gezeigt hat, bildet das propionsaure Silberoxyd mit dem essigsauren Silberoxyd ein zu gleichen Aequivalenten zusammengesetztes Doppelsalz, und es läßt sich daher erwarten, daß auch andere Salze beider Säuren entsprechende Verhältnisse zeigen werden. Berzelius glaubte zwar auch Buttersäure in der Pseudo-Essigsäure nachgewiesen zu haben; da er aber keine quantitativen Versuche anstellte und die der Buttersäure so ähnliche Propionsäure damals (1843) noch nicht entdeckt war, so darf man vielleicht eine Verwechslung dieser beiden Säuren annehmen, oder auch voraussetzen, daß die drei Säuren Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure als Producte der Gährung des weinsauren Kalks auftraten.

Ueber die Oxydation des Ammoniaks im menschlichen Körper:

von *H. Bence Jones*.

In der letzten Ausgabe von Lehmann's *Thierchemie*, Bd. II, S. 363, findet sich ein sehr entschiedener Ausspruch gegen die Schlußfolgerung, zu welcher ich auf Grund einiger Versuche gelangte, die in den *Philosophical Transactions* für 1851 beschrieben sind *).

Ich betrachtete es als bewiesen, daß Ammoniak bei seinem Durchgang durch den menschlichen Organismus wenigstens theilweise zu salpetriger Säure werde. Lehmann wendet dagegen ein :

1) Das von mir angewendete Verfahren habe nothwendig eine Reaction ergeben müssen, welche der durch salpetrige

*) Vergl. diese *Annalen* LXXXII, 368.

Säure hervorgebrachten gleiche. (Lehmann's Worte sind : „Es wäre nun leicht einzusehen, daß schweflige Säure, durch welche bekanntlich Jodwasserstoff zersetzt wird, in die Vorlage übergeht und so jene vermeintliche salpetersaure Reaction bedingt“.)

2) Bei der Destillation des mit Salpetersäure versetzten Harns mit Phosphorsäure an der Stelle von Schwefelsäure könnte keine Spur einer blauen Färbung durch Stärkmehl und Jodkalium hervorgebracht werden. („Das nach Anwendung von Phosphorsäure erhaltene Destillat giebt aber auch jene vermeintliche salpetersaure Reaction nicht, ja selbst dann nicht, wenn dem Harn vorher absichtlich einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden waren“.)

Ich hielt es für weniger angemessen, eine Entgegnung an Lehmann auf die Erinnerung zu beschränken, daß, wie ich ausdrücklich angegeben, auch die Reactionen mit Indigo und mit schwefelsaurem Eisenoxydul angewendet worden waren und ebenso entschieden die Anwesenheit salpetriger Säure in dem Harn nachgewiesen hatten, als dieß mit Price's Reaction*) der Fall gewesen war, und daß schweflige Säure bei diesen Reactionen unmöglich dieselbe Wirkung, wie salpetrige Säure, hervorgebracht haben konnte. Angemessener erschien es mir, die in Lehmann's Laboratorium über die Wirkung der schwefligen Säure und über den Einfluß der Phosphorsäure, wenn diese bei der Destillation des Harns an der Stelle der Schwefelsäure angewendet wird, angestellten Versuche zu wiederholen. Ich war glücklich genug, Hrn. Malone's Beistand für die Fortsetzung dieser Versuche von Tag zu Tag zu gewinnen, welche durch Dr. Hofmann's Gefälligkeit in dem College of Chemistry angestellt werden konnten.

*) Vergl. diese Annalen LXXXII, 369.

1) Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Stärkmehl, Jodkalium und sehr verdünnte Salzsäure.

Es ist keineswegs eine bekannte Sache, daß die schweflige Säure die Jodwasserstoffsäure zersetzt. Im Gegentheil sollte sie der Theorie nach kein Jod in Freiheit setzen, und der Erfahrung nach setzt sie nicht nur kein Jod in Freiheit, sondern sie verhindert sogar das Freiwerden des Jods und läßt die blaue Färbung nicht zu Stande kommen, wenn das Verfahren von Price angewendet wird und salpetrige Säure zugegen ist; und wenn schweflige Säure nach dem Auftreten der blauen Färbung zugesetzt wird, so verschwindet diese.

Reine schweflige Säure wurde bereitet; etwas Salpeter wurde geschmolzen, und eine verdünnte Lösung bereitet, welche bei der Prüfung nach Price's Verfahren (mit Stärkmehl, Jodkalium und sehr verdünnter Salzsäure) sogleich tief blaue Färbung gab; aber wenn die Salpeterlösung vorher mit viel oder wenig schwefliger Säure versetzt worden war, entstand gar keine blaue Färbung; und wenn, an der Stelle der Salpeterlösung, viel oder wenig schweflige Säure allein zugesetzt wurde, so liefs sich, Lehmann's Angabe entgegen, keine Zersetzung der Jodwasserstoffsäure wahrnehmen.

Wurde ein mit jodsaurem Kali verunreinigtes Jodkalium an der Stelle von reinem angewendet, so trat natürlich sogleich blaue Färbung auf. Ich kann nur vermuthen, daß Lehmann auf diese Art die Reaction erhielt, welche er mit Unrecht der Einwirkung der schwefligen Säure auf Jodwasserstoff zuschrieb, wenn nicht in der That gar keine schweflige Säure zugegen und die Säure des Destillats unneutralisirt geblieben war. Doch hat Lehmann so gut Recht als Unrecht, wenn er sagt, daß das Verfahren von Price zum Nachweis salpetriger Säure unsicher ist, falls schweflige Säure zugegen ist. Diefs ist allerdings der Fall, aber nicht, wie er meint, weil die schweflige Säure ebenso wirkt wie die

salpetrige Säure und Jod in Freiheit setzt, sondern deswegen, weil sie die gerade entgegengesetzte Wirkung ausübt und das Freiwerden von Jod hindert, selbst wenn salpetrige Säure in geringer Menge zugegen ist.

Es ist möglich, daß bei der Destillation des Harns mit Schwefelsäure, wenn dieselbe allzu lange fortgesetzt wird, schweflige Säure entstehen und die Nachweisung von salpetriger Säure in dem Harn nach Price's Verfahren so verhindert werden kann. Auch können einzelne Portionen des Destillats mit den Wandungen der heißen Retorte in Berührung kommen, so daß die Schwefelsäure bei ihrer Einwirkung auf die organische Substanz zersetzt und schweflige Säure in geringer Menge gebildet werden kann. Die so entstandene schweflige Säure zersetzt aber nicht die Jodwasserstoffsäure, sondern läßt dieselbe sich wieder bilden, wenn nach Price's Verfahren Jod durch salpetrige Säure in Freiheit gesetzt worden ist.

2) Nach Lehmann's Angabe zeigte die Flüssigkeit, welche bei der Destillation von mit einigen Tropfen Salpetersäure versetztem Harn mit Phosphorsäure erhalten wurde, nach Price's Verfahren keine Reaction auf salpetrige Säure.

Folgende Versuche wurden mit aller Vorsicht angestellt.

Wasserfreie Phosphorsäure wurde dargestellt und zeigte sich bei der Prüfung frei von salpetriger Säure. Gesunder Harn wurde mit etwas reinem salpetersaurem Kali versetzt (1 Unze des ersteren mit 2 Grains des letzteren) und mit Phosphorsäure destillirt (10 Unzen Harn, 20 Grains salpetersaures Kali und 1 Unze wasserfreie Phosphorsäure). Nach der Concentration der neutralisirten Flüssigkeit liefs sich salpetrige Säure nach allen Verfahrungsweisen, namentlich mittelst Indigo, mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls und nach Price's Verfahren, nachweisen.

Bei einem zweiten Versuch, wo 5 Unzen Harn mit 5 Grains salpetersauren Kalis und $\frac{1}{2}$ Unze wasserfreier Phosphorsäure destillirt wurden, liefs sich gleichfalls salpetrige Säure nach allen Verfahrungsweisen auffinden. Die Destillation war fortgesetzt worden, bis der Inhalt der Retorte zähe war.

Bei einem dritten Versuch wurden 3 Unzen Harn mit $1\frac{1}{2}$ Grain salpetersaurem Kali und 3 Drachmen eisförmiger Phosphorsäure destillirt; das Destillat ergab nach dem Neutralisiren und Eindampfen keine Spur salpetriger Säure. Derselbe Harn gab bei Destillation mit eben so viel salpetersaurem Kali und 3 Drachmen Schwefelsäure ein Destillat, in welchem nach dem Neutralisiren und Eindampfen sich salpetrige Säure aufs Bestimmteste nachweisen liefs.

In meiner früheren Abhandlung zeigte ich, dafs bei Destillation mit Schwefelsäure, wenn nur $\frac{1}{10}$ Grain salpetersaures Kali dem Harn zugesetzt worden war, sich salpetrige Säure im Destillat nachweisen liefs.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die Destillation mit Schwefelsäure der mit Phosphorsäure vorzuziehen ist; aber selbst bei Anwendung der letzteren Säure läfst sich die salpetrige Säure nachweisen, wenn Ein Grain salpetersaures Kali Einer Unze Harn zugesetzt war.

Ich versuchte dann, ob salpetrige Säure in dem Harn nachzuweisen sey, welcher, nach dem Einnehmen eines Ammoniaksalzes gelassen, mit Phosphorsäure an der Stelle von Schwefelsäure destillirt worden war.

Zwei Drachmen Salmiak wurden in sieben Unzen destillirten Wassers eingenommen. Der Harn wurde während der darauf folgenden sechs Stunden gesammelt. Zwölf Unzen von diesem Harn wurden mit Einer Unze wasserfreier Phosphorsäure destillirt. In dem Destillat liefs sich nach dem Con-

centriren nach dem Verfahren von Price keine salpetrige Säure nachweisen.

Derselbe Versuch wurde noch einmal wiederholt, ohne besseres Resultat.

Bei einem andern Versuch wurde Schwefelsäure, 6 Drachmen auf 12 Unzen Harn, an der Stelle der Phosphorsäure angewendet. Das Destillat gab mit Chlorbarium einen sehr schwachen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag; eine Spur Schwefelsäure war also in die Vorlage übergegangen. Das Destillat wurde mit reinem kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und eingedampft; salpetrige Säure liefs sich in ihm sofort, mittelst Indigo und schwefelsauren Eisenoxyduls ebenso, als nach Price's Verfahren, nachweisen. Ein Theil des Destillats, welche der Luft ausgesetzt blieb, zeigte am anderen Tage nicht mehr die Eigenschaft, Jod frei zu machen. Diefs rührte her vom Uebergang der salpetrigen Säure in Salpetersäure.

Reines salpetersaures Kali giebt mit Stärkmehl, Jodkalium und verdünnter Salzsäure keine Färbung, aber nach dem Schmelzen bewirkt es sofort das Freiwerden von Jod. Die Lösung des geschmolzenen salpetersauren Kalis verliert diese Eigenschaft beim Stehen an der Luft, erhält sie aber wieder, wenn sie zur Trockne abgedampft und der Rückstand geschmolzen und wieder gelöst wird.

Bei einem andern Versuche wurden sechs Unzen Harn, die vor dem Einnehmen von Salmiak gelassen worden waren, mit einer halben Unze Schwefelsäure destillirt; das Destillat war sehr sauer und gab mit Chlorbarium einen schwachen Niederschlag; es wurde schwach alkalisch gemacht, bis auf einen kleinen Rückstand eingedampft, und in ihm liefs sich keine salpetrige Säure nachweisen. Zwei Drachmen Salmiak wurden dann in sieben Unzen destillirten Wassers eingenommen, und acht Unzen des Harns, welcher in den folgenden vier Stunden

gelassen wurde, mit einer halben Unze Schwefelsäure destillirt. Das Uebergelassene wurde fractionirt aufgefangen; die erste Portion ergab bei der Prüfung nach Price's Verfahren keine Färbung, sie enthielt eine geringe Spur schwefliger Säure. Die zweite Portion reagirte stark sauer; sie wurde schwach alkalisch gemacht, bis beinahe zur Trockne eingedampft und liefs nun ganz bestimmt die Anwesenheit von salpetriger Säure erkennen, sowohl nach Price's Verfahren als auch durch Entfärbung von Indigotinctur.

Es liefs sich also vor dem Einnehmen des Ammoniaksalzes salpetrige Säure in dem Harn nicht entdecken, während nach demselben die Anwesenheit von salpetriger Säure sich sowohl durch das Verfahren von Price als auch durch die Reaction auf Indigo nachweisen liefs.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor :

1) dafs bei der Prüfung auf salpetrige Säure nach Price's Verfahren schweflige Säure gerade die entgegengesetzte Wirkung hervorbringt, als salpetrige Säure, und sogar das Abscheiden von Jod aus Jodwasserstoffsäure durch salpetrige Säure verhindert;

2) dafs Phosphorsäure bei der Destillation mit Harn, welcher salpetersaures Kali enthält, salpetrige Säure frei macht, obgleich bei Anwendung der Phosphorsäure sich die salpetrige Säure nicht so leicht nachweisen läfst, als bei Anwendung der Schwefelsäure.

Die Versuche, welche Herr Jaffé *) in Lehmann's Laboratorium anstellte, beweisen also keineswegs in der Art, wie diefs Lehmann annahm, dafs Price's Verfahren zur Prüfung auf salpetrige Säure unzulässig ist; und bei der Wiederholung einiger meiner früheren Versuche komme ich noch immer zu der Schlufsfolgerung, es lasse sich nach dem

*) Journ. f. pract. Chemie LIX, 238

Einnehmen von Ammoniak Salpetersäure im Harn auffinden, aber die Menge, die sich nachweisen läßt, sey so klein, daß die empfindlichste Methode zur Auffindung derselben anzuwenden ist. Diefs beweist indess Nichts dagegen, daß eine viel größere Menge bei dem Verfahren, die Säure aus dem Harn abzuscheiden, verloren gehen kann.

Mafsanalytische Bestimmung des Kupfers ;

von *Carl Mohr* in Coblenz.

Zu den vielen bereits bekannten mafsanalytischen Bestimmungsarten des Kupfers möge die folgende, die in einzelnen Fällen sehr bequem ist, noch hinzutreten.

Die bekannte Thatsache, daß Kupferoxydsalze von metallischem Eisen gefällt werden und dieses in Oxydul übergeht, liegt dem Verfahren zu Grunde. Die Menge des Eisenoxydulsalzes wird durch übermangansaures Kali bestimmt.

Man bringt das gelöste Kupfersalz mit einigen Tropfen Salzsäure und etwa $\frac{1}{4}$ reinem Kochsalz in ein mit einem eingeriebenen Stöpsel gut schließendes Glas und dazu eine Anzahl weicher Eisendrähte. Es tritt sogleich die Reduction ein, die durch eine gelinde Wärme von 25 bis 30 Graden R. beschleunigt wird. In dem Mafse, als die Ausscheidung des Kupfers vor sich geht, wird die Oberfläche der Reduction größer, so daß in einer Zeit von 1 bis 2 Stunden alles Kupfer metallisch ausgeschieden ist. Es läßt sich alsdann durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung keine Spur Kupfer nachweisen. — Es ist dabei folgendes zu beachten. Die Lösung darf nicht zu sauer seyn, indem alsdann sich neben der Reduction noch Eisen auflöst. Auch ist es gut, keine zu starke