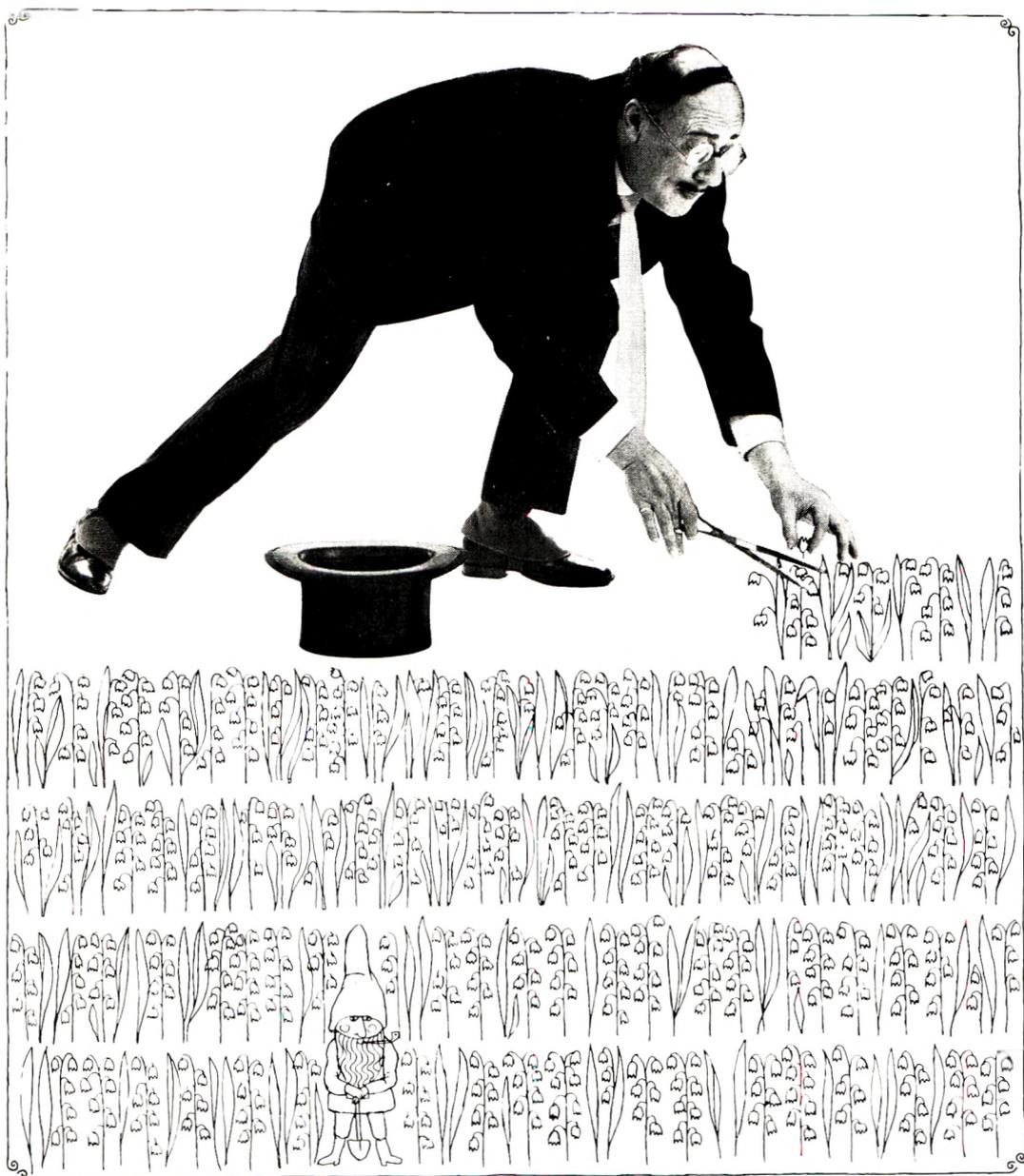


Journal of the Society of Cosmetic Chemists

Inhalt

	<i>Seite</i>
ORIGINALARBEITEN	
Das Polaritätsprofil als Mittel zur Geruchsbeurteilung <i>Dr. Dr. Rudolf Randebrock</i>	653
Haltbarkeit und Verträglichkeit verschiedener fester Öle für die Verwendung in der Kosmetik <i>Prof. Dr. Fritz Neuwald und Priv.-Doz. Dr. Anton Winkler</i>	679
ÜBERSICHTSARBEITEN	
Über den Einfluß antimikrobieller Wirkstoffe auf die Hautflora <i>Prof. Dr. Theo Lammers</i>	687
Zur Theorie der Stabilität von Emulsionen <i>Priv.-Doz. Dr. Hermann Lange</i>	697
Amphotere Emulgatoren auf Basis von Di-fettalkyl-triäthanolaminäther-Derivaten <i>Gregor Schuster</i>	715
Der Hautkonstitutionstyp in seiner Bedeutung für die Externa <i>Prof. Dr. Gerhard Weber</i>	721
Die Biochemie und Physiologie als Grundlage der Kosmetik <i>Dr. Otto K. Jacobi</i>	729
GESELLSCHAFT DEUTSCHER KOSMETIK-CHEMIKER 1964/65	739
VERZEICHNIS DER ANZEIGEN	XIV



So viele Maiglöckchen gibt es gar nicht . . . um jeder Frau der Welt den Wunsch zu erfüllen, diese Note zu tragen. Darum hat Haarmann + Reimer eine neue Spezialität mit vollem blumigem Charakter ertwickelt. Nun gibt es H+R Mugofflor. Und diese Komponente verfeinert so manches Parfümö, das heute als Grundstoff für Erzeugnisse mit Welserfolg dient. Auch Sie brauchen H+R Mugofflor. Wie gut Sie damit fahren, sagt Ihnen unser anwendungstechnischer Dienst.

Haarmann + Reimer GmbH, Holzminden



Wirkstoffe Biokatalysatoren Grundstoffe CLR

für die Kosmetik

Die biologische Kosmetik will, daß das Ganze aus dem spezifisch geordneten Zusammenwirken der Grundstoffe, Hilfsstoffe und Wirkstoffe erwächst. Die folgenden Beispiele unseres großen Programms geben Ihnen Hinweise auf Möglichkeiten der Anwendung und Kombination

Epidermin, Wirkstoffkomplex nach Filatov, zur Erzielung einer guten Hautaffinität – Placentaliq, Gesamtkomplex aus Frischplacenten, zur Steigerung der Zellatmung – Peröstron, durchblutend wirkendes, schwaches Hormon – Haarkomplexe CLR für biologisch wirksame Haarwässer – Wirkstoffzusätze für Shampoos und Badepräparate – Karottenöl für Vitamincremes, Hautfunktionsöle usw. – Vitamin F und seine Ester für Präparate zur Behandlung spröder Haut – Seidenpulver für Teintcremes, Lippenstifte usw. – Hygroplex HHG für Moisture Creams – Bioschwefel für Aknepräparate und Schuppen-Shampoos

**Chemisches Laboratorium
Dr. Kurt Richter GmbH
1 Berlin 41 (Friedenau)
Bennigsenstraße 25**



Wir beraten
Sie gern

Handwritten text in a pink box, likely a stamp or signature, partially legible as "Kurt Richter" and "Bennigsenstraße 25".

THIOVANIC ACID —
Evans brand of vacuum dis-
tilled thioglycolic acid

**AMMONIUM THIO-
GLYCOLATE** — Made with
vacuum distilled thioglycolic
acid

**CALCIUM THIOGLY-
COLATE** — High purity for
depilatories

AND all other derivatives of
Thioglycolic Acid



tested and approved

EVANS

**MATERIALS FOR
COLD WAVE LOTIONS
AND DEPILATORIES**

EVANS

250 East 43rd St., New York 17, N.Y.
Phone 212 MU 3-0071

Write for samples
and data sheets!



Ein neuer idealer Grundstoff für die kosmetische Industrie



MIGLYOL[®] 812

Neutralöl



Neutrales, niedrigviskoses, fast farbloses Öl von besonders guter Haltbarkeit auf Basis gesättigter pflanzlicher Fettsäuren.

Eine neue auffettende Komponente für Ihre kosmetischen Präparate. — Zur haltbaren Fixierung von Riechstoff-Kompositionen.

In Verbindung mit SOFTISAN[®] 602 — extrem hohe Wasseraufnahme bis zu 90% — wird die Herstellung wirtschaftlicher, anspruchsvoller Haar-Fixative neuen Typs ermöglicht.

Fachliche Beratung, Merkblätter und Muster auf Wunsch.

CHEMISCHE WERKE WITTEN
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
581 WITTEN/RUHR

witten

MOISTURIZERS

AMERCHOL® — sterol extracts. Amerchols such as L-101, CAB, C, H-9 and BL are a family of hypoallergenic lanolin derived products designed to provide a wide range of moisturizing and other valuable effects. Amerchol L-101, for example, is a superb emulsifier, emollient, stabilizer, and a powerful free sterol depressant of interfacial tension.

AMERLATE® P — isopropyl lanolate. Emollient ester of lanolin fatty acids. A particularly effective conditioner, lubricant and penetrant. Functions as a moisturizer by holding water to the skin in emulsified form. Melts at body temperature to form a nongreasy protective film.

SOLUBILIZERS

SOLULAN® — ethoxylated derivatives. Water soluble, yet emollient! Solubilizers of great general utility. Impart excellent plasticizing, lubricating, conditioning and pigment wetting qualities at low concentration.

PENETRANT

ACETULAN® — acetylated lanolin alcohols. Non oily hydrophobic liquid emollient. Penetrates and lubricates, leaving a persistent velvety afterfeel that is truly remarkable.

EMOLLIENT

MODULAN® — acetylated lanolin.† Skin protective emollient with decided advantages over lanolin. Hypoallergenic, almost odorless, nontacky, oil soluble, and hydrophobic. Excellent for emulsions, soaps, baby oils, and brilliantines.

ENRICHERS

VISCOLAN® — dewaxed lanolin. Supplies all the natural benefits of lanolin in intensified, convenient liquid form. Oil soluble, low odor and color.

WAXOLAN® — lanolin wax fraction. Adds gloss and grooming effects. Stabilizes emulsions. Increases melting point, viscosity and consistency.

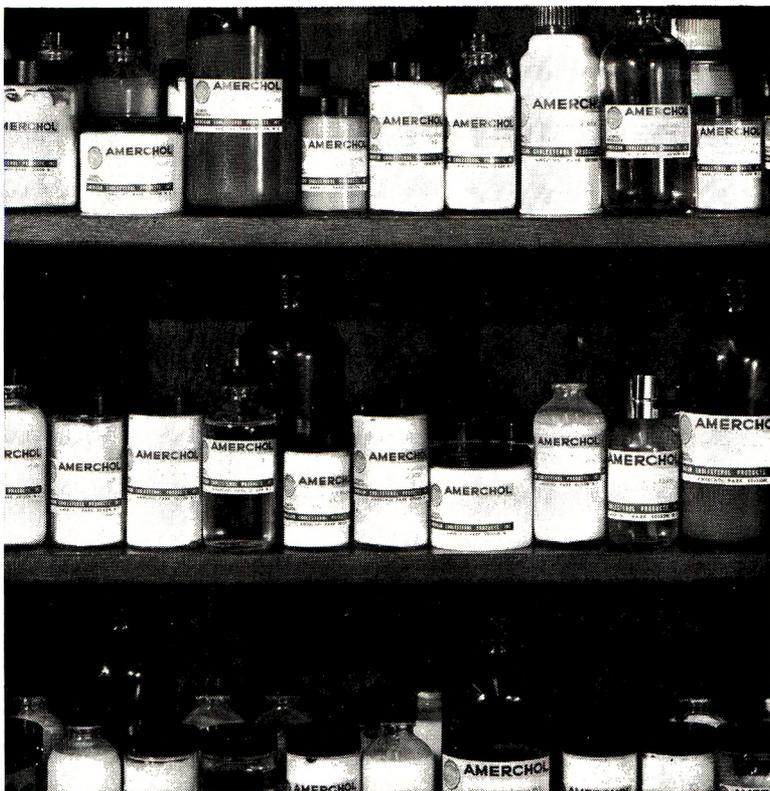
CHOLESTEROL USP — pure white and practically odorless. Suitable for the most exacting uses in pharmaceuticals and cosmetics.

UNSATURATES

POLYLAN® — essential polyunsaturate. Liquid wax ester. Combines the natural benefits of linoleic acid with the softening, protective, and conditioning properties of lanolin's most active components.

RICILAN® — lanolin ricinoleates. Provide valuable new skin oriented properties. Unusual combinations of selected lanolin alcohol and castor oil components designed especially for lipsticks.

†U.S. & foreign patents



ANSWERS waiting for problems

Amerchol® lanolin derivatives have been developed for specific functional effects in formulations, and we have these shelves of finished, tested preparations which may be the answer to your formulation problem.

If the answer to your particular problem isn't here, we are prepared to put our extensive experience in formulating with Amerchol lanolin derivatives and other cosmetic raw materials to work for you. There is no cost or obligation for this confidential service.

Complete technical data, samples, and suggested formulas are available from our research laboratories.



AMERICAN CHOLESTEROL PRODUCTS, INC.
Amerchol Park • Edison, New Jersey

Was hat Ikebana mit Esrolko zu tun?

Die alte japanische Kunst, Blumen phantasievoll zu einer Einheit zu ordnen, bildet eine treffende Parallele zur modernen Kunst, erfolgreiche Parfümkompositionen zu kreieren. Das virtuose Können unserer Parfümeure, gepaart mit der soliden schweizerischen Grundlage auf technisch-wissenschaftlichem Gebiet, lassen den Quell neuer, für Sie interessanter Kombinationen nie versiegen. Esrolko AG, 8600 Dübendorf (Schweiz), Telefon 051 856121. Vertretungen in über 60 Ländern.

ESROLKO





G I V A U D A N

GIVAUDAN

hat dem Markt Basen
und Rohstoffe vor-
gestellt, welche mit
besonderer Sorgfalt
für die Belange der
Kosmetik entwickelt
wurden.

— rechtfertigt
Ihr Vertrauen.



Fuehrend in

PARFUEMKOMPOSITIONEN

fuer alle

AEROSOL TYPEN

W. J. BUSH & CO. LTD

LONDON E8 · ENGLAND

Weitere

MELBOURNE · SYDNEY · AUCKLAND · MONTREAL · MADRAS ·

JOHANNESBURG · BULAWAYO · KANO (NORTHERN NIGERIA) ·

STAMFORD (CONN. U.S.A.) · AEGION AND SPARTA (GREECE)

TAKORADI (GHANA)

P. Robertet & Cie

GRASSE (ALPES MARITIMES)



Wir beraten Sie
unverbindlich in allen
parfümistischen Fragen

Generalvertretung **GEORG DIETSCH**

Frankfurt am Main 14, Rohrbachstraße 9, Ruf 44089



PARFUMS FÜR AEROSOL- PRODUKTE

ABRAC Parfums für Aerosole sind ebenso zweckmässig wie geruchlich ansprechend. Sowohl das fertige Parfum als auch jede einzelne Komponente werden in den ABRAC Parfum- und Kosmetik-Laboratorien eingehend auf ihre Eignung für Aerosol-Produkte geprüft. Löslichkeit, Verträglichkeit, Stabilität der Duftwerte... alle Faktoren werden sorgfältig studiert. Auf diese Weise geprüfte und begutachtete Parfums stehen für alle Aerosol-Produkte zur Verfügung: Haarlacke... Raumluftverbesserer... Insektizide... Duftstoffe für die kosmetik und für Herrenserien.

A. BOAKE, ROBERTS & COMPANY LTD., LONDON E.17, ENGLAND



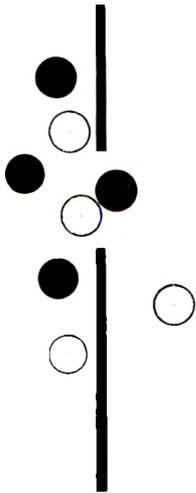
Generalvertreter für

Deutsche Bundesrepublik:

W. BIESTERFELD & CO., 2000 HAMBURG 1, FERDINANDSTRASSE 41.
FERNRUF: SAMMELNUMMER 33 91 41

für die Schweiz:

CHEMISCHE FABRIK SCHWEIZERHALL A.G., BASEL, ELSÄSSERSTRASSE 229.
FERNRUF: (160) 43 88 90



Ätherische Öle
Riechstoffe
Parfümkompositionen

ÜBER 150 JAHRE



RIEDEL-DE HAËN AG · SEELZE-HANNOVER

PARFUMERIE COSMÉTIQUE SAVONS

MONATSZEITSCHRIFT

GEGRÜNDET 1957

Fachzeitschrift für Ätherische Öle, Synthetische Parfums, Aromen, Kosmetika, Aerosole, Seifen, Apparate usw.

**DAS GROSSE FRANZÖSISCHE FACHORGAN
DER DREI BRANCHEN**

Kostenlose Probehefte und Insertionstarife erhalten Sie bei der

**SOCIÉTÉ DE
PRODUCTIONS DOCUMENTAIRES**

Anzeigenabteilung
29, rue du Mont-Thabor,
Paris 1^{er} Tel.: RIC. 30-26 u. 27

Redaktion und Verlag
28, rue Saint-Dominique,
Paris 7^e Tel.: INV. 10-72-73

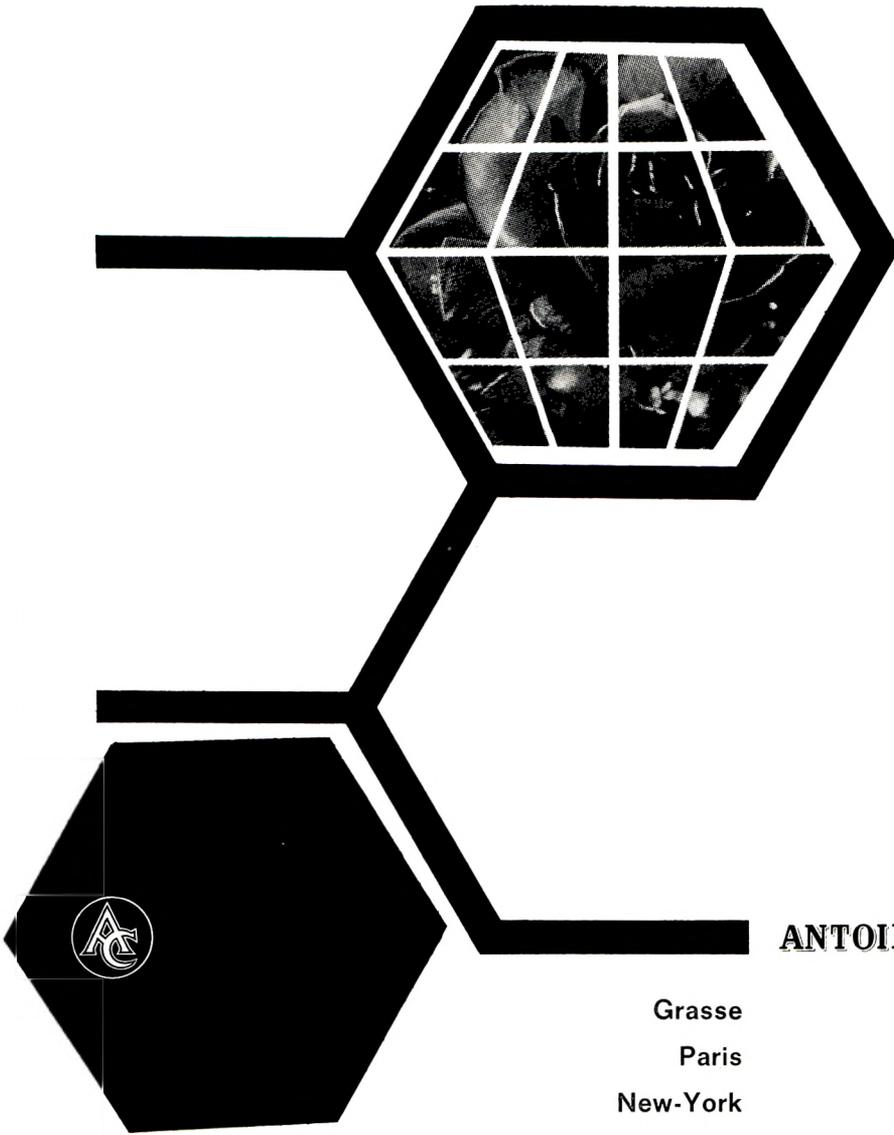
Spezialbedingungen
für
Mehrfachabonnements

*Preis eines
Einzelabonnements*

(12 Nummern pro Jahr)

1 Jahr 80.- Fr

6 Monate 44.- Fr



ANTOINE CHRIS

Grasse
Paris
New-York
Londres
São Paulo
Buenos-Aires
Casablanca

Deutschland: Fa. Paul Kaders, Hamburg 1, Schauenburgerstraße 21
Fa. R. Raebel Osk., Frankfurt am Main, Eschenbachstraße 23
Fa. Robert Toell, Köln-Braunsfeld, Kiischburgerstraße 224
Österreich: Fa. Jacob Pavel, Wien, Lammgasse 12

Schimmel

**Parfüm-
Spezialitäten
für**

**kosmetische
Präparate**

**Seifen
und
Sprays**

Aerosole

SCHIMMEL & CO., INC.
Newburgh, New York
Generalvertreter für Deutschland
PAUL KADERS
Hamburg 1

Zweigfabriken und Vertretungen in allen Ländern



und die kosmetische Industrie

Als einer der führenden Lanolinhersteller der Welt ist die Firma Croda seit 40 Jahren unverkennbar eng mit der kosmetischen Industrie verbunden — nicht etwa nur in bezug auf Lanolin und Lanolinderivate, sondern durch eine Unmenge einzigartiger und nützlicher fetthaltiger Chemikalien, die kosmetischen Cremes, Schönheitsmilch, Lippenstifte usw., verschiedene Eigenschaften geben hinsichtlich Erweichung, Oberflächenwirksamkeit und Löslichkeit. Die Entwicklung zu eleganten pharmazeutischen Produkten in den letzten Jahren bedeutet, daß pharmazeutische Hersteller ebenso wie Betriebe gesetzlich geschützter Körperpflegemittel sich wegen vielseitiger

fetthaltiger Chemikalien bester Qualität an Croda wenden.

Avon, Bristol-Myers, Bristlows, Clairol, Coly, Chesebrough-Pound's, Max Factor, Golden, Goya, Richard Hudnut, Revlon, Rimmel, Tony and Yardley sind typische Beispiele für die bedeutenden internationalen Kosmetikfirmen, die regelmäßig Fettchemikalien von Croda verwenden.

Pharmazeutische und Gründerkonzerne, wie Boots, Nicholas Products, Organon, Pfizer, Teckitt, Smith & Nephew, Vick International und Wellcome Foundation sind weitere Beispiele für ausgezeichnete Betriebe, die regelmäßig Croda-Erzeugnisse verwenden.

Es gibt nicht viele Mitglieder dieser drei Industrien in England, Europa und dem Commonwealth, die nicht regelmäßig mehr als eine fetthaltige Chemikalie von Croda verwenden.

Croda London New York
Milan Dusseldorf

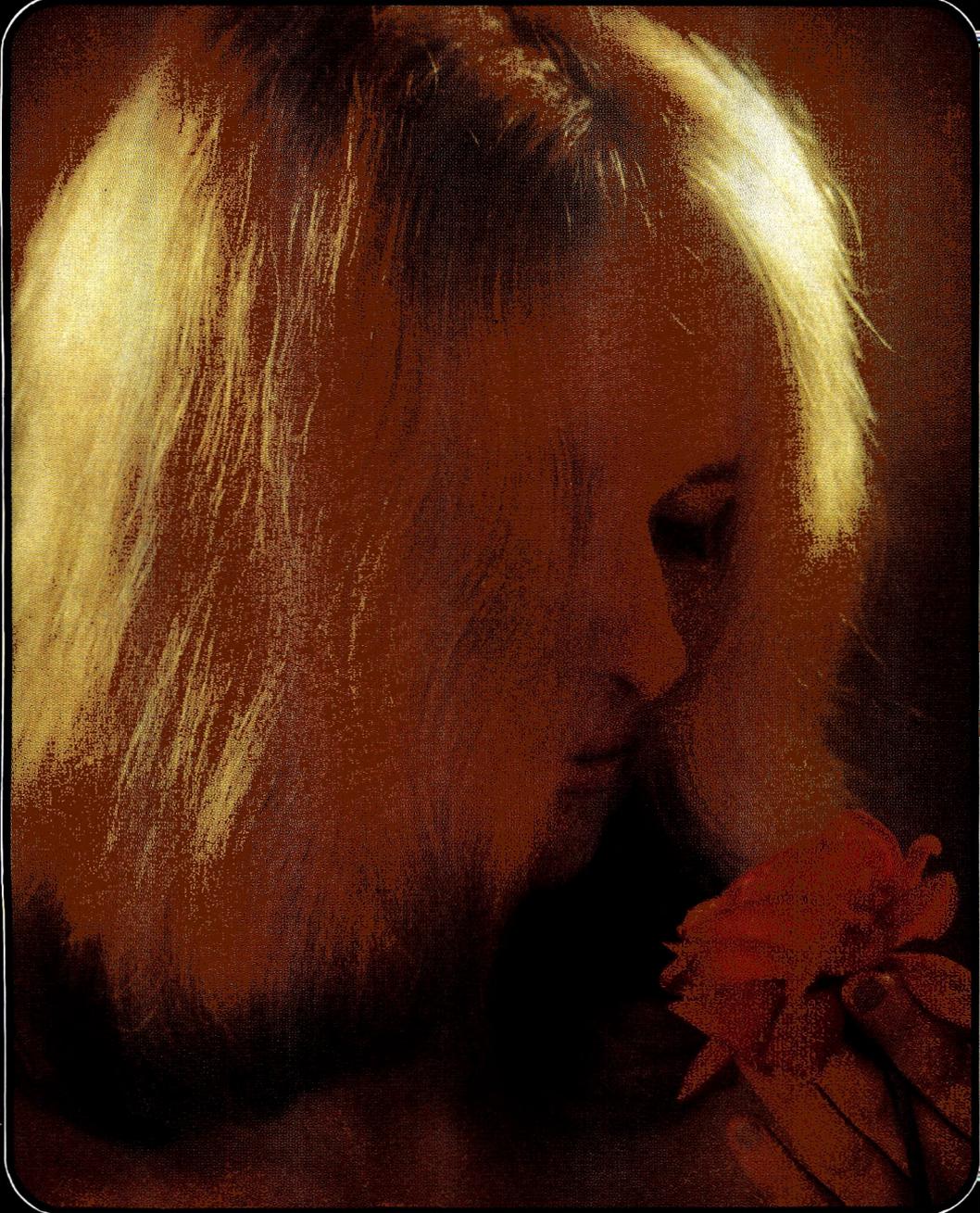


Croda Ltd
Cowick Hall
Snaith Goale
Yorkshire
Tel Snaith 277

VERZEICHNIS DER ANZEIGEN

American Cholesterol Products, Inc.	IV
A. Boake, Roberts & Co., Ltd.	IX
Brogli & Co.	3. Umschlagseite
Buchanzeige	XXVI
W. J. Bush & Co	VII
Chemisches Laboratorium Dr. Kurt Richter GmbH	I
Chemische Werke Witten GmbH	III
A. Chiris	XI
Croda Ltd.	XIII
Dragoco	4. Umschlagseite
Düllberg	XXV
Esrolko S.A.	V
Evans Chemetics, Inc.	II
Farbwerke Hoechst AG.	XV + XVI
Firmenich & Cie.	XVII
Givaudan S.A.	VI
Haarmann & Reimer GmbH	2. Umschlagseite
Landberg & Co	3. Umschlagseite
Malmstrom Chemical Corp.	XXIV
May & Baker	XXIII
E. Merck AG.	XVIII
Parfumerie Cosmetique Savons	X
Proprietary Perfumes Ltd.	XXI
Rewo	XXVIII
Riedel-de Haen AG	X
P. Robertet & Cie.	VIII
Seitz-Werke GmbH	XXII
Schimmel & Co., Inc.	XII
Weiss	XXVII

Grundstoffe für die kosmetische Industrie



TH 75

Shampoos



Ein
Jahrhundert
Chemie

Shampoos

Wie angenehm der Verbraucher eine Kopfwäsche empfindet, hängt in hohem Maße von den Grundstoffen der Shampoos ab. Die [®]Hostapon- und [®]Medialan-Marken von HOECHST erfüllen alle Anforderungen, die an Rohstoffe zur Herstellung hochwertiger klarflüssiger, getrübt oder cremeförmiger Qualitätsshampoos gestellt werden.

Hostapon CT Teig,
Hostapon STT Teig,
Hostapon KA-Marken,
Medialan KA konz. und
Medialan KF
bieten folgende Vorteile:

1. Einen feinblasigen, sahnigen und beständigen Schaum, der die milde und wohltuende Reinigungswirkung des Shampoos empfinden läßt.
2. Ausgezeichnete Haut- und Schleimhautverträglichkeit, selbst in höheren Anwendungskonzentrationen. Hierbei nehmen die Medialan-Marken im Hinblick auf die dermatologische Verträglichkeit eine Spitzenstellung ein.
3. Trotz bester Reinigungswirkung nur schwache Entfettung, so daß stumpfes Aussehen und harter, strohiger Griff des Haares vermieden werden.
4. Griff und Glanz, Naß- und Trockenkämmbarkeit der Haare werden verbessert.
5. Eine Einstellung des pH-Wertes der Shampoos auf den isoelektrischen Punkt des Haarkeratins ist möglich.
6. Biologisch sehr gut abbaubare und somit „weiche“ Detergentien.

Vielfältige Kombinationsmöglichkeiten der Hostapon- und Medialan-Marken, auch mit [®]Genapol LRO, erlauben die Herstellung individueller Präparate.

TH 76



Ein
Jahrhundert
Chemie

FARBWERKE HOECHST AG.
FRANKFURT (M) - HOECHST

Zauberkraft moderner Düfte

Die Alchimie? Sie ging im 18. Jahrhundert unter. Und was geschah im 19. Jahrhundert? Entstand ein neues Weltbild? Und unser 20. Jahrhundert?

Für FIRMENICH ist es die Epoche der Industrialisierung, deren machtvolle Wissenschaften dem künstlerischen Schaffen dienen und den zündenden Funken zur Schöpfung neuer Parfums auslösen.

Durch das harmonische Zusammenwirken und den zielbewussten Einsatz menschlicher Fähigkeiten, wissenschaftlicher und finanzieller Mittel, gelang es den Namen FIRMENICH zu einem weltweiten Begriff werden zu lassen.

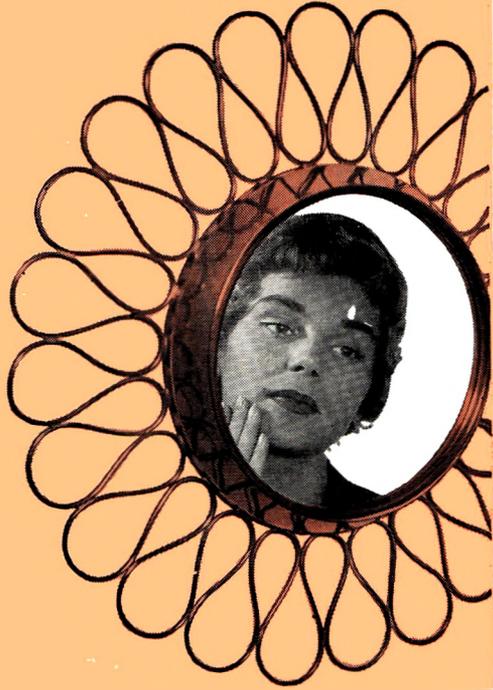
Firmenich



FIRMENICH & CIE.

Genève Paris London New York Toronto Brookvale N.S.W. Buenos-Aires

São-Paulo Santiago de Chile Cali Quito México Lima Caracas



0331/1

Chemikalien *Merck* für die Kosmetik:

Lichtschutzstoffe	Eusolex® <i>Merck</i>
Insektenabwehrmittel	Repellent 790 <i>Merck</i>
Antioxydantien	Oxynex® <i>Merck</i>
für Kaltwellpräparate	Thioglykolsäure <i>Merck</i>
als Konditionierungsmittel	Karion® F flüssig (Sorbit <i>Merck</i>)
zur Konservierung	p-Hydroxybenzoesäureester <i>Merck</i>
als biologische Wirkstoffe	Vitamine <i>Merck</i>
	Allantoin <i>Merck</i>

Zahlreiche weitere Präparate finden Sie in unserem
Spezialprospekt „Chemikalien für die Kosmetik“.

E. MERCK AG



DARMSTADT

ZUSAMMENFASSUNGEN FÜR KARTEIKARTEN

Die folgenden Zusammenfassungen können ausgeschnitten und auf Karteikarten (76 × 127 mm) geklebt werden, ohne daß dabei die Seiten des Journals zerstört zu werden brauchen.

Das Polaritätsprofil als Mittel zur Geruchsbeurteilung: R. Randebroek. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **16**, 653-677 (1965)

Synopsis—Application of Polarity Profile to assessment of odors. In analogy to Osgood's semantic differential a new method for the description and the classification of odors was developed and has been applied to the evaluation of scents. After a brief survey of the existing methods, the performance of the new procedure is explained, and the results of numerous examples are reported. Subsequently, limitations to the procedure are outlined.

The differential profiles of odors provide reproducible and detailed statements by consumers on odors. Moreover, by means of factor analysis the natural structure of odor qualities can be described without choosing arbitrary dimensions of description. Using as well the consumer's statements directly as the structure of olfactory judgements, perfumes for finished products can be improved objectively. One can, of course, never dispense with the artistic design of perfumes by the perfumer; however, this method can facilitate the formulation of suitable perfumes for every purpose and the completion of necessary modification.

Haltbarkeit und Verträglichkeit verschiedener fetter Öle für die Verwendung in der Kosmetik: F. Neuwald und A. Winkler. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **16**, 679-685 (1965)

Synopsis—Stability and tolerance of different oils used in cosmetics. The stability of several medium-chain and liquid long-chain triglycerides was investigated by determination of the peroxide number after storage. The comparative safety of these oils was studied in short- and long-term animal and human tests. The results of these investigations show that medium-chain and liquid long-chain triglycerides are well tolerated and not irritating. Saturated medium-chain triglycerides are, however, more stable than the partially unsaturated long-chain oils. Other characteristics, i. e., solubility in ethyl alcohol, low freezing point and surface tension, low viscosity, and good spreading power make the saturated medium-chain triglycerides especially promising for cosmetic formulation.

Über den Einfluß antimikrobieller Wirkstoffe auf die Hautflora: T. Lammers. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **16**, 687-696 (1965)

Synopsis—The influence of antimicrobially active substances on skin flora. Practically all disinfectants can kill germs which adhere to the surface of the skin. However, at the moment, only two different methods are available which can eliminate the skin's bacterial flora temporarily. These procedures are, however, insufficient, since they do not lead to complete removal of bacteria from the skin.

Zur Theorie der Stabilität von Emulsionen: H. Lange. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **16**, 697–714 (1965)

Synopsis—Comments on the theory of emulsion stability. Existing concepts of the mechanism of emulsion stabilizers are summarized. Inhibition of creaming and of coalescence must be differentiated. Whether a given system forms an o/w or a w/o emulsion depends primarily on the ratio of the velocity of coalescence of the oil and water droplets, unless the volumes or viscosities of two phases differ greatly. In this connection, the velocities of coalescence during formation of the emulsion play an important role; they differ from the velocities in the finished formulation since no equilibrium between distribution and adsorption of all components exists during formation.

Further examination of influences which reduce coalescence under dynamic and static conditions indicates that these may be divided into those which preferentially stabilize oil or water droplets. This fact forms a basis for a physico-chemical interpretation of the HLB system and of the Bancroft rule on the relationship between the distribution equilibrium of the emulsifier and of the emulsion type. In conclusion, the conditions for true spontaneous emulsification are discussed; this probably occurs only if the system is initially not in distribution equilibrium.

Amphotere Emulgatoren auf Basis von Di-fettalkyl-triäthanolaminäther-Derivaten: G. Schuster. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **16**, 715–720 (1965)

Synopsis—Amphoteric emulsifiers based on derivatives of difatty alkyl triethanolamine ethers. Disodium triethanolamine distearyl heptaglycoether sulfosuccinate (Compound W) is described. It has emulsifying properties as well as a specific desirable effect on human skin. Compound W is suitable for the preparation of cetyl/stearyl alcohol emulsions, which have the advantage of not whitening on rubout. It is also possible to incorporate other fatty materials into the cetyl/stearyl alcohol emulsions. Compound W exhibits amphoteric behavior, has its major utility in the pH range of 6–7, and has a structure related to sulfobetain. Compound W combines the advantages of soaps and fatty amines without their disadvantages. Its tolerance by skin and mucous membranes was demonstrated on animals and humans; no irritation was noticed.

Der Hautkonstitutionstyp in seiner Bedeutung für die Externa: G. Weber. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **16**, 721–728 (1965)

Synopsis—The importance of skin-type for topical products. Clinical observations and experimental investigations are cited, all of which demonstrate the importance of the type of human skin secretion on the choice of topical products. Although there is a continuous gradation from the oily, i. e., seborrheic, to the dry, i. e., sebostatic, skin, three major skin types are defined which form the basis for the determination of tolerance for topical preparations. The occurrence of reactions of intolerance and their relation to the basic components of topicals are discussed.

Die Biochemie und Physiologie als Grundlage der Kosmetik: O. K. Jacobi. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **16**, 729–738 (1965)

Synopsis—Biochemistry and physiology as foundations for cosmetics. The percutaneous absorption of different chemical substances is reviewed, and the influence of chemical substances on the functions of specific layers of the skin is described. Finally, characteristics of cosmetic preparations which are expected to overcome various skin defects are indicated.



Das Polaritätsprofil als Mittel zur Geruchsbeurteilung

RUDOLF RANDEBROCK*

Vorgetragen am 8. Mai 1965 in Mainz

Synopsis—Application of Polarity Profile to assessment of odors. In analogy to Osgood's semantic differential a new method for the description and the classification of odors was developed and has been applied to the evaluation of scents. After a brief survey of the existing methods, the performance of the new procedure is explained, and the results of numerous examples are reported. Subsequently, limitations to the procedure are outlined.

The differential profiles of odors provide reproducible and detailed statements by consumers on odors. Moreover, by means of factor analysis the natural structure of odor qualities can be described without choosing arbitrary dimensions of description. Using as well the consumer's statements directly as the structure of olfactory judgements, perfumes for finished products can be improved objectively. One can, of course, never dispense with the artistic design of perfumes by the perfumer; however, this method can facilitate the formulation of suitable perfumes for every purpose and the completion of necessary modification.

Da die Geruchsbeurteilung in erster Linie ein psychologisches Problem ist, hatten wir uns mit Herrn Prof. Hofstätter, dem Direktor des Psychologischen Institutes der Universität Hamburg, in Verbindung gesetzt. Es war uns bekannt, daß die von Osgood (1) und Hofstätter mit Erfolg in die Psychologie eingeführte Polaritätsprofilmethode auf dem Gebiet der Semantik eine große Bedeutung bekommen hat, wo sie die Bedeutungen der Wörter und ihre Beziehungen zueinander beschreibt (2) (3) (4). Wir haben zusammen mit Herrn Prof. Eyferth, damals Mitarbeiter von Herrn Prof. Hofstätter, das Polaritätsprofil für die Geruchsbeurteilung entwickelt.

* Firma Schwarzkopf, Forschungs- und Entwicklungs-Laboratorien, 2000 Hamburg-Altona

I. BISHERIGE METHODE ZUR GERUCHSBEURTEILUNG

Ein Vergleich unseres Verfahrens mit den bisherigen gelingt am besten durch einen kurzen Überblick über die früheren Versuche, Ordnung und System in die Welt der Geruchsbewertung zu bringen. Bei all diesen Versuchen wurden willkürliche Begriffe vorgegeben, mit deren Hilfe man versuchte, die Gerüche zu klassifizieren.

Wohl die erste Bemühung in dieser Richtung stammt von Linné bereits aus dem Jahre 1756. Er unterschied drei angenehme Gerüche: Würzig-aromatisch, blumig, animalisch und dazu vier unangenehme Gerüche. Zwaardemaker hat im Jahre 1895 in Anlehnung an Linné die Geruchsrichtungen ätherisch, aromatisch, balsamisch, amber-moschus und dazu noch fünf widerliche Gerüche unterschieden. Das von ihm entwickelte Schema ist sehr stark unterteilt, und er bringt eine Fülle von Beispielen.

Henning (5) versuchte 1916 die Gerüche in Beziehung zueinander zu setzen, was seinem System eine gewisse Faszination gab. In *Abb. 1* ist das von ihm entwickelte Geruchsprisma dargestellt. Die von ihm geschaffenen sechs Begriffe fruchtig, blumig, faulig, harzig, würzig und brenzlich wurden willkürlich vorgegeben. Es haben sich bisher keine Ansatzpunkte gezeigt, daß die von ihm dargestellten Beziehungen der Gerüche zueinander den tatsächlichen Gegebenheiten entsprechen.

v. Skramlik (1926) (6) und v. Hornbostl (1931) haben umfangreiche experimentelle Arbeiten auf dem Gebiet der Gerüche durchgeführt, die allerdings keine neue Ordnung in die Geruchsbewertung bringen konnten. Crocker hat

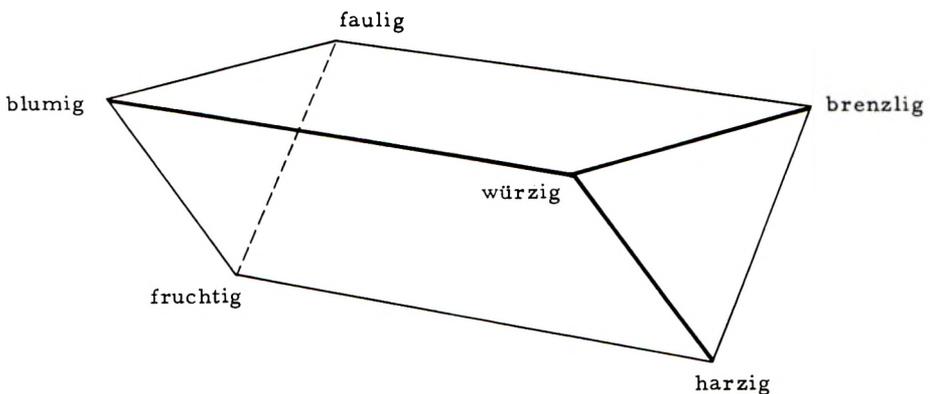


Abbildung 1
Geruchsprisma nach Henning.

zusammen mit Henderson 1927 u. 1946 (7) ein neues Klassifikationssystem für Gerüche geschaffen, das auf die praktischen Bedürfnisse zurechtgeschnitten ist. Er unterscheidet vier Geruchsrichtungen: fragrant, acid, burnt, caprylic und versuchte festzustellen, wie hoch der Anteil dieser Geruchsrichtungen bei den verschiedenen Gerüchen war. Er gab dabei einem Geruch für jede der vier Richtungen je eine Benotung von 1 bis 8. Dabei gelangte er zu vierstelligen Standardziffern. Das von ihm geschaffene System gibt also $8^4 = 4096$ Möglichkeiten für die Unterscheidung verschiedener Gerüche, die zahlenmäßig allerdings nicht für alle möglichen Gerüche ausreichen.

Paukner (8) berichtete 1960 über eigene Versuche, bei denen 66 Adjektive auf ihre Eignung zur Geruchsbeurteilung getestet wurden. Damit wurde bereits ein beachtlicher methodischer Fortschritt erreicht, da erstmalig der Versuch unternommen wurde, für die Geruchsbeurteilung Begriffe zu nehmen, die sich aus der Beurteilung ergeben und nicht, wie bisher, willkürlich vorgegeben wurden. Für die Entwicklung unserer Polaritätsprofilmethode war uns die von Paukner geleistete Arbeit sehr nützlich.

II. DIE METHODE

1. *Das Polaritätsprofil*

Die Grundlage unseres Verfahrens bildet der in *Abb. 2* dargestellte Fragebogen. Die Versuchspersonen füllen den Fragebogen aus, indem sie während der Geruchsbeurteilung den Geruch in jedes Gegensatzpaar je nach der Stärke einer der gegensätzlichen Eigenschaftsbezeichnungen einzustufen versuchen. Wenn sie sich weder für den einen noch den gegensätzlichen Begriff entscheiden können, kreuzen sie auf dem Fragebogen in der Mitte an.

Von der Sicherheit dieses Verfahrens überzeugt man sich am besten selbst, indem man einen Fragebogen ausfüllt und nach einer gewissen Zeit denselben Geruch erneut beurteilt und die Ergebnisse miteinander vergleicht.

Die von uns benutzten Gegensatzpaare sind andere als die für die Semantik verwendeten. Im Gegensatz zu den bisherigen Methoden wurden aus einer Vielzahl von Möglichkeiten diejenigen Gegensatzpaare empirisch ausgewählt, die sich als tauglich für eine Unterscheidung der Gerüche erwiesen. Wir haben alle sprachlich möglichen Begriffe erfaßt und wählten die Begriffspaare aus, die charakteristische Aussagen ergeben. Schließlich wurden in unserem Fragebogen nur Begriffe verwandt, die für jeden Laien eindeutig sind.

Die Kennzeichnung eines Geruches ergibt sich aus den Mittelwerten der Urteile mehrerer Versuchspersonen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß im allgemeinen 30 Versuchspersonen bereits reproduzierbare Ergebnisse bringen.

Riechtest

Test Nr.	Name: -----	Pers.Nr.	männlich = 1 weiblich = 2	Altersgruppe



1	harmonisch	---	--	-	0	-	--	---	unharmonisch	1
2	aufregend	---	--	-	0	-	--	---	beruhigend	2
3	grob	---	--	-	0	-	--	---	fein	3
4	kalt	---	--	-	0	-	--	---	warm	4
5	weich	---	--	-	0	-	--	---	hart	5
6	stark	---	--	-	0	-	--	---	schwach	6
7	passiv	---	--	-	0	-	--	---	aktiv	7
8	verspielt	---	--	-	0	-	--	---	ernst	8
9	friedlich	---	--	-	0	-	--	---	agressiv	9
10	robust	---	--	-	0	-	--	---	zart	10
11	vergnügt	---	--	-	0	-	--	---	mißmutig	11
12	wild	---	--	-	0	-	--	---	sanft	12
13	leise	---	--	-	0	-	--	---	laut	13
14	frisch	---	--	-	0	-	--	---	abgestanden	14
15	leer	---	--	-	0	-	--	---	voll	15
16	seicht	---	--	-	0	-	--	---	tief	16
17	schön	---	--	-	0	-	--	---	häßlich	17
18	alt	---	--	-	0	-	--	---	jung	18
19	schwer	---	--	-	0	-	--	---	leicht	19
20	interessant	---	--	-	0	-	--	---	langweilig	20
21	angenehm	---	--	-	0	-	--	---	unangenehm	21
22	wach	---	--	-	0	-	--	---	müde	22
23	mild	---	--	-	0	-	--	---	streng	23
24	herb	---	--	-	0	-	--	---	süß	24
25	niederdrückend	---	--	-	0	-	--	---	erhebend	25
26	würzig	---	--	-	0	-	--	---	schal	26
27	rauh	---	--	-	0	-	--	---	glatt	27
28	dumpf	---	--	-	0	-	--	---	stechend	28
29	dunkel	---	--	-	0	-	--	---	hell	29

Empfindung kräftig ankreuzen!

Abbildung 2

Fragebogen zur Polaritätsprofilmethode.

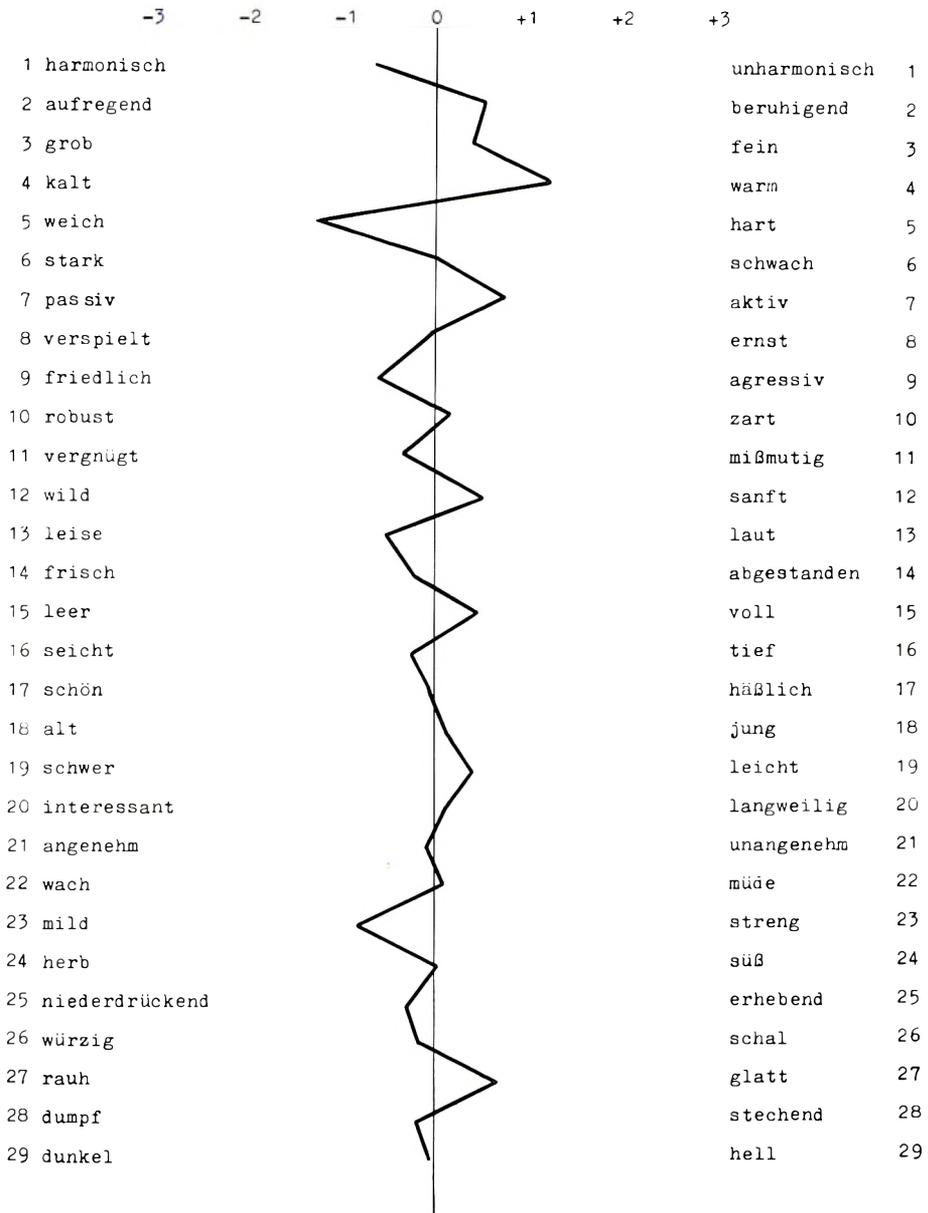


Abbildung 3
Polaritätsprofil einer Haarwaschmittel-Parfümierung.

Dies liegt vor allem auch daran, daß jede Versuchsperson 29 Urteile über einen Geruch fällt. Bei den bisher üblichen Testverfahren werden von jeder Versuchsperson nur wenige Urteile abgegeben, so daß man auf große Zahlen von 200–1000 Versuchspersonen zurückgreifen muß, wenn man zu einigermaßen reproduzierbaren Werten gelangen will. Wenige Urteile von wenigen Leuten zeigen nur bei groben Unterscheidungen vernünftige Ergebnisse. Bei geringen Unterschieden war bei den bisher üblichen Testverfahren eine Vielzahl von Testpersonen erforderlich.

In *Abb. 3* ist das Profil der Einstufungen auf den Polaritäten, das dem Verfahren den Namen gegeben hat, für eine Haarwaschmittelparfümierung abgebildet. Es kommt so zustande, daß von jeder Polarität das Mittel über die 30 Versuchspersonen genommen wurde. So hat jeder Geruch sein eigenes Profil. Die dargestellte Haarwaschmittelparfümierung wird vornehmlich als harmonisch, warm, weich, aktiv, sanft, mild und glatt beurteilt.

2. Der Geruchsbeschreibungsraum

Wie die Polaritätsprofilmethode bei ihrer Anwendung in der Semantik zu einem zumindest drei-dimensionalen semantischen Raum führt, in dem sich die Wörter und ihre Bedeutungen in ihren Beziehungen zueinander einordnen lassen, so ist es möglich, mit unserer Methode zum Geruchsbeschreibungsraum zu kommen.

Wie man zum Beispiel einen Ton durch drei voneinander unabhängige Dimensionen charakterisieren kann, nämlich durch a) die Tonhöhe, die mit der Schwingungszahl gemessen wird, b) die Lautstärke, die in Phon angegeben wird und c) die Fülle und den Klangcharakter, der sich durch die Art der Oberschwingungen darstellt, so kann man auch die Gerüche durch den Geruchsbeschreibungsraum charakterisieren.

Um diesen Geruchsbeschreibungsraum zu finden, wurden die Polaritätenprofile von 42 möglichst unterschiedlichen Gerüchen erhoben. Eine Faktorenanalyse nach Thurstone (9) zeigte, daß diese Profile die Gerüche in drei voneinander unabhängigen Faktoren beschrieben. Diese bezeichnen wir als die Dimensionen des Geruchsbeschreibungsraumes. Da es nun aber in der Praxis unmöglich ist, zu jeder neuen Geruchsbeurteilung eine Faktorenanalyse durchzuführen, um zu sehen, wo dieser Geruch in dem Raum seinen Platz findet, wurde von Prof. Eyferth ein arbeitssparendes Annäherungsverfahren entwickelt. Hierzu wurden aufgrund der ursprünglichen Faktorenanalyse Gewichtszahlen berechnet, die angeben, wieviel jede Polarität zu den drei Dimensionen beiträgt. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in *Tab. I* dargestellt. So sind für die erste Dimension die Gegensatzpaare vergnügt-miß-

mutig und niederdrückend-erhebend besonders wichtig. Zur zweiten Dimension tragen die Polaritäten mild-streng und wild-sanft am meisten bei. Für die dritte Dimension sind vor allem die Urteile auf den Polaritäten würzig-schal und voll-leer bedeutsam.

Um festzustellen, wie stark die drei Urteilsdimensionen das Profil eines zu testenden Geruches kennzeichnen, multipliziert man die Durchschnittswerte der Urteile auf den einzelnen Polaritäten nacheinander mit den entsprechenden Gewichtszahlen jeder Dimension und addiert diese Produkte pro Dimension. Durch Division dieser Produktsummen durch einen Streuungsausdruck erhält man die Angaben über die Position des beurteilten Geruches auf den drei Dimensionen des Geruchsbeschreibungsraumes. Kontrolluntersuchungen ergaben, daß dieses Annäherungsverfahren praktisch zu denselben

Tabelle I

Gewichtszahlen zur Errechnung der Positionen von Geruchsbeschreibungen in drei Dimensionen

Polarität	I	II	III
1. harmonisch	— 1.254	— 1.428	— 0.686
2. aufregend	0.052	-- 0.967	— 1.705
3. grob	1.139	1.575	0.328
4. kalt	0.002	1.746	0.741
5. weich	1.120	— 1.275	— 1.210
6. stark	— 0.800	— 1.427	— 1.912
7. passiv	— 0.141	— 0.141	1.979
8. verspielt	— 0.909	— 0.656	— 0.429
9. friedlich	— 0.055	— 1.818	— 0.642
10. robust	— 0.026	2.474	0.895
11. vergnügt	-- 1.613	-- 0.137	— 0.226
12. wild	-- 0.452	2.267	0.696
13. leise	— 0.243	— 0.512	1.250
14. frisch	— 1.505	0.668	— 0.512
15. leer	-- 0.684	— 0.994	— 2.395
16. seicht	0.272	— 0.777	1.069
17. schön	— 1.118	0.450	0.350
18. alt	1.878	— 0.079	0.565
19. schwer	1.275	0.138	— 0.674
20. interessant	— 0.585	0.204	— 1.532
21. angenehm	— 1.802	— 1.020	— 0.308
22. wach	— 1.284	1.351	— 0.286
23. mild	— 0.006	— 2.694	— 0.005
24. herb	-- 0.000	0.676	0.151
25. niederdrückend	2.217	— 0.253	— 0.378
26. würzig	0.003	— 1.159	— 2.352
27. rauh	0.424	0.809	— 0.006
28. dumpf	1.051	— 1.055	— 0.107
29. dunkel	1.528	-- 0.383	0.412

Werten führt wie erneut durchgeführte Faktorenanalysen. Man gewinnt so eine Ordnung der Gerüche, die sich frei von Willkürlichkeit aus den Gesetzmäßigkeiten der Geruchswahrnehmung ergibt.

In *Tab. II* sind die wesentlichen Polaritäten der empfundenen Geruchsmerkmale und die Benennung der drei Dimensionen zusammengestellt. Die erste Dimension drückt eine Bewertung der Versuchsperson dem Geruch

Tabelle II
Die drei Dimensionen des Geruchsbeschreibungsraumes

Dimension	wesentliche Polaritäten	empfundene Geruchsmerkmale	Benennung
I	„vergnügt – mißmutig“ „niederdrückend – erhebend“	Zuwendung	Geruchshelligkeit
II	„mild – streng“ „wild – sanft“	Aktivität	Milde des Geruchs
III	„würzig – schal“ „voll – leer“	Erregung	Fülle des Geruchs

gegenüber aus, in der Richtung, ob sie den Geruch mag oder ihn ablehnt. Da es aber auch in der ersten Dimension nicht den „besten Geruch“ gibt, haben wir die erste Dimension in Anlehnung an v. Hornbostel als Geruchshelligkeit bezeichnet. Die zweite Dimension drückt Aktivität und Passivität aus. Die Versuchsperson empfindet den Geruch als aufdringlich oder mild. Die dritte Dimension, die als Erregung bzw. als Erschlaffung empfunden wird, sagt ob der Geruch die Aufmerksamkeit der Geruchsperson erweckt oder ob er sie langweilt.

Wir haben das in *Abb. 4* dargestellte Modell des Geruchsbeschreibungsraumes gebaut und eine Reihe von handelsüblichen Parfüms darin eingeordnet. Der Geruchsbeschreibungsraum stellt sich in Form einer Kugel dar, innerhalb der sämtliche Riechstoffe angeordnet werden können.

Da die Auswertung der Fragebogen mit einer erheblichen Rechenarbeit verbunden ist, lassen wir sie durch eine elektronische Rechenmaschine durchführen. Sie liefert uns das in *Abb. 5* dargestellte Ergebnis:

- a) die durchschnittlichen Polaritätenwerte
- b) die Koordinaten der drei Dimensionen und
- c) Kontrollmaße wie Standardabweichung und Sicherheitswert, auf die weiter unten eingegangen wird.

3. Durchführung des Verfahrens

Zunächst ist eine optimale Darbietung der Gerüche erforderlich. Die Reizintensität darf nicht zu stark sein, da der Geruch sonst zumindest von einem Teil der Beurteiler als unangenehm bezeichnet wird. Der Geruch darf aber auch nicht zu schwach sein, da die Versuchspersonen sonst nicht zu sicheren

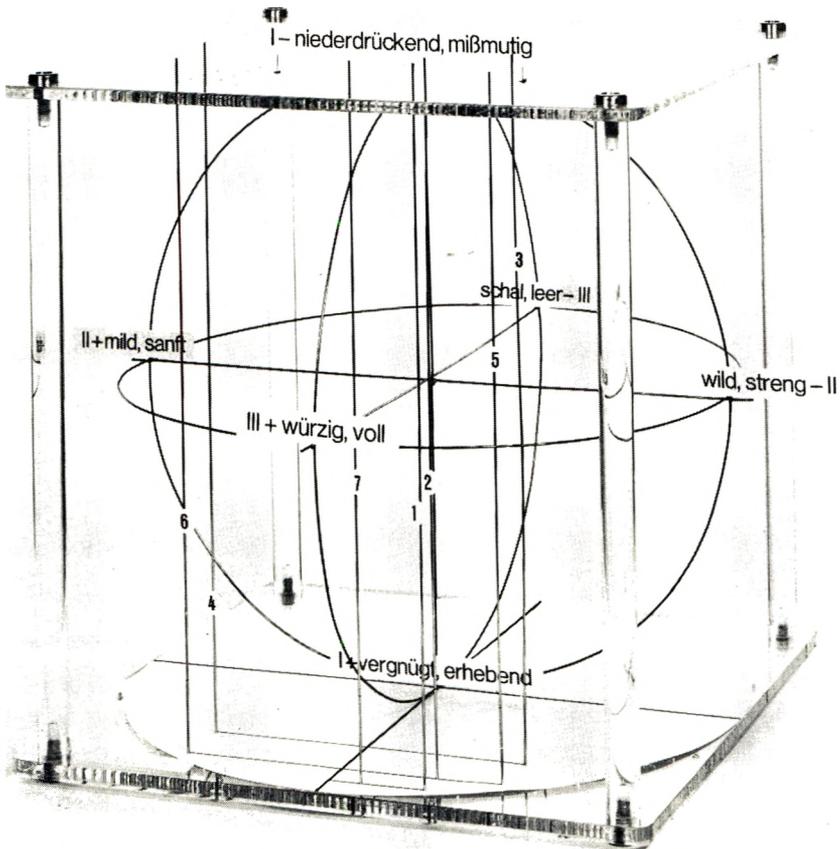


Abbildung 4

Modell des Geruchsbeschreibungsräume, in den handelsübliche Parfüms eingeordnet sind.

Polaritätsprofile

Parfümtest Nr. 109

Zahl der Versuchspersonen .. 31

Art der Versuchspersonen ... Männer, Frauen, Altersgruppen, 1 2 3 4

Mittleres Profil

Harmonisch	Unharmonisch	— 1,03
Aufregend	Beruhigend	0,58
Grob	Fein	0,97
Kalt	Warm	1,04
Weich	Hart	— 0,93
Stark	Schwach	— 0,22
Passiv	Aktiv	0,55
Verspielt	Ernst	— 0,51
Friedlich	Aggressiv	— 0,25
Robust	Zart	0,58
Vergnügt	Mißmutig	— 0,64
Wild	Sanft	0,78
Leise	Laut	— 0,29
Frisch	Abgestanden	— 1,03
Leer	Voll	1,20
Seicht	Tief	0,68
Schön	Häßlich	— 0,93
Alt	Jung	0,78
Schwer	Leicht	0,10
Interessant	Langweilig	— 0,58
Angenehm	Unangenehm	— 1,19
Wach	Müde	— 0,22
Mild	Streng	— 0,67
Herb	Süß	0,94
Niederdrückend	Erhebend	0,26
Würzig	Schal	— 1,09
Rauh	Glatt	0,68
Dumpf	Stechend	0,07
Dunkel	Hell	0,42

Standardabweichung 0,75

Koordinaten D1 0,76 D2 — 0,59 D3 0,16

Sicherheitswert D 0,96

Nullpunkt M1 — 0,10

Abbildung 5
Ergebnis der elektronischen Auswertung der Fragebögen.

Urteilen gelangen. Bei der Testung von parfümierten Produkten muß der Geruch den tatsächlichen Gegebenheiten entsprechen und annähernd so sein, wie ihn der Verbraucher unter normalen Umständen wahrnimmt. So ist ein Haarwaschmittel sowohl in der Masse wie auch in heißem Wasser zu testen. Ein Haarwasser wird zweckmäßigerweise als Flüssigkeit wie auch trocken auf Wolle getestet. Bei einem Haarspray wird der Spray-Geruch bzw. der getrocknete Haarspray auf Wolle getestet. Schließlich ist auch auf einen eventuellen Einfluß der Verpackung zu achten.

An die Versuchspersonen sind verschiedene Anforderungen zu stellen. Zunächst müssen sie entscheidungsfreudig sein, denn, wenn beim Ausfüllen des Fragebogens zu häufig die Null angekreuzt wird, so erhält man wenig ausgeprägte Profile, die zu ungenauen Ergebnissen führen. Weiter ist von den Versuchspersonen eine große Zuverlässigkeit zu verlangen. Sie dürfen ihre Meinung in bezug auf einen Geruch nicht ändern. Zu diesem Zweck wurden alle Personen, die zu unserem Test herangezogen wurden, gebeten, vier Reize in einem Zeitabstand zweimal zu testen. Die erhaltenen Profile wurden miteinander verglichen, inwieweit sie parallel laufen, und ihre Korrelation errechnet. Eine Korrelation hat bei exakter Wiederholung der Einstufung den Wert $+1$; ein Widerspruch zur ersten Beurteilung wird durch einen negativen Wert bis zu -1 angezeigt. Ein zufälliges Ergebnis, bei dem die Versuchspersonen raten, ohne eine echte Aussage zu machen, schwankt zwischen $\pm 0,4$. Es besteht die Möglichkeit, daß die Versuchspersonen Schwankungen ihrer Aufmerksamkeit unterlegen sind, indem sie z. B. nicht immer ganz bei der Sache sind oder durch äußere Umstände, z. B. durch eine Erkältung, den Geruch nicht richtig wahrnehmen können. Wenn diese Fälle nicht zu häufig auftreten, werden sie durch die 30 Testpersonen ausgeglichen. Sie verfälschen das Polaritätsprofil nicht wesentlich, weil ihre Entscheidungen im Zufallsbereich liegen.

Zur Kontrolle unseres Verfahrens haben wir als Meßgröße die Standardabweichung und den Sicherheitswert eingeführt, die uns durch die elektronische Auswertung gleich mitgeliefert werden. Die Werte zeigen uns an, ob die von uns durchgeführten Versuche reproduzierbar sind.

Die Standardabweichung σ ist das Maß für die durchschnittliche Abweichung des Profiles vom Null-Punkt. Sein geringster Wert ist Null, sein theoretisch höchster Wert für unseren Fragebogen liegt bei 3. Bei der Durchschnittserrechnung finden wir sehr gute Werte um 1 herum. Reproduzierbar sind die Ergebnisse der Polaritätsprofilmethode erfahrungsgemäß erst ab $= 0,55$, interpretierbar schon ab $= 0,40$. Die Gründe für eine niedrigere Standardabweichung können folgende sein: a) Die Versuchspersonen sind nicht entscheidungsfreudig. Hierauf muß schon bei der Wahl der Per-

sonen geachtet werden. b) Die Gruppe der Versuchspersonen ist in sich nicht einig. Es werden Gegenurteile gefällt, die sich zum Teil aufheben. c) Der getestete Geruch zeigt keine ausgeprägten Merkmale.

Der Sicherheitswert h^2 beschreibt die Lage eines Geruches im Geruchsbeschreibungsräum. Dieser Raum stellt sich – wie das Modell in *Abb. 4* zeigt – als Kugel dar. Der höchste Sicherheitswert, den ein Geruch erreichen kann, ist 1. Der Geruch befindet sich dann an der Kugeloberfläche. Ein derartiger Geruch ist besonders ausgeprägt. Der niedrigste Wert kann Null sein. In diesem Fall befindet sich der Geruch im Mittelpunkt der Kugel. Da aber alle Gegensatzpaare sich aufheben, muß eine derartige Substanz geruchlos sein. Für den Sicherheitswert muß bei guter Standardabweichung ein Mindestwert von 0,5 bei weniger guter Standardabweichung von 0,7 verlangt werden. Niedrigere Sicherheitswerte ergeben sich aus folgenden Gründen: a) Wenn die ausgewählten Polaritäten den Geruchsbewertungen nicht gerecht werden. Hierauf wurde allerdings bereits bei der Auswahl der Polaritäten geachtet. b) Wenn die Gruppe in sich nicht einig ist und sich Gegenurteile ergeben, wie das bereits bei der Standardabweichung geschildert wurde. c) Es liegt kein Geruch mit charakteristischen Eigenschaften vor.

Standardabweichung und Sicherheitswert beschreiben ähnliche Tatbestände, gehen aber auf unterschiedliche Ausgangsdaten zurück. In der Regel weisen Profile mit guter Streuung einen befriedigenden Sicherheitswert auf, so daß sich beide Kontrollwerte gegenseitig stützen.

III. DIE ERGEBNISSE

1. Beispiele für die Auswertung des Profils

Das Polaritätsprofil – wie z. B. in *Abb. 3* dargestellt – kann direkt zur Interpretation der Gerüche benutzt werden, indem die Durchschnittswerte der einzelnen Gegensatzpaare zur Beschreibung und Erläuterung des Geruches herangezogen werden. Besonders gute Ergebnisse erzielt man aber, wenn man zwei ähnliche Parfümierungen miteinander vergleicht und die Differenzen der erhaltenen Werte interpretiert, wie das in *Abb. 6* dargestellt ist. Hier ist ein Vorschlag für die Verbesserung der Parfümierung einer Frisiercreme gegen die bisherige Parfümierung getestet worden. Zweckmäßigerweise werden derartige Tests von den gleichen Versuchspersonen in derselben Sitzung durchgeführt. Die Abbildung zeigt, daß der Verbesserungsvorschlag als aktiver, voller, schöner und angenehmer empfunden wird und offensichtlich eine Verbesserung der bisherigen Parfümierung darstellt.

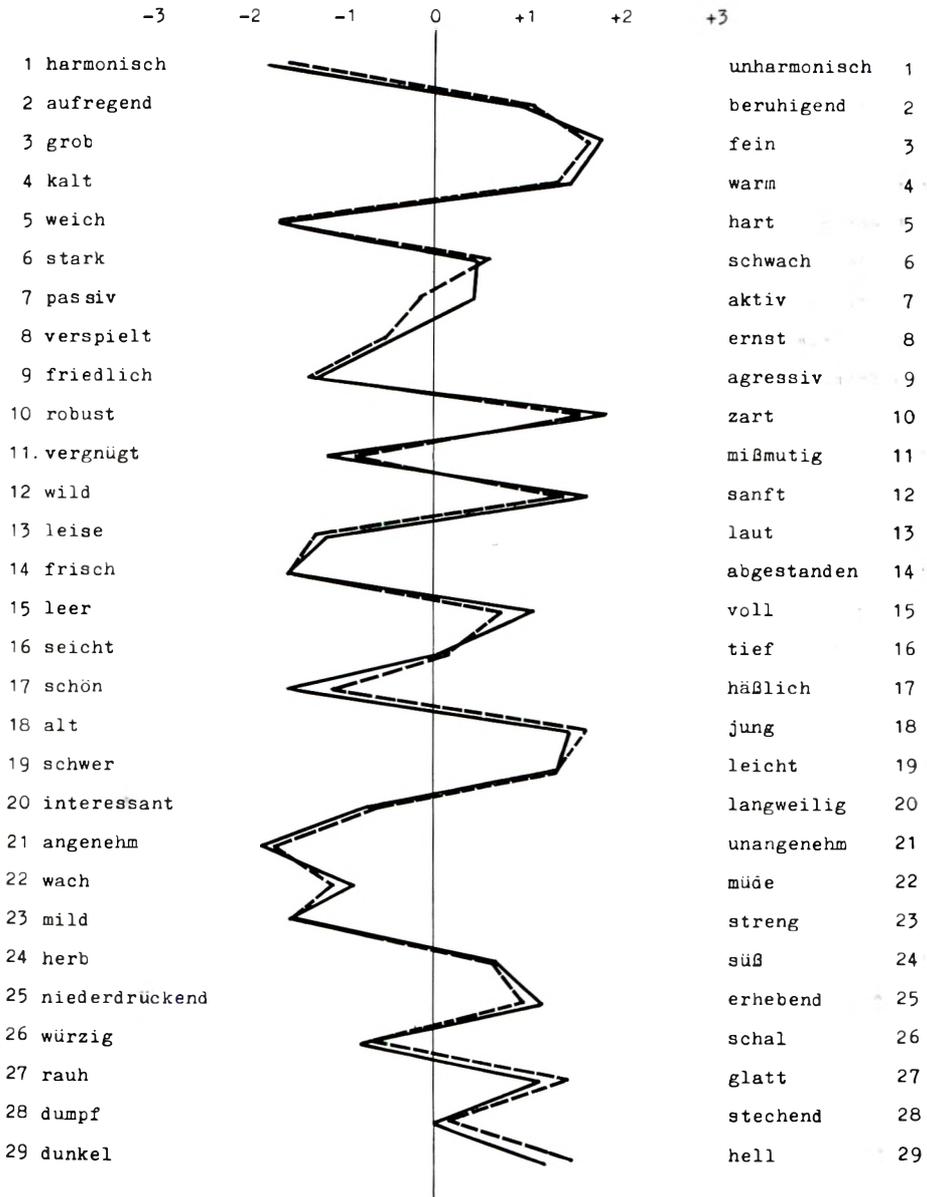


Abbildung 6

Polaritätsprofile: Verbesserung einer Frisiercreme-Parfümierung (—) gegen die bisherige Parfümierung (---).

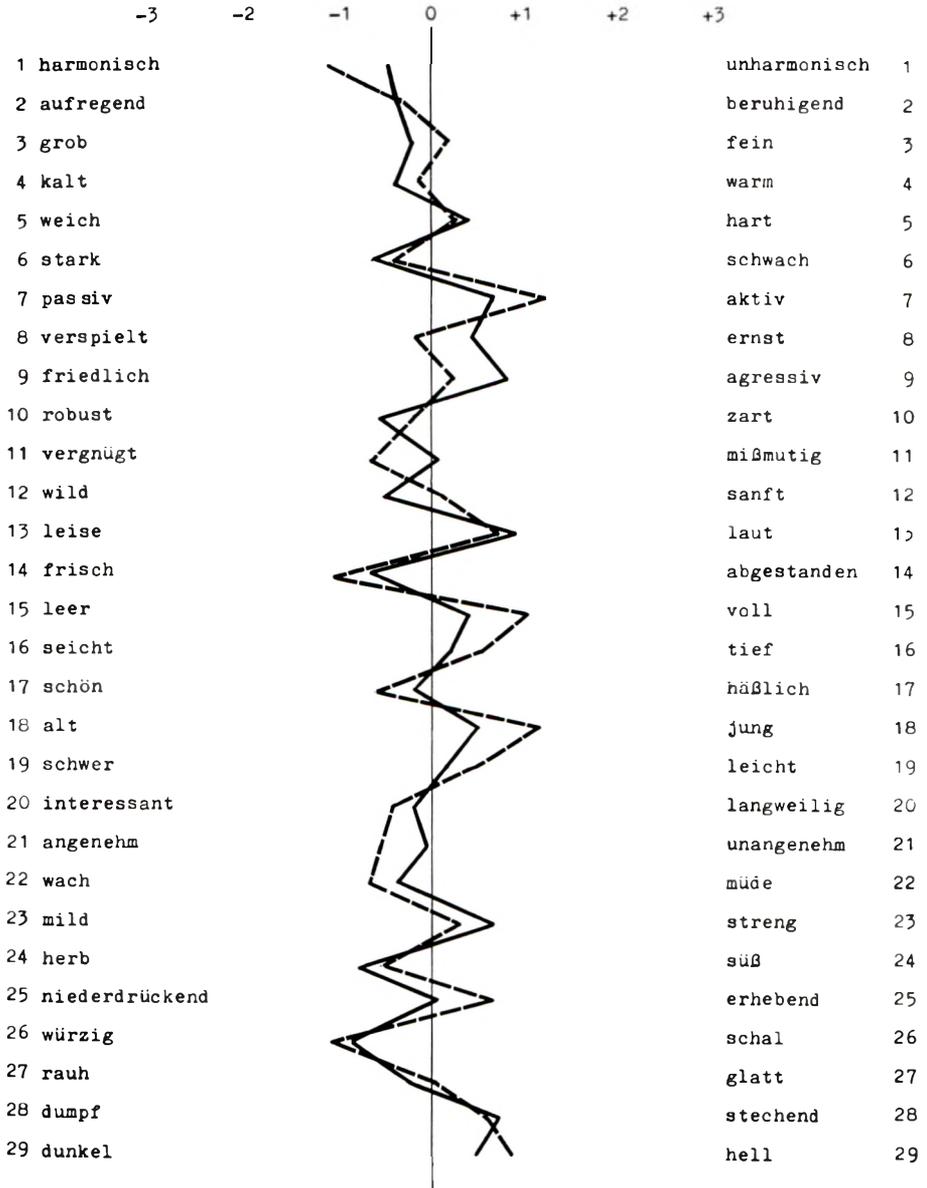


Abbildung 7
 Polaritätsprofile: Reklamation eines Haarspray-Geruchs (——) gegen unverdorbenen Spray-Geruch (-----).

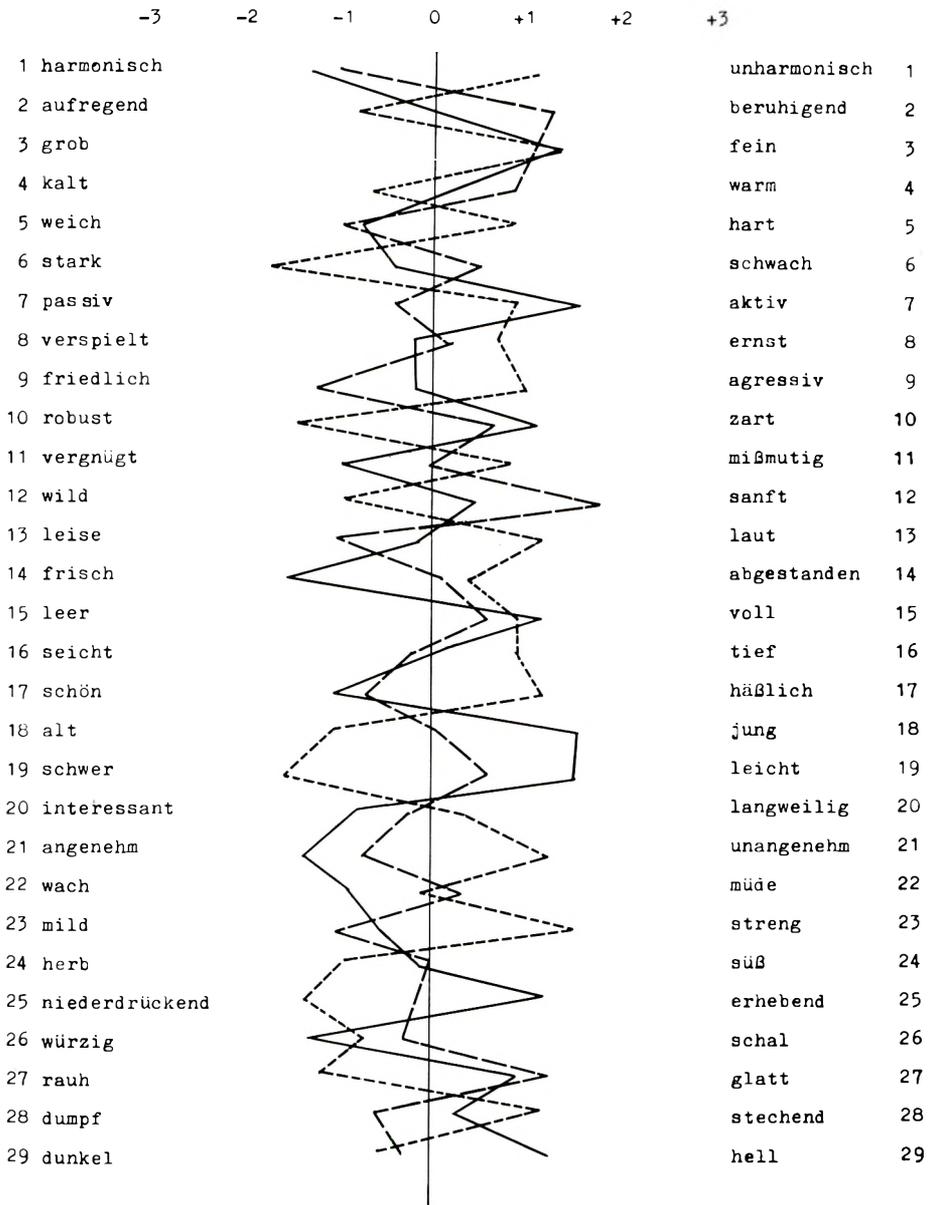


Abbildung 8
Polaritätsprofile von drei Frisiercreme-Parfümierungen.

Mit Hilfe dieses Verfahrens gelangt man somit von den qualitativen Aussagen des bisher üblichen Verfahrens zu quantitativen Ergebnissen. Es gelingt, die Aussage von vielen Personen zu jeweils einer zusammenzufassen, und schließlich werden bei unserem Verfahren Verbraucher, nicht aber Parfümeure befragt.

Die *Abb. 7* zeigt die geruchliche Veränderung eines Haarsprays. Das Polaritätsprofil zeigt sehr deutlich, daß der verdorbene Spray-Geruch als weniger harmonisch, voll und angenehm, dafür aber als aggressiver und strenger beurteilt wird. Mit unserem Verfahren sind auch geringfügige Veränderungen einer Parfümierung rechtzeitig feststellbar. Weitere Möglichkeiten zum Einsatz unserer Methode sehen wir auch für die Rohstoffkontrolle und überall da, wo ein arteigener Geruch toleriert werden muß, so z. B. bei der Qualitäts-Beurteilung von Isopropylalkohol eventuell auch von Paraffinölen, Vaseline, Harzen usw. Wir glauben, daß nach einer Ausarbeitung des Verfahrens es möglich ist, zur Festlegung von Maßzahlen für die Fabrikation von Riechstoffen und von Ernten und Provenienzen zu gelangen. Nimmt man als Versuchspersonen geschulte Parfümeure, so wird dies sicherlich zu einer weiteren Verfeinerung der Methode führen, die es auch gestatten dürfte, echte von gefälschten Riechstoffen zu unterscheiden.

In der *Abb. 8* sind drei Parfümierungsvorschläge für eine Frisiercreme im Polaritätsprofil dargestellt. Die Unterschiede der Profile sind so erheblich, daß ein direkter Vergleich zu keiner brauchbaren Aussage führt. Hier sagt der Geruchsbeschreibungsraum mehr aus.

2. Beispiele für die Auswertung des Geruchsbeschreibungsraumes

Während die direkte Auswertung des Polaritätsprofils sozusagen die „Feineinstellung“ unseres Verfahrens ist, ist die Auswertung des Geruchsbeschreibungsraumes die „Grobeinstellung“, die den Vergleich von ganz unterschiedlichen Gerüchen ermöglicht. In *Abb. 9* sind Haarspray-Parfümierungen, die trocken auf Wolle beurteilt wurden, eingeordnet worden. Das Bild zeigt, daß die Haarspray-Parfümierungen 2 und 4 sich ähnlicher sind als 1 und 3, sagt auch, worin die Unterschiede liegen, da die Werte der drei Dimensionen sich deuten lassen. Aus der Abbildung geht weiter hervor, daß einige Quadranten gar nicht besetzt sind, da in diese unangenehme und schale Gerüche gehören. Die gefundenen Werte befinden sich fast alle an der Kugeloberfläche.

Es muß eindringlich darauf hingewiesen werden, daß der gleiche Riechstoff eine andere Lage im Geruchsbeschreibungsraum hat, wenn er in einer anderen Grundlage getestet wird, z. B. in Creme, in Alkohol oder am Haar. Er riecht ja auch schon bei oberflächlicher Beurteilung in den verschiedenen Grundlagen unterschiedlich. Deshalb muß die Testung von Parfümierungen

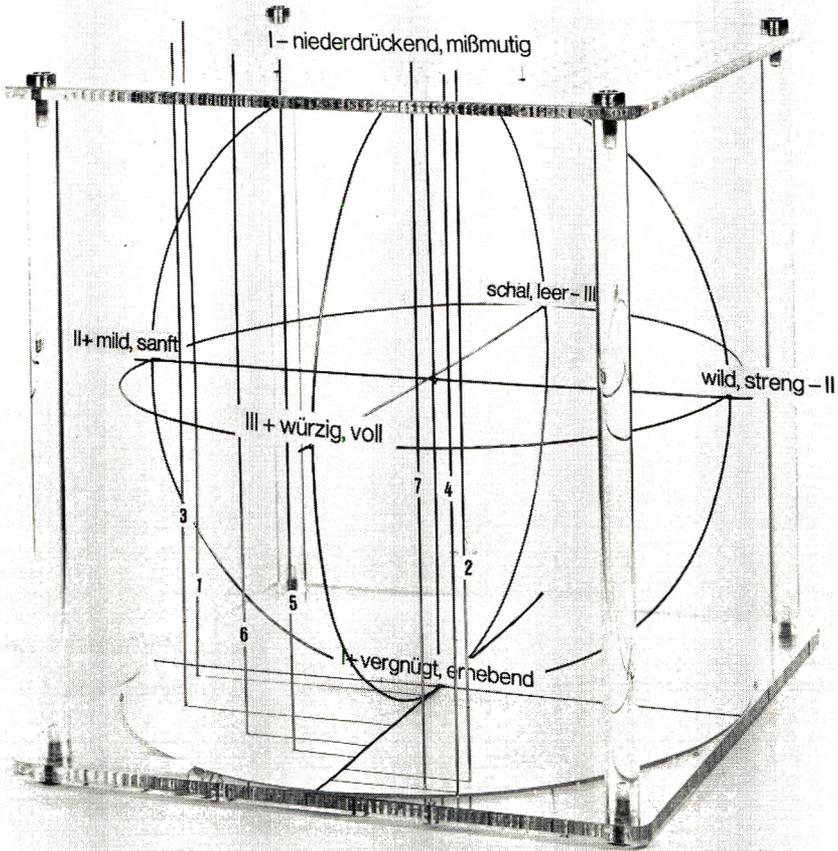


Abbildung 9

Modell des Geruchsbeschreibungsräume mit Haarsprayparfümierungen.

immer im Endprodukt durchgeführt werden, und bei Vergleichen innerhalb des Geruchsbeschreibungsräume sind immer die gleichen Grundlagen zu benutzen. So ergeben z. B. Isopropylalkohol und Äthylalkohol, als Lösungsmittel benutzt, für die gleiche Parfümierung eine andere Lage im Geruchsbeschreibungsräume.

Wir haben zwölf Riechstoffe nach drei Jahren erneut testen lassen, wobei wir die Versuchsbedingungen in keiner Weise auf die Reproduzierbarkeit angelegt haben. Wir verwandten andere Riechstoff-Muster und mußten auch

Tabelle III

Dimensionen von sechs Riechstoffen (1) und ihre Wiederholung nach drei Jahren (2)

	Geruchshelligkeit		Milde des Geruchs		Fülle des Geruchs		Sicherheitswert		Standardabweichung	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1. Geranium Bourbon	-61	-64	-67	-73	25	20	0,88	0,98	1,32	1,83
2. Hexenylformiat 5%	-62	-67	-67	-68	20	22	0,87	0,96	1,24	0,93
3. Mousse farblos	-69	-77	-63	-63	04	11	0,87	1,00	1,36	1,50
4. Orangenöl	71	72	04	06	58	61	0,84	0,89	0,95	1,41
5. Bergamotteöl feinst	55	57	-29	-22	66	73	0,83	0,90	0,97	0,98
6. Eugenol	-37	-42	-56	-67	58	52	0,78	0,90	0,75	1,22

andere Versuchspersonen zu dem Test heranziehen. Bei sechs Riechstoffen fanden wir – wie in *Tab. III* dargestellt – eine Übereinstimmung, die nicht zufällig sein kann. Die Unterschiede in den einzelnen Dimensionen sind außerordentlich gering, wenn man bedenkt, daß Unterschiede von 10 Punkten einer Abweichung von 5% entsprechen.

Bei zwei Riechstoffen – es handelte sich um Patchouli- und Fichtennadelöl – sind offensichtlich stärkere Veränderungen des Produktes eingetreten. Bei den restlichen vier Riechstoffen, es handelt sich um Methyljonon, Lavendelöl, Resedaketon und Exaltolid, spalteten sich die Versuchspersonen in zwei Gruppen, die den Riechstoff akzeptierten bzw. ablehnten. Es bildeten sich „Gegenprofile“, die uns an die Grenze des Verfahrens führen (siehe unten).

Tabelle IV

Dimensionen je einer Frisiercreme – Haarwaschmittel – Badezusatz – Parfümierung nach Geschlecht und Alter der Versuchspersonen aufgeschlüsselt

		I	II	III	Zahl d. Teste
Frisiercreme-Parfümierung	Männer	49	78	17	54
	Frauen	49	81	13	71
	bis 30 Jahre	48	80	15	87
	über 30 Jahre	51	80	13	38
Haarwaschmittel-Parfümierung	Männer	49	62	54	52
	Frauen	34	65	51	70
	bis 30 Jahre	45	67	49	85
	über 30 Jahre	31	51	63	37
Badezusatz-Parfümierung	Männer	30	-54	69	52
	Frauen	24	-62	65	69
	bis 30 Jahre	25	-58	68	84
	über 30 Jahre	29	-61	65	37

In der *Tab. IV* sind die drei Dimensionen je einer Frisiercreme-, einer Haarwaschmittel- und einer Badezusatz-Parfümierung wiedergegeben. Die Ergebnisse sind aufgeteilt, einmal nach Männern und Frauen und zum anderen nach Versuchspersonen, die einmal unter und einmal über 30 Jahre alt sind. Bei der angegebenen Zahl der Teste ist zu berücksichtigen, daß – von Ausnahmefällen abgesehen – jede Versuchsperson zwei Teste geliefert hat, so daß die Zahl der Versuchspersonen je Test sich um die Hälfte der Teste reduziert.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Abhängigkeit der Beurteilung von Alter und Geschlecht relativ gering ist. Trotzdem treten in einzelnen Fällen Differenzen auf, deren Gründe und Ursachen aber erst durch eine große Zahl von Versuchsreihen erklärbar sein dürften.

3. Einordnung von Vorstellungen in den Geruchsbeschreibungsraum

Das von Prof. Eyferth und uns entwickelte Polaritätsprofil wurde für die Geruchsbeurteilung geschaffen. Es stellt sich die Frage, ob auch die Vorstellung eines Verbrauchers von einer optimalen Parfümierung mit dieser Methode erfragt werden kann. Bei dieser Fragestellung ergibt sich zunächst eine Optimierung der einzelnen Gegensatzpaare. Die gefundenen Profile sind einander sehr ähnlich, und Unterschiede lassen sich nur durch den Vergleich von verschiedenen Fragestellungen finden. Eine direkte Übertragung von Vorstellungen des Verbrauchers auf Teste des Verbrauchers mit Parfümierungen erscheint zur Zeit jedenfalls noch sehr problematisch. Bei den Arbeiten von Paukner (10), die er bei erotisierenden Gerüchen durchgeführt hat, ist die Fragestellung auf die besondere Art eines Kosmetikums spezialisiert, so daß sie dort erfolgreicher sein kann.

Es besteht auch die Möglichkeit, das Profil, das ursprünglich für die Geruchsbeurteilung gedacht ist, zur Beurteilung von Begriffen von Produkten und Verpackungen heranzuziehen und den Geruchsbeschreibungsraum sozusagen als semantischen Raum zu benutzen. Wenn das Profil auch dafür ursprünglich nicht gedacht ist und dadurch Fehler eingebracht werden, so sind doch immerhin mit diesem Verfahren interessante Vergleiche möglich.

IV. DIE GRENZEN

1. Das Auftreten von Gegenprofilen

Bei den von uns nach drei Jahren wiederholten Testungen von Methyljonon, Lavendelöl, Resedaketon und Exaltolid traten Gegenprofile auf. *Abb. 10* zeigt diese bei Resedaketon. 10 Versuchspersonen beurteilten den Geruch positiv, 19 Versuchspersonen lehnten ihn ab, 2 verhalten sich neutral. Die Zusammenfassung der ablehnenden und dem Geruch positiv gegenüberstehenden Versuchspersonen führt zu den beiden, in der Abbildung dargestellten, gegenläufigen Profilen. Es ist leicht einzusehen, daß sich bei einer anderen Auswahl der Versuchspersonen, was statistisch durchaus möglich ist, ein wesentlich anderes Verhältnis der Ablehnungen und Zustimmungen ergibt. Dadurch entstehen zwar die gleichen Gegenprofile, das Gesamtprofil zeigt aber völlig andere Werte und somit auch andere Dimensionen im Geruchsbeschreibungsraum.

Gegenprofile treten besonders bei konzentrierten Riechstoffen auf, wenn diese zu stark angeboten werden. Eyferth (11) hat die Konzentrationserhöhung von Gerüchen olfaktometrisch gemessen. Er hat durch seine Messung die bekannte Erfahrung bestätigt, daß ein Riechstoff der in Verdünnung als angenehm empfunden wird, bei der konzentrierten Darbietung dagegen als unangenehm abgelehnt wird, so daß sich bei unserer Methode ein Gegenprofil zeigt. In der dazwischenliegenden Zone werden die Versuchspersonen unsicher, bis sie bei einer bestimmten Konzentration „umkippen“.

Gegenprofile treten aber auch bei handelsüblichen Parfümierungen auf. So zeigt *Abb. 11* das Gegenprofil einer Haarwasser-Parfümierung, die trocken auf Wolle getestet wurde. 33 Versuchspersonen lehnen die Parfümierung ab, 32 akzeptieren sie. In *Abb. 12* sind diese Verhältnisse im Geruchsbeschreibungsraum dargestellt. Von den ablehnenden Versuchspersonen wird die Parfümierung am Punkt 1u, von den akzeptierenden Versuchspersonen am Punkt 1h eingeordnet. Beide Versuchsgruppen zusammen gerechnet, ergeben einen Wert in 1. Die Beurteilungen heben sich gegenseitig weitgehend auf. Der Geruch 1 befindet sich nahe dem Zentrum der Kugel, dementsprechend finden wir einen zu niedrigen Sicherheitswert. Die anderen, in der Abbildung angegebenen Zahlen zeigen andere Haarwasser-Parfümierungen.

Bekanntlich lehnen immer einige Verbraucher eine bestimmte Parfümierung ab, so daß stets mit einer geringen Zahl von Gegenprofilen bei unserer Testung zu rechnen ist. Nun verändern aber bis zu fünf Gegenprofile die Lage im Geruchsbeschreibungsraum wenig. Erst ein verstärktes Auftreten von Gegenprofilen, das sich in niedrigen Werten der Standardabweichung

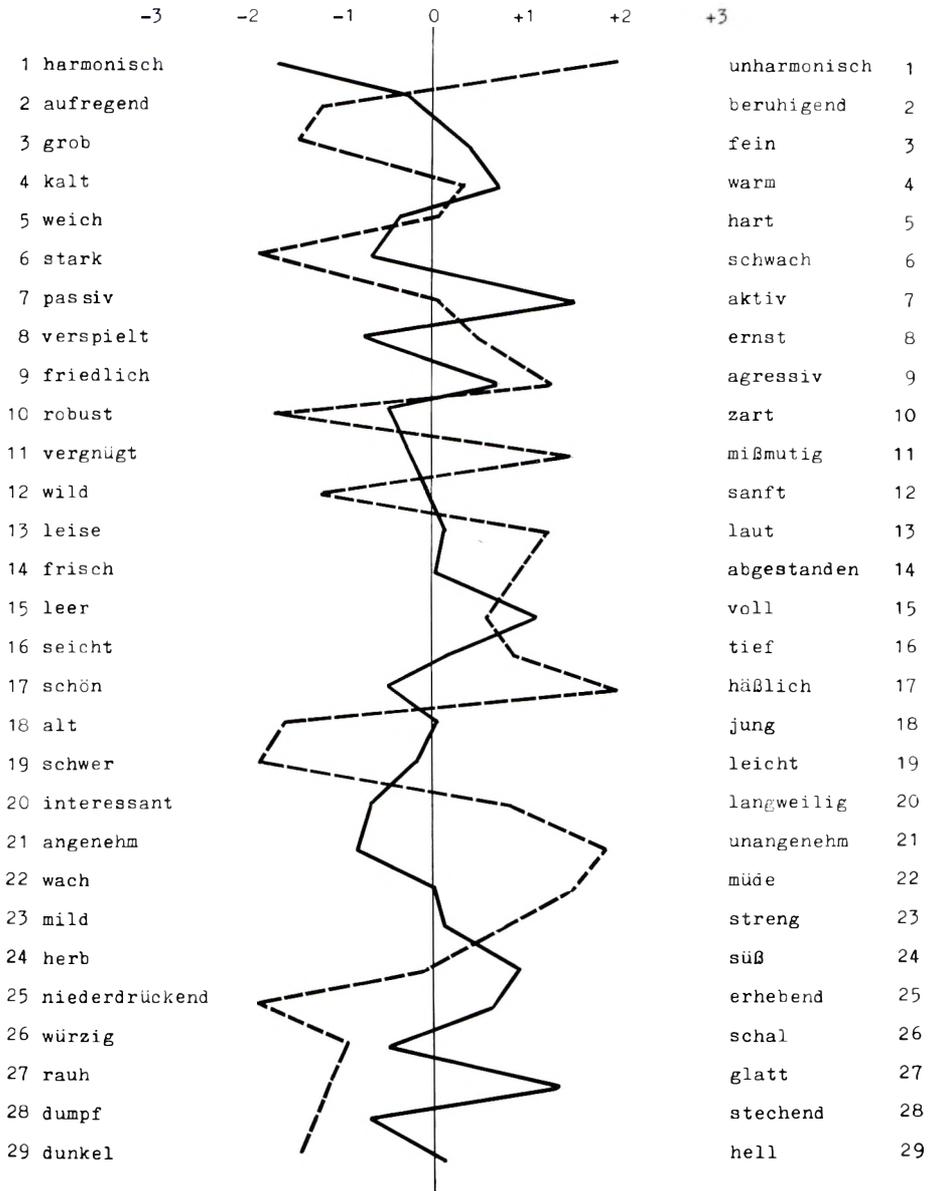


Abbildung 10
Gegenprofile : Resedaketon.

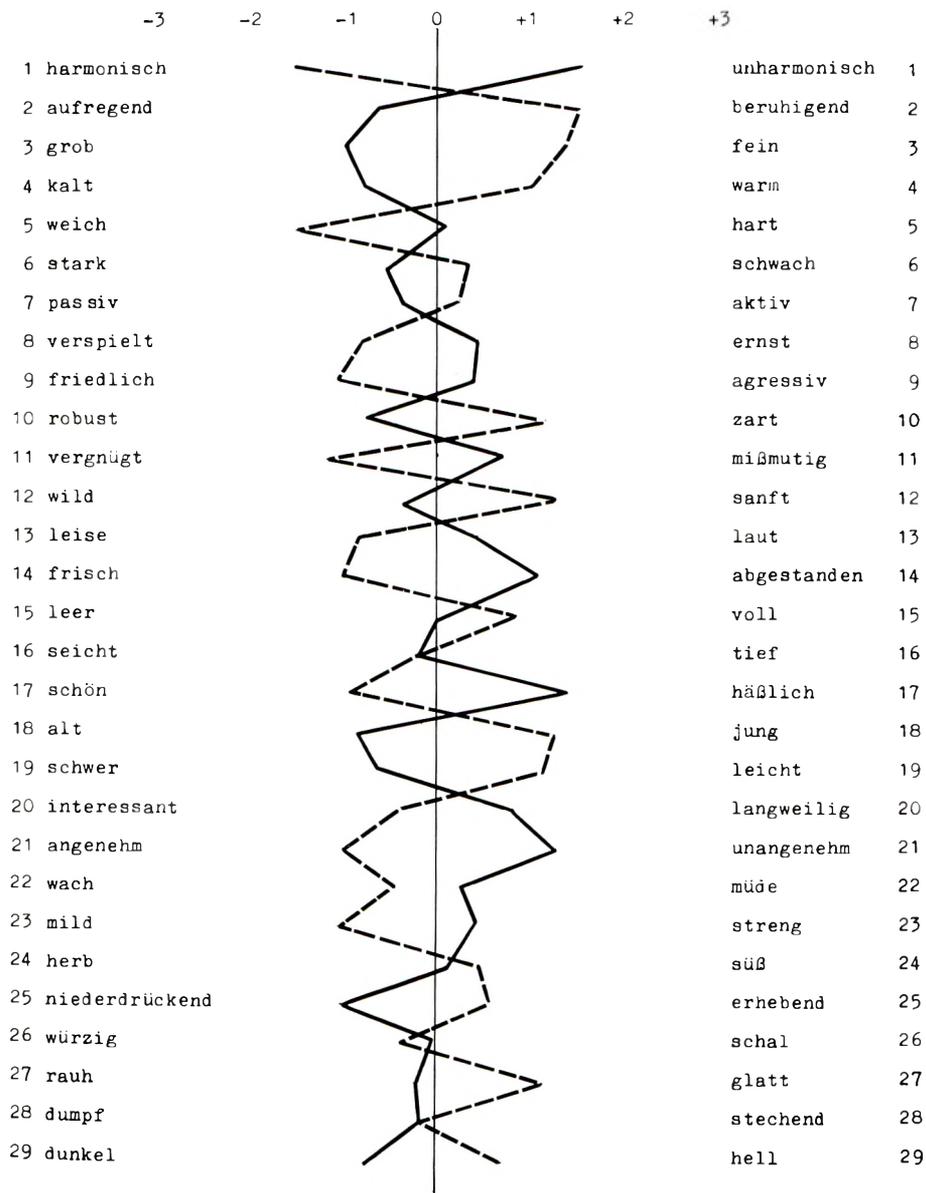


Abbildung 11

Gegenprofil: Haarwasser trocken auf Wolle.

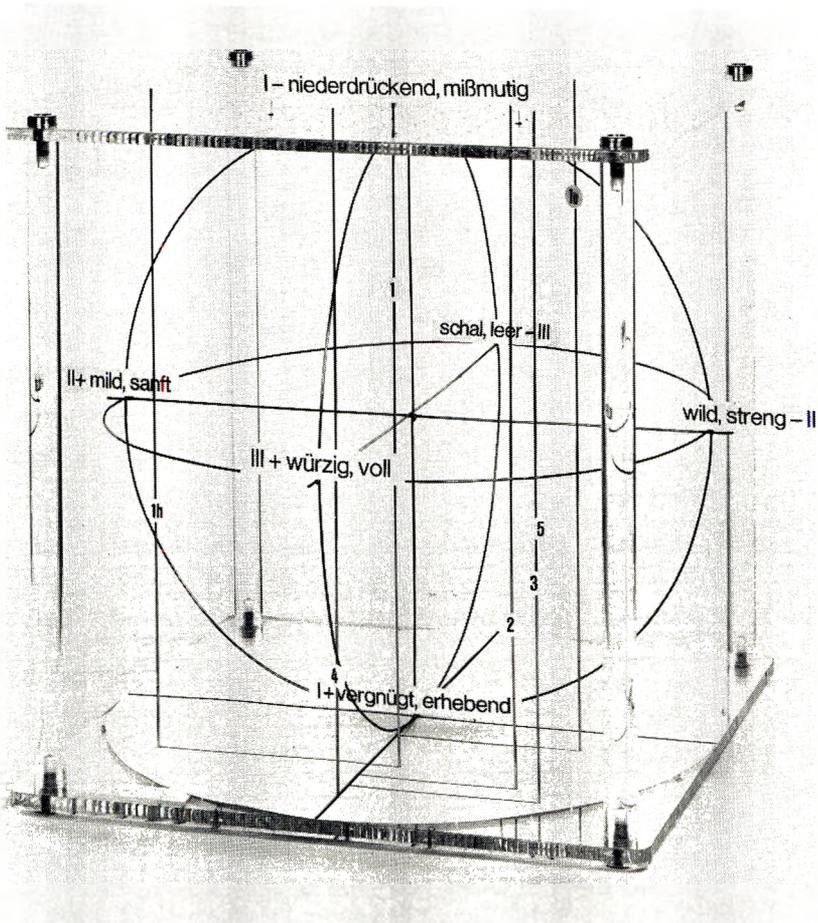


Abbildung 12

Modell des Geruchsbeschreibungsraumes mit Haarwasserparfümierungen.

und des Sicherheitswertes ausdrückt, zeigt, daß die Parfümierung wenig geeignet ist. Beide Profile müssen hier getrennt beurteilt werden.

2. Abhängigkeit von der menschlichen Sprache

Die Polaritätsprofilmethode ist an die menschliche Sprache gebunden und der Geruchsbeschreibungsraum kann nicht mehr Dimensionen als der semantische Raum besitzen. Dieser läßt sich im Wesentlichen durch 3 Dimensionen darstellen. Nun gibt es aber Gerüche, die das gleiche Profil besitzen, d. h. also, von den Versuchspersonen gleich beschrieben werden, und trotz-

dem voneinander unterschieden werden können, wie z. B. Patchouliöl und p-Methylcholin. Aus diesem Grunde müssen sich die Gerüche durch weitere Dimensionen unterscheiden lassen. Mit anderen Worten: Die Sprache reicht nicht aus, um alle Geruchsunterscheidungen zu erfassen.

Prof. Eyferth hat nun mit unserer Hilfe, unabhängig von der Sprache Gerüche mit Gerüchen verglichen. 17 Gerüche wurden in einen Tripelvergleich gegeben, wobei jeder mit zwei anderen Reizen verglichen und von den Versuchspersonen festgestellt wird, welchem von den beiden Gerüchen er ähnlich sei. Da jede Tripelkombination 20mal getestet wurde, ergaben sich insgesamt 4 800 getestete Tripel, die in 3 400 Sitzungen jeweils von mehreren Personen verglichen wurden, wobei pro Versuchsperson nicht mehr als 12 Tripel in einer Sitzung beurteilt werden können.

Durch eine Faktorenanalyse gelang es Prof. Eyferth sicherzustellen, daß der so ermittelte Geruchsraum 7 Dimensionen aufweist. Diese sind zur Zeit noch nicht interpretierbar, da sie komplexer als die Sprache sind. Ein möglicher Zusammenhang mit eventuell vorhandenen 7 Geruchsnerve ist zur Zeit noch rein spekulativ. Die getesteten 17 Reize genügen, um die Zahl der 7 Dimensionen sicherzustellen. Sie genügen aber nicht, den Geruchsraum auszufüllen. Vor allem wurden zu wenig widerliche Gerüche getestet. Aus diesem Grunde ist im Augenblick ein Vergleich noch nicht möglich zwischen dem 7-dimensionalen Geruchsraum, der sich aus den Tripelvergleichen ergibt und dem 3-dimensionalen Geruchsbeschreibungsraum, der sich aus dem Polaritätsprofil entwickeln läßt. Versuche, welche Dimensionen im Geruchsraum und Geruchsbeschreibungsraum einander entsprechen, laufen zur Zeit.

Somit sind die Grenzen der Polaritätsprofilmethode systematischer Natur, da diese notgedrungen an die Sprache gebunden ist, die uns zur Beschreibung von Gerüchen zur Verfügung steht und deshalb nur drei Dimensionen erfassen kann.

Man muß aber bedenken, daß alle bisherigen Klassifikationssysteme neben der Willkürlichkeit ihrer Konstruktion auf der menschlichen Sprache aufbauen und deshalb ebenfalls nur drei voneinander unabhängige Dimensionen umfassen können.

ZUSAMMENFASSUNG

Die von Osgood und Hofstätter in der Psychologie für die Semantik entwickelte Polaritätsprofilmethode wurde auf die Geruchsbeurteilung übertragen. Nach einem kurzen Überblick über die bisherigen Methoden wird die Durchführung des neuen Verfahrens geschildert und an zahlreichen Beispielen über Ergebnisse berichtet. Anschließend wird auf die augenblicklichen Grenzen des Verfahrens hingewiesen.

Die Polaritätsprofilmethode ergibt detaillierte und reproduzierbare Aussagen von Verbrauchern über Parfümierungen und eine frei von Willkür sich aus den natürlichen Gesetzmäßigkeiten ergebende Ordnung der Gerüche. Sie zeigt Ansatzpunkte, die Qualität von Produktparfümierungen objektiv zu verbessern. Auf die künstlerische Gestaltung der Riechstoffe durch den Parfümeur kann zwar nie verzichtet werden, die Methode kann aber ein Werkzeug werden, für jeden Zweck die passende Parfümierung leichter zu finden und notwendige Korrekturen gezielter anzubringen.

LITERATUR

- (1) Osgood, E. C. und Suzi, G. J., *Psych. Bull.* **49**, 251 (1952).
- (2) Hofstätter, P. R., *Psyche* **9**, 54 (1955).
- (3) Hofstätter, P. R. und Lübbert, H., *Z. f. Diagn. Psychol. und Persönlichkeitsforschung*, **6**, 211 (1958).
- (4) Hofstätter, P. R., *Das Denken in Stereotypen*, Göttingen (1960).
- (5) Henning, H., *Der Geruch*, Johann Ambrosius Barth, Leipzig (1916).
- (6) Skramlik, E. von, Die Physiologie des Geruchs- und Geschmackssinnes in: *Handbuch der Physiologie der niederen Sinne* Bd. I, Leipzig (1926).
- (7) Crocker, E. C., *Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Ass.* **6**, 24 (1946).
- (8) Paukner, E., *J. Soc. Cosm. Chemists* **11**, 517 (1960).
- (9) Thurstone, L. L., *Vectors of mind*, University of Chicago Press, Chicago (1935).
- (10) Paukner, E., *J. Soc. Cosm. Chemists* **16**, 515 (1965).
- (11) Eyferth, K., *Z. f. exp. u. angew. Psych.* **12**, 209 (1965).

An dieser Stelle sei Herrn Prof. Eyferth herzlich gedankt, der die Erfahrungen der Hofstätter-Schule mitbrachte. Gleichzeitig sei gedankt Herrn Direktor Krone, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, Herrn Prof. Hofstätter für die liebenswürdige Unterstützung und Herrn Dr. Heinz Schwarzkopf für die verständnisvolle Förderung.

BERICHTIGUNG

zu W. BEIL „*Stoffschutz für Chemie-Erfindungen*“ Vol. XVI pp. 261–268

Infolge eines bedauerlichen Versehens hat die Fußnote auf Seite 261 einen vom Verfasser nicht genehmigten Wortlaut erhalten. Die Fußnote muß richtig heißen: „Dipl.-Chem., Dr. jur., Rechtsanwalt in Frankfurt am Main.“

Haltbarkeit und Verträglichkeit verschiedener fetter Öle für die Verwendung in der Kosmetik*

FRITZ NEUWALD und ANTON WINKLER**

Vorgetragen am 7. Mai in Mainz

Synopsis—Stability and tolerance of different oils used in cosmetics. The stability of several medium-chain and liquid long-chain triglycerides was investigated by determination of the peroxide number after storage. The comparative safety of these oils was studied in short- and long-term animal and human tests. The results of these investigations show that medium-chain and liquid long-chain triglycerides are well tolerated and not irritating. Saturated medium-chain triglycerides are, however, more stable than the partially unsaturated long-chain oils. Other characteristics, i. e., solubility in ethyl alcohol, low freezing point and surface tension, low viscosity, and good spreading power make the saturated medium-chain triglycerides especially promising for cosmetic formulation.

Neben flüssigem Paraffin finden in der Kosmetik fette Öle pflanzlichen Ursprungs für die verschiedensten Zwecke Verwendung. Historisch gesehen stellen die fetten Öle die ältesten Hautpflegemittel dar. Bekanntlich verdanken die fetten Pflanzenöle als Triglyceride langkettiger Fettsäuren ihren flüssigen Charakter dem Gehalt an ungesättigten Fettsäuren. Sie sind daher oxidationsempfindlich und werden in Abhängigkeit von äußeren Bedingungen mehr oder weniger leicht ranzig. Als Vorzüge der Triglyceride gegenüber den Paraffinkohlenwasserstoffen werden bekanntlich ihre gute Verträglichkeit, ihre sogenannte Hautaffinität sowie ihre Eigenschaft, viele Arz-

* Herrn Professor Dr. G. Hopf zum 65. Geburtstag gewidmet.

** Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg und Dermatologische Klinik des Allgemeinen Krankenhauses Heidberg, 2000 Hamburg.

neistoffe gut zur lokalen Wirkung und Resorption bringen, genannt (1). In früheren Untersuchungen mit Szakall (2) haben wir über die Spreitung und Grenzflächenspannung von fetten Ölen und flüssigem Paraffin sowie über ihren Einfluß auf die Permeation von Wasserdampf durch die lebende Haut berichtet. Auf der Suche nach einem stabilen flüssigen Triglyceridvehikel für die Dermatologie und Kosmetik stießen wir vor einigen Jahren auf ein Verfahren zur Herstellung von Arzneimittellösungen von Weitzel (3), nach dem flüssige Ester mit 7 bis 14 C-Atomen und Glycerin als Lösungsmittel verwendet werden. Es handelt sich nach Weitzel um lipophile, neutrale reizlose Öle, die auf Grund ihrer Esterverbindungen nur schwach polar sind und im Vergleich zu anderen Ölen und Fetten relativ geringe Gitterkräfte besitzen. Sie ziehen sehr schnell und leicht in die Haut ein und haften nicht als zusammenhängender Film auf der Hautoberfläche. Sie wirken als Gleitschiene für fettlösliche Arzneistoffe und ermöglichen das Eindringen in tiefere Hautschichten. Hinzu kommt nach Weitzel (4) und Weitzel und Nast (5), daß die mittelkettigen Fettsäuren im Stoffwechsel der gesunden Haut eine wesentliche, aber noch nicht näher bekannte Rolle spielen und daß ihre Zufuhr den Hautstoffwechsel allgemein günstig beeinflußt. Derartige mittelkettige fette Öle haben jedoch bisher in der wissenschaftlichen pharmazeutischen und kosmetischen Literatur kaum Beachtung gefunden. Von Handelspräparaten der gesättigten mittelkettigen Öle standen uns 3 verschiedene Muster von 2 Herstellern zur Verfügung. Aus Literaturangaben (6) sowie Angaben der Hersteller sind diese Öle teilweise aber nicht als mittelkettige Produkte erkenntlich. Beispielsweise wird Muster 2 als ein besonders veredeltes, nicht näher bezeichnetes Pflanzenöl von blaßgelber Farbe sowie Muster 3 als ein fraktioniert raffiniertes, gebleichtes und desodoriertes Kokosfett, eine blaßgelbe Flüssigkeit, die noch bei 0° C flüssig bleibt, bezeichnet (6). Da andererseits Kokosfett trotz seiner guten Haltbarkeit und der schönen Farbe angeblich nicht brauchbar ist (1), da die Fettsäure mit 12 C-Atomen, der Hauptbestandteil, ja bekanntlich stark hautreizend ist, wäre ein fraktioniert raffiniertes Kokosfett scheinbar für die Kosmetik ungeeignet. Nach einer anderen Literaturstelle (7) ist Kokosfett für die Herstellung von pharmazeutischen Präparaten und Hautpflegemitteln ungeeignet, da die enthaltenen niedrigmolekularen Fettsäuren (Capryl-, Caprin- und Laurinsäure) und die bis zu 23 % vorkommende Ölsäure (unter Umständen auch deren Glyceride) hautreizend wirken. Nach der gleichen Literaturstelle (7) muß entgegen der in veröffentlichten Rezepten immer wieder gegebenen Empfehlung des Kokosöles für Hautpflegemittel dessen Verwendung entschieden abgelehnt werden. Es ist daher nicht verwunderlich, daß diese gesättigten mittelkettigen Triglyceridöle kaum in die Kosmetik Eingang gefunden haben.

Es erschien daher notwendig, die genaue Zusammensetzung festzustellen und die Haltbarkeit sowie Verträglichkeit der Handelsprodukte dieser mittelkettigen Triglyceridöle zu prüfen.

ZUSAMMENSETZUNG, KENNZAHLEN UND HALTBARKEIT

Bei den untersuchten 3 verschiedenen Produkten handelt es sich um fast farblose bis blaßgelbe Öle, die bei einer Temperatur von 0° C noch flüssig sind sowie eine niedrige Viskosität zwischen 23 und 47 cps bei 25° C besitzen. Muster 1 und 2 sind in hochprozentigem Äthylalkohol (über 90 %ig) löslich, ebenso in anderen Pflanzenölen, Mineralöl, Kohlenwasserstoffen und zahlreichen organischen Lösungsmitteln. Muster 3 dagegen ist in Äthanol nicht löslich, jedoch in den anderen aufgeführten Lösungsmitteln. Zunächst haben wir gaschromatographisch quantitativ die Fettsäurezusammensetzung dieser Triglyceridöle bestimmt. Die quantitativen Analyseergebnisse sind in *Tab. I* aufgeführt.*

Tabelle I

Fettsäurezusammensetzung mittelkettiger Triglyceridöle in %

Handelsprodukt	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
Muster 1	1,62	54,5	41,0	2,8	—	—	—
Muster 2	3,55	74,0	21,4	1,12	—	—	—
Muster 3	2,4	47,5	14,5	21,8	9,6	4,2	—

Der Anteil der C₁₄- und C₁₆-Fettsäuren im Muster 3 gibt eine Erklärung für sein vom Muster 1 und Muster 2 abweichendes Löslichkeitsverhalten gegenüber Äthanol. Die Fettsäurezusammensetzung dieser gesättigten mittelkettigen Triglyceridöle, wenn wir von dem geringen Anteil ungesättigter Säuren der gleichen Kettenlängen im Muster 3 absehen, wie durch das Gaschromatogramm und auch durch die Quecksilberaddukte einwandfrei nachgewiesen werden konnte, lassen eine ausgezeichnete Stabilität erwarten, wie sie von den Herstellern hervorgehoben wird. Dies wurde durch eine mehrjährige Lagerung bei Raumtemperatur bestätigt, wie aus den Peroxidzahlen in *Tab. II* zu ersehen ist, in der auch weitere Kennzahlen eigener Untersuchungen sowie der vergleichsweise untersuchten langkettigen pflanzlichen Öle angegeben sind. Die Herstellerangaben bzw. Arzneibuch-Kennzahlen bei den langkettigen Pflanzenölen sind in Klammer verzeichnet.

* Für die Unterstützung durch Aufnahme der Gaschromatogramme sind wir Herrn Privatdozent Dr. G. Grimmer, Universität Hamburg, zu besonderem Dank verpflichtet.

Tabelle II

Kennzahlen mittelkettiger und langkettiger Triglyceridöle

	Verseifungszahl	Jodzahl	OHZ	Säurezahl		Peroxidzahl (Sully)	
				frisch	nach 3-5jähriger Lagerung	frisch	nach 3-5jähriger Lagerung
Muster 1	330,7 (320-330)	0 (unter 1)	12,8	0,03 (0,1 max.)	0,06	0	0,5
Muster 2	343,4 (340-360)	1,87 (unter 2)	4,0	(0,1 max.)	0,31-0,51	0	1,0
Muster 3	303,6 (300-320)	6,05 (unter 10)	8,8	(0,1 max.)	0,16-0,33	0	2,1
Sesamöl	188,0 (187-193)	111,1 (103-112)	5,7	0,23	0,59	11,0	235
Olivenöl	198,6 (187-196)	82,6 (80-88)	2,4	2,70	1,84	16,5	93
Olivenöl neutralisiert	189,8 (187-196)	82,6 (80-88)	2,7	0,05	0,25	21,9	160
Erdnußöl	188,8 (188-197)	96,4 (83-100)	2,2	0,14	0,40	2,0	45,6

Auch die Hydrolysebeständigkeit der mittelkettigen Triglyceride ist als sehr gut zu bezeichnen, wie der in *Tab. III* aufgeführte Stabilitätsversuch zeigt, und darauf zurückzuführen, daß die Säurezahl des untersuchten mittelkettigen Öles unter 0,1 lag, also praktisch das Triglyceridgemisch keine freien Fettsäuren enthält.

Wie unsere Untersuchungen ergeben haben, sind in chemischer Hinsicht die aus Kokosnußöl durch Fraktionierung gewonnenen Triglyceride (Muster 3) sowie die durch Fraktionierung der Kokosölfettsäuren und Veresterung mit Glycerin halbsynthetisch gewonnenen mittelkettigen Triglyceride (Muster 1 und 2) als ausgezeichnet stabil zu bezeichnen. Es war nun ihre physiolo-

Tabelle III

Säure- und Peroxidzahlen einer Mischung von 4 Teilen Muster 1 und 1 Teil Wasser, die ständig bei Raumtemperatur 8 Monate unter Luftzutritt gerührt wurde

Zeit	Säurezahl	Peroxidzahl
Ausgangswert	0,043	0
nach 1 Woche	0,045	0
nach 2 Wochen	0,042	0
nach 3 Wochen	0,049	0
nach 1 Monat	0,064	0
nach 2 Monaten	0,055	0,82
nach 3 Monaten	0,073	0,65
nach 5 Monaten	0,096	0,75
nach 8 Monaten	0,145	0,88

gische Verträglichkeit im Hinblick auf eine dermatologische Verwendung zu prüfen, da nach den zitierten Literaturangaben (1, 7) das Kokosnußöl wegen seines Gehaltes an mittelkettigen Fettsäuren angeblich hautreizend und als Salbengrundlage nicht geeignet ist sowie dessen Verwendung in Hautpflegemitteln entschieden abzulehnen ist.

VERTRÄGLICHKEITSPRÜFUNGEN

Die Verträglichkeit und Reizlosigkeit für die Haut des Musters 1 wurde durch Prüfung der akuten primären Irritation durch Ermittlung des sogenannten „primären Irritationsindex“ nach Draize (9) an der Rückenhaut von Kaninchen sowie im Kaninchenaugentest nach Draize (10) untersucht. Entsprechende Prüfungsergebnisse der akuten primären Irritation der Kaninchenhaut und des Kaninchenaugentestes aus dem Laboratory of Industrial Hygiene, Inc., New York, und den Industrial Biology Laboratories, Inc., U. S. A., standen uns für die Muster 2 und 3 zur Verfügung. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in *Tab. IV* aufgeführt.

Tabelle IV

Produkt	Primärer Irritationsindex	Kaninchenaugentest
Muster 1	0	ohne Befund
Muster 2	0,5	ohne Befund
Muster 3	0	ohne Befund

Der primäre Irritationsindex nach Draize (9) von 0,5 beim Muster 2 zeigt nur eine milde Reizwirkung auf die Haut des Albino-Kaninchens an, die gemäß der Federal Hazardous Substances Labeling Act keine Deklaration als „primär reizend“ erfordert. Muster 1 und 3 erwiesen sich als völlig reizlos. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß im gleichen Prüfungsverfahren für ein Muster Isopropylmyristat ein Index von 2,3 festgestellt und damit als „moderate irritant“ bezeichnet wurde, während Sesamöl und ein eßbares Kokosnußöl einen primären Irritationsindex von 0 zeigten.

An der menschlichen Haut wurde das mittelkettige Triglyceridgemisch Muster 1 im Vergleich mit Erdnußöl im epikutanen Läppchentest und im sogenannten „offenen Test“ an je 50 Patienten geprüft. Der Läppchentest ergab die gleiche einwandfreie Verträglichkeit der beiden geprüften Öle. Im „offenen Test“ wurden ältere Patienten halbseitig links mit Muster 1 und halbseitig rechts mit Erdnußöl eingerieben. Die mit dem mittelkettigen Triglyceridöl behandelte Rückenhälfte zeigte eine sehr geschmeidige, samtartige

Haut, die von den meisten Patienten subjektiv als angenehm empfunden wurde. Dagegen bestand beim Erdnußöl der Eindruck einer oberflächlichen Fettung, die die Hautgeschmeidigkeit als solche nicht wesentlich beeinflusste. Eine Hautunverträglichkeit wurde in keinem der Fälle beobachtet.

Untersuchungen der parenteralen Verträglichkeit wurden in Zusammenarbeit mit Professor Dr. Kracht im Pathologischen Institut der Universität Hamburg durchgeführt. Es wurde das mittelkettige Triglyceridöl Muster 1 im Vergleich mit Sesamöl, Olivenöl und neutralisiertem Olivenöl (Kennzahlen dieser Öle siehe *Tab. II*) geprüft. 48 Stunden nach einmaliger intramuskulärer Gabe von je 0,5 ml in die Oberschenkelmuskulatur von 5 Kaninchen ergab sich weder bei Muster 1 noch bei Sesamöl, die beide 90 Minuten bei 160°C im Trockenschrank sterilisiert waren, eine örtlich toxische Gewebsreaktion. Nach wiederholter Applikation über 2 Wochen im Abstand von 2 Tagen von je 0,2 ml ergab sich ebenfalls bei 5 Kaninchen, daß beide Öle hinsichtlich Resorption und örtlicher Verträglichkeit an Hand des Gewebssubstrats gleich gut zu beurteilen sind.

Nach einmaliger Applikation von je 0,5 ml Muster 1, Olivenöl und neutralisiertem Olivenöl bei 3 Kaninchen ergab sich ebenfalls kein Anhalt für örtlich toxische Gewebsreaktionen. Eine normale Gewebsreaktion, die den allgemeinen Erfahrungen nach intramuskulärer Applikation von fetten Ölen entsprach (Ölcysten mit Mesenchymaktivierung), war nach Anwendung von Olivenöl noch am ausgeprägtesten (siehe Säurezahl 2,7 in *Tab. II*), nach Applikation von neutralisiertem Olivenöl oder Muster 1 aber deutlich geringer (siehe Säurezahl 0,05 bzw. 0,03 in *Tab. II*). Nach sechsmaliger Applikation dieser 3 Öle in einer Dosierung von 0,5 ml bei 3 Kaninchen wurde lediglich ein gradueller Unterschied gegenüber den Befunden nach einmaliger Injektion festgestellt. An Hand des Gewebssubstrats sind hinsichtlich Resorption und örtlicher Verträglichkeit die 3 untersuchten Öle im wesentlichen gleich zu beurteilen. Schließlich ergab ein Dauerversuch über 90 Tage, bei dem 5 Kaninchen wöchentlich zweimal je 0,5 ml Muster 1 intramuskulär erhielten, daß unter den zugrunde gelegten Kriterien (örtliche Reaktion, Veränderungen an den großen parenchymatösen Organen, pathologische Verfettungen, pulmonale Fettembolie, Beeinflussung des Blutbildes einschließlich Bestimmung der Gesamtlipide und des Cholesterins im Blut) die Verträglichkeit dieses mittelkettigen Triglyceridöles als gut zu bezeichnen ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß die geprüften mittelkettigen ebenso wie die flüssigen langkettigen Triglyceride gut verträglich sind, jedoch die gesättigten mittelkettigen gegenüber den zum Teil ungesättigten langkettigen Triglyceriden wesentlich stabiler sind. Unter Berücksichtigung ihrer sonstigen Eigenschaften, wie beispielsweise ihre Löslichkeit in Äthylalkohol, ihre Kältebeständigkeit, ihre niedrige Viskosität sowie ihre Spreitfähigkeit und geringe Hemmung der Wasserdampfpermeation der menschlichen Haut, dürften die mittelkettigen Triglyceridöle für die Kosmetik besondere Bedeutung erlangen.

LITERATUR

- (1) v. Czetsch-Lindenwald, H., u. Schmidt-La Baume, F., *Salben-Puder-Externa*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin (1950), p. 15.
- (2) Neuwald, F., Fetting, K. E. u. Szakall, A., *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 64, 465 (1962).
- (3) Deutsches Bundes-Patent 944394.
- (4) Weitzel, G., *D. Med. Wschr.* 75, 1616 (1950).
- (5) Weitzel, G., u. Nast, O., *Hautarzt*, 359 (1951).
- (6) v. Czetsch-Lindenwald, H., u. Fiedler, H. P., *Hilfsstoffe für Pharmazie und angrenzende Gebiete*, 2. Aufl., Editio Cantor K. G., Aulendorf i. Württ. (1963), p. 244 u. p. 261.
- (7) Rothemann, K., *Das große Rezeptbuch der Haut- und Körperpflegemittel*, 3. Aufl., Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1962), p. 296.
- (8) Draize, J. H. u. Mitarb., *J. of Pharm. and Exp. Therapeutics* 82, No. 4 (1944).
- (9) Draize, J. H., *Dermal Toxicity in Appraisal of the Safety of Chemicals in Foods, Drugs and Cosmetics*, Association of Food and Drug Officials of the United States (1959), pp. 46-59.

Über den Einfluß antimikrobieller Wirkstoffe auf die Hautflora

THEO LAMMERS*

Vorgetragen am 7. Mai 1965 in Mainz

Synopsis—The influence of antimicrobially active substances on skin flora. Practically all disinfectants can kill germs which adhere to the surface of the skin. However, at the moment, only two different methods are available which can eliminate the skin's bacterial flora temporarily. These procedures are, however, insufficient, since they do not lead to complete removal of bacteria from the skin.

Das mikrobiologische Bild der Haut ist im Gegensatz zu dem der Schleimhäute recht monoton, es wird im wesentlichen durch Staphylokokken ausgefüllt. Da nun das bakteriologische Bild von Haut und Schleimhaut durch die chemisch-physikalischen Verhältnisse des jeweiligen Biotops geprägt wird, dürfte es zunächst einmal interessant sein, die wichtigsten milieubestimmenden Faktoren zu deuten.

Der bedeutsame Nährstoff, den der Körper selbst seinen Bakterien zur Verfügung stellt, ist das Glykogen des Epithels. In der Vagina führt ein hoher Glykogengehalt bei weitgehendem Fehlen alkalisierender Sekrete zu der bekannten Besiedlung mit glykogenolytischen Streptokokken. Durch die Glykogenolyse werden einfache Zucker frei, die den Milchsäurestäbchen das Wachstum und damit eine weitere pH-Verschiebung in den sauren Bereich ermöglichen. Ein biologischer Vorgang, wie er in analoger Form auch bei der Säuerung der Milch abläuft. Der Glykogengehalt des Mundschleimhautepithels bietet ebenfalls den glykogenolytischen vergrünenden Streptokokken das adäquate Nährsubstrat. Hier verhindern aber die alkalisierenden

* Hygiene-Institut der Stadt Dortmund, 4600 Dortmund

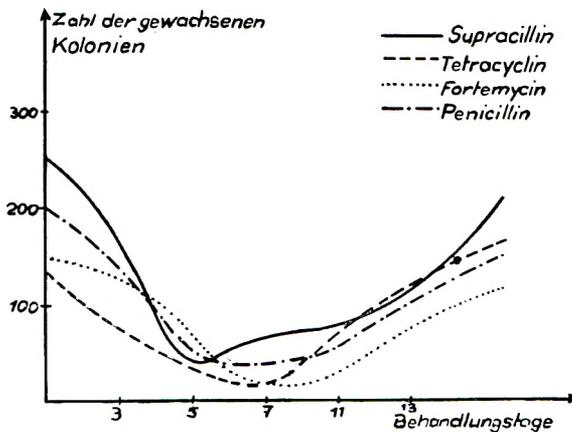


Abbildung 1

Die Keimabgabe der Haut in Abhängigkeit von der Dauer der Antibiotika-Applikation bei vier Patienten.

Sekrete ein Wachstum von Milchsäurestäbchen. Für die Milchsäurestreptokokken und Milchsäurestäbchen der Schleimhaut reicht der Glykogengehalt des Hautepithels nicht aus, sie können folglich im Hautmilieu nicht existieren. An ihre Stelle treten hier die anspruchsloseren Staphylokokken, die in der Skala der Gärungsbakterien unter den Streptokokken stehen, weil ihre Säuretoleranz geringer ist. Staphylokokken sterben durch ihre eigenen Gärungssäuren, vorwiegend Milchsäure, ab.

Folglich besteht ein umgekehrt proportionales Verhältnis zwischen der Keimzahl der Haut und ihrem Säuregrad. Für das Absterben der Staphylokokken sind dabei vor allem die Gärungssäuren der Hautkeime wichtig, was durch die Feststellung von Zoon u. Mitarb. (6) bestätigt wird, daß der Säuremantel der Haut zu etwa 50% aus Milchsäure besteht. So können wir als wesentliche milieubestimmenden Faktoren des Biotops Haut die Nährstoffarmut und das saure Milieu definieren.

Auf Grund der optimalen Anpassung an das Milieu ist eine Standortflora in der Lage, einen eindringenden Fremdkeim zu eliminieren (2, 3). Das hieraus resultierende antiinfektiöse Prinzip der Haut, das Fremdkeime im Wachstum hemmt oder sogar abtötet, zieht eine scharfe Grenze zwischen hauteigenen Keimen und Fremdkeimen (Anflugkeime nach Hilgers, transient bacteria nach Price), was zu der Trennung der hygienischen von der chirurgischen Händedesinfektion geführt hat. Bevor wir den Einfluß antimikrobieller Wirkstoffe auf die Hautflora erörtern, müssen wir uns zunächst mit der Frage auseinandersetzen, ob und inwieweit das antiinfektiöse Schutz-

prinzip der Haut durch die Ausschaltung der Hautbakterien neutralisiert wird. Diese Frage läßt sich gut aus Untersuchungsergebnissen über das Verhalten der Hautflora unter der Antibiotika-Therapie beantworten.

DAS VERHALTEN DER HAUTFLORA UNTER DER ANTIBIOTIKA-THERAPIE

Durch bakteriologische Auswertungen von Tupferabstrichen der Haut vor, während und nach der Antibiotika-Behandlung beurteilen wir das Verhalten der Hautflora.

Der Abstrich erfolgte mit Hilfe eines mit physiologischer Kochsalzlösung angefeuchteten Stieltupfers von einer Hautfläche (ca. 1,5 cm²) im oberen Drittel des Oberarmes durch ca. hundert kreisende Reibebewegungen. Anschließend wurde der Tupfer in 1,0 ml Nährbouillon (pH 7,4) ausgeknetet; 0,25 ml dieser Flüssigkeit verteilten wir gleichmäßig auf der Oberfläche einer Blutagarplatte. Nach 24stündiger Bebrütung bei 37°C zählten und differenzierten wir die gewachsenen Kolonien.

1. Einfluß der Antibiotika-Behandlung auf die Keimabgabe der Haut

Bleiben wir zunächst bei dem Einfluß der Antibiotika auf die Keimabgabe (und damit auch auf die Keimzahl) der Haut. In Abhängigkeit von den individuellen Hautverhältnissen und von der Höhe der Dosierung des Antibiotikums erfolgte unter der Antibiotika-Behandlung zunächst eine Keimverarmung, die zwischen dem vierten bis zehnten Behandlungstag zu beobachten war. Da wir wesentliche Unterschiede im Hinblick auf das angewendete Antibiotikum nicht erkennen konnten, sollen beispielhaft Untersuchungsergebnisse an vier Patienten unter der antibiotischen Behandlung wiedergegeben werden (vgl. Tab. I).

Aus der graphischen Darstellung dieser Werte geht hervor, daß auf der Haut – ähnlich wie in der Mundhöhle und im Darm – die Keimzahl unter der

Tabelle I

Keimabgabe der Haut in Abhängigkeit von der Dauer der Antibiotika-Applikation bei vier Patienten

Behandlungstage	Zahl der gewachsenen Kolonien unter Behandlung mit			
	Penicillin	Supracillin	Fortemycin	Tetracyclin
1	200	251	153	142
3	136	164	123	75
5	49	57	22	13
7	56	74	31	59
9	103	108	76	132
11	129	174	112	163

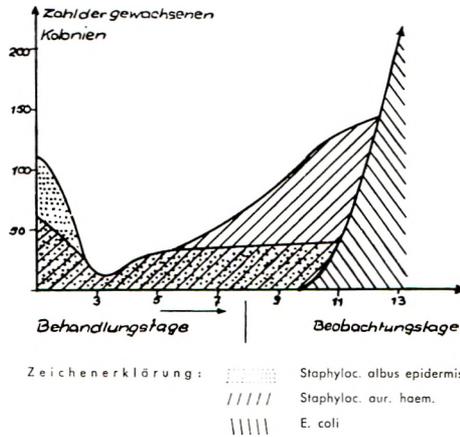


Abbildung 2

Wechsel der Hautflora von grampositiven Staphylokokken zu gramnegativen Colibakterien bei einem zweijährigen Kind unter der Achromycin-Therapie.

Antibiotika-Behandlung zunächst absinkt und diesem Stadium der relativen Keimarmut dann ein Stadium erneuter Keimvermehrung folgt.

Im Gegensatz aber zu den Verhältnissen in der Mundhöhle beobachteten wir auf der Haut unter der Antibiotika-Therapie keinen deutlichen Florawechsel von grampositiven Kokken zu gramnegativen Stäbchen-Bakterien. Dominierende Keime blieben auf der Haut auch unter der Antibiotika-Medikation die Staphylokokken. Eine Ausnahme stellten Untersuchungsergebnisse bei einem zweijährigen Kinde dar, die unter der Anwendung von Achromycin ermittelt wurden (*Abb. 2*).

Das Auftreten von Coli-Bakterien in höheren Keimzahlen unter der Antibiotika-Anwendung konnten wir nur bei einem von 48 Patienten beobachten.

Diese Ergebnisse bedeuten, daß die Haut auch im Stadium der Keimverarmung unter der Antibiotika-Therapie ihr antiinfektiöses Prinzip gegen gramnegative Bakterien behält.

2. Antibiotika-Empfindlichkeit der Hautkeime unter der Antibiotika-Anwendung

Um Zusammenhänge zwischen dem Staphylokokken-Hospitalismus und dem Verhalten der Hautflora unter der Antibiotika-Therapie erkennen zu können, prüften wir das Verhalten isolierter Haut-Staphylokokken (pathogener und apathogener Natur) gegenüber den Antibiotika Penicillin, Streptomycin, Tetracyclin, Chloromycetin, Inamycin und Erythromycin.

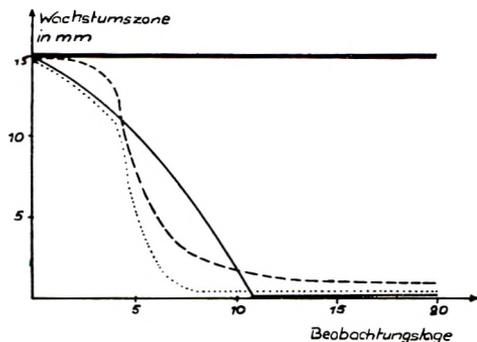


Abbildung 3

Tiefe der Wachstumshemmungszonen (in mm) isolierter Hautstaphylokokken unter der Supracillin-Therapie.

Empfindlichkeit gegenüber

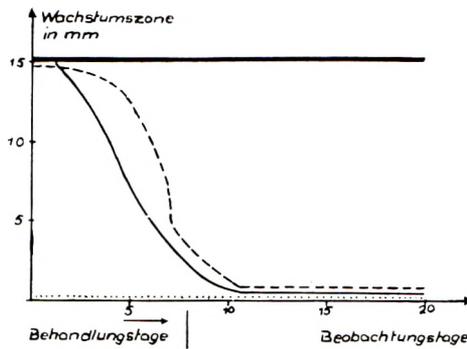
— Penicillin	- - - - Tetracycline
..... Streptomycin	— Chloromycetin, Inamycin, Erythromycin

Die Resistenzauswertungen erfolgten mit Hilfe des Agarlochttests. Die Antibiotika-Konzentrationen wurden so hoch eingestellt, daß von der Haut isolierte Staphylokokken vor der Antibiotika-Therapie 15 mm tiefe Hemmzonen zeigten; diese Staphylokokken dienten zur Eichung der Test-Antibiotika-Lösungen über den gesamten Untersuchungszeitraum.

Der Einfluß einer kombinierten Penicillin-Streptomycin-Therapie auf die Antibiotika-Empfindlichkeit der Hautbakterien wird in *Abb. 3* wiedergegeben. Aus dieser Abbildung geht hervor, daß unter der Penicillin-Streptomycin-Therapie die Hautstaphylokokken nicht nur einen völligen Empfindlichkeitsverlust gegen Penicillin und Streptomycin aufwiesen, sondern daß die Keime auch resistent gegenüber Tetracyclin wurden, ihre Empfindlichkeit gegenüber Chloromycetin, Inamycin und Erythromycin aber behielten. Bevor wir diese Untersuchungsergebnisse deuten, sollen Ergebnisse angeführt werden, wie wir sie auf der gleichen Krankenstation unter der therapeutischen Anwendung von Tetracyclinen erhielten.

Der Vergleich der in *Abb. 4* angeführten Ergebnisse mit denen in *Abb. 3* ergibt, daß eine gleichsinnige Resistenzzunahme der Hautkeime erfolgte, gleichgültig, ob die Kombination Penicillin + Streptomycin oder ein Antibiotikum der Tetracyclingruppe zur Anwendung gekommen war.

Nach einem vorübergehenden Stadium der Keimverarmung beobachteten wir also, daß eine erneute Vermehrung von Hautkeimen einsetzt, die verschiedenen Antibiotika gegenüber resistent sind. Es ist völlig unwahrscheinlich, daß unter der Penicillin-Streptomycin-Therapie sich Hautkeime auch



Zeichenerklärung s. Abb. 3

Abbildung 4

Tiefe der Wachstumshemmungszonen (in mm) von der Haut isolierter Staphylokokken unter der Terramycin-Therapie.

gegenüber Tetracyclinen mit der Dauer der Medikation im Sinne einer Gewöhnung resistenter verhalten. So blieb nur noch die Annahme, daß unter der Therapie ein echter Keimwechsel eingetreten war. Nach Ausschaltung der primären Hautkeime durch das jeweilige Antibiotikum vermehrten sich ganz andere, von der Umgebung auf die Haut gelangte Staphylokokken, in deren Resistenzspektrum sich die Antibiotika widerspiegeln, die auf der betreffenden Krankenstation in größerem Maße zur Anwendung kamen. Diese Annahme wurde bestätigt, als wir auf Krankenstationen mit größerem Chloromycetin- bzw. Erythromycin-Verbrauch unter der Penicillin-Therapie Staphylokokken isolierten, die auch diesen Antibiotika gegenüber resistent waren, eine hohe Inamycin-Empfindlichkeit aber noch aufwiesen, weil Inamycin nur gelegentlich verwendet wurde.

Wir haben hier Beispiele unserer Untersuchungsergebnisse erwähnt, die wir als besonders typisch für das Verhalten der Hautflora unter der Antibiotika-Anwendung ansehen. Nicht in jedem Falle aber fielen die Ergebnisse der Empfindlichkeitsauswertung gleichsinnig aus. Einzelne Staphylokokken-Kolonien wiesen auch dann, wenn sie sich aus Hautabstrichen entwickelt hatten, die nach mehrtägiger Antibiotika-Anwendung erfolgt waren, eine höhere Empfindlichkeit auf, weil die Hautflora unter der antibiotischen Behandlung nur reduziert wird und einzelne (ruhende) Keime sich dem Einfluß des Antibiotikums entziehen können.

Die Vermutung, daß sich unter der Antibiotika-Behandlung Staphylokokken aus der Umgebung auf der Haut ansiedeln, wurde ferner durch Ergebnisse bestätigt, die wir bei der Differenzierung von der Haut isolierter Staphylokokken erhielten.

3. Ergebnisse bei der Differenzierung der Hautstaphylokokken

Bereits in *Abb. 2* haben wir dargestellt, daß sich unter der Achromycin-Behandlung nicht nur resistente Staphylokokken vom Typ des *Staphylococcus albus*, sondern auch solche fakultativ-pathogener Natur vom Typ des *Staphylococcus aureus haemolyticus* (Koagulase und Mannit positiv) zeitweilig auf der Haut angesiedelt hatten. Auf Krankenstationen mit hoher An-

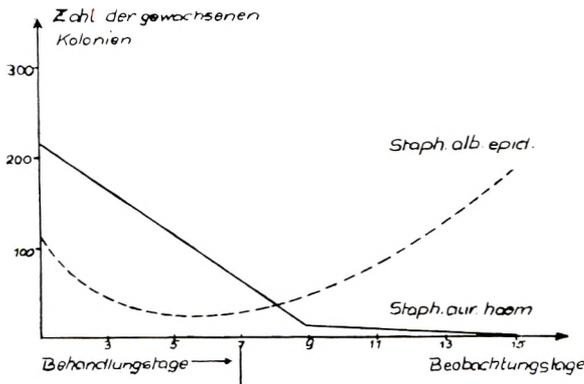


Abbildung 5

Sanierung eines Trägers penicillinempfindlicher pathogener Staphylokokken durch Anwendung von Penicillin.

reicherung pathogener Staphylokokken im Staub der Krankenzimmer beobachteten wir fast regelmäßig (bei neun von zehn Patienten), daß nach dem Stadium der Keimarmut sich mehr oder weniger jetzt pathogene Staphylokokken vermehrten, in deren Resistenzspektrum sich die Antibiotika widerspiegelten, die auf der jeweiligen Krankenstation in stärkerem Maße verwendet wurden. Auf Krankenstationen dagegen, in denen sich pathogene Staphylokokken nicht in größerem Maße angereichert hatten, konnten wir nur bei einem von zehn getesteten Patienten eine Vermehrung resistenter pathogener Staphylokokken auf der Haut unter der Antibiotika-Therapie feststellen. Auf einer derartigen Krankenstation fanden wir, daß ein Träger penicillinempfindlicher pathogener Staphylokokken unter der Penicillin-Behandlung saniert wurde, was die *Abb. 5* deutlich macht. Die Hautflora wechselte unter der Penicillin-Behandlung von empfindlichen Staphylokokken vom Typ des *Staphylococcus aureus haemolyticus* und des *Staphylococcus albus* zu resistenten Kokken nur vom Typ des harmlosen *Staphylococcus albus*.

Zusammenfassend können wir also feststellen, daß durch eine weitgehende Vernichtung der Bakterienflora die Haut ihr antiinfektiöses Prinzip gegen pathogene Staphylokokken verliert, es gegen gramnegative Bakterien aber weitgehend behält, so daß die endogen gesteuerte Säuerung der Haut (vor allem durch Fettsäuren) für die Eliminierung gramnegativer Keime als ausreichend erscheint, während für die Abwehr pathogener Staphylokokken und vielleicht auch anderer grampositiver Bakterien die von den Hautbakterien gebildete Milchsäure bedeutsam sein dürfte.

DER ANTAGONISMUS ZWISCHEN PATHOGENEN UND HAUT-STAPHYLOKOKKEN

besitzt nun eine große Bedeutung, nicht nur für die Hygiene, sondern auch für die Klinik und Kosmetik, denn das Vorkommen fakultativ-pathogener Staphylokokken scheint eines der feinsten bakteriologischen Zeichen für ein anomales Hautmilieu zu sein. In ausgedehnten Untersuchungen, die wir zusammen mit der Mainzer Hautklinik (5) durchgeführt haben, stellten wir fest, daß pathogene Staphylokokken im bakteriologischen Hautbild bei praktisch allen entzündlichen Erscheinungen auftraten. Wir fanden sie ferner bei zu fettiger, aber auch bei zu trockener Haut. Sie bedingen die entzündliche Komponente der Akne, wie die Disposition zu Furunkel und Karbunkel, wobei das Angehen der Infektion von mechanischen (Scheuern eines Kragens) und chemischen Noxen (erhöhte Schweißsekretion) begünstigt wird. Für den Hygieniker ist das Wachsen pathogener Staphylokokken auf der Haut der Hände von Arzt und Pflegepersonal eine wichtige Infektionsquelle des Staphylokokken-Hospitalismus, der sich in seiner heutigen Form stark von dem zur Zeit Ignaz Semmelweis' grassierenden Hospitalismus unterscheidet.

Zur Zeit Ignaz Semmelweis', also vor etwa 100 Jahren, ging es im wesentlichen darum, oberflächlich auf der Haut haftende Eitererreger, also Fremdkörper, abzutöten. Diese Aufgabe wurde schon durch Chlorwasser gelöst; heute verwenden wir für diese hygienischen Händedesinfektion gerne Desinfektionsmittel auf der Basis halogenierter Phenole. Der frühere infektiöse Hospitalismus durch Eiterkokken war also eine Frage der hygienischen Händedesinfektion. Bei der modernen Form des infektiösen Hospitalismus liegen die Verhältnisse anders, weil unter dem Einfluß der Antibiotika und wahrscheinlich auch durch die häufigen Seifenwaschungen der Hände des Pflegepersonals, die zu einer trockenen Haut führen, fakultativ-pathogene Staphylokokken in die Hautflora einwachsen, sich also im Hautmilieu vermehren. Um sie weitgehend auszuschalten, müssen wir zu Mitteln und Verfahren greifen, welche die Haut in den Zustand einer hochgradigen Keimverarmung

versetzen, also zu Mitteln und Methoden der chirurgischen Händedesinfektion. Letztere beschränken sich also nicht mehr auf den operativ tätigen Arzt, sondern sind auch bei Pflegepersonen unter dem Eindruck des Staphylokokken-Hospitalismus vor allem bei Frühgeburten und in Frauenkliniken indiziert.

Hier stehen uns nur zwei unterschiedliche Methoden zur Verfügung, und zwar:

1. die Anwendung von Alkohol und
2. die Keimverarmung der Haut über eine Wachstumshemmung der Hautkeime mit sich im Hautfett lösenden Bakterio-
statika.

Von allen keimtötenden Wirkstoffen ist nur der Alkohol in der Lage, eine rasch einsetzende hochgradige Keimverarmung der Haut zu bewirken. Ein Zusatz von anderen antimikrobiellen Wirkstoffen kann die Intensität der Keimverarmung verstärken und die erzielte Keimarmut der Haut über einen bestimmten Zeitraum stabilisieren, wofür die Wirksamkeit der Jodtinktur ein gutes Beispiel sein dürfte.

Die Keimverarmung der Haut über eine Wachstumshemmung der Hautkeime setzt eine Haftung und Eindringung des Wirkstoffes in biologisch aktiver Form voraus und verlangt Einwirkungszeiten von mehreren Tagen. Die Wirkungsweise mehrkerniger Phenole, etwa vom Typ des Hexachlorophens, hat uns diesen Weg der Entkeimung der Haut gezeigt. Das enge Wirkungsspektrum des Hexachlorophens, das nur grampositive Keimgruppen umfaßt, könnte aber ein Grund dafür sein, daß die Lücke in der Besiedlung der Haut durch gramnegative Bakterien ausgefüllt wird. Auf Grund unserer Beobachtungen über das Verhalten der Hautflora unter der Antibiotika-Therapie sind wir der Überzeugung, daß sich trotz Ausschaltung der Hautflora auch gramnegative Bakterien im allgemeinen nicht auf der Haut anzusiedeln vermögen. Wir können aber nicht sicher sagen, ob ein derartiger Flora-Wechsel auch auf Hautregionen mit stärkerer Schweißsekretion unterbleibt. In der Praxis würde ein Bakterienwechsel bedeuten, daß z. B. Hexachlorophen in der Achsel momentan den Körpergeruch hemmt, bei längerer Anwendung unter Umständen aber durch die Ansiedlung von gramnegativen Fäulniskeimen den Körpergeruch verstärkt.

Gleichgültig, ob wir die Hautkeime durch Alkohol oder durch Bakterio-
statika temporär weitgehend ausschalten, können wir Träger pathogener Staphylokokken mit diesen Mitteln und Verfahren nicht sanieren. Nach Abklingen der biologischen Aktivität dieser Wirkstoffe spielt sich das bakteriologische Bild der Haut wieder ein, das vor ihrer Anwendung für den jeweiligen Menschen und die Körperregion typisch ermittelt worden ist. Diese

Beobachtung bedeutet, daß wir versuchen müssen, auf kosmetischem Wege das Hautmilieu zu normalisieren und so Träger pathogener Staphylokokken zu sanieren. Anhaltspunkte hierfür ergeben sich aus unseren Studien über den Antagonismus zwischen pathogenen und apathogenen Staphylokokken.

In einer Vielzahl von Untersuchungen haben wir *in vitro* geprüft, unter welchen Nährbodenbedingungen die physiologischen Hautstaphylokokken von ihren pathogenen Varianten überwuchert werden. Dabei konnten wir feststellen, daß in flüssigen gemeinsamen Kulturen die harmlosen Staphylokokken regelmäßig von den pathogenen überwuchert wurden, gleichgültig, ob wir die Nährböden ansäuerten oder alkalisierten, ob wir niedrige oder hohe Salzkonzentrationen wählten oder unterschiedliche Fettsäuren den Nährmedien zugaben. Ausschließlich in angesäuerten Hungernährböden bei Bebrütungstemperaturen unter 37°C behaupteten sich die Hautstaphylokokken gegenüber ihren pathogenen Vertretern. Auf die Haut übertragen besagen diese Ergebnisse, daß sich hier immer dann pathogene, fast regelmäßig Fett spaltende Staphylokokken anzusiedeln vermögen, wenn das Nährstoffangebot reichlicher wird, was bei fettiger Haut sicherlich gegeben ist, bei zu trockener Haut über eine stärkere Denaturierung der Zelle möglich erscheint.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Abtötung oberflächlich auf der Haut haftender Keime ist durch praktisch alle Desinfektionsmittel möglich. Es gibt bis heute aber nur zwei unterschiedliche Methoden, welche in der Lage sind, die der Haut eigene Bakterienflora temporär zu eliminieren. Diese Verfahren sind aber deswegen unzureichend, weil sie nicht zur Sanierung einer Dysbakterie der Haut führen.

LITERATUR

- (1) Hilgers, K. G., *Hdb. Haut- u. Geschl.-Krbhn.* 2, 301 (1932).
- (2) Lammers, T., *Arch. Hyg.* **141**, 421 (1957).
- (3) Lammers, T., *Fette-Seifen-Anstrichmittel* **60**, 40 (1958).
- (4) Price, Ph. B., *Ann. of Surgery* **134**, 476n (1951).
- (5) Weber, G., *Fette-Seifen-Anstrichmittel* **60**, 42 (1958).
- (6) Zoon, Y. J., Hovenkamp, A. und Janson, L. H., *Dermatologica* **11**, 21 (1956).

Zur Theorie der Stabilität von Emulsionen

HERMANN LANGE*

Vorgetragen am 7. Mai in Mainz

Synopsis—Comments on the theory of emulsion stability. Existing concepts of the mechanism of emulsion stabilizers are summarized. Inhibition of creaming and of coalescence must be differentiated. Whether a given system forms an o/w or a w/o emulsion depends primarily on the ratio of the velocity of coalescence of the oil and water droplets, unless the volumes or viscosities of two phases differ greatly. In this connection, the velocities of coalescence during formation of the emulsion play an important role; these differ from the velocities in the finished formulation since no equilibrium between distribution and adsorption of all components exists during formation. Further examination of influences which reduce coalescence under dynamic and static conditions indicates that these may be divided into those which preferentially stabilize oil or water droplets. This fact forms a basis for a physico-chemical interpretation of the HLB system and of the Bancroft rule on the relationship between the distribution equilibrium of the emulsifier and of the emulsion type. In conclusion, the conditions for true spontaneous emulsification are discussed; this probably occurs only if the system is initially not in distribution equilibrium.

EINFÜHRUNG

Das folgende Referat soll eine Übersicht darüber geben, welche Vorstellungen über das Wesen und die Ursachen der Stabilität von Emulsionen, vor allem über den Wirkungsmechanismus von Emulsionsstabilisatoren heute bestehen. Wenn man sich einen Überblick über die einschlägige Literatur verschafft, so sieht man sich einer zunächst schwer zu überblickenden Vielfältigkeit von Theorien gegenüber. Diese Theorien unterscheiden sich oft so stark voneinander, daß man sich eigentlich darüber wundern müßte, daß sie sich alle auf dieselbe Gruppe von Systemen, nämlich die Emulsionen, beziehen.

* Firma Henkel & Cie GmbH., 4000 Düsseldorf

Es kann als bekannt vorausgesetzt werden, daß man unter Emulsionen allgemein disperse Systeme zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten versteht, wobei die eine in der Form von diskreten Tröpfchen vorliegt, während die andere kohärent ist. In den meisten praktisch wichtigen Fällen ist die eine Flüssigkeit Wasser oder eine wäßrige Lösung, die andere ein „Öl“. Wir unterscheiden Öl-in-Wasser (O/W)-Emulsionen und Wasser-in-Öl (W/O)-Emulsionen, jenachdem welche der beiden Flüssigkeiten den dispersen Anteil darstellt.

Bei den gewöhnlichen Emulsionen liegen die Tröpfchendurchmesser in der Größenordnung von 1 Mikron und darüber. Da diese Dimensionen größer als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind, erscheinen sie trüb. Unter bestimmten Bedingungen kann man jedoch auch optisch klare Emulsionen mit Tröpfchendurchmessern um 0,05 Mikron herstellen (1, 2).

ZUM BEGRIFF DER STABILITÄT VON EMULSIONEN

Um den Begriff der „Stabilität“ von Emulsionen klar zu erfassen, ist es nützlich, zunächst an die Umkehr dieses Begriffes zu denken und sich zu fragen, was man denn unter einer „unstabilen“ Emulsion versteht. Dieser Begriff ist nämlich zweideutig, wie sich aus der folgenden Betrachtung ergibt.

Man denke sich eine auf irgendeinem Wege hergestellte Emulsion – und zwar zweckmäßigerweise zunächst eine „verdünnte“ Emulsion, d. h. eine mit verhältnismäßig kleinem Volumenanteil der dispersen Flüssigkeit – sich selbst überlassen. Was in ihr vor sich gehen kann, ist schematisch in *Abb. 1* dargestellt. Die beiden Flüssigkeiten werden normalerweise eine verschiedene Dichte haben. Deshalb werden die Tropfen sedimentieren, und zwar je nach dem Vorzeichen des Dichteunterschiedes nach unten oder nach oben. Das Sedimentieren nach oben, wie man es meistens bei O/W-Emulsionen beobachtet, nennt man auch „Aufrahmen“.

Solange die Tröpfchen nicht aggregieren, wird die Sedimentation allerdings nur sehr langsam erfolgen, es sei denn, der Tröpfchendurchmesser oder die Dichtedifferenz seien sehr groß. Wenn Tröpfchendurchmesser und Dichtedifferenz gegeben sind, läßt sich die Geschwindigkeit, mit der ein Tröpfchen sedimentiert, leicht aus dem hydrostatischen Auftrieb und der Stokesschen Reibung berechnen. Wenn beispielsweise die Dichtedifferenz 0,1 beträgt und der Tröpfchendurchmesser 2 Mikron, erhält man eine Sedimentationsgeschwindigkeit von 0,7 mm pro Stunde. Man sieht, daß in diesem Fall die Geschwindigkeit des Aufrahmens oder Absetzens – je nach dem Vorzeichen der Dichtedifferenz – sehr gering ist. Unter praktischen Verhältnissen ist sie wegen der meist in der Flüssigkeit vorhandenen Konvek-

tion noch geringer. Das ändert sich sofort, wenn die Tröpfchen aggregieren, denn die Aggregate haben eine höhere Sedimentationsgeschwindigkeit.

Bei „konzentrierten“ Emulsionen, d. h. solchen mit hohem Volumenanteil der dispersen Flüssigkeit, wo die Tröpfchen sich aus räumlichen Gründen annähernd berühren, findet keine Sedimentation statt, weil die Emulsion sich dann ohnehin schon im Zustand des Sedimentes, also bei O/W-Emulsionen im Zustand des „Rahms“ befindet.

In den Tröpfchenaggregaten bleibt jedes individuelle Tröpfchen noch als solches erhalten. Es verliert seine Individualität erst durch einen weiteren Vorgang, nämlich die „Koaleszenz“, d. h. das Zusammenfließen zweier oder mehrerer Tröpfchen zu einem einzigen größeren Tropfen. Die Aggregation ist die Vorstufe der Koaleszenz. Diese kann in den noch in der freien Emulsion befindlichen Aggregaten oder im Sediment stattfinden. Die in der freien Emulsion durch Koaleszenz entstandenen größeren Tropfen sedimentieren dann erheblich schneller – und zwar auch noch schneller als die Aggregate aus der gleichen Zahl von Primärtröpfchen. Bei O/W-Emulsionen führt die Koaleszenz schließlich zu einer kohärenten, auf der wässrigen Phase schwimmenden Ölschicht, bei W/O-Emulsionen zu einer am Boden

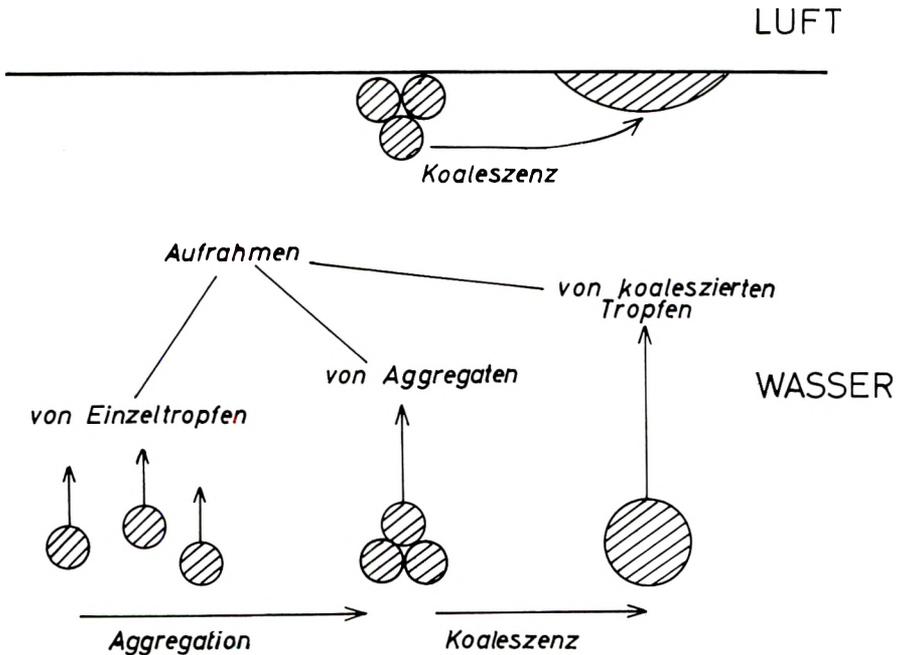


Abbildung 1

Schematische Darstellung des Aufrahmens und der Koaleszenz einer O/W-Emulsion.

abgesetzten wäßrigen Schicht. Wenn allerdings bei einer W/O-Emulsion die Viskosität des Öls sehr groß ist, wird der Vorgang nur sehr langsam – in extremen Fällen praktisch unbeobachtbar langsam – ablaufen.

Ohne Zweifel muß man eine Emulsion, bei der die Koaleszenz soweit fortgeschritten ist, daß die Abscheidung einer kohärenten Phase der vorher dispersen Flüssigkeit erkennbar ist, als „zerstört“ ansehen. Ob man hingegen eine Emulsion, die nur sedimentiert ist, in der aber die primären Tröpfchen ihre Individualität noch behalten haben, als „zerstört“ ansehen will, ist nur eine Frage der Konvention. Wir wollen uns im Rahmen dieses Vortrages in dieser Frage nicht festlegen und betrachten die physikalisch-chemischen Voraussetzungen für die Stabilität einer Emulsion sowohl gegen Sedimentation als auch gegen Koaleszenz.

STABILITÄT GEGEN SEDIMENTATION

Wie schon erwähnt, spielt das Problem der Sedimentation nur bei verdünnten Emulsionen eine Rolle. Konzentrierte Emulsionen, wie sie in kosmetischen Zubereitungen meistens vorliegen, befinden sich ohnehin schon im Zustand des Sedimentes. Die Faktoren, die für das Sedimentieren maßgebend sind, sollen daher nur kurz behandelt werden.

Da sind zunächst zwei triviale, aber deshalb keineswegs unwichtige Einflüsse zu nennen, nämlich die Dichtedifferenz zwischen den beiden Flüssigkeiten und die Viskosität der kohärenten Flüssigkeit. Diese Einflüsse bedürfen keiner näheren Erläuterung; es ist ohne weiteres einzusehen, daß die Geschwindigkeit, mit der sich die Tröpfchen unter dem Einfluß der Gravitation nach unten oder oben bewegen, um so geringer, die Stabilität gegen Sedimentation also um so höher ist, je kleiner die Dichtedifferenz und je größer die Viskosität der kohärenten Flüssigkeit ist. Insbesondere bei W/O-Emulsionen spielt die stabilisierende Wirkung einer hohen Zähigkeit des Öls sicher auch praktisch eine wesentliche Rolle.

Wir haben bereits gesehen, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit bei einigermaßen kleinen Tröpfchen keine nennenswerte Größe hat, solange die Tröpfchen nicht aggregieren. Das gilt selbst dann, wenn die kohärente Flüssigkeit eine so niedrige Viskosität hat wie z. B. Wasser. Um eine Emulsion gegen Sedimentation zu schützen, muß man also die Aggregation verhindern. In dieser Hinsicht bestehen bedeutende Unterschiede zwischen O/W- und W/O-Emulsionen.

Die Aggregation von Öltröpfchen in Wasser ist der Koagulation von hydrophoben wäßrigen Solen analog und folgt daher auch weitgehend den gleichen Gesetzen (3). Die van der Waalssche Attraktion würde, wenn keine

weiteren Einflüsse vorhanden wären, bewirken, daß zwei sich nähernde Tröpfchen aneinander haften bleiben. In Wirklichkeit wird aber die Wahrscheinlichkeit des Aneinanderhaftens zunächst einmal dadurch vermindert, daß die Öltröpfchen im Wasser stets von einer elektrischen Doppelschicht umgeben sind, welche sich der gegenseitigen Annäherung der Tröpfchen widersetzt. Gewöhnlich sind die Öltröpfchen in Wasser negativ geladen. Durch Adsorption anionischer Tenside, wie sie vielfach als Emulgatoren verwendet werden, wird die negative Ladung an der Grenzfläche Öl-Wasser erhöht und damit die Schutzwirkung der Doppelschicht verstärkt. Eine Erhöhung der Ionenstärke, wie sie durch Zugabe gewöhnlicher Salze hervorgerufen wird, bewirkt eine Abnahme der Dicke der Doppelschicht und somit eine Abschwächung der Schutzwirkung.

Weiterhin haben Solvatschichten an der Tröpfchenoberfläche – bei O/W-Emulsionen also Hydratschichten – eine stabilisierende Wirkung. Adsorbierte Tensidmoleküle sind so orientiert, daß die hydrophilen und damit hydratisierten Gruppen in die wäßrige Phase hineinragen. Auf diese Weise wird eine mehr oder minder geschlossene Hydrathülle gebildet, die sich einer Annäherung der Tröpfchen auf sehr kleine Abstände ebenfalls widersetzt.

Nun erstreckt sich an Grenzflächen Wasser-Öl auch in die Ölphase hinein eine elektrische Doppelschicht. Man könnte also zunächst meinen,

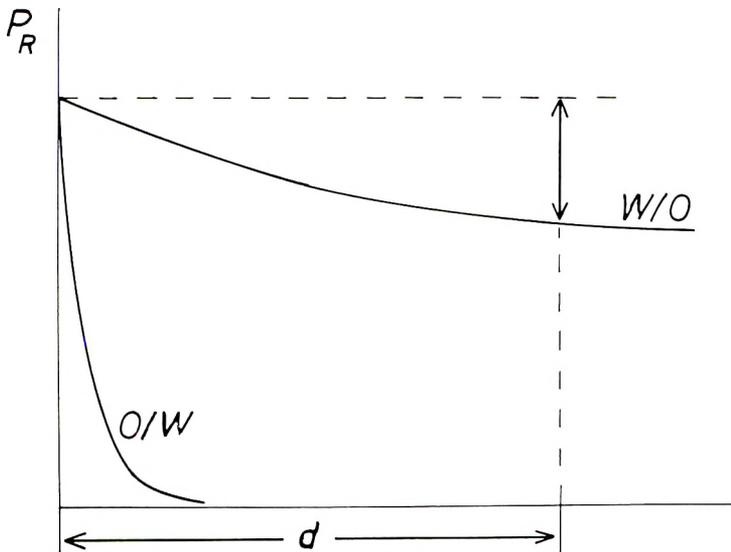


Abbildung 2

Durch die elektrische Doppelschicht bedingte potentielle Abstoßungsenergie P_R als Funktion des Abstandes für Öltröpfchen in Wasser (O/W) und Wassertröpfchen in Öl (W/O).

daß auch die Wassertröpfchen einer W/O-Emulsion durch elektrische Doppelschichten vor einer Aggregation geschützt werden könnten. Tatsächlich trifft das aber nur bei sehr verdünnten W/O-Emulsionen zu. Albers und Overbeek (4) haben das festgestellt und auch theoretisch begründet. Da die Dielektrizitätskonstante im Öl sehr viel kleiner ist als im Wasser, erstreckt sich hier der Abfall des Potentials in der elektrischen Doppelschicht über weit größere Abstände von der Grenzfläche. Wenn man die potentielle Abstoßungsenergie P_R zweier Tröpfchen, die durch die gegenseitige Durchdringung ihrer Doppelschichten bedingt ist, für Öltröpfchen in Wasser und für Wassertröpfchen in Öl aufträgt, so erhält man schematisch etwa das in *Abb. 2* wiedergegebene Bild. Bei einem bestimmten Abstand d , der etwa ein oder wenige Mikron betragen möge, ist die potentielle Energie P_R für zwei Öltröpfchen in Wasser annähernd null – vgl. Kurve O/W. Um die Tröpfchen immer näher aneinander zu bringen, muß man aber bald einen steilen Anstieg der potentiellen Energie, d. h. eine hohe Abstoßungskraft überwinden. Bei Wassertröpfchen in Öl – vgl. Kurve W/O – mag die potentielle Energie P_R im Abstand null einen vergleichbar hohen Wert haben wie bei O/W (in dem Diagramm sind die Anfangswerte von P_R für O/W und W/O als gleich angenommen). Beim Abstand d befinden sich die Tröpfchen jedoch schon auf einem verhältnismäßig hohen Niveau der potentiellen Energie. Es ist daher bis zur vollständigen Annäherung nur noch eine geringe Arbeit zu leisten. Das Gefälle der Kurve ist klein, die Abstoßungskraft also schwach. Wenn man es nicht gerade mit Emulsionen zu tun hat, die sehr verdünnt sind, liegen die mittleren Tröpfchenabstände in einer Größenordnung, die man mit dem Abstand d in dem Diagramm vergleichen kann. Es kommt nach Albers und Overbeek noch dazu, daß bei so weitreichenden Doppelschichten, wie man sie bei W/O-Emulsionen hat, die Höhe der wirksamen Energieschwelle noch durch die kombinierte Wechselwirkung mit den Doppelschichten der weiteren in der Nähe befindlichen Tröpfchen herabgesetzt wird.

STABILITÄT GEGEN KOALESZENZ

Wie bereits erwähnt, ist die Frage der Stabilität gegen Koaleszenz im allgemeinen wichtiger als die der Stabilität gegen Sedimentation. Die Tatsache, daß Emulsionströpfchen eine gewisse, mitunter sehr lange Zeit aggregiert sein können, ohne zu koaleszieren, ist offenbar nur dadurch möglich, daß es in den Aggregaten nicht zur unmittelbaren Berührung der in den Tröpfchen enthaltenen Flüssigkeit kommt, sondern daß zwischen ihnen noch eine mehr oder weniger stabile dünne Schicht der kontinuierlichen Flüssigkeit vorhanden ist. Die Stabilität einer Emulsion gegen Koaleszenz wird

daher hauptsächlich durch die Beständigkeit dieser Zwischenschichten bestimmt.

Die Frage, ob aus einem gegebenen System aus Wasser, Öl und Emulgator vorzugsweise eine O/W- oder eine W/O-Emulsion entsteht, wird weitgehend durch die Stabilitätseigenschaften der dünnen Zwischenschichten zwischen Öltröpfchen und zwischen Wassertröpfchen bestimmt. Man denke sich einmal ein System aus Wasser und Öl, welche beide annähernd gleiche Viskosität haben und in etwa gleichen Volumina zunächst getrennt vorliegen sollen, kräftig durcheinandergerührt. Rein mechanisch gesehen ist dann die Zerteilung keiner der beiden Phasen vor der der anderen bevorzugt; es müssen also etwa gleich viele Öl- und Wassertröpfchen entstehen. Bereits während der mechanischen Bewegung und erst recht nach ihrer Beendigung setzt die Koaleszenz ein. Sie verläuft, wenn kein Emulgator anwesend ist, sowohl bei den Öl- wie auch bei den Wassertröpfchen sehr rasch, so daß nach kurzer Zeit beide Flüssigkeiten getrennt sind.

Nun ist bekannt, daß bei Anwesenheit eines Emulgators je nach der Art desselben eine O/W- oder eine W/O-Emulsion zurückbleibt. Daraus ist zu schließen, daß durch den Emulgator entweder nur die Koaleszenz der Öltröpfchen oder nur die der Wassertröpfchen erheblich behindert wird, d. h. daß entweder nur die wäßrigen oder die öligen dünnen Zwischenschichten beträchtlich stabilisiert werden. Um diese Tatsache zu erklären, muß man den Wirkungsmechanismus der Inhibierung der Koaleszenz durch Emulgatoren betrachten. Dabei werden auch gewisse empirische Regeln über Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution der Emulgatoren und ihrer bevorzugten O/W- oder W/O-Stabilisierung verständlich. Hierzu müssen mehrere Mechanismen in Betracht gezogen werden.

Emulgatoren sind durchweg Stoffe, die an der Grenzfläche Öl-Wasser adsorbiert werden. Diese Anreicherung an der Grenzfläche ist offenbar eine notwendige Bedingung für ihre koaleszenzhemmende Wirkung überhaupt. Nun ist zu berücksichtigen, daß bei einer Emulsion im Entstehungszustand oder kurz danach an den Grenzflächen noch kein Adsorptionsgleichgewicht herrscht. Es seien zwei eng benachbarte, von Wasser umgebene Öltröpfchen in einem solchen „dynamischen“ Stadium betrachtet (5). Dabei sei angenommen, daß die wäßrige Flüssigkeit ein gelöstes Tensid enthalte. Solange noch kein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt ist, diffundiert dauernd Tensid aus der wäßrigen Flüssigkeit in die Grenzfläche, wodurch die Grenzflächen-spannung immer weiter herabgesetzt wird – vgl. *Abb. 3*. In der dünnen Zwischenschicht zwischen den beiden Tröpfchen wird aber bald eine Verarmung an gelöstem Tensid eintreten, da die Nachlieferung aus dem Innern der wäßrigen Lösung einen langen Diffusionsweg längs der Schicht erfordert.

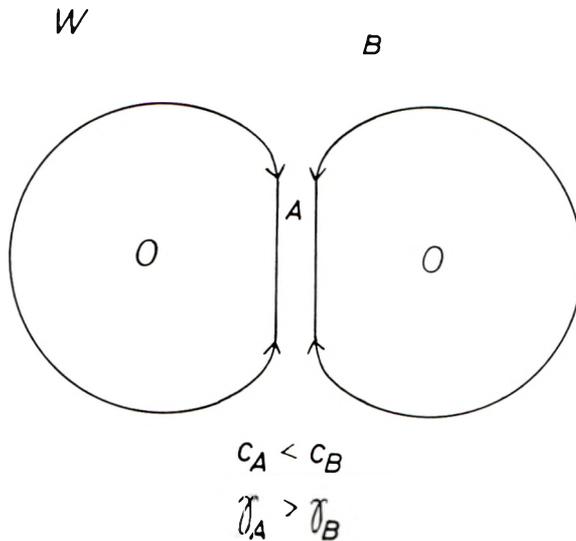


Abbildung 3

Zur Stabilisierung durch den MARANGONI-Effekt.
 c = Tensidkonzentration, γ = Grenzflächenspannung.

Die Grenzflächenspannung wird daher im Bereich der Zwischenschicht langsamer abnehmen als an der „freien“ Tropfengrenzfläche und deswegen dort vorübergehend größer sein. Das auf diese Weise entstandene Gefälle der Grenzflächenspannung verursacht eine Tangentialbewegung des Grenzflächenfilmes in den Bereich der Zwischenschicht hinein. Bei dieser Tangentialbewegung des Grenzflächenfilmes wird eine dünne Schicht der angrenzenden Flüssigkeiten mitgeführt – eine Erscheinung, die allgemein als Marangoni-Effekt bekannt ist (6). Im vorliegenden Falle wird also wäßrige Flüssigkeit von außen in die Zwischenschicht hineingeführt und somit ein Dünnerwerden der Schicht bis zur Koaleszenz verhindert. Die Öltröpfchen werden somit stabilisiert.

Anders ist es jedoch, wenn man zwei eng benachbarte, von Öl umgebene Wassertropfen unter sonst gleichen Bedingungen, d. h. im „dynamischen Zustand“ und mit im Wasser gelöstem Tensid betrachtet. Jetzt gelangt das Tensid durch Diffusion aus den Tröpfchen an die Grenzfläche. Dabei besteht keine besondere Diffusionshemmung mehr nach irgendeiner Seite; es tritt also auch kein Grenzflächenspannungsgefälle mehr auf. Die Wassertropfen im Öl werden daher in diesem System, bei welchem vorher dem Wasser ein wasserlöslicher Tensid zugesetzt wurde, nicht mehr durch den Marangoni-Effekt vor der Koaleszenz geschützt. Das System neigt also bevorzugt zur Bildung einer O/W-Emulsion.

Gerade umgekehrt ist es natürlich, wenn man vor dem mechanischen Zerteilungsvorgang dem Öl ein öllösliches Tensid zugibt. Dann werden in völlig analoger Weise die Wassertröpfchen durch den Marangoni-Effekt stabilisiert, die Öltröpfchen hingegen nicht. Es wird also bevorzugt eine W/O-Emulsion gebildet.

In diesen dynamischen Effekten, die nur während und sehr kurze Zeit nach der mechanischen Erzeugung einer Emulsion herrschen, liegt eine – wenn auch keineswegs die einzige – theoretische Erklärung für die schon vor langer Zeit empirisch gefundene Regel von Bancroft, welche besagt, daß bei der Bildung einer Emulsion diejenige der beiden Flüssigkeiten, in welcher das als Emulgator verwendete Tensid besser löslich ist, vorzugsweise die kontinuierliche Phase bildet.

Der zuletzt beschriebene Mechanismus der Stabilisierung von Tröpfchen gegen Koaleszenz ist allerdings auf das Stadium der Entstehung der Emulsion und höchstens sehr kurze Zeit danach beschränkt. Daher hat er zwar einen wesentlichen Einfluß darauf, ob eine O/W- oder eine W/O-Emulsion gebildet wird, aber er vermag den entstandenen Emulsionstyp nicht über längere Zeit zu stabilisieren. Hierfür ist noch eine Reihe anderer Mechanismen maßgebend.

Es sind in den letzten Jahren mehrere Experimentalarbeiten veröffentlicht worden, die sich mit dem Verhalten der dünnen Flüssigkeitsschicht zwischen zwei bis zur gegenseitigen Deformation einander genäherten Tropfen befassen. Hier sind insbesondere Arbeiten von van den Tempel (8) und Sonntag (9) zu nennen. Die äußere, kohärente Flüssigkeit enthält dabei einen Emulgator. Bei diesen Experimenten wurde der zeitliche Verlauf der Dicke der zwischen den Tropfen zurückbleibenden Schicht der äußeren Flüssigkeit gemessen. Bei Systemen, mit denen auch stabile Emulsionen erhalten werden, beobachtet man zunächst ein verhältnismäßig schnelles „Ausquetschen“ der Schicht, also eine Dickenabnahme bis zu einem bestimmten Grenzwert; danach bleibt die Dicke fast unverändert. Bei Systemen, welche sehr stabile Emulsionen ergeben, bleibt dieser Zustand über nahezu beliebige Zeiten erhalten. Bei mäßig stabilen Systemen erfolgt nach einer gewissen Zeit, welche bei mehrfacher Wiederholung des Experiments statistischen Schwankungen unterworfen ist, ein plötzlicher Bruch der Schicht und damit Koaleszenz der Tröpfchen. Solche Beobachtungen hat man sowohl mit Wasser als auch mit Öl als äußerer Phase gemacht. Die Grenzwerte der Dicke der Flüssigkeitsschicht liegen je nach der Art des Systems in einem Bereich von etwa 50 bis 200 Å.

Die Tatsache, daß die Flüssigkeitszwischen-schicht nur bis zu einer bestimmten Grenze freiwillig dünner wird und sich dann offenbar einer wei-

teren Abnahme der Dicke widersetzt, ist bemerkenswert. Phänomenologisch hat man zur Beschreibung dieses Tatbestandes den Begriff „Spaltdruck“ eingeführt, das ist ein Überschußdruck, den sehr dünne Flüssigkeitsschichten gegenüber dem äußeren Druck haben (10).

Dieser Spaltdruck, welcher die dünne Flüssigkeitsschicht zwischen den Tröpfchen stabilisiert und diese somit vor Koaleszenz schützt, kann verschiedene Ursachen haben. Man muß hier wieder unterscheiden, ob man Wasser oder Öl als äußere, kohärente Flüssigkeit hat.

Es seien zunächst Systeme mit Wasser als kohärenter Flüssigkeit, also O/W-Emulsionen betrachtet. Wir haben es jetzt also mit wäßrigen Zwischenschichten zu tun. Es war vorher bereits von der durch die Wechselwirkung der beiderseitigen elektrischen Doppelschichten bedingten Abstoßungsenergie die Rede. Gleichzeitig ist aber auch die van der Waalssche Anziehungsenergie wirksam. Die Resultierende aus beiden ergibt ein Potentialminimum bei einem bestimmten Abstand δ – vgl. *Abb. 4*. Die Größe von δ hängt im wesentlichen von der Elektrolytkonzentration ab; je größer diese ist, desto kleiner ist δ . Bringt man die Tropfen noch näher aneinander als dem Abstand δ entspricht, so steigt die potentielle Energie bis zu einem Maximum

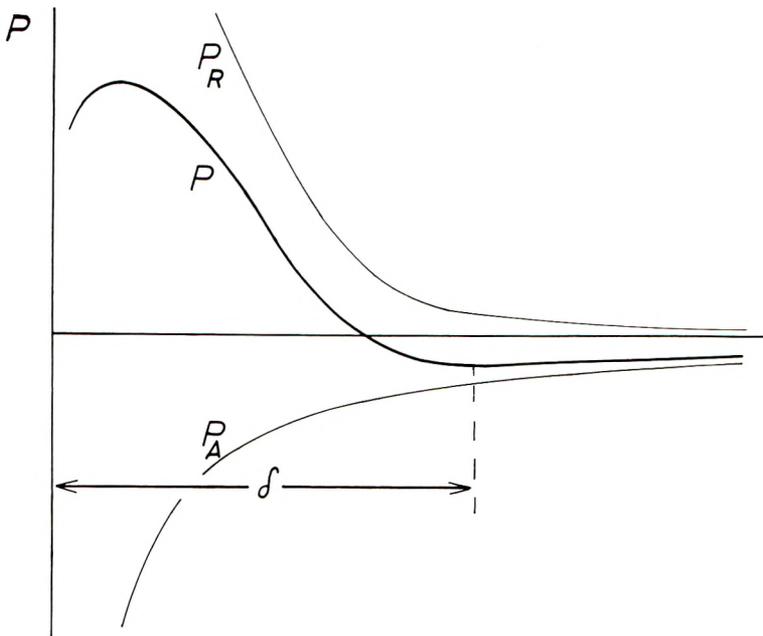


Abbildung 4

Potentielle Abstoßungsenergie als Funktion des Abstandes.

an. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß der sozusagen freiwillig sich einstellende Grenzwert der Dicke der Zwischenschicht gleich δ ist. Eine Bestätigung dieser Anschauung ergibt sich aus den Versuchen von van den Tempel (8) an Öltröpfchen in wäßrigen Lösungen von Natriumdodecylsulfat mit zugesetzten Elektrolyten. Es zeigte sich dabei nämlich, daß die beobachteten Grenzdicken etwa die gleiche Größe haben wie die theoretisch berechneten Werte von δ und entsprechend auch mit zunehmender Elektrolytkonzentration kleiner werden. Allerdings ist bei hohen Elektrolytkonzentrationen die Abnahme der Dicke der Zwischenschicht erheblich kleiner als sie nach dieser Theorie sein sollte. Daraus schloß van den Tempel, daß bei den sehr kleinen Abständen, mit denen man es bei hohen Elektrolytkonzentrationen zu tun hat, noch andere Arten von Abstoßungskräften wirksam werden, und zwar wahrscheinlich solche „sterischer“ Natur. Hierbei wird man wohl in erster Linie an die im Zusammenhang mit der Aggregation der Tröpfchen schon erwähnte Hydratation zu denken haben.

Aufgrund dieser Verhältnisse kann man sich ein Bild davon machen, auf welche Weise die Stabilität von O/W-Emulsionen durch Tenside erhöht wird. Soweit es sich um anionische Tenside handelt, wird durch die Adsorption der langkettigen Anionen an den Öltröpfchen das negative elektrische Grenzflächenpotential erhöht, damit die elektrische Doppelschicht verstärkt und das Potentialmaximum, welches vor der Koaleszenz der Tröpfchen überschritten werden muß, erhöht. Bei allen Tensiden, und zwar bei den wasserlöslichen nichtionogenen Tensiden in besonders hohem Maße kommt noch die Schutzwirkung der Hydrathülle hinzu.

Bei Tensiden, deren hydrophile Gruppen aus langen Ketten bestehen, z. B. aus Äthylenoxydketten, ist möglicherweise noch ein als „sterische“ oder auch „entropische“ Schutzwirkung bezeichneter Effekt (11, 12, 13) mitzubersichtigen. Die in die wäßrige Flüssigkeit hineinragenden hydrophilen Ketten der an den Tröpfchen adsorbierten Tensidmoleküle haben wegen ihrer vielen Drehstellen eine verhältnismäßig große freie Beweglichkeit. Nähern sich nun zwei Tröpfchen so stark, daß die Zonen, in welche die Ketten hineinreichen, sich von beiden Seiten durchdringen, so behindern sich die Ketten gegenseitig in ihrer freien Beweglichkeit. Das hat eine Abnahme der Entropie zur Folge, also gerade das Gegenteil der Grundbedingung für einen spontan verlaufenden Prozeß. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß die Annäherung bis zur Durchdringung der mit Ketten erfüllten Zonen einen Arbeitsaufwand erfordert. Hierin liegt eine zusätzliche Schutzwirkung gegenüber der Koaleszenz der Öltröpfchen.

Es ist nun bemerkenswert, daß alle diese Mechanismen, durch die Tenside zur Inhibierung der Koaleszenz von Öltröpfchen beitragen, auf die

hydrophile Gruppe zurückzuführen sind, und zwar beruhen sie auf deren Ladung, Hydratation und gegebenenfalls freier Kettenbeweglichkeit. Die hydrophobe Gruppe der Tensidmoleküle ist hierbei nur notwendig, damit diese überhaupt an der Grenzfläche Wasser-Öl adsorbiert werden.

Es sei jetzt die Stabilisierung der W/O-Emulsionen betrachtet, d. h. die Inhibierung der Koaleszenz von Wassertröpfchen, die durch eine dünne Ölschicht voneinander getrennt sind. Die elektrische Schutzwirkung entfällt hier, und zwar einmal – wie bereits besprochen – wegen des sehr flachen Potentialabfalls im Öl, außerdem aber auch deshalb, weil die geladenen Gruppen adsorbierter ionogener Tensidmoleküle sich immer auf der Wasserseite befinden werden und daher zu der Doppelschicht auf der Ölseite keinen Beitrag leisten.

Dagegen sind die Solvatation und die sterische Schutzwirkung auch bei W/O-Emulsionen als koaleszenzhemmende Einflüsse anzusehen. Allerdings ist es bis jetzt noch nicht möglich gewesen, diese beiden Einflüsse experimentell voneinander zu trennen. *Abb. 5* zeigt schematisch einen Ausschnitt aus der dünnen Zwischenschicht von Öl zwischen zwei Wassertröpfchen. Auf beiden Seiten befindet sich eine Adsorptionsschicht von Tensidmolekülen.

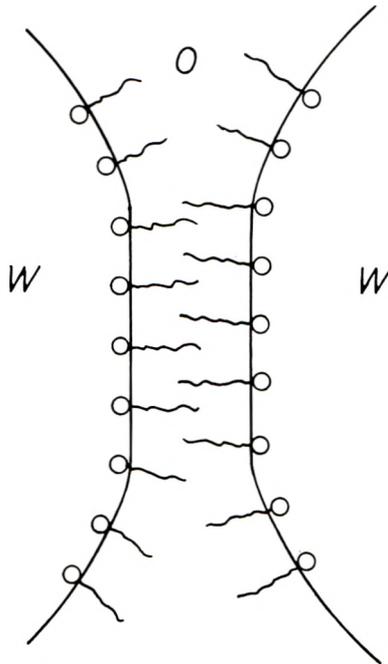


Abbildung 5

Zur Stabilisierung von Wassertröpfchen in Öl.

Die Tröpfchen haben sich in der Zeichnung einander soweit genähert, daß die Zonen, in denen sich die hydrophoben Ketten befinden, sich gerade zu durchdringen beginnen. Die sterische Schutzwirkung wird also bei diesem Abstand gerade beginnen. Nach Davies (14) ist aber noch ein weiterer Umstand zu berücksichtigen. Wenn Koaleszenz eintreten soll, muß es irgendwie einmal zum ersten Durchbruch von Wassermolekülen durch die doppelte Schicht von hydrophoben Gruppen – also in den meisten Fällen Kohlenwasserstoffketten – kommen. Nun ist bekannt, daß für den Durchtritt von Wassermolekülen durch eine Schicht von Kohlenwasserstoffketten eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß, die um so größer ist, je länger die Ketten sind. Diese Aktivierungsenergie bedeutet eine weitere Hemmung der Koaleszenz der Wassertröpfchen.

Überblickt man jetzt noch einmal die Mechanismen, durch die Tenside – oder, allgemeiner gesprochen, Emulgatoren – die Koaleszenz von Wassertröpfchen inhibieren können, so sieht man, daß sie alle auf der hydrophoben Gruppe beruhen und um so stärker ausgeprägt sein müssen, je größer diese Gruppe ist.

Zusammenfassend kann man feststellen:

Emulgatoren mit stark ausgeprägter, d. h. stark hydratisierter und womöglich geladener hydrophiler Gruppe inhibieren die Koaleszenz der Öltröpfchen.

Emulgatoren mit großer hydrophober Gruppe inhibieren die Koaleszenz der Wassertröpfchen.

Ob mit einem gegebenen Emulgator vorzugsweise O/W- oder W/O-Emulsionen gebildet werden, hängt davon ab, ob die genannten Bedingungen bei der hydrophilen oder bei der hydrophoben Gruppe in höherem Maße erfüllt sind.

Der Einfluß des vorhin besprochenen Marangoni-Effektes liegt durchaus in der gleichen Richtung. Soweit nämlich dieser Effekt maßgebend ist, entsteht beispielsweise eine O/W-Emulsion bevorzugt dann, wenn der Emulgator anfänglich im Wasser gelöst ist. Das setzt natürlich voraus, daß der Emulgator auch in Wasser löslich ist, d. h. daß er eine hinreichend starke hydrophile Gruppe und eine nicht zu große hydrophobe Gruppe hat.

Um eine quantitative Grenze anzugeben, anhand welcher man beurteilen kann, ob bei einem Emulgator die hydrophile oder die hydrophobe Gruppe „überwiegt“, müßte man allerdings in irgendeiner Form alle Einflüsse der hydrophilen und der hydrophoben Gruppe in kommensurablen Größen ausdrücken. Davies (14) hat den Versuch einer quantitativen kinetischen Theorie

gemacht, wobei die Geschwindigkeitskonstanten der Koaleszenz von Öl- und Wassertröpfchen als mathematische Funktionen aller dieser Einflüsse ausgedrückt werden. Diese Theorie hat zu Ergebnissen geführt, die weitgehend mit der Erfahrung übereinstimmen.

Außer den bisher besprochenen Mechanismen, die alle bei einem gegebenen System mehr oder weniger spezifisch die Koaleszenz entweder der Öl- oder der Wassertröpfchen inhibieren, muß noch ein weiterer Inhibierungsmechanismus besprochen werden, der ebensogut die Öltröpfchen wie die Wassertröpfchen vor Koaleszenz schützen kann. Es handelt sich dabei um die Bildung von Adsorptionsfilmen an der Grenzfläche Wasser-Öl, die eine verhältnismäßig hohe Grenzflächenviskosität und mitunter auch eine Fließgrenze aufweisen, die also kurz gesagt der Grenzschicht eine gewisse mechanische Festigkeit geben. Dabei handelt es sich meistens um gemischte Filme, und zwar vorzugsweise um solche, die sich aus einer mehr wasserlöslichen und einer mehr öllöslichen Komponente bilden. Mitunter ist die öllösliche Emulgatorkomponente schon von Natur aus in dem „Öl“ enthalten, so zum Beispiel Cholesterin, Fettsäuren und Ester aus beiden im Wollfett. Auch die Wirkung von Proteinen als Emulgatoren beruht wahrscheinlich zum großen Teil auf der Bildung von mechanisch „festen“ Filmen (15).

Beziehungen zum HLB-Wert und zur Regel von Bancroft

Die Tatsache, daß Emulgatoren mit starker hydrophiler und kleiner hydrophober Gruppe bevorzugt O/W-Emulsionen bilden und umgekehrt, war rein empirisch schon lange bekannt. Daraus ergab sich das Bestreben, das Verhältnis zwischen der „Stärke“ oder „Wirksamkeit“ der beiden Gruppen in irgendeiner Weise zahlenmäßig auszudrücken. Da man aber diese Größen nicht ohne weiteres auf eine einzige physikalisch-chemische Größe zurückführen kann und sie daher – wie bereits erwähnt – nicht von vornherein kommensurabel sind, hat Griffin (16) zunächst einmal auf empirischer Grundlage eine konventionelle Skala geschaffen, welche unter der Bezeichnung „HLB-System“ bekannt geworden ist. Diese Skala ist so angelegt, daß die Zahlen für die HLB-Werte mit steigendem Einfluß der hydrophilen Gruppe größer werden. Emulgatoren bis zum HLB-Wert 6 erzeugen bevorzugt W/O-Emulsionen, solche mit HLB-Werten von 8 an aufwärts O/W-Emulsionen. Dabei darf man allerdings nicht vergessen, daß insbesondere in der Nähe des Übergangsbereiches der entstehende Emulsionstyp nicht allein von der Art des Emulgators abhängt, sondern auch noch von anderen Faktoren, wie Volumenverhältnis der beiden Flüssigkeiten, chemische Zusammensetzung und Viskosität des Öls, Elektrolytgehalt in der wäßrigen Flüssigkeit, Temperatur.

Davies hat unter Anwendung seiner bereits erwähnten quantitativen Theorie des Emulsionstyps auch dem HLB-System eine rationelle physikalisch-chemische Bedeutung gegeben. Dabei hat er gezeigt, daß man eine Tabelle von „Gruppenzahlen“ für die verschiedensten in Emulgatoren enthaltenen chemischen Gruppen aufstellen kann, und zwar so, daß der HLB-Wert einer Verbindung sich durch einfache Addition der Gruppenzahlen für die im Molekül vorhandenen Gruppen ergibt. Daraus, daß der HLB-Wert mit steigender „Hydrophilie“ größer wird, ergibt sich zwangsläufig, daß die Gruppenzahlen für hydrophile Gruppen positiv, für hydrophobe hingegen negativ sind.

Interessant ist dabei der Einfluß der elektrischen Ladung. Die Gruppenzahl der freien Carboxylgruppe beträgt 2,1, die der Kaliumcarboxylatgruppe hingegen 21,1, also zehnmals soviel. Das bedeutet nun aber nicht etwa, daß die Carboxylatgruppe zehnmals so stark hydratisiert ist wie die Carboxylgruppe, sondern es kommt hierin die hohe Wirksamkeit der elektrischen Ladung und der elektrischen Doppelschicht bei der Stabilisierung von Öltröpfchen zum Ausdruck.

Die vorhin im Zusammenhang mit dem Marangoni-Effekt schon erwähnte empirische Regel von Bancroft wird jetzt auch von einem allgemeinen Gesichtspunkt aus verständlich. Emulgatoren mit starker hydrophiler Gruppe, besonders solche mit geladener hydrophiler Gruppe, und zugleich mit nicht zu großer hydrophober Gruppe sind in Wasser erheblich besser löslich als in Öl. Nach den vorausgegangenen Ausführungen bilden sie bevorzugt O/W-Emulsionen. Bei Emulgatoren mit schwacher, insbesondere undissoziierter hydrophiler Gruppe und großer hydrophober Gruppe ist es umgekehrt. Das entspricht genau der Aussage der Bancroft-Regel, nämlich daß diejenige Flüssigkeit, in welcher der Emulgator besser löslich ist, bevorzugt die kontinuierliche Flüssigkeit in der Emulsion bildet.

Spontane Emulgierung

Bis jetzt war von Emulsionen die Rede, zu deren Erzeugung eine mechanische Zerteilung und somit eine Leistung von Arbeit erforderlich war. Bei gewissen Flüssigkeitspaaren bildet sich jedoch schon nach bloßer Berührung ohne irgendeinen zusätzlichen mechanischen Einfluß von der Grenzfläche her eine Emulsion. Man spricht dann von „spontaner Emulgierung“ (17).

So verschieden die Systeme, bei denen spontane Emulgierung beobachtet worden ist, auch sein mögen, so lassen sich doch gemeinsame Merkmale für sie herausfinden. Unter geringfügiger Modifizierung einer schon vor längerer

Zeit von Winsor (18) angegebenen Formulierung kann man sagen, daß alle Flüssigkeitspaare, bei denen spontane Emulgierung eintritt, sich im Ausgangszustand nicht im Gleichgewicht miteinander befinden, und zwar entweder nicht im chemischen Gleichgewicht oder nicht im Verteilungsgleichgewicht. Der erstere Fall ist dann gegeben, wenn eine Komponente aus der Ölphase und eine aus der wäßrigen Phase beim Zusammentreffen an der Grenzfläche miteinander reagieren, beispielsweise im Öl enthaltene Ölsäure und im Wasser enthaltenes Natriumhydroxyd unter Bildung von Natriumoleat. Der letztere Fall ist verwirklicht, wenn beispielsweise ein Emulgator, der in Öl gerade noch einigermaßen löslich ist, in Wasser aber erheblich besser, im Anfangszustand im Öl enthalten ist. In diesem Fall geht der Emulgator unter Durchtritt durch die Grenzfläche aus dem Öl ins Wasser über.

Obwohl sich in diesen Fällen die Emulsion spontan bildet, stellt sie ebensowenig wie andere Emulsionen einen thermodynamisch stabilen Zustand dar. Wenn man nämlich in einer spontan gebildeten Emulsion eine Phasentrennung – etwa durch Zentrifugieren – erzwingt und die abgetrennten Phasen erneut miteinander in Berührung bringt, findet keine erneute spontane Emulgierung statt. Die beiden Phasen entsprechen nicht mehr dem Ausgangszustand, vielmehr herrscht jetzt chemisches Gleichgewicht und Verteilungsgleichgewicht. Bei dem einen der genannten Beispiele befindet sich die Öl-

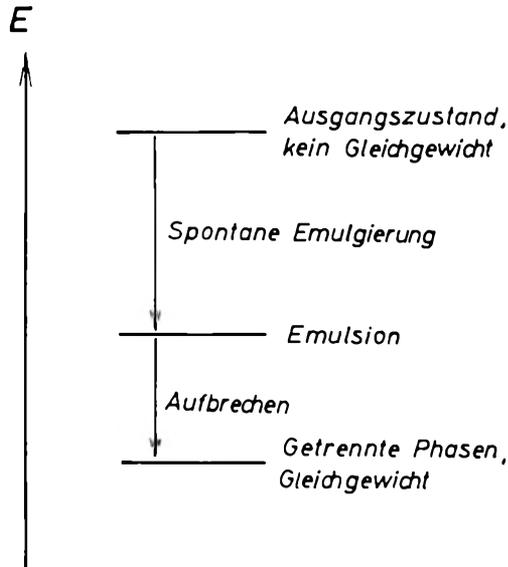


Abbildung 6

Energieschema für die spontane Emulgierung.

säure jetzt zum größten Teil als Natriumoleat in der wäßrigen Phase, bei dem anderen Beispiel hat sich der Emulgator dem Verteilungsgleichgewicht entsprechend im Wasser angereichert. Schematisch kann man diese Verhältnisse durch das in *Abb. 6* gegebene Diagramm der potentiellen Energien darstellen. Allerdings gibt dieses Schema nur eine formale thermodynamische Beschreibung. Der eigentliche Mechanismus der spontanen Emulgierung ist sicher erheblich komplizierter. Darauf soll im Rahmen dieses Referates nicht mehr eingegangen werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die aus der Literatur bekanntgewordenen Vorstellungen über die verschiedenen Wirkungsmechanismen der Emulsionsstabilisatoren werden geordnet und im Zusammenhang dargestellt. Zu unterscheiden sind die Inhibierung des Aufrahmens und die des Koaleszierens. Ob ein gegebenes System aus öliger oder wäßriger Phase eine O/W- oder eine W/O-Emulsion bildet, hängt im wesentlichen von dem Verhältnis der Koaleszenzgeschwindigkeiten der Öl- und der Wassertröpfchen ab, sofern nicht die vorgegebenen Volumina der beiden Phasen oder ihre Viskositäten sehr unterschiedlich sind. Dabei spielen vor allem die Koaleszenzgeschwindigkeiten während der Bildung der Emulsion eine Rolle. Diese werden sich von denen in der fertigen Emulsion im allgemeinen unterscheiden, da während der Bildung noch kein Verteilungs- und Adsorptionsgleichgewicht aller Komponenten herrscht.

Eine nähere Betrachtung der im dynamischen wie auch im statischen Zustand wirksamen koaleszenzhemmenden Einflüsse ergibt, daß diese sich aufteilen lassen in solche, welche bevorzugt die Öltröpfchen oder die Wassertröpfchen stabilisieren. Auf dieser Grundlage ist eine physikalisch-chemische Deutung des HLB-Systems und der Bancroftschen Regel über die Beziehung zwischen dem Verteilungsgleichgewicht des Emulgators und dem Emulsions-typ möglich.

Abschließend werden die Bedingungen einer echten spontanen Emulgierung gestreift. Eine solche ist wahrscheinlich nur dann möglich, wenn das System im Anfangszustand sich nicht im Verteilungsgleichgewicht befindet.

LITERATUR

- (1) Bowcott, J. E. und Schulmann, J. H., *Z. f. Elektrochemie* **59**, 283 (1955).
- (2) Schulmann, J. H., Stoeckenius, W. und Prince, L. M., *J. Phys. Chem.* **63**, 1677 (1959).
- (3) van den Tempel, M., *Rec. trav. chim.* **72**, 419, 433 (1953).
- (4) Albers, W. und Overbeek, J. Th. G., *J. Colloid Sci.* **14**, 501, 510 (1959).
- (5) van den Tempel, M., III. Intern. Kongreß f. Grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960, **B** 573; vgl. auch MacKay, G. D. M. und Mason, S. G., *J. Colloid Sci.* **18**, 674 (1963).

- (6) Scriven, L. E. und Sternling, C. V., *Nature* (London) **187**, 186 (1960).
- (7) Bancroft, W. D., *J. Phys. Chem.* **17**, 501 (1913).
- (8) van den Tempel, *J. Colloid Sci.* **13**, 125 (1958).
- (9) Sonntag, H., *Z. f. physikal. Chemie* **221**, 373 (1962), **227**, 248 (1964), IV. Intern. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel 1964, Preprints B/VI. 14.
- (10) Derjaguin, B. V. und Titijevskaya, A. S., Proc. IInd Intern. Congress of Surface Activity, Vol. I, 211 London (1957).
- (11) van der Waarden, M., *J. Colloid Sci.* **5**, 317 (1950), Chem. Weekblad **55**, 494 (1959).
- (12) Mackor, E. L., *J. Colloid Sci.* **6**, 492 (1951); Mackor, E. L. und van der Waals, J. H., *J. Colloid Sci.* **7**, 535 (1952).
- (13) Heller, W. und Pugh, Th. L., *J. Polymer Sci.* **47**, 203 (1960).
- (14) Davies, J. T., Proc. IInd Intern. Congress of Surface Activity, Vol. I, 426 (London 1957).
- (15) Biswas, B. und Haydon, D. A., III. Intern. Kongreß f. Grenzflächenaktive Stoffe, **B** 580 Köln (1960).
- (16) Griffin, W. C., *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1**, 311 (1949), **5**, 249 (1954).
- (17) v. Stackelberg, M., Klockner, E. und Mohrhauer, P., *Kolloid-Z.* **115**, 53 (1949).
- (18) Winsor, P. A., *Trans. Faraday Soc.* **44**, 376 (1948).

Amphotere Emulgatoren auf Basis von Di-fettalkyl-triäthanolaminäther- Derivaten

GREGOR SCHUSTER*

Vorgetragen am 7. Mai 1965 in Mainz

Synopsis—Amphoteric emulsifiers based on derivatives of difatty alkyl triethanolamine ethers. Disodium triethanolamine distearyl heptaglycolether sulfosuccinate (Compound W) is described. It has emulsifying properties as well as a specific desirable effect on human skin. Compound W is suitable for the preparation of cetyl/stearyl alcohol emulsions, which have the advantage of not whitening on rubout. It is also possible to incorporate other fatty materials into the cetyl/stearyl alcohol emulsions. Compound W exhibits amphoteric behavior, has its major utility in the pH range of 6—7, and has a structure related to sulfobetain. Compound W combines the advantages of soaps and fatty amines without their disadvantages. Its tolerance by skin and mucous membranes was demonstrated on animals and humans; no irritation was noticed.

Es ist eine große Zahl anionaktiver, kationaktiver, amphoterer und nichtionogener Emulgatoren bekannt. Dennoch hat man nach solchen Verbindungen gesucht, die außer der emulgierenden Eigenschaft gleichzeitig spezifische Hautwirkungen aufweisen. Eine Möglichkeit, das Integument durch Emulgatoren günstig zu beeinflussen, schien uns zu sein, bestimmte, als Emulgatoren wirksame Stoffe durch Einführung substantiver Gruppen längere Zeit auf der Haut zu fixieren.

Die anionaktiven Verbindungen zeigen eine gewisse Substantivität, ergeben aber keine deutliche Verbesserung des Hautgefühls. Die Substantivität der kationaktiven Verbindungen zur Haut ist stark ausgeprägt und je nach Struktur dieser Verbindungen ist eine Beeinflussung des Integuments möglich. Ein großer Nachteil dieser Verbindungen ist der, daß sie auf Grund ihrer Hautverträglichkeit, insbesondere der Augenschleimhautverträglich-

* Chemische Fabrik Grünau GmbH., 7918 Illertissen/Bayern.

LÖSLICHKEIT

Bei der Synthese gewinnt man die Verbindung W in Form einer wäßrigen Dispersion, welche auf 50% Festkörpergehalt eingestellt wird. Die reine Verbindung kann man durch Umkristallisation aus 33%iger Essigsäure erhalten. In der *Tab. I* wird die Löslichkeit der 50%igen wäßrigen Dispersion und der 100%igen Ware aufgezeigt.

Tabelle I
Löslichkeitsverhalten der Verbindung W

	50%ige Dispersion pH 7		100%ige Verbdg. W aus Essigsäure pH 3,2	
	20° C	60° C	20° C	60° C
Äthanol	unl.	koll.-gel.	unl.	koll.-gel.
Isopropanol	unl.	koll.-gel.	unl.	koll.-gel.
1,2-Propylenglykol	unl.	koll.-gel.	unl.	koll.-gel.
Glyzerin	Disp.	koll.-gel.	unl.	unl.
Petroläther	unl.	—	unl.	—
Testbenzin	unl.	unl.	unl.	koll.-gel.
Paraffinöl DAB 6	unl.	Disp.	unl.	unl.
Perhydrosqualen	unl.	Disp.	unl.	unl.
Isopropylmyristinat	unl.	unl.	Disp.	koll.-gel.
CETIOL.®	unl.	unl.	unl.	Disp.
Olivenerlen	unl.	Disp.	unl.	unl.
EUTANOL G®	unl.	koll.-gel.	unl.	koll.-gel.
Oleylalkohol JZ 90/95	Disp.	lösl.	Disp.	lösl.
Lauryläthersulfat 25%ig	Disp.	koll.-gel.	unl.	unl.
Eiweißfettsäurekondensat 30%ig	Disp.	koll.-gel.	Disp.	koll.-gel.
n-Dodecylbenzolsulfonat Tri.-Salz 30%ig	Disp.	koll.-gel.	Disp.	koll.-gel.
Laurylpyridiniumchlorid 10%ig	unl.	unl.	unl.	unl.

Wie aus der *Tabelle I* zu ersehen ist, löst sich die Verbindung W weder als 50%ige wäßrige Dispersion, noch als 100%ige Verbindung in den aufgeführten Rohstoffen; sie ist nur in Oleylalkohol in der Wärme löslich.

EMULGIERVERHALTEN

Der HLB-Wert der Verbindung W wurde durch Emulsionsvergleichsversuche ermittelt und beträgt 16–17. Dieses Ergebnis ist mit ein Grund für die gute Eignung der Verbindung W zur Emulgierung von Cetylstearylalkohol und für Emulsionsgrundlagen, bei denen ein gewisser Anteil von Cetylstearylalkohol vorhanden ist.

Die Herstellung der Emulsionen erfolgt in der üblichen Art. Ein großer anwendungstechnischer Vorteil der so hergestellten Cetylstearylalkohol-

Emulsionen ist der, daß diese Cremes beim Auftragen nicht weißeln, wie dies z. B. bei Emulsionen aus Cetylstearylalkohol mit Natriumcetylsulfat häufig beobachtet wird. Die Stabilität der Emulsionen selbst wurde über einen Zeitraum von einem Jahr durch Lagerung bei 40°C, bei normaler Temperatur und bei 0°C geprüft. In keinem Fall wurde Instabilität beobachtet. Ferner wurden Temperaturwechselfrüfungen durchgeführt, wobei die Emulsionen einen Tag bei 40°C und anschließend einen Tag bei 0°C gehalten wurden. Nach je 100 dieser Wechsellagerungen hatten die Cremes ihr Aussehen nicht geändert.

DERMATOLOGISCHES VERHALTEN

Klinische Hautverträglichkeitsprüfungen haben gezeigt, daß die Substanz in 2–5%igen Konzentrationen keine Reizwirkung auf die menschliche Haut ausübt. Dauerversuche, die sowohl mit der reinen Substanz als auch mit Cremes durchgeführt wurden, welche die Verbindung W enthielten, bestätigen diese Ergebnisse. Sie zeigten darüber hinaus, daß Cremes, welche mit der Verbindung W hergestellt waren, in der Lage sind, besonders stark ausgetrocknete Haut gut zu pflegen. Die Augenschleimhautverträglichkeit dieser Verbindung wurde nach der Methode von Neumann u. Aalbers (1) geprüft. Es zeigte sich, daß sie bei einer Konzentration von 2% reaktionslos vertragen wurde.

ZUSAMMENFASSUNG

Das beschriebene Di-Natrium-triäthanolamin-distearyl-heptaglykoläthersulfosuccinat hat sowohl emulgierende Eigenschaften als auch eine günstige spezifische Wirksamkeit für die menschliche Haut.

Es eignet sich speziell zur Herstellung von Cetyl/Stearylalkoholemulsionen, die den Vorteil haben, beim Auftragen auf die Haut nicht zu „weißeln“. In Kombination mit Cetyl/Stearylalkohol lassen sich auch viele andere Fettkörper emulgieren.

Die Verbindung W weist amphoterer Verhalten auf. Sie zeigt bei pH 6–7, ihrem hauptsächlichlichen Anwendungsgebiet, teilweise Sulfobetainstruktur und vereint die Vorteile von Seifen einerseits und Fettaminen andererseits, ohne deren spezifische Nachteile zu besitzen.

Die Haut- und Augenschleimhaut-Verträglichkeit wurde sowohl im Tierversuch als auch klinisch geprüft. Reizwirkungen konnten nicht festgestellt werden.

LITERATUR

- (1) Neumann, K. und Aalbers, J. G., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 62, 1053 (1960).

Der Hautkonstitutionstyp in seiner Bedeutung für die Externa

GERHARD WEBER*

Vorgetragen am 8. Mai 1965 in Mainz

Synopsis—The importance of skin-type for topical products. Clinical observations and experimental investigations are cited, all of which demonstrate the importance of the type of human skin secretion on the choice of topical products. Although there is a continuous gradation from the oily, i.e., seborrheic, to the dry, i.e., sebostatic, skin, three major skin types are defined which form the basis for the determination of tolerance for topical preparations. The occurrence of reactions of intolerance and their relation to the basic components of topicals are discussed.

Dermatotherapie und Kosmetik begegnen sich in dem gemeinsamen Bestreben, die veränderte Haut zu normalisieren, wobei der einen die Aufgabe zufällt, den pathologischen Zustand in Heilung zu überführen und der anderen, den Alterungsvorgang zu verlangsamen. Dabei bedienen sich beide weit mehr der direkten Organbeeinflussung, als alle anderen die Gesundheit wiederherstellenden oder erhaltenden Disziplinen. Ihr Handwerkszeug sind summarisch gesprochen die Externa. Ursprünglich handelte es sich bei diesen um tierische oder pflanzliche Produkte, die in ihrem Gewinnungszustand verwandt wurden, seit geraumer Zeit zumeist nur noch als Gemische appliziert werden, deren einer Teil die Aufgabe eines funktionslosen, therapeutisch aber gut verträglichen Vehikels erhält, deren anderer Teil als zweckgebundenes Agens hinzugefügt wird.

* Hautklinik der Städtischen Krankenanstalten Nürnberg.

Während noch bis in die 40er Jahre dieses Jahrhunderts die Dermatotherapie die Domäne des Dermatologen war, sind heute zahllose Nichtdermatologen auf diesem Gebiet tätig. Die Ursache für diese Wandlung geht auf die ersten Mitteilungen aus der Mayo-Klinik über den Behandlungsversuch eines Lupus erythematodes mit Cortison im Jahre 1949 zurück, dem Beginn der zunächst enteralen und später lokalen Corticosteroidtherapie. Dieses Steroid mit seinen Derivaten, deren Indikationen scharf umrissen sind (4, 12, 26, 28, 29, 35, 40), brachten auf Grund der bis dahin anderweitig unbekanntem entzündungshemmenden Wirkung mit sich, daß einer möglichen, entzündungsauslösenden Eigenschaft des Vehikels weit weniger Aufmerksamkeit gezollt wurde, da das inkorporierte Agens derartige Nebenwirkungen häufig unterdrückte, bzw. ihre Ursachen verschleierte.

Um so überraschender waren die seit dem Jahre 1959 sich häufenden Beobachtungen, daß die Lokalbehandlung mit Corticosteroiden selbst bei ihrem optimalen Anwendungsbereich, der Ekzem-Dermatitisgruppe, mit einer Unbeeinflussbarkeit, ja mit einer klinisch faßbaren Verschlechterung des Hautprozesses verbunden sein kann (27, 33, 37). Die Folge hiervon war einerseits der in Praxi vorgenommene häufige Wechsel der Präparate bis zur Erzielung des gewünschten therapeutischen Effektes und andererseits die neuerliche Zuwendung zum Vehikel. In diesem Zusammenhang untersuchten Kalz und Scott (13) verschiedene Grundlagen, bei denen es sich um ein reines Fettgemisch, um Wasser-in-Öl-, Öl-in-Wasser-Emulsionen oder um ölfreie Basen handelte. Das Ergebnis war, daß durchaus nicht jede Ausfertigung in beliebiger Lokalisation am Hautorgan verwendbar ist. Vielmehr zeigte sich, daß die besten therapeutischen Resultate ganz allgemein jene Grundlagen mit einem hohen Wassergehalt und niedrigem Fettanteil erzielten, insbesondere in Lokalisationen wie Gesicht, Rumpf, Achselhöhle und Inguinalregion, den talgdrüsenreichen Gebieten. Im Gegensatz hierzu wirkten sich die reinen Salbenausfertigungen zumeist nachteilig aus. Derartige „Unverträglichkeitsreaktionen“ sind in der modernen Galenik in den seltensten Fällen auf sensibilisierende oder toxisch wirkende Bestandteile zurückzuführen.

Die Entstehung dieser selbst durch Corticosteroide nicht zu hemmenden Unverträglichkeiten ist in dem konstitutionellen Verhalten des menschlichen Hautorgans begründet. Bestimmend hierfür ist das quantitative und möglicherweise auch qualitative Verhalten des Fettfilms der Hautoberfläche. Sowohl sein Fehlen, wie auch sein Überfluß vermag pathologische Reaktionen auszulösen, die in extremer Ausprägung einerseits zum sebestatischen und andererseits zum seborrhoischen Ekzem führen können. Gleichartig ist die Wirkung der Applikation inadäquater Dermatika, wenn also eine Lotio auf ein trockenes und eine Salbe auf ein fettendes Hautorgan aufgebracht wird.

Ob die Nennung derartiger, an sich gut bekannter Vorkommnisse berechtigt ist, mag ein kürzlich erhaltener Brief einer bekannten pharmazeutischen Firma entscheiden. In diesem wird ein, hier nicht näher zu bezeichnendes Präparat in seinen Ausfertigungen (Salbe, Creme, Lotio) empfohlen: Die Salbe für die chronische, bzw. subakute Entzündung auf trockener Haut, die Creme bei nicht nässender, subakuter, bzw. chronischer Entzündung bei Seborrhoe und die Lotio bei der nässenden, akuten Entzündung, ohne Deklaration des Hauttyps. Mit anderen Worten, es werden die Grundlagen mit dem Akuitätszustand und bedingt auch mit dem Hauttyp in Beziehung gesetzt.

Dieses Beispiel ist aus zwei Gründen besonders dazu angetan, den Komplex Hauttyp: Vehikel zu erörtern, da es zum einen die Schwierigkeit einer exakten Interpretation zeigt und zum anderen das hier genannte Ekzem als Testobjekt für die Verträglichkeit von Externa besonders geeignet ist. Was dieses toleriert, wird beim gesunden Hautorgan des entsprechenden Konstitutionstyps keine Intoleranzerscheinungen hervorrufen.

Wenden wir uns nun den drei wesentlichen Hautkonstitutionstypen zu, so ergibt sich für ihre Erkennung die Schwierigkeit, daß der Übergang vom einen Sekretionstyp zum anderen fließend ist. Am längsten bekannt ist das vom Gros der normalen Sekretion leicht abzugrenzende Extrem: die Seborrhoe, die sich eindrucksvoll im Salbengesicht der Enzephalitis zu erkennen gibt. Unter den Hautkrankheiten spiegelt sie sich im seborrhoischen Ekzem Unna oder den seborrhoischen Ekzematiden begrifflich, aber auch kausal-genetisch wider. Indessen bedarf es zur Feststellung der Seborrhoe durchaus nicht immer des pathologischen Prozesses, da der Status seborrhoicus Ausdruck einer konstitutionell bedingten Sekretionsleistungssteigerung des Hautorgans ist (15), der untrügliche Erkennungsmerkmale besitzt.

Streift man mit dem Finger über besonders talgdrüsenreiche Hautpartien, also Nasenrücken, Nasolabialfalten, die vordere und hintere Schweißrinne, so überträgt sich der dort in unterschiedlicher Dicke aufzufindende Hauttalgfilm auf die Fingerbeere, kenntlich am spiegelnden Glanz ihrer Oberfläche. Statt dessen genügt oftmals auch das Auflegen eines Seidenpapiers. Als weiteres Erkennungsmerkmal empfiehlt Keining (14) die Frage nach der Häufigkeit der Haarwäsche, die beim Seborrhoiker in Abständen von weniger als drei Wochen, oftmals schon nach Tagen wiederholt wird, um eine Strähnenbildung des Kopfhaares zu vermeiden.

Das andere Extrem der Sekretionsleistung menschlicher Haut, nach Keining (14) als Sebostase bezeichnet, ist durch die verminderte Talgsekretion gekennzeichnet und prädestiniert gleichfalls zu gewissen Dermatosen, wie dem endogenen Ekzem, sebostatischen Ekzem und den – beispielsweise schon durch häufige Waschprozeduren ausgelöst – sebostatischen Ekzema-

tiden. Selbst die talgdrüsenreichen Areale sind bei diesem Hautkonstitutionstyp trocken, von stumpfem Aussehen und neigen zur kleieförmigen Schuppung. Zur Strähnenbildung des Haares kommt es praktisch nie, so daß es einer Kopfwäsche nur in mehrwöchigen Abständen bedarf.

Die zahlenmäßig größte Gruppe mit einer Sekretionsleistung der Talgdrüsen, die den Übergang vom Seborrhoiker zum Sebestatiker bildet, wird von Halter und Falk (6) als der intermediäre Typ bezeichnet. Aus der Variabilität dieser Gruppe ergibt sich die Schwierigkeit, im Einzelfall zu entscheiden ob der Sekretionstyp „noch seborrhoisch“ oder „schon sebestatisch“ ist. Auch wird diese Entscheidung dadurch erschwert, daß das kindliche

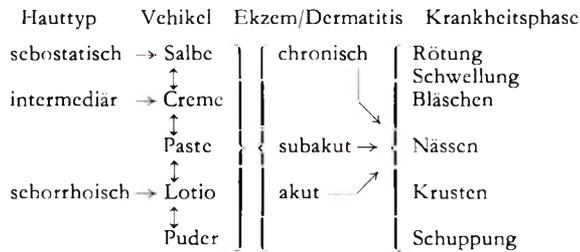


Abbildung 1

Die Beziehungen zwischen Sekretionstyp der menschlichen Haut, dem Vehikel und den Verlaufsphasen von Ekzem und Dermatitis.

Hautorgan, von wenigen Ausnahmen abgesehen, den Eindruck einer Sebestase vermittelt, die über das fernere Leben fortbestehen kann oder bei Vortäuschung einer Sebestase sich während der Pubertät in eine konstitutionelle, bis dahin lediglich nicht erkennbare Seborrhoe umwandelt. In diesen Fällen ist es also nicht der vorübergehende sebestatische Zustand, sondern der definitive seborrhoische Sekretionstyp, der bei der Wahl der Externa Berücksichtigung verlangt. Dies erklärt vielleicht, daß sich die Dermatotherapie im Kindesalter häufig so schwierig gestaltet.

Daß es bei Nichtbeachtung des Hautkonstitutionstyps selbst durch indifferente Externa schnell zu Intoleranzen kommen kann, ist immer wieder festzustellen, so nach Salbenpflege eines Seborrhoikers, Verwendung von Gesichtswässern bei Sebestatikern oder auch nach langfristiger Puderbehandlung des Sebestatikers.

Erwägt man unter diesem Gesichtswinkel die bereits gestellte Frage nach der Wahl des Vehikels, so kann die generelle Antwort lauten, daß hierfür in

erster Linie der Hautkonstitutionstyp bestimmend sein muß und in zweiter Linie erst der Akuitätsgrad (38). Dies bedeutet gleichermaßen für Dermatologen und Kosmetiker, ihre Präparatgrundlagen auf jeweils einen der drei genannten Sekretionstypen abzustufen. Die größte Toleranzbreite lassen in dieser Hinsicht die Emulsionen wegen der Variabilität ihrer W/O- bzw. O/W-Komponente erwarten. Dies erklärt sich aus dem Umstand, daß das Hautoberflächenfett selbst eine Emulsion darstellt, die bekanntlich aus freien Fettsäuren, Triglyceriden, Wachsen und einem in Konzentration und Zusammensetzung veränderlichen unveresterten Anteil besteht (22, 23). In diesem sind die von Jacobi (10) als X-Stoffe bezeichneten Substanzen enthalten, denen benetzungsfördernde Eigenschaften, aber auch die Fähigkeit zur Emulsionsbildung aus Hautoberflächenfett und Schweiß zuerkannt wird (3, 20, 24). Daß es sich hierbei nicht um ein starres, sondern um ein dynamisches Emulsionssystem handelt, mit der Aufgabe, den Feuchtigkeitsgehalt der Haut zu regulieren und ihre Oberfläche vor Austrocknung und Quellung zu schützen, zeigten u. a. Brun und Mitarb. (1, 2), Herrmann und Mitarb. (7, 8, 9) sowie Peukert (24, 25) und Szakall (36). Herrmann und Mitarb. (8, 9) wiesen auf nicht sichtbar schwitzender Haut W/O-Emulsionen, hingegen auf stärker befeuchteten Flächen O/W-Emulsionen nach.

Von der Beschaffenheit dieser hautphysiologischen Emulsion hängen zwei für das zur Diskussion stehende Thema bedeutungsvolle Vorgänge ab. Erstens die Benetzbarkeit und die daraus resultierende Ausbreitung von Flüssigkeiten auf der Hautoberfläche zu der Jacobi (10, 11), Schneider und Schulte (32), Kleine-Natrop (16) entscheidene Beiträge geliefert haben. Sie zeigten u. a., daß die Benetzbarkeit der sebostatischen Haut geringer als die der seborrhischen ist.

Wenn daher das sebostatische Hautorgan beispielsweise einer Puderbehandlung ausgesetzt wird, vermindern sich Hautoberflächenfett und Schweiß, was zwangsläufig ebenso zu einer Exsikkation des Organs führt, wie die Behandlung mit einer Lotio, deren wäßrige Komponente die benetzungsfördernden Anteile der beim Sebostatiker ohnehin quantitativ verminderten Hautoberflächen-Emulsion extrahiert und damit die Emulsionsbildung beeinträchtigt. In eindrucksvollen Untersuchungen konnte Schneider (31) zeigen, daß der umgekehrte Vorgang, nämlich die Extraktion der Hautoberflächenfette durch Aceton auch zu einem Flüssigkeitsverlust führt, und zwar erwartungsgemäß bei dem Seborrhiker mit seiner quantitativ vermehrten Oberflächenemulsion zu einem intensiveren Wasserverlust als beim Sebostatiker. Hingegen war bei Applikation einer O/W-Emulsion die Quellung der seborrhischen Haut geringer als die der sebostatischen Haut, bei welcher der Mangel an Hautoberflächenemulsion substituiert wurde.

Der zweite, hier zu erörternde Vorgang ist die diaepidermale Resorption. Aus dem Komplex des in zahlreichen experimentellen Untersuchungen erforschten Resorptionsvorganges (Übersichten bei 5, 19, 39) sollen hier lediglich die Permeation einer Salbe und eines wäßrigen Vehikels angeführt werden. Ein einfacher Versuch soll dies erläutern. Inkorporiert man einem Salbenvehikel Natriumfluorescein, so erkennt man unter dem Wood-gefilterten Ultraviolett-Licht einen homogenen fluoreszierenden Film im Auftragungsbereich der Fluoresceinsalbe. Nach Ablauf von etwa einer Stunde zeichnen sich in diesem Areal die Hautleisten und Follikelöffnungen deutlich ab, was auf die in Gang befindliche Resorption hinweist. Klebt man nun zuvor auf diesen Bezirk einen tesafilm®-Streifen auf und reißt diesen mit brusker Bewegung wieder ab, so lassen sich auf der Haftseite des Films fluoreszierende Salbenreste nachweisen. Wiederholt man diesen Vorgang in gleicher Lokalisation mit jeweils neuen Klebestreifen, so kann man die Feststellung machen, daß das fluoreszierende Material von Mal zu Mal an Intensität abnimmt und sich schließlich auf der Unterseite des Films nur noch Epidermiszellen nachweisen lassen. Mit dieser Methode gelingt es leicht, die Epidermis in einzelnen Zellagen zu entfernen. Dabei werden solange fluoreszierende Salbenreste in den Schichten der Epidermis nachzuweisen sein, bis der letzte salbenhaltige Zellverband abgerissen ist.

Der Intensitätsabfall war im Salbenversuch ziemlich abrupt, woraus zu entnehmen ist, daß die Permeation der fluoreszierenden Salbe gleichmäßig über die gesamte Breite der Epidermisoberfläche erfolgte. Inkorporiert man aber nun statt dessen Natriumfluorescein in ein wäßriges Vehikel oder in eine O/W-Emulsion, so zeigt sich nach einem anfänglich gleichen Intensitätsabfall im Auftragungsbereich, daß bei weiteren Abrissen die Fluoreszenz sich nur mehr in punktförmigen Arealen nachweisen läßt. Diese sind identisch mit den Follikelöffnungen der Haut, woraus zu schließen ist, daß die Resorption dieser Vehikel zunächst auch über die gesamte Breite der Epidermisoberfläche, dann aber nur noch über den Follikel stattfindet. Diese Befunde entsprechen den histochemischen Untersuchungen von Mackee, Sulzberger, Herrmann und Baer (18), die zeigen konnten, daß Wasser enthaltende Grundlagen in den Follikel eindringen, diesen durchdringen und schließlich in die Cutislagen einwandern, um diese kugelförmig zu durchsetzen.

Entsprechend den vorgenannten Untersuchungen von Schneider (30, 31) ist daher zu erwarten, daß die Resorption eines wäßrigen Vehikels in sebostatischer Haut geringer ist, als die einer W/O-Emulsion und entsprechend umgekehrt beim Seborrhoiker sich verhält.

ZUSAMMENFASSUNG

Klinische Beobachtungen und experimentelle Untersuchungen werden angeführt, um die Bedeutung des menschlichen Sekretionstyps der Haut für die Wahl der Dermatika zu zeigen. Trotz der fließenden Übergänge vom fettenden, d. h. seborrhöischen Hautorgan zum trocknen, dem sebestatischen, können 3 Haupttypen unterschieden werden, die den Ausgangspunkt für die Verträglichkeitsbestimmung der Externa bilden. Das Zustandekommen der „Unverträglichkeitsreaktionen“ gegenüber den Grundlagen der Dermatika wird diskutiert.

LITERATUR

- (1) Brun, R., Enderlin, K. u. Kull, E., *Dermatologica* **106**, 165 (1953).
- (2) Brun, R. u. Meyer, G., *Dermatologica* **103**, 178 (1951).
- (3) Flesch, P., *Proceedings* **40**, 12 (1963).
- (4) Frolow, G. R., Witten, V. H. u. Sulzberger, M. B., *Arch. Dermat. Syph.* (Chicago) **76**, 185 (1957).
- (5) Goldstein, B., *Über das Resorptionsvermögen der menschlichen Haut*. Inaug. Diss. Mainz (1961).
- (6) Halter, K. u. Falk, W., *Dermat. Wschr.* **126**, 1121 (1952).
- (7) Herrmann, F., *Arch. Dermat. Syph.* **200**, 33 (1955).
- (8) Herrmann, F. u. Prose, P. H., *J. invest. Dermat.* **16**, 217 (1951).
- (9) Herrmann, F., Prose, P. H. u. Sulzberger, M. B., *J. invest. Dermat.* **18**, 71 (1952).
- (10) Jacobi, O., *Kolloid Ztschr.* **114**, 2 (1949) – *Zentralbl. f. Arb. med. u. Arb.-schutz*, **1**, 6 (1951).
- (11) Jacobi, O., *Berufsdermatosen* **6**, 241 (1958).
- (12) Kalkef, K. W. u. Macher, E., *Hautarzt* **9**, 441 (1958).
- (13) Kalz, F. u. Scott, A., *Arch. Dermat. Syph.* (Chicago) **73**, 355 (1956).
- (14) Keining, E., *Dermat. Wschr.* **96**, 480, (1933) – **140**, 1245 (1959).
- (15) Kleine-Natrop, H. E., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **60**, 832 (1958).
- (16) Kleine-Natrop, H. E., *Acta dermato-venereol.*, Proc. 11th Internat. Congr. Dermat. III, 248 (1957).
- (17) Kleine-Natrop, H. E., *Dtsch. Ges. Wesen* **16**, 142 (1961).
- (18) MacKee, G. M., Sulzberger, M. B., Herrmann, F. u. Baer, R. L., *J. invest. Dermat.* **6**, 43 (1945).
- (19) Malkinson, F. D., Permeability of the Stratum Corneum in: *The Epidermis*, W. Montagna and W. Lobitz, Academic Press, New York, London (1964).
- (20) March, C., *Proceedings* **40**, 25 (1963).
- (21) Nicolaides, N. and Rothman, S., *J. invest. Dermat.* **24**, 125 (1955).
- (22) Nicolaides, N., Lipids, Membranes, and the Human Epidermis, in: *The Epidermis*, W. Montagna and W. C. Lobitz, Jr., Academic Press New York, London (1964).
- (23) Nicolaides, N., Human skin surface lipids, in: *Advances in the Biology of Skin*, W. Montagna, R. A. Ellis and A. F. Silver, Academic Press, New York, London (1963).
- (24) Peukert, L., *Arch. Gewerbepath.* **10**, 53 (1940).
- (25) Peukert, L. u. Schneider, W., *Arch. Gewerbepath.*, **9**, 288 (1939).
- (26) Pfleger, L. u. Tappeiner, S., *Dermatologica* **108**, 153 (1954).
- (27) Schirren, C. u. Jentsch, G., *Ärztl. Wschr.* **14**, 864 (1959).
- (28) Schneider, W., *Dtsch. med. Wschr.* **84**, 2219 (1959).
- (29) Schneider, W., *Med. Klinik* **55**, 931 (1960).
- (30) Schneider, W., *Dtsch. med. Wschr.* **87**, 1449 (1962).
- (31) Schneider, W., *Med. Welt* 1963: 501.
- (32) Schneider, W. u. Schuleit, H., *Arch. Dermat. Syph.* **193**, 5 (1951).

- (33) Swarts, W. B., *Arch. Dermat. Syph.* (Chicago) **76**, 117 (1957).
- (34) Sulzberger, M. B., *Dermatologica* **112**, 3 (1956).
- (35) Sulzberger, M. B. and Witten, V. H., *J. invest. Dermat.* **19**, 101 (1952).
- (36) Szakall, A., *Berufsdermatosen* **4**, 1 (1956).
- (37) Wagner, W., *Münch. med. Wschr.* **101**, 199 (1957, 1959).
- (38) Weber, G., *Dermat. Wschr.* **142**, 1097 (1960).
- (39) Weber, G., *Über die diaepidermale Resorption*. Med. Ges. Mainz, 12. 2. 1960, Mainz.
- (40) Witten, V. H., Sulzberger, M. B., Zimmermann, E. H. und Shapiro, A. J., *J. invest. Dermat.* **24**, 1 (1955).

Die Biochemie und Physiologie als Grundlage der Kosmetik

OTTO K. JACOBI*

Vorgetragen am 10. Mai 1963 in Wiesbaden

Synopsis—Biochemistry and physiology as foundations for cosmetics. The percutaneous absorption of different chemical substances is reviewed, and the influence of chemical substances on the functions of specific layers of the skin is described. Finally, characteristics of cosmetic preparations which are expected to overcome various skin defects are indicated.

Die drei Hauptteile der menschlichen Haut vom Inneren des Körpers nach außen hin gesehen, sind die Subcutis, die Cutis und die Epidermis. In der vorliegenden Studie soll untersucht werden, ob wir durch kosmetische Maßnahmen die physiologischen Funktionen bzw. den biochemischen Zustand dieser drei Hautteile erhalten, regenerieren, beeinflussen oder auch schädigen können.

Die Subcutis mit ihren Fettdepots spielt für die äußere Erscheinung der Haut vornehmlich bei der Faltenbildung eine Rolle. Durch äußere kosmetische Maßnahmen, mit Ausnahme vielleicht der Massage, läßt sich in dieser Schicht wohl kaum etwas erreichen. Aber durch Hungerdiät lassen sich die Fettpolster reduzieren, durch Fettungsdiät anreichern. Solche Maßnahmen haben selbstverständlich auf die äußere Erscheinung der Haut einen Einfluß. – In diesem Zusammenhang ist es interessant zu erwähnen, daß Fettsäuren mittlerer Kettenlänge, zu welchen die Monocarbonsäuren mit etwa 8–12 Kohlenstoffatomen zu rechnen sind, in ihrem biologischen Verhalten vielfach von den höheren Fettsäuren abweichen (1). In der menschlichen Nahrung kommen mittlere Fettsäuren nur in geringen Mengen vor. In den

* Kolmar Research Center, 6200 Wiesbaden.

Fettdepots des Tierkörpers fehlen Fettsäuren mittlerer Kettenlänge bis auf Spuren fast völlig. Es ist daher interessant, festzustellen, daß in dem menschlichen Hautfett, worunter hier das Fett der Cutis und Subcutis nicht aber das Sekret der Talgdrüsen verstanden wird, regelmäßig mittlere Fettsäuren vorkommen. Bei Verfütterung von Triglyzeriden mittlerer Fettsäuren werden diese sowohl im Unterhautfettgewebe als auch im Fett der Cutis stark angereichert. Dabei werden von der Subcutis Fettsäuren lediglich von der Dekansäure an aufwärts gespeichert, während die Cutis bereits Oktansäure zu speichern in der Lage ist. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Oktansäure spezifisch für die Cutis ist und demzufolge eine besondere Stellung im Fettstoffwechsel dieses Hautteils einnimmt. Caprylsäure hat also eine spezifische Hautwirkung. In diesem Zusammenhang sei auch daran erinnert, daß Caprylsäure, Pelargonsäure und Undecylensäure in der Therapie der Dermatomykosen Verwendung finden. Die ungradzahligen Fettsäuren, welche im Hautoberflächenfett vorkommen, stammen höchstwahrscheinlich aus den Talgdrüsen, da diese Säuren im Epidermisfett nämlich gar nicht oder nur in geringsten Mengen gefunden werden (2). Zusammenfassend kann gesagt werden, der Hautfettstoffwechsel weicht in seinem Verhalten gegenüber mittleren Fettsäuren von demjenigen anderer Organe ab.

Die Cutis besteht annähernd zu etwa 90% aus kollagenen Fasern und zu etwa 10% aus elastischen Fasern. In ihr befindet sich neben einem Netzwerk größerer Blutgefäße in den Papillen das Netzwerk der Hautcapillaren. Aber auch jede Haarpapille, jede Talg- und Schweißdrüse und die Nervenendorgane sind mit Capillaren ausgestattet. Die Cutis ist auch Sitz vieler Nervenendigungen oder wie man nach Kantner (3) wohl richtiger sagt, Nervenausbreitungen. Diese Hautschicht befindet sich kolloid-chemisch gesehen in einem steten Quellungszustand, der durch ihren großen Wasserreichtum bedingt ist. Da Turgor, Elastizität und Ablauf der Alterung der Haut zu einem überwiegenden Anteil in dieser Hautschicht liegen, ist es ein uraltes Bemühen der Kosmetik, die Cutis physiologisch jung zu erhalten. Obwohl durch kosmetische Hormon- und Placentabehandlungen ein scheinbar günstiger Einfluß auf die Cutis mit Hilfe von Elastizitätsmessungen nachgewiesen wurde, bedürfen diese Untersuchungen doch noch weiterer Bestätigung. Alle Elastizitätsmessungen in vivo sind außerordentlich schwierig in der Deutung der Ergebnisse und teilweise berechtigter Kritik ausgesetzt. Da kosmetische Wirkungen in der Cutis, sofern sie nicht durch Hautmassagen bedingt sind, eine Hautpenetration voraussetzen, möge hier eine kurze Betrachtung über den derzeitigen Wissensstand der percutanen Absorption folgen.

Unter percutaner Absorption sei hier das Eindringen von auf die Haut applizierten Substanzen durch die gesamte Dicke der Haut einschließlich

der Aufnahme in das Blutgefäßsystem verstanden. Obwohl es eine ganze Reihe brauchbarer Methoden zur Erforschung der percutanen Hautresorption gibt, haben die Untersuchungen mit Radio-Isotopen in neuerer Zeit unser Wissen auf diesem Gebiet sehr bereichert. Der Transport auf die Oberhaut applizierter Stoffe erfolgt auf zwei Wegen, einmal transepidermal also direkt via Epidermiszellen unter Ausschluß der Drüsenausführungsgänge und zum anderen durch die Drüsenausführungsgänge, insbesondere diejenigen der Talgdrüsen.

Substanzen, die die Haut durchdringen sollen, müssen entweder wasser- oder fettlöslich sein, am zweckmäßigsten sind sie sowohl wasser- als auch fettlöslich.

Nach neuesten Untersuchungen passiert Wasser in beiden Richtungen die Haut (4, 5, 6).

Natrium-, Strontium-, Nickelionen zeigen ein gutes Penetrationsvermögen, (7, 8, 9) während Silber- und Kobaltionen von der Haut nicht aufgenommen werden. Es ist seit langem bekannt, daß metallisches Quecksilber durch die Haut penetriert. Von den Quecksilbersalzen wird Mercurichlorid leicht resorbiert, während Mercuricyanid und Quecksilberammoniumchlorid anscheinend nicht penetrieren. Für Bleiacetat und Bleiarsenat kann keine nennenswerte Resorption durch die Haut festgestellt werden (10), während die Aufnahme von Bleiäthylat durch die Haut häufig zu Bleivergiftungen führt.

Von den Anionen scheint Sulfat mit Sicherheit zu penetrieren (11). Bei Chlorid und Jodid ist die Penetration fraglich (12). Von Phosphat liegen bisher nur positive in vitro Ergebnisse vor, die noch durch in vivo Versuche bestätigt werden müssen (13).

Elementarer Schwefel (14, 15, 16) und Jod (17) werden von der Haut resorbiert.

Wendet man sich nun den lipoidlöslichen Stoffen zu, dann wird die Zahl der penetrationsfähigen bedeutend größer. Obwohl die meisten lipoidunlöslichen Metallsalze die Haut nicht zu durchdringen vermögen, darf man nicht vergessen, daß freie Fettsäuren im Hauttalg vorhanden sind, welche auf und in der Hornschicht der Haut lipoidunlösliche Metallsalze in lipoidlösliche Fettsäuresalze verwandeln können, die dann unter Umständen leicht resorbierbar sind. Auch in kosmetischen Zubereitungen, welche Fettsäuren enthalten, können sich anorganische Metallsalze in lipoidlösliche fettsaure Salze umwandeln. – Die lipoidlösliche Salicylsäure durchdringt bekanntlich die Haut leicht, aber auch Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol sollen resorbierbar sein. Wie bekannt, penetrieren viele Hormone ohne Schwierigkeiten die Haut. Dasselbe gilt für die Vitamine D (18) und K (19, 20), während die Absorption von Vitamin A, obwohl in Tierversuchen immer wieder bewie-

sen, beim Menschen noch nicht einmütig anerkannt wird. Entgegen den bisherigen Erwartungen werden aber anscheinend auch wasserlösliche Vitamine von der Haut aufgenommen. Dies scheint für Thiamin, Vitamin C (21), Nikotinsäure, Riboflavin, Ca-Pantothenat, Panthenol und Pyridoxin (22, 23, 24) der Fall zu sein. Alkaloide wie Strychnin, Nikotin und Opium penetrieren die Haut leicht, ihre Sulfate und Hydrochloride werden hingegen nicht aufgenommen (21). Die percutane Absorption auf die Haut applizierter Fette konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden, obwohl sich eine ganze Reihe von Forschern auch mit radioaktiv markierten Fetten um den Nachweis der Resorption bemüht hat (25, 26, 27). Hingegen kann mit Jod 131 markierte Linolensäure, wenn sie auf die normale, von Haaren befreite Rattenhaut aufgetragen wird, in den Follikeln und diffus in der Epidermis wiedergefunden werden (28). Anscheinend kann diese Säure jedoch eine zwischen der Epidermis und Dermis vermutete Barrieremembran nicht durchdringen und deshalb nicht in die Cutis gelangen. Nach den bisherigen Forschungsergebnissen, dürfte die Annahme wohl richtig sein, daß Triglyzeride im Gegensatz zu freien Fettsäuren selbst die Barriere im Stratum conjunctum des Stratum corneum nicht zu durchdringen vermögen. Wenn dennoch Fettsubstanzen und auch Cremes, die auf die Haut gebracht werden, in der Haut zu verschwinden scheinen, so beruht dies wohl zunächst auf der Auffüllung des Stratum disjunctum und bis zu einem gewissen Grade auch auf einem Einpressen in die Talgdrüsenausführungsgänge, zum größten Teil wohl aber auf der von uns an verschiedensten Ölen und Fetten gezeigten Spreitung auf der Hautoberfläche (29, 30).

In *in vitro* Versuchen an Kaninchenhaut kann mit radioaktivem C bzw. S markiertem Methanol, Aethanol, Aethyljodid, Harnstoff, Glycerin und Thioharnstoff die Penetration dieser Substanzen nachgewiesen werden. Gase werden ganz allgemein relativ leicht von der Haut absorbiert.

In jüngster Zeit will man sogar festgestellt haben, daß Mikroorganismen und Viren durch die Haut penetrieren. Diese Untersuchungen bedürfen allerdings noch weiterer Bestätigung.

Die in dem Stratum papillare der Cutis, aber auch die in der Epidermis und Subcutis liegenden Nervenverbreitungen können durch kosmetische Maßnahmen erreicht werden. Man kennt die Wirkung von Menthol, Kampfer, ja sogar einfacher alkoholischer und wäßriger Lösungen, auf die Kälterezeptoren. Aber auch Wärmeempfindungen, Prickeln und Juckreiz, wie sie durch kosmetische Applikationen hervorgerufen werden können, sind Reaktionen der Nervenverbreitungen.

Die bis in die Cutis reichenden und als Kapillaren bis in deren Papillarkörper hineinragenden Blutgefäße sind kosmetischen Maßnahmen eben-

falls zugänglich. Man kennt eine Reihe hyperämischer Stoffe im kosmetischen Substanzschatz. Durch diese werden die Kapillaren dilatiert und der Blutfluß erhöht. Hierdurch kann ein indirekter Eingriff in den Hautzellstoffwechsel bewirkt werden. Es werden Schlackenstoffe durch das Blut abtransportiert und neue Nährstoffe an die Zellen herangebracht. Aber auch das Umgekehrte, eine Kontraktion der Blutgefäße kann bewirkt werden, um z. B. gerötete Haut zum Erblässen zu bringen. Das einfachste Mittel zur Kontraktion der Blutgefäße ist Kälte zur Dilatation Wärme. Eine Blutgefäßgymnastik ist die Anwendung der sogenannten Wechselbäder. Die Physiologie der Kapillaren der Haut ist ein derart ausgedehntes Kapitel, daß hier nur diese kurzen Angaben gemacht werden können.

Bei einem weiteren Aufsteigen in der Haut gelangt man jetzt in die Epidermis. Die unterste Reihe von Zellen der Epidermis, das Stratum germinativum oder die Keimschicht ist wiederum eine Hautzellenschicht, die kosmetisch erreicht werden kann. Es konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe von tesa-film®-Abrissen des Stratum corneum eine Steigerung der Anzahl von Mitosen in der Keimschicht bewirkt wird. Vielleicht wird eine solche Steigerung auch bereits durch Massage erzielt. Für kosmetische Maßnahmen wesentlich wichtiger ist jedoch die Tatsache, daß wahrscheinlich der Hauptsitz der Pigmentbildung in der Keimschicht zu suchen ist. Ob die Pigmentbildung in den Basalzellen und Melanocyten oder nur in einer dieser Zellarten, die nebeneinander bestehen, oder auch noch in anderen Zellen geschieht, ist bisher noch nicht eindeutig entschieden. Mit Hilfe der zahlreichen bekannten Lichtschutzmittel kann man entweder eine Pigmentierung durch Sonnenbestrahlung und UV-Lampenbestrahlung verhüten oder mit Hilfe selektiver Lichtfilter eine Bräunung ohne Entzündung der Haut erreichen. Etwas weniger bekannt, jedoch wohl auch mehr in das Gebiet der Dermatologie fallend, sind die Versuche der Depigmentierung der Haut. Mit Hydrochinonbenzyläther und einigen anderen Hydrochinonderivaten gelingt eine relativ weitgehende Depigmentierung umschriebener Pigmentstellen. Eine totale Depigmentierung dunkler Haut ist bisher noch nicht erreicht worden, obwohl dies ein altes kosmetisches Problem der Menschheit ist. Die depigmentierende Wirkung der Hydrochinonverbindungen und anderer chemischer Substanzen hat uns der Lösung dieses Zieles zwar schon etwas näher gebracht, aber es bedarf noch einer riesigen Forschungsarbeit, um eine totale Depigmentierung dunkler Haut zu erreichen. Die bisher bekannten depigmentierenden Mittel haben leider irritierende Nebenwirkungen. Entsprechend vorsichtig gehandhabt, können sie jedoch relativ gut als Anti-Sommersprossenpräparate und zur Depigmentierung umschriebener Hautgebiete eingesetzt werden.

Die Epidermis ist ferner der Sitz der Ausführungsgänge der beiden Drüsen der Haut, nämlich der Schweiß- und der Talgdrüsen, die ihren Ursprung in der Cutis und Subcutis nehmen.

Die Funktion der Schweißdrüsen soll hier kosmetisch in zweierlei Hinsicht betrachtet werden. Einmal will man mit Hilfe von Antiperspirantien den Schweißfluß mindern. Dies wird vornehmlich mit adstringierenden Substanzen erreicht. Der Mechanismus der Wirkung der Antiperspirantien an den Schweißdrüsen ist jedoch bisher noch nicht aufgeklärt. Andererseits will man den mit der Schweißsekretion verbundenen Geruch beseitigen bzw. verhindern. Hierzu dienen die Desodorantien. Diese beruhen auf bakteriziden Stoffen, durch welche die bakterielle Zersetzung des Schweißes auf der Hautoberfläche verhindert werden soll. Es muß jedoch immer wieder darauf hingewiesen werden, daß die stark schwitzenden Hautstellen primär einer gründlichen Reinigung unterzogen werden müssen. Erst nach einer gründlichen Reinigung können Desodorantien wirklich eine maximale Wirkung erreichen. So sollte jedes Desodorans in seiner Anwendungsvorschrift betonen: Die Achselhöhlen sollen so oft wie möglich gründlich gereinigt werden und erst dann soll das Desodorans angewendet werden. Das Desodorans wird hierdurch in seiner Wirksamkeit sehr gesteigert und der Verbraucher in seiner Überzeugung vom Produkt bestärkt.

Die Ausführungsgänge der Talgdrüsen sind häufig, nicht zuletzt durch kosmetische Maßnahmen, verstopft. Sie geben der Haut oft ein unschönes Aussehen durch die sogenannten Komedonen. Hier können gründliche kosmetische Reinigungsmittel einen günstigen Einfluß ausüben. Im Auflichtmikroskop wurde festgestellt, daß durch viele Reinigungscremes Make-up nur sehr unvollkommen von der Haut entfernt werden kann. Die methodische Erforschung der Wirkung kosmetischer Reinigungsmittel ist ein dankbares Arbeitsgebiet für den kosmetischen Chemiker; Komedonen und sogenannte verstopfte Poren können durch geeignete Präparate weitgehend verhindert werden. Viele intensive Reinigungsmaßnahmen reizen anscheinend jedoch die Talgdrüsen und verursachen einen erhöhten Talgfluß.

Erhöhte Talgsekretion ist sehr häufig ein kosmetisch beobachtetes Übel, das man mit „fetter Haut“ bezeichnet. Eine Hypersekretion der Talgdrüsen soll sich bis zu einem gewissen Grade mit Hilfe von Hormonpräparaten regulieren lassen. – Die häufig beobachtete trockene Haut kann auf einer zu geringen Talgsekretion beruhen, dies muß aber nicht der Fall sein.

Es ist in der Kosmetik üblich, die trockene Haut mit Fettcremes zu bearbeiten. Dabei werden häufig einige physiologisch wichtige Tatsachen, die Zusammensetzung solcher Fettcremes betreffend, übersehen. Der Hauttalg oder das Hautoberflächenfett besteht zu etwa 30% aus Triglyzeriden, 30%

freien Fettsäuren, 14% Wachsen, 13% Kohlenwasserstoffen, der Rest sind Cholesterol, Dehydrocholesterol und andere sterolähnliche Substanzen (31). Nach den neuesten Forschungsergebnissen sind die im Hautoberflächenfett enthaltenen Fettsäuren nicht nur gradkettig und gradzahlig wie in den meisten Depotfetten, sondern es kommt ein nicht unbeträchtlicher Anteil von ungradzahligem und verzweigt-kettigen Fettsäuren und auch Fettalkoholen im Hauttalg vor (23). Den ungradzahligem mittelkettigen Fettsäuren kommen, wie bereits früher erwähnt, bakterizide und fungizide Eigenschaften zu. Die verzweigt-kettigen Fettsäuren haben zwei Aufgaben. Durch ihre Konstitution weisen sie einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt als gradkettige Fettsäuren gleicher Kohlenstoffzahl auf. Hierdurch wird der halbflüssige Zustand des Hauttalgs auch bei niedrigen Außentemperaturen gewährleistet (33). Ebenfalls durch ihre Struktur bedingt, bilden sie räumlich sperrige Filme mit kaminartigen Öffnungen. Diese machen den Hauttalg porös. Porös in diesem Sinne heißt, durchlässig für Gase und Dämpfe. Wir konnten in zahlreichen Versuchen zeigen, daß 0,1 g Hauttalg pro cm² Hautfläche die Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit der Haut nur um maximal 10% herabsetzt, während viele Vaselinearten in der gleichen Menge auf die Hautoberfläche gebracht, den Gas- und Wasserdampfaustausch der Haut völlig unterbinden. Die meisten in kosmetischen Zubereitungen verwendeten Fettkompositionen setzen die Porosität der Haut unterschiedlich stark herab (34).

Nach neuesten Untersuchungen nimmt die Haut an der gesamten Körperatmung mit 1,9% hinsichtlich Sauerstoffaufnahme und 2,7% hinsichtlich Kohlensäureabgabe teil (35). Der durch die Haut aufgenommene Sauerstoff wird vornehmlich im Stoffwechsel der Epidermiszellen verbraucht. Er soll nicht tiefer als bis in die Epidermis in die Haut eindringen, also nicht in das Blutgefäßsystem übergehen, das in der Cutis beginnt. Hierin stimmen die Ansichten in der Literatur jedoch nicht völlig überein. Es gibt Autoren, die auf Grund ihrer Untersuchungen glauben, daß ein Teil des durch die Haut absorbierten Sauerstoffs auch an die Blutgefäße abgegeben wird. Jedenfalls ist die Sauerstoffaufnahme durch die Haut eine wesentliche physiologische Funktion des Organs. Das ausgeschiedene Kohlendioxid stammt teilweise aus dem Stoffwechsel der Hautzellen, teilweise jedoch auch aus den in der Haut liegenden Blutgefäßen. Neben der Hautatmung existiert noch die sogenannte Perspiratio insensibilis oder die kontinuierliche unsichtbare Hautwasserabgabe. Wie wir in kürzlich veröffentlichten Untersuchungen zeigen konnten, existiert die Perspiratio insensibilis völlig unabhängig von der Schweißsekretion (36). Daneben besteht allerdings eine sogenannte sensible Schweißsekretion, also eine sichtbare Schweißabgabe in Dampfform aus den Schweißdrüsenausführungsgängen bei nicht aktivem Schwitzen. Wird das

Funktionieren der Perspiratio insensibilis durch Abschluß der Haut mit undurchlässigen Salben- bzw. Creme-Filmen unterdrückt, so kommt es zu einer Quellung und Auflockerung der Hornschicht, eventuell sogar zu einer Verletzung der Barriere. Wird z. B. Quecksilber auf die Hautoberfläche gebracht und mit einem gas- und wasserdichten Salbenfilm abgedeckt, so nimmt die Haut eine vierfach größere Menge des Metalls auf als wenn das Quecksilber ohne Abdeckung auf der Haut liegt (37). Dies zeigt aber, daß eine Unterdrückung der Perspiratio insensibilis und der Hautatmung zu pathologischen Veränderungen der Oberhaut führt, die dann toxischen Substanzen ein viel leichteres Eindringen in das Körperinnere gewähren. Dieses Beispiel soll dazu dienen, die Wichtigkeit der Erhaltung der Hautatmung und der Perspiratio insensibilis als normale physiologische Funktion zu unterstreichen. Anders ausgedrückt, wird der Gasaustausch der Haut mit der Umwelt durch angewendete Kosmetika behindert und dadurch die physiologischen Funktionen der Hautatmung und Perspiratio insensibilis unterdrückt, so wird das Organ geschädigt. Ein kosmetisch logisches und physiologisch richtiges Vorgehen ist es, darauf zu achten, die normalen Funktionen der Haut trotz kosmetischer Behandlung mindestens zu erhalten, möglichst aber zu unterstützen.

Wenn man kosmetisch von einer trockenen Haut spricht, so versteht man darunter eine fettarme Haut oder anders ausgedrückt, eine Haut, die unter einer Unterproduktion der Talgdrüsen leidet. Physiologisch gesehen, ist dies aber unrichtig, denn eine trockene Haut ist eine Haut mit einem zu geringen Wassergehalt im Stratum corneum. Ja, es gibt sogar, wie Schneider und Kleine-Natrop, zeigen konnten, fette Haut, die wassertrocken ist. Der Wasserhaushalt der Hornschicht der Epidermis wird bekanntlich durch den von uns gefundenen „Natural Moisturizing Factor“, das sind die in dem Stratum corneum enthaltenen wasserlöslichen Inhaltsstoffe, reguliert. Dieses physiologische Prinzip, der NMF, sollte nicht, wie dies leider jedoch sehr oft geschieht, durch die Verwendung verschiedener hygroskopischer Substanzen, umgangen werden, da solche Stoffe für das Hautorgan meist artfremd sind. Es ist aber auch physiologisch falsch, den Wassergehalt des Stratum corneum dadurch anreichern zu wollen, daß man durch Applikation wasserdampfdurchlässiger Cremefilme die Funktion der Perspiratio insensibilis unterdrückt, wie dies verschiedentlich empfohlen wurde. Wie am Beispiel des Quecksilbers gezeigt wurde, kann hierdurch die Hornschicht und sogar die Barriere geschädigt und die Resorptionsmöglichkeit toxischer Substanzen durch die Haut gefährlich erhöht werden.

In der Hornschicht der Haut befinden sich noch zwei weitere physiologische Faktoren. Der eine davon ist der Säuremantel der Haut. Wie bekannt, ist die

Hautoberfläche stets sauer, ihr pH liegt zwischen 4 und 6. Dieser Säuremantel der Haut, der über die ganze Körperoberfläche besteht und nur an einigen Stellen, an welchen sich apokrine Schweißdrüsen befinden, durchbrochen ist, wird allgemein als eine Bakterienabwehrfunktion der Haut angesehen. Von verschiedenen Forschern werden die den „Säuremantel“ repräsentierenden Säuren der Hautoberfläche sogar als Selbststerilisierungsfaktor der Haut (38) betrachtet. Es gibt allerdings auch Stimmen, welche die Abwehrfunktion des Säuremantels bezweifeln.

Der weitere physiologische Faktor der Hornschicht ist das Neutralisationsvermögen (39). Während die aktuelle Wasserstoffionenkonzentration der Hautoberfläche oder der Säuremantel durch die im Stratum disjunctum vorhandenen freien Säuren bedingt ist, beruht die Neutralisationskapazität der Hautoberfläche auf eben diesen Säuren, der durch die Haut diffundierenden Kohlensäure, den wasserlöslichen Inhaltsstoffen und der Gesamtheit der fixen Proteine des Stratum corneum. Es ist dies also ein ganzes Puffersystem oder ein „Puffermantel“. Dieser Puffermantel vermag sowohl Säuren als auch Laugen zu neutralisieren und stellt damit eine Abwehrfunktion gegen chemische Einwirkungen dar. Den Säuremantel und Puffermantel der Haut zu erhalten, ist eine selbstverständliche physiologische und damit kosmetische Forderung. Moderne Kosmetika sind deshalb auch nicht mehr alkalisch, sondern wenn möglich dem sauren pH der Hautoberfläche angepaßt oder zumindest neutral. Da aber der Säuremantel eng mit dem Puffermantel der Haut zusammenhängt, ist es unlogisch und unphysiologisch, ein kosmetisches Präparat einfach durch Hinzufügen einer beliebigen Säure dem Haut-pH anzugleichen und damit zu glauben, bereits eine physiologische Großtat vollbracht zu haben. Es ist vielmehr notwendig, den sauren pH des Kosmetikums in diesem Bereich entsprechend abzupuffern. Auch hier wäre es wieder unphysiologisch, einfach irgendeinen für diesen Bereich praktischen, aber unphysiologischen Puffer zu benutzen, sondern es sollte eine Puffersubstanz, die der hauteigenen ähnlich ist, eingesetzt werden.

Es soll nun noch kurz auf die Make-up Präparate eingegangen werden. Bei den Make-up Präparaten ist man weit mehr als bei den Produkten der pflegenden Kosmetik gezwungen, hautfremde Stoffe zu verwenden. Aber auch hier sollte man, soweit als irgendetmöglich, die physiologischen und biochemischen Grundgesetze der Haut berücksichtigen. Man sollte versuchen, mit Make-up Präparaten den Säure- und Puffermantel der Haut nicht ungünstig zu beeinflussen, die Hautatmung und die Perspiratio insensibilis nicht zu gefährden, den NMF-Gehalt des Stratum corneum nicht zu verändern, die Talg- und Schweißdrüsen nicht zu verstopfen und keine resorbierbaren Substanzen zu verwenden.

LITERATUR

- (1) Weitzel, G., Schön, H., Gey, F. und Kolbe, H., *Hoppe Seyler's Zeitschrift* **301**, 118 (1955).
- (2) Reinertson, R. P. und Wheatley, V. R., *J. invest. Derm.* **32**, 49 (1959).
- (3) Kantner, M., *Dermatologie und Venerologie I/1*, p. 108, Georg Thieme, Stuttgart (1961).
- (4) Bucttner, K. G., *J. appl. Physiol.* **6**, 229 (1953).
- (5) Pinson, E. A., *Physiol. Rev.* **32**, 123 (1952).
- (6) De Long, C. W., Thompson, R. C., und Kornberg, H. A., *Hanford atomic products operation*, p. 52 (1953).
- (7) Johnston, G. W. und Lee, C. O., *J. Amer. pharm. Ass., sci. Ed.* **32**, 278 (1943).
- (8) Nörsgaard, O., *Acta derm. veneroel.* (Stockholm) **35**, 111 (1955); **37**, 440 (1957).
- (9) Loeffler, R. K. und Thomas, V., Zit. n. J. Jadassohn's Handbuch der Haut- und Geschlechtskrankheiten, Ergänzungswerk **I/3**, p. 108, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1963).
- (10) Laug, E. P. und Kunze, F. M., *Journal industr. Hyg.* **30**, 256 (1948).
- (11) Böni, A. v., Gübli, O., Lotmar, R. und Wiesendanger, H. U., *Dtsch. med. Wschr.* **79**, 1617 (1954).
- (12) Hediger, S., *Klin. Wschr.* **7**, 1553 (1928).
- (13) Stüttgen, G. und Betzler, H., *Arch. klin. exp. Derm.* **203**, 472 (1956).
- (14) Geinitz, W. und Wüst, H., *Z. ges. exp. Med.* **125**, 587 (1955).
- (15) Stüttgen, G. und Wüst, H., *Hautarzt* **6**, 172 (1955).
- (16) Scott, A., *Brit. J. Derm.* **69**, 39 (1957).
- (17) Tas, J. und Feige, Y., *J. invest. Derm.* **30**, 193 (1958).
- (18) Hume, E. M., Lucas, N. S. und Smith, H. H., *Biochem. J.* **21**, 362 (1927).
- (19) Eller, J. J. und Wolff, S., *Arch. Derm. Syph.* (Chicago) **40**, 900 (1939).
- (20) Vollmer, H., Abler, C. und Altman, H. S., *Amer. J. Dis. Child.* **64**, 462 (1942).
- (21) Rothman, St., *J. Lab. clin. Med.* **28**, 1305 (1943).
- (22) Greene, R. D., Schaeffer, A. E. und Slocum, A., *Fed. Proc.* **14**, 435 (1955).
- (23) Schaeffer, A. E., Sassaman, H. L., Slocum, A. und Greene, R. D., *J. Nutr.* **59**, 171 (1956).
- (24) Rubin, S. H., *J. Soc. Cosmet. Chem.* **11**, 160 (1960).
- (25) Dücmling, W. W., *Arch. Derm. Syph.* (Chicago) **43**, 264 (1941).
- (26) Cyr, G. N., Skauen, D. M., Christian, J. E. und Lee, C. O., *J. Amer. pharm. Ass. Sci. Ed.* **38**, 615 (1949).
- (27) Barail, L. C. und Pescatore, J. J., *Drug Trade News* **41** (12. 12. 1949).
- (28) Butcher, E. O., *J. invest. Derm.* **21**, 243 (1953).
- (29) Lietz, G., *Parf. und Kosm.* **44**, 1 (1963).
- (30) Jacobi, O. K., *Berufsdermatosen* **6**, 241 (1958); *Fette und Seifen* **61**, 387 (1959).
- (31) Wheatley, V. R., *Soap, Parf. and Cosm.* **29**, 181 (1956).
- (32) Boughton, R. und Wheatley, V. R., *J. invest. derm.* **33**, 49 (1959).
- (33) Weitzel, G., *Fette und Seifen*, **63**, 171 (1961).
- (34) Jacobi, O. K., *Perfumery and Essential Oil Record* **54**, 35 (1963).
- (35) Fitzgerald, L. R., *Phys. Rev.* **37**, 325 (1957).
- (36) Jacobi, O. K., *Arch. klin. u. exp. Dermat.* **214**, 559 (1962).
- (37) Lang, E. P., Vos, E. A., Kunze, F. M. und Umberger, E. J., *J. Pharmacol. exp. Ther.* **89**, 52 (1947).
- (38) Burtenshaw, J. M. L., *J. Hyg.* **42**, 184 (1942); *Brit. M. Bull* **3**, 161 (1945).
- (39) Burckhardt, W., *Arch. Derm. Syph.*, Berlin **173**, 155 (1935).

Gesellschaft Deutscher Kosmetik-Chemiker 1964/65

Auch in dem zu Ende gegangenen Vereinsjahr 1964/65, dem achten in der Geschichte unserer Gesellschaft, wurde besonderer Wert darauf gelegt, die Tätigkeit der Fachgruppen zu intensivieren. Die Arbeit von Herrn Lietz aus der Fachgruppe „Spezielle Bestandteile kosmetischer Produkte“ über „Tenside in der Kosmetik“ wurde als 4. Folge, diejenige von Herrn Lück aus der Fachgruppe „Konservierungsstoffe und Antioxydantien“ über „Sorbinsäure zur Konservierung kosmetischer Erzeugnisse“ als 5. Folge unserer Mitteilungen veröffentlicht. Nach wie vor zeigte auch die Fachgruppe „Färbemittel und C-Produkte“ besondere Aktivität.

Die Arbeit unserer Fachgruppenmitglieder als Angehörige des Technisch-wissenschaftlichen Ausschusses und von Arbeitsgruppen des Verbandes der Körperpflegemittel-Industrie (VKI) wurde sichtbar bei der Mitwirkung an der Ausarbeitung von Negativlisten für das Bundesgesundheitsministerium, der in Hinsicht auf die geplante Kosmetik-Gesetzgebung ganz besondere Bedeutung zukommt.

Es soll bei dieser Gelegenheit auf das gute Verhältnis unserer Gesellschaft zum VKI hingewiesen werden. In diesem Zusammenhang darf auch der Vortrag „Über Ursprung, Ziele und Arbeitsweise der Gesellschaft Deutscher Kosmetik-Chemiker“ erwähnt werden, den Herr Gomahr am 30. 4. 1965 vor der Mitgliederversammlung des VKI in Köln gehalten hat.

Allen Angehörigen der Fachgruppen, ihren Leitern und an ihrer Spitze dem Koordinator Herrn Fiedler gebührt an dieser Stelle der herzliche Dank der Gesellschaft für ihre wertvolle geleistete Arbeit. Wenn auch schon vieles erreicht worden ist, so harren noch eine Menge Probleme der Lösung, und es ergeht deshalb an alle Fachgruppenmitglieder die Bitte, um weitere, womöglich noch verstärkte Mitarbeit.

Dem Bestreben, die Erkenntnisse, die in der wissenschaftlichen Forschung und technischen Entwicklung der kosmetischen Chemie gewonnen wurden, zum Nutzen der Allgemeinheit bekanntzumachen, dienen unsere alljährlichen Vortrags- und Diskussions-Tagungen. Nach den Erfolgen im Jahre 1963 in Wiesbaden und 1964 in Darmstadt war die Tagung am 7. und 8. Mai 1965 in Mainz die eindrucksvollste Veranstaltung des abgelaufenen Vereinsjahres. Aus der Tatsache, daß diese Tagung nicht allein von unseren Mitgliedern, sondern auch von etwa der gleichen Anzahl Nichtmitglieder, auch aus dem Ausland, besucht war und mit insgesamt 193 die bisher höchste Teilnehmerzahl ähnlicher Veranstaltungen aufwies, dürfen wir wohl mit Recht schließen, daß die Aufstellung der drei Rahmenthemen:

Allgemeine kosmetische Probleme

Mikroflora der Haut

Möglichkeiten und Probleme bei Aerosolpackungen

und die Auswahl der für die 19 Einzelvorträge gewonnenen Redner aus unserem Mitgliederkreis und von Vertretern aus den Randgebieten unserer Wissenschaft glücklich war. Den für die Tagung Verantwortlichen, in erster Linie dem Leiter des Ortsausschusses Herrn Fiedler, Herrn Lietz, dem wissenschaftlichen Programmgestalter sowie allen Vortragenden nochmals unseren herzlichen Dank.

Die nächste Vortrags- und Diskussions-Tagung wird am 22. und 23. April 1966 in München stattfinden. Als Rahmenthemen sind bisher vorgesehen:

Systematik und Analyse kosmetischer Präparate

Kosmetik der Mundhöhle

Haarkosmetik.

Als einen echten Maßstab für die Bedeutung unserer Gesellschaft dürfen wir die immer steigende Zahl unserer Mitglieder betrachten, die sich von Beginn des Geschäftsjahres bis zu seinem Ende von 184 auf 205 erhöht hat. Mit dem Überschreiten der 200er-Grenze haben wir übrigens nach der IFSCC-Satzung jetzt drei stimmberechtigte Vertreter im Council.

Außer der ordentlichen Mitgliederversammlung am 15. 10. 1964, die wir wieder gelegentlich der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF) und des 1. Welt-Fett-Kongresses in Hamburg abhielten und bei der Vorstand und Beirat für 1964/1965 gewählt wurden, fand am 13. 1. 1965 ebenfalls in Hamburg eine erweiterte Vorstandssitzung und am 6. 5. 1965 eine gemeinsame Sitzung des Vorstandes, des Beirates und des Ältestenrates in Mainz statt, bei denen jeweils akute Fragen erörtert und diskutiert wurden.

Neben dem guten Verhältnis zum VKI und zur DGF ist besonders das auch schon seit längerer Zeit über unsere Fachgruppe „Färbemittel und C-

Produkte“ zu der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) bestehende zu nennen, und in diesem Zusammenhang die am 14. 12. 1965 erfolgte Gründung eines „Gemischten Sachverständigenremiums für Kosmetikfragen der DFG“ zu erwähnen, das paritätisch aus je zwei freien Wissenschaftlern und Mitgliedern des VKI und der GKC zusammengesetzt ist, wobei unsere Gesellschaft durch Frau Boelcke und Herrn Gomahr vertreten ist.

Zur Öffentlichkeitsarbeit wäre noch zu sagen, daß die Herausgabe der deutschen Hefte des Journal ab 1. 1. 1965 von dem Dr. Hüthig-Verlag in Heidelberg erfolgt. In diesem Zusammenhang sei Herrn Orlick für seine umfangreiche und erfolgreiche Tätigkeit, die er als Schriftleiter für die Gesellschaft ausübt, gedankt.

Dieser kurze Bericht zeigt, daß sich auch im abgelaufenen Jahr wieder eine sehr rege Tätigkeit innerhalb der Gesellschaft entwickelt hat, mit deren Ergebnis man durchaus zufrieden sein kann. Es wurde erreicht, weil sich wieder eine große Zahl unserer Mitglieder in uneigennütziger Form für die Belange der GKC eingesetzt hat.

ALLGEMEINE HINWEISE

Das *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* erscheint vierwöchentlich.

Sechs Hefte werden herausgegeben von der *Society of Cosmetic Chemists*,
170 Tabor Road, Morris Plains, N. J., USA.

Fünf Hefte für die *Society of Cosmetic Chemists of Great Britain*
von Pergamon Press Limited, Headington Hill Hall, Oxford, England.

Zwei Hefte für die Gesellschaft Deutscher Kosmetik-Chemiker e. V.
von dem Dr. Alfred Hüthig Verlag, Wilckensstraße 3-5, Heidelberg, Deutschland.

Anzeigen: Sämtliche Anfragen über die Anzeigen in den deutschen Ausgaben des Journals sind an Herrn Melcher, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Wilckensstraße 3-5, Heidelberg, zu richten.

Abonnements: DM 110,— pro Jahr, portofrei. DM 12,— pro Einzelheft, portofrei.

Fehlende Hefte sind spätestens 30 Tage nach dem Erscheinen anzufordern. Alle Adressenänderungen müssen umgehend Herrn Dr. Ernst Paukner, München-Solln, Bertelestraße 75, mitgeteilt werden.

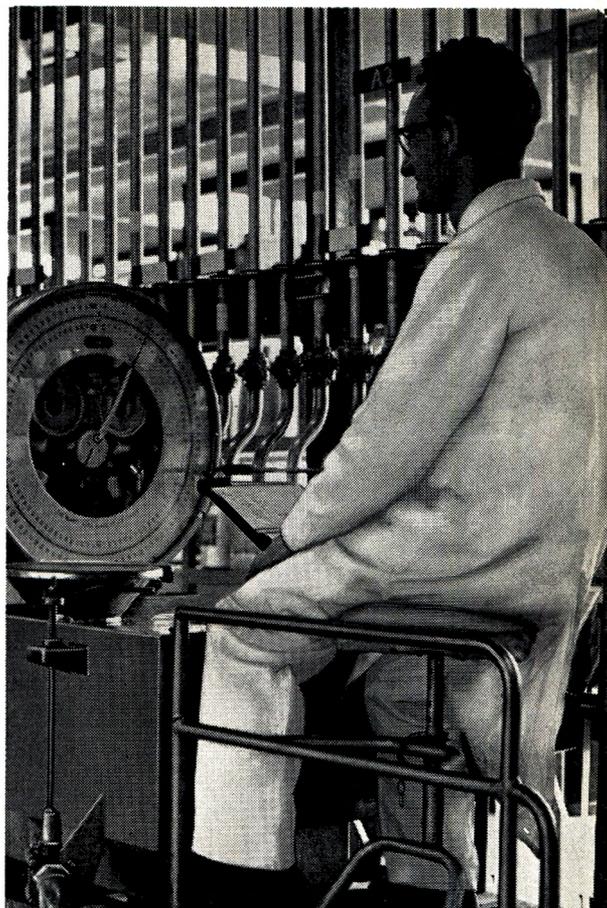
Verantwortlichkeit: Die Gesellschaft Deutscher Kosmetik-Chemiker und der Verlag lehnen jede Verantwortung für die im Journal veröffentlichten Beiträge ab.

Vorträge: Die Gesellschaft ist berechtigt, aber nicht verpflichtet, alle auf ihre Veranstaltungen gehaltenen Vorträge als erste zu veröffentlichen.

Autoren: Die Autoren tragen die alleinige Verantwortung für ihre Veröffentlichungen. Falls sie andere Arbeiten zitieren oder Abbildungen daraus entnehmen, bedürfen sie der schriftlichen Genehmigung des jeweiligen Copyright-Inhabers.

Copyright: Auszüge und Referate, die 400 Worte nicht übersteigen, dürfen veröffentlicht werden, wenn der Autor und das *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* ordnungsgemäß zitiert werden. Ausführliche Wiedergaben (ganze Seiten und Artikel) und Übersetzungen sind nur gestattet, wenn eine schriftliche Genehmigung des Herausgebers vorliegt. Jeder derartige Nachdruck muß die Quelle der Originalarbeit angeben. Das Copyright für alle in der deutschen Ausgabe veröffentlichten Arbeiten hat die Gesellschaft Deutscher Kosmetik-Chemiker e. V., Hamburg.

Manuskripte: Diese müssen übereinstimmen mit den „Richtlinien für Autoren“. Exemplare können von dem Schriftleiter Dr. Gerhard Orlick, Hamburg 52, Beselerstraße 1, angefordert werden.



Milligramm oder Kilogramm - *wir sind mit beiden vertraut*

Zwei spezielle Probleme der Parfüm-Herstellung liegen in der breiten Skala der für ein Parfüm-Rezept benötigten Mengen — von vielen Kilogramm bis zu wenigen Tropfen — sowie in der Genauigkeit, mit der die erforderlichen Mengen gemessen werden müssen. Wir glauben, dass wir dafür in Ashford eines der genauesten und schnellsten Systeme haben, die bisher entwickelt wurden. Unserer Anlage aus rostfreien Stahlrohren — mit automatischer, fahrbarer Waage — können wir alle wesentlichen Zutaten tonnenweise für eine Mischung entnehmen. Die Genauigkeit ist hier ebenso gewährleistet wie bei der Apparatur auf der linken Abbildung, mit der wenige sehr wichtige Gramm eines wertvollen Ingredienz abgefüllt werden. Beide werden gleich fertig sein. Und dann gehen die Produkte auf schnellsten Weg hinaus in die ganze Welt.



PROPRIETARY PERFUMES LIMITED

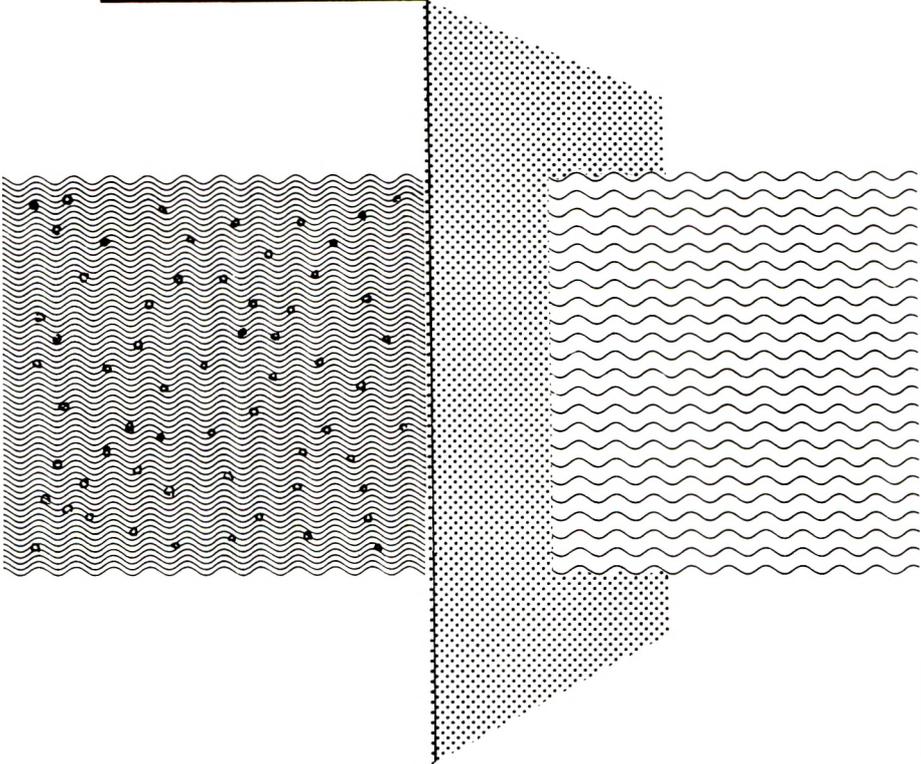
Internationales Parfümerie-Zentrum

ASHFORD · KENT · ENGLAND *Telefon: Ashford 2181 Telex: 89129*



seitz

K 1143



SEITZ-Filteranlagen seit Jahrzehnten bewährt

Störende Emulsionen und feindisperse Trübungen können durch einen Seitz Filter zu kristallklaren, stabilen Filtraten verarbeitet werden.

Auch verfügen wir über große Erfahrungen in der Filtration von Kosmetika. Unsere Filtertechniker stehen Ihnen gerne jederzeit zu einer unverbindlichen Beratung zur Verfügung.

SEITZ-WERKE GMBH 6550 BAD KREUZNACH
TELEFON: (0671) 2101 TELEEX: 4-2801 seitz d

Ihre Nase entscheidet!



'Veritone'* ist *gerade* das Richtige, um anderen Geruchstoffen in kosmetischen Produkten, Parfümen, Seifen und Aerosolen eine ganz besondere Note zu verleihen. Die Kombination von Vielseitigkeit, Wohlgeruch, Intensität und Charakter dieses faszinierenden Spezialprodukts verleiht ihm die einzigartige Eigenschaft, daß es das Alltägliche in den Bereich des Erlesenen erhebt.

*Schutzmark

M&B
BRAND PRODUCTS

'VERITONE'

Vertrieb in Deutschland durch:
Firma Karl O. Helm · 2 Hamburg 1
Basenbinderhof 37 · Fernruf: 241701-08
Telex: 02/12378
Tel. Adresse: Helmexport

AA62

ONLY LANTROL[®] IS DOCUMENTED BY RESEARCH THAT OFFERS THIS PROVEN SAFETY AND EFFICACY

Only LANTROL[®] among liquid lanolins **documents*** these claims for cosmetics and pharmaceuticals because only LANTROL[®] (the oil and lipid soluble 'de-waxed' liquid fraction of U.S.P. lanolin) has been proven in research in these areas:

PROVEN SAFETY

- Non-sensitizing, not a primary irritant (repeated insult and rabbit eye irritation tests plus clinicals)
- Hypo-allergenic (lanolin-sensitive subjects react negatively)
- Negative toxicity (Oral LD 50)
- Meets all purity tests for U.S.P. lanolin
- Virtually odorless and tasteless

PROVEN EFFICACY

- A skin penetrant and lubricant to augment the protective lipid barrier in the stratum corneum
- A moisturizing agent to enhance skin hydration and moisture retention in the stratum corneum
- Improved drug release and penetration
- Reduced shampoo eye sting and irritation

Patented for your protection (U.S.Pat. No. 2,758,125)

PRODUCTS CONTAINING LANTROL[®] CAN BE ADVERTISED AS CONTAINING LANOLIN!

**Research reports freely available and, for NDA'S through our U.S. FDA Master File MF 399*

MALMSTROM

Chemical Corp.

1501 West Elizabeth Avenue, Linden, N. J. 07036

CANADA: Frank E. Dempsey & Co., Ltd., 47 Davies Avenue, Toronto 8, Ontario

ENGLAND: Cyclo Chemicals Ltd., Mansfield House, London, W.C. 2

FRANCE: S. A. C. I., 12 Rue Le Chatelier, Paris 17e

GERMANY: R E W O Chem Fab GmbH, Steinau Kreis Schluctern

MEXICO: Productos Lindest, A. P. 295, San Bartolo, Naucalpan

. . . immer wieder



Zielfest

haftfest – gleichbleibend – preiswürdig

**HERMANN DÜLLBERG
HAMBURG - WINTERHUDE**

TELEFON 48 92 60 UND 48 93 65 · TELEGRAMME DÜLLCHEMIE

TELEX 02 · 11 967 DUELL HAMBURG

Anerkannte Fachbücher

Prof. Dr. H. BATZER, Dr. L. DULOG und
Prof. Dr. H. KÄMMERER

Einführung in die makromolekulare Chemie

Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Hermann
Staudinger †, Freiburg
223 Seiten. Mit 30 Abbildungen.
Ganzleinen 19,80 DM

Dr. H. KRAUCH und Dr. W. KUNZ

Namenreaktionen der organischen Chemie

Mit einem Geleitwort von Professor Dr. Fried-
rich Richter †, weiland Direktor des Beilstein-
Institutes

3., wesentl. erweiterte und verbesserte Auflage
etwa 700 Seiten. Ganzleinen etwa 49,— DM

Prof. Dr. E. LANGE

Thermodynamische Elektrochemie

Herausgegeben in Gemeinschaft mit Dr. Her-
mann Göhr

429 Seiten. Mit 193 Abbildungen.
Ganzleinen 39,— DM

Dipl.-Chem. FR. OEHME

Angewandte Konduktometrie

211 Seiten. Mit 134 Abbildungen und
33 Tabellen. Ganzleinen 28,— DM

Dr. K. R. DIETRICH

Ablaufverwertung und Abwasserrei- nigung in der biochemischen Industrie

Biochemie und Technologie
385 Seiten. Mit 134 Abbildungen u. Tafeln.
Ganzleinen 36,— DM

Dr. W. PERKOW

Die Insektizide

Chemie, Wirkungsweise und Toxizität
2. Auflage in Vorbereitung

Einführung in die Strahlenchemie **Grundlagen und Technik**

Herausgegeben von Prof. Dr. Dr. H. GRAUL
und Dr. K. KAINDL unter Mitarbeit von Dipl.-
Ing. H. BAUER, Dr. N. GETOFF, Dr. G. R. A.
JOHNSON, Dr. K. MAYR, Dr. O. F. OLAJ,
Dr. E. PROKSCH, Dr. H. SORANTIN und
Dipl.-Ing. N. WEIDINGER
Etwa 600 Seiten. Mit etwa 200 Abbildungen.
Ganzleinen etwa 48,— DM

K. ROTHMANN

Das große Rezeptbuch der Haut- und Körperpflegemittel

**Eine Einführung in die Praxis der Herstel-
lung kosmetischer Erzeugnisse**

3., völlig neu bearbeitete Auflage unter Berück-
sichtigung der wichtigsten Neuerungen auf dem
Gebiet der biologischen Kosmetik, herausgege-
ben von Paul Piep
810 Seiten. Mit zahlreichen Tabellen und
Formeln. Ganzleinen 46,— DM

H. JANISTYN

Parfümerie und Kosmetik

Neufassung des Werkes „Riechstoffe, Seifen,
Kosmetika“; In Vorbereitung

Dr. P. JELLINEK

Praktikum des modernen Parfümeurs

2., verbesserte und erweiterte Auflage. 248 Seiten.
Mit 7 Abbildungen. Kunststoffeinband mit Schutz-
umschlag 22,— DM

Dr. J. ST. JELLINEK

Kosmetologie

**Eine Anleitung zur Entwicklung kosme-
tischer Präparate**

2., verbesserte Auflage
Etwa 640 Seiten. Mit 102 Tabellen. 16 Abbil-
dungen. Ganzleinen etwa 40,— DM

ARNO MÜLLER (Genf)

Internationaler Riechstoff-Kodex

3., erweiterte und verbesserte Auflage.
377 Seiten. Ganzleinen 28,— DM

Internationaler Riechstoff-Kodex

Erster Ergänzungsband
304 Seiten. Ganzleinen 28,— DM

Die physiologischen und pharmakolo- gischen Wirkungen der ätherischen Öle, Riechstoffe und verwandten Pro- dukte

2., verbesserte und erweiterte Auflage.
168 Seiten. Ganzleinen 12,80 DM

Die physiologischen und pharmakolo- gischen Wirkungen der ätherischen Öle, Riechstoffe und verwandten Pro- dukte

Erster Ergänzungsband
Mit 18 Tabellen. 150 Seiten.
Ganzleinen 16,50 DM

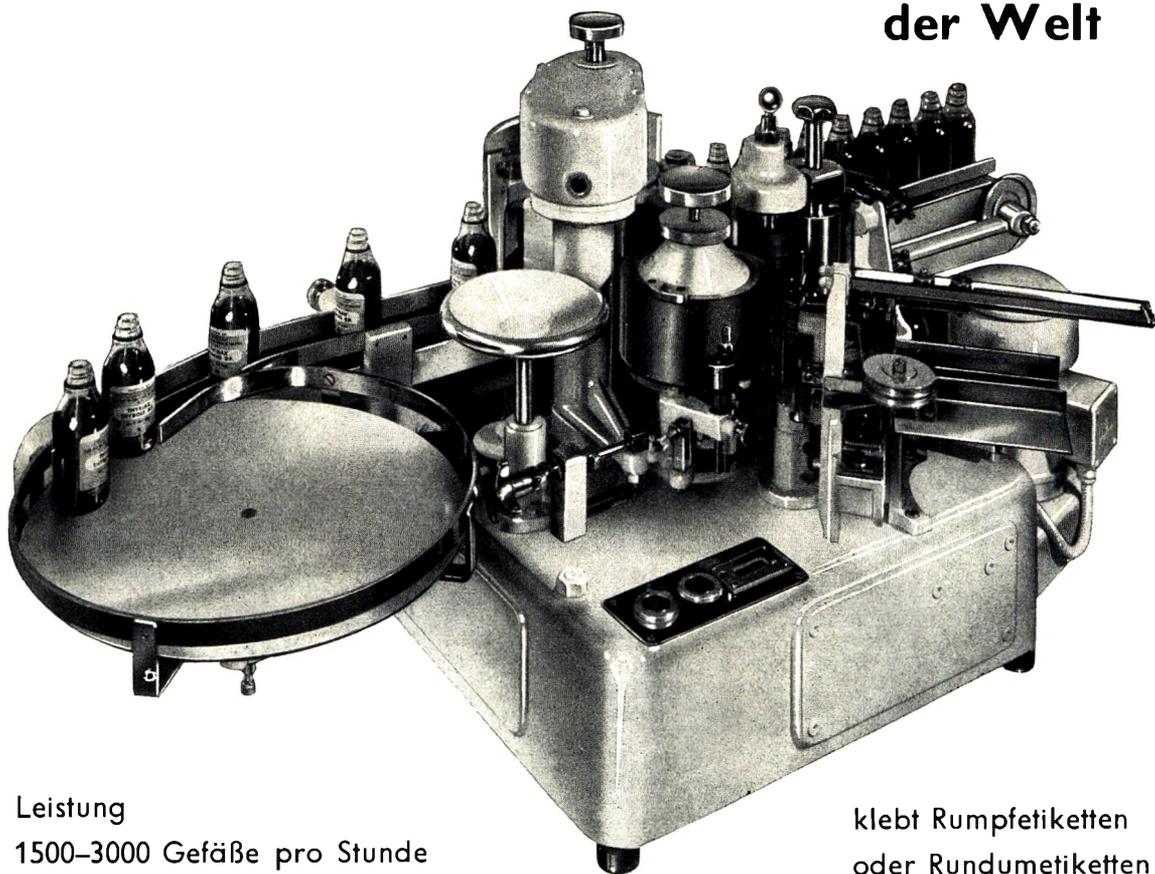


DR. ALFRED HÜTHIG VERLAG
HEIDELBERG MAINZ BASEL

T-3



Kleinste vollautomatische Etikettiermaschine der Welt



Leistung
1500-3000 Gefäße pro Stunde

klebt Rumpfetiketten
oder Rundumetiketten
Signiervorrichtung



JOHANN WEISS

1 BERLIN 51 • FLOTTENSTRASSE 14-20
Vertretungen und Kundendienst in allen Ländern der Welt

WEICHER... SEIDIGER... UND LÖSLICH IN WASSER UND ALKOHOL DAS NEUE LANTROL® AWS FÜR HAARSPRAYS UND SHAMPOOS

Kristallklare Lösungen des neuen LANTROL® AWS in Alkohol und Wasser hinterlassen, in Haarsprays und flüssige sowie Cremeshampoos eingearbeitet, ein erstaunlich zartes, angenehm seidiges Gefühl.

LANTROL® AWS ist in seiner wasserfreien Form flüssig, leicht anwendbar und geruchlos. Es enthält 100% Aktivsubstanz und ist ein vorzüglicher Haarkonditionierer und Weichmacher. LANTROL® AWS ist besonders mild, haut- und augenfreundlich und wirkt der Austrocknung durch Detergentien entgegen.

Dieses neue, nichtionogene, lösliche Lanolin ist eine Weiterentwicklung von LANTROL®, dem bewährten und erprobten öl- und fettlöslichen, flüssigen Lanolin.

LANTROL® AWS ist auch ein Solubilisator und nichtionogener Emulgator und wird verbreitet in Kosmetika angewandt, die auf Alkohol und Wasser basieren.

Bitte, wenden Sie sich bei Interesse für LANTROL® AWS und weitere Lanolin-Spezialprodukte der

MALMSTROM Chemical Corp., 1501 West Elizabeth Avenue,
LINDEN, N. J. 07036, U. S. A.

an:



REWO

**Chemische Fabrik G. m. b. H.
6497 Steinau Kreis Schlüchtern**

Fernschreiber: 04 9882 · Telefon: 066 63-397

Repräsentanz und Auslieferungslager für die Bundesrepublik Deutschland mit Agenturen in Benelux, Dänemark, Finnland, Österreich, Schweiz, Spanien und Italien

Weitere MALMSTROM-Vertretungen:

Kanada: Frank E. Dempsey & Co., Ltd., 47 Davies Avenue, Toronto 8, Ontario

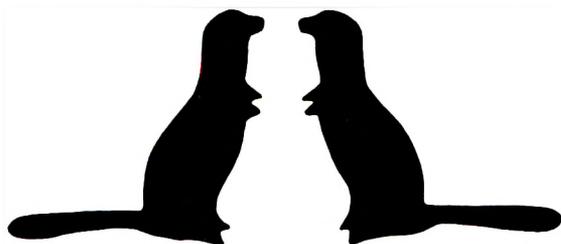
England: Cyclo Chemicals Ltd., Mansfield House, London, W. C. 2

Frankreich: S. A. C. I., 12 Rue Le Chatelier, Paris 17e

Mexiko: Productos Lindest, A. P. 295, San Bartolo, Naucalpan

PURLIVÉN

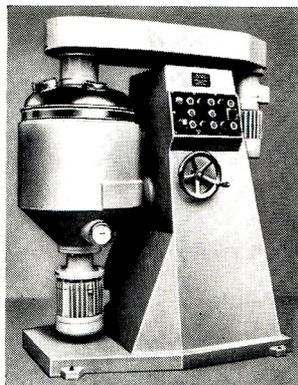
NERZÖL



Ein hautaffiner Fett-
zusatz, geeignet für

- Haut- und Haarpflege-
mittel
- Aerosol - Sonnenschutz-
öle, -Hautspray
- Lippenstifte, Kinderöl

AB Bo Landberg & Co. · Ormaryd, Schweden



MULTI-HOMO

Patente angemeldet

kombinierte Homogenisier- und Mischmaschine für die Verarbeitung von Produkten wechselnder Viskosität wie Cremes, Salben, Emulsionen usw.

Druck oder Vakuum, heiz- und kühlbar. Mischen und Homogenisieren im gleichen Gefäß. Drastische Kürzung der Verarbeitungsdauer. Keine Dichtung im Bereich des Mischgutes. Behälter wechselbar und verfahrbar.

Lieferbare Größen 1000–2500 Liter.

Weiter lieferbar: Kolloidmühlen, Homogenisier-Turbinenmischer, Gießapparate für Lippen- und Deodorant-Stifte usw.

BROGLI & CO., 4000 BASEL 10/SCHWEIZ

Elisabethenstraße 44

Postfach

F



**Wir liefern
für die
Parfümerie-
Körperpflegemittel-
und
Seifen-Industrie**

feine Parfümoele
naturreine Extrakte
aetherische Oele
furocumarinfreies
Bergamott-Oel
synthetische Riechstoffe

DRAGOCO
Holzminden

DRAGOCO
vormals Schimmel & Co., G. m. b. H.
Wien-Liesing

DRAGOCO INC.
Totowa, N. J.

DRAGOCO ITALIA
Milano
Via Morigi 5

Azulen „Dragoco“
**Isopropyl-Myristat, Isopropyl-
Palmitat und Iso-Adipat**
Pur-Cellin und Pur-Cellin-Oel
(synth. Bürzeldrüsenfett)
Emulgatoren für
kosmetische Emulsionen
Sonnenschutzmittel „Prosolal“
Extrapone, konzentrierte und
leichtlösliche Pflanzenauszüge
Wirkstoffe für Haut- und
Haarpflegemittel



DRAGOCO