

2. *Flüchtige Fettsäuren.*

Flüchtige Fettsäuren, und zwar vorwiegend Essigsäure, etwas Ameisensäure und Buttersäure sind in geringen Mengen in jedem normalen Harn enthalten; diese wurden auch im Harne der Tiere vorgefunden. Im normalen Harn beträgt nach Rokitansky der Gehalt an diesen Fettsäuren in der Tagesmenge (1500 g) im Durchschnitt 0,05 g; v. Jacksch fand niedere Werte (0,008—0,009). Eine Steigerung dieser eben genannten Menge wurde beobachtet nach ausschließlicher Ernährung mit Mehlspeisen. Unter pathologischen Verhältnissen — Lipacidurie — weist eine Vermehrung der flüchtigen Fettsäuren auf eine starke Resorption von Zersetzungsprozessen im Organismus hin; so können die Fettsäuren erheblich vermehrt sein bei hohem kontinuierlichem Fieber, außerdem bei Leberstörungen mit Destruktion des Lebergewebes (Leberkrebs, Lebersyphilis), in seltenen Fällen bei Diabetes mellitus, bei der Pneumonie nach der Krisis, bei Leukämie, bei eitriger und jauchiger Pleuritis. Bei der ammoniakalischen Gärung des Harnes nimmt die Menge der flüchtigen Fettsäuren in hohem Maße zu, so daß solche Harne bis 15mal soviel flüchtige Fettsäuren enthalten als frischer Harn.

Als Material zur Bildung der Fettsäuren muß das Eiweiß betrachtet werden, da bei der Oxydation desselben solche Fettsäuren entstehen; hauptsächlich sind an der Bildung dieser Säuren aber auch die Kohlehydrate beteiligt, indem wahrscheinlich Kohlehydrate durch Vergärung oder durch Bakterien in diese flüchtigen Säuren umgewandelt werden, die unvollkommen zur Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser kommen; ja man hat gefunden, daß bei Diabetikern durch bakterielle Einwirkung infolge eines infektiösen Blasenkatarrhes der Harnzucker bereits in der Blase in Milchsäure und namentlich Buttersäure umgewandelt worden war. Auch die Fette müssen als Quelle für das Entstehen der Fettsäuren angesehen werden.

Ameisensäure fand sich im Harn von Diabetikern und Leukämischen, Essigsäure in größerer Menge im Harn nach der alkalischen Gärung, auch bei akutem Gelenkrheumatismus und hohem Fieber.

Propionsäure wies v. Jacksch in einem Falle bei schwerem Diabetes nach; auch wurde diese Säure im vergorenen diabetischen Harne gefunden.

Buttersäure war nachweisbar bei Pneumonie, im Harne Schwangerer und ebenfalls im vergorenen Zuckerharne,

Baldriansäure bei Typhus, Pocken, akuter Leberatrophie (Frerichs), bei Lebersyphilis (v. Jacksch).

Flüchtige Fettsäuren mit hohem Molekulargewicht konstatierte F. Blumenthal in je einem Falle von Erysipelas capitis und Typhus abdominalis.

Feste Fettsäuren neben Ölsäure wurden in vermehrter Menge im Harn nach Phosphorvergiftungen gefunden (Mürner).

Darstellung und Nachweis.

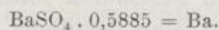
Man entfernt aus einer möglichst großen abgemessenen mit verdünnter Phosphorsäure versetzten Menge ganz frischen Harnes durch Einleiten von Wasserdämpfen die flüchtigen Säuren und fängt das Destillat auf.

Man gibt in einen geräumigen Rundkolben den mit Phosphorsäure oder verdünnter Schwefelsäure im Überschuß angesäuerten Harn und läßt durch den Kolbeninhalt die in einem anderen Rundkolben entwickelten Wasserdämpfe streichen, die die flüchtigen Fettsäuren mitnehmen und abgekühlt in die Vorlage bringen. Man destilliert, bis das Übergehende nicht mehr sauer reagiert, neutralisiert das Destillat mit kohlensaurem Natron, verdampft zur Trockne und zieht den Salzlückstand wiederholt in der Wärme mit absolutem Alkohol aus. Fettsaures Natron, aber auch Benzoesäure und Phenole als Salze, gehen in Lösung. Diese wird verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die wässrige Lösung nach starkem Abkühlen mit Schwefelsäure versetzt und bei 0° stehen gelassen. Ausgeschiedene Benzoesäure filtriert man ab, das Filtrat neutralisiert man mit Soda und schüttelt es mit Äther aus, wodurch die Phenole entfernt werden; die wässrige Lösung wird dann unter Zusatz von Säure abermals wie angegeben destilliert.

Von diesem Destillate prüft man eine kleine Probe nach Sättigung mit Ammoniak durch Kochen mit Silbernitrat oder Quecksilberchlorid auf Ameisensäure. Ist diese zugegen (s. Eigenschaften), so zerstört man diese in dem Destillate durch Kochen mit Quecksilberoxyd, sättigt dann mit kohlensaurem Natron, filtriert, konzentriert und läßt zum Auskristallisieren stehen; ist Essigsäure vorhanden, so scheidet sich essigsaures Natron aus, das als solches leicht durch die später angegebenen Reaktionen zu erkennen ist. Die Mutterlauge von der Ausscheidung des essigsauren Natrons säuert man mit Phosphorsäure an und destilliert wieder, gibt dann zum Destillat Barytwasser im Überschuß, leitet Kohlensäure bis zur neutralen Reaktion ein, erhitzt zum Kochen behufs

Zerlegung allenfalls gebildeten zweifach kohlensauren Baryts, filtriert und konzentriert auf ein kleines Volumen. Zuerst scheidet sich das buttersaure Salz, weiter das propionsaure Barytsalz aus. Zur genauen und quantitativen Trennung der höheren Säuren gibt die Analyse des erhaltenen Baryt- oder Silbersalzes Auskunft, die man durch fraktionierte Fällung herstellt. Hierzu dürften wohl aber kaum die im Harn vorhandenen Fettsäuren, auch wenn große Mengen Harn verwendet werden, ausreichen.

Es soll nur bemerkt werden, daß die Barytsalze für die Wägung über 150° ohne Nachteil zum Trocknen erhitzt werden können, Silbersalze nicht über 100°. Den Silbergehalt erhält man durch Glühen einer gewogenen Quantität des Salzes im Porzellantiegel, den Barytgehalt nach dem Veraschen durch Lösen mit Salzsäure, Fällung mit Schwefelsäure und Glühen des schwefelsauren Baryts.



Man kann und wird sich in den meisten Fällen wohl begnügen, das nach der eben angegebenen Methode erhaltene Destillat mit $\frac{1}{10}$ Normallauge zu titrieren und den Verbrauch der hierzu nötigen Kubikzentimeter anzugeben. In diesem neutralisierten Destillate kann man, wie angegeben, auf die einzelnen Säuren prüfen.

Eigenschaften und charakteristische Reaktionen.

Ameisensäure. $\text{H}-\text{COOH}$.

Riecht stechend, siedet bei 99°.

Der Nachweis derselben beruht auf der reduzierenden Wirkung, welche dieselbe auf Verbindungen edler Metalle ausübt.

1. Erwärmt man die wässrige Lösung der Ameisensäure oder eines ihrer Salze mit Quecksilberchlorid, so entsteht eine weiße Trübung von Quecksilberchlorür, die nach weiterem Erwärmen in metallisches Quecksilber (graue Abscheidung) übergeht.
2. Mit Silbernitratlösung versetzt, tritt schon in der Kälte, beim Erwärmen sofort, vollständige Reduktion des Silbers ein.
3. Mit fein verteiltem Quecksilberoxyd erwärmt, findet unter Kohlensäureentwicklung Abscheidung von metallischem Quecksilber statt.

1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge = 0,0046 g CH_2O_2 .

Trennen läßt sich die Ameisensäure auch durch die Unlöslichkeit des Zinksalzes in absolutem Alkohol (Haberland).

Essigsäure. CH_3COOH .

Riecht stechend sauer, siedet bei 118° . Das Natronsalz kristallisiert leicht; essigsäures Silber ist in heißem Wasser löslich und kristallisiert beim Erkalten in dünnen glänzenden Nadeln wieder aus.

1. Mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Alkohol gelinde erwärmt entwickelt sich der charakteristische Geruch nach Essigäther.
2. Eisenchlorid färbt, wie aber auch die Ameisensäure, tief rot,
3. Erhitzt man ein essigsäures Salz mit Arsenigsäureanhydrid trocken in einem Reagensglase, so entsteht Kakodyloxyd, eine Substanz von penetrantem Geruche.

1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge = 0,0060 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

Das Barytsalz enthält 53,78 % Baryum,

Das Silbersalz „ 64,65 % Silber.

Propionsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

Riecht ähnlich wie Essigsäure, liefert mit Eisenchlorid, Arsenigsäureanhydrid ähnliche Reaktionen wie die Essigsäure. Das Silbersalz kristallisiert in weißen Nadeln, das Barytsalz in rhombischen Prismen oder glänzenden Nadeln.

Barytsalz enthält 48,47 % Baryum,

Silbersalz „ 59,63 % Silber.

Buttersäure. $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

Farblose, unangenehm ranzig riechende Flüssigkeit, die bei -19° zu einer perlmutterglänzenden Masse erstarrt. Siedet bei 163° .

Charakteristisch ist das Silbersalz, ein weißgelblicher kristallinischer Niederschlag.

Barytsalz enthält 44,10 % Baryum,

Silbersalz „ 55,34 % Silber.

Baldriansäure. $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$.

Riecht nach Baldrian oder faulem Käse, siedet bei 175°C .; die Salze kristallisieren leicht.

Barytsalz enthält 40,46 % Baryum,

Silbersalz „ 51,63 % Silber.