

Ölkomponenten für Kosmetika

Versuche zur experimentellen Bestimmung ihres Gebrauchswertes

HERMANN KROKE*

Vorgetragen am 8. Mai 1970 in Göttingen

Synopsis—Oil Components in Cosmetics. Attempts to Determine Experimentally their Value for Practical Application. The value for practical application of oil components is not only determined by their greasing property. In developing improved raw materials or choosing optimal oils for the cosmetic industry, numerous application and physicochemical properties of the products have to be tested, too. Moreover, the raw materials have to be skin-compatible and non-toxic.

With oil components, the **spreading capacity on water and on the skin** is of particular interest. Numerical values for the spreading on water are the **equilibrium spreading pressure** π (dyn/cm); $\pi = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma_{\text{film}}$, which can easily be measured according to the **vertical plates method** (Wilhelmy), and the **spreading coefficient**. The latter is calculated from the **surface tensions** of water and oil and the **interfacial tension** of H₂O/oil as follows:

$$S = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} - (\gamma_{\text{oil}} + \gamma_{\text{H}_2\text{O/oil}})$$

By combining the relations for the two numerical spreading values, the conditions necessary for a good spreading on water can be evaluated. Of the oils tested, **oleyl alcohol** was found to spread best on water, and **isononanoic acid fatty alcohol ester** to spread least well.

No relations can be found between the spreading capacity on water and the **polarity** or **emulsifying capacity** of the compounds, respectively. The spreading of oils on the skin cannot be deduced from the spreading values on water. It can, however, be calculated from the surface tension of the oils. Thus, the rather expensive determinations with test persons can be avoided.

Table I: Compilation of the substances tested (alcohols, fatty acid esters from fatty alcohols, short-chained alcohols, and glycerin).

Table II: Equilibrium spreading pressures of the oil components on water, measured according to the vertical plates method (Wilhelmy).

Table III: Comparison between the equilibrium spreading pressures and the polarity values, calculated according to the method of the determination of the HLB value.

* Laboratorien der Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf

Table IV: Comparison of the data obtained on the equilibrium spreading pressure π , the spreading coefficient S , the surface tension γ , and the spreading capacity Y on the skin.

Figure 1: Diagrammatic representation of the measuring principle for the determination of the equilibrium spreading pressure on water according to the Wilhelmy method.

Figure 2: Schematized representation of the interfacial relations for the derivation of the spreading coefficient.

Figure 3: Graphic comparison between the equilibrium spreading pressure and the spreading coefficient, illustrating the interdependence of the two quantities.

Grundstoffe für kosmetische Zubereitungen, wie Salben- und Pudergrundlagen, Emulgatoren, Öle und andere Fettstoffe, Parfüms, Farbstoffe und dergleichen, werden den Herstellern von Kosmetika von der chemischen Industrie in großer Auswahl zur Verfügung gestellt. An diese Grundstoffe müssen hohe Anforderungen bezüglich Reinheit und dermatologischer Unbedenklichkeit, aber auch in Hinsicht auf einfache Verarbeitbarkeit und geeignete physikalisch-chemische Beschaffenheit gestellt werden. Im folgenden soll am Beispiel von Ölkomponenten ein Einblick in die Untersuchungsmethodik bei Entwicklungsarbeiten gegeben werden. Dabei soll insbesondere geklärt werden, inwieweit sich bei Ölkomponenten durch Ermittlung ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften – Gleichgewichtsspreitungsdruck, Spreitungskoeffizient, Oberflächenspannung und Spreitvermögen auf der Haut – direkte Rückschlüsse auf die anwendungstechnischen Eigenschaften des Fertigprodukts ergeben. Anstoß für solche gezielten Entwicklungsarbeiten sind veränderte Verbrauchergewohnheiten, neuartige Rezepturen oder neue Verbindungen mit spezifischen Eigenschaften aus den eigenen Forschungslaboratorien.

Bei Ölkomponenten haben wir strenge Kriterien erstellt, was Farbe, Geruch und Reinheit angeht. Neben der Löslichkeit, insbesondere in Alkohol-Wasser-Mischungen, der Mischbarkeit mit anderen Ölen, wird die Emulgierbarkeit geprüft. Emulgierbarkeit und auch Verarbeitbarkeit werden am rationellsten durch Einarbeitung in typische Rahmenrezepturen und deren Beurteilung getestet.

Wenn sichergestellt ist, daß sich eine neue Ölkomponente technisch für bestimmte Kosmetika eignet, so werden zunächst die erforderlichen dermatologischen und toxikologischen Daten ermittelt.

Neben der Bestimmung der Gebrauchseigenschaften und der dermatologischen Verträglichkeit werden in vielen Fällen weitergehende physikalisch-chemische Untersuchungen der Einzelkomponenten durchgeführt, um so stärkere Differenzierungen bezüglich der Anwendung erkennen zu können.

Bei Ölkomponenten interessiert z. B. das Spreitvermögen, und zwar einmal auf Wasser, zum anderen auf der Haut. Das Spreitvermögen auf Wasser

spielt etwa bei Präparaten für Ölbäder eine Rolle. In diesem Fall möchte man gut spreitende Produkte haben, die auf der Wasseroberfläche einen Ölfilm hinterlassen und die wenig dazu neigen, von der Hautoberfläche in Emulsionsform abgespült zu werden. Das Spreiten auf der Haut ist besonders wichtig, wenn die Ölkomponten in wäßrig-alkoholischer Lösung oder in Emulsionsform angewendet werden. Wir haben deshalb die Vorgänge, die mit dem Spreiten von Ölkomponten zusammenhängen, einer kritischen Betrachtung unterzogen. Die geprüften Ölkomponten sind in *Tabelle I* zusammengestellt.

Tabelle I
Zusammenstellung der geprüften Substanzen

Alkohole

verzweigt-kettige, gesättigte Alkohole
2-Octyldodecanol
gradkettige, ungesättigte Alkohole
Oleylalkohol

Ester

aus Fettsäuren und Fettalkoholen
Ölsäureoleylester
Laurinsäurehexylester
Ölsäuredecylester
Capryl/Caprinsäure-alkylester
(alkyl = dodecyl bis stearyl)
Isononansäure-palmityl/stearylester
aus Fettsäuren und kurzkettigen Alkoholen
Isopropylmyristat
Isopropylpalmitat
Triglyceride
Capryl/Caprinsäuretriglycerid

Sie enthält sowohl Produkte, die seit längerer Zeit für Kosmetika verwendet werden, als auch neu aufgenommene Substanzen.

Es erhebt sich nun die Frage nach der Unterscheidung der genannten Ölkomponten gemäß ihrer Spreitwirkung. In kurzer Zusammenfassung sollen deshalb die Vorgänge beim Spreiten in Erinnerung gebracht werden.

Physikalisch-chemisch exakt definiert ist zunächst der Gleichgewichtsspreitungsdruck, meist als π bezeichnet und in der Maßeinheit dyn/cm angegeben. In *Abb. 1* ist das Meßprinzip zur Ermittlung des Gleichgewichtsspreitungsdrucks dargestellt. Von einem auf der Wasseroberfläche schwimmenden wasserunlöslichen Öltröpfchen spreiten geringe Substanzmengen in molekularer Schicht auf der Oberfläche, ein Vorgang, den man sich auch als zweisei-

mensionale Verdampfung vorstellen kann. Dabei spreitet nun die Substanz so lange, bis die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche gleichmäßig mit einem Ölfilm belegt ist. Ist dieser Zustand erreicht, so hat sich der Gleichgewichtsspreitungsdruck (equilibrium spreading pressure) aufgebaut.

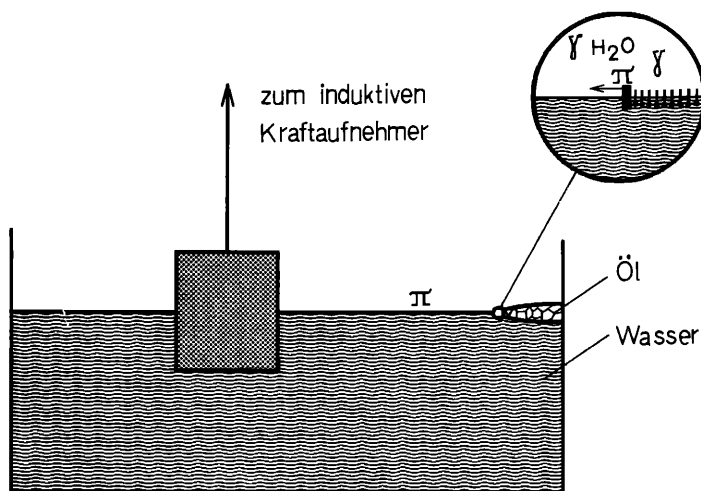


Abbildung 1

Meßprinzip zur Ermittlung des Gleichgewichtsspreitungsdrucks

Zur Messung dieses Gleichgewichtsspreitungsdrucks haben wir eine Anordnung verwendet, die direkt aus seiner Definition

$$\pi = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma_{\text{F11m}} \quad (1)$$

hergeleitet wurde. Gemessen wurde also die Differenz der Oberflächenspannungen vor und nach dem Spreiten der Testsubstanz auf einer reinen Wasseroberfläche. Die einzelnen Oberflächenspannungen wurden nach dem Prinzip der Vertikalplattenmethode ermittelt, die von L. Wilhelmy (1) bereits in der Mitte des vergangenen Jahrhunderts publiziert worden war. Als vertikale Platte dient ein Plättchen aus aufgerauhtem Platin, das zur Kraftmessung mit einem induktiven Kraftaufnehmer verbunden ist. Über einen Trägerfrequenzmeßverstärker und einen Schreiber kann der Verlauf der Oberflächenspannung nach Aufsetzen des Öltröpfchens verfolgt werden. Die Höhe des Abfalls der Oberflächenspannung gibt dann definitionsgemäß direkt den Spreitungsdruck (dyn/cm) an. Wenn nach Ausbildung des Gleichgewichtsspreitungsdrucks wieder ein langsamer Anstieg der Oberflächenspannung zu beobachten ist, so deutet dies auf ein teilweises gegenseitiges Lösen von Öl und Wasser hin. In diesen Fällen wird der kurze Zeit nach dem Aufsetzen des

Tropfens beobachtete Minimalwert der Oberflächenspannung, welcher einem Maximalwert des Spreitungsdrucks entspricht, als Meßwert registriert. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Gleichgewichtsspreitungsdrucke sind in *Tabelle II* wiedergegeben.

Tabelle II
Gleichgewichtsspreitungsdrucke, gemessen nach der Vertikalplattenmethode.

Ölkomponente	π (in dyn/cm)
2-Octyldodecanol	17,0
Oleylalkohol	32,9
Ölsäureoleylester	16,3
Laurinsäurehexylester	12,0
Ölsäuredecylester	11,3
Capryl/Caprinsäurealkylester (alkyl = dodecyl bis stearyl)	8,7
Isononansäure-palmityl/stearylester	8,2
Isopropylmyristat	16,4
Isopropylpalmitat	15,4
Capryl/Caprinsäuretriglycerid	19,9

Danach hat Oleylalkohol den höchsten Spreitungsdruck, gefolgt von Alkoholen und stärker ungesättigten Estern sowie Fettsäureestern kurzkettiger Alkohole (Isopropylpalmitat und -myristat). Den niedrigsten Spreitungsdruck dieser Reihe haben wir bei gesättigten oder verzweigt-kettigen Estern aus Fettsäuren und Fettalkoholen mittleren Molgewichts gefunden. Interessant ist in diesem Zusammenhang noch die Tatsache, daß das Produkt mit dem niedrigsten Gleichgewichtsspreitungsdruck ein Derivat einer verzweigt-kettigen Fettsäure, der Isononansäure, ist. Verzweigt-kettige Fettsäuren sind aber auch im Bürzeldrüsenfett von Wasservögeln enthalten. Wenn nun diese Stoffe auf Wasser wenig spreiten, so könnte dies auch bedeuten, daß ein mit diesem Produkt eingefettetes Federkleid dieses Fett im Wasser nur langsam wieder abgibt, die gewünschte Wirkung also länger erhalten bleibt. Man könnte in diesem Zusammenhang auch daran denken, auf Wasser schlechtspreitende Öle bevorzugt zur Herstellung von Sonnenölen, die beim Baden nicht abgespült werden, zu verwenden.

Der Gleichgewichtsspreitungsdruck eines Öls auf Wasser zeigt Parallelen zu dem sogenannten Spreitungskoeffizienten, der aus den energetischen Beziehungen zwischen Oberflächenspannungen und Grenzflächenspannung wie folgt hergeleitet werden kann.

Ein Öltröpfchen verteilt sich auf einer Wasseroberfläche nur dann, wenn dadurch die gesamte Oberflächenenergie geringer wird, d. h. die Summe aus der Oberflächenspannung des Öls und der Grenzflächenspannung Öl gegen Was-

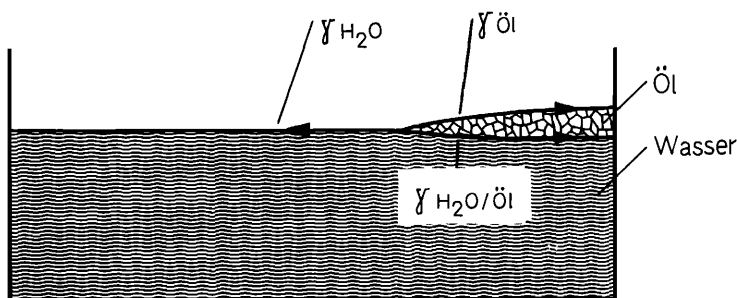


Abbildung 2

Zur Ableitung des Spreitungskoeffizienten

ser muß kleiner sein als die Oberflächenspannung des Wassers. Dies trifft zunächst strenggenommen nur für den Beginn des Spreitens zu, wobei gilt:

$$S_0 = \gamma_{H_2O} - \gamma_{\text{Öl}} - \gamma_{H_2O/\text{Öl}} \quad (2)$$

Darin bedeuten:

S_0 = Anfangspreitungskoeffizient

γ_{H_2O} = Oberflächenspannung des Wassers

$\gamma_{\text{Öl}}$ = Oberflächenspannung des Öls

$\gamma_{H_2O/\text{Öl}}$ = Grenzflächenspannung Öl gegen Wasser

Hat sich zwischen den Oberflächenspannungen und der Grenzflächenspannung Öl/Wasser das Gleichgewicht eingestellt, so kann dieser Zustand wie folgt beschrieben werden:

$$S_{\text{eq}} = \gamma_{\text{Film}} - \gamma_{\text{Öl}} - \gamma_{H_2O/\text{Öl}} \quad (3)$$

Es bedeuten:

S_{eq} = Gleichgewichtskoeffizient

γ_{Film} = Oberflächenspannung der mit dem Ölfilm bedeckten Wasseroberfläche

Wir folgerten nun aus der Tatsache, daß der Gleichgewichtsspreitungsdruck als Differenz der Oberflächenspannungen vor und nach dem Spreiten [Gleichung (1)] definiert ist, und aus der Gleichung (3) die Beziehung (4)

$$S_{\text{eq}} = \gamma_{H_2O} - \pi - \gamma_{\text{Öl}} - \gamma_{H_2O/\text{Öl}} \quad (4)$$

resultiert.

Das Öl kann sich auf der Wasseroberfläche nur dann völlig ausbreiten, wenn

$$S_{\text{eq}} \geq 0 \quad (5)$$

ist.

Aus den Beziehungen (4) und (5) kann man herleiten, daß es für eine völlige Ausbreitung günstig ist, wenn

π	klein,
γ_{H_2O}	groß,
$\gamma_{\text{Öl}}$	klein und
$\gamma_{H_2O/\text{Öl}}$	klein

sind.

Auch hier muß berücksichtigt werden, daß sich Öl und Wasser gegenseitig etwas lösen. Strenggenommen darf man also zur Berechnung des Spreitungskoeffizienten und damit zur Bestimmung der Neigung zum Spreiten nicht mit den Oberflächenspannungen der reinen Stoffe rechnen. Wir ermitteln aber den Spreitungskoeffizienten aus den Oberflächenspannungsmessungen von reinem Öl und reinem Wasser sowie der Grenzflächenspannung nach der Ringabreißmethode (du Nouy) durch Übersichten der Wasseroberfläche mit dem Öl gemäß der Beziehung (2). Dabei lösen sich die beiden Stoffe etwas ineinander. Je nach der Löslichkeit der Öle ergeben sich Streuungen bei den errechneten Spreitungskoeffizienten. Aus den Ergebnissen läßt sich aber erkennen, daß Gleichgewichtsspreitungsdruck und Spreitungskoeffizient symbar verlaufen. Von der Reihe der genannten Ölkomponenten spreitet der Isono-

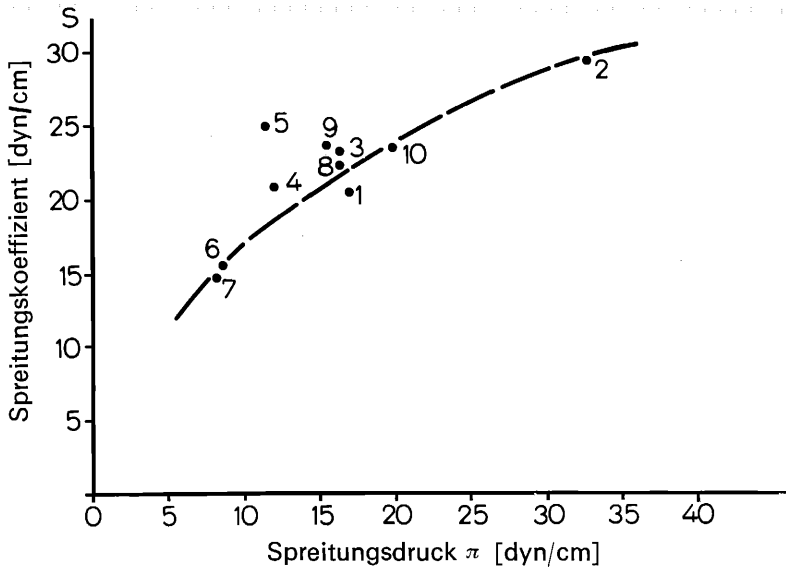


Abbildung 3

Abhängigkeit des Gleichgewichtsspreitungsdrucks vom Spreitungskoeffizienten.

Es bedeuten: 1. 2-Octyldodecanol, 2. Oleylalkohol, 3. Ölsäureoleylester, 4. Laurinsäurehexylester, 5. Ölsäuredecylester, 6. Capryl/Caprinsäurealkylester (alkyl = dodecyl bis stearyl), 7. Isononansäurepalmityl/stearylester, 8. Isopropylmyristat, 9. Isopropylpalmitat, 10. Capryl/Caprinsäuretriglycerid

nansäureester am wenigsten, der Oleylalkohol am stärksten. In *Abb. 3* ist der so ermittelte Spreitungskoeffizient gegen den Gleichgewichtsspreitungsdruck aufgetragen.

Wir haben in diesem Zusammenhang geprüft, ob die Abhängigkeiten der Oberflächenspannung und der Grenzflächenspannung vom Spreitungskoeffizienten nachweisbar sind. Bei den hier untersuchten 10 Ölkomponenten ist das nicht der Fall. Es ist anzunehmen, daß eine derartige Beziehung generell nicht besteht. Dieser Befund interessiert bei der Diskussion der Spreitung auf der Haut in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung des Öls.

Für die Praxis ist die Aussagekraft des Gleichgewichtsspreitungsdrucks bzw. des Spreitungskoeffizienten nicht allzu groß, da diese Werte nur etwas über das Spreiten der Öle auf Wasser, nicht aber auf der Haut aussagen. Wir haben nun versucht, Beziehungen zwischen anwendungstechnisch wichtigen Eigenschaften der Ölkomponenten und dem Gleichgewichtsspreitungsdruck herzuleiten. Geprüft wurde, ob das Ausmaß des Spreitens eines Öls mit der Polarität dieser Verbindung zusammenhängt. Dazu haben wir einmal das für Tenside angegebene Berechnungsverfahren von J. T. Davies für den HLB-Wert auf die Ölkomponenten angewandt (2). Diese Hydrophilie oder Polarität wurde in Analogie zum HLB-Wert aus der Strukturformel errechnet. Dabei werden jeweils für Molekülgruppen bestimmte Werte – Gruppennummern – in die Gleichung eingesetzt. Eine Gegenüberstellung der errechneten Polaritätswerte und der Gleichgewichtsspreitungsdrucke (*Tabelle III*) ergibt keine Korrelationen.

Tabelle III
Gleichgewichtsspreitungsdrucke und Polaritätswert.

Ölkomponente	π in dyn/cm	Polaritäts-Wert
2-Octyldodecanol	17,0	– 0,6
Oleylalkohol	32,9	+ 0,4
Ölsäureoleylester	16,3	– 7,2
Laurinsäurehexylester	12,0	+ 1,3
Ölsäuredecylester	11,3	– 3,4
Capryl/Caprinsäurealkylester (alkyl = dodecyl bis stearyl)	8,7	– 1,1
Isononansäurepalmityl/stearylester	8,2	– 2,5
Isopropylmyristat	16,4	+ 1,8
Isopropylpalmitat	15,4	+ 0,8
Capryl/Caprinsäuretriglycerid	19,9	+ 1,9

Weiter konnte auch keine Abhängigkeit der Emulsionsstabilität vom Gleichgewichtsspreitungsdruck gefunden werden. Diese sollte aber bestehen,

wenn eine Korrelation zwischen Gleichgewichtsspreitungsdruck und HLB-Wert gegeben ist.

Von verschiedenen Autoren wurde das Spreitvermögen von Ölen direkt auf der Haut gemessen. So beschreiben F. Neuwald, K. F. Fetting und A. Szakall (3) ein Verfahren, bei dem mit einer Blutzuckerpipette 0,02 ml des Öls auf die volare Seite des Unterarms aufgetropft werden. Nach 10, 20 und 30 Minuten wird dann das ausgebreitete Öl in ein Filterpapier gesaugt und die Größe des Flecks planimetrisch ausgemessen. Wir haben dieses Verfahren nachgearbeitet und mußten feststellen, daß bei uns die Streuung der Meßwerte erheblich größer als von den Autoren mit $\pm 20\%$ angegeben war. Auch bei vorheriger definierter Entfettung der Haut streuten die Meßwerte stark. Es zeigte sich sogar, daß die Reihenfolge der Spreitweite von einigen Ölen bei verschiedenen Versuchspersonen unterschiedlich war. Für die Ermittlung des Spreitens auf der Haut haben wir die drei Produkte ausgewählt, die einen hohen Gleichgewichtsspreitungsdruck (Capryl/Caprinsäuretriglycerid), einen mittleren Wert (2-Octyldodecanol) und den niedrigsten Wert (Isononansäurepalmityl/stearylester) ergeben hatten. Die Ergebnisse – Mittelwerte aus einer großen Anzahl von Messungen – ermöglichen nur eine geringe Differenzierung. Selbst diese Unterschiede sind wegen der großen Fehlerbreite der Meßmethode nicht signifikant.

Unsere Untersuchungsergebnisse, daß das Spreitvermögen der Öle auf der Haut nichts mit dem Gleichgewichtsspreitungsdruck oder dem Spreitungs-koeffizient auf Wasser zu tun hat, stehen in Einklang mit Ergebnissen, die R. Keymer (4) bezüglich des Spreitens von Ölen auf der Haut fand. Keymer berichtet, daß das Spreiten von Ölen auf der Haut unabhängig von deren Grenzflächenspannung, Viskosität, Spreitungsdruck auf Wasser und dergleichen ist, sondern nur von der Oberflächenspannung der Öle bestimmt wird. Anhand einer Vielzahl von Meßwerten über Spreitungen auf der Haut konnte er zeigen, daß die Abhängigkeit zwischen Oberflächenspannung und Spreitung auf der Haut wie folgt angegeben werden kann:

$$2y = 636,7 - 36,85\gamma + 0,53561\gamma^2 \quad (6)$$

Es bedeuten: γ die Oberflächenspannung des Öls (in dyn/cm), y die Spreitung auf der Haut (in cm^2).

Dies würde also bedeuten, daß Öle dann gut auf der Haut spreiten, wenn ihre Oberflächenspannung möglichst niedrig ist. Wir haben daraufhin Öle mit besonders niedriger Oberflächenspannung (Isopropylmyristat) und besonders hoher Oberflächenspannung (Ölsäureoleylester) in ihrer Spreitwirkung nach der genannten Methode überprüft und gefunden, daß qualitativ die genannte Abhängigkeit zwischen Spreiten auf der Haut und Oberflächenspannung gegeben ist. Wegen der großen Streuung der Meßwerte konnten die

Ergebnisse nicht quantitativ ausgewertet werden. Die drei Ölkomponenten, die wir zunächst bezüglich ihrer Spreitung auf der Haut verglichen hatten und die sich besonders stark in dem Gleichgewichtsspreitungsdruck auf Wasser unterscheiden (Isononansäureester, Octyldodecanol und ein Triglycerid kurz-kettiger Fettsäuren), haben alle die gleiche Oberflächenspannung von 28,8 dyn/cm. Die nach der von R. Keymer angegebenen Beziehung errechneten Werte für das Spreitvermögen der Ölkomponenten auf der Haut sind in *Tabelle IV* aufgeführt.

Die Werte sind den Werten für die Oberflächenspannung, den Gleichgewichtsspreitungsdrucken und den Spreitungskoeffizienten gegenübergestellt. Wie bereits erwähnt, sind keine Korrelationen zwischen Oberflächenspannung und damit der Spreitwirkung auf der Haut und dem Gleichgewichtsspreitungsdruck gegeben.

Tabelle IV

Gleichgewichtsspreitungsdruck π , Spreitungskoeffizient S, Oberflächenspannung γ und Spreitvermögen y auf der Haut.

Ölkomponente	π (dyn/cm)	S (dyn/cm)	γ (dyn/cm)	y (cm ²)
2-Octyldodecanol	17,0	20,6	28,8	9,8
Oleylalkohol	32,9	29,7	31,4	3,9
Ölsäureoleyester	16,3	23,2	31,9	3,1
Laurinsäurehexylester	12,0	20,9	28,7	10,1
Ölsäuredecylester	11,3	25,0	30,4	5,7
Capryl/Caprinsäurealkylester (alkyl = dodecyl bis stearyl)	8,7	15,5	29,6	7,6
Isononansäurepalmityl/stearylester	8,2	14,9	28,8	9,8
Isopropylmyristat	16,4	22,3	27,8	13,1
Isopropylpalmitat	15,4	23,8	28,3	11,4
Capryl/Caprinsäuretriglycerid	19,9	23,6	28,8	9,7

ZUSAMMENFASSUNG

Von verschiedenen, teilweise neu entwickelten Ölkomponenten für kosmetische Zubereitungen werden anwendungstechnische Kenndaten bestimmt und diskutiert. Zwischen dem Spreiten der Öle auf Wasser (ermittelt durch Bestimmung des Gleichgewichtsspreitungsdrucks und Errechnung des Spreitungskoeffizienten) und dem Spreiten auf der menschlichen Haut können keine Zusammenhänge festgestellt werden. Auch ist anhand der Spreitwerte keine Aussage über das emulsionstechnische Verhalten der Öle möglich. Das Spreiten der Öle auf der Haut kann aus der Oberflächenspannung der Öle hergeleitet werden.

LITERATUR

- (1) Wilhelmy, L., *Ann. Physik* **119**, 177 (1863).
- (2) Davies, J. T., Proceedings of the 2nd International Congress of Surface Activity, Butterworth', London 1957.
- (3) Neuwald, F., Fetting, K., Szakall, A., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **64**, 465 (1962).
- (4) Keymer, R., *Disch. Apotheker-Ztg.* **109**, 1585 (1969).

*

Herrn Prof. Dr. H. Lange, Leiter der physikalisch-chemischen Laboratorien der Henkel & Cie GmbH, danke ich für anregende Diskussionen.