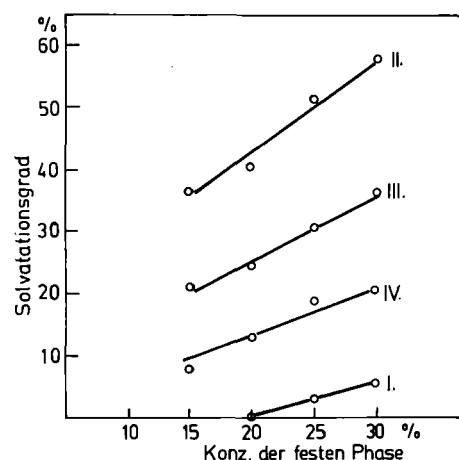


Abb. 4. Veränderung des Solvatationsgrades in Abhängigkeit von der Konzentration der gelbildenden Erdölparaffine von 1g Gelbildner solvatiertes Öl

	(g)
I. Erdölparaffin I.	0.42
II. Erdölparaffin II.	1.41
III. Erdölparaffin III.	1.34
IV. Erdölparaffin IV.	0.84

#### Schlußfolgerungen

Die multilaterale Analyse der mit den vier Methoden erhaltenen Ergebnisse (Genauigkeit, Korrelations- und Regressionsanalyse, charakteristischer Zusammenhang von Viskosität und Ölzahl) hat erwiesen, daß eine genaue Erfassung der im Laufe der Synäresis ausgeschiedenen Ölmenge nur durch gravimetrische Messung möglich ist. Eine offene Frage bleibt, ob die bei der Durchführung der als exakt befundenen Methode I austretende Ölmenge mit der in nicht solvatierter Form gebundenen Ölmenge übereinstimmt. Nicht erwiesen ist, ob die gesamte Menge des bei 24stündiger Hitzebelastung bei 30° C sterisch eingeschlossenen (energetisch nicht gebundenen) Öles aus dem Gel hinausdiffundiert oder ob eine mehr oder weniger große Menge des solvatierten Öles nicht entweicht. Weitere Untersuchungen hierüber sind vorgesehen.

#### Literatur

- 1 A. Kinsel u. J. Phillips, *Petrol Refiner* 27, 428 [1948].
- 2 F. Gstirner u. E. Binde, *Sci. Pharm.* 34, 4 [1966].
- 3 U. Bogs u. G. Knepper, *Pharmazie* 10, 1 [1955].
- 4 B. Schmitz, *Dtsch. Apoth. Ztg.* 98, 357 [1958].
- 5 R. Keymer u. F. Gstirner, *Pharm. Ind.* 30, 42 [1968].
- 6 R. Hüttenrauch, *Pharmazie* 23, 400 [1968].
- 7 R. Hüttenrauch, W. Süß u. U. Schmeiss, *Pharmazie* 27, 169 [1972].
- 8 H. Schmidt u. H. Sucker, *Fette · Seifen · Anstrichmittel* 74, 416 [1972].
- 9 I. Erös u. E. Ugri-Hunyadvári, *Acta Pharm. hung.* 46, 168 [1976].
- 10 *Pharmacopoea Hungarica* Ed. VI. Tom. II. p. 981. Medicina Verlag, Budapest, 1967.
- 11 *Arzneibuch der DDR*, 2. Ausgabe, Band 6, 792–793/75, Akademie-Verlag, Berlin, 1975.
- 12 Ölzahlbestimmungsmethode der MOBIL OIL.
- 13 L. Sachs, *Statistische Auswertungsmethoden*, 2. Auflage, pp. 67, 75, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1969.

Eingegangen am 20. März 1984.