

II. Allgemeine Technologie der medikamentösen Seifen.

Die Rohmaterialien und die Fabrikation der Grundseife.

Die Forderungen, welche die Therapie an medikamentöse Seifen stellt und welche im wesentlichen mit den Bedingungen übereinstimmen, unter denen auch ein Optimum der Wasch- und Desinfektionswirkung erreicht wird, lassen es als notwendig erscheinen, der Fabrikation der Grundseife die größtmögliche Sorgfalt zuzuwenden. Denn die im wesentlichen von dem Darstellungsprozeß abhängende Beschaffenheit und Zusammensetzung der Seifengrundlage sind von derselben Bedeutung für die therapeutische Brauchbarkeit wie die Gleichmäßigkeit und die dadurch bedingte Zuverlässigkeit des Gesamtfabrikates.

Allerdings kann es nicht die Aufgabe dieses Buches sein, die Herstellung der Grundseife, d. h. den Verseifungsprozeß, die Trocknung und maschinelle Verarbeitung von Grund aus zu besprechen. Im großen und ganzen richten sich die erforderlichen Maßnahmen nach den Vorschriften, die auch sonst für die Fabrikation guter Toiletteseifen gelten, so daß hier auf die diesbezüglichen Lehr- und Handbücher verwiesen werden kann¹⁾.

Wie unter den Toiletteseifen, so sind auch unter den medikamentösen Seifen die festen Natronseifen am meisten begehrt, und unter ihnen wieder verdienen die sogenannten „pilierten Fettseifen“ den Vorzug, da sie in bezug auf ökonomischen Verbrauch, Güte und Haltbarkeit das vollkommenste Erzeugnis der gesamten Seifentechnik darstellen. Für ihre Herstellung kommen als Rohmaterial alle Fette in Frage, die vornehmlich aus gesättigten Fettsäuren bestehen, so daß sich die Zusammensetzung des Ansatzes in ziemlich weiten Grenzen bewegen kann. Lediglich schlechte, verdorbene Fette dieser Art und solche von unbekannter oder zweifelhafter Herkunft sind von der Verwendung prinzipiell auszuschließen. Als Hauptmaterial am meisten zu empfehlen ist auch heute noch frischer Schlachthaustalg von bester Qualität und zwar am ehesten Rindertalg, der rein und von heller Farbe, frisch geschmolzen, wasser- und säurefrei sein soll. Sein Schmelzpunkt darf möglichst nicht unter 43° C liegen. Ist er in dieser ein-

¹⁾ C. Deite, Handbuch der Seifenfabrikation. Berlin 1912, 3. Aufl. Bd. II. — Ubbelohde-Goldschmidt, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette Bd. III. — G. Hefter, Technologie der Fette und Öle, Bd. IV.

wandfreien Form nicht zu haben, so muß er einer geeigneten Reinigung, einer Läuterung, unterworfen werden, um ein späteres Ranzigwerden der gefertigten Seife auszuschließen. Dies Ranzigwerden, ein heute kaum genügend erklärter Prozeß, wird angeblich durch die Zersetzung der in dem Fette eingeschlossenen Eiweißsubstanzen hervorgerufen, die bereits durch eine Raffination mit Salzwasser zum größten Teil entfernt werden.

Von den vegetabilischen Fetten kommen für die Herstellung medikamentöser Seifen in Betracht gebleichtes Palmöl, das den fertigen Seifen allerdings ein leicht gelbliches Aussehen gibt, Cocosöl und zwar möglichst Cochinchin- oder Malabaröl, das klar und schneeweiß auf Grund der leichten Löslichkeit seiner Seifen in Wasser bei einem Zusatz von 10—25% die Schaumfähigkeit der Talgseifen wesentlich verbessert, sodann Palmkernöl, in geringerem Maße Oliven- und Erdnußöl und schließlich zwecks Erhöhung der Geschmeidigkeit der fertigen Seife in kleiner Menge auch Ricinusöl, das aber frisch, wasserhell und erster Pressung sein soll.

An Stelle des relativ teuren Talges können im Eventualfalle teilweise auch andere Fette wie gutes weißes Knochen- oder Kammfett verwandt werden, doch erfordert jedes dieser Fette bei der Verseifung eine seiner Eigenart entsprechende Behandlung. Als voller Ersatz können unter Berücksichtigung gewisser Ansatzverhältnisse vielfach auch die sogenannten „gehärteten Öle“ (Talgol, Candelite usw.) gelten, die aus ungesättigten Fetten durch Hydrierung gewonnen und von einigen Spezialwerken bereits technisch dargestellt werden. Bedingung ist hier allerdings eine stets gleichbleibende Qualität von stets wenigstens annähernd gleichem Schmelzpunkt, gleicher Jod- und Verseifungszahl, da diese Faktoren für die Eigenschaften des fertigen Produktes (Aussehen, Geruch, Konsistenz, Waschwirkung und Desinfektionskraft) besonders entscheidend sind.

Zur Verseifung des Fettansatzes, der am besten vielleicht aus 80 bis 85% Talg und dementsprechend 20—15% Cocosöl besteht, dient Natronlauge in Stärke von ca. 38—40° Bé. Eventuell vorhandene Verunreinigungen werden über Glaswolle abfiltriert. Ein Zusatz von Kalilauge, der die Seife weicher und in Wasser leichter löslich machen soll, und daher von manchen Autoren (Unna, Eichhoff u. a.) gefordert wird, empfiehlt sich hier nicht, da bei dem wiederholt notwendigen Aussalzen der fertig gesottenen Seife mit Kochsalz der größte Teil der gebildeten Kaliseife doch wieder in Natronseife verwandelt würde. Ohne ein wiederholtes Aufkochen mit Wasser und Aussalzen ist aber die Herstellung einer völlig neutralen, chemisch reinen „Kernseife“, wie sie allein als feste Grundseife für therapeutische Zwecke geeignet ist, undenkbar.

Die weitere Bearbeitung des Kernes, der in 70% Alkohol gelöst mit Phenolphthalein Rotfärbung nicht erzeugen darf, ist identisch mit der bei der Toiletteseifenfabrikation geübten Methodik. Er wird in Blockformen oder Kühlpressen gebracht, nach dem Erkalten in Riegel geschnitten und gehobelt. Die Späne werden sodann im staubfreien

Luftstrom getrocknet und piliert, d. h. auf einer mit Steinwalzen versehenen Maschine zu papierdünnen, nudelförmigen Blättern ausgewalzt. Um hier ein vollständig befriedigendes Resultat, d. h. eine vollkommen gleichmäßige Beschaffenheit zu erzielen, darf die getrocknete Grundseife im Höchsthalle 14—15%, im allgemeinen aber nicht über 10% Wasser enthalten. Ist die Grundseife einwandfrei, d. h. alkalifrei (nicht zu kräftig abgerichtet), nahezu salzfrei (genügend ausgeschliffen) und besitzt sie den richtigen Feuchtigkeitsgehalt, so läßt sie sich ohne jeden Zusatz leicht pilieren und zu einem tadellosen Endprodukt weiterverarbeiten. Ist sie zu salzhaltig oder haben die Späne durch Übertrocknung die für das Pilieren notwendige Geschmeidigkeit eingebüßt, so wird das fertige Produkt „kurz“ und spröde ausfallen. Eine solche Seife neigt alsdann zur „Schuppenbildung“ und zerbröckelt leicht beim Gebrauch. Waren die Seifenspäne zu feucht auf die Maschine gebracht, so wird das Endprodukt stets Blasen und Risse zeigen.

Während des Pilierens werden der Grundseife gleichzeitig die zu inkorporierenden Arzneistoffe und gegebenenfalls auch das auf Unnas Vorschlag hin ziemlich allgemein angewandte „Überfett“ beigegeben. Die Mischung wird vier- bis fünfmal durch die Piliermaschine geschickt, wodurch eine völlig gleichmäßige Verteilung erreicht wird, und alsdann mittels besonderer Maschinen (Strangpresse) zu Strängen geformt, die in Stücke bestimmten Gewichtes zerschnitten und in geeigneten Stanzen gleichmäßig gepreßt und mit dem notwendigen Aufdruck versehen werden. Bei der Auswahl der hierbei benötigten Pressen ist natürlich der Charakter des Preßgutes von Bedeutung. Im besonderen eignen sich automatische Pressen (Autopressen, Preßautomaten) nur für die Pressung solcher medikamentösen Seifen, welche nicht klebende Zusätze enthalten. Für die Herstellung von Teer- und Teerschwefelseifen, wie überhaupt für alle Seifen, welche teerartige oder teerähnliche Arzneimittel enthalten (z. B. Ichthyol und seine Ersatzpräparate) sind sie wenig brauchbar, eine Tatsache, auf die die in Frage kommenden Maschinenfabriken nicht immer aufmerksam machen.

Reine Cocosseifen, zu deren Herstellung fast ausschließlich das leicht verseifbare Cocosfett oder Gemische desselben mit anderen billigeren Fetten verwendet werden, und die sich durch die Eigenart ihrer technischen Herstellung und ihre charakteristischen Eigenschaften von den Talgseifen wesentlich unterscheiden, sollten im allgemeinen als Grundlage für medikamentöse Seifen grundsätzlich abgelehnt werden. Abgesehen von dem verhältnismäßig hohen Wassergehalt (bis zu 40% und mehr), der für therapeutische Zwecke nicht immer erwünscht ist, enthalten diese Seifen nämlich neben allen Verunreinigungen der Rohmaterialien auch das während des Verseifungsprozesses gebildete Glycerin, sind also keineswegs als chemisch rein zu bezeichnen. Als Hauptnachteil muß es aber gelten, daß diesen „halbwarm- oder kaltgerührten Leimseifen“ die zu inkorporierenden Medikamente schon vor Beendigung des Verseifungsprozesses beigemischt werden müssen, so daß die gleichmäßige Verteilung und vor allem die Haltbarkeit der meisten Arznei-

mittel in der losen Emulsion, welche noch den größten Teil der verwandten Rohstoffe in freiem Zustande enthält, nicht gewährleistet ist, zumal da diese Seifen auch in der Form noch einer sehr erheblichen Selbsterhitzung ausgesetzt sind. Trotzdem aber werden Cocosseifen selbstverständlich nach wie vor neben den pilierten Seifen bestehen bleiben, einerseits weil sie, allerdings auf Kosten der Güte, billiger sind als die letzteren, andererseits weil der größte Teil der Konsumenten nicht in der Lage ist, beide Seifenarten voneinander zu unterscheiden und nach ihrem wahren Werte zu beurteilen. Es würde sich daher vielleicht empfehlen, jedem Stück einer medikamentösen Seife eine diesbezügliche kurze Erklärung für den Konsumenten beizulegen.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, steht jedoch der Mitverwendung von Cocosöl bei der Herstellung von Talgseifen nichts entgegen, auch ist es angängig, einer Talgseife auf der Piliermaschine geringe Mengen einer kaltgerührten Cocosseife beizumischen, vorausgesetzt allerdings, daß sie sorgfältig bereitet außer dem bei der Verseifung abgespaltenen Glycerin Verunreinigungen nicht enthält. Ein Zuviel davon ist aber dringend zu vermeiden, da bei längerem Gebrauch von Cocosseifen auch die gesunde Haut spröde und rissig wird. Denn obwohl die Cocosseifen ihrem chemischen Charakter entsprechend in wäßriger Lösung weniger hydrolysiert sind als die Talgseifen und obwohl sie an sich als überfettet, d. h. als besonders milde wirkend gelten müßten, indem sie neben den Alkalisalzen der Cocosfettsäuren etwa 15% unverseifte Fettbestandteile als freie Fettsäure und unvollständig verseiftes Fett (Mono- und Diglyceride) enthalten, so ist doch die Beobachtung nicht von der Hand zu weisen, daß die Cocosseifen unzweifelhaft schärfer sind als die neutral abgerichteten Seifen anderer Fette. Der Grund hierfür ist darin gegeben, daß die Cocosseifen einerseits in Wasser bedeutend leichter löslich sind als jene, so daß beim jeweiligen Gebrauche eine größere Seifenmenge zur Verwendung kommt und zweitens in der Tatsache, daß der prozentuale Alkaligehalt der Cocosseifen ein relativ hoher ist. Denn auch das gebundene Alkali besitzt eine Wirkung auf die Haut, die um so größer ist, je konzentrierter die verwandten Lösungen sind.

Welcher Art und Zusammensetzung aber auch eine für die Herstellung medikamentöser Seifen verwandte Grundseife sei, Haupterfordernis bleibt die dauernde Gleichmäßigkeit des Fabrikates, damit bei der Behandlung von Krankheitsfällen für den Arzt unbekanntere Faktoren ein für allemal ausgeschlossen bleiben. Versagt eine Seife in dieser Beziehung, so ist sie therapeutisch unbrauchbar.

Völlig neutrale Grundseifen.

Dialysierte und zentrifugierte Seifen.

Wie oben gesagt, ist eine der ersten Anforderungen, die auch von seiten der Ärzte immer wieder an eine therapeutisch brauchbare und hygienisch gute Seife gestellt werden muß, wirkliche Neutralität, d. h. völliges Freisein von überschüssigem Alkali. Die Methoden, dieses Ziel

zu erreichen, sind in zweierlei Richtung gegeben, einmal kann der frischgesottene Kern, wie schon kurz erwähnt wurde, auf mechanischem Wege durch wiederholte „Verschleifung“ einer weitgehenden Reinigung unterzogen werden, und andererseits ist es möglich, das gegebenenfalls in der fertigen Grundseife noch vorhandene freie Alkali durch chemische Umsetzung zu vernichten oder abzustumpfen. Eine korrekt geschliffene Seife wird in bezug auf Neutralität und Reinheit allen gerechten Anforderungen wohl stets am ehesten entsprechen können, und daher dürfte es auch entgegen den Forderungen mancher Dermatologen als durchaus unnötig erscheinen, die wiederholt ausgesalzene Grundseife durch Dialyse einem weiteren Reinigungsprozeß zu unterwerfen, indem man ihre Lösungen oder Emulsionen in Därme aus Pergamentpapier einfüllt, diese in Wasser einhängt und den verbleibenden Rückstand im Dampfbade eindickt. Denn die einzige Verunreinigung, die eine sorgfältig bereitete Grundseife noch aufweisen kann, besteht in geringen Salzungen, die physiologisch ohne größere Bedeutung sind. Dialysierte Seifen werden daher heute auch nur noch für die Bereitung des später besprochenen *Opodeldok* verwandt.

Im Gegensatz zur Dialyse, die also wenigstens noch für vereinzelte Zweige der pharmazeutischen Seifenindustrie eine gewisse praktische Bedeutung besitzt, ist aber das von Liebreich empfohlene Zentrifugieren der Seife¹⁾, das in den meisten medizinischen, die Kosmetik behandelnden Arbeiten ebenfalls immer wieder besprochen wird, eine Maßnahme, die heute nur noch in eben jenen Büchern existiert und technisch völlig undurchführbar ist. Denn das an sich bestehende Verfahren, den Laugenüberschuß und die salzartigen Verunreinigungen durch Ausschleudern vom Seifenkörper zu trennen, hat sich in der Praxis als unmöglich erwiesen und ist daher auch seit etwa zwanzig Jahren nirgends mehr ausgeführt worden. Zentrifugierte Seifen sind auch dem Namen nach heute nicht mehr im Handel zu finden, und es steht zu vermuten, daß die zahlreichen Autoren, welche diese Seifen und insonderheit die „zentrifugierten Kinderseifen“ seinerzeit empfohlen und ihrer Milde halber anderen Produkten vorgezogen haben, niemals ein Stück Seife zur Verfügung gehabt haben, das überhaupt je zentrifugiert worden ist.²⁾

Neutralisation durch chemische Umsetzung.

Für die verschiedenen Methoden, das ungebundene Alkali einer Grundseife nach dem Sieden und Abrichten auf chemischem Wege zu eliminieren und so eine völlige Neutralität zu erzielen, können natürlicherweise nur solche Substanzen in Betracht kommen, die Alkali unter Bildung eines neutralen Salzes zu binden vermögen. Es liegt hier natürlich nahe, für diese Neutralisation zunächst an die Verwendung

¹⁾ D. R. P. 29 290.

²⁾ Vgl. Ztschr. Unlauterer Wettbewerb 1903, Heft 6, S. 67. Reichsgerichtsurteil vom 3. Januar 1903.

freier Säuren zu denken, und in der Tat wird der gewünschte Effekt bei Zusatz der durch Titration gefundenen erforderlichen Menge einer stärkeren Säure auch stets erreicht. Auch durch Zusatz von Ammoniumsalzen (Salmiak), die sich mit freiem Ätznatron unter Abscheidung von Ammoniak zu Natriumsalzen umsetzen, können völlig neutrale Seifen erhalten werden. Der fertig gesottene Seife wird für diesen Zweck die dem freien Alkali äquivalente Menge Salmiak in Lösung zugemischt und der zuerst auftretende Ammoniakgeruch durch genügend langes Weitersieden zum Verschwinden gebracht¹⁾. Auch durch die Zugabe einer dem freien Alkaligehalte entsprechenden Menge eines Salzes der Magnesiumgruppe, z. B. eines Zink- oder Magnesiumsalzes hat man neutrale Seifen herzustellen versucht. Das freie Alkali setzt sich mit dem Zinksalz um, unter Bildung eines neutralen Salzes und unter Abscheidung von feinst verteilter Zinkhydrat, das der Seife angeblich eine hervorragende Milde und Heilkraft verleiht, dieselbe vor dem Ranzigwerden schützt und die Schaumbildung fördert. (!) Für die Herstellung neutraler flüssiger Seifen wird das bei dem Neutralisationsprozeß gebildete unlösliche Metallhydrat zwecks Klärung der Produkte abfiltriert²⁾.

Aber alle die hier zuletzt besprochenen Maßnahmen und Methoden haben in der Technik kaum Verwendung gefunden, weil sie einerseits zur Erzielung einer wirklichen Neutralität ein sehr vorsichtiges Arbeiten und die strenge Vermeidung jeden Reagenzienüberschusses erfordern und weil andererseits eben die heute geübte Siedemethode zwecks Erzielung neutraler Seifen, d. h. solcher Produkte, welche freies Alkali nicht mehr enthalten, eine nachträgliche Präparation als überflüssig erscheinen läßt.

Neutralisation des hydrolytisch abgespaltenen Alkalis.

Die Wünsche der Ärztwelt sowohl wie die Bemühungen der Technik, diesen Wünschen nach Möglichkeit voranzueilen, haben jedoch bei der Erreichung einer in chemischem Sinne neutralen Grundseife nicht Halt gemacht, blieb doch als höheres Ziel die auch bei der Hydrolyse neutral bleibende Seife, indem die Aufhebung des bei der hydrolytischen Spaltung in wäßriger Lösung entstehenden, nach dem Grade der Verdünnung mehr oder weniger reichlich vorhandenen Alkalis eine in ihrer Wirkung besonders milde Seife erwarten ließ. An sich dürfte diese Aufgabe allerdings eine etwas problematische zu nennen sein, da bei der etwa 10proz. Konzentration des Seifenschaumes eine merkliche Hydrolyse überhaupt nicht besteht. Wenn dennoch aber durch eine große Anzahl meist patentierter Verfahren, die die Herstellung von bei der Hydrolyse neutral bleibenden Seifen zum Gegenstand haben, der beabsichtigte Zweck zum Teil in befriedigender Weise erreicht wird, so ist diese Tatsache darauf zurückzuführen, daß schon die bloße Gegenwart

¹⁾ Engl. Pat. Nr. 14 681 (1884) C. R. A. Wright.

²⁾ Ver.-St. A. Pat. Nr. 842 010 Dr. L. H. Reuter New York.

vieler Stoffe genügt, um den alkalischen Charakter einer Seifenlösung abzuschwächen.

Damit liegt nun die Frage nahe, ob denn Seifenwirkung und Alkaliabspaltung überhaupt unzertrennliche Begriffe sind und ob wohl fettsaure Salze existenzfähig sind, die in wäßriger Lösung trotz neutraler Reaktion doch Seifencharakter zeigen. Stiepel, der diese Frage in einer ausführlichen Arbeit behandelt hat¹⁾, kommt auf Grund einer experimentellen Untersuchung zu dem Schluß, daß die beiden obigen Begriffe nicht unzertrennlich sind. Aus durch Titration ermittelten Zahlen ergab sich nämlich in bezug auf den Dissoziationsgrad der Seifen erstens, daß neben den Alkali abspaltenden Salzen der Stearinsäure, Palmitinsäure usw. auch solche Seifen existieren — die Capryl- und Pelargonsäureseife — welche ohne jede nachweisbare Alkaliabspaltung Seifencharakter zeigen, und daß es zweitens Fettsäuren wie auch Gemische von Fettsäuren gibt, deren Seifen von der Zusammensetzung eines Moleküls Fettsäure und eines Moleküls Alkali in wäßrigen Lösungen zwar in geringem Maße dissoziieren, welche aber auch dann noch vollkommene Seifenwirkung zeigen, wenn das infolge hydrolytischer Spaltung entstehende freie Alkali durch eine Säure neutralisiert worden ist, oder wenn diese Fettsäuren lediglich mit derjenigen Menge Alkali gesättigt worden sind, welche sich aus der Neutralisation in wäßriger Lösung ergibt.

Stiepel hat dann auf Grund dieser Ergebnisse als Grundlage für medikamentöse Seifen eine aus den nach besonderem Verfahren²⁾ gewonnenen, niederen Kern- und Cocosölfettsäuren hergestellte Grundseife empfohlen, die in wäßriger Lösung nicht dissoziiert und infolgedessen auch keine Spur von alkalischer Reaktion zeigt. Leider hat sich aber diese Seife, die außerordentlich leicht resorbiert wird und auch mit hartem oder kaltem Wasser stark schäumt, auf Grund der hohen Darstellungskosten anscheinend nicht eingeführt.

Überfettete Seifen.

Um eine besonders milde Wirkung zu erzielen, werden die meist verwandten medikamentösen Seifen, die sich in der Hauptsache wohl von den handelsüblichen Grundseifen ableiten, auf Unnas Vorschlag hin auch heute noch fast stets „überfettet“, d. h. nach vollkommener Absättigung der Fettsäuren durch Alkali mit einer bestimmten Menge (3%—5% der getrockneten Seife) unverseiften Fettes versetzt. Neben den oben erwähnten Gründen gab für diese Maßnahme auch die Tatsache Veranlassung, daß die dauernde Anwendung selbst einer im chemischen Sinne völlig neutralen Seife durch Fettentziehung allmählich eine unangenehme Trockenheit und vielfach auch eine keineswegs erwünschte leichte Kongestion erzeugt. Durch die Überfettung sollte also in erster Linie diese dem Arzt unwillkommene Nebenwirkung

¹⁾ Seifenfabrikant 1901, Nr. 47—50. — Seifensiederztg. Augsburg 1908, S. 331.

²⁾ D. R. P. 170 563. H. Winter.

der Seife selbst paralyisiert, daneben aber auch die Eigenwirkung des eventuell vorhandenen freien bezw. bei der Hydrolyse entstehenden Alkalis aufgehoben werden.

Es ist natürlich falsch, anzunehmen, daß das Überfett auch wenn es leicht verseifbar ist, Alkali durch Verseifung bindet, und daß die Haut auf diese Weise vor dem schädigenden Einfluß desselben geschützt bleibt; denn das beim Waschprozeß freiwerdende Alkali kann bei der in Erscheinung tretenden Verdünnung und bei der gewöhnlich unter 50° liegenden Temperatur des Waschwassers auf das Überfett verseifend nicht einwirken. Auch Unna selbst hat diese Wirkungsweise niemals in ernstliche Erwägung gezogen, die Absicht seiner Maßnahme liegt vielmehr offenbar in der Verwendung einer bereits mit Fett gesättigten Seife, deren Aufnahmefähigkeit für das Hautfett, das der Haut nach Möglichkeit erhalten bleiben soll, herabgesetzt ist, so daß das Überfett also im Sinne einer Abschwächung wirkt.

Für die Überfettung selbst sind die verschiedensten Fette empfohlen worden. Unna selbst ging von dem Prinzip aus, nach Möglichkeit nur tierische Fette für die menschliche Haut als naturgemäße zu verwenden, mußte diese Absicht aber aus technischen Gründen aufgeben und machte das Zugeständnis, daß zur Überfettung Olivenöl verwendet werden könne. Eichhoff, der seine Seifen ursprünglich ebenfalls mit Olivenöl überfettete, verwandte später ein Gemisch von Olivenöl und Lanolin und Buzzi endlich beschränkte sich auf das Lanolin allein, das im Gegensatz zu den Fettsäureglyceriden (Olivenöl, Schweinefett u. a.) mit Wasser leicht mischbar ist, nicht ranzig wird, und dem — im gewissen Sinne zweifelhafter Vorzug — eine größere natürliche Affinität zur menschlichen Haut zukommt.

Im allgemeinen dürfte im Sinne Unnas jeder nicht ranzig werdende Fettsäureester für die Überfettung der Seifen geeignet sein und zwar ohne Rücksicht auf die mehr oder weniger leichte Verseifbarkeit desselben, da eine chemische Bindung des Alkalis durch das Überfett nicht erwartet werden kann. Neben dem Lanolin, das hauptsächlich aus Fettsäureestern des Cholesterins besteht, dürfen daher besonders empfohlen werden die Wachsarten, das Bienenwachs (Palmitinsäure-melissylester), das chinesische Wachs (Cerotinsäure-cerylester), das Walrat (Palmitinsäure-cetylester) und schließlich das Lecithin, der charakteristische Bestandteil der Nervensubstanz und des Eidotters, ein Difettsäureglycerid, das mit einem Phosphorsäurerest esterartig verkuppelt ist, der sich seinerseits noch mit Cholin verbunden hat.

Die praktischen Versuche Unnas u. a. lassen nun das aus physiologischen Gründen eingeführte Prinzip der „Überfettung“ gerade für die medikamentösen Seifen dadurch als besonders vorteilhaft erscheinen, daß manche Medikamente wie Säuren (Salicylsäure) und leicht zersetzliche Salze (Sublimat), welche sich schwer in gewöhnlichen, neutralen Seifen erhalten lassen, in den durch Fett verdünnten Seifen besser zu konservieren sind und sich deshalb auch in größeren Mengen bei-

mischen lassen“. Bei der Herstellung solcher Seifen werden nämlich die Medikamente, ehe sie der Grundseife auf der Piliemaschine beigegeben werden, vielfach mit dem „Überfett“ auf das feinste verrieben, so daß jedes Medikamentteilchen gleichsam in einer Fettschicht eingekapselt und dadurch den schädigenden Einflüssen des feuchten Seifenkörpers entzogen ist.

Solche Seifen haben natürlich therapeutisch einen nur zweifelhaften Wert, indem die inkorporierten Medikamente, soweit sie beim Gebrauch der Seifen noch vom Fett umschlossen sind, als solche nicht oder doch nur langsam in Wirksamkeit treten können, und soweit sie durch mechanische Einwirkung vom Fett befreit mit der wäßrigen Seifenlösung in Berührung kommen, durch chemische Umsetzung unrettbar der Zerstörung anheimfallen für den Fall, daß sie als solche im neutralen Seifenkörper nicht beständig sind. Will man daher die oben genannten Vorteile der „Überfettung“ bei einer medikamentösen Seife nicht entbehren, so sollte man die Medikamente, soweit sie in der Seife haltbar sind, dem bereits überfetteten Seifenkörper beigegeben, eine Vermischung von Fett und Medikament in unverdünntem Zustand aber dringend vermeiden.

So zwingend nun im ganzen genommen die Vorteile der Überfettung sein mögen, als ein Nachteil muß die Tatsache gelten, daß die Schaumfähigkeit der Seifen durch das Überfett leidet. In welchem Maße dies geschieht, hängt im wesentlichen von den physikalischen Eigenschaften der verwandten Fette ab, die Verminderung der Schaumkraft ist am geringsten bei Verwendung von Lanolin, Lecithin und den von Seifenlösungen leicht emulgierbaren Fetten, am größten bei Verwendung vornehmlich gesättigter Fette, wie z. B. Rindertalg.

Saure, bei der Hydrolyse neutral bleibende Seifen.

Man hat es daher versucht, das für die Überfettung verwandte Fett durch andere Stoffe zu ersetzen, welche einerseits die Schaumfähigkeit weniger beeinträchtigen als die Fettsäureester und welche andererseits geeignet sind, die Dissoziation der fettsauren Salze in wäßriger Lösung herabzusetzen bzw. das beim Waschprozeß durch Hydrolyse frei werdende Alkali chemisch zu binden und der Seife selbst auf diese Weise jegliche Reizwirkung zu nehmen.

Angesäuerte Seifen.

Als ein Ersatz in diesem Sinne kommen am ehesten naturgemäß die Fettsäuren selbst in Frage, die zuerst von Geißler¹⁾ für diesen Zweck empfohlen wurden. Solche durch Fettsäuren überfettete Seifen können erhalten werden, indem man entweder eine in alkoholischer Lösung neutrale Seife auf der Piliemaschine mit 2%—5% Fettsäure

¹⁾ Geißler, Pharmazeutische Zentralhalle 1885, S. 321.

(Ölsäure, Stearinsäure u. a.) vereinigt, bis die Mischung ganz gleichmäßig geworden ist, oder indem man nach dem Fertigsieden der Seife im Kessel beim letzten Schleifen dem Wasser soviel Mineralsäure zusetzt, daß ein etwaiger Alkaliüberschuß neutralisiert wird und die abgesetzte Seife einen Gehalt von 2%—5% freier Fettsäure zeigt¹⁾.

Die so erhaltenen Seifen reagieren in wäßriger Lösung nahezu neutral, indem sie auf Phenolphthaleinzusatz nur eine ganz leichte Rosafärbung zeigen. In 70% Alkohol besitzen sie jedoch ihrer Zusammensetzung entsprechend stark sauren Charakter und müssen daher auch als saure Seifen bezeichnet werden.

Daß solche sauren Seifen, wenn sie aus besten Fetten sorgsam hergestellt und gut verpackt sind, ranzig werden, ist trotz vielfacher gegenteiliger Behauptung kaum zu befürchten, da weder reine Seifen noch reine Fettsäuren als solche diesem Prozesse unterliegen und da vom chemischen Standpunkt aus kein Grund vorliegt, daß die beiden Stoffe gemischt weniger haltbar sein sollten. In der Annahme, daß dem Vorgang des Ranzigwerdens eine Oxydation zugrunde liegt, sollten saure Seifen sogar haltbarer sein als neutrale oder gar alkalische, da das Reduktionsvermögen der fettsauren Salze nach Versuchen des Verfassers in hohem Maße von dem Grade der Alkaleszenz mit abhängig ist. Saure Seifen besitzen in der Regel überhaupt keine Reduktionskraft und aus diesem Grunde sind gerade diese Produkte auch als Grundlage für medikamentöse Seifen besonders zu empfehlen. Denn abgesehen von der milden Wirkung dieser Seifen, der allerdings als Nachteil ein nur geringes Schaumvermögen gegenübersteht, können viele Medikamente, die durch Reduktionsmittel verändert werden und daher in einer neutralen oder gar alkalischen Seife nicht haltbar sind, in einer sauren Grundseife unzersetzt erhalten werden.

Der erste, der diese wichtige Eigenschaft der sauren Seifen praktisch erkannt hat, ist Eichhoff gewesen, der mit seiner Methode des „Ansäuerns“ durch Salicylsäure eine ganze Anzahl therapeutisch wertvoller Seifen herstellen konnte²⁾. Allerdings glaubte er, daß die Salicylsäure als solche im Seifenkörper erhalten bliebe, da er die Fettsäuren für „stärker“ hielt. Buzzi konnte dann zeigen, daß diese Voraussetzung nicht richtig ist, daß sich die Seifen vielmehr mit der Salicylsäure unter Abscheidung der äquivalenten Fettsäuremenge zu salicylsaurem Natrium umsetzen und empfahl daher aus Zweckmäßigkeitsgründen zum Ansäuern der Grundseifen wieder die zuerst von Geißler verwandte Ölsäure oder noch besser dasselbe Fettsäuregemisch, das in der Seife an Alkali gebunden ist³⁾.

In der Tat muß das durch den Zusatz der Salicylsäure in der Seife gebildete salicylsaure Natron zum wenigsten als ein Ballaststoff angesehen werden, da diesem Salz irgendwelche Wirkungen therapeutischer

¹⁾ Vgl. die Patentanmeldung H. 28 039, 23 e vom 1. 5. 02. Dr. Hirsch.

²⁾ Eichhoff, Über Seifen. Dermatol. Studien 2. Reihe, 1. Heft, S. 20ff.

³⁾ Buzzi, Beitrag zur Würdigung der medikamentösen Seifen. Dermatol. Studien 2. Reihe, 6. Heft, S. 509.

oder technischer Art nicht zukommen. Für das Ansäuern der Seifen empfehlen sich daher neben den Fettsäuren der ungesättigten Reihe, die mit wäßrigen Seifenlösungen leicht Emulsionen zu bilden vermögen, am ehesten solche Säuren, die nach Umsetzung mit der Seife als Alkalisalze entweder geeignet sind, die Seife an sich zu verbessern (Borsäure — Borax), oder welche erst als Alkalisalze die gewünschten therapeutischen Wirkungen auslösen. (Oxyquecksilber-o-toluylsäure—Afridol.)

Eiweißseifen.

Unter den Stoffen, die zur Erzeugung neutraler, d. h. in diesem Zusammenhange saurer Seifen als Zusatz zur Grundseife verwandt werden, verdienen noch die Eiweißkörper eine besondere Würdigung. Auf Grund ihres amphoteren Charakters, d. h. ihrer Fähigkeit, sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze zu bilden, werden sie als außerordentlich mild wirkende Neutralisationsmittel angesehen, die zudem den Vorteil besitzen, auch mit kaltem Wasser selbst gute Schaumbildner zu sein.

Der erste Eiweißkörper, der damals noch lediglich als Füll- und Verbilligungsmittel für die Fabrikation von Toiletteseifen herangezogen wurde, war die in den Molkereien in großem Überschuß vorhandene Magermilch. Die früher weit verbreiteten, gut schäumenden Milchseifen sind jedoch durch das meist ranzig werdende Milchfett leicht dem Verderben ausgesetzt und verlangen auch sonst bei ihrer Herstellung besondere Vorsicht. Später wurde dann das aus entrahmter Kuhmilch gewonnene fettfreie Casein empfohlen, das auch heute noch als Füllmittel für Toiletteseifen in weiterem Maße benutzt wird. Vor seiner Verwendung wird es meist durch Borax oder Pottasche (Kaliumcarbonat) in Lösung gebracht, die Beimischung geschieht ebenfalls am besten auf der Piliemaschine. Diese beiden Präparate, denen sich als drittes die heute leicht zugängliche Trockenmilch (Milchpulver) anschließt, wurden zunächst also allein aus ökonomischen Rücksichten zur Fabrikation herangezogen, ohne daß man sich von vornherein darüber klar war, daß mit der durch diesen Zusatz erzielten Wirkung unbeabsichtigt ein technisch bedeutsamer Effekt erreicht wurde.

Mit der allmählichen Erkenntnis dieses Umstandes beginnt die Eiweißseife aber ein Problem zu werden, das immer und immer wieder besonders in der Patentliteratur in Erscheinung tritt, trotzdem man nicht behaupten kann, daß in den jeweils erteilten Patenten dem bisher Besprochenen gegenüber ein generell neuer Erfindungsgedanke zum Ausdruck kommt.

Die ältesten diesbezüglichen Patentverfahren¹⁾, nach denen die auf dem Reklamewege besonders bekannt gewordene Rayseife hergestellt wird, benutzen das mit Formaldehyd behandelte Eieralbumin bzw. den Gesamteinhalt des Hühnereis. Durch die Behandlung mit Formaldehyd entsteht aus den Eiweißkörpern ein Methyleiweiß, das beim Erhitzen nicht koaguliert und durch Salze nicht gefällt wird.

¹⁾ D. R. P. Nr. 112 456 und 122 354.

Gleichzeitig nimmt die Acidität des Eiweißmoleküls durch den Eintritt des Formaldehydrestes zu, während gewöhnliches Hühnereiweiß schon als solches alkalisch reagiert, also schon ein Salz ist¹⁾. Die Rayseife muß daher, wie auch durch die Analyse bestätigt wird²⁾, als eine schwach saure Seife angesehen werden.

Ein zweites Patentverfahren³⁾ benutzt ein Hühnereiweiß, das mit Methyl- oder Äthylalkohol so lange versetzt ist, bis ein dicker, krümeliger Brei entsteht, welcher nach mechanischer Entfernung des Alkohols mit wasserfreiem Wollfett oder Vaseline zu einer gleichmäßigen Salbe verrührt und der neutralen Grundseife zugesetzt wird. Durch das Verfahren wird beabsichtigt, der Eisubstanz das darin enthaltene, leicht ranzig werdende Eifett (Eieröl) und das schwach alkalische Eiweißlösungswasser zu entziehen, es ist in seiner Ausführungsform jedoch ganz illusorisch, da die Eiweißstoffe durch Alkohol koaguliert, d. h. wasserunlöslich gemacht werden, so daß sie zur Alkalibindung nicht mehr geeignet sind, ganz abgesehen davon, daß die von einer Fettschicht umhüllten Eiweißteilchen gar nicht oder erst sehr spät in Wirksamkeit treten können.

Am ehesten gelöst erscheint die Frage der Eiweißseife in einer Reihe von Patenten⁴⁾, welche zur Herstellung von bei der Hydrolyse neutral bleibenden Seifen gewisse Spaltungsprodukte der Eiweißkörper benutzen, nämlich die aus gereinigten Eiweißstoffen (Casein) durch Hydrolyse erhaltenen Albumosen. Diese sind nicht koagulierbar, in Wasser leichter löslich als natives Eiweiß und wirken als Säure stärker als dieses letztere, so daß die mit Alkali gebildeten albumosesauren Salze bei der Hydrolyse viel beständiger sind als die Alkalialbuminate. Der Zusatz kann in beliebiger Konzentration (bis zu 50%) erfolgen, ohne daß eine gleichzeitige Beimischung von Konservierungsmitteln (Formaldehyd, Überfett) erforderlich wird.

Dem letzterteilten Patent Nr. 221 623 zufolge geschieht die Herstellung der Albumosenseifen, die namentlich von Delbanco empfohlen wurden⁵⁾, derart, daß eine alkalische Albumosenlösung mit einer dem vorhandenen Alkali entsprechenden Menge von Fettsäuren erwärmt wird. Das dadurch entstehende Reaktionsprodukt ist, den dortigen Angaben zufolge, albumosenhaltige Seife.

Daß mit diesen stark sauren Seifen der gewünschte Effekt, soweit er überhaupt erreichbar ist, auch wirklich erreicht wird, ist nicht zweifelhaft, müssen sie doch in dieser Beziehung zum wenigsten das Gleiche leisten, wie die oben besprochenen mit Fettsäuren angesäuerten Seifen. Durch die bei der Fabrikation verwandten Fettsäuren wird nämlich, wie

¹⁾ Näheres vgl. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper. 2. Aufl. Braunschweig 1904, S. 126—127.

²⁾ Ubbelohde - Goldschmidt, Bd. 3, 2. Abt., S. 982.

³⁾ D. R. P. Nr. 134 933.

⁴⁾ D. R. P. Nr. 183 187, 193 562, 221 623.

⁵⁾ Monatshefte f. prakt. Dermatologie 38, S. 539. 1904. Deutsch. Med. Ztg. 1905, Nr. 47.

auch die Analyse beweist¹⁾, lediglich das im Überschuß vorhandene Alkali der Albumosenlösung, nicht aber das an die Albumosen gebundene Alkali zur Seifenbildung verwandt, so daß diese Produkte, die eine dem Gesamtalkali entsprechende Menge Fettsäure aufweisen, fettsaure Seifen darstellen, die neben den Eigenschaften dieser letzteren das eigenartige Schaumbildungsvermögen des albumosensauren Alkalis zeigen.

Für die Herstellung medikamentöser Seifen ist die Albumosenseife daher auch als Grundlage in hohem Maße geeignet. Daß diese Seifen aber, wie von der Herstellerin behauptet wird, infolge des Diffusionsvermögens der Albumosen das Eindringen von Medikamenten in die Haut befördern und daher eine bedeutendere Tiefenwirkung zeigen, als sie allen gewöhnlichen medikamentösen Seifen eigen ist, dürfte zum wenigsten solange zweifelhaft sein, bis diese Behauptung durch exakte Vergleichsversuche bewiesen ist. Einem in bezug auf Güte und Schnelligkeit über das gewöhnliche Maß hinausgehenden Heileffekt steht jedenfalls von vornherein die bei einer Albumosenseife wohl entbehrliche Überfettung durch Olivenöl entgegen.

Für die Herstellung insonderheit flüssiger Eiweißseifen wird nach dem D. R. P. 265 538 die Verwendung frischer oder konservierter Tierblutsera bzw. defibrinierten Blutes empfohlen, die ihres hohen Globulinhaltes halber eine weitgehende Neutralisation wäßriger Seifenlösungen bewirken und auf Grund ihres geringen Fettgehaltes dem Hühnereiweiß gegenüber besondere Vorteile bieten.

Neben den bisher besprochenen ist jedoch auch eine große Anzahl anderer Eiweißkörper bekannt, deren Allgemeinverwendung für die Seifenfabrikation durch bestehende Patente weder behindert ist, noch behindert werden kann. Denn es ist kaum denkbar, daß auf Verfahren zur Herstellung von Eiweißseifen jemals wieder Patente erteilt werden dürften, da das Kaiserliche Patentamt in dem bloßen Ausfindigmachen des für die Seifenfabrikation jeweils geeignetsten Eiweißkörpers mit vollem Rechte nur das Ergebnis einfachen Ausprobierens im Rahmen einer an sich bekannten Erfindung und eine für den Fachmann selbstverständliche Maßnahme sieht. Dem Grade ihrer Acidität entsprechend sind nämlich alle Eiweißkörper für die Herstellung von bei der Hydrolyse neutral bleibenden Seifen mehr oder weniger geeignet, so daß ihre Verwendungsmöglichkeit hauptsächlich durch den Preis bedingt wird. Neben den allgemein zugänglichen Präparaten, wie z. B. Blutalbumin, werden als Spezialpräparate vielfach verwandt das Sapalbin (H. Niemöller in Gütersloh), sowie das Gliadin und Glutenin (Dr. Klopfer, Dresden-Leubnitz), die Hauptbestandteile des Weizenklebers.

Alkalische Seifen.

In einem in gewissem Sinne unerwarteten Gegensatz zu den bisher besprochenen sauren Seifen, die beim Waschprozeß völlig neutral wirken sollen, stehen die alkalischen oder besser gesagt alkalisierten Seifen, die

¹⁾ Ubbelohde · Goldschmidt l. c.

besonders von Buzzi empfohlen und in die Therapie eingeführt worden sind. Das Indikationsgebiet der alkalisierten Seifen ist allerdings relativ klein, und daher sahen Unna und Eichhoff beispielsweise auch von ihrer Herstellung ab. Für bestimmte Hautaffektionen, die mit übermäßig starker Verhornung einhergehen (Ichthyosis, Psoriasis, Aene usw.), d. h. also für diejenigen Krankheiten, wo Epidermis zerstört werden muß, ist der Wert dieser Seifen aber unwidersprochen. Denn mit der Anwendung einer alkalischen Seife wird, wie Buzzi schreibt¹⁾, „die beabsichtigte Zerstörung und Entfernung der hypertrophischen Hornsubstanz, der Schuppen, Krusten, Borken, der stopfenden Pfröpfe, des übermäßigen Hautfettes usw. viel rascher und vollkommener bewerkstelligt als mit neutralen Seifen oder gar mit solchen, in denen die Seifenwirkung durch Fettüberschuß mehr oder minder abgeschwächt ist“. Weiter bieten alkalische Seifen den Vorteil, daß sie „mit ihrer potenzierten, keratolytischen und fettemulgierenden Wirkung sich durch die Oberhaut eine Bahn zu schaffen vermögen, wie sie eine überfettete Seife wohl nicht oder doch nur viel langsamer und unvollkommener erzwingen könnte“, so daß die dieser Grundseife beigemischten Arzneimittel so tief wie möglich in die Haut eindringen.

Trotz dieser Vorteile, die die alkalisierten Seifen also bei gewissen Dermatosen unbedingt bieten, sind die Anwendungsmöglichkeiten dieser Produkte aber doch nur beschränkte, weil der Chemismus der menschlichen Haut eine kontinuierliche Benutzung in höherem Maße alkalisierter Seifen nicht gestattet. Da solche Seifen zudem bei Witterungs- und Temperaturwechsel leicht schwitzen, indem das in der Seife enthaltene freie Alkali unter Wasserabgabe in Alkalicarbonat übergeht, so ist es begreiflich, daß absichtlich alkalisierte medikamentöse Stückseifen im Handel kaum anzutreffen sind, und daß als Grundlage hier meist eine neutrale weiche, d. h. salbenförmige Seife dient, die im Bedarfsfalle mühelos, ex tempore in gewünschter Weise alkalisiert werden kann, wodurch zugleich die Gleichmäßigkeit und Sicherheit der Wirkung gegeben ist.

Wird letztere weniger betont, so sind der Therapie in dem *Sapo kalinus* und *Sapo viridis* des Handels zwei Präparate gegeben, die in reichlichem Maße freies Alkali enthalten und für eine intensive Seifenwirkung am ehesten geeignet sind. Buzzi selbst empfahl jedoch für die Alkalisierung an Stelle der meist zu energisch wirkenden Ätzalkalien die Verwendung der Alkalicarbonate, indem er zeigen konnte, daß bereits ein Zusatz von 4% Kaliumcarbonat genügt, um die keratolytische Wirkung der Seifen auf eine Stufe zu stellen, die den meisten therapeutischen Indikationen entspricht. Solche carbonathaltigen Seifen werden auch bei längerem Gebrauch von der Haut gut getragen und können selbst unter wasserdichtem Verband längere Zeit der Haut einverleibt werden, ohne daß sich Ätzerscheinungen zeigen.

¹⁾ Siehe Buzzi, l. c. S. 461 und 462.

Wie bereits anfangs erwähnt ist, gelten die „alkalischen Seifen“ ganz allgemein auch in großer Verdünnung noch als stark bactericid. Es sei daher noch einmal hier daran erinnert, daß die Steigerung der Desinfektionskraft der Seifen durch Alkalien abhängig ist von der Zusammensetzung des Fettsatzes, und daß im allgemeinen nur die Seifen der ungesättigten Fettsäuren durch Alkalizusatz an Desinfektionskraft gewinnen können. Die abtötende Wirkung der Alkalien selbst ist unter gewöhnlichen Verhältnissen eine nur geringe, wächst allerdings mit steigender Temperatur recht erheblich. Nach Versuchen, die im hygienischen Untersuchungsamt der Stadt Königsberg angestellt wurden, liegt z. B. das Desinfektionsoptimum einer gesättigten Sodalösung zwischen 50° und 60° (Diphtheriebacillen werden in einer Minute abgetötet), während die Wirkung schon bei 35° eine recht geringe ist. (Abtötungszeit für Diphtheriebacillen eine Stunde.)¹⁾

Einfluß von Verfälschungen, Füllmitteln und Zusatzstoffen.

Es ist leider eine bekannte Tatsache, daß die wenigsten Handelsseifen wirklich reine Seifen sind, die meisten sind durch sogenannte „Füllmittel“ vermehrt, weil die Preise für die Rohmaterialien stark gestiegen sind, die Seifen — auch die medikamentösen Seifen — aber noch immer zu ganz unglaublich billigen Preisen verkauft werden. Daß durch solche Manipulationen, wenn sie auf medikamentöse Seifen ausgedehnt werden, meist mehr Schaden als Nutzen entsteht, ist leicht einzusehen, da die Ärztwelt hierdurch in ihrem Mißtrauen nur verstärkt wird. Denn für hygienische und therapeutische Zwecke können solche Seifen, die Zusätze von Harz, Wasserglas, Weizen-, Roggen- oder Kartoffelmehl, Talkum, Stärke, Leim, geschlemmtem Ton, Kreide, Sirup, Zucker und andere Beschwerungsmittel enthalten, nie und nimmer empfohlen werden, denn all diese Zusätze sind, um mit Eichhoff²⁾ zu reden, „Fälschungen und nicht mehr Füllungen, und Fabrikanten solcher Seifen gehören vor den Strafrichter“.

Es läßt sich allerdings nicht leugnen, daß gewisse der Seife sachgemäß und im richtigen Mengenverhältnis beigegebene Zusätze die Seifenwirkung durch Erhöhung der Emulsionsfähigkeit verbessern können³⁾, aber auch solche Zusätze sollten bei der Herstellung medikamentöser Seifen vermieden werden, da der zu erzielende Endeffekt um so sicherer vorauszusehen ist, je einfacher das angewardte Präparat zusammengesetzt ist. Zudem ziehen die Erfolge einer wissenschaftlich geleiteten Fabrikation auch heute noch ein recht umfangreiches Epigonentum groß, das durch ebendiese Erfolge ermutigt durch marktschreierische Anpreisungen und eine vielfach lächerliche Reklame ungeeignet

¹⁾ Siehe Seifensiederztg. 1907, S. 564.

²⁾ Eichhoff l. c. S. 14—15.

³⁾ G. Hauser, Über den Wirkungswert der in der Praxis gebräuchlichen Zusätze und Füllmittel in Seifen und seifenhaltigen Marktartikeln. Seifensiederztg. 1909, S. 1275, 1329, 1356.

hergestellte Seifen in Verkehr bringt, die dann als billige Ersatzpräparate dienen sollen. Mit jeder Entfernung von der gegebenen einfachen Basis wird daher auch immer eine Zunahme unrationell zusammengesetzter, ja selbst schädlich wirkender Seifen verbunden sein.

Vor allem aber muß es betont werden, daß die meisten Ingredienzien, die sonst bei der Herstellung von Toiletteseifen ausgedehnte Verwendung finden, wie z. B. Vaseline und Glycerin, auch die Desinfektionskraft der Seife selbst erheblich abschwächen können. Die letztere kommt ja in der Hauptsache nur den fettsauren Salzen als solchen zu, und so ist es natürlich, daß alles, was in einer Seife den Gehalt an solchen Salzen vermindert, eine Eigenwirkung aber in der Seife nicht besitzt, auch die Desinfektionskraft herabsetzt. Andererseits kann aber auch die Wirkung der den Seifen beigegebenen Heilstoffe durch solche Zusatzmittel direkt nachteilig beeinflusst werden. Viele Antiseptica wie Carbolsäure, die drei Kresole, Kreolin, Lysol, Thymol, Formol, Tannin u. a. verlieren beispielsweise in rein wäßriger oder auch seifenhaltiger Lösung auf Glycerinzusatz hin erheblich an Desinfektionskraft, trotzdem das unverdünnte käufliche Glycerin nachweislich bactericide Wirkung besitzt¹⁾. Im allgemeinen sollte daher jedes Füll- oder Zusatzmittel bei der Herstellung medikamentöser Seifen vermieden werden, da die Wirkung dieser Seifen durch solche Stoffe nur kompliziert wird und sich ein Vorteil weder für den Fabrikanten noch für das konsumierende Publikum ergeben dürfte.

Die Konsistenz medikamentöser Seifen.

Für die Konsistenz medikamentöser Seifen lassen sich kaum bestimmte Forderungen aufstellen, da die Ansichten über den Wert und Unwert der verschiedenen Zubereitungen weit auseinandergehen. Am meisten verwandt wird allen Bemühungen zum Trotz neben der weichen Seifenform auch heute noch das feste Seifenstück, das ja auch für Toilettezwecke fast ausschließlich im Gebrauch ist, während pulverförmige und flüssige Seifen selbst in dermatologischen Kreisen nur eine geringe Verbreitung gefunden haben. Gewisse Vor- und Nachteile mag im Einzelfall natürlich die eine Form der anderen gegenüber bieten, doch ist damit keinesfalls Veranlassung gegeben, nunmehr gerade diese eine dauernd und enthusiastisch allen anderen vorzuziehen.

Ihrer Herstellungsweise entsprechend müssen die handelsüblichen, flüssigen Seifen mit Ausnahme des Seifenspiritus als Grundseifen z. B. für rein antiseptische Zwecke weniger geeignet erscheinen als die festen Stückseifen, weil sie niemals reine Seifenlösungen darstellen, vielmehr zwecks Erhöhung ihrer Haltbarkeit (Vermeidung des Eindickens) gewisse Zusätze wie Glycerin, Zuckerlösung, Chlorkalium und Pottaschelösung enthalten, die der vollen Entwicklung einer antiseptischen Wirkung entgegenstehen. Auch ist es — entgegen z. B. der Ansicht Buzzis²⁾

¹⁾ O. v. Wunschheim, Arch. f. Hyg. 39, S. 101—141.

²⁾ Buzzi, l. c. S. 457.

— zum wenigsten nicht immer zutreffend, daß durch den Abschluß von Luft und Licht, sowie durch Fernhaltung des Waschwassers von dem beim Gebrauche nicht notwendigen Seifenquantum eine größere Haltbarkeit der inkorporierten Präparate bedingt werde, da viele Medikamente auch durch die Reduktionswirkung der Seife selbst zerstört werden. Ein unbestrittener Vorzug, den die flüssigen Seifen allerdings vor jenen anderer Konsistenz besitzen dürften, ist die bequemere Anwendung und leichtere Übertragung besonders auf behaarte Körperteile.

Für die Einverleibung der Medikamente in diese flüssigen und ebenso in die unten besprochenen weichen Seifen gilt als allgemeine Regel die Vermischung des betreffenden Arzneimittels mit dem Seifenkörper direkt oder unter Benutzung geringer Mengen anderer Lösungsmittel bei möglichst tiefer Temperatur. Die Konzentration der Medikamente in diesen Seifen ist für gewöhnlich eine hohe, da man ja durch Verdünnung mit Wasser den Prozentgehalt beliebig herabsetzen kann. Dies gilt besonders auch für die als Desinfektionsmittel verwandten Kresolseifenpräparate, die später noch ausführlich behandelt werden.

Die pulverförmigen Seifen, die von Eichhoff in die Therapie eingeführt wurden, bieten, soweit sie nicht durch Trocknen und Vermahlen medikamentöser Stückseifen¹⁾ hergestellt werden, den unbedingten Vorteil, daß viele Medikamente, die in der Stückseife bei der innigen Berührung mit dem Seifenkörper allmählich doch Zersetzung erfahren (Perborate), in der losen Mischung mit einem reinen Seifenpulver oft unbegrenzt lange haltbar sein können. Trotzdem aber sind medikamentöse Seifen in Pulverform nur äußerst selten anzutreffen, und wirklich gehalten haben sich neben den festen Stückseifen lediglich die weichen Zubereitungen.

Diese weichen medikamentösen Kaliseifen sind nun die eigentlichen Konkurrenten der Fettsalben, denen gegenüber sie eine ganze Reihe von Vorteilen bieten. Da die Affinität der Seife zur menschlichen Haut größer ist als die eines Fettes, und da die Kaliseifen in besonderem Maße die Eigenschaft besitzen, die Hornschicht zu erweichen, sind sie imstande, leichter in die Epidermis einzudringen und die inkorporierten Heilmittel somit mehr in die Tiefe zu führen, als es eine fettartige Salbenkomposition jemals vermag. Die Folge davon ist, daß diese Mittel, wie experimentell festgestellt ist, nach vorhergegangener Resorption schnell in den Blutkreislauf gelangen und ebenso schnell ihre Wirkungen entfalten. Bei oberflächlichen Einreibungen mit einer neutralen weichen 5% Jodkaliumseife läßt sich beispielsweise das Jod im Speichel schon 6 Stunden, im Harn 36 Stunden nach Beginn des Experimentes nachweisen, während bei Einreibungen und Guttaperchaverband das Jod im Harn schon nach 12, im Speichel nach 2—3 Stunden auftritt¹⁾. Auch die Schmierkuren mit weichen Seifen, denen metallisches Quecksilber einverleibt ist, liefern den besten Beweis dafür, daß

¹⁾ Buzzi, l. c. S. 42 und 56.

die Medikamente in Seifenform durch die normale Haut resorbiert werden, und der Fabrikant pharmazeutischer Seifenpräparate kann daher nicht nachdrücklich genug darauf hingewiesen werden, gerade dieser weichen Zubereitung das lebhafteste Interesse zu schenken, die, soweit chemische Wechselwirkungen ausgeschlossen bleiben, stets die Annehmlichkeiten der Seife mit den an eine Salbe gestellten Forderungen verbinden wird.

Für die Fabrikation weicher Seifen existiert eine Unmenge von Vorschriften, die jedoch nicht immer zweckmäßig sind und auch nicht immer einwandfreie Präparate ergeben. Denn die Bereitung einer neutralen Kaliseife ist weit schwieriger als die einer neutralen Natronseife. Das Muster einer weichen Kaliseife ist der *Sapo kalinus* des D. A. B. Zu seiner Herstellung werden 20 Teile Leinöl im Wasserbade in einem geräumigen, tiefen Zinn- oder Porzellangefäße erwärmt und dann unter Umrühren mit einer Mischung aus 27 Teilen Kalilauge (spez. Gewicht 1,138—1,140) und 2 Teilen Weingeist versetzt. Die erhaltene Mischung wird bis zur vollständigen Verseifung weiter erwärmt. Der *Sapo kalinus* ist eine gelblichbräunliche, durchsichtige, weiche, schlüpfrige Masse von schwachem, seifenartigem Geruch und geringer Alkaleszenz.

Die gewöhnliche Schmierseife oder grüne Seife, der *Sapo kalinus venalis* des D. A. B. gilt als Repräsentant einer stark alkalischen weichen Seife. Sie wird meist aus billigeren Fetten und Ölen durch Verseifung mit Kalilauge als gelbbraun oder grünlich gefärbte Masse gewonnen, die in Alkohol und Wasser klar löslich sein soll.

Auch die sonst nach den für pharmazeutische Zwecke gegebenen Vorschriften hergestellten Produkte sind mit wenigen Ausnahmen¹⁾ ebenfalls reine Kaliseifen, die entweder auf mehr oder weniger umständliche Weise neutralisiert oder mit Fettsalben vermischt zu einer nach Möglichkeit indifferenten Basis umgestaltet sind und daher als Vehikel für die meisten Medikamente dienen können. Unter den Präparaten der letzteren Klasse ist besonders die Salbenseife nach *Unna* hervorzuheben, eine allerdings schwach natronhaltige, mit 5%—10% Schweinefett überfettete Kaliseife. Das fertige Produkt enthält etwa 40—50% Wasser, 2,5—6% Überfett, 4—5% Glycerin, 40—43% Fettsäuren und 4—6% Alkali²⁾.

Auch das *Mollin* von *Kirsten* ist eine stark überfettete, glycerinhaltige, weiche Seifenbasis, während die von *Buzzi*³⁾ und *G. J. Müller*⁴⁾ empfohlenen weichen Grundseifen reine Kaliseifen sind.

Zur Herstellung ihrer Präparate benutzen beide Autoren das Olivenöl, welches *Buzzi* mit Natronlauge, *Müller* mit alkoholischer Kalilauge verseift. Aus den erhaltenen Seifen wird alsdann durch verdünnte

¹⁾ Seifensiederztg. 1905, S. 551, Herstellung einer Natronseife von cremartiger Beschaffenheit.

²⁾ Näheres s. *Ubbelohde-Goldschmidt* 3. S. 962.

³⁾ *Buzzi*, l. c. — Seifenfabrikant 1892, S. 6.

⁴⁾ Dr. *G. J. Müller*, Grundlinien der Hauttherapie mittels medikamentöser Seifen. Berlin 1897. S. Karger.

Säuren die Fettsäure abgeschieden, die nach gründlicher Reinigung mit destilliertem Wasser von Buzzi in der genau berechneten Menge Kalilauge gelöst und durch Eindampfen auf die gewünschte Konsistenz gebracht, von Müller aber dazu verwandt wird, um den Kaliüberschuß einer zweiten Verseifungscharge zu neutralisieren. Das so erhaltene Savonal genannte Präparat hat jedoch ebenso wie die Seife Buzzis eine weitere Verbreitung nicht gefunden.

Ersatzpräparate für gewöhnliche Seifen.

Es ist bereits mehrfach betont worden, daß die Art der für die Herstellung medikamentöser Seifen verwandten Grundseifen für deren Wirkung von weitgehender Bedeutung ist, indem die Seifen ihrer chemischen Zusammensetzung entsprechend einerseits selbst bestimmte erwünschte oder unerwünschte Eigenwirkungen besitzen, andererseits aber auch die typischen Eigenschaften der beigegebenen Medikamente günstig oder ungünstig beeinflussen können. Besonders gilt dies für Seifenpräparate desinfizierender Wirkung, bei deren Herstellung, wie später gezeigt werden wird, neben der Art auch die Menge der in dem Desinfektionsgemisch vorhandenen Seife zu beachten ist.

Eine Reihe von Spezialseifenpräparaten sollen nun hier nicht unerwähnt bleiben, weil sie im Gegensatz zu den handelsüblichen Gebrauchsseifen für eine Reihe in Wasser unlöslicher, therapeutisch wichtiger Stoffe, nämlich für Terpene, ätherische Öle und die höheren Homologen des Phenols, ein hervorragendes Lösungsvermögen besitzen und es somit gestatten, diese für die Therapie wertvollen Produkte in eine bequeme Anwendungsform zu bringen¹⁾. Es sind dies zunächst die Seifen, die sich vom Ricinusöl (bisweilen auch von einem durch Erhitzen chemisch verändertem Ricinusöl) ableiten, vornehmlich das ricinolsaure, ricinussulfosaure und dioxystearinsäure Kalium und weiter die bereits erwähnten Seifen der niederen Kern- und Cocosölfettsäuren.

Die Herstellungsverfahren dieser Produkte sind relativ einfach, die Ricinussulfosäure wird durch Behandeln der aus dem Ricinusöl gewonnenen Ricinolsäure mit Schwefelsäure erhalten und findet bereits in Form ihrer Alkalisalze unter dem Namen Türkischrotöl als Beize in der Färberei ausgedehnte Verwendung. Die Dioxystearinsäure wird ebenfalls aus der Ricinolsäure gewonnen, indem diese letztere zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und das so erhaltene Produkt mit Wasser verkocht wird. Die niederen Kern- und Cocosölfettsäuren werden, wie erwähnt, nach dem Verfahren des D. R. P. 170 563 durch Destillation im Vakuum hergestellt.

Wie ersichtlich handelt es sich in all diesen Präparaten um Seifen, die in wäßriger Lösung entweder gar nicht oder nur äußerst schwach hydrolysiert sind und daher in dieser Lösung keinen oder einen nur ge-

¹⁾ Siehe Laubenheimer, Phenol und seine Derivate als Desinfektionsmittel S. 63. Berlin 1909. (Urban und Schwarzenberg.)

ringen Gehalt an saurer Seife besitzen. Wie nun diese Seifen, die als solche Seifencharakter nur in geringem Maße aufweisen, imstande sind, größere Mengen freier Fettsäure (Ricinolsäure, bzw. Kern- oder Cocosölfettsäuren) zu sauren Seifen aufzulösen, die ihrerseits die für die Seife charakteristischen Eigenschaften in vollstem Maße zeigen, so entsteht anscheinend auch aus dem phenolartigen Medikament als einer schwachen Säure und der gar nicht oder schwach hydrolysierten Seife eine Doppelverbindung mit ganz neuen, für eben diese Verbindung typischen Eigenschaften entsprechend der früheren Annahme Hellers, der zufolge sich bei der Vereinigung von Seifen und Kresol „ein neuer, kompliziert zusammengesetzter Körper“ bilden sollte¹⁾.

Neben den bisher besprochenen Seifen finden gewissermaßen als Ersatzpräparate für die Seifen aus tierischen oder pflanzlichen Fetten hier und da auch in der pharmazeutischen Seifenindustrie die sogenannten Naphthenseifen Verwendung. Diese gelb bis braun gefärbten, äußerlich den Schmierseifen ähnlichen Produkte, die bei der Raffination der kaukasischen Leuchtöle gewonnen und in Rußland mit dem Namen „Myloin“²⁾, in Deutschland vielfach als „Mineralseife“ bezeichnet werden, sind den Untersuchungen Charitschkows zufolge als die Alkalisalze der aromatischen Naphthencarbonsäuren aufzufassen. Ihr intensiv petroleumähnlicher Geruch, der wahrscheinlich durch in geringer Menge vorhandene organische Schwefelverbindungen bedingt wird und ihrer Verwendung gewisse Grenzen zieht, wird ziemlich abgeschwächt, wenn sie zusammen mit Seifen aus pflanzlichen oder tierischen Fetten verarbeitet und schwach parfümiert werden, weshalb sie namentlich seitens russischer Fabrikanten als Füllmittel bzw. als ein Seifensurrogat von unbestrittenem Reinigungswerte häufiger verwendet werden. Neben der guten Schaum- und Waschkraft besitzen die Naphthenseifen aber eine Eigenschaft, die sie für therapeutische Zwecke besonders brauchbar erscheinen läßt, nämlich ein relativ hohes Desinfektionsvermögen. Aus diesem Grunde wird auch sowohl die Naphtha selbst wie ihre Destillate von den kaukasischen Völkern seit alters her zu Heilzwecken verwandt, ebenso wie die naphthensauren Salze seitens ihrer Produzenten auch direkt als „Desinfektionsseife“ gehandelt werden³⁾, obwohl diese Alkalisalze eine geringere Wirkung besitzen als die freien Säuren. Die Naphthensäuren selbst wirken in Konzentrationen von 1 : 100 etwa ebenso stark auf pathogene Bakterien ein, wie eine 3proz. Lösung von Carbolsäure, indem Staphylokokken z. B. von einer 1proz. Naphthensäureemulsion in weniger als 30 Minuten abgetötet werden⁴⁾.

Da die Naphthensäuren nach einer von Breda angegebenen Methode durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und darauf folgende Destillation⁵⁾ auch hell und geruchlos gewonnen werden können, dürften sie

¹⁾ Heller, Über die Bedeutung des Seifenzusatzes zu Desinfektionsmitteln. Arch. f. Hyg. 47, S. 213. 1903.

²⁾ „Mylo“ im Russischen = Seife.

³⁾ Siehe Seifensiederztg. 1907, S. 509.

⁴⁾ Siehe Seifensiederztg. 1903, S. 656.

⁵⁾ D. R. P. Nr. 179 564.

vielleicht auch direkt an Stelle der heute aus Erdöldestillaten unter Verwendung von Seifen hergestellten Desinfektionsmittel als antiseptischer Zusatz für pilierte Seifen brauchbar sein¹⁾.

Unter diesen hier zuletzt genannten Präparaten aus Erdöldestillaten ist als das älteste besonders das aus einer Rohnaphtha armenischer Herkunft gewonnene Naftalan hervorzuheben, eine grünlich-schwarze, konsistente Salbenmasse, die neutral reagiert und mit Wasser oder Glycerin emulgierbar ist. Seiner Zusammensetzung nach ist es ein mit wenig Seife versetztes, nahezu reines Mineralfett, das auch für die Fabrikation reduzierend und jucklindernd wirkender Seifen verwandt wird²⁾. Seine Konkurrenzpräparate sind das Nafalan (Nafalan-Ges. zu Magdeburg), das Sapolan (Jean Zibell & Co. Triest), das Ropolan (Milde & Rößler, Prag) und das Petrosapol (G. Hell & Co., Troppau), sämtlich Naphthaprodukte, die durch den nötigen Seifenzusatz konsistent gemacht sind und als Salbengrundlage für Mittel gegen Scabies, Ekzeme usw. Verwendung finden.

¹⁾ Naphthenseifen werden in Baku sowohl als Surrogat wie als Desinfektions- und Haushaltseifen in den Handel gebracht durch die Firmen Feigl & Co., Schriro & Co., Batentzeff und Gebr. Nobel.

²⁾ H. Rohleder, Medikamentöse Seifen bei Hautkrankheiten. Berl. Klinik 1901, Heft 158.

III

eine
sein
Mil
Zusin v
Mit
als
erh
flus
spr
löse
für
in e
Ant
nen
abe
5%
Des
bes
mit
kur
ren
bol

spi

Pha