

Emulgatoren in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie.

Von Dr.-Ing. FR. HESEMANN, Auerbach a. d. Bergstraße.

(Eingeg. 5. September 1935.)

Seit alten Zeiten werden Fette zur Pflege der Haut verwendet. Die Haut bedarf eines gewissen Fettgehaltes, um ihre Funktionen ausüben zu können. Sinkt der Fettgehalt oder wird alles Fett entfernt, so machen sich sofort Zerfallserscheinungen bemerkbar, und zerstörtes Gewebe wird abgestoßen. Schon die Naturvölker hatten erkannt, daß Fette und Öle, wie die Natur sie darbot, sich zum Schutz und zur Pflege der Haut in hervorragendem Maße eignen. Störend wirkte nur die geringe Haltbarkeit der Fette, welche sich infolge ihres Gehaltes an ungesättigten Verbindungen leicht an der Luft oxydieren. Eine Lösung dieses Problems war eine unbedingte Voraussetzung für eine industrielle Herstellung solcher Präparate. Es wurde daher als ein epochmachender Fortschritt begrüßt, daß durch die Destillation der Mineralöle unbegrenzt haltbare Produkte gefunden wurden, deren bekanntester Vertreter die Vaseline ist. Vaseline ebenso wie andere Kohlenwasserstoffe entziehen jedoch der Haut Fett, indem die Fettverbindungen der Haut, die Lipoide, verdrängt werden. Gerade auf der Lipoidlöslichkeit beruht aber der therapeutische Effekt und das Durchdringungsvermögen gewisser Stoffe, welche ohne Hilfe der Lipoide auf der Oberfläche der Haut bleiben würden. Infolge der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Vaseline bildet sich auf der Haut eine Deckschicht, welche unter Umständen als Schutz gegen äußere Einflüsse erwünscht sein kann, aber eine Tiefenwirkung ausschließt.

Geraume Zeit später glaubte man, im Glycerin ein Ersatzprodukt für die natürlichen Fette gefunden zu haben. Das Glycerin besitzt ähnliche Eigenschaften wie die natürlichen Fette. Die Haut erhält bei Behandlung mit Glycerin ein geschmeidiges und frisches Aussehen, welches anfangs die gleiche Wirkung vortäuscht wie bei einem natürlichen Fett. Leider übersah man zunächst vollständig, daß Glycerin ebenso wie Vaseline gar keine Beziehungen zum Organismus besitzt und artfremd ist. Bei langer Einwirkung können sogar Schädigungen hervorgerufen werden. Glycerin nimmt infolge seines stark hygroskopischen Charakters begierig Wasser auf und greift hierdurch das Hautgewebe an.

Ein weiterer wichtiger Fortschritt war die Erkenntnis, daß **Emulsionen von Fett mit Wasser** eine gesteigerte Wirkung ausüben im Vergleich zu reinen Fetten. Diese Tatsache leuchtet ohne weiteres ein, wenn man bedenkt, daß die Haut große Mengen Wasser enthält und zur Aufrechterhaltung ihres Quellungszustandes gebraucht. So ist es erklärlich, daß übermäßige Einfettung der Haut schädlich sein kann und die Tätigkeit der Hautdrüsen beeinträchtigt. Wollte man Fett und Wasser gleichzeitig zuführen, so mußte man die Form eines feinteiligen Gemisches, d. h. einer Emulsion wählen, weil beide Stoffe nicht ineinander löslich sind. Um stabile Emulsionen zu erhalten, bedient man sich gewisser Emulgatoren, welche selbst ein großes Wasseraufnahmevermögen besitzen und dem Gemisch von Fett und Wasser vor der Emulgierung zugesetzt werden.

An längsten bekannt ist die emulgierende Eigenschaft des Wollfettes, welches als ein natürlicher Emulgator anzusprechen ist. Es fällt bei der Aufarbeitung der

Schafwolle an und besteht fast nur aus unverseifbaren Verbindungen, nämlich aus Estern von Fettsäuren mit hochmolekularen Alkoholen, in der Hauptsache Cholesterin. Die verseifbaren Glycerinester, welche keine Emulsionen bilden, werden durch den Reinigungsprozeß im Laufe der Fabrikation ausgeschieden. Infolge der schweren Verseifbarkeit zeigt das Wollfett eine große Haltbarkeit und wird auch durch die Absonderungen des menschlichen Körpers nicht zerstört, während die gewöhnlichen Fette durch die Sekrete alkalischer Natur gespalten werden. In den Emulsionen, welche mit Hilfe von Wollfett aufgebaut sind, bilden die Fette das Dispersionsmittel, das Wasser die disperse Phase. In gesmolzenem Zustand ist die Aufnahmefähigkeit für Wasser stark herabgesetzt. Am besten emulgiert man während der Erstarrung. Infolge des relativ hohen Schmelzpunktes des Wollfettes, welcher bei etwa 40° liegt, nehmen die Emulsionen eine salbenartige Konsistenz bei gewöhnlicher Temperatur an. Rein wässrige Emulsionen des Wollfettes sind indes zum Verreiben zu zähe, so daß man noch Zusätze macht, um die Masse geschmeidiger zu machen. So fügt man z. B. Paraffinöl hinzu und gelangt auf diese Weise zum Lanolin des D. A. B. VI, welches folgende Zusammensetzung hat:

65% Wollfett,
15% Paraffinöl,
20% Wasser.

Neben gelösten Stoffen lassen sich auch ungelöste in die Emulsionen einführen, so daß Systeme von 3 Phasen entstehen. Die meisten gebräuchlichen Salben gehören diesem Typus an. Oft wird nur durch ein festes Pulver eine Beständigkeit der Emulsion ermöglicht, wenn durch die festen Komponenten bestimmte kolloidchemische Voraussetzungen erfüllt werden. Zum Beispiel bildet Kieselsäure entsprechend ihrem hydrophilen Charakter leicht Emulsionen, in welchen Wasser die äußere Phase ist.

Rasche Resorption und Tiefenwirkung ist eine typische Eigenschaft von wasserhaltigen Fettémulsionen, welche die Haut in bevorzugtem Maße aufzunehmen vermag. Es war daher der Versuch naheliegend, den Wassergehalt der Emulsionen zu steigern. Wir gelangen mit dieser Aufgabenstellung in das Gebiet der Cremes mit hohem Wassergehalt, in das Gebiet der reinen Kosmetik. Durch den hohen Wassergehalt wirken die Cremes kühlend und regen die Funktionen der Haut an, so daß sie in hervorragendem Maße zur regelmäßigen Hautpflege geeignet sind. Mit steigendem Wassergehalt wird naturgemäß auch die Einführung von Elektrolyten beschränkt, weil durch starke Elektrolyte kolloide Teilchen leicht ausgeflockt werden und dadurch die Haltbarkeit der Emulsionen beeinträchtigt wird.

Um eine Steigerung der Wasseraufnahmefähigkeit von Wollfett zu erreichen, hat man die Ursache dieser Eigenschaft zu erforschen gesucht. Es hat sich gezeigt, daß die alkoholischen Verbindungen, aus welchen die Ester des Wollfettes aufgebaut sind, sehr große Mengen Wasser aufzunehmen vermögen. Daher wird von der Döhrener

Wollwäscherei, Hannover-Döhren, durch Spaltung des Wollfettes ein „Wollwachs“ hergestellt, welches nur die alkoholartigen Verbindungen des Wollfettes enthält. Unter diesen hochmolekularen Alkoholen spielt das Cholesterin die wichtigste Rolle, welches besonders aufnahmefähig für Wasser ist. Cholesterin und Lecithin sind als wichtige Bausteine überall im Organismus anzutreffen. Im Gegensatz zum Cholesterin zeigt aber das Lecithin keine emulgierenden Eigenschaften, sondern vermag mit Wasser nur aufzuquellen und ist nicht als eigentlicher Emulgator anzusprechen.

Auffallenderweise hat das Cholesterin in reiner Form ausgesprochen hydrophoben Charakter. Um das Cholesterin wasseraufnahmefähig zu machen, muß es in einer anderen Substanz gelöst werden. Während von Vaseline nur $\frac{1}{6}$ des Gewichtes an Wasser aufgenommen wird, kann durch Zusatz von Cholesterin die Wasseraufnahme bis auf 200% gesteigert werden. Wollfett vermag mit Hilfe von Cholesterin das 5—10fache seines Gewichtes an Wasser in einer Emulsion zu binden, welche bei gewöhnlicher Temperatur noch salbenartige Konsistenz hat.

Das Cholesterin steht durch seinen molekularen Aufbau in enger Verwandtschaft zu den Vitaminen. Das Ergosterin, eine Begleitsubstanz des Wollfettes, läßt sich durch Bestrahlung direkt in Vitamin D überführen, ebenso wie der Körper selbst durch Sonnenbestrahlung Vitamin zu bilden vermag. Es lag der Gedanke nahe, die Möglichkeit einer percutanen Zuführung von Vitaminen auszunutzen. Die Dosierung bei dieser Art der Applikation ist allerdings durchaus ungewiß, weil die Resorption nicht in allen Fällen gleichmäßig ist. Bei innerer Verabreichung von Vitaminen sind schwere Schäden durch Überdosierung festgestellt, welche sich als Verkalkung innerer Organe und schließlich als tödliche Vergiftung äußern¹⁾. Ähnliche Beobachtungen sind auch bei Behandlung mit vitaminhaltigen Salben und Cremes gemacht worden. Von anderer Seite wird eine Schädigung durch bestrahlte Cremes bestritten, so daß ein klares Bild dieses Gebietes zurzeit nicht besteht.

Die charakteristischen Eigenschaften des Cholesterins wirken sich am besten in Emulsionen mit höherem Fettgehalt aus. Von der kosmetischen Industrie wurden aber auch Cremes mit sehr hohem Wassergehalt verlangt, sog. Tagescremes mit einem Wassergehalt bis zu 80%. Gehörten die bisher beschriebenen Emulsionen dem Typus Wasser in Öl an, bei welchen das Wasser die disperse Phase ist, so bestehen die Cremes mit hohem Wassergehalt in der Regel aus Emulsionen vom Typus Öl in Wasser. Bei diesen Emulsionen sind häufig beide Typen möglich, und innerhalb einer gewissen Grenze der Zusammensetzung schlagen solche Emulsionen leicht um. Schon eine geringfügige Änderung des pH-Wertes oder physikalische Einflüsse können den Umschlag bewirken. Für die Stabilität der Emulsion ist ein solch veränderlicher Charakter höchst unerwünscht, und man meidet in der Regel solche Grenzgebiete.

Um den Anforderungen gerecht zu werden, welche die Kosmetik an Cremes mit hohem Wassergehalt stellt, wurden **künstliche Emulgatoren** geschaffen, für welche die natürlichen Fette das Ausgangsmaterial liefern. Da die Fette selbst keine stabilen Emulsionen zu bilden vermögen, muß durch Einführung polarer Gruppen die Wasserbindung ermöglicht werden. Im allgemeinen kommen hierzu für Kosmetika nur Verbindungen gesättigter Fettsäuren in Frage, weil bei dem hohen

Wassergehalt eine beschleunigte Oxydation ungesättigter Verbindungen möglich ist. Die wichtigste Rolle spielt als leicht zugängliches Ausgangsmaterial das Stearin des Handels, aus welchem die Stearate leicht gewonnen werden können. Die stark polare Wirkung der Alkali-Ionen in den fettsauren Alkalosalzen ist seit langem bekannt und kommt in der Bildung sehr beständiger Emulsionen zum Ausdruck. Vor allem das Natriumstearat ist durch seine Konsistenz und chemische Widerstandsfähigkeit in hohem Maße geeignet, als Grundlage für hochdisperse Cremes mit hohem Wassergehalt zu dienen.

Durch Emulgierung von flüssigen Fetten lassen sich Emulsionen gewinnen, welche als Hautöle oder für ähnliche Zwecke Verwendung finden.

Die Natriumstearatcremes lassen an Wirksamkeit nichts zu wünschen übrig. Das Alkali bringt das Eiweiß der Haut zur schnellen Aufquellung, und die Poren öffnen sich weit, so daß die Fette in das Hautgewebe eindringen können. Man hat solche Cremes auch als Reinigungscremes bezeichnet. Bei sehr empfindlicher Haut können natürlich durch das Alkali unter Umständen auch Schädigungen hervorgerufen werden. Man hat daher versucht, die Dissoziation der Salze und das Auftreten von OH-Ionen infolge Hydrolyse weiter zurückzudrängen durch die Einführung schwächerer Basen als Natriumhydroxyd. So hat man mit großem Erfolg das Ammoniumstearat eingeführt, welches augenblicklich wohl das gebräuchlichste Ausgangsmaterial für Cremes mit hohem Wassergehalt ist. Man kann entweder vom Ammoniumstearat selbst ausgehen oder innerhalb der Emulsion das Ammoniumstearat aus Ammoniak und Stearinäure aufzubauen. Die Darstellung muß allerdings unter Vorsichtsmaßregeln stattfinden, weil bei übermäßiger Erwärmung leicht durch Abbauprodukte eine Braunkärbung der Masse eintreten kann. Ein weiterer Nachteil ist, daß der Ammoniakgeruch bisweilen sehr schwer zu beseitigen ist, was insbesondere für die Parfümierung von Bedeutung ist.

Man ist in letzter Zeit noch einen Schritt weitergegangen, indem man Triäthanolamin an Stelle von Ammoniak einführte. Bietet schon der hydrophile Charakter dieser Aminoverbindung die Möglichkeit für eine große Wasseraufnahme, so wird durch die Äthanolgruppen infolge der Molekülvergrößerung die Wasserbindung noch fester. Ähnlich wie mit Ammoniak bildet die Stearinäure mit Triäthanolamin sehr haltbare Emulsionen, welche jetzt vielfach bei der Herstellung hochwasserhaltiger Cremes als Grundlage dienen.

Um jegliche schädigende Wirkung auf die Haut zu vermeiden, mußte die Entwicklung naturgemäß dahin führen, daß neutrale und alkalifreie Emulgatoren geschaffen wurden. Die Firma Th. Goldschmidt in Essen hat hier mit ihrem Emulgator „Tegin“ die kosmetische Industrie um ein wichtiges Hilfsmittel bereichert. Das Tegin besteht in der Hauptsache aus Glykolstearinsäureestern, welche im Gegensatz zu den Glycerinverbindungen große Mengen Wasser aufzunehmen vermögen.

Der Aufbau der Emulsionen ist grundsätzlich der gleiche wie bei Anwendung von Wollfett, wo die hochmolekularen Alkohole, wie z. B. Cholesterin, das Wasser adsorbieren. Die Wasserbindung ist in den mit Tegin hergestellten Cremes sehr fest. Die Temperaturbeständigkeit ist besonders hervorzuheben. Bei Erwärmung halten sich die Emulsionen ausgezeichnet, ohne an Glanz und Aussehen einzubüßen.

Die Emulgierung erfolgt bei hohen Temperaturen, ohne daß eine Zersetzung des Emulgators zu befürchten

¹⁾ F. Holtz, H. Gissel und E. Roßmann, Dtsch. Z. Chir. 1934, 242.

ist, während bei den alkalischen Emulgatoren leicht Braunfärbung durch Spaltungsvorgänge eintreten kann. Die Einfachheit der Emulsionsbereitung hat daher dem Tegen in der kosmetischen Industrie ein großes Absatzgebiet erschlossen.

Unter den künstlichen Emulgatoren ist des weiteren der Cetylalkohol zu nennen, welcher in esterförmiger Bindung im Walrat vorkommt. Der Cetylalkohol allein lässt sich schlecht mit Wasser emulgieren, aber mit Hilfe von Seife oder in Verbindung mit anderen Emulgatoren lässt er sich gut in Cremes einarbeiten. Der Cetylalkohol verleiht den Cremes einen eigentümlich matten Glanz, welcher sehr geschätzt wird. Es ist allerdings zu beachten, daß gewisse Emulsionen durch Körper mit alkoholischem Charakter zerstört werden, wenn infolge der Unlöslichkeit der Alkohole in Fett und Wasser eine Ausscheidung von Alkohol stattfindet.

Man hat auch die Erfahrungen mit künstlichen Emulgatoren auf anderen Gebieten für pharmazeutische und kosmetische Präparate nutzbar gemacht. In dieser Zeitschrift²⁾ wurden die Kunsthochwachse mit emulgierenden Eigenschaften kürzlich von R. Strauß besprochen. Die Hochdruckhydrierung unter Anwendung von spezifischen Katalysatoren reduziert die Fettsäuren zu Fettalkoholen. Man gelangt auf diese Weise z. B. von der Stearinäsure zum Stearinalkohol. So werden von den Deutschen Hydrierwerken in Rodleben aus hochmolekularen Fettsäuren (Stearin- und Palmitinsäure) die „Lanettewachse“ hergestellt, welche ein Gemisch von Hexadecyl- und Octadecyl-Alkohol enthalten. Aus Polycarbonsäuren entstehen nach dieser Methode mehrwertige Alkohole, welche sich analog dem Cetylalkohol zu Emulsionen verarbeiten lassen. Unter Zusatz von Seife oder ähnlich wirkenden Stoffen lassen sich noch 1%ige Emulsionen herstellen.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Emulsionen, welche eine äußerliche Anwendung finden, hat die Bereitung der **innerlich — peroral — zu verabreichenden Emulsionen** nur eine langsame Entwicklung erfahren. Man hat sich im wesentlichen an die altbewährten Emulgatoren gehalten. Man benutzt vornehmlich Kohlenhydrate, welche mit Wasser stark aufquellen und durch ihre große Oberfläche die Fetteilchen umschließen, so daß ein Gerinnen verhindert wird. Man verwendet Pflanzenschleim wie Tragant, Agar-Agar, Gummi arabicum, neuerdings auch Pektine, welche sehr schnell Wasser aufnehmen und die Emulgierung sehr einfach gestalten. Die Emulgatoren werden vor der Emulgierung mit Wasser zur Quellung gebracht, um eine Knötchenbildung durch nicht benetztes Material zu verhüten, und unter intensivem Rühren oder Schütteln mit den Ölen emulgiert. Die beste Konsistenz wird etwa bei gleichen Teilen Wasser und Öl erzielt. Die Ölropfchen werden in diesem Falle nur durch schmale Wasserfilme getrennt und setzen ihrer Deformation beträchtlichen Widerstand entgegen, indem sie sich nicht mehr wie flüssige Tropfen, sondern wie feste Kugeln verhalten³⁾.

Die Resorption der Fette findet bei peroraler Verabreichung durch die Schleimhäute statt, deren Permeabilität ungleich größer ist als die der Haut. Dies gilt allerdings nur für hydrophile Substanzen infolge des Wasserreichtums der Schleimhäute. Die Aufteilung der Fetteilchen durch die Emulgierung ist daher hier von besonderer Bedeutung, weil die Arbeit des Organismus entlastet wird. Dazu kommt, daß Emulsionen viel leichter einzunehmen sind als die reinen Öle.

Als Typus dieser Emulsionen seien zunächst die Paraffinölemulsionen genannt, welche als Gleitmittel bei Obstipation benutzt werden. Das Paraffinöl liefert infolge seiner mangelnden Reaktionsfähigkeit sehr stabile Emulsionen. Schwieriger liegen die Verhältnisse bei Lebertran-emulsionen. Der Lebertran wird wegen seines Gehaltes an Vitaminen seit langer Zeit sehr geschätzt und hat bei der Bekämpfung der Rachitis große Dienste geleistet. Von gleicher therapeutischer Bedeutung ist der Gehalt des Lebertrans an Estern ungesättigter Fettsäuren, welche die bakteriziden Eigenschaften des Lebertrans bedingen. So erleiden Tuberkelbazillen durch Lebertran nach 2—3 Tagen eine Braunfärbung, welche durch einen alkoholischen Extrakt bereits nach 24 h eintritt⁴⁾. Bei Bereitung der Emulsionen ist darauf Bedacht zu nehmen, daß die wertvollen Eigenschaften des Lebertrans nicht leiden. Erwärmung bringt weniger Gefahr mit sich, weil die Vitamine bis etwa 100° beständig sind, wie Untersuchungen von Poulsen im staatlichen Vitamin-Institut in Oslo gezeigt haben. Hochempfindlich sind dagegen die ungesättigten Verbindungen gegen Oxydation, so daß Sauerstoff und sauerstoffabgebende Stoffe streng ferngehalten werden müssen. Die Oxydation kann nach ganz kurzer Zeit eintreten und macht sich durch Braunfärbung und einen höchst unangenehmen Geruch der Oxydationsprodukte bemerkbar. Die bei der Emulgierung benutzten Kohlenhydrate wirken bereits der Oxydation entgegen. Gewöhnlich verwendet man aber noch gewisse Antioxydationsmittel organischer Natur, um mit Sicherheit eine Oxydation auszuschließen.

Die bakteriziden Eigenschaften des Lebertrans wurden in volkstümlicher Weise bereits für die Wundbehandlung ausgenutzt. Neuerdings hat Löhr⁵⁾ diese Therapie wieder aufgenommen und sogar auf die Knochenbehandlung ausgedehnt. So entstanden neue Lebertranpräparate. Hierbei bediente man sich vorzugsweise der Vaseline, deren indifferente Eigenschaften man ausnutzte, um eine Zersetzung des Lebertrans zu vermeiden. Leider besitzt die Vaseline keine Tiefenwirkung, wie bereits auseinander gesetzt wurde, weil sie vom Organismus als artfremd schlecht aufgenommen wird. Mißerfolge blieben nicht aus. Deshalb schufen die Deutschen Milchwerke in Zwingenberg (Hessen) eine Fissan-Lebertransalbe, welche auf der Basis einer organverwandten Fettémulsion und mit Hilfe von aktiviertem Milcheiweiß aufgebaut wurde. Es gelang auf diese Weise, bis zu 50% Lebertran der Salbe zu inkorporieren. Durch Milcheiweiß wird die Granulation der Wunden stark angeregt, so daß selbst bei weit klaffenden Wunden überraschende Heilerfolge erzielt wurden.

Einiges ist noch zu sagen über die **technische Darstellung der Emulsionen**. Voraussetzung für stabile Emulsionen ist, daß die Komponenten nebeneinander in ihrer Teilchengröße beständig sind, d. h. nicht ausflocken infolge entgegengesetzter elektrischer Ladung oder infolge ihrer Oberflächenspannung sich entmischen. Ebenso muß jegliche nachträgliche Reaktion ausgeschlossen werden, weil sonst die ursprüngliche Struktur der Emulsionen leidet. Eine solche Strukturänderung macht sich besonders unangenehm bemerkbar bei Salben und Cremes, z. B. wenn Stearin bei Gegenwart von Zinkverbindungen Körnchen vom Zinkstearat bildet. Solche Mängel lassen sich nicht durch mechanische Bearbeitung beheben. Bei dem großen Wasser- aufnahmevermögen der modernen Emulgatoren genügt in der Regel bei Salben und Cremes ein Vermischen in einfachen Rührwerken oder bei flüssigen Emulsionen in

²⁾ Diese Ztschr. 48, 279 [1935].

³⁾ H. Bechhold, „Die Kolloide in Biologie und Medizin“, S. 39.

⁴⁾ G. A. Metz, Dtsch. med. Wschr. 23, 916 [1935].

⁵⁾ W. Löhr, Centr. f. Chir. 31, 1807 [1934].

Schüttelmaschinen. Sehr wesentlich ist eine Nachbearbeitung der Emulsionen im Homogenisierapparaten und Walzenstühlen, um eine weitere Zerteilung der Teilchen auf mechanischem Wege zu erreichen. Der Farbton der Emulsionen wird hierdurch aufgehellt und das Aussehen wird bedeutend verbessert. Die Vermehrung der Einzelteilchen hat gewöhnlich auch eine Erhöhung der Viscosität und Geschmeidigkeit zur Folge, welche in manchen Fällen für Salben und Cremes unerlässlich ist. Hohe Dispersion ist auch der beste Schutz gegen nachträgliche Kristallisation und Agglomeration, welche bei hochschmelzenden Wachsen leicht auftreten können.

Auf Einzelheiten der Apparaturen kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden. Die Apparaturen müssen sich dem Charakter des betreffenden Präparates anpassen. Die Maschinenfabriken verfügen über hinreichend Erfahrung und erteilen gerne die nötige Auskunft.

Schluß.

Die Verwendung von Emulgatoren in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie befindet sich noch in einem Stadium der Entwicklung, welches andere Zweige der chemischen Industrie bereits überwunden haben. Man ist lange Zeit rein empirisch vorgegangen, indem man zufällig oder durch Probieren ein wirksames Präparat fand. Eine neue Entwicklung wurde erst dadurch eingeleitet, daß man die physiologische Wirkungsweise der Emulsionen zu ergründen suchte und überhaupt den physiologischen Wert der Präparate in den Vordergrund rückte, ein Gesichtspunkt, den man lange zugunsten laienhafter Reklame vernachlässigt hatte. Es ist daher diesem Zweige der chemischen Industrie dringend zu wünschen, daß die wissenschaftliche Forschung weiter Raum gewinnen möge und die Auffindung neuer Emulgatoren sich auch auf die Qualität der Präparate günstig auswirkt.

[A. 124.]

Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern.

Beitrag zur Abhandlung von Dr. K. Fischer¹⁾.

Von Dr. RICHTER.

Institut für Lebensmittel- und Gärungsschemie, Dresden.

(Eingeg. 30. August 1935.)

Nach *Fischer* darf man Stoffe, die unmittelbar mit elementarem Jod reagieren, nicht nach der beschriebenen Methode auf den Wassergehalt untersuchen. Eine Nachprüfung zeigte jedoch die überraschende Tatsache, daß sich diese Methode, abgesehen von wenigen Ausnahmen, mit Vorteil auch auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie anwenden läßt. Es erklärt sich das wohl daraus, daß Jod mit organischen Substanzen ohne Katalysatoren nur sehr träge reagiert, während die Umsetzung des J zu JH in Gegenwart von Wasser und SO₂ außerordentlich rasch erfolgt. Es ist daher ohne weiteres möglich, den Wassergehalt von Stärke (wie Verf. selbst schon angibt), Mehl, Kakaopulver usw. auf diese Weise schnell und sicher zu ermitteln, vorausgesetzt natürlich, daß die Substanzen in genügend feiner Verteilung vorhanden sind, so daß keine Okklusion stattfinden kann. Diese Schwierigkeit ist z. B. nicht zu umgehen bei der Wasserbestimmung von Käse, da es hier nicht möglich ist, die Substanz in genügend feine Verteilung zu bringen. Das Resultat fällt denn auch mehrere Prozent zu niedrig aus (s. Tabelle) gegenüber der

üblichen Wasserbestimmung durch Destillation mit Xylool. — Die Anwendung der Methode auf die Wasserbestimmung von Margarine, Speisefette und Öle ist ohne weiteres zulässig. Selbst von Marmelade und Malzextrakt, bei denen man befürchten könnte, daß der hohe Zuckergehalt störend wirken könnte, ließ sich der Wassergehalt einwandfrei ermitteln. Selbstverständlich muß man bei der Einwaage der verschiedenenartigen Substanzen Rücksicht auf den zu erwartenden Wassergehalt nehmen, damit man nicht allzuviel Titrierflüssigkeit benötigt.

Die Tabelle zeigt die gute Übereinstimmung der bisher üblichen und der neuen Wasserbestimmungsmethode:

	Alte Methode in %	Titration mit Jod in %
Weizenmehl	11,8	11,7
Kakaopulver	5,9	6,0
Margarine	13,2	13,0
Sojaöl	0,29	0,3
Marmelade	32,8	33,0
Malzextrakt	12,5	12,3
Edamer Käse	29	22

[A. 121.]

Über die Beziehungen zwischen der Klopffestigkeit leichter Kraftstoffe und ihren physikalischen Eigenschaften.

Dr. phil. habil. RICHARD HEINZE und Dr.-Ing. MAXIMILIAN MAR DER. (Eingeg. 31. August 1935.)

Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

In einer früheren Arbeit der Verfasser¹⁾ wurde eine Beziehung zwischen der Klopffestigkeit (Oktanzahl) leichter Kraftstoffe, ihrer Siedekennziffer und ihrem Parachor abgeleitet. Diese Beziehung wurde an einer weiteren Anzahl von Benzinen, deren Oktanzahl im C. F. R.-Motor nach der Motormethode ermittelt war, überprüft: Wie aus Abb. 1 bzw. aus der Tabelle hervorgeht, sind in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen im Gebiet hoher Parachore Abweichungen der physikalisch ermittelten von der auf dem Prüfstand gemessenen Oktanzahl zu verzeichnen, die im

Durchschnitt etwa $\pm 3,5$ Oktanzahlen betragen. Die Streuungen bei hohen Parachoren (bei paraffinbasischen Benzinen) sind um so bemerkenswerter, als die Proportionalität zwischen dem Parachor und der Zündwilligkeit (Cetenzahl) von Dieselkraftstoffen für Kraftstoffe jeglicher Basis gilt²⁾. Nach den bisherigen Untersuchungen ist der Grund für die Unstimmigkeiten im Bereich hoher Parachorwerte darin zu suchen, daß der Abfall, den der Parachor von Paraffinkohlenwasserstoffen durch das Vorhandensein von Seiten-

¹⁾ R. Heinze u. M. Marder, Brennstoff-Chem. 16, 286 [1935]; Öl u. Kohle / Erdöl u. Teer 11, 724 [1935].

²⁾ R. Heinze u. M. Marder, diese Ztschr. 48, 335 [1935].