DAS KUPFER

VOM STANDPUNKTE DER

GERICHTLICHEN CHEMIE, TOXICOLOGIE UND HYGIENE.

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER

REVERDISSAGE DER CONSERVEN UND DER KUPFERUNG DES WEINS UND DER KARTOFFELN

VON

DR. A. TSCHIRCH,

O. Ö. PROFESSOR DER PHARMAKOGNOSIE, PHARMAZEUT. UND GERICHTL. CHEMIE AN DER MEDIZIN. FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT BERN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1893.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0001-1
DFG

Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart.

Handwörterbuch
der öffentlichen und privaten
GESUNDHEITSPFLEGE.

In Verbindung mit Gelehrten und Praktikern
herausgegeben von
Dr. Otto Dammer.

Für Medizinalbeamte, Aerzte, Apotheker, Chemiker, Verwaltungsbeamte, Beamte der Kranken- und Unfallversicherung, Fabrikbesitzer, Fabrikinspektoren, Nationalökonomen, Landwirte, Ingenieure und Architekten.

60 Bogen Lexikon-Oktav. 1891. Mit zahlreichen Abbildungen im Text.

Preis broschiert 24 Mk. In elegantem und solidem Halbfranzband 27 Mk.

Die Fragen der Gesundheitspflege stehen gegenwärtig im Vordergrund des öffentlichen Interesses, die Aerzte legen mehr denn je Wert auf Studium und Pflege der Hygiene, Staats- und Kommunalbehörden wenden ihr immer wachsende Aufmerksamkeit zu und der Kreis derer, welche ihr Beruf mit der Volks- und privaten Gesundheitspflege in Verbindung bringt, dehnt sich beständig aus. Man beginnt immer allgemeiner die Bedeutung der Hygiene für das gesamte Leben zu begreifen und überall ist das Bestreben erwacht, sich über die Grundlehren dieser Wissenschaft zu unterrichten.

Solchem Bedürfnis will das vorliegende Werk gerecht werden, indem es in leicht handlicher Form auf alle Fragen Auskunft erteilt, welche das Gebiet der Gesundheitspflege berühren. Dabei geht es in vielen Teilen weit über den Rahmen der hygienischen Lehrbücher hinaus, **indem es namentlich auch die sozialen Verhältnisse eingehend berücksichtigt.** Das Handwörterbuch steht in allen Teilen auf dem neuesten Standpunkt wissenschaftlicher Forschung.

Handbuch
der
Anorganischen Chemie.

Unter Mitwirkung von
Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger, Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach, Prof. Dr. von Sommaruga, Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel
herausgegeben von
Dr. Otto Dammer.

3 Bände. I. Band. 1892. gr. 8. geh. M. 20.—

Das Werk wird in drei Bänden von je ca. 50 Bogen erscheinen und im Jahre 1893 vollendet vorliegen. Das gesammte Manuskript zum III. Band befindet sich in den Händen der Verlagshandlung, das Manuskript zum II. Band beim Herausgeber. **Rasches Erscheinen der Schlussbände ist somit gesichert.**

Soeben erschien:

Lehr[illegible] nen.

Mit

ULB Düsseldorf
+4171 362 01

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0002-7
DFG

DAS KUPFER

VOM STANDPUNKTE DER

GERICHTLICHEN CHEMIE, TOXICOLOGIE UND HYGIENE.

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER

REVERDISSAGE DER CONSERVEN UND DER KUPFERUNG DES WEINS UND DER KARTOFFELN

VON

DR. A. TSCHIRCH,
O. Ö. PROFESSOR DER PHARMAKOGNOSIE, PHARMAZEUT. UND GERICHTL. CHEMIE
AN DER MEDIZIN. FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT BERN.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
– Medizinische Abt. –
DÜSSELDORF
V 607

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1893.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0003-3
DFG

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0004-8
DFG

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

I. Theil.

1. Vorkommen von Kupfer in Nahrungs- und Genussmitteln, Drogen etc. 3
2. Aufnahme und Speicherung von Kupfer durch die Pflanze und das Thier 11
3. Künstliche Kupferung von Nahrungs- und Genussmitteln 21
4. Kupfersalze als Bekämpfungsmittel pflanzlicher Parasiten 44
5. Kupferne Geschirre 58

II. Theil.

1. Ist Kupfer ein Gift? 67
   a) Beobachtungen am Thier 67
   b) Beobachtungen am Menschen 101
2. Gibt es eine chronische Kupfervergiftung? 106

III. Theil.

Gesetzliche Bestimmungen, das Kupfer betreffend 115

Schluss 133

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0005-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0006-0
DFG

Einleitung.

Unter den Gegenständen, welche mir als Mitglied des Sanitätscollegii in Bern im Laufe der letzten Jahre zur Berichterstattung und Begutachtung vorlagen, befanden sich besonders zahlreiche Nahrungs- und Genussmittel, bei denen die Frage, ob dieselben durch gesundheitsschädliche Farben gefärbt seien, gestellt war. Soweit es sich um Theerfarben handelte, habe ich diese, meist als Obergutachten dem Sanitätscollegium übergebenen, Expertisen bereits auszugsweise besprochen[1]). Das Ergebniss dieser Expertisen war, dass das Sanitätscollegium 1890 sich meinem Antrage, den § 1 der „Farbstoffverordnung", welcher alle Theerfarben schlechthin verbot[2]), abzuändern, anschloss, und die Regierung in der neuen Verordnung[3]) die Theerfarben als Färbemittel generell erlaubte, aber eine Liste der schädlichen bez. verdächtigen Theerfarben, deren Anwendung verboten ist, beigab[4]). Dieser Standpunkt der Färbefrage gegenüber erscheint berechtigt, da der Arsengehalt der Anilinfarben

[1]) Ueber das Färben von Nahrungs- und Genussmitteln mit natürlichen und künstlichen Farbstoffen. Schweiz. Wochenschrift f. Pharmacie 1891.

[2]) Verordnung, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben etc. Bern, 10. August 1889.

[3]) Verordnung vom 15. November 1892.

[4]) Verboten sind: Pikrinsäure, Dinitrokresol (Synonyme: Safransurrogat, Goldgelb, Victoriagelb, Victoriaorange, Anilinorange). Martiusgelb, Dinitro-α-Naphtol (Synonyme: Naphtolgelb, Naphtalingelb, Manchestergelb, Safrangelb, Jaune d'or). Aurantia, Natron- oder Ammoniaksalz von Hexanitrodiphenylamin (Synonym: Kaisergelb). Orange II, Sulfanilsäure-Azo-β-Naphtol (Synonyme: β-Naphtolorange, Tropaeolin 000 Nr. 2, Mandarin, Goldorange, Mandarin G extra, Chrysaurin). Metanilgelb, Natronsalz der m-Amidobenzolmonosulfosäure-Azo-Diphenylamin. Safranin (Synonyme: Pink, Roseïn, Anilinrosa). Diese Liste ist unter Hinzufügung von Methylenblau und Aethylenblau auch von dem Verein schweizerischer analytischer Chemiker acceptirt worden (Schweiz. Wochenschr. f. Pharmacie 1891). Die belgische Ministerialverordnung vom 17. Juni 1891 (Veröffentl. des kais. Gesundheitsamtes 1892, S. 298 u. 315) stellt sich auf den gleichen Standpunkt und führt ausserdem die Theerfarbstoffe besonders auf, die anderwärts (z. B. in Frankreich vom Comité consultatif 1891) à faible dose bei Nahrungsmitteln tolerirt werden (vergl. Veröffentl. des kais. Gesundheitsamtes 1892, S. 379).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0007-5 DFG

schon jetzt bei 99% derselben ins Reich der Fabel gehört [1]), eine Reihe anderer Theerfarben sich aber als durchaus nicht harmlos erwiesen hat. Es erschien daher geboten, über die Forderungen des deutschen Nahrungsmittelgesetzes vom 5. Juli 1887, welches alle Theerfarben mit einziger Ausnahme des Corallins als zulässig erklärt, hinauszugehen.

Sehr viel schwieriger lagen die Dinge bei einer anderen Färberei, die in letzter Zeit viel von sich reden machte und zuerst in Frankreich und Belgien, dann auch in Deutschland und der Schweiz zu lebhaften Discussionen Veranlassung gab: der Kupferung der Conserven. Da diese wichtige Angelegenheit auch hier actuell geworden ist, habe ich sie im Zusammenhange mit den übrigen „Kupferungen" studirt und gebe im Folgenden die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen in Verbindung mit einer kritischen Behandlung der gesammten Kupferfrage. Ich habe die Literatur, soweit als mir möglich war, benutzt und citirt. Ich glaube aber nicht Vollständigkeit erzielt zu haben, da die Zahl der Arbeiten Legion ist.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf drei Punkte, erstlich auf die Frage: Wird Kupfer durch die Pflanze vom Boden und durch die Blätter aufgenommen? Ferner: In welcher Form findet es sich in der Pflanze bei Zuführung von Kupfersalzen und in den Conserven bei Kupferung derselben? und endlich: Sind Kupfersalze, besonders das Kupferphyllocyanat, für den Organismus schädlich und in welchen Dosen?

Die zuletzt erwähnte Frage war natürlich nur auf dem Wege des Thierversuches, pharmakologisch, zu lösen, und habe ich mich daher, um die Versuche exact durchführen zu können, mit meinem Collegen Dr. *Demme*, Professor der Pharmakologie in Bern, verbunden, der denn auch in Gemeinschaft mit Herrn Dr. *Lang* die Thierversuche ausgeführt hat. Leider sind sowohl Prof. *Demme* wie Dr. *Lang* mittlerweile gestorben und es ist mir nicht mehr möglich, ihnen für ihre Mühewaltung zu danken. Ich habe aber am Schlusse der Arbeit die Ergebnisse ihrer Versuche aus den Protocollen zusammengestellt und wenigstens dies gerettet. Selbstverständlich war beabsichtigt, die Frage noch weiter zu studiren als es geschehen, aber der Tod der beiden vortrefflichen Experimentatoren hat die Versuche doch erst unterbrochen, als sie in einem sehr vorgerückten Stadium sich befanden, und die wesentlichsten Ergebnisse bereits unter Dach gebracht waren.

Bei meinen Untersuchungen wurde ich von den Herren Dr. *Oesterle* und *Dieterich* unterstützt.

[1]) Vergl. auch *Oesterle*, Schweiz. Wochenschr. f. Pharmacie 1890, S. 237.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0008-1 DFG

I. Theil.

1. Vorkommen von Kupfer in Nahrungs- und Genussmitteln, Drogen etc.

Kupfer ist in den letzten Jahrzehnten fast überall da gefunden worden, wo man darnach suchte, grosse Mengen des zu untersuchenden Objectes in Arbeit nahm und die empfindlichsten Reagentien anwendete. Sein ubiquistisches Vorkommen ist damit bewiesen. Immerhin sind die gefundenen Mengen so verschieden, dass es sich doch verlohnt, einen Blick auf die Angaben der verschiedenen Autoren zu werfen.

Fast in allen natürlichen Mineralwässern und deren Ockerabsätzen hat man Kupfer in Spuren gefunden [1]). So im Wasser von Saidschütz, Teplitz, Ems, Schwalbach, Wiesbaden, Pyrmont, Kissingen, Alexisbad, Wildungen u. a. Die künstlichen Mineralwässer sind nicht zurückgeblieben. Aber während bei den natürlichen das Kupfer dem Boden entstammt [2]), der, wie schon *Mulder* fand, stets kleine Mengen Kupfer enthält, — besonders in eisenhaltigen und Mergel- und Lehmböden traf *Walchner* [3]) fast immer Cu an — entstammt es bei ihnen den kupfernen Apparaten. In einem Sodawasser fand *Goldammer* [4]) Cu, auch in 20

---

[1]) Die Literatur in *Gmelin*'s Handbuch, 6. Aufl., 3. Bd., S. 584, eine grosse Zahl von Angaben ist gesammelt im Jahresbericht der Chemie 1847/48. Vergl. auch *Lerch*, Hydrochemie. Berlin 1864. S. 432.

[2]) Vergl. auch Compt. rend. 1846, p. 612.

[3]) *Taylor*, Gifte II, S. 476. Dass selbst destillirtes Wasser nicht ganz ohne Einfluss auf blankes Kupfer ist, theilt *Taylor* mit. Er fand, dass sich Spuren lösen. Mehr wurde von Flusswasser gelöst.

[4]) Pharm. Centralhalle 1889, S. 727.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0009-0

anderen, in München untersuchten, Mineralwässern ist es gefunden worden [1]). In einem z. Th. durch Kupferröhren geleiteten Trinkwasser fand *Reichardt* 0,8—7,2 Cu pro 1000000 g [2]) und *Roux* berichtet über eine Untersuchung mehrerer Brunnen von Rochefort [3]), wo sich 0,159 Cu im Liter fanden, welche Brunnen sich aber in der Nähe einer Kupferschmiede befanden. Er schliesst sich der Ansicht *Tardieu*'s und *Roussin*'s an, dass Alkalichloride die Kupferfeilspäne angreifen und das Cu als Chlorid löslich machen. In gewöhnlichem, absolut unschädlichem, jahrelang benütztem Brunnenwasser fand *Millardet* [4]) 0,005, *Levi* [5]) 0,00063, *Mach* [6]) 0,000007 Cu im Liter. Im destillirten Wasser hat *Thoms* [7]) Spuren von Cu nachgewiesen und dabei zugleich die Empfindlichkeitsgrenze der Kupferreagentien bestimmt. Er fand, dass Jodkalium (bes. Jodkalistärke) das empfindlichste Kupferreagens ist. Bei einer Verdünnung von 1 : 100000, wo Ammoniak (*Heine-Jaquelain*) schon ganz im Stiche lässt und Ferrocyankali nur noch eine eben erkennbare Färbung gibt [8]), reagirt Jodkali noch sehr deutlich. Die Grenze der Empfindlichkeit ist 1 : 500000. Die Empfindlichkeit des elektrolytischen Kupfernachweises (*Gayon* und *Bolle*) wird auf 1 : 1000000 angegeben [9]). Nach *Frühauf* und *Ursic* soll er sogar ermöglichen, 0,000002 im Liter zu finden. *Mach* [10]) verband die elektrolytische Kupferabscheidung mit dem colorimetrischen Nachweis mittelst Guajacblausäurelösung und konnte mit letzterem noch 0,00002 % Cu nachweisen. *Nessler* bemerkt, dass man mit Guajacblausäure Kupfer noch in Verdünnungen 1 : 2000 nachweisen könne. Die von *Aliamet* [11]) angegebene Reaction auf Kupfer mittelst kalt gesättigter, mit Pyrogallussäure versetzter Lösung von neutralem Natriumsulfit erlaubt — durch Rothfärbung — noch im

---

[1]) Apothekerzeitung 10, S. 148.

[2]) Archiv d. Pharm. 1873, S. 513.

[3]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1871, 14, p. 104. Der Boden enthielt an der Stelle 0,5 Cu pro kg.

[4]) Journ. d'agriculture pratique 1885, 2, Nr. 46.

[5]) In Görz, citirt bei *Mach*.

[6]) Weinlaube 1887.

[7]) Pharm. Centralhalle 1890, S. 31.

[8]) Dies stimmt mit der Angabe *Burcq*'s und *Charpentier*'s überein.

[9]) *Bergeret* und *Mayençon*, Jahresber. d. Pharm. 1874, S. 435.

[10]) Bericht über die Ergebnisse der im Jahre 1886 ausgeführten Versuche zur Bekämpfung der Peronospora. S. Michele. S. 16.

[11]) Bull. soc. chim. 47, p. 754.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0010-1 DFG

Cubikcentimeter Flüssigkeit 0,0003 Cu zu erkennen, ist aber nicht immer brauchbar.

Im Wein hat *Peretti* bereits 1862 Kupfer gefunden [1]), also zu einer Zeit, wo von einer Kupferung der Reben (vergl. unten) noch nicht die Rede war. Ebenso fand *Frühauf* in (ungekupfertem) Marsala 0,00038 Cu im Liter. Neuerdings ist Cu im Weine oft gefunden worden, natürlich vornehmlich in solchem gekupferter Reben. Davon wird im vierten Abschnitte die Rede sein. Das von *Schmitt* [2]) erwähnte Vorkommen in pasteurisirten algerischen Weinen (vins chauffés) ist ebenso wie das von *Riche* [3]) erwähnte in Pariser und ostfranzösischen Essigen (bis 0,03 im Liter), auf Verwendung kupferner Gefässe bez. Hähne und Trichter zurückzuführen. Im Kirschwasser hat meines Wissens zuerst *Nessler* [4]) Kupfer nachgewiesen. Er fand in 20 Proben (von 29) Cu, und man hat geradezu den Kupfergehalt als ein Zeichen, dass „echter Kirsch" vorliege, angesehen. *Nessler* fand, dass solcher Kirsch durch Guajactinctur allein sich bläut. Auch im Genever ist Cu nachgewiesen worden [5]). Tresterbranntwein ist oft reich daran. *Mach* [6]) fand in solchem 0,0055—0,0095 pro kg, in deutschem Cognac 0,005—0,0121, in südafrikanischem Weinbranntwein 0,005, in kroatischem Slibowitz 0,001 Cu pro kg, *Frühauf* in Görzer Bier 0,00005 Cu pro Liter, *Mach* in der Milch von Kühen, die $CuSO_4$ erhielten, 0,000027 Cu pro Liter.

Braithwait [7]) fand Cu im Olivenöl, *Marquardt* in zahlreichen Fruchtwässern [8]) — bis 0,009 pro Liter, *Wicke* in der Milch (0,027 % CuO der Asche), *Sarzeau* im Käse. Der Kupfergehalt

---

[1]) *Tardieu*, Die Vergiftungen in gerichtsärztlicher und klinischer Beziehung. Jena 1868.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1880, p. 239.

[3]) Journ. de Pharm. et de Chim. 45, 26, p. 23. Progr. méd., 5. ann., Nr. 19, p. 368.

[4]) Journ. de Pharm. d'Alsace-Lorraine 1882 und Journ. de Pharm. et de Chim. 1882, p. 290; Zeitschr. f. anal. Chem. 1883, S. 33.

[5]) *Petermann* in Bull. de l'acad. royale des sciences de Belgique, 44. ann., 2. sér., t. 39, p. 121.

[6]) Weinlaube 1887. Vergl. Anm. 10 auf S. 4.

[7]) Pharm. Journ. and Transact. (3) 18, p. 12. Er zeigte, dass man noch 0,06 Cu im Oel durch Schütteln mit Ferrocyankalium nachweisen könne.

[8]) Jahresber. d. Chem. 1883, S. 1625.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0011-7 DFG

des Absynth, dessen *Derheims* und *Decaisne*[1]) Erwähnung thun, gehört in das Capitel der Kupferfärbungen (s. unten).

Im Cacao hat zuerst *Duclaux*[2]) und dann *Galippe*[3]) u. A.[4]) Cu gefunden. *Galippe* fand in Cacao naturel 0,0112—0,0288, in Cacao torréfiés (geröstet) 0,0140—0,0292 Cu pro kg, *Duclaux* 0,009—0,04. Da, wie Letzterer nachwies, das Cu vornehmlich in der Samenschale sitzt (er fand in den Schalen von Caracas und Maragnan 0,2—0,225 Cu pro kg), so sind die billigen schalenhaltigen Chocoladen kupferreicher (0,125 Cu pro kg) als die theuren schalenfreien (0,005 Cu pro kg). *Sarzeau*[5]) fand Cu im Kaffee, und zwar im Kilogramm (verschiedener Sorten) 0,008 Cu. *Galippe* gibt für Kaffee verschiedener Herkunft 0,006—0,014 Cu pro kg an.

Besonders interessant ist der Nachweis von Cu in den Cerealienfrüchten und dem aus diesen bereiteten Brode. Auch hier war *Sarzeau* der erste, der darauf aufmerksam machte, dass auch in nicht gekupfertem Mehl Cu gefunden werde[6]). Er fand in 1½ kg Weizen 0,007, in 1½ kg Mehl 0,001 Cu. Demnach ist es namentlich in der Schale enthalten. *Boutigny*[7]) bestätigte diese Beobachtungen, und *van der Berghe*[8]), der bei der Bestimmung alle kupfernen Apparate sorgfältig ausschloss, gibt an, dass er in 500 g Getreide in einem Falle 0,00000924, in einem anderen 0,0000108 Cu, in 300 g Brod 0,00001 Cu gefunden habe. *Galippe*[9]), der sich eingehend mit der Kupferfrage beschäftigte, fand im Kilogramm (durchschnittlich):

Weizen	0,0052—0,0108 Cu,
Roggen	0,005 Cu,
Hafer	0,0085 „

---

[1]) *Decaisne*, Compt. rend. 84, p. 796; *Derheims* bei *Tardieu* a. a. O.

[2]) Bull. Soc. chim. XVI, p. 35.

[3]) Journ. de Pharm. et Chim. 1883, 7, p. 505; Répert. d. Pharm. XI, p. 277.

[4]) Pharm. Rundschau, New York 1883, S. 195; Archiv d. Pharm. (3) XXI, S. 552; Pharm. Centralhalle 1883, S. 268; Pharm. Zeit. 1883, Nr. 67. Siehe auch Jahresber. d. Pharm. 1883.

[5]) Journ. de Pharm. 1830, p. 505; Pharm. Centralbl. 1830, S. 409; Arch. d. Pharm. 1853, 75, S. 260.

[6]) Arch. d. Pharm. 1853, 75, S. 260 und ferner Journ. de Pharm. 1832, p. 217; Pharm. Centralbl. 1832, S. 319 und Journ. de Pharm. 1832, p. 653; Pharm. Centralbl. 1833, S. 4.

[7]) Journ. de Chim. méd. 1833; Pharm. Centralhalle 1833, S. 250.

[8]) Journ. de Pharm. et Chim. 1882, p. 28 (Soc. de méd. de Gand).

[9]) Journ. de Pharm. et Chim. 1883, 7, p. 395.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0012-3 DFG

Gerste	0,0108 Cu,
Reis	0,0016 „
Mehl	0,0084 „
Brod	0,0015—0,0044 Cu.

Auch Andere fanden im Brod [1]) und Kuchen Spuren Cu [2]).

Das normale Vorkommen von Cu in den Cerealien ist desshalb von besonderer Wichtigkeit, weil seit langer Zeit, besonders in Belgien [3]) und Holland sowie in den ebenfalls regnerischen Norddepartements Frankreichs [4]), schlechten Mehlen zum Verbacken Kupfersulfat zugesetzt wird. „Gewisse Mehlsorten, die von beschädigtem oder von zu altem oder vor völliger Reife geerntetem Weizen stammen, eignen sich schlecht zur Bereitung von Backwaaren, der daraus bereitete Teig zerfliesst sehr leicht, absorbirt nicht die gehörige Menge Wasser und gibt ein schlecht aufgegangenes schweres Gebäck. Die Bäcker wissen schon lange, dass der Zusatz einer kleinen Menge Kupfersulfat zu solchen Mehlsorten ihre Verbackung gestattet.“ Wie *Kuhlmann* [5]) zeigte, genügen hierzu 1 $CuSO_4$ auf 70000 Mehl [6]), aber oftmals nehmen die Bäcker mehr (1 : 50000, 1 : 30000 [7]), 1 : 5000 und mehr). Die Mehlkupferung in Belgien hatte 1877/78 in der Soc. de Médec. de Gand eine lebhafte, durch fünf Sitzungen sich erstreckende, Discussion über die Giftigkeit der Kupfersalze bei der Brodbereitung hervorgerufen, in der sich *de Moulin* und *Tillieux* für die Unschädlichkeit der Kupferung, *Morel* und *de Ridder* für die Schädlichkeit derselben aussprachen. In einem sehr stark gekupferten Mehl fand *Foulkes Lowe* neuerdings [8]) 0,185 CuO pro kg.

---

[1]) *Werner*, Jahresber. d. Pharm. 1868, S. 476; *Cohen*, Weekbl. van het Nederl. Tijdschr. voor Geneesk. 1878, Nr. 38; *Donny* u. A. Vergl. auch *Gautier*, Le cuivre et le plomb dans l'alimentation et l'industrie, Paris 1883, p. 26 sequ.

[2]) Vergl. auch Annal. d'Hyg. 1830, p. 342; 1831, p. 338; 1840, p. 123. Annuaire de Chim. 1846, p. 686. *Orfila*, Toxicologie I, p. 651. *Taylor* II, S. 480. *Gautier*, Le cuivre, p. 26.

[3]) Arch. général de médecine, t. 15 u. 21. *Sobernheim-Simon*, Handbuch der Toxicologie 1838, S. 265.

[4]) *Tardieu* a. a. O.

[5]) *Poggendorff*'s Annal. 1831, XXI, S. 447.

[6]) Nach *Bruylants* sind 0,05 Kupfersulfat pro kg erforderlich = 1 : 20000. Ein Brod mit 0,130 Cu pro kg ist schon grünlich.

[7]) *van der Berghe*, Journ. Pharm. et Chim. 1882, p. 28.

[8]) Annal. 1884, p. 109 durch Jahresber. d. Chem.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0013-8 DFG

Immerhin würde, die *Sarzeau*'schen Zahlen zu Grunde gelegt, ein Mensch auch ohne Kupferung des Mehles in 50 Jahren ca. 6 g Cu allein aus dem Brode aufnehmen und *Gautier* berechnet die Menge Cu, die wir im Brode innerhalb 24 Stunden unserem Körper zuführen, gar auf 0,00045 Cu[1]).

Dass man auch in anderen Nahrungsmitteln Cu fand, ist nach dem Gesagten kaum auffallend. So hat *Galippe*[2]) in Maccaron 0,001—0,006, in Nudeln 0,002—0,01, in Vermicelles 0,0018 bis 0,007, im Gries 0,0016—0,003 und in Kartoffeln 0,0018 pro kg gefunden, und *Deschamps*[3]) fand in Kartoffeln 0,0028, in Kartoffelmehl 0,0008 Cu pro kg. In Bohnen sind 0,002 bis 0,011, in Carotten Spuren, in Rosinen 0,0028—0,0044 pro kg gefunden worden (*Galippe*). Auch in Cichorien, Spinat, Salat und Kleeheu ist es nachgewiesen[4]). Bezüglich der (natürlich ungekupferten) Conserven macht *Mayrhofer*[5]) folgende Angaben. Er fand im Kilogramm Haselnüsse 0,0031, Weichselkirschen 0,0022, Aprikosen 0,001, Hagebutten 0,0028, Stachelbeeren 0,0042, Johannisbeeren 0,008, Pfirsiche 0,0055, Himbeeren 0,0042, Birnen 0,0042, Ananas-Erdbeeren 0,008. *Papasogli*[6]) fand Cu in den Blättern von (ungekupferten) Weinstöcken, sowie in den Blättern und Früchten der Feigen- und Pflaumenbäume; *Langlois*[7]) in den Rüben.

Nach alledem überrascht es nicht, wenn wir dem Cu auch bei den Drogen und pharmazeutischen Präparaten begegnen. Die beiden bekanntesten Fälle sind hier das Ol. cajeputi, wo Cu und nicht Chlorophyll[8]) die Farbe bedingt, der rohe Succus li-

---

[1]) Le cuivre et le plomb etc. Paris 1883. p. 34. Die Gesammtmenge der täglich aufgenommenen Menge berechnet er auf 0,00095 Cu. *Liebig* gibt an, dass die täglich durch Weizenbrod in den menschlichen Körper eingeführte Menge 0,002—0,003 Cu betrage. *De Candolle* (Physiologie) meint, dass die in Frankreich pro Jahr dem menschlichen Körper durch das Brod zugeführte Menge Cu in Summa 3650 kg betragen werde und *Sarzeau* berechnet, dass das Getreide dem Boden Frankreichs jährlich 34 000 kg Cu entzieht (!).

[2]) *Gautier* a. a. O. p. 27.

[3]) Bull. de l'acad. de méd. 1847, XIII, p. 542.

[4]) *Boutigny*, Archiv d. Pharm. 1853, 57, S. 261 und *Wicke*, Nachrichten d. Göttinger Ges. d. Wissensch. 1864.

[5]) X. Vers. bayr. Chem. Augsburg 1891. S. 81.

[6]) Chem. Centralbl. 1888, S. 234.

[7]) Bull. de l'acad. de médec. 1847, XIII, p. 142.

[8]) *Tschirch*, Arch. d. Pharm. 1884, S. 146.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0014-4 DFG

quiritiae, der immer, wenigstens Spuren Cu enthält — *Galippe*[1]) fand in ihm sogar 0,088—0,3128 pro kg —, und die Pulpa prunorum und Pulpa tamarindorum, die häufig kupferhaltig sind[2]). Bei ihnen entstammt das Cu, wenigstens zum Theil, den bei der Bereitung verwendeten Gefässen. *Galippe*[3]) fand aber auch in der Chinarinde und dem Extr. chinae (0,00012), der Rad. ipecacuanhae (0,0056), der Rad. gentianae (0,0128) und dem Extr. gentianae (0,034 pro kg), *Sarzeau*[4]) in Alant, Opium, Papaver, Digitalis, in der Chinarinde (0,05) und im Krapp (0,004 pro kg), *Meissner*[5]) in Paradieskörnern, Cardamomen, schwarzem Pfeffer, Galgant, Kalmus u. A., *Langlois* in den rothen Rüben, *Wicke* in der Cigarrenasche[6]) (0,034 % CuO), *Rossignon*[7]) in Gelatine (0,03 % Cu), im Sauerampfer (7 % Oxalat) und im Zucker Cu und *Condures*[8]) gibt eine besondere Methode Cu in pharmazeutischen Extracten nachzuweisen an. Auch im Pflaumenmus[9]) ist es nicht selten zu finden, ebenso im Himbeersaft (0,0026 pro Liter nach *Frühauf*).

Seit *Meissner*[10]) und *John*[11]) zuerst auf die weite Verbreitung des Cu im Pflanzenreiche, *Devergie*[12]) und *Orfila*[13]) auf die nicht geringere im Thierreiche aufmerksam gemacht, ist es in zahllosen Pflanzen und Thieren gefunden worden[14]). Wie viele von diesen

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1883, 8, p. 441; vergl. auch *Husemann*, Toxicologie, S. 900.

[2]) *Husemann*, Toxicologie, S. 900.

[3]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1883, 8, p. 442.

[4]) Journ. de Pharm. 1830.

[5]) *Schweiger's* Jahrbuch d. Chemie u. Phys., 17, S. 340.

[6]) Nachrichten d. Götting. Ges. d. Wiss. 1864, S. 274.

[7]) *Taylor*, Gifte, II, S. 475.

[8]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, p. 365; Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux 1887.

[9]) Apotheker-Zeit., 12, Nr. 29, S. 114.

[10]) *Schweiger's* Jahrb. d. Chem. u. Phys., 17, S. 340.

[11]) Berliner Jahrb. d. Pharm., 21, 1820.

[12]) Ann. d'Hyg. 1840, 24, p. 180.

[13]) Journ. de chim. méd. [3] p. 370.

[14]) *Sarzeau*, Journ. de Pharm., 16, p. 7; *Malaguti, Durochet* und *Sarzeau*, Ann. chim. et phys., 44, p. 334, Journ. de Pharm., 18, p. 655; *Deschamps*, Bull. de l'acad. de méd. 1847, 13, p. 542; *Millon*, Annuaire de chim. 1848, p. 459; *Lassaigne* und *Tardieu*, Ann. d'Hyg. 1855, 3, p. 213; *Gautier*, Le cuivre et le plomb, Paris 1883; *Ulex*, Journ. f. prakt. Chem., 95, S. 367; *Lossen*, ebenda, 96, S. 460; *Wackenroder*, Arch. d. Pharm. 75, S. 140, 76, S. 1 (1853); *Schwarzenbach*, Jahresber. d. Chemie, 1856, S. 708; *Odling* und *Dupré*, Institut. 1858, p. 23; *Dieulafait*, Ann. de chim. et phys. (4) 18, p. 353 (5) 19, p. 550;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0015-0 DFG

Angaben die Kritik bestehen, lässt sich nicht mehr feststellen —; der so häufig bis in die neueste Zeit gemachte Einwand, dass das gefundene Cu stets aus den analytischen Apparaten stamme, ist nach meinen Erfahrungen durchaus unzutreffend. Eines aber geht aus ihnen mit Sicherheit hervor, dass Cu sowohl im Thier- wie Pflanzenkörper sehr häufig vorkommt, freilich immer nur in Spuren.

Damit ist natürlich noch nicht gesagt, dass es ein normaler Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers ist. Ich bin vielmehr mit *Bergeron* und *l'Hôte* [1]), *Melsens* [2]), *Fleck* [3]), *Béchamp* [4]), *Wackenroder* [5]) u. A. der Ansicht, dass die im Körper der Thiere und der Menschen gefundenen, übrigens stets sehr wechselnden, Mengen Cu nicht einen integrirenden Bestandtheil derselben bilden, dass es ein „cuivre normal", besonders beim Menschen, nicht gibt.

Einige Ausnahmen mögen bei Thieren bestehen. So scheint das von *Church* [6]) in den Federn der Musophagiden (Musophaga, Corythaix u. A.) entdeckte Turacin in der That ein, nach *K. B. Hofmann* [7]) sogar 5—8 % Cu haltender Farbstoff zu sein, bei dem das Kupfer ein integrirender Bestandtheil, aber maskirt ist [8]) und die zuerst von *Harless* [9]) im Blute wirbelloser Thiere (Crustaceen, Ce-

---

Commaille, Journ. de Pharm. (3) 43, p. 184; *Bergeron* und *l'Hôte*, Jahresber. d. Chem. 1875, S. 866; *Béchamp*, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1, S. 119, Ann. d'Hyg. et de Méd. lég. 1860; *Cloëz*, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 10, S. 493; *Cuzent*, Journ. f. prakt. Chemie, 88, S. 446; *Raoult* und *Breton*, Journ. de Pharm. et de Chim., 1878, S. 118; *Wicke*, Nachrichten d. Göttinger Ges. d. Wissensch. 1864 und die schon citirten Arbeiten. Weitere Literatur in *Gmelin's* Handbuch, 6. Aufl., 3, S. 585.

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. 1875, 21, p. 252.

[2]) Annales de Chim. et Phys., 23, p. 358; Arch. d. Pharm. 1848, S. 69.

[3]) Jahresber. d. königl. Centralanst. f. öffentl. Gesundheitspflege. Dresden 1884. S. 63.

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1, S. 119.

[5]) Arch. d. Pharm. 1853, 76, S. 11.

[6]) *Gmelin's* Handbuch, 4. Aufl., S. 2355; Chem. News 1869, S. 265; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, S. 459.

[7]) Lehrbuch der Zoochemie 1876.

[8]) *Krukenberg*, Vergl. phys. Studien, 5, 1881, S. 86. *Church* gibt ihm die Formel $C_{50}H_{56}CuN_5O_{19}$ (5,81—5,90 % Cu). Vergl. ferner *Gamgee*, Physiological Chemistry 1880, p. 304; *A. W. Hofmann*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870; *Blasius* und *Pauly*, Sitzungsber. d. Ver. f. Naturw. zu Braunschweig 1877; *Bronn-Gadow*, Classen und Ordnungen des Thierreiches, Aves, Lief. 25, S. 580.

[9]) *Müller's* Arch. 1846, S. 122 u. 1847, S. 148. Das Blut von Helix Pomatia enthält in der Asche 2,57 % Cu.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0016-5 DFG

phalopoden, Gasteropoden) gefundenen Kupfermengen sind darin nach *Frédéricq* [1]) in Form eines Kupferalbuminates enthalten, das *Frédéricq* Hämocyanin nannte und sowohl im Blute von Octopus vulgaris, wie im Hummerblute, *Krukenberg* [2]) bei Cephalopoden (Eledone, Sepia), Krebsen (Homarus, Carcinus, Portunus, Maja, Squilla u. A.) nachwies. Auch Austern und Schnecken, Arion und Helix enthalten Hämocyanin [3]); den Kupfergehalt des Blutes von Helix Pomatia kannte schon *Wackenroder* [4]). Der Kupfergehalt des Blutes dieser Thiere hängt offenbar mindestens zum Theil mit der Function des Hämocyanins, als respiratorischer Eiweisskörper wie das Hämoglobin zu wirken, zusammen.

---

2. Aufnahme und Speicherung von Kupfer durch die Pflanze und das Thier.

Schon oben (S. 9) habe ich mitgetheilt, dass im Thier- und Pflanzenkörper wiederholt Cu gefunden worden ist [5]). Die Versuche, unter allen Cautelen wiederholt, haben die Richtigkeit dieser Beobachtungen ergeben. Damit ist eigentlich schon der Beweis erbracht, dass Cu von Pflanze und Thier aufgenommen und gespeichert werden kann.

Da jedoch bezüglich der Aufnahme des Kupfers durch die Pflanze divergirende Ansichten bestehen, habe ich, um die

---

[1]) Compt. rend. 1878; Bull. de l'acad. des sciences de Belgique 1878, Nr. 11, p. 549 und 1879.

[2]) *Krukenberg*, Vergl. phys. Studien, 3, 1880, S. 76 und Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1880.

[3]) *Krukenberg*, ebenda. Vergl. auch *Witting*, Journ. f. prakt. Chem. 1858, S. 123; *Siegert*, Ber. d. naturw. Ges. Chemnitz 1871, S. 90, 1873, S. 69; *Gamgee*, Physiological Chemistry 1880, p. 132 (dort auch die Literatur sehr vollständig).

[4]) Arch. d. Pharm. 1853, 71, S. 9.

[5]) Ausser den oben citirten Arbeiten ist noch zu vergleichen: *De Candolle*, Physiologie végétale 1832, I, p. 389 (Lycopodium complanatum); *Hattensaur*, Sitzungsber. d. Wiener Akademie, 99, II, 6, S. 29 (Molinia coerulea); *Sprengel*, Flora 1836, S. 21 (Trifolium pannonic.); *Bischoff*, Bull. sc. nat., 7, p. 84 Rhizomorpha); *Pfeffer*, Pflanzenphysiologie. Besonders in Betracht kommen die Arbeiten von *Meissner*, *Sarzeau*, *Wicke* und *Galippe*.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0017-1 DFG

Frage endgültig zu entscheiden, Versuche im hiesigen botanischen Garten angestellt, über deren Ergebnisse ich sogleich berichten will. Zunächst sei jedoch über das bisher Bekannte kurz referirt [1]).

Forchhammer constatirte bereits 1855 [2]), dass Pflanzen neben den anderen im Boden vorkommenden Bestandtheilen auch Metalle aufzunehmen vermögen. Er nennt Cu unter den Metallen, die aufgenommen werden, und ist der Ansicht, dass es die Alkalichloride sind, die das Cu im Boden löslich machen. Doch konnte *Gorup-Besanez* [3]), als er Pflanzen in mit Kupfercarbonat gemischtem Boden erzog, in der Ernte kein Cu nachweisen. Er verwendete Polygonum Fagopyrum, Pisum sativum und Secale cereale. Dagegen hielt *De Candolle* [4]) an der Ansicht, dass Cu von den Pflanzen aufgenommen werden kann, fest und *Hattensaur* zeigte, dass die für giftig geltende Mollinia coerulea aus dem kupfer-, zink- und bleihaltigen Boden alle drei Metalle, besonders Blei, aber auch Cu aufnimmt [5]). Auch die Versuche von *Francis Philipps* mit Kupfercarbonat [6]) ergaben, dass Cu von der Pflanze aufgenommen wird, und *Freytag* [7]), der in den Blättern der Eichen und Birken des Mansfelder Districtes Cu fand, schliesst, dass also Cu in grösserer oder geringerer Menge von der Pflanze absorbirt wird. Derselbe wies auch nach [8]), „dass eine Vergiftung des Bodens und eine directe Verschlechterung desselben durch die sauren Dämpfe der Rösthütte nicht stattfindet" und Cu nur durch den Flugstaub in den Boden der Umgebungen von Kupferhütten gelangt.

---

[1]) Ueber die Aufnahme von für den Organismus der Pflanze unnöthigen Substanzen durch dieselbe ist auch zu vergleichen *de Saussure*, Rech. chim. sur la végétation 1804, S. 247, *Vogel*, Journ. f. prakt. Chemie 1842, 25, S. 209, *Trinchinetti*, Bot. Zeit. 1845, S. 111, und bes. *Déhérain*, Ann. sc. nat. 1867, 5. sér., t. 8, p. 180.

[2]) *Poggend.* Annal. XCV, S. 60, Jahresber. d. Chem. 1855, 8, S. 987.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1863, S. 243. Auch *Daubeny* (Journ. chem. Soc. XV, p. 16) gibt an, dass Arsen, Baryum und Strontium nicht aufgenommen werden.

[4]) Physiologie végétale 1832, I, p. 389.

[5]) Sitzungsber. der Wiener Akad. 99, II 6, S. 29. Er fand in der Asche 2,041 % PbO und 0,266 % CuO.

[6]) Chem. News XLVI, 1882, p. 224. Er verwendete zu seinen Versuchen Geranium, Colea, Ageratum, Achyranthus, Viola tricolor.

[7]) Bot. Centralblatt XII, 1882, S. 127. Das Gleiche gilt vom Zink, wie gleichzeitig *Krauch* (Journ. f. Landwirthschaft XXX, 1882, S. 271) zeigte.

[8]) Landwirthsch. Jahrb. XI, 1882, S. 315.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0018-7 DFG

Nur Versuche im botanischen Garten in Erlangen [1]) sollen ergeben haben, dass Cu nicht von der Pflanze aufgenommen wird.

Uebrigens wurden selbst in Pflanzen auf kupferreichen Böden nur verhältnissmässig geringe Mengen Cu gefunden [2]), nur in Trifolium panonicum sollen 3 % Cu vorkommen [3]).

Dass alle Ackererden Kupfer enthalten, wusste schon *Mulder*. *Wicke* [4]) fand Cu sogar im Muschelkalk (0,004 %), im Porphyr, Basalt, und stellte fest, dass Polygonum aviculare, gleichviel auf welchem Boden und in welcher Gegend es wuchs, stets 0,032 bis 0,049 % CuO in der Asche enthielt.

Ich habe nun sowohl 1891 wie 1892 Versuche mit Kupfersulfat angestellt. Als Versuchspflanzen dienten Weizen und Kartoffeln. 1891 wurde der Boden doppelt gekupfert, zuerst gleichzeitig mit der Aussaat und dann noch einmal vor der Blüthezeit, 1892 nur einmal gleichzeitig mit der Aussaat. Das lösliche Kupfersulfat wurde desshalb angewendet, weil es dasjenige Salz ist, welches in der Praxis der Kupferungen beim Wein, beim Weizen, bei Kartoffeln allgemein benutzt wird (s. unten) und weil es trotz seiner Löslichkeit um so unbedenklicher für die Versuche im Freien verwendet werden konnte, da bereits *Gorup-Besanez* [5]) gezeigt hatte, dass der Boden Kupfer absorbirt.

Ich habe diese Absorptionsfähigkeit des Bodens für Kupfer durch folgenden Versuch zahlenmässig festgestellt und zugleich constatirt, dass beim Filtriren einer Kupfersulfatlösung durch eine 20 cm hohe Bodenschicht das Kupfersulfat gespalten wird. Der Schwefelsäuregehalt des Filtrates steigt, aber kein Kupfer wird darin gefunden. Ist die Sättigungscapacität des Bodens für Cu erreicht, so tritt Cu im Filtrate auf. Wäscht man dann mit Wasser nach, so kann man alles überschüssige, nicht absorbirte Kupfer auswaschen und nunmehr im Boden das absorbirte Kupfer bestimmen.

Angewendet: 60,5 $CuSO_4 . 5 H_2O$ (auf der Handwaage gewogen), Bodenschicht: 20 cm (in cylindrischem, unten verengtem Gefäss).

---

[1]) Citirt im Bot. Centralblatt 1883, S. 365.

[2]) Vergl. bes. *Hattensour* a. a. O.

[3]) Flora 1836, S. 21 (*Wiegmann*).

[4]) Nachrichten d. Göttinger Ges. d. Wissensch. 1864, S. 274.

[5]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1863, S. 243.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0019-5 DFG

	Filtrat	Reaction	Zur SO_3-Bestimmung	SO_3-Gehalt in 150 ccm
	ccm		ccm	
Boden (Gartenerde) mit Wasser übergossen	320	neutral	150	0,010242
Das Aufgiessen wird fortgesetzt . . .	330	neutral	150	0 (alle SO_3 ausgewaschen)
Derselbe Boden wird nunmehr mit der gesättigten Kupfersulfatlösung übergossen	240	schwach sauer	150	0,01364
Das Aufgiessen der Kupfersulfatlösung wird fortgesetzt	243	sauer	150	0,5253
Das Aufgiessen der Kupfersulfatlösung wird fortgesetzt	156	sauer	150	0,4220

Das letzte Filtrat zeigte schon schwache Kupferreaction (mit Jodkali), das darnach filtrirende zeigt nunmehr steigenden Kupfergehalt, auch als die Kupfersulfatlösung verbraucht ist und durch Wasser ersetzt wird. Die Filtration wird fortgesetzt, bis das mit der Zeit immer kupferärmer werdende Filtrat kupferfrei ist. Es filtriren 1650 ccm, dann wird der Versuch unterbrochen und das Kupfer im Filtrat und im Boden bestimmt.

Der Boden (465,0) enthielt 15,25 CuO = 47,86 $CuSO_4.5H_2O$.
Das Filtrat enthielt 4,05 CuO = 12,71 $CuSO_4.5H_2O$.
60,57 $CuSO_4.5H_2O$.

465,0 Boden haben also 15,25 CuO = 12,18 Cu d. h. 2,61 % Cu absorbirt.

Bei dem Versuche 1891 sind auf eine 2 qm grosse Fläche im Ganzen 4 kg Kupfersulfat gebracht worden. Nichtsdestoweniger habe ich keinerlei schädliche Wirkung auf die Pflanzen beobachtet. Sie haben sich normal entwickelt und haben normal geblüht und gefruchtet. Ich führe dies desshalb an, weil *Francis Philipps* bemerkt[1]), dass grössere Mengen Cu giftige Wirkungen auf die Pflanzen ausüben, die Ausbildung der Wurzeln stören und die

[1]) Chem. News XLVI, 1882, S. 224.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0020-7 DFG

Lebensthätigkeit der Pflanzen hemmen oder sie tödten. Für Nährstofflösungen mag das zutreffen, wo die Wurzeln in der (sauren) Kupfersulfatlösung schweben, also noch ganz andere (Neben-) Wirkungen in Betracht kommen, für den Boden nicht.

Dass „Schnittreben" ihrer ganzen Länge nach sammt allen ihren Knospen lebensfähig bleiben, wenn sie eine Stunde in 1 %iger Kupfersulfatlösung „gebeizt" werden, haben die Versuche von *Rathay* und *Havelka* [1]) gezeigt.

An dieser Stelle will ich alsbald bemerken, dass Blei eine entschieden giftige, sich vornehmlich in ausgesprochenem Nanismus der Pflanzen äussernde Wirkung übt. Bei Zuführung von 1 kg Mennige pro 2 qm Bodenfläche habe ich die Pflanzen weder 1891 noch 1892 zur Blüthe bringen können. Sie blieben klein und schmächtig. Man kann direct von einem Blei-Nanismus sprechen. Das Blei wird auch in relativ grossen Mengen von der Pflanze aufgenommen.

Versuche 1891.

Etwa ½ kg Weizen wurde auf 2 qm ebenen Terrains gleichzeitig mit 2 kg gepulverten Kupfersulfates ausgesät und kurz vor der Blüthe nochmals 2 kg $CuSO_4$ dem Boden beigefügt.

1. Stengel und Blätter.

Trockengewicht des geernteten Strohes 672,0.
Rohasche = 55,5
Reinasche = 25,0 = 3,72 %.
1000 ccm der salpetersauren Lösung der Asche gaben = 0,222 Cu_2S.
Das Stroh enthielt also = 0,033 % CuO.

2. Aehren mit Früchten.

Trockengewicht der geernteten Aehren = 278,0.
Rohasche = 18,3
Reinasche = 7,5 = 2,69 %.
1000 ccm der salpetersauren Lösung der Asche gaben = 0,0555 Cu_2S.
Die Aehren enthielten also 0,019 % CuO.

Versuche 1892.

Etwa ½ kg Weizen wurde auf 2 qm Terrain gleichzeitig mit 2 kg gepulverten Kupfersulfates ausgesät.

---

[1]) Weinlaube 1892, S. 158.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0021-3 DFG

Davon wurden geerntet 41,0 Aehren.

Dieselben ergaben = 0,9 Asche.

Darin war enthalten = 0,0034 CuO.

Also war in den lufttrockenen Aehren enthalten: 0,00829 % CuO.

Eine nicht gewogene Menge Kartoffeln wurden auf einer 2 qm grossen Bodenfläche gleichzeitig mit 2 kg Kupfersulfat ausgesät.

Es wurden geerntet 4 kg 491 g Kartoffeln. Dieselben wurden sorgfältig und lange mit fliessendem Wasser gewaschen, dann getrocknet. Gewicht = 1042 g.

Sie ergaben Rohasche = 51,0

Reinasche = 45,3

Dieselbe enthielt = 0,092 CuO.

Also war enthalten:

in den frischen Kartoffeln = 0,00207 % CuO

in den getrockneten „ = 0,00883 % „

Die Bestimmungen erfolgten durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und Ueberführen in CuO. Diese Methode gibt vorzügliche Resultate, bessere als die titrimetrischen und colorimetrischen Methoden.

Wie aus diesen Versuchen ersichtlich, wird also Kupfer unzweifelhaft von den Pflanzen aufgenommen, mehr bei doppelter als bei einfacher Kupferung, aber selbst bei starker Kupferung des Bodens in geringer Menge. Die ermittelten Zahlen sind wenig höher als die, welche *Deschamps*, *Sarzeau* und *Galippe* [1]) als „normal“ für Weizen und Kartoffeln angeben. Also selbst bei starker Verunreinigung des Bodens mit Kupfersalzen würde durch die auf ihm gewachsenen Pflanzen nie eine Intoxication möglich sein.

Uebrigens ist, wie ich bei Durchsicht der Literatur finde, bereits *Mestre* [2]) der Frage näher getreten, ob Kartoffeln, welche auf einem oft mit Kupfervitriollösung bespritzten Boden wachsen, eine solche Menge von Kupfer aufnehmen, dass dadurch ihre Keimfähigkeit alterirt wird. Er fand die Kartoffelpflanzen normal entwickelt und in den Knollen im Gesammtdurchschnitt aller Versuche pro kg 0,00248 Cu = 0,00974 Kupfersulfat. Die einzelnen

---

[1]) Vergl. oben S. 6.

[2]) L'union pharm. 1890, p. 110, durch Zeitschr. f. Nahrungsmittelunterschung 1890, S. 80.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0022-8 DFG

Versuchsreihen ergaben: 0,00783; 0,0111; 0,00824; 0,01178 Sulfat. *Haselhoff*[1]) dagegen meint, besonders gestützt auf Wasserkulturversuche, dass Kupfersulfat und Kupfernitrat die Pflanze schädigen (beim Mais schon, wenn 0,005 CuO im Liter enthalten sind). Dass Kupfer durch die Wurzeln aufgenommen wird, haben neuerdings auch *Pichi*[2]) und *Alessandri*[3]) bestätigt.

Da nun aber Kupfersalze in der Praxis z. B. bei den Kartoffeln und beim Wein direct auf die Blätter gebracht werden, lag es nahe, auch der Aufnahmsfähigkeit der Blattepidermis für Kupfersalze nahe zu treten. Dass abgeschnittene Blätter Kupfer aus Kupfersulfatlösung aufzunehmen vermögen, habe ich schon früher gezeigt[4]). Aber es wird auch Cu in Spuren direct von der Epidermis aufgenommen, wenn man Blätter, am Stiele sitzend, mehrere Tage in eine Kupfersulfatlösung hineinbringt. Wenn man dann die Blätter abschneidet, durch sehr langes Waschen mit Wasser gänzlich von anhängender Kupfersulfatlösung befreit und alsdann verascht und spectroskopisch prüft, wird man stets eine minimale Menge Cu nachzuweisen im Stande sein. Dass Kupfersalze auch von den Samenschalen aufgenommen werden, zeigt die Procedur der Kupferung der Conserven (s. unten) und der directe Versuch gelegentlich des Einquellens von Weizen in Kupfersulfatlösung behufs Abtödtung der Brandpilzsporen (vergl. unten).

Somit kann als erwiesen betrachtet werden, dass die lebende Pflanze Kupfer sowohl durch die Wurzeln als auch durch die Epidermis aufzunehmen im Stande ist und auch immer aufnehmen wird, wenn es ihr im Boden dargeboten wird. Da nun aber wohl alle Ackerböden Cu enthalten, so ist die Möglichkeit, dass auch alle Pflanzen kleine Mengen davon aufnehmen, vorhanden. Aber selbst bei starkem Kupfergehalte des Bodens ist die aufgenommene Menge stets gering.

Im ersten Capitel habe ich bereits erwähnt, dass Kupfer auch im thierischen Körper gefunden wurde. Die Beobachtungen sind so zahlreich[5]), dass ein Zweifel darüber nicht bestehen kann, dass das Cu in der That eine ganz ausserordentliche Verbreitung

---

[1]) Landwirthschaftl. Jahrb. 1891, S. 261.

[2]) Nuovo Giornale botan. ital. 1891, p. 361, und Annali R. Scuola di Viticolt. etc. Conegliano 1892, p. 3.

[3]) L'Italia agricola 1889, Nr. I.

[4]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharmacie 1891, S. 351.

[5]) Vergl. die Literaturangaben auf S. 9 u. 10.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0023-4 DFG

besitzt. Was zunächst die Thiere betrifft, so seien aus zahlreichen diesbezüglichen Angaben nur einige herausgegriffen. *Church*[1]) fand Cu in Vogelfedern, *Cuzent*[2]) in Austern und Muscheln, in denen es überhaupt häufig beobachtet wurde[3]), nicht nur in solchen, die an kupferplattirten Schiffskörpern[4]) und kupferhaltigen Austernbänken[5]) sassen, sondern auch in anderen (*Balland, Cuzent, Jaillard, Ferrand*). Das Maximum betrug 0,108 pro Auster (2,0 pro kg). *Hilger*[6]) beobachtete es bei Tunicaten (0,02 %) und Süss- und Seewasserkrebsen. *Giunti*[7]) fand es in Fledermausguano in beträchtlicher Menge und hielt diesen Befund den Einwänden *Schiff*'s und *Karworsky*'s gegenüber aufrecht[8]). Auch *Wicke*[9]) fand es im Guano (0,012 % der Asche CuO).

Sarzeau fand es im Ochsenfleisch (0,001 pro kg) und Ochsenblut, Andere[10]) im Blute der Hausschnecke Helix Pomatia (2,57 % Cu). *Wackenroder* bestätigte dies Vorkommen[11]) und wies Cu im Entenblut nach[12]); bekannt ist auch sein Vorkommen im Rehblut (0,0055 Cu pro kg), auf das *Cloëz*[13]) hinwies. *Lehmann*[14]) theilte endlich mit, dass er in Hammelsleber 0,018, in Kalbsleber 0,048, in Rindsleber 0,051, in Hunde- und Katzenleber 0,010—0,012, in Rinds-, Hammel- und Kaninchenniere 0,0038—0,008 Cu pro kg gefunden habe.

Auch im menschlichen Körper ist Kupfer oft beobachtet worden[15]) und schon *Sonnenschein* sagt[16]): „Ich habe fast bei jeder Untersuchung von Leichentheilen Spuren von Cu gefunden.“ Andere Gerichtschemiker und Toxicologen, z. B. *Hilger*[17]),

---

[1]) *Gmelin*'s Handbuch 4, Aufl. 7, S. 2355.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 88, S. 446.
[3]) Von *Balland, Ferrand, Jaillard* u. A.
[4]) *Landerer*, Arch. d. Pharm. 18, 1881, S. 71.
[5]) Einmal sind sogar 2 g pro kg beobachtet worden!
[6]) Ber. d. bayr. Chemiker 1892, S. 29.
[7]) Jahresber. d. Chem. 1881, S. 1295.
[8]) Gazz. chim. ital. 12, p. 17.
[9]) Nachrichten d. Götting. Ges. d. Wiss. 1864, S. 275.
[10]) *Schlossberger*'s Lehrb. d. organ. Chem., S. 137.
[11]) Arch. d. Pharm. 1853, 76, S. 9. Vergl. auch oben S. 11.
[12]) Ebenda S. 7.
[13]) Ber. d. d. chem. Ges. 10, S. 493.
[14]) IX. Vers. der bayr. Chemiker in Regensburg 1892, S. 18.
[15]) Vergl. *Taylor*, Gifte II, S. 475.
[16]) Handbuch der gerichtlichen Chemie 1869, S. 85.
[17]) Ber. d. freien Verein. bayr. Vertreter d. angewandten Chemie 1891,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0024-0 DFG

Lewin[1]), *Rossignon*[2]) bestätigten dies, *Legrip* hat 0,036—0,04 in sämmtlichen Eingeweiden eines Menschen gefunden, *Chevallier* fand nicht immer Cu, ebenso fand *Béchamp*[3]) von 29 Fällen nur in 15—18 Cu. Diese Befunde haben desshalb besonderen Werth, weil gerichtlich-chemische Untersuchungen bekanntlich unter besonderen Cautelen vorgenommen werden. Ich selbst habe bei derartigen Untersuchungen in zwei Fällen, wo die Leber nicht mit in Arbeit genommen wurde, kein Cu, sonst immer Spuren davon nachweisen können. *Bergeron* und *l'Hôte*[4]), die sogar in Föten das Cu nachwiesen, fanden es allenthalben.

Wir wissen jetzt, dass Cu besonders von der Leber gespeichert wird[5]). Erst in zweiter Linie kommen die Nieren und die Galle in Betracht. So fanden *Ellenberger* und *Hofmeister*[6]) bei ihren Versuchen am Schaf in der Leber: 0,083 und 0,15, in den Nieren: 0,02 und 0,03, in der Galle: 0,02 und 0,04 % CuO. *Raoult* und *Breton*[7]) fanden 0,005 und 0,015 Cu in 1000 g Menschenleber, *Bergeron* und *l'Hôte*[8]) 0,001—0,003 in je einer Leber, *Rabuteau*[9]) nach medicinischer Verabreichung von Cu 0,23, *Bourneville* und *Yvon*[10]) in einem gleichen Falle 0,295 Cu in der untersuchten Leber, *Guichard* und *Duriez*[11]) fanden in der Leber von 6, nach der *Burcq*-schen Kupfermethode behandelten, an Cholera Verstorbenen, *Bergeron* und *Mayençon*[12]) besonders in Leber und Hirn, *Feltz* und *Ritter*[13]) in Leber und Nieren[14]) Kupfer.

Ein Blick auf die eben genannten Zahlen zeigt, dass an der

S. 91. Auch *Orfila, Barse, Hervy, Lesueur, Devergie* halten Cu für einen ständigen Bestandtheil des menschlichen Körpers (0,03—0,04 pro Person). Ebenso fand *Fleck* (Jahresber. d. k. Centralst. f. öffentl. Gesundheitspflege, Dresden 1884. S. 63) in einer Leiche Cu.

[1]) Toxicologie, S. 136.

[2]) *Taylor*, Gifte II, S. 474.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, S. 119 (Annal. d'Hyg. et de Méd. lég. 1860).

[4]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1875, XXI, p. 252.

[5]) *Heller, Gorup-Besanez.*

[6]) Arch. f. wissensch. u. prakt. Thierheilkunde 1883, S. 325.

[7]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1878, p. 118.

[8]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1875, XXI, p. 252.

[9]) *Maschka*'s Handb. d. gerichtl. Medicin II, 1882; Jahresber. d. Pharm. 1877, S. 530.

[10]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1875, XXI, S. 414.

[11]) Journ. de chim. méd. 1867, Juli.

[12]) Jahresber. d. Pharm. 1874, S. 435.

[13]) Ebenda 1877, S. 532.

[14]) Vergl. auch *Lehmann* oben S. 18.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0025-5 DFG

Speicherung durch die Leber nicht gezweifelt werden kann. Ebenso ist durch *Nothnagel* als erwiesen zu betrachten, dass das Cu durch die Galle, zum kleineren Theil durch die Nieren (und den Harn) wieder abgeschieden wird [1]).

Der älteren Auffassung [2]), dass Cu mit der thierischen Muskelfaser keine Verbindung eingehe, stehen die Beobachtungen *Ellenberger*'s und *Hofmeister*'s [3]) gegenüber, die (bei Schafen wenigstens) feststellten, dass sich Cu in den Muskeln ablagert, „aber nicht so bedeutend, um die Functionen der Muskeln stark zu stören, aber immerhin genügend, um zur Vorsicht beim Genusse des Fleisches von Thieren zu mahnen, denen Kupfersalze als Medicamente verabreicht worden sind".

Auch im Blute des Menschen [4]), im Speichel [5]), in den Knochen [6]) und im Schweiss [7]) ist Cu, aber nicht immer [8]), gefunden worden [9]).

Die Frage, ist Cu als ein normaler Bestandtheil des thierischen und menschlichen Körpers aufzufassen, ist sehr verschieden beantwortet worden. Einige Forscher, wie *Blasius* [10]), *Church* [11]) u. A. halten Cu für einen normalen Bestandtheil des Körpers der Thiere. Die Frage, ob Cu normaler Bestandtheil auch des menschlichen Körpers sei oder nicht, hat vor einiger Zeit in Frankreich zu lebhaften Discussionen Veranlassung gegeben. Ich glaube, dass man nicht berechtigt ist, von einem „cuivre normal" im menschlichen Körper zu reden, von dem seit 1838 (*Hervy* und *Devergie*) vielfach die Rede war, denn es ist nach den Beobachtungen zweifellos, dass der menschliche Körper kupferfrei sein kann. Dass wir in so vielen Fällen Cu finden, rührt eben daher (und darauf hat schon *Bergeron* [12]) hingewiesen), dass wir das Kupfer aus unserer Um-

---

[1]) *Lehmann* (Münch. Med. Wochenschr. 1891) sagt: „Der Hauptausscheidungsweg für das Kupfer scheint beim Hunde die Leber, beim Kaninchen der Darm, beim Menschen die Niere zu sein." Vergl. den zweiten Theil.

[2]) *Mitscherlich, Müller*'s Archiv 1837, S. 91.

[3]) Archiv für Thierheilkunde 1883.

[4]) *Millon*, Ann. de Chim. et Phys. 1848, 23, p. 372 u. 508. *Wackenroder*, Arch. d. Pharm. 1853, S. 11.

[5]) *Flandin* (cit. bei *Ellenberger*).

[6]) *Millon* (cit. in der Encyclopädie, Bd. XI).

[7]) *Prichard* (cit. bei *Ellenberger*). *Clapton*, Med. Times and Gaz. 1868, Juni.

[8]) *Melsens*, Ann. de Chim. et Phys. 23, p. 358.

[9]) Weitere Angaben bei *Gautier*, Le cuivre etc., p. 25.

[10]) Zeitschr. f. ration. Medicin 26, S. 260.

[11]) Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 445.

[12]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1875, XXI, S. 252.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0026-1 DFG

gebung nicht verbannen können. In kupfernen Geschirren bereiten wir unsere Speisen, kupferne Münzen benutzen wir im täglichen Verkehr, mit kupferhaltigen Geräthschaften ist unser Schreibtisch bedeckt, zahlreiche farbige Papiere, Bronce- und Brokatfarben enthalten Cu, ja selbst im Staube der Zimmer und Laboratorien, den wir aufwirbeln, ist — wie ich fand — ganz regelmässig Cu enthalten, gar nicht zu gedenken der vielfachen arzneilichen Anwendung von Kupfersalzen. — Ja noch mehr. Wie wir gesehen haben, liegt die Möglichkeit eines Kupfergehaltes bei allen Pflanzen vor, bei vielen ist derselbe erwiesen. Wir wissen, dass gerade unsere Cerealien und andere wichtige Nahrungs- und Genussmittel (wie der Cacao) nicht unbeträchtliche Mengen, aus dem Boden aufgenommenes Cu enthalten, wir also täglich unweigerlich eine gewisse Menge Cu in unsern Körper aufnehmen. Betrage die Menge auch nur 1 mg pro die[1]), so wird doch, da das Cu von der Leber gespeichert wird, nach und nach eine gewisse Anreicherung derselben an Cu eintreten, und dies auch dann, wenn das Cu allmählich durch Galle und Nieren wieder eliminirt wird[2]), wie es thatsächlich der Fall ist. Bei dieser Lage der Sache ist es eigentlich verwunderlich, dass unsere Leber nicht mehr Cu enthält.

---

3. Künstliche Kupferung von Nahrungs- und Genussmitteln.

Die Thatsache, dass Gemüse, Gurken etc. in kupfernen Kesseln gekocht eine schöne, lebhaft grüne Farbe behalten, ist längst bekannt. Dass sie auch grün bleiben, wenn man Alkalien hinzusetzt, ist ebenfalls seit Langem beobachtet und man weiss auch, dass diese letztere Methode eine weniger haltbare Färbung liefert[3]).

Nachdem man sich darüber klar geworden war, dass in dem ersten Falle das Kupfer Ursache der Erhaltung der Farbe ist,

---

[1]) Vergl. oben S. 8.

[2]) Das „normale Harnkupfer“ beträgt pro die beim Menschen etwa 0,0002—0,0004 Cu (*Lehmann*, Ber. d. bayr. Chemiker 1892, S. 23).

[3]) Dass bei dieser letzteren Methode die Färbung auf Bildung von chlorophyllinsauren Alkalien beruht, habe ich nachgewiesen (Einige praktische Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Chlorophyll, Arch. d. Pharm. 1884, S. 143).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0027-7 DFG

war es nur ein Schritt weiter, den man auf dem einmal betretenen Wege that, dass man den Gemüsen, Gurken etc. direct ein Kupfersalz hinzusetzte. Im Haushalte scheint man dies nur selten oder nie gethan zu haben, wohl aber wurde ein Kupferzusatz bei eingemachten Früchten und Gemüsen schon früher gemacht, als man „Conserven" im engeren Sinne kannte, d. h. lange bevor die wissenschaftlichen Grundsätze einer rationellen Conservirung durch *Pasteur*, *Cohn*, *Hofmann* u. A. festgestellt waren [1]). Jedoch wurde die Kupferung doch erst von dem Zeitpunkte an im grossen Style geübt, wo man gelernt Früchte durch Sterilisirung dauernd zu conserviren und unter den einzelnen Conservefabriken ein lebhafter Wettstreit, die schönsten Conserven zu liefern, entbrannte. Denn es zeigte sich bald, dass auch bei sorgfältigster Sterilisirung ohne Kupfergefässe oder Kupferzusatz die Erbsen, Bohnen und Gurken stets missfarbig-braungrün wurden. Gelegentlich meiner Studien über das Chlorophyll habe ich gezeigt, dass diese Verfärbung auf der Abscheidung der braunen Phyllocyaninsäure, auf Chlorophyllanbildung unter dem Einflusse der in dem Zellsafte gelösten Pflanzensäuren zurückzuführen ist [2]). Dass das Publicum lieber schön grüne als schmutzig-braungrüne Conserven kauft ist begreiflich und begreiflich auch, dass die Kupferung nunmehr eine ganz allgemein von den Fabrikanten geübte Praxis wurde [3]), namentlich da die Concurrenz mit dem Auslande, besonders Frankreich, hinzutrat, in welchem Lande seit langen Jahren gekupfert wird [4]), welches daher auch die ersten lebhaft grün gefärbten Conserven auf den Markt brachte und wo die Kupferfrage seit 20 Jahren von den Hygienikern tractirt wird. Frankreich hat sogar eine besondere Bezeichnung für die

---

[1]) Wenigstens spricht *A. Taylor* in seinem Werke über die Gifte in gerichtlich-medicinischer Beziehung schon 1859 von der Kupferung der Conserven als von etwas Bekanntem. *Gautier*, Le cuivre et le plomb dans l'alimentation et l'industrie au point de vue de l'hygiène, Paris 1883, gibt als Beginn der Kupferung in Frankreich den Anfang der fünfziger Jahre an. *Husemann* berichtet 1863, dass Kupfermünzen zu Früchten, Gemüsen und Pickles hinzugefügt wurden, um ihnen eine schöne Farbe zu geben (Toxicologie S. 900).

[2]) Unters. über das Chlorophyll. Berlin, *P. Parey* 1884, S. 42, und Arch. d. Pharm. 1884, S. 143.

[3]) Vergl. auch *Meidinger*, Pharm. Centralhalle 1877, S. 165.

[4]) Frankreich besitzt fünf Centren für die Fabrikation von Conserven: Paris, Nantes, Bordeaux, Angers (le Mans), Périgueux (Cahors, Agen), und *Gautier* sagt von der Kupferung: „Cette pratique est utilisée à cette heure (1883) par les huit dixièmes des fabricants de conserves de légumes verts."

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0028-2 DFG

Kupferung der Conserven; es nennt sie: Verdissage oder Reverdissage.

Der Weg, den man einschlägt, ist verschieden. Entweder werden 60—70 Liter grüner Gemüse in einem durchlöcherten Korbe in eine kochende Lösung von 30—70 g Kupfersulfat[1]) in 100 Liter (0,3—0,7 %), die sich in einem Kupferkessel (Blanchirkessel) befindet, gebracht, und darin 5—15 Minuten gelassen[2]), dann herausgenommen, sorgfältig gewaschen und im Autoclaven sterilisirt[3]), oder man bringt die Gemüse in einen Kupferkessel, dessen Wand mit dem negativen Pol eines electrischen Stromes verbunden ist, und in dem sich eine Salzlösung befindet, in welche der positive taucht, lässt die Gemüse 3 Minuten, während der Strom durchgeht, kochen, wäscht und pasteurisirt[4]). In Zucker conservirte Früchte werden mit Wasser abgebrüht (blanchirt) und dann mit oder ohne Zusatz von Citronensäure längere Zeit im Kupferkessel gelassen. Hier löst die natürliche Pflanzensäure der Frucht oder die zugesetzte etwas Kupfer auf.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass bei diesem Verfahren Kupfer von den Conserven aufgenommen wird. Alle Beobachter, von *Hassall*[5]) bis auf die Neueren, stimmen darin überein, alle haben Cu gefunden. So fand z. B. *Carles*[6]) in kleinen Erbsen 0,087, 0,163, 0,25 und 0,26 CuO, in grünen Bohnen 0,1 bez. 0,097 CuO pro kg, *Pasteur*[7]) in Erbsen im Maximum 0,1 Cu pro kg, *Galippe*[8]) in Erbsen 0,048, 0,050 und 0,060 Cu pro kg, Andere[9]) darin nur 0,01 Cu pro kg, *Magnier de la Source* und *Riche*[10]) in Erbsen 0,016 Cu pro kg, in Gurken 0,018, in Bohnen 0,040—0,055 Cu

---

[1]) Dass Grünspan zugesetzt werde, wie *Tardieu* meint, beruht auf einem Irrthum.

[2]) „Blanchiment."

[3]) In Frankreich und auch in Deutschland üblich. *Gautier* a. a. O., p. 50; *Mayrhofer*, X. Vers. der bayr. Chemiker 1891, S. 90. *Paul* und *Kingzett* gaben 1877 das Verhältniss, das in Paris angewendet wird, auf 0,065—0,13 Kupfersulfat auf 300 g Erbsen und 150 g Wasser an.

[4]) Patent Clot.

[5]) Food and its adulterations, p. 388.

[6]) Journ. de Pharm. et de Chim. XXV (1877), p. 537.

[7]) Compt. rend. 84, p. 293.

[8]) *Gautier* a. a. O., p. 65.

[9]) Bei *Bussy*, Recueil des travaux du Comité consultatif d'hygiène 1878, VII, p. 302.

[10]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1880, 1, p. 330.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0029-1 DFG

pro kg, *Wesener*[1]) 0,036 CuO pro kg Essiggurken, *Holdermann*[2]) in 6 Stück Gurken 0,045 CuO, in jeder 0,023 $CuSO_4$. *Gautier*[3]) 0,016—0,125 (durchschnittlich 0,060) Cu pro kg grüner Conserven, *Mayrhofer*[4]) in Feigen 0,0151—0,019, in Reineclauden 0,018, in Chinois gelb 0,0561, Chinois grün 0,047, in Gurken 0,045, Erbsen 0,025—0,0448. In nach Amerika exportirten Erbsen wurden 0,042 bis 0,064 Cu pro kg gefunden[5]). Auch *Allée*[6]) fand in 2 Conservemustern erhebliche Mengen Cu. Die höchsten Werthe, die bisher gefunden wurden, sind: vom Pariser Lebensmittellaboratorium bei Erbsen 0,184, von *Chatin* und *Personne* in Erbsen 0,180—0,270, von *Cronquist*[7]) in Stockholm 0,200, von *Carles* in Erbsen 0,208[8]) Cu pro kg[9]). Nach meinen Erfahrungen kommen derartig hohe Zahlen bei deutschen und schweizerischen Conserven nicht oder nur sehr selten vor. Dieselben enthalten im Durchschnitt 0,030—0,100 Cu pro kg, bisweilen steigt der Gehalt bis 0,140, aber kaum höher.

Gautier[10]) fand, dass bei Erbsen ein Zusatz von 0,018 Cu pro kg genügt „pour conserver les légumes avec toute leur apparence de fraîcheur" und auch *Mayrhofer* hat gezeigt, dass bei Erbsen schon eine ausreichende Reverdissage erfolgt ist, wenn man 0,017 Cu pro kg findet, Erben mit 0,033 und 0,044 Cu pro kg waren schon blaugrün.

Ueber die Bedeutung dieser Reverdissage im chemischen Sinne hat man mannigfache Vermuthungen ausgesprochen. *Paul* und *Kingzett*[11]) sind der Ansicht, dass sich in den Erbsen eine in verd. Salzsäure unlösliche Eiweissverbindung bildet, *Gautier*[12]) spricht von Legumin-, Albumin- und Chlorophyllverbindungen, *Lehmann*[13]) und *Mayr-*

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 121.

[2]) Arch. de Pharm. 13, 1878, S. 98.

[3]) Le cuivre etc., p. 73.

[4]) X. Vers. bayr. Chemiker 1891, S. 82.

[5]) Seventh ann. Report of the State board of health of New York 1887. Veröffentlichungen des kaiserl. Gesundheitsamtes 1888, S. 251.

[6]) Chem. Zeit. 1891, XI, S. 1714.

[7]) Hygiea 1879, Svenska läkaresällsk förhandl.

[8]) *Hager*, Pharm. Praxis, Ergänzungsband, S. 387.

[9]) *Lehmann*, Münch. Med. Wochenschr. 1891, Nr. 35 und XI. Vers. der bayr. Chemiker 1892.

[10]) Le cuivre et le plomb etc., p. 88.

[11]) Pharm. Journ. and Transact. 1877, 8, Nr. 378, p. 232.

[12]) Le cuivre et le plomb etc., p. 51.

[13]) XI. Vers. bayr. Chemiker 1892, S. 19.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0030-2 DFG

hofer [1]) von Eiweiss- und Chlorophyllverbindungen, *Mayrhofer* deutet an, dass es ihm wahrscheinlich sei, dass eine Chlorophyllverbindung vorliege. *Lehmann* meint, dass möglicher Weise auch Kupferphosphat gebildet werde. Ich habe dann gezeigt [2]), dass die Verdissage, die Erhaltung der grünen Farbe, auf der Bildung einer beständigen Chlorophyllverbindung beruht.

Schon vor längerer Zeit habe ich mitgetheilt, dass die von mir beschriebene Phyllocyaninsäure [3]), ein Spaltungsproduct des Chlorophyllfarbstoffes, mit Kupfer ein Salz bildet, welches sich dadurch von den meisten übrigen Chlorophyllkörpern unterscheidet, dass seine Lösung nicht fluorescirt [4]). Die Phyllocyaninsäure besitzt folgende Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} C &= 69{,}90 - 69{,}82, \\ H &= 6{,}68 - 6{,}87, \\ N &= 7{,}73 - 7{,}36, \\ O &= 15{,}69 - 15{,}95. \end{aligned}$$

Sie steht dem Chlorophyllfarbstoff ausserordentlich nahe, ja es ist mehr wie wahrscheinlich, dass das Chlorophyll der Blätter selbst eine Phyllocyaninsäureverbindung ist. Jedenfalls wird die Phyllocyaninsäure ($C_{24}H_{28}N_2O_4$) durch alle Säuren, nicht nur durch Schwefelsäure und Salzsäure, sondern auch durch die im Zellsaft der Pflanzen enthaltenen sog. Pflanzensäuren (Citronensäure, Apfelsäure, Weinsäure), ja selbst durch Ameisensäure und Kohlensäure aus dem Chlorophyll abgeschieden. Ihr Spectrum [5]) ist das des „modificirten" [6]) oder „Säurechlorophylls" [7]) (acid chlorophyll der Engländer), des Hypochlorins [8]) und Chlorophyllans [9]), denn in allen diesen Substanzen ist die Phyllocyaninsäure enthalten. Lässt man nun auf eine alkoholische Phyllocyaninsäurelösung Kupferoxyd oder Kupferspähne in der Siedehitze einwirken, oder erhitzt man einen alkoholischen Blattauszug

[1]) X. Vers. bayr. Chemiker 1891, S. 79.

[2]) Schweiz. Wochenschr. für Pharmacie 1891, S. 350. Pharm. Centralhalle 1891, S. 605.

[3]) Untersuchungen über das Chlorophyll, *P. Parey* 1884, S. 71.

[4]) Ber. der deutsch. bot. Ges. 1887, S. 131.

[5]) Dasselbe ist von mir abgebildet in meinen Untersuchungen über das Chlorophyll, Berlin 1884, Taf. 3, Fig. 37, Ber. der deutsch. bot. Ges. 1883, Taf. 14. *Wiedemann*'s Annalen der Physik 1884, Taf. 3.

[6]) *Stokes, Poggend.* Annalen, Ergänzungsb. IV, 1854, p. 218.

[7]) Unters. über das Chlorophyll, S. 43.

[8]) *Pringsheim,* Lichtwirkung und Chlorophyllfunction. Leipzig 1881.

[9]) *Hoppe-Seyler,* Zeitschr. für phys. Chem. 3.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0031-8 DFG

in einem kupfernen Kessel oder lässt man auf chlorophyllhaltige Pflanzentheile die Lösung eines Kupfersalzes einwirken oder erhitzt man Pflanzentheile, deren Zellsaft Pflanzensäuren enthält, in einem kupfernen Kessel zum Kochen — im letzteren Falle entstehen lösliche pflanzensaure Kupfersalze und diese wirken nun auf das Chlorophyll — so entsteht stets das Kupfersalz der Phyllocyaninsäure, das 8,55 % CuO enthält.

Dies Kupfersalz (Kupferphyllocyanat $(C_{24}H_{27}N_2O_4)_2Cu$) bildet schwarze, von der Fläche stahlblau schillernde Lamellen, die sich leicht in starkem Alkohol und Chloroform, aber nicht in Wasser lösen, in Aether wenig, in Petroläther gar nicht löslich sind, auch weder von verdünnter Essigsäure, noch verdünnter oder concentrirter Salzsäure aufgelöst werden. In Aetzalkalien löst sich die Verbindung beim Erwärmen. Die prächtig grün gefärbte, nicht fluorescirende Lösung in Alkohol ist gegen das Licht sehr beständig, verdünnte Lösungen werden erst nach 4—5 Tagen directer Insolation entfärbt[1]). Eine Lösung 1:100000 ist noch stark grün gefärbt. Das Spectrum zeigt bei mittlerer Schichtendicke folgende Bänder:

Band	I	(dunkel)	$\lambda = 0{,}625 - \lambda = 0{,}673$ μ,
„	II		$\lambda = 0{,}590 - \lambda = 0{,}610$ μ,
„	III		$\lambda = 0{,}540 - \lambda = 0{,}560$ μ,
„	IV	(matt)	$\lambda = 0{,}490 - \lambda = 0{,}515$ μ.

Endabsorption des Blau und Violett von $\lambda = 460$ an (Fig. 1, S. 27).

Bei Steigerung der Schichtendicke verschmilzt zunächst Band I und II, dann Band I, II und III. Dickere Schichten lassen nur das Roth und Grün durch, letzteres zwischen $\lambda = 0{,}515 - \lambda = 0{,}540$. Das Kupfer ist in der Verbindung maskirt, d. h. es lässt sich nicht ohne Weiteres mittelst Reagentien (Ferrocyankalium, NH_3, $(NH_4)_2S$, H_2S) oder blankes Eisen nachweisen. Erst nach Veraschung treten die Kupferreactionen ein.

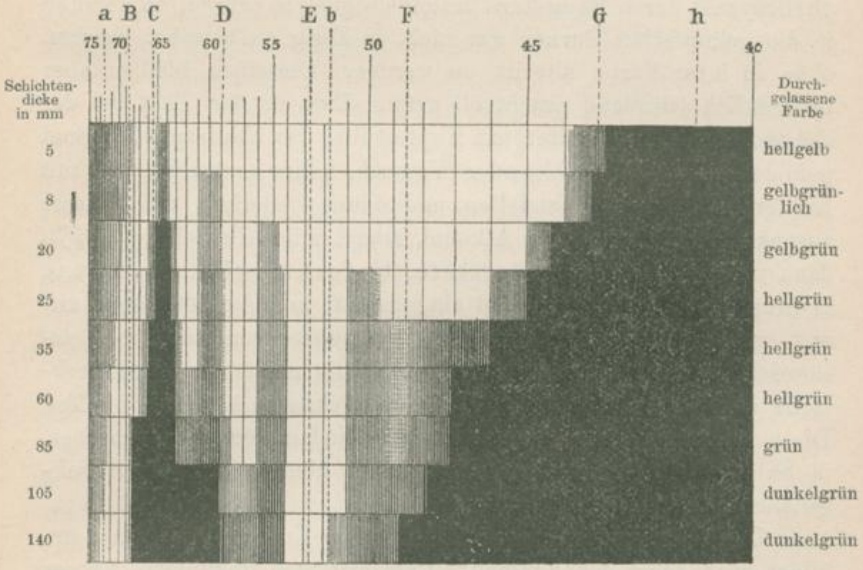
Von der Bildung dieses Kupferphyllocyanates in der Pflanze kann man sich leicht durch folgenden Versuch, der die Verhältnisse bei der Reverdissage nachahmt, überzeugen. Kocht man Blätter von Ampelopsis hederacea mit Wasser, so färben sich dieselben, in Folge der reichlichen Phyllocyaninsäurebildung, durch die grosse Menge von Pflanzensäuren, die in ihnen enthalten sind, rasch braun, setzt man aber dem Wasser etwas Kupfersulfat zu und lässt vor dem Kochen so lange stehen, bis die Salzlösung in

[1]) Vergl. auch meine Mittheil. in Pharm. Centralhalle 1889, S. 613.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0032-4 DFG

das Blatt eingedrungen ist, so bleiben die Blätter auch nach dem Kochen noch grün und man kann ihnen, nachdem das überschüssige Kupfersulfat ausgewaschen, das Kupferphyllocyanat, zwar nicht durch Wasser, wohl aber durch Alkohol entziehen. Der Auszug gibt nach dem Eindampfen mit concentrirter Salzsäure behandelt an

Fig. 1.



Spectrum einer alkoholischen Kupferphyllocyanatlösung.

diese kein blaues Phyllocyanin [1]) ab. Das Verhalten des Rückstandes eines alkoholischen Auszuges gegen Salzsäure ist überhaupt ein sehr einfaches und sicheres Criterium dafür, ob in einem grünen Pflanzenproducte das Kupferphyllocyanat vorliegt oder nicht. Unverändertes Chlorophyll gibt stets, wenn man es mit Alkohol extrahirt, den Auszug verdampft und mit Wasser wäscht, mit concentrirter Salzsäure behandelt eine tiefblaue Phyllocyaninlösung und einen in Aether mit braungelber Farbe löslichen Rückstand, der ausser Fett und Cholesterin, namentlich Xanthophyll und Phylloxanthin [2]) enthält. Bei gleicher Behandlung geht, wenn das Kupferphyllocyanat vorliegt, an die Salzsäure nur ein wenig eines gelben Körpers über,

[1]) Vergl. meine Untersuchungen über das Chlorophyll, S. 68.
[2]) Ebenda S. 73.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0033-9 DFG

der Rückstand löst sich mit grüner Farbe in Alkohol[1]). Wendet man statt der concentrirten Salzsäure verdünnte an und lässt man diese auf den alkoholischen Auszug einwirken, so wird bei einem gewöhnlichen Chlorophyllauszuge sofort Gelbfärbung in Folge Phyllocyaninsäurebildung[2]) eintreten, bei einem Auszuge gekupferter Pflanzentheile bleibt die Lösung grün. Dies ist eines der sichersten Criterien ob Kupferung vorliegt oder nicht. Wenn das Kupferphyllocyanat durch Essigsäure braungelb gefärbt würde, so könnten ja die gekupferten Gurken gar nicht in Essig aufbewahrt werden, ohne in ihrer Farbe alterirt zu werden. Dieselben bleiben aber bekanntlich jahrelang prachtvoll grün. Dass in der That bei der Behandlung grüner Blätter mit Kupfersulfat das Kupferphyllocyanat gebildet wird, lehrt folgender Versuch. Man extrahirt die mit Kupfersulfatlösung behandelten und dann wiederholt mit Wasser ausgekochten Blätter mit Alkohol, zuerst mit Alkohol von 96%, dann mit absolutem. Der letztere, tiefgrün gefärbte Auszug fluorescirt nicht. Er wird eingedampft und der Rückstand zuerst mit siedendem Wasser, dann mit heisser concentrirter Salzsäure behandelt, Wasser und Salzsäure, die nichts von dem Farbstoffe aufnehmen, abgegossen und der Rückstand in Alkohol gelöst. Diese tiefgrüne Lösung gibt nach dem Eindampfen und Veraschen, in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak übersättigt, die charakteristische blaue Kupferreaction.

Dass auch in den gekupferten Erbsen Kupferphyllocyanat gebildet wird, lehrt der Versuch. Extrahirt man gekupferte Erbsen mit starkem Alkohol, so erhält man eine Lösung, die das Spectrum des Kupferphyllocyanates zeigt, auf blankem Eisen keinen Kupferabsatz gibt, eingedampft an Wasser und Salzsäure kein Kupfer abgibt, wohl aber nach dem Einäschern Kupfer erkennen lässt.

Es ist bemerkenswerth, dass die Affinität der durch den sauren Zellsaft (und die ebenfalls sauer reagirende Kupfersulfatlösung) aus dem Chlorophyll in Freiheit gesetzte Phyllocyaninsäure zum Kupfer so gross ist, dass die Phyllocyaninsäure die Schwefelsäure zu verdrängen vermag, obwohl sie selbst eine so schwache Säure ist, dass sie schon durch Kohlensäure aus dem Chlorophyll abgespalten werden kann. Schon *Riche*[3]) hat darauf aufmerksam gemacht,

---

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, S. 351.

[2]) Vergl. meine Untersuchungen über das Chlorophyll, S. 43.

[3]) Progr. méd. 5. ann. Nr. 19, p. 368; Journ. Pharm. et Chim. 45, XXVI, p. 23.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0034-5 DFG

dass, wenn man Gurken in kupferhaltigen Essig (derselbe enthält das Kupfer als Acetat) legt, die Gurken sich mit Cu anreichern, während der Essig kupferärmer wird. Der Essig enthielt 0,04 Cu pro Liter, als mit dem Versuch begonnen wurde, die Gurken nach 8 Tagen bereits 0,1 Cu pro kg. Auch ist es eine von Vielen bestätigte Erfahrung, dass der Essig, in dem die gekupferten Gurken verkauft werden, ganz oder nahezu ganz kupferfrei ist[1]). Hierbei kommt noch besonders die Unlöslichkeit des Kupferphyllocyanates in Essigsäure in Betracht. Auch die wässrige Brühe, die die Erbsen umgibt, fand ich bei sorgfältig gekupfertem Material kupferfrei.

Darüber kann nach meinen Versuchen ein Zweifel nicht bestehen, dass zum Mindesten ein Theil des Kupfers in den gekupferten Erbsen, Bohnen und Gurken als Phyllocyanat vorliegt, denn der alkoholische Auszug enthält einen kupferhaltigen Körper, der das Spectrum des Kupferphyllocyanates gibt und wie dieses in verdünnter Essigsäure und Salzsäure unlöslich, ja nicht einmal in der Farbe alterabel, wohl aber in Alkohol leicht löslich ist. Mit blankem Eisen ist kein Kupfer darin nachzuweisen.

Es war nun die Frage, ob beim Kupfern der Conserven nur diese Verbindung gebildet wird. Der Versuch lehrt, dass dies nicht der Fall ist. Man findet vielmehr stets, wenn man z. B. Erbsen mit Alkohol bis zur Farblosigkeit extrahirt also vom Kupferphyllocyanat befreit hat, im Rückstand ebenfalls noch nicht unbeträchtliche Mengen Kupfer. Schon bei Anwendung von 100,0 frischer Erbsen erhält man in dem veraschten Extractionsrückstande selbst mit Ammoniak starke Kupferreaction.

Folgende beiden Versuche, angestellt mit überkupferten Erbsenconserven, zeigen, dass bei diesen sogar die Hauptmasse des Kupfers im Rückstande verbleibt und nur $^1/_4$—$^1/_3$ als Phyllocyanat auftritt. Ich habe bei denselben zunächst das Chlorophyll bestimmt, dann das Kupfer im alkoholischen Auszuge und endlich im Rückstande.

Zur Bestimmung des Chlorophylls bediene ich mich seit Langem einer sehr einfachen Methode[2]), die zwar nicht absolut genaue Resultate gibt, aber in der Hand leidlich geübter Spectralanalytiker recht gut brauchbar ist. Ich gehe von einer Normallösung der

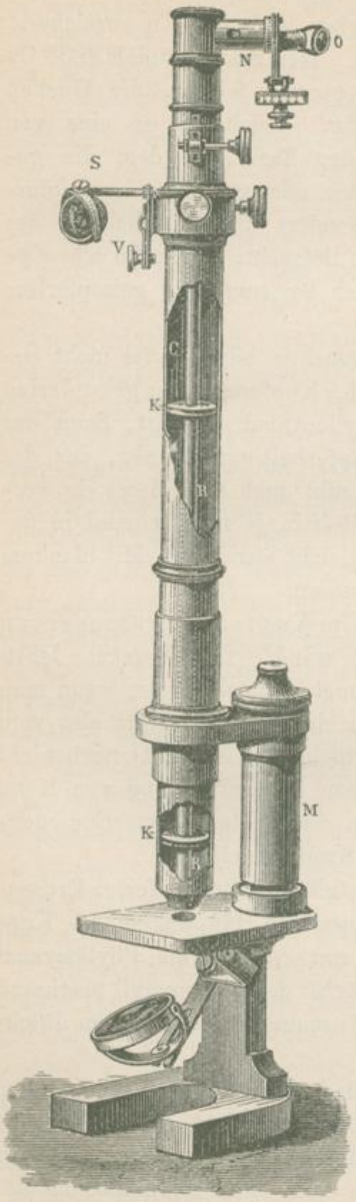
---

[1]) Vergl. u. a. *Holdermann*, Arch. de Pharm. 1878 (13), S. 98.

[2]) Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1887, S. 132.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0035-1 DFG

Fig. 2.



Phyllocyaninsäure 1 : 100 000 aus, d. h. ich löse 0,01 in einem Liter Alkohol bei 15° C. auf. Diese Lösung gibt in einer Schicht von 10 mm ein ganz bestimmtes Spectrum: Band 1 der Phyllocyaninsäure [1]) ist deutlich zwischen $\lambda = 0{,}650$ und $\lambda = 0{,}665$ μ, aber matt. Es wird nun eine gewogene Menge der grünen Organe, deren Chlorophyllgehalt zu bestimmen ist, mit Alkohol völlig erschöpft, die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt und nunmehr festgestellt, bei welcher Schichtendicke das gleiche Spectralbild erscheint, wie bei einer 10 mm hohen Schicht der Normal-Phyllocyaninsäure. Aus dem Verhältniss lässt sich dann leicht der Gehalt berechnen. Um diese Bestimmung ausführen zu können, ist es aber erforderlich, den Spectralapparat etwas abzuändern und namentlich eine Einrichtung zu treffen, die erlaubt, die Schichtendicke rasch ändern und Schichtendicken von 1—250 mm nach einander in demselben Gefässe herstellen zu können. Zu dem Zwecke setze ich das *Zeiss*'sche Spectralocular (ONSV in Fig. 2) auf den ausgezogenen verlängerten Tubus eines Mikroskopes (C) und schiebe in den letzteren lange, unten plane Glasröhren ein (R). Wirft man dann mit Hülfe des Spiegels unterhalb des Objecttisches einen Lichtkegel von unten her in die Röhre, so kann man

[1]) Untersuch. über das Chlorophyll, Taf. 3.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0036-6 DFG

leicht das Spectrum der in der Röhre befindlichen Flüssigkeit beobachten. Auf diese Weise ist es möglich, in einer und derselben Röhre Schichtendicken von 1—250 mm zur Untersuchung zu bringen, was namentlich für alle Lösungen, die in grossen Mengen Lösungsmittel nur wenig Farbstoff enthalten, ausserordentlich bequem ist. Der leicht in jedem Laboratorium zusammenzustellende Apparat wurde von mir denn auch mit Erfolg zu anderen Zwecken z. B. zum Nachweise von Spuren Blutfarbstoff im Harn, zur Untersuchung des Spectrums der Benzoefarbstoffe [1]), zum Aufsuchen minimaler Spuren von Chlorophyll in Oelen, von Theerfarbstoffen in Bonbons benutzt, auch ist es mit seiner Hülfe leicht möglich auf das rascheste nachzuweisen, ob ein Oel, ob ein Extr. filicis [2]) oder sonstige gern „nachgefärbte" Producte mit Chlorophyll künstlich gefärbt wurden und die Menge des zugesetzten Chlorophylls zu bestimmen.

Während ich mich zur Bestimmung des Chlorophyllgehaltes in Blättern, Stengeln, Früchten u. A. stets einer Normal-Phyllocyaninsäurelösung bediente [3]), habe ich bei den Erbsen eine Normal-Kupferphyllocyanatlösung 1 : 100000 benutzt, da ich mich überzeugte, dass der quantitative Absorptionswerth dieser Lösung von der der Phyllocyaninsäure etwas abweicht und dieses Salz in den Erbsen beim Kupfern entsteht, während beim Extrahiren der Blätter und Versetzen des Auszuges mit einem Tropfen Salzsäure stets Phyllocyaninsäure gebildet bezw. abgespalten wird.

Die Versuche ergaben folgendes Resultat. (Ich greife die markantesten Beispiele heraus.)

Französische Erbsen, stark grün, mit einem Stich ins Blaugrüne. 472,0 frische Erbsen werden mit Alkohol extrahirt, bis derselbe gänzlich farblos abläuft.

1. Chlorophyllbestimmung mit Normallösung von Kupferphyllocyanat (1 : 100000)

---

[1]) Archiv d. Pharm. 1893, Januarheft.

[2]) Ich habe z. B. gelegentlich eines Streitfalles nachgewiesen, dass alle mir damals übersandten billigen, schön grünen Filixextracte mit Chlorophyll (und zwar mit rohem Kupferphyllocyanat) nachgefärbt worden waren.

[3]) Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1887, S. 132. Auch andere Forscher (*Frank*, *Busch*) bedienten sich mit Erfolg der Methode. Die ermittelten Zahlen finden sich in den Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1887, S. 133, 1889 S. (30) und in meiner Angewandten Anatomie, *Urban* und *Schwarzenberg*, Wien 1889, S. 57. In einer 10 mm dicken Schicht der Normallösung ist 0,00001 Phyllocyaninsäure enthalten!

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0037-2 DFG

in 100 g = 0,04 in 472 = 0,1888 Kupferphyllocyanat
in 100 g = 0,039 in 472 = 0,1840 „

0,1888 Kupferphyllocyanat = 0,0160 CuO
0,1840 „ = 0,0156 „

2. Kupferbestimmung des alkoholischen Auszuges aus 472,0 Erbsen (derselbe gibt eingedampft an Wasser und Salzsäure kein Cu ab)

gefunden: 0,0189 CuO.

3. Kupferbestimmung im mit Alkohol erschöpften Rückstand (von 472 g)

gefunden: 0,0449 CuO.

4. In 472 g Erbsen der gleichen Sorte wurden

gefunden: 0,0677 CuO.

Schweizer Erbsen, schön grün. 465,0 g frische Erbsen werden mit Alkohol solange in der Siedehitze extrahirt, bis derselbe farblos abläuft.

1. Chlorophyllbestimmung mit Normallösung von Kupferphyllocyanat (1 : 100000):

in 100 g = 0,038, in 465 g = 0,1767 Kupferphyllocyanat
in 100 g = 0,037, in 465 g = 0,1720 „

0,1767 Kupferphyllocyanat = 0,01502 CuO
0,1720 „ = 0,01472 „

2. Kupferbestimmung des alkoholischen Auszuges aus 465,0 Erbsen (derselbe gibt eingedampft an Wasser und Salzsäure kein Cu ab)

gefunden: 0,01299 CuO.

3. Kupferbestimmung im mit Alkohol erschöpften Rückstand von 465 g

gefunden: 0,0339 CuO.

4. In Schweizer Erbsen wurden gewöhnlich gefunden pro kg 0,09—0,143 g CuO.

Lenzburger Erbsen, hellgrün. Chlorophyllgehalt mit Normallösung von Kupferphyllocyanat bestimmt (1 : 100000)

in 100 g: 0,035 Kupferphyllocyanat.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0038-8 DFG

Trockengewichts- und Aschebestimmung (Durchschnitt).

	Frisch-gewicht	Trocken-rückstand %	Wasser %	Asche %
Französische Erbsen	100,0	19,088	80,912	—
Saxon-Erbsen	100,0	24,205	75,795	0,506
Lenzburger Erbsen	100,0	22,86	77,14	0,424

Bemerkenswerth erscheint, dass selbst aus dem verkohlten Rückstande der kupferphyllocyanathaltigen Auszüge weder Wasser noch Salzsäure Kupfer auszieht. Man muss völlig veraschen [1]).

Werden Erbsen mit Alkohol vollkommen erschöpft, also von allem Kupferphyllocyanat befreit, so gibt der Rückstand, wenn man ihn nach einander mit Wasser, sehr verdünnter Natronlauge und verdünnter Salzsäure extrahirt, drei Filtrate, die alle drei Kupfer enthalten, am reichsten ist der alkalische Auszug daran, der wässerige enthält nur Spuren Cu. In der That sind die Kupferleguminate besonders in alkalischen Flüssigkeiten leicht löslich. Mit Wasser extrahirt liefern die gekupferten Erbsen eine Flüssigkeit, die nach 24 Stunden auf blankes Eisen einen geringen Kupferanflug absetzt. Der Chlorophyllgehalt der Erbsen schwankt von 0,035 (bei den hellgrünen Lenzburger Erbsen) bis 0,04% Kupferphyllocyanat (bei den tiefgrünen französischen). Die für das gefundene Chlorophyll berechneten Kupfermengen stimmen zwar nicht absolut mit denen überein, die gefunden wurden, doch nähern sich die Zahlen so sehr einander, dass man wohl berechtigt ist, auch in ihnen den Beweis zu erblicken, dass in der That Kupferphyllocyanat vorliegt. Vielleicht liegt die Abweichung auch darin, dass neben dem Kupferphyllocyanat auch kleine Mengen Kupferfettsäureverbindungen in den Alkohol mit übertreten, da, wie der Versuch lehrt, die Kupferfettsäureverbindungen zwar schwer und langsam, aber doch in bemerkenswerther Menge sich in Alkohol lösen. Auch die leichte Zersetzlichkeit der ungebundenen Phyllocyaninsäure durch das Licht mag die Resultate beeinflussen.

Die Versuche lehren ferner, dass beim Kupfern stets zunächst Kupferphyllocyanat gebildet wird, bei weiterem Kupferzusatz tritt, und zwar erst, wenn die Phyllocyaninsäure mit Kupfer vollständig gesättigt ist, das Kupfer an die Eiweisskörper, bei den Erbsen

[1]) Aehnliches beobachtete *Lehmann* beim Kupferharn.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0039-7 DFG

Kupferleguminate bildend. Diese sind es, welche in dem mit Alkohol extrahirten Rückstande auftreten und dessen Kupfergehalt bedingen. Bei ganz vorsichtiger Kupferung müsste es, sollte man meinen, gelingen nur das Phyllocyanat zu bilden und gar kein Kupferleguminat. Darauf müssen die Bestrebungen der Fabrikanten gerichtet sein, denn nur das Kupferphyllocyanat kommt als Farbstoff in Betracht, nicht die Leguminate, die nur, wenn sie in reiner Form vorliegen, blaue Farbe besitzen. Den extrahirten Rückstand der Erbsen färben sie bei schwach gekupferten Erbsen gar nicht, bei stark gekupferten sehr wenig. Immerhin ist in der Entstehung dieser Verbindungen der Grund zu suchen, dass die Erbsen, je stärker sie gekupfert werden, eine um so blaugrünere Farbe annehmen. Trotzdem wird der Fabrikant gut thun, sich nicht gerade an die Kupferminimalzahl zu halten, bei welcher die Phyllocyaninsäure theoretisch gerade gebunden ist, sondern lieber etwas höher zu gehen, um ganz sicher zu sein, dass keine braunen Producte gebildet werden. Denn namentlich in den inneren Parthien des Samens wird sich leicht ein Theil des Chlorophylls der Einwirkung der Kupfersalze entziehen.

Uebrigens will ich nicht unterlassen zu bemerken, dass natürlich auch die Farbe der gekupferten Erbsen eine Mischfarbe ist, und dass neben dem grünen Kupferphyllocyanat sich noch goldgelbes Xanthophyll in ihnen findet. Letzteres ist Reagentien gegenüber sehr viel resistenter und wird viel schwerer afficirt als das Chlorophyll[1]). Was endlich den Ort der Bildung des Kupferphyllocyanates betrifft, so ist Folgendes ermittelt worden. Grüne Chromatophoren finden sich sowohl in der Samenschale wie in dem Samenkern (Cotyledonen und Radicula) der unreifen Erbsensamen und demgemäss entsteht die Verbindung denn auch im ganzen Samen, am meisten und leichtesten jedoch in den äusseren Parthien. Dass das Kupfer in den gekupferten Erbsen vollständig „gebunden", d. h. nicht etwa als wasserlösliches Kupfersulfat vorhanden ist, geht aus den Versuchen direct hervor, auch habe ich niemals in der die Erbsen in den Büchsen umgebenden Flüssigkeit oder in dem Essig der Essiggurken Kupfer in irgend bemerkenswerther Menge gefunden und der Fall, den *Galippe* anführt, wo er 0,015 Cu im kg Einlegeflüssigkeit fand, dürfte sich auf sehr liederlich gekupfertes Gemüse beziehen, oder daher zu erklären sein, dass von der ursprünglich bei der Kupferung benutzten Kupferbrühe, die abzu-

---

[1]) Untersuch. über das Chlorophyll, S. 85.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0040-8 DFG

giessen und abzuwaschen ist, etwas in die Büchsen kam. Diese Kupferbrühe enthält das Kupfer vornehmlich als Leguminat, da das Legumin in Wasser löslich ist und bei der Procedur diffundirt. Auch nach *Kingzett* und *Galippe*[1]) enthält die Flüssigkeit, „qui baigne les légumes," nur Spuren Kupfer.

Ausser als Leguminat und Phyllocyanat könnte nun das Kupfer auch als Fettsäureverbindung vorliegen, da sich derartige Verbindungen ebenfalls leicht bilden und in den Erbsen etwa 0,5 % Fett enthalten ist. Ich habe jedoch bisher keine sicheren Anhaltspunkte gewonnen, um zu entscheiden, ob wirklich solche Körper vorliegen.

Aus den Versuchen geht hervor:

Das Kupfer findet sich in den gekupferten Erbsen in zwei Verbindungen, als Leguminat und als Phyllocyanat, vielleicht sind daneben auch Spuren Kupferoleat vorhanden, keinesfalls lässt sich in sorgfältig gekupferten Erbsen ein wasserlösliches anorganisches Kupfersalz nachweisen. Das Kupfer wird vollständig „gebunden".

Beim Kupfern bildet sich zuerst das Phyllocyanat, bei weiterer Kupferung entstehen steigende Mengen Leguminat.

Da die Kupferleguminate schwer absolut rein zu erhaltende Körper sind, so habe ich für die weiter unten mitzutheilenden pharmakologischen Versuche das Kupferphyllocyanat gewählt. Jetzt, wo wir wissen, dass alle Kupferverbindungen, ob löslich oder nicht löslich, (auf CuO berechnet) im Organismus fast gleich wirken — es kommt nur der Kupfergehalt in Betracht, — erscheint es sogar mehr oder weniger überflüssig, auch das Leguminat zu prüfen.

Bezüglich unserer pharmakologischen Versuche verweise ich auf den zweiten Theil, doch sei an dieser Stelle ein Versuch erwähnt, den *Lehmann* angestellt hat.

Lehmann[2]) hat nämlich die Löslichkeit der in gekupferten Erbsen gebildeten Kupferverbindungen in künstlichen Verdauungssäften geprüft, allerdings nicht an reinen Körpern, sondern an dem Rohmaterial, nämlich stark gekupferten Erbsen selbst.

Aus 100 g Erbsen, die 0,00725 Cu enthielten, gingen in 200 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure über:

	in 16 Stunden	in 60 Stunden
mit Pepsinzusatz	0,002	0,002,
ohne Pepsinzusatz[3]) . . .	0,002	0,0025.

[1]) Répert. de Pharm. VI, p. 36.

[2]) Ber. d. bayr. Chemiker 1892, S. 20.

[3]) Ohne Pepsin wird die Normalsalzsäure nur die Leguminate lösen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0041-4 DFG

Aus 100 g Erbsen, die 0,0135 Cu enthielten, gingen in 200 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure über:

	in 16 Stunden	in 60 Stunden
mit Pepsinzusatz	0,003	0,005,
ohne Pepsinzusatz	0,0015	0,004.

Aus 100 g Erbsen, die 0,047 Cu enthielten, gingen in 200 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure über:

mit Pepsinzusatz	0,0135	in 23 Stunden.
ohne Pepsinzusatz	0,0135	

Lehmann schliesst daraus, dass selbst bei Kupfergehalten von 0,072—0,135 pro kg im Magen nur sehr geringfügige Kupfermengen frei werden, dass dagegen bei stark steigendem Kupfergehalt allmählich grössere Quantitäten gelöst werden. Uebrigens hat bereits *Galippe* und *Kingzett* gefunden, dass „si l'on soumet les légumes reverdis à une digestion artificielle en présence de la pepsine et de l'acide chlorhydrique très étendu, le cuivre passe en dissolution dans la liqueur“ [1]).

Ich bin nun zwar der Ansicht, dass man den Pepsinversuch niemals direct auf den Magen übertragen darf — wir werden später (S. 91) sehen, dass das selbst in Salzsäure und Essigsäure unlösliche Kupferphyllocyanat im Magen der Thiere genau wie das, schon in Wasser leicht lösliche, weinsaure Kupferoxydnatron resorbirt wird und zur Wirkung kommt, — immerhin ist das Verhalten zu Salzsäurepepsin interessant genug, um hier Erwähnung zu finden. Weitgehende Schlüsse auf das Verhalten der in den Erbsen vorliegenden Kupferverbindungen im Organismus möchte ich aus den Versuchen aber nicht ziehen.

Es ist sehr begreiflich, dass man wiederholt den Versuch gemacht hat, an die Stelle der doch immerhin nicht ganz unbedenklichen künstlichen Kupferung andere Färbemethoden zu setzen, es ist auch begreiflich, dass man hierbei zunächst an das Chlorophyll dachte.

Lecourt und *Guillemare* [2]) haben 1876 ein Patent genommen, die Reverdissage mit Hülfe eines Chlorophylllackes zu vollziehen. Sie stellen sich durch Extraction von Blättern mit verdünnter Natronlauge eine alkalische Chlorophylllösung her, säuern mit Salz-

---

[1]) *Gautier*, Le cuivre etc., p. 58; Répert. de Pharm. VI, p. 36.

[2]) L'union pharmaceutique 18. p. 184.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0042-9 DFG

säure schwach an und setzen Chloraluminium (oder Alaun) hinzu. Der Chlorophylllack löst sich wieder auf und man erhält beim Verdünnen mit Wasser eine grüne Lösung, die mit den Conserven nach der Blanchissage zusammengebracht bei 85° an diese Farbstoff abgibt, wenn man sie lange damit in Berührung lässt.

Bussy[1]) berichtet in einem dem Comité consultatif d'hygiène de France 1879 erstatteten Gutachten über diese Methode:

„Il résulte de divers documents présentés par M. M. *Lecourt* et *Guillemare* que le procédé qu'ils ont indiqué pour verdir les légumes donne des résultats satisfaisants dans la pratique. Ce procédé, au point de vue hygiénique qui intéresse particulièrement le Comité, est exempt des inconvénients qu'on reproche au procédé par les sels de cuivre. Ce progrès accompli dans l'industrie des conserves de légumes est un motif de plus pour maintenir les arrêtés qui prohibent l'emploi de sels de cuivre et pour veiller à leur stricte exécution.

Il y a lieu d'exprimer aux pétitionnaires la satisfaction de l'administration pour les services qu'ils ont rendus à l'hygiène publique."

Wenn das Verfahren sich bewährte, so wäre dies ja zweifellos ein Fortschritt. Allein ich glaube nicht, dass es irgendwie bemerkenswerthe Resultate zu liefern im Stande ist, denn die Chlorophylllacke sind lange nicht so beständige Verbindungen wie das Kupferphyllocyanat, und das Verfahren selbst bietet keinerlei Garantie für eine vollständige und dauerhafte Färbung, da es ein äusserliches Anfärben bewirkt, während die Kupferung ein Färben in der Substanz ist. Die Chlorophylllackmethode verhält sich zu der Kupferung etwa wie das Färben mit Beizen zu dem Färben mit sogen. echten Farben. Ich habe denn auch in der That nicht gehört, dass es in irgendwie grösserem Umfange angewendet wird.

Eine andere Methode, der procédé Courtemanche[2]), ersetzt den Kupfervitriol durch Chlorzink. Dieser Methode liegt die Eigenschaft der Phyllocyaninsäure zu Grunde, mit Zink eine Verbindung zu bilden, deren Spectrum (in alkoholischer Lösung) mit dem der Blätter in der weniger brechbaren Spectrumshälfte völlig übereinstimmt, ein Verhalten, welches zeigt, wie nahe verwandt die Phyllocyaninsäure dem Chlorophyll der Blätter ist. Auch dieses Zinkphyllocyanat, $(C_{24}H_{27}N_2O_4)_2Zn$, bildet schwarze, von

[1]) Recueil du Comité consult. d'hygiène, Paris 1879, VIII, p. 336. *Gautier*, Le cuivre et le plomb etc., p. 54.

[2]) *Gautier* a. a. O., p. 57.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0043-5 DFG

der Fläche stahlblau schillernde Lamellen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Ammoniak, weniger in Benzol, sehr schwer in Wasser, fast gar nicht in Petroläther. Das Zink ist bei ihm maskirt, d. h. es ist in der alkoholischen Lösung des Körpers mit Schwefelammon Zink nicht nachzuweisen.

Das Spectrum der alkoholischen Lösung zeigt bei mittlerer Concentration — in der Durchsicht hellgrün — folgende Bänder:

Band I von $\lambda = 0{,}640 - \lambda = 0{,}680\ \mu$ sehr dunkel,

Band II von $\lambda = 0{,}600 - \lambda = 0{,}620\ \mu$ dunkel,

Band III von $\lambda = 0{,}563 - \lambda = 0{,}585\ \mu$ matt.

Wird die Schichtendicke verdreifacht, so fliessen Band I—III zu einem Bande zusammen und zwischen

$$\lambda = 0{,}52 \text{ und } \lambda = 0{,}54\ \mu$$

erscheint ein schwaches Band.

Endabsorption des Blau von $\lambda = 0{,}462\ \mu$ an.

Der Vergleich mit dem Spectrum des Blattes[1]) zeigt, dass die Uebereinstimmung von $\lambda = 0{,}52$ bis an das rothe Spectrumsende eine vollkommene ist. Es erscheint daher berechtigt, in diesem Körper die Atomgruppe des Reinchlorophylls zu vermuthen[2]).

Dieses Salz bildet sich beim Erwärmen einer Phyllocyaninsäurelösung mit Zinkoxyd und auch dann, wenn man grüne Organe mit Chlorzink erhitzt. Es ist weniger lichtbeständig als das Kupferphyllocyanat.

Da nun nach Allem, was wir über die toxischen Eigenschaften des Zinks wissen, dieses dem Kupfer sehr nahe steht, so hiesse es den Teufel mit Beelzebub austreiben, wollte man die Kupfermethode durch die Zinkmethode, d. h. das Kupferphyllocyanat durch das Zinkphyllocyanat ersetzen. —

Auch von anderer Seite ist „Chlorophyll" zum Färben der Nahrungs- und Genussmittel vorgeschlagen worden. Ist nun das Chlorophyll hierfür brauchbar oder zu empfehlen?

Gelegentlich meiner Untersuchungen über das Chlorophyll habe ich feststellen können, dass ein gewöhnlicher Blattauszug in Folge Zerlegung des Phyllocyaninsäuresalzes (wahrscheinlich Phyllocyaninsäure-Lecithin), welches in den Chlorophyllkörnern enthalten ist, durch die Pflanzensäuren des Zellsaftes und Abscheidung von brauner Phyllocyaninsäure stets nach kurzer Zeit braun wird, besonders

[1]) *Tschirch*, Untersuch. über das Chlorophyll, Taf. 3.

[2]) Vergl. meine Aufsätze in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 2731; Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1883, S. XVII; Journ. of the Chem. Soc. 1884.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0044-1 DFG

wenn man die Lösung erhitzt. Ein Blattauszug ist also zum Grünfärben so ungeeignet wie möglich. Ich habe aber ferner gezeigt, dass beim Erhitzen eines Blattauszuges in einer Kupferblase — behufs Abdestilliren des Alkohols — sich alsbald das Kupfersalz der Phyllocyaninsäure bildet. Dies ist, wie bereits erwähnt, schön grün. Im Grossen wird man aber stets, um den zur Extraction benutzten Alkohol abzuziehen, zu Kupferblasen greifen müssen und so ist es denn von vornherein verständlich, dass ein so dargestelltes „Chlorophyll" stets kupferhaltig sein wird. Ich habe eine Anzahl der meist als Tincturen, Pasten oder in Salbenform im Handel befindlichen, zum Färben von Oelen, Salben, Liqueuren etc. empfohlenen „Chlorophylle" auf Kupfer untersucht und in der That stets Kupfer darin gefunden. Alle diese schön rein grünen Präparate sind denn auch resistent gegen Salzsäure, geben das Kupferphyllocyanatspectrum — also z. B. eine geringe Verschiebung des Bandes I gegen blau — und sind relativ lichtbeständig, ihre Lösungen fluoresciren nicht. Auch von anderer Seite ist in Wien in einem „Chlorophyll" des Handels Kupfer gefunden worden [1]).

Da das Filixextract (durch Filixrothbildung) sehr leicht braun wird, färbt man es ebenfalls da und dort betrügerischer Weise mit „Chlorophyll". In mehreren Proben, die mir zur Untersuchung zugestellt wurden, habe ich denn auch Kupferphyllocyanat gefunden, ebenso in einer Probe Ol. hyoscyami, welches Oel übrigens, wenn mit Alkoholzusatz in kupfernen Kesseln bereitet, immer kupferhaltig ist.

Auch die von *Merck* [2]) neuerdings als ungiftig zum Färben von Nahrungs- und Genussmitteln und von farblosen Medikamenten empfohlenen Chlorophyllpräparate, die mir übrigens nicht vorlagen, werden wohl Kupferphyllocyanat oder ein anderes Phyllocyaninsäuresalz sein: die fehlende Fluorescenz, die Haltbarkeit und die Lichtbeständigkeit deuten darauf. Natürliches, unverändertes Chlorophyll sind sie keinesfalls.

Mit der Anwendung derartiger Präparate wäre also für die Reverdissage nichts gewonnen.

Ein weiteres, ebenfalls auf Bindung des Chlorophylls basirendes Verfahren der Reverdissage ist das Verfahren *Garges* [3]). *Garges* macerirt die Gemüse mit einer sehr verdünnten Sodalösung, bringt sie dann in ein mit etwas Alkohol versetztes Alaunbad,

---

[1]) Zeitschr. für Nahrungsmitteluntersuchung 1893, S. 27.

[2]) Handelsbericht Januar 1893, S. 60.

[3]) 1877 patentirt. *Gautier* a. a. O., p. 56.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0045-6 DFG

blanchirt wie gewöhnlich und fügt dann noch Kochsalz und Soda oder Borax hinzu. Wenn es sich bei den Gemüsen nur um das Chlorophyll handelte, so müsste diese Methode vor der von *Lecourt* und *Guillemare* den Vorzug verdienen, denn der Chlorophylllack wird hier in den Organen selbst erzeugt, ähnlich wie bei dem Färben von Geweben, wo die Alaunfarbstoffmischung beim Erhitzen zerlegt und ein Thonerdelack in äusserst feiner Vertheilung sich auf und in der Faser niederschlägt. Allein das Erhitzen von Erbsen in alkalischer Lösung bedingt eine Zersetzung des Legumins, verändert überhaupt die Zusammensetzung der eiweisshaltigen Gemüse so tief, dass wenig gewonnen, aber viel verloren ist. Das Verfahren hat sich übrigens keinen Eingang zu verschaffen gewusst. Es beruht auf der Eigenschaft des Chlorophylls durch Erhitzen mit Alkalien in die, übrigens ziemlich unbeständigen, Alkalisalze der Chlorophyllinsäure (*Hansen*'s Chlorophyllgrün) übergeführt zu werden. Das Chlorophyllinnatrium gibt rein grüne Lösungen mit prachtvoller Fluorescenz, die von den Thonerdeverbindungen als grüne Thonerdelacke — Chlorophyllinthonerdeverbindungen — gefällt werden. Auf der Bildung dieser sogen. „Alkalichlorophylle" beruht auch der beliebte Zusatz von Natriumbicarbonat zum Spinat oder anderem grünen Gemüse vor dem Kochen [1]). Das Spectrum dieser „Alkalichlorophylle" weicht von dem der Phyllocyanate und dem Chlorophyll der Blätter stark ab [2]).

Auch das Chlorophyllincalcium (Calciumchlorophyllinat) ist von mir dargestellt worden. Es besitzt in fester Form die gleiche blaue Oberflächenfarbe wie die Phyllocyanate, ist sehr schwer in Alkohol, gar nicht in Wasser löslich und löst sich reichlich nur in Chloroform. Alle diese Lösungen sind prachtvoll rein grün. Durch Natronlauge wird es in das Chlorophyllinnatrium übergeführt.

Auf der Bildung dieses sehr beständigen Salzes beruht das Verfahren von *Biardot*, *Possoz* und *Lécuyer* [3]) mit Zuckerkalk. *Gautier* beschreibt es wie folgt:

„Après que les légumes ont été blanchis à l'eau ordinaire salée, on ajoute dans les boîtes de conserve, avant de passer à l'autoclave, un jus composé comme suit. On prend: eau 100 parties, sucre blanc 2,5 parties; dans cette quantité d'eau sucrée on

---

[1]) Vergl. meinen Aufsatz: Prakt. Ergebnisse meiner Untersuch. über das Chlorophyll im Archiv d. Pharm. 1884.

[2]) Untersuch. über das Chlorophyll, Taf. 3.

[3]) Patentirt 1877. *Gautier* a. a. O., p. 55.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0046-2 DFG

fait dissoudre 0,6 partie de chaux vive préalablement transformée en lait de chaux que l'on tamise et agite avec la solution sucrée; enfin à ce sucrate de chaux on ajoute du bisulfite de calcium à raison de 75 à 150 grammes d'acide sulfureux réel. On agite, on filtre et l'on additionne enfin chaque litre de liqueur claire de 15 grammes de sel marin. La chaux peut être avantageusement remplacée par la soude ou la potasse. On peut supprimer ainsi les filtrations, et même ne pas ajouter de sucre."

Da, wie bereits oben erwähnt, das Calciumchlorophyllinat ein sehr beständiger Körper ist, z. B. viel beständiger als die sogen. „Alkalichlorophylle", so erscheint das Verfahren aussichtsreich. In der Praxis scheint es mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpft und brauchbar nur nach langem Ausprobiren.

Natürlich hat man ausser den oben genannten Farben auch andere zur Reverdissage und zum Färben überhaupt vorgeschlagen. So haben sich *Collineau* und *Savigny* [1]) 1889 eine Anzahl Farben patentiren lassen, unter denen wir Namen wie Baru-Caulin (Hellgrün), Chloro-Calci-Caulin (Blaugrün), Ammonio-Chloro-Calci-Caulin (Grün), Baru-Caulin-Zinquée (Blaugrün), Mangano-Caulin (Broncegrün) finden, die darauf zu deuten scheinen, dass es sich auch hier einerseits um Chlorophyllinverbindungen, andererseits um Phyllocyanate oder Gemische beider handelt.

Auch Theerfarben sind zu dem Zwecke vorgeschlagen worden. Unter denselben befindet sich sogar, wie *Ambühl* berichtet [2]), ein fälschlich unter dem Namen „Chlorophyllin" in den Handel gebrachter explosiver Nitrofarbstoff.

Das Ergebniss können wir dahin resumiren, dass alle vorgeschlagenen Ersatzmittel der Kupferung nicht die gleichen Resultate erzielen und zum Theil ebenso schädlich sind, resp. auf der Bildung der gleichen Kupferverbindung beruhen, die auch bei der Reverdissage entsteht.

Ausser bei den Conserven ist Kupferung sonst selten im Gebrauch. Die Angabe, dass Absynthe bisweilen in Folge künstlicher Kupferung ihre dauerhafte grüne Farbe erhalten, erscheint mir sehr glaubhaft. Da das natürlich auch in den Absynthblättern vorkommende Chlorophyll selbst sehr leicht zersetzlich ist, finde ich es begreiflich, dass man auch hier durch Kupferung (Kupferzusatz) oder Erhitzen in Kupferblasen, das sehr dauerhafte Kupferphyllo-

[1]) Chem. Ind. 1, S. 90.

[2]) Zeitschr. für Nahrungsmitteluntersuchung 1892, S. 20.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0047-8 DFG

cyanat zu erzielen strebt, das von Säuren gar nicht in der Farbe afficirt wird und auch im Lichte relativ beständig ist. Mangelnde Fluorescenz und das Spectrum sind sichere Criterien, um stark gekupferte Absynthe als solche zu erkennen. In Absynthen ist Kupfer denn auch oft gefunden und der Kupfergehalt auf künstliche Kupferung bezogen worden. So finde ich Notizen bei *Tardieu* [1]), *Decaisne* [2]), *Legrand du Saulle* [3]) und anderwärts. *Decaisne* meint, dass solche kupferhaltigen Absynthe Vergiftungen hervorzurufen vermögen. Wenn nicht mehr Kupfer genommen wird als zur Bildung des Kupferphyllocyanates erforderlich ist, so halte ich dies für ausgeschlossen, denn eine Lösung dieser Verbindung ist noch 1 : 100000 schön grün gefärbt, im Liter enthält sie 0,01 Phyllocyanat gleich 0,00085 CuO. Dies sind aber absolut unverfängliche Dosen.

Der künstlichen Kupferung des Brodes ist oben (S. 7) gedacht worden. Auch komme ich auf sie noch weiter unten zurück.

Dass Austern künstlich mit Kupfer gefärbt worden sind, finde ich ebenfalls, z. B. bei *Legrand du Saulle,* angegeben. Besonders portugiesische Austern sollen, um sie denen von Marennes und Ostende ähnlicher zu machen, künstlich gefärbt worden sein. Wie viel daran wahr ist, weiss ich nicht. Jedenfalls ist Kupfer in Austern, auch ungefärbten, oft gefunden worden. *Jaillard* [4]) fand in einem Dutzend 0,000147 $CuSO_4$, *Balland* [5]) in einer 0,0035, in einer anderen 0,003 Cu. Die Anwesenheit von Kupfer in Ostrea edulis, welche von Falmouth aus der Nähe einer Kupfermine abstammten, wurde von *Cuzent* constatirt [6]).

Kupferhaltige Austern haben statt der gewöhnlichen dunkelblaugrünlichen Farbe eine grasgrüne und sondern um Mantellappen ein grünspanähnliches Secret ab [7]).

Auch dass Pflaumen [8]) und grüner Thee [9]) dann und wann gekupfert wurden, finde ich angegeben. Es mag dies wohl vorge-

---

[1]) Die Vergiftungen.

[2]) Compt. rend. 84, p. 796.

[3]) Traité de médecine légale 1886, p. 1189.

[4]) Journ. Pharm. Chim. 1878, XXVII, p. 471.

[5]) Ebenda p. 469.

[6]) Compt. rend. 56, 1863, p. 402.

[7]) *Husemann,* Handb. d. Toxicol., Supplement, S. 26.

[8]) *Lefortier* bei *Tardieu,* Die Vergiftungen, S. 291. *Legrand du Saulle,* Traité de médecine légale 1886, p. 1189.

[9]) *Richter* fand in verschiedenen Proben grünen Thees Kupferfarben. *Hasselt-Henkel,* Giftlehre, S. 472.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0048-3 DFG

kommen sein, irgendwelche Ausdehnung hat die Sitte nicht erreicht. Bei indischen Thees wird überhaupt niemals künstlich gefärbt, sei es mit Kupfer, Ultramarin, Berlinerblau, Curcuma oder einem anderen Körper und die Chinesen bedienen sich nach meinen Erkundigungen wenigstens niemals der Kupfersalze.

Confituren, Gurken, Syrupe, die Pflanzensäuren enthalten, z. B. Syr. rubi idaei, werden, wenn in Kupferkesseln bereitet, natürlich immer Kupfer enthalten, von einer Kupferfärbung kann man hier jedoch nicht reden.

Auch die Verwendung von Kupfersalzen zum Rothfärben der Krabben und zum Färben der Ostereier [1]) ist sicher nur vereinzelt geblieben.

Die Behauptung *Argenziano*'s, nach welcher gewisse Weine in Italien absichtlich zur Erhöhung des Wohlgeschmackes mit metallischem Kupfer behandelt würden, klingt, wie schon *Hasselt* [2]) sagt, sehr unwahrscheinlich.

Ob Kupfervitriol noch jetzt wie ehedem zum Klären der Syrupe irgendwo Anwendung findet, habe ich nicht in Erfahrung bringen können.

Wichtig bleibt nur die Kupferung der Conserven (Erbsen, Bohnen, Gurken, Capern etc.), die jetzt nicht nur in Frankreich, sondern auch in Deutschland, Oesterreich, der Schweiz, Italien und England im grössten Style geübt wird. Soll man sie dulden oder verbieten? Selbst Forscher, wie *Gautier* und *Bergeron*, die nicht zu den Aengstlichen gehören, haben sie doch nicht ohne Weiteres zulassen wollen. *Bergeron* z. B. protestirt dagegen, dass man aus seinen Beobachtungen [3]), dass kleine Mengen von Kupfersalzen im thierischen Organismus keine Vergiftungssymptome bewirken, den Schluss gezogen hat, er halte die Reverdissage für unschädlich [4]) und *Gautier* sagt [5]): „Il semblerait même que l'on dût immédiatement conclure que l'introduction de petites quantités de cuivre dans les légumes conservés par le reverdissage devant être tenue en suspicion, puisque leur innocuité absolue n'est pas démontrée, cette pratique dût être prohibée au point de vue de la prudence rigoureuse et des règles d'une stricte hygiène."

---

[1]) Ebenda S. 272.
[2]) Ebenda S. 273.
[3]) Jahresber. d. Pharm. 1875, S. 428.
[4]) Bull. génér. de Thér. 46. ann., 5. liv., p. 230.
[5]) Le cuivre et le plomb etc., p. 58.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0049-2 DFG

Auch *Kobert*[1]) meint, trotzdem ernstliche Vergiftungen durch kupferhaltige Conserven kaum zu befürchten sind, müssten doch „die Pharmakologen gegen diejenigen Hygieniker, welche das Kupfern gestatten, energisch Front machen und ein Gesetz verlangen, welches das Kupfern völlig verbietet".

Ich stehe mit dem Pharmakologen *Demme* auf einem anderen Standpunkte. Ganz abgesehen davon, dass in den Nahrungsmitteln fortdauernd auch ohne Kupferung, in den animalischen ca. 0,05, in den vegetabilischen 0,02—0,05 Cu pro kg unserem Körper zugeführt werden, und trotzdem Millionen täglich gekupferte Conserven verspeisen — Frankreich allein producirt jährlich über 40 Millionen Büchsen —, niemals ein beglaubigter Fall von Vergiftung in der Literatur beschrieben wurde, ist es auch völlig unmöglich, die kupfernen Kessel, die nothwendiger Weise den Kupfergehalt unserer Speisen erhöhen werden, aus der Küche und den Fabriken zu entfernen. Wie wir es also auch anstellen mögen, ganz ist das Kupfer nicht aus den Speisen zu beseitigen. Ich halte es also für besser, man findet sich damit in der Weise ab, dass man einen Maximalgehalt, der zulässig ist, feststellt. Hierfür bieten die unten mitzutheilenden pharmakologischen Versuche, auf welche, wie auf die daraus am Schlusse gezogenen Schlüsse an dieser Stelle verwiesen sei, eine wissenschaftliche Basis.

---

4. Kupfersalze als Bekämpfungsmittel pflanzlicher Parasiten.

Dass Kupfersalze, speciell der Kupfervitriol, sporentödtende Eigenschaften besitzen, ist eine längst bekannte und von den Landwirthen viel erörterte Thatsache.

Schon *Prévost*[2]) stellte fest, dass Brandpilzsporen in einer Lösung $CuSO_4$ 1 : 400000 ihre Keimkraft verlieren. *Kühn*[3]) prüfte ebenfalls den Kupfervitriol auf seine Fähigkeit, die Keimkraft der Brandpilzsporen herabzusetzen oder aufzuheben. Später haben dann *Millardet* und *Gayon* festgestellt[4]), dass Lösungen von $CuSO_4$

[1]) Intoxicationen. Stuttgart 1893. S. 287.

[2]) Mémoire sur la cause immédiate de la carie ou charbon des blés. Montauban 1807 (cit. Compt. rend. 1885, p. 1224).

[3]) Krankheiten der Kulturgewächse 1858, S. 86, und Bot. Zeit. 1873, S. 502.

[4]) Compt. rend. 1885, p. 929.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0050-4 DFG

1 : 3333333 (3 : 10 Millionen) den Zoosporen des Mildewpilzes, der Peronospora viticola, noch gerade erlauben sich zu entwickeln, stärkere Lösungen sie aber abtödten und *Dufour*[1]) hat gezeigt, dass die Sporen von Claviceps purpurea, Fusicladium pyrinum, Pleospora und Phragmidium noch in einer Lösung $CuSO_4$ 1 : 1000000 keimen, aber in Lösungen 1 : 10000 fast ausnahmslos die Keimkraft verlieren. *Linhart* fand[2]), dass die Stylosporen von Laestadia Bidwellii durch 0,5 %ige Grünspanlösung nach 20 Minuten, durch 0,5 %ige Kupfervitriollösung nach 30 Minuten getödtet werden. Endlich ist von *Wüthrich*[3]) in neuester Zeit durch exacte und mühevolle Versuche festgestellt worden, dass von allen Sporen die von Peronospora viticola bei Weitem am empfindlichsten gegen Kupfersulfat- (und andere Metallsalz-) Lösungen sind, dann folgen Phytophthora infestans, Puccinia graminis (Aecidiensporen), Claviceps purpurea (Conidien), Ustilago Carbo, Puccinia graminis (Uredosporen). Von den untersuchten Metallsalzen steht Quecksilberchlorid in erster Linie, dann folgt Kupfersulfat. *Wüthrich* kommt zu dem Resultat, dass auch fernerhin in der landwirthschaftlichen Praxis das Kupfersulfat das geeignetste Fungicid zur Bekämpfung parasitärer Pflanzenkrankheiten bleiben wird und weder durch das besser wirkende Quecksilberchlorid, noch durch die billigeren Eisen- und Zinksalze zu ersetzen sei. Bei Peronospora viticola erfolgte keine Sporenkeimung mehr bei Lösungen $CuSO_4$ 124 : 10000000[4]), bei Phytophthora infestans keimten die Sporen nicht mehr bei Lösungen 124 : 1000000, bei der gleichen Concentration wird die Bewegung der Zoosporen sofort sistirt; bei dem wichtigsten Brandpilz Ustilago Carbo, bei dem Getreiderost Puccinia graminis (Uredo) und dem Mutterkorn Claviceps purpurea (Conidien) erfolgt keine Keimung der Sporen mehr bei Lösungen 124 : 100000.

Bacterien sind gegen Kupfersulfat begreiflicher Weise nicht so empfindlich. *Brefeld* berichtet über einen solchen Fall auffallender Resistenz[5]) und *Semmer* und *Krajewski*[6]) haben festgestellt, dass erst Lösungen 1 : 160 Kupfersulfat die Wirksamkeit septischen

[1]) Landwirthsch. Jahrb. d. Schweiz 1889, S. 97.

[2]) Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1892, S. 52 u. 254.

[3]) Dissert., Bern 1892 (abgedr. in *Sorauer*'s Zeitschr. f. Pflanzenkrankh.).

[4]) *Wüthrich* stellte die Lösungen nach Aequivalenten zusammen: $\frac{1}{2}\ CuSO_4 . 5\ H_2O = 124{,}5$.

[5]) Untersuch. über Spaltpilze; Sitzungsber. der Ges. naturf. Freunde in Berlin 1878, S. 11.

[6]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. XIV, 1881, S. 146.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0051-9 DFG

Blutes aufheben und die Fortpflanzungsfähigkeit der septischen Bacterien sogar erst durch 10 %ige Lösungen sicher vernichtet wird [1]).

Die fäulnisswidrige Wirkung des Kupfervitriols bei Wundbehandlung äussert sich schon bei einer 1 %igen Lösung [2]). Kupfervitriol vermag in mineralischen und vegetabilischen Macerationsflüssigkeiten das Auftreten von Vibrioniden im Verhältniss von 1 : 1000 aufzuheben [3]), Kupferalbuminat das Auftreten von Spaltpilzen in Nährlösungen zu hindern [4]). Nach *Valeton* [5]) tödten 35 %ige Kupfervitriollösungen die Sporen des Bacillus Sacchari nicht. Lösungen von 0,01 % verlangsamen aber schon die vegetative Vermehrung des Bacillus, stärkere hindern sie ganz. Auch sei an dieser Stelle erwähnt, dass nach *Nägeli* ein Zehnmillionstel eines Kupfersalzes genügt, um Spirogyren in Nährlösungen zu tödten, und dass *Loew* die giftige Wirkung des destillirten Wassers bei Wasserculturen auf Spuren Kupfer schiebt.

Richet hat bei einer ganzen Anzahl von Metallgiften die Wirkung derselben auf Mikroben zu dem Zwecke studirt, um festzustellen, welche Dose pro Liter im Stande ist, 48 Stunden lang die Bacterienentwicklung zu hemmen. Er nennt die so erhaltenen Zahlen geringster toxischer Wirkung „Minimaldosen". Er verwendete die Chloride und fand diese Minimaldose beim

Hg	bei	0,0055	pro Liter	Cu	bei	0,062	pro Liter
Zn	„	0,026	„ „	Ni	„	0,18	„ „
Cd	„	0,04	„ „	Fe	„	0,24	„ „ etc.

Die von *Vulpian, Mericourt, Burcq* [6]) und Anderen behauptete Eigenschaft der Kupfersalze, gegen Cholera und Typhus immun zu machen, hat sich nicht bestätigt, ebenso wenig die von *Clemens* gepriesene desinficirende Kraft der Chlorkupferdämpfe gegen das Blatterncontagium [7]).

Den Einfluss des Kupfersulfates auf die Entwicklung und Gährthätigkeit der Hefezellen im Most haben *Rommier* [8]) und

---

[1]) Ueber Kupfersalze als Antiseptica ist auch zu vergleichen *Burcq*, Rép. de Pharm. XI, p. 23, *Charpentier*, D. Med. Zeit. 1884, S. 248.

[2]) *Charpentier*, Arch. de Toxicol. 1884, durch Realencyclop. Bd. XI.

[3]) *Rochefontaine*, Gaz. hebd. de méd. 1883, Nr. 28.

[4]) *Boillat* durch Realencyclop. d. ges. Heilkunde.

[5]) Bacteriolog. onderzoek van rietvarieteiten. Soerabaia 1891.

[6]) Le cuivre contre le choléra, Paris 1867. Vergl. auch *Gautier*, Le cuivre, p. 109.

[7]) Realencyclop. d. ges. Heilkunde XI, S. 434.

[8]) Compt. rend. 1890, März.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0052-5 DFG

Pichi [1]) untersucht. *Pichi* fand, dass bei Saccharomyces ellipsoideus Kupfermengen, die kleiner sind als 0,15 pro Liter, die Gährung unbehelligt lassen, bei 0,3 dagegen ist die Gährung schon stark gehemmt.

Die Wirkung der bei der Behandlung der Reben (siehe unten) verwendeten Ammoniak-Kupferlösung (Eau céleste) auf die Keimfähigkeit der Pollenkörner des Weinstockes hat *Chmjelewski* [2]) untersucht. Er fand, dass ein Zusatz von 40 % Eau céleste zur Kelterflüssigkeit das Austreiben des Pollenschlauches fast ganz verhinderte.

Uebrigens wissen wir, dass z. B. Penicillium glaucum noch in ziemlich concentrirten Lösungen von Kupfersulfat fortkommt, in denen andere Schimmelpilze zu Grunde gehen [3]).

Aus dem im Allgemeinen festgestellten antiseptischen Verhalten der Kupfersalze haben Landwirthe und Aerzte längst Nutzen gezogen. So ist das „Beizen" des Weizens — Einquellen der Samen in Kupfersulfatlösung vor der Aussaat — behufs Abtödtung der äusserlich anhängenden Brandpilzsporen seit dem Ende der fünfziger Jahre eine überall geübte Praxis. Denn nur bei längerer Einwirkung schwächt das Kupfersulfat auch die Keimkraft der Samen [4]). Es hat sich die Bekämpfung der Kartoffelkrankheit (Phytophthora infestans) mit Kupfersulfat resp. mit einer Mischung von Kalk und Kupfervitriol, seit *Fasquelle*, *Cordier* und *Prillieux* über die günstigen Resultate, die sie erzielt, berichtet, allenthalben eingebürgert, obwohl, wie *Girard* mittheilt [5]), diese Kupferung keine absolute Sicherheit gewährt, sondern nur die Gesunden um 20—30 % vermehrt. Und bezüglich der Reben darf als festgestellt betrachtet werden, dass 0,1—0,2 %ige Kupfervitriollösungen vollständigen Schutz gegen die Peronospora bieten [6]). Es ist namentlich diese Kupferung der von dem Mildew (Peronospora viticola) befallenen Reben mittelst der „Bouillie bordelaise", Poltiglia bordelese, der Bordeauxmischung, des Bordeauxschlamms, der Bordeauxbrühe [7]),

---

[1]) Nuova rass. di vitic. ed enol. Conegliano 1891; Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1891, S. 184.

[2]) Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1892, S. 99.

[3]) *Pfeffer*, Pflanzenphysiologie, S. 454; dort citirt: *Jäger*, Flora 1843, S. 486; *Chatin*, ebenda 1845, S. 214; *Preuss*, Bot. Zeit. 1848, S. 409; *Hofmann*, Jahrb. f. wissensch. Bot. 1860, S. 330.

[4]) *Frank*, Krankheiten der Pflanzen 1880, S. 339.

[5]) Ann. d. sc. 1890, CX, p. 1089.

[6]) Vergl. u. a. *Briosi*, Chem. Centralbl. 1888, S. 1073, und Atti dell' Istituto Botanico dell' Università di Pavia.

[7]) Den in Deutschland und Oesterreich vielverwendeten Ausdruck „Bor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0053-1 DFG

einer Mischung von Kupfersulfat mit gelöschtem Kalk, welche hier Erwähnung verdient, eine in den schwerbedrängten weinbauenden Ländern, besonders in Frankreich, Italien, Tirol, Deutschland und der Schweiz nahezu allgemein geübte Methode, die in der That die Reben vortrefflich gegen den gefürchteten Pilz schützt. Aber auch die Verwendung des Kupfersulfates als Aetzmittel bei der Wundbehandlung (Kupfersulfatstifte) mag z. Th. wenigstens auf seiner antiseptischen Wirkung beruhen.

Tritt nun bei der Beizung des Weizens, bei der Bespritzung der Kartoffel- und Rebenblätter Kupfer in die Pflanze und deren Producte über, werden mit einem Worte Weizen, Kartoffeln, Trauben und Wein dadurch kupferhaltig und ist eventuell der Kupfergehalt erheblich?

Was zunächst das Beizen des Weizens betrifft, so ist als erwiesen zu betrachten, dass bei längerem Liegen der Samen in der „Kupferbeize" Kupfersalz mit dem Wasser osmotisch in's Innere dringt. Derartig behandelte Samen enthalten stets — auch nach sehr sorgfältigem Abspülen — Kupfer. Dass unter Umständen eine recht erhebliche Menge aufgenommen werden kann, zeigt ein von *Fletcher Horne*[1]) berichteter Vergiftungsfall durch solchen gekupferten Weizen, der alle Criterien einer veritablen Kupferintoxication zeigte und bei dem eines der vergifteten Kinder sogar an den Folgen starb. Nun wird ja aber bekanntlich der in Kupferlösung eingequollene Weizen nicht genossen, sondern dient als Saatgut, und wenn auch die gesammte aufgenommene Kupfermenge quantitativ in die Pflanze übertritt, so wird doch bei der ausserordentlichen Vertheilung, die das Cu alsdann in der Pflanze erfährt, ein irgendwie erheblicher Kupfergehalt, z. B. in den Samen, sich nicht nachweisen lassen. Ja selbst wenn in den gequollenen Weizensamen so viel Kupfer enthalten war, dass die Dosis letalis erreicht wurde, wird die Vertheilung in Samen, Stengel, Blätter und Wurzeln die Dosis in jedem dieser Organe auf ein Minimum reduciren. Ich glaube nicht, dass der gewöhnliche dem Boden entstammende Kupfergehalt des Weizens[2]) durch Kupferung der Samen

---

delaiser Mischung", Bordelaiser Brei, halte ich weder für correct, noch für geschmackvoll.

[1]) Brit. med. Journ. Nr. 870, p. 292.

[2]) Bekanntlich fanden (vergl. oben) zuerst *Gahn*, *Meissner* und *Vauquelin* in einigen, *Sarzeau* (1832) in allen Vegetabilien, die er untersuchte, Cu, Beobachtungen, die später von *Deschamps*, *Avallon*, *Langlois*, *Commaille*, *Lambert*, *Lucca* u. A. bestätigt wurden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0054-6 DFG

sehr erheblich vermehrt wird, welcher normale Kupfergehalt von *Galippe*[1]) auf 0,0052—0,0108 Cu im kg lufttrockener Samen angegeben wird. Eine Schädigung der Gesundheit oder gar eine Kupfervergiftung durch aus kupfergebeiztem Samen erzogenes Getreide ist jedenfalls niemals beobachtet worden. Ja, ich trete sogar auf die Seite *du Moulin*'s und *Tillieux*'s, die in der berühmten Discussion über die Kupferung des Mehles[2]) sogar die letztere für unbedenklich halten — vorausgesetzt, möchte ich hinzufügen — dass sie in den zulässigen Grenzen (1 : 70000) bleibt. In einem 1½pfündigen Brode wäre alsdann ca. 0,01 $CuSO_4$ enthalten. Jedenfalls muss *Cohen*[3]) ein überkupfertes Brod vorgelegen haben, da er von der Giftigkeit der Mehlkupferung spricht. Doch kann ich *Lehmann* nicht ganz Unrecht geben, wenn er sagt[4]): „Der Zusatz von Kupfer zum Brod ist zu verbieten, weil die Gefahr des nachlässigen Zusatzes zu grosser, gesundheitsschädlicher Mengen vorliegt, verdorbenes, unter Umständen schädliches (?) Mehl wieder backfähig wird und ein vermehrter Wasserzusatz (6—7 %) möglich wird[5]).“ Das sind Gründe, die sich hören lassen und denen man beipflichten kann, auch ohne die Schädlichkeit kleiner Kupfermengen anerkennen zu müssen.

Die zweite Verwendung des Kupfers als Fungicid geschieht wie oben (S. 47) erwähnt bei der Kartoffel, zur Bekämpfung des Pilzes der Kartoffelkrankheit (Phytophthora infestans, Downy Mildew). Hier wird, ebenso wie beim Wein, fast gar nicht mehr reines Kupfersulfat, sondern die Bouillie bordelaise angewendet, eine Mischung aus $8\,CuSO_4 \,.\, 5\,H_2O$ in 100 Liter Wasser und 15 Kalk mit 30 Wasser gelöscht[6]). Diese (5,2 % Kupfervitriol und 10 % Aetzkalk enthaltende) Bordeauxbrühe wird, obwohl sie, wie *Girard* zeigte[7]), nicht gerade gut auf den Blättern haftet und jedenfalls darin von anderen Kupfermischungen über-

---

[1]) Siehe oben S. 6.

[2]) Siehe oben S. 7.

[3]) Weekl. van het Nederl. Tijdschr. voor Geneesk. 1878, Nr. 38.

[4]) Münch. Med. Wochenschr. 1891, Nr. 36.

[5]) Aehnlich concludirt *van der Berghe*, Journ. Pharm. et Chim. 1882, p. 28.

[6]) *Millardet*, Weinbaucongress in Bordeaux 1886. *Rossel*, Düngerfabrikation etc., Bern 1888, 3. Aufl., S. 117. In Amerika wird bei Reben eine Mischung angewendet von 1 kg $CuSO_4$ in 4 Gallonen Wasser und 750,0 Kalk in 2 Gallonen Wasser — das Ganze auf 22 Gallonen verdünnt (Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1891, S. 33).

[7]) Journ. de Pharm. et Chim. 1892, XXV, p. 425.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0055-2 DFG

troffen wird [1]), jetzt überall, in Oesterreich, Ungarn, Frankreich, Deutschland, Amerika, England, angewendet und liefert sehr gute Resultate [2]). Ihre chemische Zusammensetzung wechselt. *Sostegni* und *Tripodi* [3]) geben der gebildeten Kupferkalkverbindung die Formel $[Cu_4(OH)_6 SO_4 . 2 CaSO_4 4 H_2O]$ [4]).

Ausser Bordeauxbrühe werden bei der Kartoffelkrankheit auch Kupfersodalösung, Azurin (Ammoniakkupferlösung) und die trockenen Pulver „Poudre Coignet" ($CaSO_4$ und $CuSO_4$), Sulfostéatite cuprique (Kupfervitriol-Speckstein) angewendet. *Klening* und *Wüthrich* [5]) ziehen Bordeauxbrühe und Kupfersodalösung allen anderen vor. *Strebel* [6]) gibt auf Grund sorgfältiger Versuche und Rentabilitätsberechnungen der Bordeauxbrühe gegenüber dem Sulfostéatite cuprique den Vorzug. *Millardet* [7]) äusserte sich (allerdings zunächst mit Bezug auf die Weinkupferung), „que la Bouillie bordelaise bien entendu (celle de à 6 kg inventée par M. *Millardet* et non celle de à 1½ kg inventée par M. *Thieupont*) est moins pratique que la Sulfostéatite cuprique, inventée par M. le Baron de *Chef de Bien*."

Nur der Curiosität halber sei erwähnt, dass *Monselise* [8]) die Wirkung der Kupfersulfatmischungen auf Peronospora und Phytophthora nicht auf das Kupfer, sondern auf die — gebundene (!) — Schwefelsäure zurückführte.

Die Wirksamkeit der Kupferbehandlung bei der Kartoffel-

---

[1]) *Girard* sagt: „Que la bouillie cupro-sodique d'une part, la bouillie au verdet d'autre part ont une faculté d'adhérence presque double de celles que possèdent les bouillies précédentes et que par-dessus toutes les autres la bouillie cupro-calcaire sucrée de *Michel Perret* résiste à l'action des pluies avec une force inattendue." Ueber das Kupfersaccharat *Perret* vergl. auch Journ. fabr. sucre 1890, p. 9. Eine andere neuerdings empfohlene Zuckermischung (2 kg Kupfersulfat in 15 l Wasser, 3 kg Soda, ½ kg Syrup auf 100 l verdünnt) soll junges Laub weniger angreifen als Bordeauxbrühe (Gard. Chron. XI, p. 505).

[2]) So in Frankreich (Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1891, S. 171), in Deutschland (ebenda S. 227), Amerika (ebenda S. 100), der Schweiz (*Klening* und *Wüthrich*, Bekämpfung der Kartoffelkrankheit, Bern 1891).

[3]) Bollet. della soc. gener. dei vitic. ital. V, Nr. 15.

[4]) Wenn nicht vollständig gelöschter Kalk zu $CuSO_4$-Lösung (20 : 1000) hinzugesetzt wird.

[5]) Bekämpfung der Kartoffelkrankheit, Bern 1891. Vergl. auch *Morgenthaler*, Die Feinde der Kartoffel und ihre Bekämpfung, Aarau 1892.

[6]) Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1892, S. 96.

[7]) Ebenda 1892, S. 61.

[8]) L'Agricoltura italiana, Pisa 1891, p. 359; Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1891, S. 302.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0056-8 DFG

krankheit kann jetzt, wie auch *Girard* feststellt [1]), als erwiesen betrachtet werden.

Schon oben (S. 17) habe ich mitgetheilt, dass Kupfersalze von den Blättern auch durch die Epidermis aufgenommen werden und dass Kupfer aus dem Boden in Kartoffeln übertritt [2]). Es war mir daher nicht verwunderlich von meinem Collegen *Rossel*, Prof. der Chemie an der hiesigen Universität, zu hören, dass er in den Kartoffeln derjenigen Gegenden, wo die Blätter der Kartoffeln mit Bordeauxbrühe behandelt werden, stets Kupfer gefunden habe. Ganz abgesehen davon, dass die bisher in solchen Kartoffeln gefundenen Mengen sehr gering sind, kann ich auch für den Fall, dass das Kupfern der Kartoffelpflanzen so „reichlich" vorgenommen würde, dass auch der Boden von der Brühe grössere Mengen empfinge, das Verfahren nicht für bedenklich halten, denn ich habe oben gezeigt [3]), dass auch bei ganz durchkupfertem Boden die Pflanze nur wenig Cu aufzunehmen im Stande ist.

Bei Weitem am wichtigsten aber ist die Kupferung der Reben gegen den Mildew (Peronospora viticola). Nachdem *Perrey* und *Laffit* [4]) im Jahre 1884 gezeigt hatten, dass mit Kupfervitriol getränkte Rebstöcke von dem Pilze nicht zu leiden haben und *Millardet* 1885 an Stelle dieser wenig zuverlässigen [5]) und der bei *Giscours* geübten [6]) Kupferschwefelmethode, die Kalk-Kupfermethode gesetzt hatte, fand dieselbe, in Medoc schon lange an den Wegen gegen Traubendiebstahl geübt, in Bordeaux Eingang und verbreitete sich von dort auf die anderen weinbauenden Gegenden. Sie wird auch in Deutschland, Oesterreich, Istrien, Italien, Amerika [7]), Russland und in der viel Wein bauenden Schweiz [8]) geübt und die Resultate sind glänzend [9]). *Schachinger* schätzt die Differenz

---

[1]) Journ. d'agricult. prat. 1892, Juni.

[2]) Vergl. die Versuche auf S. 16.

[3]) Vergl. S. 16.

[4]) Compt. rend. Sept. 1884.

[5]) Man verwendete Anfangs eine 10—15 %ige Kupfervitriollösung, nahm dann eine 1 %ige und endlich (nach *Picaud* u. *Bouchard*) eine 0,3—0,5 %ige Lösung.

[6]) *Rossel*, Düngerfabrikation etc., S. 114.

[7]) *Galloway*, Report of vegetable pathology 1889. Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1891, S. 33.

[8]) Zeitschr. f. d. Gesammtinteressen des schweizerischen Garten-, Obst- und Gemüsebaus 1890—1892.

[9]) Ueber die sehr zerstreute Literatur wird in *Just*'s botan. Jahresber. regelmässig sehr vollständig im Abschnitt „Pflanzenkrankheiten" referirt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0057-3 DFG

der Ernte zwischen ungespritzten und gespritzten auf 1 : 8. Das Bespritzen der Blätter mit Bouillie bordelaise (Bordeauxbrühe), deren Zusammensetzung oben (S. 49) mitgetheilt wurde, erfolgt mit eigens dazu erfundenen Verstäubungsapparaten (von *A. Schmid, Vermorel, Warner, Noel, Delord* und *Quiraud, Allweiler, Platz, Blersch, Trost, Nestler, Vigouroux, Knapsack* u. A.[1])) bei Windstille und klarem Wetter und wird öfter wiederholt. *Masson* ersetzte den Kalk durch Soda, *Andoynaud* durch Ammoniak (Azurinlösung, Eau céleste); letztere Flüssigkeit soll nach *Rossel* der ursprünglichen Bordeauxbrühe vorzuziehen sein[2]); auch *Freda*[3]) ist dieser Ansicht. Sie haftet in der That vorzüglich auf den Blättern.

Mach (San Michele) zieht allen anderen eine Mischung von 2—3 % Kupfervitriol mit 3 % Kalkmilch — auf 1 hl Wasser — vor, auch 1,5 % $CuSO_4$ genügen bisweilen. *Millardet* stellt die Bordeauxbrühe über alle anderen Mittel. In Amerika wird Bordeauxbrühe und Eau céleste angewendet, erstere aber bevorzugt[4]). Gut bewährten sich auch das *David*'sche Pulver (30 kg gelöschter Kalk mit einer concentrirten Lösung von 8 kg $CuSO_4$ gemischt), das *Podechard*'sche Pulver (100 fetter Kalk, 20 $CuSO_4$, 10 Schwefel, 15 Holzasche, 50 Wasser), die Sulfatine *Estève*'s (Schwefel, Kalk, $CuSO_4$ und Eisenvitriol), eine Mischung von Gyps und $CuSO_4$ und von Steatit (Talcum) und $CuSO_4$. *Slavinsky* in Medoc bekämpft Peronospora und Oidium mit einem Pulver aus 50 Schwefel, 10 $CuSO_4$, 3 Kalk, 29 Steinkohlenpulver und 8 Sand. Auch die Sulfostéatite cuprique *Sonheur*'s in Antwerpen (Kupfervitriol-Speckstein) wird, z. B. von *Millardet*, gelobt[5]). *Cavozzo* empfiehlt[6]) abwechselnde Behandlung mit trockener Kupferschwefelmischung und Bordeauxbrühe.

Selbstverständlich ist auch hierbei die Frage aufgeworfen worden, ob die Trauben der mit Bordeauxbrühe bespritzten Reben, ob der Most, ob der Wein solcher Trauben kupferhaltig sei. Da wir (durch den Versuch) wissen, dass die Blätter durch die Epidermis und die ganze Pflanze durch die Wurzeln Kupfersalze aufzunehmen im Stande sind, so ist es eigentlich selbstverständlich, dass die

---

[1]) Vergl. Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1891, S. 182 u. 228.

[2]) *Rossel* a. a. O., S. 120.

[3]) Staz. sperim. agrar. ital. 1888, p. 309.

[4]) Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1891, S. 36.

[5]) Die übrigen Mittel: Kalk, Schwefel, Schwefelalkalien, Sodarückstände, „Thiopulver", Nickel- und Eisensalze, stehen den Kupfermischungen weit nach.

[6]) L'Italia agricola, Piacenza 1891, p. 78.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0058-9 DFG

Trauben bespritzter Rebstöcke kupferhaltig sind, auch wenn sie nicht selbst mit bespritzt oder gar, wie das vorgekommen ist, mit einer Kupferkruste bedeckt sind [1]). Ich finde auch in der Literatur keine Angabe, die diesem Schlusse widerspricht, vielmehr bemerken *Crolas* und *Raulin* [2]), dass sie in den Trauben gegen Mildew gekupferter Rebstöcke sogar 0,0035 Cu pro kg gefunden haben — *Mach* [3]) fand in Traminer Trauben von San Michele 0,0032, *Papasogli* in schwarzen italienischen 0,0035 Cu pro kg —, dass jedoch bei der Mostpressung $^{9}/_{10}$ des Kupfers in den Trestern zurückbleiben und nur $^{1}/_{10}$ in den Most übergehe, daher die Tresterfütterung bei Kupferung bedenklich erscheine, was ich übrigens, obwohl auch *Papasogli* [4]) Bedenken äussert, entschieden in Abrede stellen möchte. Auch *Mach* fand die Trestern kupferreich (0,00229—0,00575 Cu pro kg), *Papasogli* fand in ihnen 0,0015 Cu pro kg. Dass sich Cu im Most gekupferter Reben findet, wird ebenfalls allenthalben, von *Quantin* [5]), *Kassner* [6]), *Gayon* und *Millardet* [7]), *Crolas* und *Raulin* [8]), *Levi* [9]), *Papasogli* [10]) u. A. zugegeben, nur bezüglich des Weines herrscht noch keine Uebereinstimmung. *Polacci* [11]) sucht geradezu darzuthun, dass Kupfer niemals in den Wein übertreten könne, weil sich Kupfersulfat mit saurem Kalitartrat zu unlöslichem Kupfertartrat und Kalisulfat umsetzen müsse und *Chuard* [12]) bemüht sich, durch den Versuch nachzuweisen, dass bei dem Gährungsprocesse Kupfer als Malat, Tartrat und Sulfid abgeschieden werde. *Gayon* und *Millardet* [13]) bemerken, dass das Cu rascher abgeschieden werde, wenn Gerbstoffe und Schwefel zugegen sind, *Sestini* und *Tobler* [14]) geben an, dass sich in dem Weine aus gekupferten Trauben, die zu-

[1]) Die bespritzten Blätter sind natürlich sehr kupferreich. *Mach* fand 0,489—0,520 Cu im kg frischer Blätter.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, XV, p. 156.

[3]) Weinlaube 1887. (Anm. 10 auf S. 4.)

[4]) Chem. Centralbl. 1888, S. 234.

[5]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, XV, p. 39, und Compt. rend. 103 (1886), p. 888.

[6]) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntersuch. 1888, S. 268.

[7]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, XV, p. 153.

[8]) A. a. O.

[9]) I rimedi contra la Peronospora etc. 1886.

[10]) Chem. Centralbl. 1888, S. 234.

[11]) L'Orosi 1887 (Arch. d. Pharm. 1887 u. Chem. Centralbl. 1888).

[12]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, p. 207 (Ac. d. sc. 105 [1887] p. 1196).

[13]) A. a. O. p. 153.

[14]) Chem. Centralbl. 1887, S. 1450.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0059-8 DFG

vor mit Salzsäure gewaschen wurden, 0,004—0,0048 Cu im Liter fanden, dass aber, wenn die Trauben unter Schwefelzusatz (0,2 %) vergohren wurden, der Wein völlig kupferfrei war und *Quantin*[1]) endlich theilt mit, dass er beobachtet habe, dass in Folge der reducirenden Thätigkeit der Hefezellen das Kupfer als Sulfid vollständig abgeschieden werde — der gleichen Ansicht ist *Portele*[2]) —, vorausgesetzt, dass keine Luft hinzutrete; rüttele man aber die Hefezellen auf oder schüttele mit Luft, so sei diese Reduction und Abscheidung keine vollkommene und der Wein enthalte alsdann Cu. Jedenfalls ist der Hefeabsatz stets kupferreich, *Mach* fand in ihm 0,01145—0,0117 Cu pro kg. Kupfer fanden im Wein gekupferter Reben *Gayon* und *Millardet*[3]) im Maximum 0,0006 pro Liter, *Sestini* und *Tobler*[4]) 0,00025 pro Liter, *Rossel*[5]) bei Schweizerweinen unter 0,001 pro Liter, *Mach*[6]) bei 1886er Negrarawein im Vorlauf 0,00018—0,00026, bei Presswein 0,00020—0,00029, bei mit Gelatine geklärtem 0,00013—0,00018 Cu pro Liter, *Levi*[7]) in Görzer Weinen 0—0,00028 (im Most 0,0001—0,0009), *Frühauf*[8]) in ganz jungen max. 0,00028, in geklärten max. 0,00016 Cu pro Liter, *Papasogli*[9]) 0,005 Kupfersulfat pro Liter, *Bolle*[10]) Spuren Cu, ebenso *Cugini*[11]), *Kassner*[12]), *Gigli*[13]) u. A. Kein Cu konnten im Wein aus gekupferten Reben nachweisen *Chuard* und *Dufour*[14]), welche auch sagen: „Le sulfatage n'exerce aucune action défavorable sur les vins au point de vue de l'introduction du cuivre" — ferner *Andouard*[15]). Jedenfalls wird allgemein bestätigt, dass im Wein weniger Cu enthalten sei als im Most, dass

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, XV, p. 39.

[2]) Tirol. landw. Blätter, Jan. 1886.

[3]) Journ. d'agriculture pratique 1885, Novemb.

[4]) L'Orosi 1887 (Arch. d. Pharm. 1887).

[5]) Briefliche Mittheilung (u. Zeitschr. f. Obst- u. Weinbau, Frauenfeld).

[6]) Weinlaube 1887, Nr. 23; Bericht über die Ergebnisse der im Jahre 1886 ausgeführten Versuche zur Bekämpfung der Peronospora.

[7]) I rimedi contra la Peronospora etc. Udine, *Giuseppe Seitz*, 1886.

[8]) Atti e memorie dell' I. R. Società agraria di Gorizia, Jan. 1887.

[9]) Chem. Centralbl. 1888, S. 234.

[10]) Tiroler landwirthsch. Blätter 1885; Weinlaube 1886, Nr. 25 u. 26.

[11]) Chem. Centralbl. 1888, S. 532.

[12]) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntersuch. 1888, S. 268.

[13]) L'Orosi 1887, p. 397.

[14]) Chronique agricole et viticole du canton de Vaud 1892; kein Cu oder „traces imperceptibles".

[15]) Sem. méd. 1887, Nr. 4.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0060-9 DFG

also die Hauptmenge bei der Gährung abgeschieden werde [1]). *Comboni* [2]) fasst dies dahin zusammen, dass, wenn die Gährbewegung im Moste aufhöre, auch die Ausscheidung des Kupfers beendet sei oder doch stark nachlasse.

Die mir von meinem Collegen *Rossel* mitgetheilte Beobachtung, dass das Kupfer im Verdampfungsrückstande der Weine maskirt sei [3]) und sich erst nach Veraschung desselben nachweisen und bestimmen lasse, legt die Vermuthung nahe, dass auch hier das Kupferphyllocyanat (siehe oben S. 26) vorliege. Diese Vermuthung wird durch die Beobachtungen von *Crolas* und *Raulin*, *Mach* u. A., dass bei den Trauben das Kupfer in der (chlorophyllreichen) Schale enthalten sei, noch wahrscheinlicher gemacht. Ein Theil des in den Schalen gefundenen Cu rührt freilich wohl von mechanisch anhängenden Resten Bordeauxbrühe her. Jedenfalls sind Weine, die mit den Trestern vergohren wurden, stets desshalb kupferärmer, als die anderen, weil die Kupferverbindungen, die der Schale anhaften, nachträglich noch vom Chlorophyll derselben als (in stark verdünntem Alkohol sehr schwer lösliches) Phyllocyanat gebunden werden. Bisher war es mir aber aus begreiflichen Gründen (die Mengenverhältnisse sind zu minim!) nicht möglich, einwurfsfrei nachzuweisen, ob bei Zuführung von Kupfersalzen auch in der lebenden Pflanze [4]) das Kupferphyllocyanat entsteht. Die Bedingungen für seine Entstehung sind in der Pflanze wie im Most gegeben, und da es sich in verdünntem Alkohol zwar schlecht aber doch etwas löst und auf Kalibitartrat nicht reagirt, so steht auch seinem Uebertritt in den Wein nichts entgegen.

Die Vertheilung, die das Kupfer in gekupferten Reben (und deren Producten) erfährt, ist aus folgender Tabelle *Millardet*'s und *Gayon*'s [5]) ersichtlich. Dieselben fanden:

[1]) Dieser Ansicht ist auch *Zechini* (Chem. Centralbl. 1888, S. 237), *Papasogli* (ebenda S. 234), *Millardet* und *Gayon* (Compt. rend. 101, p. 985).

[2]) Staz. sperim. agrar. 14, p. 378 u. Chem. Centralbl. 1888, S. 875.

[3]) Diese nicht allgemein bekannte Thatsache dürfte bei der Beurtheilung der negativen Befunde in Betracht fallen. Jedenfalls ist die von *Leo Liebermann* für den „Nachweis von gesundheitsschädlichen mineral. Verunreinigungen im Wein" angegebene Methode (Chem. Zeit. 1890, 14, S. 635): 100 ccm zur Hälfte eindampfen, dann 10—15 HCl zusetzen und mit Schwefelwasserstoffwasser auf 100 bringen — hier nicht verwendbar. Eine Veraschung ist immer erforderlich, trotz *Gigli*'s gegentheiligen Vorschlages (l'Orosi 1887, Dec.).

[4]) *Alessandri* behauptet (L'Italia agricola XXI, 1889; Botan. Jahresber. XVII, Pflanzenkrankheiten, S. 201), dass beim Kupfern der Reben eine lösliche und eine unlösliche Kupferchlorophyllverbindung entsteht.

[5]) Compt. rend. 101, p. 985.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0061-5 DFG

In 1 kg	Blätter	0,0191—0,0955	Cu
„ „ „	Rebholz	0,0058	„
„ „ „	Kämme	0,015 —0,0186	„
„ „ „	Trester	0,0111—0,0219	„
„ „ Lit.	Most	0,001 —0,0022	„
„ „ „	Wein in max.	0,0001	„

Jedenfalls ist die in den Wein übertretende Menge Kupfer so gering, dass von einer Gesundheitsschädigung nicht die Rede sein kann, selbst wenn fortdauernd derartiger Wein genossen wird. In der That trinken ja auch Millionen Menschen seit Jahren den Wein gekupferter Reben und niemals ist eine Beeinträchtigung des Wohlbefindens beobachtet worden. Zahlreiche Forscher äussern sich im gleichen Sinne, indem sie die Kupfermengen als für die Gesundheit irrelevant bezeichnen, so *Sestini* und *Tobler* [1]), *Mach* [2]), *Zechini* [3]) u. A.

Eine Vergiftung durch Trauben bespritzter Stöcke ist bisher nicht beobachtet worden. „Im September 1892 war auf dem Obstmarkt in New-York grosse Aufregung dadurch entstanden, dass der Chemiker des Gesundheitsamtes eine Anzahl Trauben hatte confisciren lassen, weil er auf ihnen Kupfer fand. Erst durch Aufklärungen Seitens des Chefs der phytopathologischen Abtheilung des Ackerbau-Departements konnte das Gesundheitsamt bewogen werden, gespritzte Trauben im Marktverkehr zuzulassen, jedoch nur mit der Bedingung, dass von den zur Abhaltung der Krankheiten benutzten Spritzmitteln nichts mehr auf den Trauben zu sehen wäre. Den Agenten und Händlern ist mitgetheilt worden, dass Trauben mit grünlichem Kupferbelag oder sonstigen Spuren einer Behandlung mit giftigen Mitteln fortan nicht mehr auf dem Markte erscheinen dürften. Infolge dieses Vorfalles hat die phytopathologische Section den Weingutsbesitzern den Rath gegeben, mit dem Bespritzen der Reben aufzuhören, sobald die Trauben zu reifen beginnen, und die letzten Bespritzungen nicht mehr mit Bordeauxmischung, sondern mit ammoniakalischer Kupferlösung auszuführen“ [4]).

Ich kann diesem Vorgehen nur beistimmen. Nur, wenn die Trauben noch einen Kupferüberzug zeigen, könnten unter Um-

[1]) Staz. sperim. agrar. 14, p. 379.

[2]) Weinlaube 1887.

[3]) Chem. Centralbl. 1888, S. 237.

[4]) Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1892, S. 319, nach Report of the secretary of agriculture, Washington 1892, p. 375.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0062-0 DFG

ständen wie bei dem Falle mit den Bohnen, den *Reynaud*[1]) mittheilt, Intoxicationen eintreten.

Uebrigens berichtet *Barth*[2]), dass der Genuss reichlicher Mengen von Trauben, welche an der Oberfläche eine förmliche Kruste von Kupferkalk (Kupferhydroxyd, Gyps und Kalk) zeigten, sich als vollständig unschädlich erwiesen hat.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass nach neueren Beobachtungen von *Galloway*[3]) und *Schachinger*[4]) die Bespritzung der Rebstöcke nicht nur den Pilz tödtet, sondern sogar die Entwicklung der Trauben günstig zu beeinflussen scheint.

Es ist begreiflich, dass man nach den glänzenden Resultaten der Kupferbehandlung bei Reben und Kartoffeln auch bei anderen Pflanzenkrankheiten die Kupferbehandlung angewendet hat.

So empfiehlt *Galloway*[5]) ammoniakalische Kupferlösung, ammoniacal solution of carbonate of copper (verdünntes eau céleste) gegen den Apfelschorf (Apple Scab), die Bitterfäule des Apfels (Bitter Rot), den Apfelmehlthau (Podosphaera Oxyacanthi?), die Bordeauxbrühe gegen den Apfelrost (Roestelia pirata), den Birnenblattbrand (Morthiera Mespili), die Quittenkrankheit (Roestelia aurantiaca, Entomosporium maculat. u. a.), den Brombeerrost, die Fleckenkrankheit (Septoria rubi), den Pflaumen- und Pfirsichrost (Puccinia Pruni spinos.), den Weinmehlthau (Uncinula ampelopsidis), die Fleckenkrankheit der Erdbeeren (Sphaerella Fragariae) und die Tomatenfäule. Bei allen diesen Krankheiten sowie bei dem neuerdings in Amerika (und in Frankreich) heftig auftretenden Black Rot der Reben (Laestadia Bidwellii = Guignardia Bidwellii)[6]) beobachtete er einen mehr oder weniger starken Rückgang nach der Kupferbehandlung.

Girard[7]) hat die Kupferkalkmischung mit Erfolg gegen die Peronospora Schachtii der Zuckerrüben angewendet. Die bespritzten Pflanzen zeigten einen höheren Zuckergehalt. *Jablanzy*[8]) beobachtete gute Wirkung bei Behandlung der Kräuselkrank-

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, XVIII, S. 565.

[2]) Ber. d. X. Vers. bayr. Chem. 1891, S. 87.

[3]) Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1891, S. 34.

[4]) Oesterr. landwirthschaftl. Wochenblatt 1891, October.

[5]) Report of the Chief of the section of vegetable pathology for the year 1889 in Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1891, S. 94.

[6]) Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1892, S. 257.

[7]) Compt. rend. 1891, p. 1523.

[8]) Wiener landwirthsch. Zeit. 1891, S. 417.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0063-6 DFG

heit der Pfirsichbäume mit Bordeauxbrühe, *Pammel*[1]) stellte die Wirkung der letzteren und des Eau céleste bei der Bräune der Birnenblätter (Morthiera Mespili), dem Mehlthau der Kirschen (Podosphaera Oxyacanthi), der Fleckenkrankheit der Kirschen (Cylindrosporium Padi) und der Fleckenkrankheiten der Johannisbeeren (Cercospora angulata und Septoria Ribis) fest.

Bei der Pfirsichfäule (Peach Rot) hat sich dagegen in Amerika die Bespritzung mit Bordeauxbrühe nicht nur nicht bewährt, sondern sogar die Bäume geschädigt[2]).

---

5. Kupferne Geschirre.

Während die Frage, ob die gekupferten Conserven, der Wein gekupferter Reben, die Kartoffeln gekupferter Pflanzen schädlich sind oder nicht, erst neueren Datums ist, haben die kupfernen Geschirre die Toxicologen seit Langem beschäftigt[3]) und auch in der Gesetzgebung wird ihrer vielfach gedacht.

Lehmann[4]) hat zuerst eine klare Scheidung dieser Fälle vorgenommen in solche, wo die Vergiftung durch Speisen, die in kupfernen Gefässen nur erkalteten und solche, wo sie durch Speisen erzeugt wurde, die lange in kupfernen Gefässen standen. Letztere erklärt derselbe für Intoxicationen anderer Art und wahrscheinlich von Bacterienstoffwechselproducten bedingt. Nimmt man dies an, so ist ohne Weiteres verständlich, sagt *Lehmann*, „warum so wenig Kupfer zur schweren Vergiftung nöthig erscheint, warum die stets sehr kupferarme Fleischbrühe, Ragouts u. dergl. so oft Kupfervergiftungen bedingten, dagegen stark kupferhaltige Conserven noch nie ernstere Erkrankung erzeugten; warum die Krankheitsbilder so verschieden sind, oft von schweren, nervösen Symptomen begleitet; warum so häufig bei dunklen Vergiftungsfällen ganz die Symptome der sogen. ‚Kupfervergiftung' auftraten, ohne dass eine Spur Kupfer nachgewiesen werden konnte, so sehr man auch nach dieser bequemen Erklärung für die Störung gesucht hatte; warum

---

[1]) Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1891, S. 258.

[2]) Report of the secretary of agric. for 1891. Washington. Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. 1892, S. 368.

[3]) Vergl. die Lehr- und Handbücher (S. 67).

[4]) Münch. Med. Wochenschr. 1891, Nr. 35 u. 36.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0064-2 DFG

mit der zunehmenden Kenntniss von den Ptomainvergiftungen die Kupfervergiftungen in der Literatur immer seltener werden." An anderer Stelle concludirt *Lehmann*[1]): „Fälle von unzweifelhafter, schwerer, ökonomischer Kupfervergiftung, die allen Anforderungen der Kritik Stand halten, sind ausserordentlich selten, wenn es wirklich solche gibt. Es geht nicht an, auf den Nachweis einiger Milligramm Kupfer in einer Speise oder in Leichenorganen gestützt, ohne Weiteres von einer Kupfervergiftung zu sprechen, weil der Patient an Brechdurchfall erkrankt ist. Solche Brechdurchfälle sind in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle durch zersetzte Nahrungsmittel bedingt und mit Unrecht auf Kupfer bezogen." Uebrigens schreibt bereits *Paasch*[2]) viele der angeblichen Vergiftungsfälle durch den Gebrauch kupferner Küchengefässe den Wirkungen des „Wurstgiftes" — d. h., wie wir jetzt sagen würden, Ptomainen und Toxalbuminen — zu.

Auf Ptomaine schiebt *Lehmann* z. B. den Fall, der die Väter des Oratoriums in Angers betraf[3]), den von *Navier* beschriebenen, wo nur ein kupferner Schaumöffel verwendet wurde, den von *Pleischl* und *Heller* mitgetheilten Fall[4]) einer Massenvergiftung im Wiener Krankenhause und den einen der beiden von *Mair*[5]) erwähnten Fälle. Ich glaube, dass auch die beiden von *Taylor*[6]) erwähnten Fälle, wo nach einer Verletzung eines Fingers durch eine Nadel und nachherigem Scheuern eines Kupferkessels — und nach Verletzung mit einem angefressenen Kupferdrahte — Erkrankung eintrat, nach dem, was wir jetzt über Infection wissen, auf Bacterien und nicht auf das Kupfer zurückzuführen sein werden. Auch die von *Guy-Williams*[7]) beschriebene Erkrankung auf der Fregatte Cyclops und die von *Moore*[8]) erwähnte auf einem Kulischiff, dürften vielleicht hierher gehören, vielleicht aber auch wirklich auf Kupfer zu beziehen sein, wie dies bei dem rapid verlaufenden Falle *Wildberg*'s[9]), wo Mutter und

---

[1]) Bericht über die XI. Vers. d. fr. Verein. bayr. Chemiker, Regensburg 1892.

[2]) *Casper*'s Vierteljahrsschrift 1852, S. 78. *Taylor*, Gifte II, S. 478.

[3]) *J. P. Frank*, System einer vollständ. medic. Polizei 1783.

[4]) *Maschka* S. 286.

[5]) *Friedreich*'s Blätter 1887.

[6]) Gifte II, S. 463; Med. Gaz. XXXV, p. 828.

[7]) Lanzet 1877, März.

[8]) Lanzet 1846, April, p. 414. *Tardieu* a. a. O. S. 307. *Taylor* II, S. 461.

[9]) *Maschka* a. a. O., S. 284.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0065-7 DFG

Tochter in Folge Genusses von Sauerkraut starben, das längere Zeit in einem kupfernen Gefässe gestanden hatte, angenommen wurde. Auch bei dem von *Taylor* mitgetheilten Falle *Barzelloti*'s [1]), wo eine, übrigens leichte, Erkrankung bei den Mönchen eines Klosters eintrat nach Genuss von Fischen, die in dem gleichen Kupferkessel, in dem sie gekocht werden sollten, einen Tag aufbewahrt worden waren, scheint in der That Kupfer, und zwar als Chlorid, wenigstens mit im Spiele gewesen zu sein. Die anderen Fälle — einer Intoxication von Schweinen [2]), die aus einem Fasse gefüttert wurden, in das ein Kupfergefäss gesetzt worden war; wo eine Dame erkrankte, die Aale gegessen, welche mit einem Argentanlöffel zusammen gekocht worden waren; der, von *Dupuytren* mitgetheilte [3]), wo eine Familie durch den Genuss von Krebsen, die in einem kupfernen Gefäss erkaltet waren, erkrankte (drei Personen starben), halte ich für nicht genügend aufgeklärt.

Wenn *Moore* viele Fälle von angeblicher Cholera und Dysenterie der Europäer in Indien auf die allgemein dort üblichen, meist schlecht gereinigten Kupfergeschirre zurückführt, geht er wohl zu weit, denn in Europa werden nicht weniger Kupfergeschirre benutzt als dort.

Chevallier, der die älteren Fälle, wo angeblich durch Kupfergeschirre Vergiftung erzeugt wurde, zusammengestellt hat [4]), kam schon 1850 zu der Auffassung, dass kupferne Geschirre unbedenklich verwendet werden können. Ihm folgte 1855 *Toussaint* und später suchte dann *Galippe* [5]) durch seinen weiter unten (S. 101) erwähnten Versuch, längere Zeit Speisen zu geniessen, die in Kupfer zubereitet und oft so kupferreich waren, dass sie metallisch schmeckten, darzuthun, dass dies der Gesundheit nicht nachtheilig sei und *Pelikan* [6]) bemerkt, dass in kupfernen Geschirren gekochte Speisen andere als vorübergehende Symptome hervorzubringen nicht im Stande sind. *Burcq* und *Ducom* [7]), auf deren Versuche ich weiter

---

[1]) Gifte II, S. 458; Quest. di Med. leg., tom. 2, p. 185. Vergl. auch *Orfila* a. a. O. I, S. 619.

[2]) *Taylor* II, S. 478.

[3]) Ebenda S. 479.

[4]) Journ. de Chim. méd. 1867, p. 536. Vergl. auch die Zusammenstellung in *Hasselt-Henkel*, Giftlehre, S. 271.

[5]) Compt. rend. 84, p. 718.

[6]) Beiträge zur gerichtl. Medicin 1858, S. 187.

[7]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1877, p. 546.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0066-3 DFG

unten zu sprechen komme, concludirten 1877, „que le cuivre à petite dose et à l'état de vert-de-gris tel qu'il se trouve dans les aliments qui ont séjourné vingt-quatre heures dans un vase de cuivre non étamé ne produit sur les chiens aucun de ces accidents graves et immédiats qu'on l'accuse généralement d'occasionner chez l'homme".

In der Literatur ist bei diesen oben erwähnten „Kupfervergiftungen" zumeist vermerkt, dass der chemische Experte Kupfer („in geringer Menge", 0,05—0,3) nachgewiesen habe, nur selten ist übrigens eine Zahl angegeben. Dass man aber Kupfer stets „in geringer Menge" in Speisen finden wird, die in kupfernen Gefässen bereitet wurden, ist, ganz abgesehen von dem schon ursprünglich in den Speisen vorhandenen Kupfer (oben S. 6), von vornherein klar, denn wir wissen, dass das Kupfer mit den Fettsäuren in überschüssigem Fett lösliche fettsaure Kupfersalze bildet. Ranzige Fette enthalten bereits freie Fettsäuren, aber auch die unzersetzten Fette werden schon beim Kochen mit Wasser allein z. Th. verseift, also in Glycerin und freie Fettsäuren zerlegt. Besonders bei längerem Stehen werden die fettsauren Kupfersalze Zeit finden, sich in den, während des Kochens durch das Wasser emulgirten, beim Stehen sich absondernden Fetten zu lösen, und so die Speisen noch stärker zu kupfern. Jedenfalls sind kochende Fette fast ebenso geeignet, Kupfer, besonders von den Wandungen nicht ganz blanker, also oberflächlich oxydirter Kupferkessel, zu lösen, wie saure Speisen, die freie Pflanzensäuren (Citronensäure, Weinsäure, Apfelsäure, Milchsäure, Essigsäure) enthalten. Aber auch jedes Pflanzenorgan ist ohne jeden Säurezusatz vermöge der regelmässig im Zellsaft gelösten Pflanzensäuren und sauren Salze beim Kochen mit Wasser in einem Kupferkessel von vornherein geeignet, die Bedingungen zu erfüllen, die zur Auflösung geringer Kupfermengen erforderlich sind. Auch das Kochsalz der Speisen ist für die Auflöslichkeit der Kupfersalze von Bedeutung. Jedenfalls kommt das Acetat oder der Grünspan (basisches Acetat und Carbonat [1])) nur in relativ seltenen Fällen in Betracht. Die in kupfernen Gefässen gekochten Speisen werden derartige Verbindungen nur sehr selten enthalten; sind Fette zugegen, so bilden sich fettsaure Kupfersalze, ist Eiweiss vorhanden, Kupferalbumi-

[1]) Im gewöhnlichen Leben wird bekanntlich das basische Carbonat (fälschlich) ebenfalls als Grünspan bezeichnet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0067-9 DFG

nate, sind grüne Pflanzenorgane dabei, Kupferphyllocyanat. Auch *Gerlach*[1]) weist darauf hin, dass in den Speisen und dem Futter das Kupfer in sehr verschiedenen Formen vorkomme.

Ein bis zu einem gewissen Grade zuverlässiges Corrigens gegen Einverleibung grösserer Kupfermengen ist bekanntlich der Geschmack. Stark gekupferte Speisen werden vom Geschmackssinn refüsirt. So sagt *Gautier*[2]): „Aux doses où ce métal deviendrait dangereux, son goût nauséabond et la couleur bleue ou verte de la plupart de ses sels suffiraient pour avertir de sa présence et faire écarter l'aliment toxique" und *Taylor*[3]) meint: „Schon der Geschmack würde es im Allgemeinen unwahrscheinlich machen, dass eine giftige Dose blauen Vitriols oder Grünspans unwissentlich genommen worden sein sollte." Doch kann, wie *Seidel*[4]) bemerkt, eine beträchtliche Menge von Kupfer in den Speisen vorhanden sein, ohne dass der Geschmack auffällt.

Neuerdings hat man auch diese Sache zahlenmässig festzustellen gesucht. Schon *Gallard* fand, dass frische Erbsen, die im Liter 0,180 bis 0,270 Cu enthielten, noch wie ungekupferte schmeckten. *Lehmann* hat dann gezeigt, dass Erbsen mit 0,186 und 0,244 Cu pro kg noch gar nicht nach Kupfer schmeckten, auch solche mit 0,634 Cu im Kilogramm noch ohne Widerwillen genossen werden, aber einen widerwärtigen, anhaltenden Nachgeschmack haben, Bohnen mit 0,740 Cu pro kg aber so abscheulich schmecken, dass sie ungeniessbar sind. Nach *Mair* ist Bouillon, die 24 Stunden in Messing stand (bei einem Gehalte von 0,024 Cu im Liter), in Folge schlechten Geschmackes kaum geniessbar, nach *Lehmann* zeigt eine 24 Stunden in Kupfer verbliebene Bouillon (mit 0,018 Cu im Liter) keinen bemerkbaren Geschmack, nach 48 Stunden ist zwar (bei 0,0368 Cu im Liter) die Farbe grünlich, aber der Geschmack kaum geändert. *Lehmann* wiederholte den Versuch mit einer grünspanbedeckten Messingpfanne, in der er Bouillon 7 Tage stehen liess. Nach 2 Tagen war die Bouillon deutlich grün (0,058 Cu), aber der Geschmack war nur schwach. Bei reichlichem Zusatz von „Grünzeug" konnte *Lehmann* noch Suppen herstellen, die bei einem Gehalte von 0,075—0,1 Cu im Liter erträglich schmeckten, und erst bei 0,2

---

[1]) Gerichtl. Thierheilk. S. 886.

[2]) Le cuivre, p. 3; 0,01% Kupfersulfat geben dem Wein einen widerlichen Geschmack, 0,04% färben Nahrungsmittel grünlich (ebenda p. 37).

[3]) Die Gifte II, S. 453.

[4]) *Maschka*'s Handbuch d. gerichtl. Med. 1882, S. 284.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0068-4 DFG

ungeniessbar waren. Hierbei wurde, wie ich glaube als sicher annehmen zu dürfen, ein Theil des Kupfers als Phyllocyanat gebunden, welches nahezu geschmacklos ist.

Der Geschmack wird also, wenn chlorophyllhaltige Pflanzenorgane nicht hinzugefügt werden, etwa von 0,04 Cu pro Liter Bouillon unangenehm.

Lehmann hat ferner den Einfluss von Messing- und Kupfergefässen auf Fette unter verschiedenen Versuchsbedingungen — nicht ranziges, bez. ranziges Fett und Variiren der Einwirkungsdauer — studirt. Er fand, dass 100 ccm stark ranziges Fett (Ranzidität 9) in 14 Tagen 0,0087 Cu aufnehmen — das Fett war in das Gefäss heiss eingegossen worden —, ähnliche Mengen wurden durch einstündiges Erhitzen auf 160° und 24stündiges Stehenlassen erhalten. „Schliesslich wurde eine blanke Messingschale von 90 ccm Inhalt ½ mm hoch mit Butter (Ranzidität 10) eingerieben und 24 Stunden im Zimmer stehen gelassen, das Fett färbte sich intensiv bläulich grün. Hierauf wurden 50 ccm Butter (Ranzidität 8) eingegossen und wieder 24 Stunden stehen gelassen. Die Untersuchung ergab in 100 ccm Butter 0,01 Cu."

Auch *Hilger*[1]) hat festgestellt, dass fettreiche Suppen beim Stehen in blankgescheuerten, kupfernen Gefässen schon nach 12 Stunden beträchtliche Mengen Kupfer lösen. In einem Falle fand er 0,163 % Cu.

Wie mich vergleichende Versuche über die Bildung fettsaurer Kupfersalze belehrten, bildet sich am leichtesten das Oleat: Kupferoxydhydrat löst sich beim Erwärmen auf's Leichteste in Oelsäure auf, ja selbst Kupferoxyd wird beim Erwärmen in beträchtlicher Menge zu Kupferoleat gelöst. Schwieriger entstehen die Palmitinate und Stearinate. Demnach werden besonders an Oelsäure reiche Fette und Oele sich leichter an Kupfer anreichern, als die daran armen Fette, also Olivenöl und Butter ceteris paribus leichter als Schweinefett und Hammeltalg.

Trotzdem ist es sicher übertrieben, wenn *Taylor*[2]) sagt, „es sollte keine saure, salzige, fettige oder ölige Flüssigkeit als Nahrungsmittel in einem kupfernen Gefässe zubereitet werden".

Die fettsauren Kupfersalze bilden sich so leicht, dass *Jeannel*[3])

---

[1]) Bayr. Chemiker, Regensburg 1892, S. 29.

[2]) Gifte II, S. 477. Vergl. auch Ann. d'Hyg. 1832, 1, p. 102.

[3]) L'union pharmac. 17, p. 81. Er gibt die Empfindlichkeitsgrenze auf 1 : 4 000 000 an (?).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0069-3 DFG

die Fettsubstanzen geradezu als Reagenz auf Kupfersalze in Vorschlag brachte — es tritt, wie übrigens längst bekannt, Grünfärbung der Fette ein — und *Böttger*[1]) Olivenöl zum Entkupfern kupferhaltigen Branntweins empfahl.

Auch der Einfluss kupferner und messingner Gefässe auf alkoholische Getränke ist experimentell studirt worden. So zeigte *Schwarz*[2]), dass Bier im Stande ist, aus messingnen Gefässen allerdings nur minimale Mengen Kupfer zu lösen, dass jedoch — begreiflicher Weise — die (im Bier enthaltene) Milch- und Essigsäure die Auflöslichkeit erhöhen, dagegen Dextrin sie beeinträchtigt.

Wir wissen ferner, dass Branntwein durch Verwendung kupferner Kühlschlangen kupferhaltig wird[3]). Weiter oben[4]) habe ich dann gezeigt, dass Erhitzen von alkoholischen Chlorophylllösungen in kupfernen Destillirgefässen genügt, um nahezu alles Chlorophyll in Kupferphyllocyanat überzuführen.

Dagegen gibt *Falconer*[5]) an, dass er Kaffee, Bier, Milch und Thee 2 Stunden lang in einem blanken Kupfergefässe gekocht habe, ohne dass Kupfer aufgenommen wurde.

Carpené[6]) hat dann bei seinen Versuchen über die Löslichkeit einiger Metalle in Rothwein von 0,62% Acidität und 12,5% Alkohol auch das Kupfer daraufhin geprüft. Von den in Blechform 192 Stunden lang in den Wein getauchten Metallen wurde am stärksten Eisen, dann verzinntes Eisen, Kupfer und verzinntes Kupfer angegriffen. Unverändert blieb versilbertes Kupfer. Eisen und Kupfer veränderten, auch verzinnt, den Geschmack des Weines, Eisen, verzinntes Eisen und verzinntes Kupfer machten den Wein trübe und veränderten seine Farbe.

Auch *Lehmann*[7]) ist der Frage näher getreten. In Gläser, die je 2 Liter sauren, fränkischen Landwein enthielten, tauchte er 600 qcm Kupfer- resp. Messingblech, bald ganz unter, bald ragte ein Stück Blech über die Oberfläche empor. Es zeigte sich, dass

---

[1]) Polyt. Notizbl. 1853 und Arch. de Pharm. 1853, 126, S. 67.

[2]) Rep. analyt. Chem. 1883, S. 291.

[3]) Vergl. z. B. *Nessler* u. *Barth*, Zeitschr. analyt. Chemie 1883, S. 33.

[4]) S. 39.

[5]) Poison of Copper, London 1774. *Orfila* 1, p. 611, nach *Taylor*, Gifte II, S. 478.

[6]) Chem. Centralbl. 1888, S. 1450; Jahresber. d. Chem. 1888, S. 2798.

[7]) A. a. O. S. 5 d. Separatabdruckes.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0070-5 DFG

bei herausragendem Blech mehr Kupfer in Lösung ging, und dass auch aus Messingblech etwas mehr als aus Kupferblech aufgelöst wurde.

1 Liter Wein nahm bei hervorragendem Kupferblech auf
in 24 Stunden . . . . 0,021 Cu,
in 7 Tagen . . . . . 0,056 „

Auch den Geschmack hat *Lehmann* geprüft.

Wenn 1 Liter Wein (als Acetat) enthält:

bei 0,05 Cu ist er gut geniessbar,
„ 0,10 „ zeigt er schwachen Nachgeschmack,
„ 0,15 „ ist er kaum geniessbar und zeigt starken Nachgeschmack,
„ 0,20 „ ist er ungeniessbar und zeigt leicht blaugrünliche Farbe.

Bei Verwendung von Essig erhielt *Lehmann* folgende Zahlen:

Ein Liter Essig nahm auf

	bei herausragendem Messingblech	bei herausragendem Kupferblech
In 24 Stunden .	0,061	0,055 Cu
In 7 Tagen . .	0,195	0,155 „

Auch hier gab also Messing ungünstigere Resultate als Kupfer, was ja die Erfahrung bestätigt und aus electrolytischen Gründen leicht erklärbar ist. Jede Köchin weiss, dass man besser in Kupfer als in Messing die Speisen bereitet.

Auch Versuche mit Sauerkraut ergaben nur sehr bescheidene Kupfermengen.

Welche Menge, fragt *Lehmann* zum Schluss, kann also im ungünstigsten Falle, d. h. wenn alle Speisen gekupfert sind, durch eine Mahlzeit in den Körper gelangen, ohne durch den Geschmack der Speisen sich zu verrathen? Er berechnet dies wie folgt:

300 ccm Suppe in Kupfer gekocht	0,020,
1 Liter Wein, der in Kupfer stand . . .	0,050,
50 ccm Essig, der in Kupfer stand . . .	0,010,
50,0 Fett, das zum Braten diente	0,005,
200,0 stärkst gekupferte Erbsen	0,050,
500,0 stark kupferhaltiges Brod	0,060.

In Summa würde man also, diesen äussersten Fall angenommen, nur 0,195 Cu auf einmal zu sich nehmen können, ohne es zu merken.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0071-0 DFG

„Das leuchtet aber sofort ein," sagt *Lehmann*, „dass viel leichter in einer aus kupferhaltigem Brod und Conserven bestehenden Mahlzeit hohe Kupferdosen in den Körper gelangen, als durch Suppe, Ragout oder dergl., selbst wenn sie sogar in grünspanbedeckten Kupfergeschirren hergestellt werden, wenn nur keine stark sauren Gemüse in Kupfer gekocht oder erkaltet sind. Wenn wir die Conserven, Brod und Wein, ausschliessen, wird überhaupt selten mehr als 0,03—0,05, kaum jemals 0,1 Cu bei einer Mahlzeit in den Körper gelangen können, in Conserven und Brod dagegen ziemlich leicht 0,1—0,2."

Uebrigens lehrt ja auch der oben [1]) erwähnte Versuch *Galippe*'s, dass Kupfergeschirre kaum im Stande sein dürften, Intoxication zu erzeugen, selbst wenn sie nicht blank gescheuert sind. Blank gescheuerte sind gänzlich unbedenklich. Sagt doch selbst schon *Sonnenschein* [2]), dass blank gehaltenes Kupfergeschirr zum Kochen von Speisen unbedenklich verwendet werden kann, und *Taylor* [3]) bemerkt: „Reinlichkeit allein genügt."

Jedenfalls sind kupferne Geschirre und Kessel sehr viel weniger gefährlich als schlecht verzinnte und solche, die mit einer bleihaltigen Verzinnung (Zinn enthält meist etwas Blei) versehen sind [4]).

Aus alledem ergibt sich (unter Berücksichtigung der weiter unten mitzutheilenden pharmakologischen Versuche), dass gegen die Verwendung gut gereinigter Kupfergefässe und Geschirre ernstliche hygienische Bedenken nicht bestehen.

---

[1]) S. 60 und 101.
[2]) Gerichtliche Chemie, S. 556.
[3]) Gifte II, S. 478.
[4]) Vergl. auch *Gautier*, Le cuivre, p. 78.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0072-6 DFG

II. Theil.

1. Ist Kupfer ein Gift?

a) Beobachtungen am Thier.

Es ist schon jetzt ein Ding der Unmöglichkeit, eine vollständige und erschöpfende Kritik aller angeblichen und wirklichen Kupfervergiftungen zu schreiben. Ich muss daher an dieser Stelle vornehmlich auf die Lehr- und Handbücher der Toxicologie, gerichtlichen Medicin und gerichtlichen Chemie verweisen, wo besonders die ältere Literatur zusammengestellt oder darauf verwiesen ist[1]).

Die Zahl der Fälle ist Legion, aber nur selten lässt sich noch heute feststellen, ob wirklich stets reine Kupfervergiftungen vorlagen, ja ob überhaupt, wie behauptet, Kupfer im Spiele war.

[1]) Vergl. *Tardieu-Roussin*, Die Vergiftungen in gerichtsärztlicher und klinischer Beziehung (deutsch von *Theile* und *Ludwig*), Erlangen 1868, S. 305. *Orfila*, Lehrbuch der Toxicologie (deutsch von *Krupp*) 1853. *Wibmer*, Wirkung der Arzeneien und Gifte, München 1842. *A. S. Taylor*, Die Gifte in gerichtlich-medicinischer Beziehung (deutsch von *Seydeler*), Cöln 1863, II, S. 453. *Th.* und *A. Husemann*, Handbuch der Toxicologie, Berlin, S. 898. *Hasselt-Henkel*, Allgemeine Giftlehre, Braunschweig 1862, II, S. 270. *Maschka*, Die Vergiftungen in gerichtsärztlicher Beziehung, Tübingen 1882, S. 282. *Legrand du Saulle*, Traité de médecine légale, Paris 1886. *Hofmann*, Lehrbuch der gerichtlichen Medicin, Wien 1887. *Kobert*, Compendium d. prakt. Toxicologie, Stuttgart 1887 und Lehrbuch der Intoxicationen 1893, u. A. Auch *Sonnenschein*, Handbuch d. gerichtl. Chemie, Berlin 1869, S. 82, und die Lehrbücher von *Dragendorff*, *Otto*, *Baumert*. *Eulenburg*, Gewerbshygiene, Berlin 1875. Ferner: *Hertwig*, Handbuch d. prakt. Arzneimittellehre für Thierärzte, Leipzig 1863. *Gerlach*, Handbuch d. gerichtl. Thierheilkunde, Berlin 1862, S. 886. Encyclopädie der gesammten Medicin, Kupferpräparate (*Bernatzik*), XI, S. 428, und *Gautier*, Le cuivre et le plomb etc., Paris 1883.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0073-2
DFG

Die Symptome der acuten Kupfervergiftung[1]) werden folgendermassen geschildert: Anhaltender, höchst ekelhafter Kupfergeschmack, Erbrechen grün- oder blaugefärbter Massen, heftige Kolik, Durchfälle, die meist blutig, später durch gebildetes Schwefelkupfer schwärzlich gefärbt sind, Tenesmus, Kopfschmerz, Schwindel, Anästhesie, Kälte der Haut, Delirien, Lähmung, Waden- und allgemeine Krämpfe, icterische Färbung der Haut, auch Hämoglobinurie ist (*Staer*) beobachtet worden.

Bis in die Mitte dieses Jahrhunderts war man allgemein von der Giftigkeit des Kupfers überzeugt, obwohl es auch schon damals nicht an Stimmen fehlte, die vor Ueberschätzung des Kupfers als Gift warnten[2]). Da tönte auf einmal der verblüffende Ruf aus Frankreich herüber: „Le cuivre ne peut pas produire d'empoisonnement mortel" — Kupfer ist kein Gift! — ein Ruf, der um so mehr überraschen musste, da gerade in Frankreich die Zahl der angeblichen Kupfervergiftungen damals eine besonders hohe Ziffer erreichte[3]). Die neue Lehre wurde besonders von *Chevalier* und *Boys de Loury*[4]), *Toussaint*[5]), *Moulin*[6]), *Galippe*[7]), *Burcq* und *Ducom*[8]) verfochten und führte gerade gelegentlich zweier Fragen, die uns hier interessiren, der Kupferung des Brodes und der Conserven, zu interessanten Discussionen in den berufenen Körperschaften Frankreichs und Belgiens und auf den hygienischen Congressen in Paris (1878) und London (1891), wobei die verschiedenen Auffassungen oft hart an einander geriethen. Nur die extremsten Verfechter der Ungiftigkeit des Kupfers sind übrigens soweit gegangen, zu behaupten, dass Kupfersalze überhaupt nicht im Stande sind, Störungen der Gesundheit hervorzurufen.

Die Meinungen dürften jetzt dahin abgeklärt sein, dass die Ansicht, Kupfer sei kein Gift, dahin abzuändern ist, dass Kupfer kein schweres Gift sei und tödtliche Vergiftungen beim Menschen

---

[1]) Vergl. auch *Galippe*, Thèse, Paris 1875, *Gautier*, Le cuivre. Paris 1883, wo typische Intoxicationen mitgetheilt sind, sowie *Kobert*, Intoxicationen.

[2]) *Ellert*, *Langenbeck*, *Städeler*, *Hönnerkropf*, *Stubenrauch*, *Deletzki* u. *Pelikan*, *Rademacher* u. A.

[3]) 1851—1862 wurden von 617 Vergiftungen 110 auf Kupfer bezogen (*Tardieu* a. a. O. S. 290).

[4]) Ann. d'hygiène 1847, 1850, 1857; Journ. de chim. méd. 1867.

[5]) Bull. de thérapeutique, 55, p. 237.

[6]) Ac. royale de médecine de Belgique 1885.

[7]) Thèse pour le doctorat, Paris 1875.

[8]) Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Sér. 25, p. 546.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0074-7 DFG

höchst selten auftreten [1]). Dass Kupfersalze die Gesundheit zu schädigen vermögen, wird allgemein zugegeben, dass es eine chronische Kupfervergiftung gibt, fast allgemein geleugnet.

Selbstverständlich hat man in den letzten Jahrzehnten versucht, die Kupferwirkung experimentell an Thier und Mensch zu studiren. Von diesen Arbeiten sind die von *Falck*, *Galippe* [2]), *Burcq* und *Ducom* [3]), *Feltz* und *Ritter* [4]), *Neebe* [5]), *Ellenberger* und *Hofmeister* [6]), *Harnack* [7]), *Roger* [8]), *Köck* [9]) und *Lehmann* [10]) besonders bemerkenswerth [11]).

Da für die Beurtheilung der Frage vom hygienischen Gesichtspunkte diese Untersuchungen ein besonderes Interesse beanspruchen, will ich kurz auf dieselben eingehen, um alsdann unsere eigenen Versuche zu schildern. *Falck-Neebe* [12]) arbeiteten mit Kupferacetat. Sie concludiren: „Das neutrale essigsaure Kupferoxyd ist ein Gift, welches in verhältnissmässig geringen Dosen Tauben und Kaninchen sicher und rasch, letzteren sogar in fünfmal kürzerer Zeit als ersteren, den Tod bringt.“ „In Dosen von 0,1 und mehr verursacht es . . . bei Tauben wirkliches Erbrechen. Auch Durchfälle kann es erzeugen“ . . . „Sowohl bei Tauben als bei Kaninchen hat die Einführung gewisser Dosen immer eine Störung der Respiration zur Folge.“ „Die Intoxication durch essigsaures Kupferoxyd erzeugt stets eine Blutüberfüllung des Herzens und der Lungen, während sie auf Gehirn und Rückenmark gar keinen oder nur einen geringen Einfluss ausübt.“ „Die nächste Todesursache ist, wie es scheint, Herzlähmung.“

---

[1]) *Gautier* sagt (Le cuivre et le plomb, p. 2): „Toutefois l'empoisonnement suivi de mort par absorption de ces composés est d'une rareté extrême.“

[2]) Thèse 1875, Journ. Pharm. Chim. 1876, p. 278; Arch. de phys. 1877; Ann. d'hygiène publ. 1878; Compt. rend. de la soc. de biolog. Nr. 726.

[3]) Journ. Pharm. Chim. 1877, p. 546; Arch. de phys. et path. 40, *Virchow*'s Jahresber. 1879.

[4]) Compt. rend. 1877, 84 u. 85. Bull. génér. de Thér. 46. ann., t. 92, livr. 7, p. 321, u. t. 93, livr. 3, p. 133.

[5]) Dissertat., Marburg 1857.

[6]) Archiv für wissensch. u. prakt. Thierheilkunde IX, 1883, S. 325.

[7]) Archiv für experim. Path. u. Pharm. 3, 1875, S. 46.

[8]) Revue de médecine, Nov. 1887.

[9]) Jahresber. d. Pharm. 1873, S. 519.

[10]) Münch. Med. Wochenschr. 1891, Nr. 35 u. 36.

[11]) Die Arbeit *Curci*'s, Ann. chim. pharm. (4) 5, p. 324, war mir nicht zugänglich.

[12]) Deutsche Klinik 1857, Nr. 35—39; *Canstatt*'s Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacie 1857, S. 206; *Neebe*, Dissertation, Marburg 1857.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0075-3 DFG

Galippe[1]) gab Hunden Kupfersalze (Acetat, Sulfat, Tartrat, Lactat, Citrat, Oxalat, Grünspan) in Dosen, die so gewählt waren, dass Erbrechen nicht eintrat. Er steigerte die Dose allmählich und konnte so 0,5—3 und 4 g dieser Salze täglich verabreichen, ohne dass eine Schädigung bemerkbar wurde. Ein Hund erhielt z. B. in 124 Tagen 72,0 Kupferacetat, ein anderer in 40 Tagen 48,0 Grünspan, ein dritter in 150 Tagen 98,0 Kupfersulfat, ein vierter in 77 Tagen 39,0 Kupfertartrat, ein fünfter in 50 Tagen 25,0 Lactat. Keines der Thiere ging zu Grunde, viele nahmen an Gewicht zu.

Burcq und *Ducom*[2]) gelangen zu dem Schlusse: Kupfer und seine Oxyde, mit Eiweiss-, Zucker- und Fettsubstanzen gemischt eingegeben, üben auf Hunde keine entschieden nachtheiligen Wirkungen aus, selbst grössere Dosen bis 8 g Kupferpulver, 4 g Cu_2O und CuO täglich bewirken keine schweren Zufälle: selten und ausnahmsweise treten Erbrechen und schwache Diarrhöe ein; die Gesundheit bleibt fast ungestört und meist werden die Thiere dick. Kupfer in kleiner Dosis, als Grünspan, wie es sich in Speisen findet, die 24 Stunden im unverzinnten kupfernen Gefäss gestanden haben, bringt bei Hunden keine der plötzlichen und schweren Wirkungen hervor, wie man sie bei Menschen anzunehmen gewohnt ist. Die löslichen Kupfersalze, in allmählich steigenden Dosen von 0,1—1,0 täglich, werden von Hunden leicht ertragen und bewirken meist keine Zufälle; auch bei 2, 3, 4 g täglich fühlen sich die Thiere noch wohl und fressen die Paste, meist aber erbrechen sie dann in 1—2 Stunden nach der Mahlzeit einen Theil des Genossenen; dennoch kann man ihnen unter diesen Umständen fortgesetzt 2, 3 ja 4,0 Kupfersalz täglich eingeben; dann endlich tritt der Fall ein, dass die Hunde zunächst den kupferhaltigen Bolus, ferner auch die kupferfreie Paste hartnäckig zurückweisen. In diesem Stadium sind sie meist von Diarrhöe befallen, magern schnell ab und verenden mitunter nach einigen Tagen. Von 8 Hunden erlagen 3 dem Einfluss löslicher Kupfersalze, 3 wurden im kranken und abgemagerten Zustande getödtet, 2 erholten sich zu völliger Gesundheit. Sämmtliche den obigen Versuchen ausgesetzten Hunde, 12 an der Zahl, hatten eine bedeutende Kupfermenge absorbirt, die bei der Analyse der Organe leicht nachzuweisen war[3]).

---

[1]) Vergl. oben S. 69; einige charakteristische Fälle theilt auch *Gautier* (Le cuivre, p. 6) mit.

[2]) Vergl. oben S. 69.

[3]) Jahresber. d. Pharm. 1877, S. 533.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0076-9 DFG

Feltz und *Ritter*[1]) fanden, dass das Acetat energischer wirke als das Sulfat, dass es intensivere und länger andauernde Reactionen bei jungen Thieren hervorrufe, dass ein im Gefolge der Vergiftung eintretender Icterus auf eine Hypersekretion der Galle hindeute, wie sie auch bei Arsen-, Antimon-, Phosphorvergiftung und der Intoxication durch Fäulnissgifte beobachtet worden sei. Die unlösliche Form des Kupferalbuminates sei wirkungslos, die lösliche Form desselben aber wirke mindestens ebenso energisch als Cuprum sulfur. ammoniat. Lösungen von Kupferalbuminat bewirken, in die Venen gebracht, bei Thieren den Tod, wenn über 0,0015 Cu pro kg Körpergewicht angewendet wurden. Auch bei Verabreichung per os sollen Kupfersalze erst dann toxisch wirken, wenn die genannte Menge Cu in das Blut aufgenommen worden ist.

Diese und andere Thatsachen berechtigen, wie *Bernatzik*[2]) sagt, zu dem Schlusse, dass nach Einführung von Kupferpräparaten in den Magen nur verhältnissmässig geringe Mengen vom Blute aufgenommen werden und toxische Wirkungen dann erst auftreten, wenn die hierzu erforderlichen Quantitäten in der Circulation sich anhäufen konnten.

Sehr interessant sind die Versuche von *Ellenberger* und *Hofmeister*[3]) an Wiederkäuern. Sie gaben einem Schaf (41,75 kg Gewicht) im Ganzen 89 g Kupfersulfat in 53 Tagen, indem sie die Dosis allmählich zuletzt bis zu 2,0 pro die steigerten, einem zweiten (42,5 kg Gewicht) im Ganzen 182,5 g in 128 Tagen. Bei beiden Thieren trat der Tod ein. Sie schildern die Symptome folgendermaassen: Wesentlich tritt die Albuminurie und der Icterus und gegen Ende die Hämoglobinurie und unter Umständen Hämaturie hervor. Daneben fällt die grosse Muskelschwäche und Mattigkeit der Thiere und die Abnahme des Nährzustandes, des Körpergewichts in die Augen. Dazu kommt dann noch eine zeitweise bestehende Verstopfung, Appetitverminderung, unvollständiges, mangelhaftes Ruminiren. In den höheren Graden der Intoxication steigt die Innentemperatur und ebenso die Zahl der Pulse und Athemzüge. Kurz vor dem Tode tritt zu den genannten Symptomen noch eine heftige Diarrhöe hinzu. Unter klonischen Krämpfen erfolgt der Tod. Die Harnmenge sinkt zuweilen bedeutend. Die wesentlichsten Veränderungen sind an der Leber, dem Blute, den Nieren und der

[1]) Vergl. oben S. 69.
[2]) Encyclop. d. ges. Medicin XI, S. 429.
[3]) Vergl. oben S. 69.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0077-4 DFG

Milz zu constatiren. Die Nieren befinden sich im Zustande einer sogen. hämorrhagischen parenchymatösen Nephritis. An der Leber war stets die fettige Degeneration der Leberzellen und ein icterischer Zustand zu finden. Die Muskulatur und das Herzfleisch waren etwas getrübt, etwas körnig, aber doch nicht derart, dass man sicher von Degenerationen sprechen konnte. Gallenfarbstoff fand sich in allen Theilen des Körpers, die Schleimhäute, das Fettgewebe etc. erschienen icterisch gefärbt. Die constatirten Veränderungen waren dieselben, die *Marchand* bei Vergiftungen mit chlorsauren Salzen fand [1]).

Sie konnten keine so bedeutende Einwirkung auf die Körpermuskulatur constatiren, wie *Orfila* [2]), *Blake* [3]) und *Neebe* [4]). Die Schafe wurden allerdings schwach und konnten schliesslich gar nicht mehr stehen, aber die Schwächeerscheinungen können nach ihrer Meinung auch als Folgewirkung der schlechten Ernährung erklärt werden, da die Respiration verhältnissmässig ungestört blieb. Muskelzittern und Krämpfe wurden nicht regelmässig beobachtet. Die Angaben von *Galippe*, *Burcq* und *Ducom*, dass Kupfer in kleinen Gaben fast unschädlich sei, sind für Wiederkäuer unzutreffend. Eine bedeutende Beeinflussung der Herzthätigkeit, wie sie *Blake* beobachtete, konnten sie nicht feststellen, ebenso wenig wie eine solche des Respirationscentrums (*Neebe*), eine Verminderung der Urinsecretion, die *Moiroud* [5]) beobachtete, konnte nicht constant beobachtet werden, Brechneigungen wurden nicht beobachtet.

Sie halten das von ihnen beobachtete Krankheitsbild für das der chronischen Kupfervergiftung.

Auch sie fanden, dass sich Cu namentlich in der Leber (0,083 und 0,15, vergl. oben S. 19), dann in den Nieren und der Galle ablagert, aber auch in dem Blute (0,006 % CuO), der Pericardialflüssigkeit, der Milz, dem Herzen, der Lungen, im Gehirn und Rückenmark, sowie in der Extremitätenmuskulatur wurden kleine Kupfermengen gefunden. In dem einen Falle wurde noch 52 Wochen nach Versuchsschluss 0,175 % CuO in der Leber nachgewiesen,

---

[1]) *Virch.* Arch. 1879, 77, S. 455.

[2]) Traité de Toxicologie I, p. 619.

[3]) Edinb. med. Journ. 56, p. 619 (*Frank*'s Magazin II, 1847, S. 404); *Reil*'s Jahrb. d. Pharmakodynamik I, S. 597).

[4]) Dissert., Marburg 1857; *Canstatt*'s Jahresber. über die Fortschritte der Pharm. N. F. VIII, 1857, S. 206.

[5]) Recueil de méd. vétér., Oct. 1829.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0078-0 DFG

in den Nieren 0,071 %, im Fleische 0,017 % CuO. Schon nach 36 Stunden trat Cu im Harn auf und verschwindet erst 9 Tage nach Schluss des Versuches, in den Fäces war es noch 6 Wochen nach Schluss des Versuches zu finden. Das Kupfer geht also rasch in die Sekrete über, bleibt aber lange im Körper, was ja auch schon *Orfila* angibt.

Verabreicht man das Cu in kleineren Gaben, so erreicht man, dass die Thiere länger leben bleiben und viel bedeutendere Kupfermengen aufnehmen können, als im anderen Falle. Haben die Thiere lange Zeit kleine Gaben erhalten, dann lagert sich bedeutend mehr Cu in den Geweben des Körpers ab.

Schon einige Jahre früher hatte sich *Harnack*[1]) die Aufgabe gestellt, die schon von *Orfila*, *Blake*, *Falck* und *Neebe*[2]), *Rabuteau*, *Rochefontaine* beobachtete Wirkung der Kupfersalze auf den quergestreiften Muskel näher zu studiren. Er wendete das Kupfersalz ausschliesslich subcutan an, benutzte das locale Wirkungen ausschliessende weinsaure Kupferoxydnatron und berechnete die Mengen auf CuO. Um die Erregbarkeit des Muskels zu prüfen, bediente er sich der Methode der directen Reizung des Muskels mit inducirten Strömen. Er stellte fest, dass die Wirkung der Kupfersalze auf die Substanz aller quergestreiften Muskeln, der respiratorischen sowie des Herzens, bei Fröschen und Säugethieren schon bei minimalen Dosen eine sehr heftige ist. Nach *Harnack* genügen beim Frosch 0,0005—0,00075 CuO, um im Laufe mehrerer Stunden, 0,003, um innerhalb einer Stunde complete Lähmung aller willkürlichen Muskeln zu erzeugen. Das Vergiftungsbild weicht von dem anderer muskellähmender Gifte nicht wesentlich ab. Beim Kaninchen sind 0,05 CuO subcutan und 0,01 bis 0,015 CuO direct in's Blut injicirt, als letale Dosis gefunden worden. „Es ist," sagt *Harnack*, „nicht fraglich, dass es sich bei dem Erscheinungscomplex in erster Linie, wahrscheinlich sogar ausschliesslich, um eine Lähmung der quergestreiften Muskeln des Körpers handelt, Wirkungen auf nervöse Centren anzunehmen fehlt jeder Grund." Beim Hunde wirken subcutan 0,4 CuO, bei directer Injection in's Blut 0,025 CuO letal. Bei Einführung in den Magen trat bei Hunden Erbrechen ein nach Dosen von 0,06 bis 0,07 Cu. *Daletzky*[3]) sah noch kein Erbrechen bei 0,05—0,2

[1]) Arch. f. exper. Pathologie u. Pharmakol. 3, 1875, S. 44.

[2]) Vergl. oben S. 69.

[3]) De praep. cupr. Dissertation, Petersburg 1857.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0079-9 DFG

Kupfersulfat (= 0,01—0,05 CuO). *Flandin* und *Danger*[1]) beobachteteten nur bisweilen Erbrechen bei 0,018—0,020 Kupfersulfat beim Hunde. *Brunton* und *West*[2]) beobachteten auch Erbrechen nach Einspritzung von Kupferpepton in die Jugularvenen — also ohne Reizung der Magenschleimhaut.

Roger[3]) benutzte zu den Injectionen lösliches Kupferalbuminat und fand hierbei aufsteigende motorische Lähmung des Rückenmarkes, welche die Thiere durch schliessliche Lähmung der Athemmuskeln tödtet. Das Herz schlug noch nach der Lähmung. Beim Frosch verloren zunächst die Muskeln ihre Erregbarkeit und Contractilität, während die Sensibilität kaum leidet. Bei Injection in die Darmgefässe vertrugen die Warmblütler doppelt so hohe Gaben, da die Leber das Cu zurückhält und die Galle es ausscheidet. Bei Verabreichung per os konnte *Roger* keine tödtliche Vergiftung erzielen, es wurde Alles erbrochen.

Köck[4]), der mit neutralem Kupferacetat Versuche an Kaninchen und Tauben anstellte, bezeichnet als Hauptwirkung: Ergriffenwerden der motorischen Nerven (Krämpfe). Er sah keinen Einfluss auf das Gehirn und erklärt die Uebelkeit, das Erbrechen und die Diarrhöe durch ein Ergriffensein der abdominalen Ganglien des Sympathicus und Vagus und eine Affection des Magens, des Darmes, der Leber und der Milz. Nach längerer Einwirkung wurde das linke Herz hypertrophisch und auch die Nieren wurden ergriffen.

Moulin[5]) hat bei Hasen und Hunden Fütterungsversuche gemacht und gibt an, dass dieselben 3—5,0 Kupfersulfat ohne Schaden vertragen und dass man ihnen täglich 0,5—1,0 basisches Acetat während 6 Wochen geben kann. Anfangs tritt Erbrechen ein, dann keinerlei Schädigung mehr. Hasen hat derselbe mit Kupferoxyd und Carbonat ein Jahr hindurch gefüttert ohne eine Schädigung der Gesundheit zu beobachten.

Charles[6]) beobachtete, dass Kaninchen 0,01 und Hämmel 0,05 Kupfersulfat pro kg Körpergewicht, per os verabreicht, ohne Schädigung vertrugen.

---

[1]) Compt. rend. XIX, p. 644.
[2]) Barth. Hospit. report 1877, XII.
[3]) Revue de médecine, Nov. 1887.
[4]) Jahresber. d. Pharm. 1873, S. 519.
[5]) Acad. royale de médecine de Belgique, Nov. 1885.
[6]) Jahresber. d. Pharm. 1887, S. 593.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0080-0 DFG

Endlich sei noch erwähnt, dass *Kobert*[1]) angibt, dass die löslichen Kupfersalze gefässverengernd wirken und *Bernatzik*[2]) die Wirkungen der Kupfersalze mit denen des Silbers und Zinks in Parallele setzt. „Silber, Kupfer und Zink stehen in ihren arzneilichen Beziehungen einander so nahe, dass sich kaum mehr als graduelle Unterschiede derselben bemerkbar machen, innerhalb deren das Kupfer, ebenso was die toxischen, als entfernteren Wirkungen betrifft, in der Mitte steht . . . In nicht geradezu minimalen Mengen dem Organismus längere Zeit zugeführt, beeinträchtigen sie die functionelle Thätigkeit der Muskeln und des Nervensystems, hemmen die Entwicklung der thierischen Zelle, setzen die Zahl der rothen Blutkörperchen und damit die Ozonvorgänge im Blute herab, und indem sie so den Stoffwechsel, wie auch die Ernährung hemmen, führen sie endlich einen Zustand ausgeprägter Cachexie herbei . . . Auch in toxischer Beziehung stehen die genannten Metalle einander sehr nahe und entfernen sich ihre Verbindungen in dieser Hinsicht auffällig von jenen anderen dem Organismus feindlichen Metallen in der Weise, dass sie nicht jene nachtheiligen Veränderungen der Gewebe und schweren, zum Tode führenden, functionellen Störungen, wie nach Einverleibung der letztgedachten herbeiführen, mithin nicht in dem Sinne, wie Blei, Quecksilber, Arsen, Antimon, Phosphor als Gifte angesehen werden können, vielmehr nach Unterbrechung ihrer Einfuhr die durch sie beeinträchtigten Verrichtungen des Organismus bald wieder zur Norm wiederkehren."

Lehmann[3]), der letzte Forscher, der sich mit dem Kupfer beschäftigte, berichtet über seine Versuche an Thieren und Menschen: „Von mittleren Kupferdosen, die man einnehmen lässt, wurden circa einige Procent resorbirt, von kleinen Dosen mehr, von grossen weniger; leichte Magenanätzung scheint ohne Bedeutung für die Resorptionsgrösse; die grösste Menge des offenbar vorwiegend aus dem Darme resorbirten Kupfers wird vorübergehend in der Leber deponirt, der Hauptausscheidungsweg für das Cu scheint beim Hunde die Leber, beim Kaninchen der Darm, beim Menschen die Niere. Für den Menschen haben wir speciell durch zahlreiche sorgfältige Analysen dargethan, dass nach Einnehmen von 0,003 Cu im

[1]) Arch. f. exp. Pharmak. XXII, S. 77.
[2]) Encyclopädie d. ges. Heilkunde XI, S. 429.
[3]) Münch. Med. Wochenschr. 1891, Nr. 35 u. 36.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0081-6 DFG

Harn in drei Tagen zusammen ca. 0,001 erscheint; über die Ausscheidung durch Darm und Galle lässt sich beim Menschen natürlich nichts Weiteres sagen."

Auch an Thieren (6 Kaninchen, 4 Katzen, 1 Hund) hat *Lehmann* Versuche angestellt. „Es wurden dabei, nachdem die Thiere sich in einigen Tagen an den Kupfergehalt der Nahrung durch kleine Dosen (0,01—0,03 Cu) gewöhnt hatten, meist Dosen von 0,05, häufiger noch von 0,1 Cu gefüttert und die Versuche 2—4, einmal 6 Monate fortgesetzt. Es wurde Sulfat, Acetat, Chlorid, Oleat, Butyrat, Lactat ohne jeden Unterschied der Wirkung verwendet. Die Salze wurden stets vollkommen mit der Nahrung gemischt und ihre Aufnahme controllirt. Abgesehen von gelegentlichem Erbrechen und bei der Section einigemal entdecktem Magenkatarrh waren die Thiere ganz wohl, speciell auch die Nieren gesund. Ein Theil der Thiere zeigte sogar beträchtliche Gewichtszunahme. Nervöse Symptome, Krämpfe, Lähmungen, Diarrhöen, Obstipation etc. wurden nie beobachtet. Dagegen wies die Analyse der Organe eine bedeutende Kupferresorption nach, die Lebern der Katzen enthielten durchschnittlich 0,012 Cu, auch in den übrigen Organen war etwas mehr Cu als bei acuten Intoxicationen zu finden".

Philippeaux's [1]) Versuche ergaben, dass 10 g der Salze des Kupfers Hunde, 2 g Kaninchen bei Einfuhr in den leeren Magen tödteten, während die gleichen Dosen, mit dem Futter verabreicht, nicht tödtlich wirkten.

Es würde viel zu weit führen, wollte ich an dieser Stelle alle Literaturangaben über die Dosen reproduciren, welche Thiere angeblich vertragen können oder bei denen sie zu Grunde gehen. Man findet sehr vollständige Angaben bei *Hertwig* [2]), *Gerlach* [3]), *Husemann* [4]) und anderwärts. Hier sei nur noch erwähnt, dass *Richet* als Giftigkeitsgrenze — grösste Menge der Substanz (bezogen auf 1 Liter Wasser), die einem Fische gestattet, länger als 48 Stunden darin zu leben — für Kupfer 0,0033 angibt [5]).

---

[1]) Gaz. méd. de Paris 1879, Nr. 34. Man vergl. auch die Zusammenstellung in der Realencyclop. d. ges. Heilkunde XI.

[2]) Handbuch der prakt. Arzneimittellehre für Thierärzte, Berlin 1863, S. 533.

[3]) Toxicologie, S. 888.

[4]) Toxicologie, S. 901.

[5]) *Lewin*, Toxicologie, S. 5.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0082-2 DFG

Die „Minimaldose“ für Bacterien[1]) fand derselbe Forscher erst bei 0,062 Cu pro Liter.

Allen diesen Beobachtungen gegenüber erschien es nun wünschenswerth, die Wirkung der Kupfersalze auf den Organismus einmal mit Rücksicht auf die Fragen der Hygiene zu studiren. Also namentlich festzustellen, wie gross bei den einzelnen Kupferpräparaten die Minimaldosis ist, d. h. jene Dosis, welche noch längere Zeit gegeben werden kann, ohne dass irgend eine bemerkbare Schädigung des Wohlbefindens beobachtet wird — zu den Störungen des Wohlbefindens ist auch eine, wenn auch nur ganz leichte Diarrhöe gerechnet worden. Gleichzeitig erschien es wünschenswerth gegenüber den divergenten Anschauungen über die Wirkung per os verabreichter Kupfersalze diese Wirkung am Thiere (und zwar nicht an den eine Ausnahmsstellung einnehmenden Wiederkäuern) nochmals genau zu verfolgen, wiederum mit besonderer Rücksicht auf Dosen, die in der Nähe der hygienisch besonders wichtigen Minimaldose lagen. Die Versuche mit subcutaner Application sind nur zum Vergleich herbeigezogen worden.

Dagegen musste natürlich der hygienisch wichtigsten Frage, ob es eine chronische Kupfervergiftung gibt, näher getreten werden.

In den vorigen Capiteln ist dargethan worden, dass das Kupfer in den Conserven als Kupferphyllocyanat $(C_{24}H_{27}N_2O_4)_2Cu$ enthalten ist. Es war daher von ganz besonderem Interesse, dies Salz auf seine Wirkungsweise hin zu prüfen und stehen daher die Versuche mit diesem im Mittelpunkt der Untersuchung, die anderen Verbindungen, Kupferoxyd (CuO), Kupfersulfat ($CuSO_4 5H_2O$), weinsaures Kupferoxydnatron[2]) ($Cu_2C_4H_2O_6 + CuNa_2C_4H_2O_6 + 7H_2O$), sind eigentlich nur zum Vergleich mit diesem herangezogen worden. Es wurden gerade diese Verbindungen gewählt um bez. ihrer Löslichkeit möglichst verschiedene Körper zum Vergleich zu haben. Auf Kupferleguminat musste leider verzichtet werden, da es mit constantem Kupfergehalt nicht zu erzielen war. Um aber unter einander vergleichbare Zahlen zu erhalten, mussten alle Werthe auf CuO und 1 kg Körpergewicht bezogen werden.

Die Thierversuche selbst sind, wie schon erwähnt, von meinen verstorbenen Collegen Prof. *Demme* und Dr. *Lang* ausgeführt worden. Jeden Versuch haben wir zuvor gemeinsam verabredet.

---

[1]) Vergl. oben S. 46.

[2]) Dieses Salz wurde krist. dargestellt und dann gelöst.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0083-7 DFG

Versuche mit Kupferoxyd.

Thiergattung	Gabe pro Tag	Harnmenge in ccm	Gewicht	Wirkung
Kaninchen, Gew. = 1320.	0,005	—	—	
	0,005	—	1370	
	0,005	235	1388	
	0,005	175	—	
	0,005	120	—	
	0,005	120	1300	
	0,005	190	1290	
	0,01	160	1320	
	0,01	160	1290	
	0,01	130	1270	
	0,01	110	—	Leichte Diarrhöe, dieselbe tritt später ein als beim Phyllocyanat und ist schwächer.
	0,01	145	1205	
	0,01	130	—	Diarrhöe stärker.
	0,01	125	1245	
	0,01	120	—	Die Verabreichung wird ausgesetzt.
	—	80	1280	
	—	85	—	
	—	—	1250	Keine Diarrhöe mehr. Gewichtsabnahme im Ganzen gering, nach Aussetzen der Verabreichung steigt das Gewicht.
Kaninchen, Gew. = 1370, Dauer des Versuches 12 Tage.	0,01	100	1370	
	0,01	30	1330	
	0,01	—	1390	
	0,01	30	1325	
	0,01	20	1320	
	0,01	40	1360	
	0,01	90	1350	
	0,01	90	1360	
	0,01	80	1360	
	0,01	70	1475	Starke Diarrhöe, der Appetit ist gut, Thier lebhaft.
	0,01	80	1410	Diarrhöe hat abgenommen.
	0,01	120	1300	Diarrhöe fast verschwunden.
Kaninchen, Gew. = 1320.	0,005	—	—	
	0,005	140	1320	
	0,005	235	1380	
	0,005	175	—	Bis auf eine geringe Gewichtsabnahme ist keinerlei bemerkenswerthe Erscheinung zu beobachten. Das Thier bleibt gesund, selbst Diarrhöe fehlt.
	0,005	120	—	
	0,005	120	1300	
	0,005	190	1290	
	0,01	160	1320	
	0,01	160	1290	Bei 0,005 = 0,0037 pro kg Körpergewicht erfolgt also keinerlei Schädigung der Gesundheit.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0084-3 DFG

Versuche mit Kupferoxyd.

Thiergattung	Gabe pro Tag	Gabe auf 1 kg Thier berechnet pro Tag	Wirkung	Bemerkungen
Kaninchen, Gew. = 1250, Dauer des Versuches 3 Tage.	0,01	0,008	Eintritt der Wirkung nach 3 Tagen. Am 4. Tage todt, Muskeln aber noch gut erregbar. Gewichtsabnahme = 80 g.	Der Fall ist unaufgeklärt, und wird daher ein neuer begonnen.
Kaninchen, Gew. = 1330, Dauer des Versuches 27 Tage.	0,01	0,007	Nach 10 Tagen starke Diarrhöe vorhanden.	
	0,01	0,007	Nach 2 Tagen starke Diarrhöe vorhanden.	
	0,01	0,007	Nach 4 Tagen. Das Thier ist erheblich kränker geworden, es schleppt die hinteren Extremitäten nach, die vorderen normal.	
	0,01	0,007	Nach 10 Tagen. Am folgenden Morgen todt.	
Kaninchen, Gew. = 1370.	0,005	0,003	Eintritt der Wirkung nach 11 Tagen. Schwache Diarrhöe.	Der Versuch wird ausgesetzt. Nach 3 Tagen keine Diarrhöe mehr. Das Thier erholt sich vollständig.
	0,005	0,003	3 Tage später: Starke Diarrhöe u. Gewichtsabnahme.	Die Wirkungen des CuO treten später als beim weinsauren Kupferoxydnatron ein und werden bei gleicher Dosis und Versuchsdauer nicht so intensiv.
Kaninchen, Gew. = 1280.	0,01	0,0075	Eintritt der Wirkung nach 13 Tagen. Verminderte Fresslust, etwas flüssige Fäces.	
	0,01	0,0075	Nach 7 Tagen: Starke Diarrhöe, Abmagerung und Gewichtsabnahme.	3 Tage später ist das Thier unfähig, zu gehen, zu stehen und zu fressen und geht an Erschöpfung zu Grunde.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0085-9 DFG

Versuche mit Kupferoxyd.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Gewicht	Wirkung	Bemerkungen
Kaninchen, Gew. = 1370.	0,005	—	Nach 7 Tagen nichts Abnormes.	
Dasselbe Thier.	0,01	—	Nach 4 Tagen leichte Diarrhöe. Nach 6 Tagen Diarrhöe stärker. Gewichtsabnahme unbeträchtlich.	Diarrhöe später als beim Phyllocyanat u. auch schwächer. Nach 8 Tagen wird der Versuch abgebrochen, das Thier erholt sich vollständig.
Kaninchen, Gew. = 1490.	0,005	—	Nach 7 Tagen nichts Abnormes.	= 0,0033 pro kg Körpergewicht.
Dasselbe Thier.	0,01	—	Nach 2 Tagen nichts Abnormes.	Der Versuch wird abgebrochen. Das Thier bleibt gesund. Die Dosis, bei der keinerlei Schädigung beobachtet wurde, liegt also etwa bei 0,0033 bis 0,0037 pro kg Körpergewicht.

Versuch mit Kupfersulfat.

Grosser Hund, Gew. = 22300.	0,005	—	Nach 4tägiger Verabreichung nichts bemerkbar.	0,01 = 0,00046 pro kg Körpergewicht. Gewicht bei Schluss des Versuches = 22100. Der Hund erholt sich leicht und vollständig. Als Dosis, bei der eine Schädigung noch nicht beobachtet wird, kann beim Kupfersulfat 0,01 = 0,00046 CuO pro kg Körpergewicht gelten.
	0,01	22570	Nach weiterer 6tägiger Verabreichung nichts bemerkbar.	
	0,02	22295	Nach weiterer 8tägiger Verabreichung verliert der Hund den Appetit und zeigt 10 Min. nach Verabreichung der tägl. Dose heftige Brechbewegungen.	
	0,02	—	Nach weiterer 4tägiger Verabreichung ist der Appetit besser.	

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0086-4 DFG

Versuche mit weinsaurem Kupferoxydnatron (subcutan).

Thiergattung	Gabe auf CuO berechnet	Zeit	Wirkung
Kleine Rana esculenta.	0,00018	2h 0m	Injection. Nach 5 Tagen noch keinerlei Wirkungen bemerkbar.
Kleine Rana esculenta.	0,00027	11h 15m	Injection.
		4h 0m	Deutliche Veränderung, Frosch bleibt auf dem Rücken liegen, kann sich aber noch umdrehen.
		folg. Tag	Beweglichkeit ziemlich gut.
		folg. Tag	Am Morgen wird das Thier todt gefunden. Die Lähmung ist complet.
Mittelgrosse Rana esculenta.	0,00036	9h 30m	Injection.
		folg. Tag folg. Tag	Keine Veränderung.
		9h folg. Tag	Thier gelähmt, macht nur noch sehr schwache Bewegungen.
		1h 0m	Vollständige Lähmung.
		2h 35m	Electr. Prüfung: R.A. = 6 cm, schwache, träge Contractionen, Herzcontraction schwächer als bei der Norm.
		3h 35m	Herzcontractionen schwach.
		5h 05m	Herzcontractionen sehr schwach.
		5h 25m	Keine vollständige Contraction mehr. Electr. Prüfung: Wadenmuskeln allein geben noch Zuckung bei sehr starken Strömen.
		6h 0m	Herzstillstand in Diastole nicht mehr erregbar. Muskelerregbarkeit völlig erloschen.
Kleine Rana esculenta.	0,0005	10h 7m	Injection.
		1h 0m	Beginn der Wirkung, eine ganz schwache Parese macht sich bemerkbar.
		3h 30m	Parese deutlicher, das Thier bleibt auf dem Rücken liegen, kann sich aber noch umdrehen.
		5h 10m	Deutliche Erholung, Motilität besser.
		9h 0m	Parese wieder deutlicher.
			Am folgenden Morgen wird das Thier todt gefunden. Herzstillstand in Diastole. Electr. Prüfung: Sehr starke Ströme rufen keine Muskelzuckungen mehr hervor.
Kleine Rana esculenta.	0,00075	10h 40m	Injection.
		11h 35m	Beginn der Wirkung. Die Bewegungen des Thieres beginnen träge zu werden.
		10h 50m	Das Thier bleibt, auf den Rücken gelegt, liegen.
		6h 45m	Beweglichkeit scheint besser zu werden. Am folgenden Tage wird das Thier todt gefunden, Herzstillstand in Diastole. Elektr. Prüfung: Die Muskelerregbarkeit ist stark herabgesetzt, aber noch vorhanden bei R. A. = 2 cm.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0087-0 DFG

Versuche mit weinsaurem Kupferoxydnatron (subcutan).

Thiergattung	Gabe auf CuO berechnet	Zeit	Wirkung
Kleine Rana esculenta.	0,001	$10^h\ 12^m$	Injection.
		$10^h\ 32^m$	Beginn der Wirkung. Eine schwache Parese macht sich bemerkbar. Der Frosch bleibt auf dem Rücken liegen, kann sich aber noch umdrehen.
		$10^h\ 50^m$	Fibrilläre Zuckungen sind zu sehen.
		$1^h\ 45^m$	Das Thier, auf den Rücken gelegt, kann sich nicht mehr umdrehen, nur noch ganz schwache Bewegungen werden gemacht.
		$3^h\ 0^m$	Vollständige Lähmung. Die electrische Prüfung zeigt, dass die Muskelerregbarkeit stark herabgesetzt ist.
		$3^h\ 40^m$	Herzstillstand in Diastole, nicht mehr erregbar. Muskelerregbarkeit ganz erloschen.
Mittelgrosse Rana esculenta.	0,0015	$9^h\ 42^m$	Injection.
		$10^h\ 50^m$	Beginn der Wirkung. Die Bewegungen des Thieres beginnen träge zu werden. Spärliche fibrilläre Zuckungen an den Hinterschenkeln sichtbar.
		$11^h\ 10^m$	Auf den Rücken gelegt, bleibt das Thier liegen, kann sich aber noch umdrehen.
		$11^h\ 40^m$	Keine fibrillären Zuckungen mehr zu sehen.
		$2^h\ 30^m$	Motilität noch ziemlich gut, scheint besser zu werden.
		$6^h\ 45^m$	Besserung deutlicher.
		9^h folg. Tages	Das Thier wird todt gefunden, Herzstillstand in Diastole. Electr. Prüfung: Starke Ströme rufen Muskelcontractionen hervor, bei R. A. = 3 cm tritt an den Brustmuskeln noch Contraction ein, bei den andern nicht mehr.
Grosse Rana esculenta.	0,003	$2^h\ 0^m$	Injection.
		$2^h\ 45^m$	Beginn der Wirkung. Die Bewegungen werden träge. Hier und da sind äusserst schwache fibrilläre Zuckungen zu sehen.
		$3^h\ 0^m$	Das Thier, auf den Rücken gelegt, bleibt liegen, kann sich aber noch mit Mühe umdrehen.
		folg. Tag.	Das Thier wird todt gefunden. Herzlähmung in Diastole. Electr. Prüfung: Die Muskeln des Unterschenkels zeigen noch schwache und träge Zuckungen bei sehr starken Strömen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0088-6 DFG

Versuche mit weinsaurem Kupferoxydnatron (subcutan).

Thiergattung	Gabe auf CuO berechnet	Zeit	Wirkung
Kleine Rana esculenta.	0,003	2h 05m	Injection.
		2h 30m	Beginn der Wirkung. Die Bewegungen des Thieres beginnen träge zu werden. Fibrilläre Zuckungen.
		2h 50m	Das Thier bleibt, auf den Rücken gelegt, liegen, kann sich aber noch, wenn auch schwer, umdrehen.
		3h 10m	Das Thier kann sich nicht mehr umdrehen, willkürliche Bewegungen werden noch versucht, sind aber äusserst schwach. Das Sensorium scheint frei zu sein.
		5h 40m	Fibrill. Zuckungen sind noch hier u. da vorhanden. Beweglichkeit scheinbar besser.
		folg. Tag.	wird das Thier todt gefunden. Herzstillstand in Diastole. Muskelerregbarkeit völlig erloschen.
Mittelgrosse Rana temporar.	0,003	2h 23m	Injection.
		2h 40m	Beginn der Wirkung.
		2h 45m	Auf den Rücken gelegt, bleibt das Thier liegen, kann sich aber noch umdrehen.
		2h 55m	Hier u. da sind fibrill. Zuckungen zu sehen.
		3h 15m	Auf den Rücken gelegt, bleibt das Thier liegen, kann sich nicht mehr umdrehen.
		3h 40m	Willkürliche Bewegungen werden noch versucht, sind aber äusserst schwach. Electr. Prüfung: Muskelerregbarkeit stark herabgesetzt. Sensorium scheint frei zu sein.
		5h 30m	Complete Lähmung.
		5h 40m	Herzstillstand in Diastole, nicht mehr erregbar. Electr. Prüfung: Muskelerregbarkeit stark herabgesetzt. R. A. = 4 cm bringt noch schwache, träge Zuckungen an den Wadenmuskeln.
Kleine Rana esculenta.	0,006	10h 25m	Injection.
		10h 55m	Beginn der Wirkung. Bewegungen werden träge.
		11h 05m	Das Thier, auf den Rücken gelegt, bleibt liegen, kann sich aber noch umdrehen. Spärliche fibrilläre Zuckungen sind vorhanden.
		11h 30m	Das Thier kann sich nicht mehr umdrehen. Einzelne fibrilläre Zuckungen sind noch wahrnehmbar.
		11h 45m	Muskelerregbarkeit stark herabgesetzt.
		12h 55m	Complete Lähmung. Herzstillstand in Diastole, noch erregbar.
		1h 40m	Starke fibrilläre Zuckungen. Electr. Prüfung: R. A. = 6 cm, die Wadenmuskeln reagiren noch.
		2h 35m	Keine Zuckungen mehr hervorzubringen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0089-4 DFG

Versuche mit weinsaurem Kupferoxydnatron (subcutan).

Thiergattung	Gabe auf CuO berechnet	Zeit	Wirkung
Mittelgrosse Rana esculenta.	0,012	$2^h\ 42^m$	Injection.
		$3^h\ 08^m$	Beginn der Wirkung. Das Thier, auf den Rücken gelegt, bleibt liegen, kann sich aber noch umdrehen. Sehr heftige fibrilläre Zuckungen.
		$5^h\ 10^m$	Das Thier kann sich nicht mehr umdrehen.
		$6^h\ 10^m$	Nur äusserst schwache Bewegungen werden gemacht.
		$6^h\ 20^m$	Vollständige Lähmung. Heftige fibrilläre Zuckungen. Electr. Prüfung: Muskelerregbarkeit herabgesetzt, aber noch vorhanden, bei R. A. = 3 cm für die Wadenmuskeln. 10 Herzcontractionen in der Minute.
		$6^h\ 40^m$	Herzstillstand in Diastole, nicht mehr erregbar.
Rana temporar.	0,025	$10^h\ 0^m$	Injection.
		$10^h\ 10^m$	Beginn der Wirkung. Die Bewegungen des Thieres beginnen träge zu werden.
		$10^h\ 15^m$	Auf den Rücken gelegt, bleibt das Thier liegen, kann sich aber noch umdrehen. Heftige fibrilläre Zuckungen, besonders links.
		$10^h\ 20^m$	Das Thier kann sich nicht mehr umdrehen. Willkürliche Bewegungen werden noch versucht, sind aber äusserst schwach. Keine respiratorischen Bewegungen, keine fibrillären Zuckungen mehr.
		$10^h\ 32^m$	Complete Lähmung. Herzstillstand in Diastole, nicht mehr erregbar. Electr. Prüfung: Sehr starke Ströme rufen noch träge, schwache Contractionen in den Wadenmuskeln hervor.

Die Beobachtungen stimmen im Grossen und Ganzen mit denen *Harnack*'s: Heftige Wirkungen auf die quergestreiften Muskeln, fibrilläre Zuckungen, complete Lähmung aller willkürlichen Muskeln, starke Herabsetzung der Muskelerregbarkeit, Herzlähmung. Die Minimaldosis fanden wir aber (statt 0,00037 *Harnack*) bei 0,00018 CuO. Bei 0,00027 CuO bekamen wir Lähmung und Tod. Fibrilläre Zuckungen beobachteten wir erst bei grösseren Dosen, bei 0,001, sie waren heftig bei 0,012 und 0,025 CuO. Der Beginn der Wirkung trat bei unseren Versuchen (mit Ausnahme des Versuches mit 0,003) 30—40 Minuten später ein als bei *Harnack*. Bis zur vollständigen Lähmung war der Zeitraum bedeutend länger, besonders bei kleinen Dosen 4—5mal länger.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0090-0 DFG

Versuche mit weinsaurem Kupferoxydnatron (subcutan).

Thiergattung	Gabe auf CuO berechnet	Zeit	Wirkung
Kaninchen, Gew. = 1730.	0,025	9h 0m	Injection. Keinerlei Erscheinungen zu beobachten.
Kaninchen	0,05	9h 0m	Injection. Respiration: 65.
		9h folg. Tages	Während der Nacht war das Thier krank geworden, sieht elend aus und hat Diarrhöe. Es zeigt eine deutliche Parese der hinteren Extremitäten, fällt leicht um. Respiration: 75. Die Haare auf dem Rücken sind ausgefallen, die Farbe der Haut ist eigenthümlich grünlich verfärbt. Sensibilität gut erhalten.
		11h 20m	Parese deutlicher.
		11h 30m	Respiration (90) oberflächlicher. Das Thier fällt um u. kann sich nicht mehr erheben.
		11h 35m	Das Thier liegt platt auf dem Bauche mit ausgestreckten Extremitäten, macht aber noch einige (vergebliche) Versuche, aufzustehen. Dann treten plötzlich Streckkrämpfe auf, und das Thier liegt da wie todt. Cornealreflexe erloschen. Keine Athemzüge mehr. Herzschlag schwach, regelmässig (66).
		11h 42m	Herzcontractionen äusserst schwach, sind nicht mehr zu zählen, unregelmässig. Peristaltische Bewegungen des Darmes sehr schön sichtbar.
		11h 55m	Nur noch die Vorhöfe contrahiren sich, die Ventrikel können noch electrisch erregt werden (halb über einander geschobene Rollen). Electr. Prüfung: Bei directer Reizung der frisch blossgelegten Muskeln der Hinterbeine mit starken Strömen sind noch an einigen Muskeln träge langsame Contractionen hervorzubringen, für andere nicht mehr. Vorder- u. Hinterbeine verhalten sich ungefähr gleich. Hals- u. Kopfmuskeln mehr erregbar, ebenso das Diaphragma.
		12h 10m	Muskelerregbarkeit fast erloschen.
		12h 20m	Herzstillstand in Diastole, nicht mehr erregbar. Muskelerregbarkeit erloschen, selbst für die stärksten Ströme.

Section: Grünliche Verfärbung der Haut und des subcutanen Bindegewebes. Leber deutlich grün, Milz ebenfalls, Nieren grünlich schwarz, Urin deutlich grünlich, Blut flüssig, grünlich schwarz, Herz grünlich gefärbt, darin spärliche kleine Coagula; Schleimhaut des Darmes leicht injicirt, Inhalt breiig. Bei 0,025 wird also noch keinerlei Wirkung beobachtet, bei 0,05 tritt der Tod ein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0091-5 DFG

Versuche mit weinsaurem Kupferoxydnatron (subcutan).

Thiergattung	Gabe auf CuO berechnet	Zeit	Wirkung
Kaninchen, Gew. = 1880.	0,1 (= 0,06 pro kg)	9^h 15^m	Injection. Respiration: 70.
		12^h 15^m	Das Bein der Injectionsseite wird nachgeschleppt.
		1^h 0^m	Leichte Parese der beiden Beine.
		2^h 0^m	Ausgesprochene Parese der hinteren Extremitäten. Das Thier kann nur mit Mühe die hinteren Extremitäten nachschleppen. Respiration: oberflächlich, frequent (168).
		2^h 35^m	Das Thier liegt platt auf dem Bauche mit ausgestreckten Extremitäten. Sensibilität vorhanden.
		2^h 40^m	Das Thier macht noch Versuche, aufzustehen, kann es aber nicht mehr.
		2^h 45^m	Hörbare Respiration langsam, oberflächlich. Leichte Diarrhöe.
		3^h 0^m	Leichte Zuckungen.
		3^h 02^m	Hier u. da noch ein oberflächl. Athemzug. Cornealreflexe nicht mehr vorhanden.
		3^h 03^h	Schwirren des Herzens.
		3^h 04^m	Herzstillstand in Diastole, nicht mehr erregbar. Electr. Prüfung: Bei directer Reizung der frisch blossgelegten Muskeln der hinteren Beine mit sehr starken Strömen (über einander geschobene Rollen) sind Muskelcontractionen nicht sichtbar. Die Muskeln der vorderen Extremitäten reagiren noch (bei halb über einander geschobenen Rollen), Hals- u. Kopfmusculatur reagirt noch (bei neben einander gesetzten Rollen).
		3^h 20^m	Keine Muskelerregbarkeit mehr. Die peristaltischen Bewegungen des Darmes sind sehr schön zu sehen (der Darminhalt breiig).

Die Erscheinungen stimmen mit denjenigen, die *Harnack* beobachtete, aber der Beginn der Wirkung ist viel später eingetreten. Die Dauer der Wirkung war besonders bei der Dose 0,05 viel länger. Ausserdem ist noch die grünliche Verfärbung der Haut und das Abfallen der Haare bemerkenswerth und grünliche Verfärbung der Organe bei dem Versuch mit 0,05.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0092-1 DFG

Versuche mit weinsaurem Kupferoxydnatron (per os).

Thiergattung	Gabe pro Tag, auf CuO berechnet	Urinmenge	Gewicht	Wirkung
Kaninchen, Gew. = 1560.	0,005	110	—	0,005 = 0,0032 pro kg Körpergewicht.
	0,005	130	1550	
	0,005	70	1550	
	0,005	210	—	
	0,01	160	1460	
	0,01	135	1335	Diarrhöe geringer als bei der gleichen Menge Phyllocyanat, aber zur gleichen Zeit eintretend.
	0,01	100	1360	
	0,01	130	1355	
	0,01	100	1360	
	0,01	95	—	
	0,01	110	1350	
	0,01	95	—	Die Verabreichung wird ausgesetzt.
	—	110	1360	
	—	95	1400	Keine Diarrhöe mehr, Gewicht nimmt zu.
	—	110	1500	
	—	85	—	
	—	105	1555	
	—	30	—	
	—	105	1570	Im Urin niemals Eiweiss.
	—	95	—	Das Thier ist gänzlich gesund.
	—	—	1570	Ausser etwas Diarrhöe (und Gewichtsabnahme) nichts zu beobachten.

Thiergattung	Gabe pro Tag, auf CuO berechnet	Wirkung	Bemerkungen
Kaninchen, Gew. = 1580. Dauer des Versuches 24 Tage.	0,005	4 Tage hindurch nichts Abnormes, nur etwas Diarrhöe.	Die Diarrhöe ist weniger stark als beim Phyllocyanat. Das Thier ruht 8 Tage.
	0,01	Nach dem 2. Tage Diarrhöe, sonst nichts Abnormes.	Das Thier erholt sich vollständig und nimmt an Gewicht zu.
Kaninchen, Gew. = 1270. Dauer des Versuches 19 Tage.	0,005	Nach 3 Tagen Diarrhöe, aber geringer als beim Phyllocyanat.	Das Thier ruht 8 Tage aus.
	0,01	Nach 8 Tagen Diarrhöe und Gewichtsabnahme, kein Eiweiss im Harn.	

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0093-7 DFG

Versuche mit weinsaurem Kupferoxydnatron.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Harnmenge	Gewicht	Wirkung
Kaninchen, Gew. = 1650, Dauer des Versuches 14 Tage.	0,01	150	—	0,01 = 0,0075 pro kg.
	0,01	35	1660	
	0,01	100	1650	
	0,01	60	1630	
	0,01	100	1630	
	0,01	50	1690	Deutliche Parese der hinteren Extremitäten, dabei starkes Zittern.
	0,01	—	1650	Die hinteren Extremitäten sind steif, das Gehen ist unsicher, die Beine werden nachgeschleppt. Wenn das Thier in die Luft gehalten wird, fängt es an zu zittern. Respiration: 81 p. Min., Abends: 90.
	0,01	10	1600	Gehen schwerer als Tags zuvor. Respiration: 80—82.
	0,01	50	1590	Fäces breiig, Thier sieht schwer krank aus. Respiration: 50 tief. Abends scheint die Steifigkeit zugenommen zu haben.
	0,01	120	1620	Appetit besser, das Thier sieht auch besser aus, das Gehen ist besser, Steifigkeit noch vorhanden. Fäces dicker. Abends geht es viel besser. Respiration: 90.
	0,01	160	1585	Das Zittern ist auf ein Minimum reducirt, das Gehen wird lebhaft, noch eine Spur Steifigkeit. Fäces viel dicker, Appetit gut.
	ausgesetzt.	—	—	Lähmungserscheinungen wieder vorhanden. Kein Appetit, den ganzen Tag nehmen die Erscheinungen zu.
	ausgesetzt.	—	—	Auf die Seite gelegt bleibt das Thier liegen. Kopf und vordere Extremitäten gut beweglich, die hinteren gar nicht mehr. Keine Krämpfe, keine Diarrhöe.
	ausgesetzt.	—	1600	Thier platt gestreckt, ganz gelähmt. Leichte Diarrhöe. Gegen Mittag: Tod ohne Krämpfe. Respiration: 50. Herztöne regelmässig. Electr. Prüfung ½ Stunde nach dem Tode: Die Muskeln der hinteren Extremitäten geben noch eine träge Zuckung (bei über einander geschobenen Rollen). Vordere Extremitäten: (R. A. = 2 cm) eine Muskelzuckung, ebenso die Hals- und Kopfmuskeln, mit starken Strömen bekommt man noch eine gute Reaction.

Der Versuch zeigte das typische Bild der Muskellähmung. Die Besserung vor dem Tode ist charakteristisch und findet sich auch bei den Froschversuchen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0094-3 DFG

Versuche mit weinsaurem Kupferoxydnatron.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Harnmenge	Gewicht	Wirkung
Kaninchen, Gew. = 1260.	0,005	110	—	0,005 = 0,004 pro kg Körpergewicht.
	0,005	130	1260	
	0,005	70	1260	
	0,005	210	—	
	0,01	160	1170	
	0,01	135	1045	Geringe Diarrhöe (geringer als beim Phyllocyanat).
	0,01	100	1070	
	0,01	130	1165	
	0,01	100	—	
	0,01	70	—	
	0,01	50	1150	
	0,01	50	—	Im Urin niemals Eiweiss.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Gabe pro Tag auf CuO u. 1 kg Thier berechnet	Wirkung	Bemerkungen
Kaninchen, Gew. = 1560,0, Dauer des Versuches 12 Tage.	0,005	0,0035	Eintritt der Wirkung nach 6 Tagen. Diarrhöe (weniger stark als beim Phyllocyanat).	
	0,01	0,007	Nach 6 Tagen: Diarrhöe. Starke Gewichtsabnahme, kein Eiweiss im Urin.	Der Versuch wird ausgesetzt, die Diarrhöe hört auf. Das Thier erholt sich vollständig.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0095-8 DFG

Versuch mit weinsaurem Kupferoxydnatron.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Gabe pro Tag auf CuO u. 1 kg Thier berechnet	Wirkung	Bemerkungen
Kaninchen, Gew.=1375,0, Dauer des Versuches 13 Tage.	0,01	0,008	Eintritt der Wirkung nach 8 Tagen. Keine Fresslust. Gewichtsabnahme.	Die Kaninchen scheinen nach längere Zeit verabfolgten Gaben und eingetretener Ruhepause resistenter gegen das Präparat zu werden, welches jedoch nach 8—14 Tagen gleichfalls zum Ende führt.
	0,01	0,008	Nach 1 Tag: Diarrhöe.	
	0,01	0,008	Nach 2 Tagen: Diarrhöe, wackeliger Gang, Nachschleppen der hinteren Extremitäten. Das Thier ist elend.	
	0,01	0,008	Nach 2 Tagen: Tod.	

Ergebniss: Bei einer Dosis von 0,003 CuO pro kg Körpergewicht ist noch keinerlei Schädigung zu bemerken, bei 0,006 wird ausser Diarrhöe und Gewichtsabnahme nichts beobachtet, schon bei 0,008 kann der Tod eintreten.

Versuche mit Kupferphyllocyanat (subcutan).

Thiergattung	Gabe auf CuO berechnet	Eintritt der Wirkung nach	Ende der Wirkung nach	Wirkung	Bemerkungen
Rana temp.	0,00012	30 Min.	5 Stund.	Lähmung deutlich, Oberschenk. grün, Leber grün, nach 9 Tagen todt.	Das in Wasser unlösliche Kupferphyllocyanat wurde für die Versuche in 95% Alkohol gelöst.
Rana temp.	0,00025	30 Min.	5 Stund.	Lähmung, Tod nach 2 Tagen.	
Rana temp.	0,00025	30 Min.	5 Stund.	Tod nach 2 Tagen.	
Rana temp.	0,00037	30 Min.	—	Nach 5 Tagen scheinbar vollständig erholt, 3 Tage später todt.	

Controlversuche mit Alkohol gleicher Stärke.

Rana temp.	0,5 ccm	—	—	Das Thier erholt sich vollständig.
Rana temp.	1 ccm	30 Min.	5 Stund.	Das Thier erholt sich vollständig.
Rana temp.	1,5 ccm	30 Min.	—	Das Thier erholt sich vollständig.

Es war auf diesem Wege nicht möglich, bei Kaltblütlern die Wirkung des Kupferphyllocyanates zu bestimmen, weil die Lösung mit 95% Alkohol bereitet werden musste und die reinen Wirkungen des Cu also durch den Alkohol verdeckt werden. Jedoch sind alle Thiere, die mit Kupferphyllocyanat behandelt wurden, zu Grunde gegangen, während die mit Alkohol behandelten Controlthiere am Leben blieben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0096-4 DFG

Versuche mit Kupferphyllocyanat (subcutan).

Thiergattung	Gabe auf CuO berechnet	Eintritt der Wirkung nach	Ende der Wirkung nach	Wirkung	Bemerkungen
Rana temp.	0,00012	25 Min.	4—5 Stund.	Das Thier erholt sich.	Das Kupferphyllocyanat wurde in 95% Alkohol gelöst u. zu dieser Lösung so viel Wasser hinzugesetzt, dass eine hellgrasgrüne Emulsion entstand. Das Verhältniss von Alkohol zu Wasser war 75 : 125.
Rana temp.	0,00025	20—30 Min.	5 Stund.	Das Thier gänzlich erholt.	
Rana temp.	0,00037	30 Min.	4—5 Stund.	Das Thier erholt sich scheinbar, aber stirbt nach 3 Tagen. Leber grün.	
Rana temp.	0,00025	25 Min.	5 Stund.	Das Thier erholt sich, stirbt aber 4 Tage darnach. Leber grün.	

Controlversuch mit verd. Alkohol (75 : 125).

Rana temp.	1 ccm 1,5 ccm	— —	— —	Nach Erholung von der Alkoholwirkung waren die Thiere wieder munter.	

Die Grenze, bei der sich Frösche von der Kupferphyllocyanateinwirkung erholen können, liegt also bei 0,00025 CuO, demnach etwas höher als beim weinsauren Kupferoxydnatron, wie sie bei 0,00018 CuO gefunden wurde.

Versuch mit Kupferphyllocyanat.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Gewicht	Wirkung	Bemerkungen
Kleiner Hund, Gew. = 7200.	0,01 0,01 0,01 0,01 0,02 0,02	7160,0	Diarrhöe, Harn u. Fäces grünlich.	0,01 = 0,0014 pro kg Körpergewicht. Im Harn lässt sich spectralanalytisch Phyllocyaninsäure nachweisen.
	0,01 0,01	7050,0		

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0097-0 DFG

Versuche mit Kupferphyllocyanat.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Gewicht	Wirkung	Bemerkungen.
Kleiner Hund, Gew. = 7200.	0,01	—	Diarrhöe nicht mehr so hochgradig, Fäces nicht mehr so grün.	
	0,01	6970	Fäces nicht mehr grün.	
	0,01	6950		
	0,01	6740		Minimalgewicht (Abnahme 460,0).
	0,01	6750	Fäces wieder grün, Appetit bis jetzt gut.	
	0,01	—		
	0,01	6795		
	0,01	—		
	0,01	6770		
	0,01	7020	Diarrhöe, Fäces grasgrün, Appetit sehr gut, Thier lebhaft.	
		7000		Die Verabreichung wird ausgesetzt, nach 3 Tagen ist die Diarrhöe vorüber u. das Thier bleibt gesund.
		6880		
		7000		

Bei diesem Versuche mit 0,01 = 0,0014 CuO pro kg Körpergewicht treten keinerlei andere Erscheinungen, als Diarrhöe, und als Folgezustand derselben Abmagerung, sowie Grünfärbung von Fäces und Harn hervor.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Gabe pro Tag auf CuO u. 1 kg Thier berechnet	Wirkung	Bemerkungen
Grosser Hund, Gew.=22300,0.	0,005	0,00023		
	0,005	0,00023		
Dauer des Versuches 21 (resp. 24) Tage.	0,005	0,00023	Das Thier zeigt Widerwillen gegen das Präparat.	
	0,01	0,00046	Nach weiteren 6 Tagen: keine Veränderung.	
	0,02	0,0009	Eintritt der Wirkung nach 10 Min.: Brechreiz ziemlich stark.	
			Nach weiteren 8 Tagen: keine bemerkbare Veränderung.	Der Versuch wird 3 Tage ausgesetzt zur Erholung des Thieres.
	0,02	0,0009	Während dreier Tage weniger Appetit, Gewichtsabnahme 200 g, sonst keine Erscheinungen.	Das Thier erholt sich vollständig.

Ausser etwa geringerem Appetit beobachtet man bei 0,02 = 0,0009 CuO pro kg Körpergewicht keinerlei Einfluss.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0098-6 DFG

Versuch mit Kupferphyllocyanat.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Gabe pro Tag auf CuO u. 1 kg Thier berechnet	Nach	Wirkung	Bemerkungen
Kleiner Hund, Gew.=7160,0.	0,01	0,0014	4 Tagen	Gesund, nur geringe Gewichtsabnahme.	
	0,02	0,0028	2 Tagen	Diarrhöe, Harn u. Fäces grün, Gewichtsabnahme in 6 Tagen = 130,0.	Im Harn ist spektroskopisch Phyllocyaninsäure nachzuweisen.
	0,01	0,0014	3 Tagen	Diarrhöe geringer, Fäces hellgrün.	
					Der Versuch wird z. Erholung des Thieres 2 Tage ausgesetzt.
	0,01	0,0014	2 Tagen	Diarrhöe, Fäces nicht mehr grün, Appetit ziemlich gut.	
	0,01	0,0014	2 Tagen	dito.	
	0,01	0,0014	2 Tagen	Starke Diarrhöe, Fäces u. Harn grasgrün, Thier lebhaft, keinerlei Lähmungserscheinungen.	
	0,01	0,0014	3 Tagen	dito.	
					Der Versuch wird 2 Tage ausgesetzt. Harn und Fäces nach 2 Tagen nicht mehr grün, keine Diarrhöe.
	0,005	0,0007	5 Tagen	Keinerlei Erscheinungen.	Die Gewichtsabnahme betrug in 22 Tag. 365 g (d. Hund nahm sonst i d. Woch. 130,0 zu).
	0,0075	0,0010	2 Tagen	Etwas Diarrhöe.	
	0,0075	0,0010	2 Tagen	Diarrhöe, Fäces grün.	
	0,0075	0,0010	3 Tagen	dito.	Nach Aussetzen des Versuches erholt sich das Thier vollständig und war 3 Monate später völlig gesund.

Auf Kupferphyllocyanat scheint der Hund sehr empfindlich zu sein. Ausser starker Diarrhöe mit ihren Folgezuständen ist aber keinerlei Schädigung zu beobachten. Fäces und Harn grün, beide enthalten Phyllocyaninsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0099-4 DFG

Versuch mit Kupferphyllocyanat.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Gewicht	Wirkung	Bemerkungen
Kleiner Hund, Gew. = 6730.	0,01	—	Keine Veränderung.	
	0,01	6920,0		
	0,01	6860,0	Deutliche Diarrhöe, Fäces grünlich.	
	0,01	6740,0	Deutliche Diarrhöe, Fäces grünlich.	
	0,01	6760,0	Deutliche Diarrhöe, Fäces grünlich.	
	—	6850,0		Die Verabreichung wird ausgesetzt. Am folgenden Tag sind die Fäces breiig, aber nicht mehr grün, auch am nächsten Tage noch schwache Diarrhöe, am dritten nicht mehr.
	0,0075	7100,0	Keine Wirkung.	
	—	6700,0		Die Verabreichung wird ausgesetzt. Am folgenden Tag starke Diarrhöe, grüne Fäces.
	0,005	6970,0		
	0,005	—		
	0,005	—		
	0,005	6870	Appetit gut, keine Diarrhöe, keine Grünfärbung der Fäces.	
	0,005	7180		
	0,005	7070	Keinerlei Wirkung, das Thier ist munter.	
	0,005 wird noch 10 Tage weiter verabreicht ohne Wirkung.			
				Das Thier war 6 Wochen nach dem Versuch noch gesund.

Es ist also bei 0,005 = 0,00075 pro kg Körpergewicht keinerlei Einfluss auf das Befinden des Thieres bemerkbar, auch bei langer Fortsetzung des Versuches.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0100-1 DFG

Versuche mit Kupferphyllocyanat.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Gabe pro Tag auf CuO u. 1 kg Thier berechnet	Nach	Wirkung	Bemerkungen
Kleiner Hund, Gew. = 7300.	0,01	0,0014	5 Tagen	Keine bemerkenswerthe Veränderung.	
	0,02	0,0028	3 Tagen	Etwas Diarrhöe und verminderte Fresslust.	
	0,01	0,0014	3 Tagen	Diarrhöe, Gew.-Abnahme 130 g in einer Woche.	
					Das Thier ruht 8 Tage aus.
	0,01	0,0014	2 Tagen	Diarrhöe, grüne Fäces.	Während d. ganzen Dauer des Versuches wurde beim Versuchsthier ausser Verminderung des Appetites, Diarrhöe und etwas Gewichtsverlust nichts Abnormes bemerkt.
	0,01	0,0014	2 Tagen	Diarrhöe, grüne Fäces.	
	0,01	0,0014	2 Tagen	Diarrhöe, grüne Fäces, Appetitverminderung, im Uebrigen keine Abnormitäten.	
	0,01	0,0014	3 Tagen		
Kleiner Hund, Gew. = 6920.	0,01	0,0015	3 Tagen	Diarrhöe, Fäces grün.	
	0,01	0,0015	2 Tagen	Starke Diarrhöe, Fäces grün.	
					Der Versuch wird nun 4 Tage bis zur vollständigen Erholung ausgesetzt.
	0,0075	0,001	4 Tagen	Starke Diarrhöe.	
					Der Versuch wird nun einen Tag ausgesetzt.
	0,005	0,0008	4 Tagen	Keine Reaction, keine Verfärbung der Fäces, keine Diarrhöe, Thier sehr lebhaft, zeigt keine Veränderung.	Der Hund zeigte noch 3 Monate nachher keinerlei Veränderung.

Bei 0,0008 pro kg tritt also keinerlei Reaction ein, bei Gaben von 0,001 nur Diarrhöe, sonst nichts. Minimaldosis also 0,0008 pro kg.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0101-7 DFG

Versuch mit Kupferphyllocyanat.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Gewicht	Wirkung	Bemerkungen
Kaninchen, Gew. = 1190.	0,01	—		0,01 = 0,008 pro kg Körpergewicht.
	0,01	1190		
	0,01	1160		
	0,01	1210		
	0,01	1240		Der Urin blieb normal.
	0,01	1235		
	0,01	1205		
	0,01	1165	Die Fäces sind grünlich aber nicht diarrhöisch.	
	0,01	1180		
	0,01	1195		
	0,01	1140	Fäces dünner.	
	0,01	—	Das Thier hat ein kränkliches Aussehen und keinen Appetit.	Die Verabreichung wird ausgesetzt. Am folgenden Tage 4 h erste bemerkbare Lähmung des hinteren Körpers, 6 h: das Thier kann nicht mehr aufstehen, vordere Extremitäten normal, 9 h: das Thier liegt bewegungslos, Athmung regelmässig. Am folgenden Tage liegt das Thier auf der Seite, macht vergebens Anstrengungen, sich aufzurichten, u. versucht Laufbewegungen mit den vorderen Extremitäten.
	—	1120		Der Tod erfolgt 8 1/2 h Morgens unter starker Diarrhöe.

Electrische Prüfung: 11 Uhr. Hintere Extremitäten: Die Muskeln zeigen noch eine leichte Zuckung, mit starken Strömen reagiren sie gut. Vordere Extremitäten: Mit starken Strömen keine Muskelzuckung zu erhalten, ebenso verhält es sich bei den Hals- und Kopfmuskeln.

Bei der Section finden sich in dem linken Lungenflügel drei grünliche Herde.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0102-3 DFG

Versuche mit Kupferphyllocyanat.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Urin in 24 Stunden	Gewicht	Wirkung
Kaninchen, Gew. = 1400. Dauer des Versuches 23 Tage.	0,005	170	1400	0,005 = 0,0036 pro kg Körpergewicht.
	0,005	83	—	
	0,005	90	1200	
	0,005	—	—	Keinerlei Wirkung.
	0,01	210	1295	
	0,01	75	1240	
	0,01	155	1240	Starke Diarrhöe.
	0,01	85	1225	
	0,01	115	—	
	0,01	70	—	
	0,01	45	1175	
	0,01	80	1250	
	—	170	1185	Die Verabreichung wird ausgesetzt.
	—	130	1110	Diarrhöe noch vorhanden, aber weniger intensiv.
	—	80	1020	
	—	85	—	
	—	115	1050	Keine Diarrhöe mehr.
	—	105	—	
	—	120	1055	
	—	115	—	Urin sauer, enthielt niemals Eiweiss.
	—	95	1045	
	—	70	—	
	—	—	1200	Das Thier erholt sich rasch vollständig und bleibt dauernd gesund. Bei dem Versuche wurde also nur etwas Diarrhöe und daher eine Gewichtsabnahme, sonst nichts beobachtet.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Gabe pro Tag auf CuO u. 1 kg Thier berechnet	Nach	Wirkung	Bemerkungen
Kaninchen, Gew. = 1700.	0,005	0,003	8 Tagen	Etwas Diarrhöe.	Es wird die Verabreichung ausgesetzt. Diarrhöe verschwindet. Nach 8 Tagen wird fortgefahren.
	0,01	0,0075	6 Tagen	Diarrhöe stark.	Nach Aussetzen der Verabreichung des Präparates hört die Diarrhöe nach 2 Tagen auf u. das Thier bleibt dauernd gesund.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0103-8 DFG

Versuche mit Kupferphyllocyanat.

Thiergattung	Gabe pro Tag auf CuO berechnet	Gabe pro Tag auf CuO u. 1 kg Thier berechnet	Nach	Wirkung	Bemerkungen
Kaninchen, Gew.=1100,0.	0,012	0,0075	3 Tagen	Thier nimmt fast kein Futter, sonst nichts Abnormes.	Die Verabreichung wird ausgesetzt, nach 3 Tagen scheint das Thier munterer, 5 Tage später wird fortgefahren.
	0,012	0,0075	1 Tage	Nach einem weiteren Tage will das Thier nicht fressen. Diarrhöe.	
	0,012	0,0075	1 Tage	Fäces etwas flüssig u. deutlich grün. Das Thier bleibt gesund.	Bei dem Versuche wurde keine Parese beobachtet, nur Diarrhöe.
Kaninchen, Gew. = 1700.	0,005	0,003	7 Tagen	Diarrhöe.	Am achten Tage wird das Präparat ausgesetzt, die Diarrhöe hört auf. Der Versuch wird am zehnten Tage fortgesetzt.
	0,01	0,0075	6 Tagen	Diarrhöe tritt wieder auf.	Nach Abbruch des Versuches keine Diarrhöe mehr. Das Thier erholt sich vollständig.
Kaninchen, Gew. = 1770.	0,012	0,0085	—		Nach 7 Tagen wird der Versuch ausgesetzt; 3 Tage darauf wieder begonnen.
	0,012	0,0085	3 Tagen	Etwas Diarrhöe, keine Fresslust.	
	0,012	0,0085	(während 2 Tagen)	Starke Diarrhöe, keine Fresslust, wackelig. Gang.	
	0,012	0,0085	(während 3 Tagen)	Das Thier kann nicht mehr von der Stelle, die hinteren Beine werden nur mit Mühe nachgezogen, am neunten Tage liegt das Thier bewegungslos auf der link. Seite, am zehnten Tage todt.	Die Wirkungen sind sehr ähnlich dem weinsauren Kupferoxydnatron, doch scheint nicht so ausgesprochene Parese vorhanden.

Bei 0,003 CuO pro kg Körpergewicht wird weiter nichts als höchstens etwas Diarrhöe beobachtet. Die Dosis, bei der Erholung möglich, liegt etwa bei 0,0075 pro kg.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0104-4 DFG

Die Ergebnisse der Versuche mit subcutaner Application stimmen gut mit denen *Harnack*'s überein, die Lähmungserscheinungen waren stets sehr prägnant, bisweilen wurde Diarrhöe beobachtet.

Bei Verabreichung per os war bei Warmblütlern bei kleinen Gaben oft weiter nichts als eine mehr oder weniger starke Diarrhöe und deren Folgen (Abmagerung) zu beobachten und zwar gleichviel welches der Präparate zur Anwendung kam. Bemerkenswerth erscheint, dass diese Gabe (quantitativ und zeitlich zugleich) nur wenig überschritten zu werden brauchte, um unter Umständen bei längerem Gebrauche zum Tode zu führen. Damit ist erwiesen, dass das Kupfer durchaus kein so ganz unschuldiger Körper ist, und gerade in relativ kleinen Dosen oft schwere Schädigungen erzeugen kann. Grosse werden wohl regelmässig erbrochen, bevor Resorption erfolgt. Eine Verminderung der Harnsecretion, die schon *Moiroud*[1]) bei Kupfergebrauch bemerkt hatte, war auch hier meist zu beobachten. Dosen, die *Lehmann* noch ohne jede Schädigung geben konnte (0,05—0,1 Cu), konnten wir nicht verabreichen, ohne Intoxication zu beobachten.

Dosen, die unter der Minimaldose lagen, wurden lange Zeit ohne jede Schädigung vertragen. Hier bildet jedenfalls die allmähliche Wiederausscheidung durch Fäces und Harn das Correctiv, welches eine starke Ansammlung in der Leber verhindert. Auch *Bernatzik* bemerkt: „Die Abfuhr durch Galle und Harn hindert die Accumulation nachtheilig wirkender Kupfermengen im Organismus."

Die Dosis, bei der keinerlei Einwirkung auf das Thier beobachtet wurde, liegt

1. Bei Verabreichung subcutan:

Beim weinsauren Kupferoxydnatron — auf CuO berechnet

beim Frosch bei	0,00018,
beim Kaninchen (Gew. 1730 g) bei	0,025.

Beim Kupferphyllocyanat

beim Frosch bei	0,00025.

---

[1]) Rec. de méd. vétér. 1829, Oct.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0105-0 DFG

2. Bei Verabreichung per os (Tagesdosis):

	Auf CuO und kg Körpergewicht berechnet	Auf Cu und kg Körpergewicht berechnet	Auf die Salze selbst berechnet pro kg Körpergewicht	Auf Cu und einen Menschen von 60 kg Gewicht berechnet.	
Bei Kupferoxyd beim Kaninchen	0,0033	0,0026	0,0033	0,156	Mittel 0,0978
Bei Kupfersulfat beim Hund	0,00046	0,00036	0,00144	0,0216	
Bei weinsaurem Kupferoxydnatron beim Kaninchen	0,0030	0,0023	0,0079	0,138	
Bei Kupferphyllocyanat:					
beim Kaninchen . . .	0,0030 (0,0036)	0,0023	0,0353	0,138	
beim Hund	0,00075 (0,00080)	0,00059	0,0088	0,0354	

Bemerkenswerth erscheint, dass bei der gleichen Thiergattung und Berechnung der Gaben auf CuO die drei Hauptversuchspräparate ähnliche Minimaldosen ergaben, obwohl weinsaures Kupferoxydnatron sehr leicht in Wasser, CuO gar nicht in Wasser, wohl aber in Salzsäure, Kupferphyllocyanat weder in Wasser noch in Säuren löslich ist[1]). Der Satz *Lewin*'s[2]): „Kupferoxyd, wenn es nicht direct mit Säuren zusammen genommen wird, ist . . . als unschädlich zu betrachten," ist daher nicht zutreffend.

Gleichzeitig zeigt sich aber auch hier wieder, dass verschiedene Thiergattungen sich verschieden verhalten und desshalb möchte ich aus den Zahlen nicht ohne Weiteres bindende Schlüsse auf den Menschen ziehen, der, wie *Burcq* und *Ducom* meinen, Kupfersalze schlechter als z. B. Hunde vertragen soll (?). Immerhin habe ich oben eine letzte Rubrik angesetzt, die die Mengen angibt, die ein Mensch ohne jede Schädigung vertragen würde, vorausgesetzt, dass er auf Kupfer gleich wie die betreffenden Thiere reagirte.

[1]) Auch *Lehmann* (Münch. Med. Wochenschr.) beobachtete, dass alle Kupfersalze — Acetat, Sulfat, Carbonat, Citrat, Succinat, Chlorid, Butyrat, Oleat, Lactat — gleich wirken.

[2]) Toxicologie, S. 133.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0106-5 DFG

b) Beobachtungen am Menschen.

Versuche am Menschen sind bisher nur in einigen wenigen Fällen angestellt und nur in einem Falle systematisch durchgeführt worden.

Bekannt ist der Versuch *Galippe*'s [1]). Derselbe nahm 14 Monate hindurch in kupfernen Gefässen gekochte und erkaltete Speisen, in denen Cu deutlich nachweisbar war, zu sich. Weder er noch seine Familie bemerkten irgend welche Gesundheitsstörung. Auch die Erfahrungen *Toussaint*'s [2]), der über 6 Monate täglich Kupfer mit Citronensaft und Essigpflaumen ohne irgend welche Alteration seines Befindens zu sich nahm, sprechen gegen die Giftigkeit kleiner Dosen beim Menschen.

Neuerdings hat *Lehmann* [3]) die Frage aufgegriffen und an sich und seinen Schülern Versuche mit Sulfat und Acetat angestellt.

Der eine der Herren nahm	50 Tage	lang	0,01 Cu pro die		als Sulfat.
dann	30 „	„	0,02 „ „ „ [4])		
Der andere nahm	3 „	„	0,005 „ „ „		als Acetat.
	10 „	„	0,01 „ „ „		
	1 Tag	„	0,015 „ „ „		
	19 Tage	„	0,02 „ „ „		
	18 „	„	0,03 „ „ „ [5])		

„Beide Herrn beobachteten nicht ein einziges Mal die leiseste Störung an sich, weder während des Einnehmens, noch nachher."

Fünf weitere Versuche, in denen 0,075—0,127 Cu pro die in Gemüse (Erbsen und Bohnen) genommen wurden, zeigten, dass man diese Dosen ohne jedes Symptom nehmen kann, wenn man sie auf zwei Mahlzeiten vertheilt; wurden 0,127 Cu in 200 Erbsen aber auf einmal genommen, so trat nach einigen Stunden Erbrechen ein. *Lehmann* schliesst: „Es vermögen also Kupferdosen, die sich um 0,1 herum bewegen, in Speisen leichte Gesundheitsstörungen, widrigen Nachgeschmack, Uebelkeit, Erbrechen etc. hervorbringen — aber auch nicht mehr. Es mag die Möglichkeit zugegeben werden,

---

[1]) Compt. rend. 84, Nr. 15, p. 718.
[2]) Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medicin 1857, XII, S. 228.
[3]) Münch. Med. Wochenschr. 1891, Nr. 35 u. 36.
[4]) 0,01 Cu = 0,039 Kupfersulfat.
[5]) 0,01 Cu = 0,032 Kupferacetat.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0107-1 DFG

dass auch einmal leichte Kolikschmerzen, ein oder einige dünne Stühle die Folge sind — wir haben unter den angegebenen Versuchsbedingungen nichts davon beobachtet."

Bekannt ist ja auch, dass Kupfersalze oft in hohen Dosen medikamentös ohne Schaden verabreicht werden. *Burcq*[1]) gab scrophulösen Kindern Kupferacetat bis 0,2 täglich, *Mercey*[2]) bis 0,4 Kupfersulfat täglich, ebenso *Cullen*, *Russel, Chaussier; Gerbier* gab 1,0 Acetat täglich, *Guersant*[3]) 0,4 Kupferchloridammon täglich, ohne Schädigung zu beobachten. *Du Moulin*[4]) gab 0,12—0,15 Kindern, ohne Intoxication zu beobachten, und sah auch noch bei 0,4—0,5 (während 4—5 Tagen verabreicht) keine Schädigung der Gesundheit. Auch *Husemann*[5]) sagt, dass 17,0 während 6 Tagen ohne nachtheilige Folgen gegeben werden können, offenbar gestützt auf eine Angabe *Stubenrauch*'s, und *Hönnerkopf* theilt zahlreiche Fälle mit, wo 2—5,0 Kupfersulfat, auf kleine Dosen vertheilt, täglich gegeben wurden, ohne bemerkbare Schädigung.

Bourneville[6]) fing bei seiner Kupferbehandlung Epileptischer mit 0,1 pro die an und stieg alsdann. Fünf Kranke bekamen 43—124,0 Cupr. sulfur. ammoniat. während 122—365 Tagen. „L'appétit s'est parfaitement maintenu chez toutes nos malades. Aucune n'a accusé de douleur du côté de l'estomac, mais presque toutes ont eu des coliques, d'ailleurs passagères et assez rares. Chez quatre d'entre elles, nous avons observé des vomissements muqueux, glaireux ou alimentaires, tantôt incolores, tantôt gris ou bleuâtres, selon le moment où ils se produisaient. Ces mêmes malades ont eu de la diarrhée qui n'a jamais été assez considérable pour nécessiter un traitement spécial ou même la suspension du médicament."

Der Arbeiten von *Galippe, Ritter* und *Feltz* ist schon oben gedacht worden.

Im Allgemeinen geht aus der Literatur hervor, dass 0,01 bis 0,03 Cu, in verdünnter Form gegeben, beim Menschen keinerlei Reaction hervorrufen, 0,05—0,2 Brechen erregen, sonst nichts, und Diarrhöen im Gefolge haben.

---

[1]) Le cuivre contre le choléra. Rapport de Vernois sur l'immunité cholérique des ouvriers en cuivre, p. 16.

[2]) *Gautier*, Le cuivre et le plomb, p. 10.

[3]) Ebenda p. 11.

[4]) Acad. royale de médecine de Belgique, Nov. 1885.

[5]) Arzneimittellehre 1892, S. 225.

[6]) *Gautier*, Le cuivre etc., p. 11.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0108-7 DFG

Die vielfache Anwendung der Kupfersalze, besonders des Kupfersulfats als Emeticum[1]), bei Croup und Diphtherie[2]), — *Schmiedeberg*[3]) nennt es direct das wichtigste Brechmittel neben Apomorphin — gegen Syphilis, Intermittens, Epilepsie, chronische Dermatosen, bei scrophulösen und nervenkranken Personen (hohe Dosen lange Zeit), als Antidot gegen Phosphor[4]) (bes. das Carbonat), als Prophylacticum der Lyssa[5]), Cholera[6]) und bei anderen Krankheiten[7]), da und dort auch als Bandwurmmittel (besonders CuO)[8]) deutet ja ebenfalls darauf, dass vom Menschen relativ hohe Dosen vertragen werden, wennschon natürlich bei der Anwendung als Emeticum die Hauptmasse ausgebrochen werden wird. Auch als Abortivmittel hat man es angewendet.

Immerhin ist es bemerkenswerth, dass die Dosis toxica und letalis der Kupfersalze für den Menschen von verschiedenen Autoren sehr verschieden hoch angegeben wird. *Seidel*[9]) sagt: Von Cupr. sulfur. und acetic. können schon 0,5 toxisch wirken. *Legrand du Saulle*[10]) gibt als Dosis toxica für Cupr. sulfur. 0,6, für Grünspan 2—3 g an. Die medicinsche Maximaldose beträgt 1,0 (nach dem deutschen Arzneibuch). *Seidel* hält, ebenso wie *Hasselt*[11]), dies für zu hoch gegriffen. „Die Dosis letalis hält *Husemann* für gross, *Böcker* bestimmt sie gar auf 30—60,0, *Taylor* scheint sie nicht für klein zu halten, während auch *Hasselt* unter Umständen Dosen von 0,4—0,5 Cupr. sulfur. und acetic. für lebensgefährlich und auch *Tardieu* 2—3,0 Cupr. acet. für wohl tödtlich hält. Wir (*Seidel*) schliessen uns der Ansicht dieser letzteren Autoren an und halten die Dosis letalis für keine grosse und würden sie etwa auf 1,0 normiren.“ *Kobert*

---

[1]) Dose 0,2—0,3 (*Husemann*, Arzneimittellehre 1892, S. 225). Das Erbrechen erfolgt durch reflectorische Reizung (*Cloetta-Filehne*, Arzneimittellehre 1892, S. 233).

[2]) *Nothnagel* und *Rossbach*, Arzneimittellehre 1887, S. 182, warnen vor der Anwendung bei Leuten, die zu Diarrhöe neigen.

[3]) Arzneimittellehre 1888, S. 278.

[4]) *Ewald*, Arzneiverordnungslehre 1887, S. 279.

[5]) *Herbst* (*Husemann*, Arzneimittellehre, S. 226).

[6]) *Burcq*, Effets prophylactiques et curatifs du cuivre contre le choléra, Paris 1867. *Gautier*, Le cuivre, p. 110.

[7]) Z. B. Typhus (*Burcq*, Compt. rend. 95, p. 862).

[8]) *Ewald* a. a. O. Vergl. auch die Realencyclopädie d. ges. Heilkunde, XI, S. 434.

[9]) *Maschka*'s Handbuch d. gerichtl. Medicin II, 1882, S. 285.

[10]) Traité de médecine légale 1886, p. 1189.

[11]) Giftlehre, S. 273.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0109-5 DFG

setzt die letale Dosis auf 10,0 fest. In der Literatur finden sich Angaben, wo ein Kind einmal an 0,560 Cu (als Chlorid) zu Grunde ging und ein Erwachsener bei 1,2 Cu (als Sulfat) schwere Intoxicationssymptome zeigte. Beidemal wurde Cu in conc. Lösung incorporirt. In einem anderen Falle erkrankte ein Mann heftig, der von einem Branntwein getrunken, der im Liter 1,2 Kupferacetat enthielt [1]) und *Sonnenschein* [2]) berichtet nach *Taylor* [3]) von einem Falle, der bei Einverleibung von 7 Drachmen Kupfervitriol — trotz wiederholten Brechens — bei einer Frau tödtlich endete [4]) und von einem Kinde, das nach Genuss von „einigen Stücken" Blaustein in 4 Stunden starb. *Niemann* berichtet von einem Falle, wo eine Frau, nachdem sie 15 g Grünspan genommen, 60 Stunden später starb und *Taylor* citirt sowohl einen Fall [5]) tödtlicher Vergiftung eines Kindes durch Braunschweiger Grün (Tuschfarbe), wie den einer solchen bei einem Manne durch Kupfercarbonat [6]).

„Im Ganzen scheint," sagt *Taylor* [7]), „der Gebrauch des Kupfervitriols gefährlicher zu sein, wenn es einige Zeit lang in kleiner Dose genommen, als wenn eine grosse Dose auf einmal verschluckt wird." Bei unseren Thierversuchen fanden wir die Dosis toxica bei Kaninchen (von 1200—1650 g Gewicht) c. bei 0,01 CuO (tägliche Gabe, durch längere Zeit fortgesetzt), gleichviel ob Kupferphyllocyanat, Kupferoxyd oder Kupfernatriumtartrat verabreicht wurde.

Bekannt ist auch der Fall, den *Maschka* [8]) beschreibt, wo erwiesenermassen in selbstmörderischer Absicht genommener Kupfervitriol bei einem 16jährigen Knaben den gewünschten Erfolg erzielte, trotzdem die Hauptmasse erbrochen wurde. Der Tod trat nach scheinbarer Besserung (wie wir sie auch bei unseren Thierversuchen beobachteten) 7 Tage nach Einverleibung des Salzes ein. Die Symptome waren die typischen der acuten Kupfervergiftung.

Weitere tödtliche Fälle sind bei *Tardieu* [9]), *Delaporte* und *Portal* nachzulesen. *Tardieu* sagt aber: „Der tödtliche Ausgang ist

---

[1]) Gaz. des hôpit. 1877, Nr. 38.
[2]) Gerichtl. Chemie, S. 82.
[3]) Gifte II, S. 454.
[4]) Lancet, 1856, S. 248.
[5]) *Henke*'s Zeitschr. d. St. A. 1, 188, 1844.
[6]) *Desgranges*, Med. Gaz. 31, p. 495.
[7]) Gifte II, S. 466.
[8]) Wien. med. Wochenschr. 1871, S. 628.
[9]) Vergiftungen, S. 292.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0110-7 DFG

indessen keineswegs die Regel; die Kupfervergiftung endet sehr häufig in Genesung." Und *Gautier*[1]) bemerkt: „Toutefois l'empoisonnement suivi de mort par absorption de ces composés est d'une rareté extrême."

Selbst in dem von *Ketli* 1883[2]) mitgetheilten Vergiftungsfalle mit 120,0 Kupfervitriol trat nach 2 Wochen Genesung ein. Ebenso sind Genesungen nach 16,5 Kupfervitriol bei einem 4½jährigen Mädchen, nach 15,0 bei einem Erwachsenen nach 10 Tagen beobachtet worden[3]), und eine Frau, die eine grosse Dose Grünspan genommen, erholte sich, trotz schwerer acuter Symptome, nach 8 Tagen[4]).

Die Angaben der Literatur, dass Stifte in künstlichen Gebissen, die kleine Mengen Cu enthielten, kupferhaltige Goldplomben oder kupferne Pfeifenrohre (*Baader*), ja selbst nur die Benutzung unechten Blattgoldes beim Vergolden der Bücherrücken[5]) bei Menschen Kupferintoxicationen hervorriefen, möchte ich mit einem Fragezeichen versehen, da es sich in diesen Fällen nur um minime, dem Körper zugeführte, Mengen Cu handeln kann, die nach allem, was wir wissen, ohne jeden Einfluss auf den menschlichen Körper sind. Es sei denn, dass wirklich bei einzelnen Menschen eine Idiosynkrasie gegen Kupfer besteht. Fast möchte man dies annehmen, wenn man von Fällen liest, wo Personen 0,008 Cu (als Sulfat) auf einen ganzen Tag vertheilt, nicht vertragen konnten (*Croq*), oder ein blosses Aetzen der Conjunctiva mit Kupfersulfatstiften Intoxicationserscheinungen hervorrief (*Blodig*).

Wie dem nun auch sei, jedenfalls sind wir auf Grund der Experimente am Thier und am Menschen und auf Grund der in der gerichtlich-medicinischen Praxis gesammelten Erfahrungen berechtigt, die Frage: ist Kupfer ein Gift? — mit der Einschränkung zu bejahen, dass es beim Menschen zwar selten den Tod hervorzurufen im Stande ist, wohl aber mehr oder weniger schwere Intoxicationen erzeugen kann, wenn es in nicht gar zu kleinen und in nicht zu grossen (sofort erbrochenen) Dosen genommen wird. Dabei erscheint es gleichgiltig oder von

---

[1]) Le cuivre, p. 2.
[2]) Citirt von *Bernatzik* in der Encycl. d. ges. Heilkunde XI, S. 433.
[3]) *Lewin*, Toxicologie, S. 133.
[4]) *Taylor* II, S. 257; Edinb. Med. and Surg. Journ. 1844, Juli.
[5]) *Taylor* II, S. 451.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0111-2 DFG

untergeordneter Bedeutung, welche Kupferverbindung angewendet wird, denn selbst das in Salzsäure unlösliche Kupferphyllocyanat wirkt wie das löslichste aller Salze, das weinsaure Kupferoxydnatron.

Immerhin dürfen wir die Kupferverbindungen doch nicht in dem Sinne wie Arsen, Blei, Quecksilber und Phosphor als „Gifte" ansehen, da „nach Unterbrechung ihrer Einfuhr, die durch sie beeinträchtigten Verrichtungen des Organismus bald wieder zur Norm zurückkehren".

---

2. Gibt es eine chronische Kupfervergiftung?

Für unsere Aufgabe von grosser Bedeutung ist aber die Frage: Gibt es eine chronische Kupfervergiftung beim Menschen? Bei dem Weine, den Kartoffeln, den Conserven handelt es sich niemals um so hohe Kupferdosen, wie die oben erwähnten sind, sondern um sehr kleine, aber fortdauernd gereichte Gaben.

Die älteren Autoren *Desbois de Rochefort, Combalusier, Piedoye, Baudry, Perron, Blandet, Corrigan* [1]), *Tardieu* [2]), *Seidel* [3]), *Hasselt-Henkel* [4]), *Taylor* [5]), halten sämmtlich an der Ansicht fest, dass es eine chronische Kupfervergiftung gibt und beschreiben deren Symptome. So z. B. *Corrigan*, der sogar die langsamen Vergiftungen im Mittelalter auf das Kupfer schob, und die älteren Handbücher [6]). Doch sind schon frühzeitig dagegen Bedenken ausgesprochen worden [7]).

Die neueren leugnen sie fast ebenso einstimmig. So sagt z. B. *Kobert* [8]): „Eine chronische Kupfervergiftung im wissenschaftlichen Sinne gibt es nicht." *Husemann* [9]) bemerkt: „Chronische Vergiftung nach internem Gebrauch ist bisher nicht

---

[1]) Dublin. hosp. Gaz. 1854, Sept. Lancet, Jan. 1855. *Taylor* II, S. 462.

[2]) *Tardieu-Roussin*, Die Vergiftungen 1868.

[3]) *Maschka*'s Handbuch d. gerichtl. Med. 1882.

[4]) Allgemeine Giftlehre, S. 275.

[5]) Die Gifte II, S. 459.

[6]) *Taylor* II, S. 459. *Böcker*, Vergiftungen 1857, S. 42. *Tardieu* u. A.

[7]) Ann. d'hyg. et de méd. lég. 1847, p. 392; 1858, p. 328. *Caspar*'s Vierteljahrsschr. 1852, p. 222; 1856, p. 41; 1857, p. 228. *Tardieu* a. a. O., S. 293.

[8]) Compend. d. prakt. Toxicologie, S. 63.

[9]) Arzneimittellehre 1892, S. 225.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0112-8 DFG

vorgekommen" und *Schmiedeberg* [1]) sagt: „Eine chronische Kupfervergiftung ist nicht bekannt." Ebenso äussert sich *Lewin* [2]) und auch *Lehmann* [3]) stellt das Vorhandensein einer solchen in Abrede, ebenso wie *Toussaint, Chevallier* und *Bernatzik* [4]), welch letzterer bemerkt: „Minimale Kupfermengen werden vom Organismus, selbst bei länger fortgesetzter Einfuhr per os vertragen, ohne nachweisbar Verdauung, Ernährung und andere functionelle Thätigkeiten zu stören." *Penzoldt* [5]) lässt die Frage offen und sagt: „Ob eine chronische Kupfervergiftung existirt, ist ungewiss." Thatsache ist, dass, wie bereits *Houlès* und *Pietra Santa* [6]) beobachteten, die Arbeiter in Kupferfabriken, trotzdem dieselben fortwährend Kupferstaub einathmen, eine chronische Kupferintoxication nicht zeigen. „Un individu peut vivre dans une atmosphère chargée de poussière de cuivre sans altération appréciable de sa santé . . . la colique de cuivre n'existe pas" [7]). Auch *Merkel* [8]) sah trotz der grossen Bronceindustrie in Fürth, bei der die Arbeiter von Broncestaub ganz vergoldet oder versilbert sind, nie eine Kupfervergiftung auftreten. Auch die französischen „chaudronniers, fondeurs, polisseurs, tréfileurs en cuivre", die „fabricants de brocart jaune" sind von einer Kupferkolik verschont geblieben, wie bereits *Chevalier* und *Boys de Loury* [9]) beobachteten. Das Gleiche gilt von den Uhrenarbeitern im Jura. Ja selbst die Grünspanarbeiter in Montpellier, die fortwährend in Grünspanstaub arbeiten, wurden, wie *Pécholier* und *Saint Pierre* [10]) mittheilen, in ihrer Gesundheit nicht beeinträchtigt.

Eine wesentliche Beeinträchtigung der Gesundheit der Kupferarbeiter ist auch dann nicht beobachtet worden, wenn Haare, Nägel, Haut und Schweiss sich grün färbten [11]).

„On n'a point observé une colique sur les mineurs des mines

---

[1]) Arzneimittellehre 1888, S. 278.

[2]) Toxicologie, S. 135.

[3]) Münch. Med. Wochenschr. 1891, Nr. 35 u. 36.

[4]) Encyclopädie d. ges. Medic. XI.

[5]) Klinische Arzneibehandlung. Jena 1893. S. 25.

[6]) Journ. de Pharm. et de Chim., sér. 5, t. IX, 1884, p. 303.

[7]) Ebenda.

[8]) Münch. Med. Wochenschr. 1891, Nr. 36.

[9]) Ann. d'hyg. et de méd. lég. 1849, t. XLII. *Gautier*, Le cuivre etc., p. 19.

[10]) *Gautier*, Le cuivre etc., p. 18.

[11]) Die Grünfärbung der Haare beruht nach *Petri* (Berl. klin. Wochenschr. 1881, Nr. 51) auf einer Ablagerung mikroskopisch kleiner bläulicher und gelblicher, scharfkantiger, Cu führender Kryställchen, welche der Cuticula des Haares, von der Spitze nach der Wurzel abnehmend, anhängen, so dass letztere davon frei ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0113-4 DFG

de cuivre . . . Elle n'est point connue à Villedieu où se trouvent tant de chaudronniers . . . On ne l'a jamais vu à Essonnes où l'on fond le cuivre rosette, ni dans l'établissement de Romilly, près de Rouen, où l'on lamine le cuivre; les ouvriers les plus sales, ceux mêmes dont les cheveux sont vert-de-grisés, ne s'en portent pas plus mal. — *Guersant* ne nie pas absolument la colique de cuivre, il la considère comme rare et douteuse" [1]).

C. Maisonneuve [2]), der die Frage bei den Kupferarbeitern in Rochefort studirte, kommt zu dem Schlusse, „que le travail et la manipulation du cuivre à froid sont inoffensifs; que la pénétration du cuivre en poussière dans l'économie agit surtout en déterminant des troubles respiratoires".

Eine Zusammenstellung der Arbeiten über den Einfluss des Kupfers bei Kupfer- und Messingarbeitern, Spenglern, Grünspanarbeitern und Uhrmachern findet sich bei *Gautier*.

Die Angaben *Perron*'s [3]) und *Lombard*'s, dass von den Uhrmachern Besançons in Folge Kupfervergiftung ein grosser Procentsatz an Phthise zu Grunde gehe, ist als nicht erwiesen zu betrachten.

Auch nach einer acuten Kupfervergiftung bleibt, wenn Genesung eintritt, kein Siechthum zurück [4]).

Diesen Beobachtungen stehen zahlreiche Angaben aus früherer Zeit [5]) gegenüber, aber es liegen begründete Bedenken gegen die Zuverlässigkeit derselben vor und es ist mehr als wahrscheinlich, dass überall da, wo eine Intoxication bei derartigen Arbeitern beobachtet wurde, andere Körper, die ebenfalls mit eingeführt wurden, die Vergiftung erzeugten. So sagt z. B. *Bailly* [6]) direct, dass die von ihm beobachtete Kupfervergiftung von Kupferarbeitern grosse Aehnlichkeit mit einer Bleivergiftung gehabt habe, auch nach *Orfila* [7]) ist die Kupferkolik in mancher Hinsicht der Bleikolik analog. *Hasselt* [8]) bemerkt, dass die Kupferkolik leicht mit der Bleikolik zu verwechseln sei, und *Crevaux* [9]) berichtet, dass bei

---

[1]) Dictionnaire des sciences médicales, Paris, *Gautier*, Le cuivre, p. 23.

[2]) Arch. de méd. navale 1864, t. II. *Gautier* a. a. O., p. 24.

[3]) Bull. de la soc. de méd. de Besançon. *Taylor* II, S. 462.

[4]) *Lewin*, Toxicologie, S. 135.

[5]) *Cottereau, Chevalier, Blaudet, Corrigan, Falconer*, vergl. *Tardieu*, Die Vergiftungen, S. 291.

[6]) Jahresber. der Pharm. 1874, S. 434.

[7]) Toxicologie 1, S. 912.

[8]) Giftlehre, S. 276.

[9]) Gaz. des hôp. 1874, Nr. 17.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0114-9 DFG

Genuss von Wasser, das in einem Kupfergefäss aufbewahrt wurde, durch die Bemannung eines Schiffes nicht das Kupfer, sondern die bleihaltige Verzinnung die Vergiftung hervorrief. Auch die Beobachtungen *Piedoye*'s und *Baudry*'s [1]) können auf Blei bezogen werden. Arsen-, Blei-, Cadmium-, Zink- und Zinnvergiftungen (ja selbst Kohlenoxydintoxicationen) scheinen überhaupt oft mit Kupfervergiftungen verwechselt worden zu sein und *Schuller* [2]) meint, dass die Intoxication bei Verwendung von Giftgrün (Kupferoleat) in der Baumwollenindustrie nicht auf dieses, sondern auf die Terpentinöldämpfe zurückzuführen sei. Uebrigens dachte bereits *Taylor* [3]) in mehreren Fällen ebenfalls an eine Arsenvergiftung, da das Kupfer des Handels stets Arsen enthält.

Bekannt sind auch die folgenden Fälle, wo man an eine chronische Kupfervergiftung denken könnte. So hat *Portal* [4]) (nach *Orfila*) einen Fall beobachtet, wo ein Kranker, dem Kupferfeile als Diureticum in Dosen von 0,03—0,25 pro die längere Zeit hindurch gereicht wurde, plötzlich Erbrechen, furchtbare Leibschmerzen und Tenesmus bekam und *Senfft* [5]) theilt einen Fall mit, wo in Folge Verschluckens von Kupfermünzen 5 Monate lang andauernd schwere Vergiftungserscheinungen — Erbrechen grünlicher Massen, Kardialgie, Obstipation mit Diarrhöe wechselnd, Kopfschmerz, Schmerz in den Beinen — noch beobachtet wurden, obgleich die Münzen nach 2½ Monaten entleert wurden [6]).

Beide Fälle halte ich nicht für aufgeklärt, da „Kupferfeile" meist noch andere Metalle als Cu enthält und auch „Kupfermünzen" kein chemischer Begriff sind. Besonders das noch monatelange Andauern der Symptome nach Entfernung der Krankheitserreger widerspricht den beim Kupfer gemachten Erfahrungen.

Uebrigens beobachtete *Nichoux* [7]) einen Hund, der 12 Jahre lang ein grosses kupfernes Sousstück im Magen mit sich herumtrug, ohne irgendwie zu erkranken.

---

[1]) *Gautier*, Le cuivre, p. 20, u. *Chevallier*, Ann. d'hyg. 30, p. 258.

[2]) Encycl. d. ges. Heilkunde XI, S. 430.

[3]) Gifte II, S. 478.

[4]) *Maschka* a. a. O., S. 283.

[5]) Ebenda und Würzburger med. Zeitschr. 1865, VI, S. 135.

[6]) Diese Beobachtung würde, wenn richtig, der seit *Leportier* (Ann. d'hyg. 1840, II, p. 99) oft wiederholten Angabe, dass metallisches Kupfer ungiftig sei, widersprechen.

[7]) *Kobert*, Intoxicationen, S. 286.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0115-5 DFG

Immerhin nimmt doch auch *Kobert*[1]) eine chronische Kupfervergiftung „im Sinne der praktischen Medicin“ an. Er sagt: „Diese bei Kupferschmieden etc. aber im Ganzen selten auftretende Erkrankung manifestirt sich in doppelter Weise. Entweder stellt sie sich nach der fortdauernden Einverleibung des Kupfers ein mit ähnlichen gastroënteritischen Erscheinungen wie bei der acuten Vergiftung, *Falck's* Gastroënteropathia cuprica febrilis, oder sie tritt auf in Form der Colica aeruginalis, Kupferkolik. Dem eigentlichen Ausbruch der letzteren geht meist eine mehr oder weniger ausgesprochene Imprägnation des Körpers mit Kupfer voraus; die Kranken zeigen eine grünliche oder grünlich-gelbe Färbung der Haut, der Conjunctiva, der Haare, einen purpurrothen Saum des Zahnfleisches, Kupfergeschmack, oft einen deutlichen Kupfergeruch neben Verdauungsstörungen, Abmagerung, Schwäche. Hierzu tritt dann die eigentliche Kolik, heftiger, über den ganzen Unterleib verbreiteter, durch Druck gesteigerter Schmerz, Meteorismus und äusserst zahlreiche, grünliche, auch blutige Durchfälle, mit grossem Tenesmus. Diese Kupfervergiftung geht meistens in Genesung über[2]), kann aber auch durch zunehmende Erschöpfung tödten. Die Section zeigt grünliche Färbung der Haut[3]) und der Haare, sowie auch der inneren Weichtheile und der Knochen und überall lässt sich Kupfer nachweisen.“

Dem gegenüber bemerkt *Bernatzik*[4]): „Die Kupferkolik ist nie eine Folge der Wirkung metallischen Kupfers[5]), sondern rührt von der Einfuhr in den Verdauungs- und Athemwegen löslicher Kupferverbindungen, namentlich kohlensauren und essigsauren Kupfers her *(Eulenburg)*, welche eine Affection herbeiführen, die sich durch Kupfergeschmack, Ekel, in höherem Grade durch Erbrechen und Auftreten von Diarrhöe ausspricht, in kurzer Zeit aber zu verschwinden pflegt. Dieser Zustand, welcher die selbst bei Kupferarbeitern selten vorkommende gewerbliche Kupfer-

---

[1]) Toxicologie 1887, S. 64.

[2]) *Maisonneuve* (Arch. de méd. nav. 1864, II) sagt ebenfalls: „Que la colique de cuivre se rencontre quelquefois mais qu'elle est de courte durée et sans gravité.“

[3]) Die Eigenschaft des Kupfers, den mit Haaren bedeckten Theilen der Haut eine grüne Farbe zu geben, war schon *Falconer* (Essay on the Poison of Copper 1774, p. 42) bekannt.

[4]) Realencyclopädie d. ges. Heilkunde XI, S. 431.

[5]) Metallisches Kupfer wird von allen Beobachtern seit *Drouard* und *Toussaint* für gänzlich ungiftig erklärt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0116-1 DFG

vergiftung darstellt, ist seinem Wesen nach lediglich ein Gastro-intestinalkatarrh, dessen tödtlicher Ausgang bei Ausschluss anderer toxischer Einflüsse bisher noch nicht beobachtet wurde[1]). Auch die zuweilen vorkommenden Katarrhe und asthmatischen Beschwerden sind auf den von jenen Arbeitern eingeathmeten, die Luftwege reizenden Kupferstaub zurückzuführen. Was die schon von *Clapton*[2]) constatirte Färbung am Zahnfleischrande betrifft, so ist diese keineswegs eine aus dem Innern des Organismus hervorgehende Wirkungserscheinung, wie der bei Bleidyskrasie auftretende schiefergraue Saum, sondern rührt von den am Zahnfleisch und den Zähnen sich ansetzenden Kupfertheilchen her, welche (am stärksten zwischen Kiefersäumen und Zähnen, besonders den Eck- und Schneidezähnen der beiden Kiefer) durch die chemische Einwirkung der Mundsekrete die grünliche oder bläuliche Färbung daselbst bedingen, während das Zahnfleisch in Folge chronischer Entzündung roth gefärbt erscheint[3]). Rhodankalium führt die grüne Färbung am Zahnfleisch und Zähnen in's Braune über. Manche der Kupferdyskrasie zugeschriebenen Erscheinungen, wie Muskelzittern, Krämpfe, Hyperästhesien rühren vielmehr von Blei oder anderen Metallen her, mit denen die Arbeiter zugleich beschäftigt waren." *Hirt* deutet die Kupferkolik bei Grünspanarbeitern als acute Vergiftung bei unreinlichen Personen.

Bezüglich der Bemerkungen *Ellenberger*'s und *Hofmeister*'s über die von ihnen bei Wiederkäuern beobachtete „chronische Kupfervergiftung" sei auf das oben (S. 71) Mitgetheilte verwiesen. Zu diesen Versuchen bemerkt *Lewin*[4]): „Durch lange fortgesetzte Verabfolgung von täglich 0,5—3,0 Kupfervitriol ist (von *Ellenberger* und *Hofmeister*) ein Zustand hervorgerufen worden, der nichts Charakteristisches für Kupfer besitzt, vielmehr das Bild von Thieren darbietet, die des Brechaktes unfähig sind und mit grossen Mengen eines Schwermetalles vergiftet wurden."

Gegen das Vorkommen einer chronischen Kupfervergiftung beim Menschen sprechen die oben S. 101 erwähnten Versuche *Galippe*'s und *Toussaint*'s; gegen ihr Vorkommen beim Thier die Versuche *Moulin*'s[5]), der Hasen ein ganzes Jahr hindurch Kupfer-

---

[1]) *Hirt*, Handb. d. Hygiene u. d. Gewerbekrankheiten, Leipzig 1882.

[2]) Med. Times and Gaz., Juni 1868.

[3]) *Bailly*, L'union méd. 1874, Nr. 7 u. 8. *Bucquoy*, L'union méd. 1874, Nr. 9.

[4]) Toxicologie, S. 135.

[5]) Acad. royale de Belgique, Nov. 1885.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0117-6 DFG

oxyd und Kupfercarbonat verabreichte ohne eine Gesundheitsschädigung zu beobachten und unsere eigenen Versuche. Neuerdings berichtet *Lehmann* [1]) über Versuche, die er mit Thieren und Menschen angestellt, um die Frage, ob es eine chronische Kupfervergiftung gibt, zu lösen. „Wir haben," sagt er, „an den verschiedensten Thieren monatelang dauernde Fütterungsversuche mit 0,01—0,1 Cu pro die in Form der verschiedensten Kupfersalze angestellt und keine Störungen gesehen. Wir haben dann monatelang selbst Kupferdosen genommen, 0,02—0,03 Cu pro die, also ungefähr das Doppelte, was in 500 g Conserven gestattet werden soll, die Wirkung war absolut Null."

Für unsere specielle Frage von besonderer Wichtigkeit ist, dass bei Menschen niemals weder acute noch chronische Intoxicationen mit vorsichtig gekupfertem Mehl oder mit gekupferten Conserven seither beobachtet wurden [2]). *Lehmann* nahm einmal (experimenti causa) auf einmal 0,132 Cu in 200 g selbst gekupferter Erbsen. Er bemerkte ½ Stunde anhaltenden kupferigen Nachgeschmack, nach 3 Stunden trat zweimaliges Erbrechen ein, dann völliges Wohlbefinden.

Taylor [3]) berichtet allerdings von zwei Fällen bei Kindern, wo im einen „bedenkliche Symptome gastrischer Reizung", im anderen „Vergiftungssymptome" eintraten. In dem zweiten handelte es sich aber um Stachelbeeren, die in der Küche durch den Koch mit Kupfervitriol, offenbar sehr nachlässig, nachgefärbt worden waren! Wie der andere lag ergibt sich nicht aus der Quelle.

Fütterungsversuche, die in Montpellier mit Rebblättern aus gekupferten Weinbergen an Schafen gemacht wurden, ebenso wie solche in Görz mit Gras, das mit 3 %iger Kupfersulfatlösung bespritzt worden war, erzielten an Ochsen und Schweinen keinerlei Intoxicationen, ja nicht einmal die leichtesten Gesundheitsstörungen [4]). Auch *Mach* [5]) hat in der Richtung Versuche an-

---

[1]) Ber. d. bayr. Chemiker 1892, S. 22.

[2]) *Gautier* a. a. O., p. 17. *Lehmann* u. A. Nur *Wesener* bemerkt, dass ein Kind beim Genuss von Essiggurken mit 0,0036 % CuO erkrankt sei (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 121). Ich halte es nicht für festgestellt, dass die Erkrankung auf das Kupfer zu schieben ist.

[3]) Gifte II, S. 479.

[4]) *Mach*, Bericht über die Ergebnisse der im Jahre 1886 ausgeführten Versuche zur Bekämpfung der Peronospora. St. Michele, Tyrol.

[5]) Ebenda S. 18.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0118-2 DFG

gestellt. Er fütterte Kühe mit Grünfutter, das mit Kupfersulfat bespritzt war. Jede Kuh erhielt auf diese Weise anfangs 0,2, dann 0,4 und 1,0, endlich 2,0 Cu pro Tag. Die Kühe blieben gesund, der Milchertrag blieb gleich. In der Milch fand sich nur 0,000027 Cu im Liter. Das Cu gelangte durch den Darm zur Ausscheidung. Auch die Verfütterung relativ kupferreicher Trester hat sich als gänzlich unschädlich erwiesen. Es war dies zu erwarten, denn selbst bei sehr kupferreichen Trestern [1]) würden bei Verfütterung von 10 kg täglich doch nur ca. 0,063 Cu pro die verabreicht werden [2]).

Auch diesen Versuchen stehen eine Reihe von Beobachtungen gegenüber, die zwar das Gegentheil zu beweisen scheinen, die mir aber nicht genügend aufgeklärt scheinen.

So bemerkt *Tardieu* [3]), dass durch das Benetzen des Weizens, um ihn gegen den Brand (Ustilago und Tilletia) zu schützen, „ein in vielen Ländern, besonders im westlichen und mittleren Frankreich übliches Verfahren [4]), schon mehrfach bedenkliche Zufälle herbeigeführt wurden", da merkliche Mengen Cu in der Ernte übergehen. Da aber keine concreten Fälle, die zweifellos auf Cu bezogen werden müssen, angeführt sind, so ist diese Angabe nicht zu controlliren. Sie widerspricht den Versuchen über die Aufnahme von Cu durch die Pflanze [5]). Dagegen ist es wohl möglich, dass der directe Genuss von mit Kupfersulfat getränkten Weizen wie *Fletscher Horne* berichtet [6]), bei Kindern Intoxication bewirken kann. Derartiger Weizen kann aber nur durch ein Versehen als Nahrungsmittel benutzt worden sein. Er dient nur zur Aussaat.

Der Fall, den *Morton* mittheilt [7]), wo Thiere, welche das Gras in der Nachbarschaft von Kupferschmelzhütten gefressen hatten, erkrankten, muss jetzt nach den oben erwähnten Fütterungsversuchen bestimmt auf andere Metalle, wahrscheinlich Arsen, bezogen werden, das man ja auch schon früher glaubte dafür verantwortlich machen zu müssen. Bei dem von *Raynaud* [8]) publicirten Falle

---

[1]) Vergl. oben S. 53.
[2]) *Mach* a. a. O., S. 18.
[3]) Die Vergiftungen 1868, S. 297.
[4]) Siehe oben S. 48.
[5]) Siehe oben S. 15.
[6]) Brit. med. Journ. Nr. 870, p. 292.
[7]) A manual of Pharmacy, p. 144. *Hertwig*, Arzneimittellehre 1863.
[8]) Bull. de Thérapeut. 1888, p. 360.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0119-1 DFG

endlich, wo Erbrechen und Diarrhöe nach Genuss einer Suppe eintrat, die aus Bohnen bereitet wurde, welche zwischen Reben standen, die mit Bordeauxbrühe bespritzt worden waren, trat die Kupferintoxication desshalb ein, weil die Bohnen so stark mit Kupfersalzen bedeckt waren, dass die daraus bereitete Suppe nicht nur eine grüne Farbe hatte, sondern sogar eine Kupfersalzhaut auf der Oberfläche bemerkbar war. Wie die Leute solche Suppe essen konnten ist unverständlich. Einfaches Waschen der Bohnen hätte sie vor der Intoxication bewahrt.

Und so erscheint denn die Behauptung berechtigt, dass zur Zeit nichts dafür spricht, dass es eine chronische Kupfervergiftung beim Menschen und den Thieren gibt. Es ist ferner als erwiesen zu betrachten, dass die geringen, in den Nahrungsmitteln vorkommenden (S. 6) oder durch vorsichtige Kupferung in dieselben gelangenden (S. 23) Kupfermengen für die Gesundheit derer, die solche Nahrungsmittel geniessen, ohne jeden Schaden sind, da die dauernde Abfuhr des gespeicherten Kupfers durch Galle und Harn eine perniciöse Accumulation desselben in der Leber oder anderen Organen hindert. Das der Leber durch die Pfortader zugeführte Kupfer wird in überwiegender Menge mit der Galle in den Darm wieder abgeschieden und aus diesem mit den unresorbirt verbliebenen Resten, grösstentheils als Sulfid (CuS), abgeführt.

Jedoch möchte ich, um nicht missverstanden zu werden, noch bemerken, dass ich die Frage, ob es eine chronische Kupfervergiftung gibt, noch nicht für abgeschlossen halte, da auch unsere Versuche nicht lange genug fortgesetzt wurden. Um definitiv zu entscheiden, ob es eine chronische Cu-Vergiftung gibt oder nicht, müsste man den Versuch Jahre lang fortsetzen. Auch die Beobachtungen der Aerzte in den Distrikten, wo Kupferindustrien betrieben werden, sind noch nicht umfangreich und systematisch genug durchgeführt, um, auf sie gestützt, definitiv die gewerbliche Kupfervergiftung in Abrede stellen zu können. Auch die Betheiligung des Arsens und Bleis an den angeblichen Kupfervergiftungen muss noch näher geprüft werden.

Es ist nicht zu läugnen, dass noch viele Widersprüche ihrer Lösung harren. Wie kommt es z. B., dass die einen schon bei geringen Dosen Intoxicationen erzielten, während andere Forscher noch bei sehr viel höheren eine solche niemals beobachteten?

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0120-2 DFG

III. Theil.

Gesetzliche Bestimmungen, das Kupfer betreffend.

Im Folgenden sollen kurz alle die Bestimmungen wiedergegeben werden, welche in den Ländern des Continentes bezüglich des Kupfers und seiner Salze und deren Verwendung bei Nahrungs- und Genussmitteln, besonders den Conserven, getroffen sind.

Deutschland.

Gesetz, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen. 5. Juli 1887.

§ 1. Gesundheitsschädliche Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, nicht verwendet werden.

Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farbzubereitungen, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber . . . enthalten.

§ 2. Zur Aufbewahrung oder Verpackung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen Gefässe, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, zu deren Herstellung Farben der im § 1 Abs. 2 bezeichneten Art verwendet sind, nicht benutzt werden.

§ 3. Zur Herstellung von kosmetischen Mitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen die im § 1 Abs. 2 bezeichneten Stoffe nicht verwendet werden. Auf schwefelsaures Baryum, Schwefelcadmium, Chromoxyd, Zinnober, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Schwefelzink, sowie auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen in Form von Puder findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 4. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Spielwaaren (einschliesslich Bilderbogen, Bilderbücher und Tuschfarben für Kinder), Blumentopfgittern und künstlichen Christbäumen dürfen die im § 1 bezeichneten Farben (also auch kupferhaltige) nicht verwendet werden; ausgenommen sind eingebrannte Farben.

Hiernach ist die Kupferung der Conserven, des Brodes u. a. Nahrungsmittel schlechtweg verboten. Dem gegenüber hat

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0121-8
DFG

die Freie Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie auf Grund eingehender, sich über zwei Versammlungen erstreckender Verhandlungen, an denen sich Aerzte, Chemiker, Sanitätsbeamte, Hygieniker und Vertreter des kaiserlichen Gesundheitsamtes betheiligten, und des Berichtes von *Mayrhofer* (Mainz) und *Lehmann* (Würzburg [1]) in ihrer Hauptversammlung am 2. August 1892 in Regensburg [2]) einstimmig beschlossen:

„Auf Grund der seitherigen Erfahrungen ist ein Gehalt von 0,025 Kupfer in einem Kilogramm Conserven als der Gesundheit nicht schädlich zu erachten."

Man war allgemein der Ansicht, diesen Gehalt als zulässig zu betrachten.

Anders verhielt sich die (internationale) Versammlung von Nahrungsmittel-Chemikern und Mikroskopikern in Wien 1891, an der allerdings vorwiegend österreichische Experten theilnahmen. Dieselbe beschloss [3]):

„Es möge die Anwendung des Kupfers zur Färbung der Gemüseconserven verboten werden."

In den technischen Erläuterungen zum Farbstoffgesetz wird dann noch bezüglich des Kupfers bemerkt:

Arsenhaltiges Kupferoxyd wurde gefunden in grünem Imperialpapier, welches zu Convoluten mancherlei Art, namentlich für Tabak, benutzt wurde . . .

Das Material zur Darstellung von unechten Metallfarben, unter welcher Bezeichnung sowohl die Blattmetalle als auch die Bronce- und Brokatfarben verstanden sein sollen, ist Kupfer, Zinn, Zink, zum grössten Theil eine Zn-Cu-Legirung. Aus den Blattmetallen werden alsdann die Brokatfarben und Broncefarben hergestellt . . .

Kupferhaltige Präparate als Haarfärbemittel, z. B. Puder: Kupfer-Zinn-Zinklegirungen . . .

Oesterreich.

Das österreichische Nahrungsmittelgesetz ist zur Zeit noch Entwurf. Für unsere Frage kommen folgende Ministerial-Verordnungen in Betracht.

---

[1]) Auf dieser Versammlung hat *Lehmann* seine auf dem VII. internat. hygien. Congress in London, 13. Aug. 1891, geäusserten Bedenken gegen die Kupferung der Conserven fallen lassen.

[2]) Bericht über die XI. Vers. der freien Verein. 1892, S. 40.

[3]) Zeitschr. für Nahrungsmittelchemie u. Hygiene und Vierteljahrsschrift über d. Fortschritte auf d. Gebiete d. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel 1891, S. 557.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0122-4 DFG

Verordnung des Oesterreichischen Staatsministeriums, betr. die Verwendung von Giftfarben etc. 1. Mai 1886.

§ 1. Die Verwendung von Farben, welche Metalle (Fe ausgenommen) ... enthalten, ist bei Genussartikeln aller Art (Esswaaren und Getränken) ... verboten.

§ 2. Zum Färben oder Bemalen von Kinderspielsachen dürfen Präparate und Farben, welche Arsen, Antimon, Blei, Cadmium, Kupfer, Cobalt, Nickel, Quecksilber (reinen Zinnober ausgenommen), Zink oder Gummigutt enthalten, nicht verwendet werden.

§ 6. Ueberhaupt ist bei Bereitung von Genussmitteln, von Ess- und Kochgeräthen, von Bekleidungsgegenständen und jeder Art von Toilettenartikeln die Verwendung solcher Substanzen untersagt, welche in der Art und Form, in welcher sie zur Verwendung kommen, die Gesundheit gefährden.

Verordnung des Ministeriums des Innern, betr. Verwendung unverzinnter Kupfergefässe bei der fabrikationsmässigen Erzeugung der Gemüseconserven. 5. Juni 1888.

1. Die in Verwendung kommenden Kupfergefässe müssen stets blank gescheuert und trocken gehalten und derart aufgestellt sein, dass sie vor der Einwirkung saurer Dämpfe und vor der Benutzung mit säure- und salzhaltigen Flüssigkeiten geschützt bleiben.

2. Bei ihrer Gebrauchsnahme ist darauf zu achten, dass sie sorgfältig gereinigt sind und ihre innere Wandung eine blanke, metallglänzende Oberfläche besitzt.

3. Es ist strengstens verboten, den Gemüsen, sei es vor oder während des Aufkochens auch nur die geringste Menge einer Cu-Verbindung zuzusetzen oder in das Siedegefäss Substanzen zu bringen, welche die Auflösung des Kupfers aus der Gefässwand begünstigen.

4. Bei dem Aufkochen der Gemüse in dem Kupferkessel ist jede Manipulation zu vermeiden, durch welche die Aufnahme von Cu vermittelt würde. Die Gemüse müssen nach dem Aufkochen in noch heissem Zustande aus dem Kupfergefäss entleert werden und wird ein längeres Belassen in demselben einer Umgehung des in Punkt 3 ausgesprochenen Verbotes gleichgestellt.

5. Die Verwendung unverzinnter kupferner Seiher zum Aufnehmen der aufgekochten Gemüse ist verboten.

Ferner kommt in Betracht eine Verordnung, die Einfuhr kupferhaltiger Gemüseconserven betr. (Veröffentlichungen des kaiserlichen Gesundheitsamtes 1890, S. 373).

In Folge einer Beschwerde, dass ausländische mit Cu-Salzen versetzte Conserven wegen ihrer durch diesen Zusatz erzielten schönen Farbe einen bedeutend grösseren Absatz als inländische nicht gefärbte Conserven finden, wodurch die einheimische Industrie gefährdet und überdies den bestehenden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0123-9 DFG

sanitätspolizeilichen Vorschriften entgegengehandelt wird, sind die k. k. Zollämter angewiesen worden, die Controlle der einlangenden ausländischen Gemüseconserven rücksichtlich ihres Kupfergehaltes strengstens zu handhaben und alle auch nur im geringsten kupferhaltigen derlei Conserven zur Einfuhr nicht zuzulassen.

Oesterreich verbietet also nicht nur die Kupferung der Conserven in Oesterreich selbst, sondern verbietet auch die Einfuhr gekupferter strengstens. Conserven, die „nicht im geringsten kupferhaltig" sind, gibt es aber gar nicht (vergl. oben S. 8) und die in den (in Oesterreich zugelassenen) blanken Kupferkesseln bereiteten Conserven werden stets sogar einen mehr als „normalen" Kupfergehalt besitzen.

Schweiz.

Ein allgemeines schweizerisches — eidgenössisches — Lebensmittelgesetz gibt es noch nicht, wird aber angestrebt. Die Lebensmittelpolizei ist cantonal. Folgende Verordnungen sind zur Zeit in Geltung:

Verordnung, betr. Lebensmitteluntersuchung. Canton Luzern. 17. März 1880.

§ 12. Branntwein. Der Kupfergehalt darin darf nicht so gross sein, dass 15 ccm mit gleichviel destillirten Wassers verdünnt mit Blutlaugensalz sofort oder nach dem Stehen einen rothbraunen Niederschlag geben oder dass 120 g des Branntweins innerhalb 24 Stunden auf blankem Eisen eine Ablagerung von Kupfer zeigen oder dass Ammoniak, in beliebiger Menge zugesetzt, eine deutliche blaue Färbung hervorruft.

Verordnung, betr. die Verwendung gifthaltiger Farbstoffe. Canton Zürich. 26. October 1886.

§ 1. Zum Verkaufe bestimmte Lebensmittel dürfen keine Farbstoffe enthalten, welche aus Verbindungen der Metalle Antimon ... Kupfer ... hergestellt sind.

Bezüglich Umhüllungen und Kinderspielwaaren ungefähr wie Bern (s. unten).

Règlement sur les denrées alimentaires et les boissons. Canton de Genève. 26 Avril 1889.

Art. 41 (lait). L'emploi du plomb, du zinc, du fer galvanisé ou du cuivre non étamé à l'étain fin est interdit dans leur fabrication.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0124-5 DFG

Art. 60. Il est défendu de se servir pour colorier les bonbons, dragées, confitures, marmelades et liqueurs des couleurs suivantes: composés de cuivre ...

Art. 61. Il est défendu d'envelopper directement ou de couler des sucreries dans des papiers ... coloriés avec l'une des substances ci-dessus indiquées.

Vollziehungsverordnung (28. November 1891) zum Gesetz, betr. die öffentliche Gesundheitspflege. Canton Thurgau. 13. Juli 1890.

§ 32. (Gebrannte geistige Getränke.) Ein Gehalt an gesundheitsschädlichen Metallsalzen ist unzulässig.

§ 57. Zusätze von Kupfervitriol und Alaun zum Brodteig sind nicht gestattet.

Im § 62, der in seinem ersten Absatz mit dem deutschen Gesetze übereinstimmt, werden als gesundheitsschädliche Farbstoffe bezeichnet: Farbstoffe, zu deren Herstellung verwendet worden ist ... Kupfer ...

Im § 63 werden für Herstellung von Gefässen und Umhüllungen von Lebens- und Genussmitteln zugelassen die schwerlöslichen Verbindungen ... Kupfer, Zink und Zinn und deren Legirungen als Metallfarben (mit Oel aufgetragen). Zugelassen sind auch (§§ 64 und 65) diese Kupferverbindungen bei Herstellung von Kinderspielwaaren und cosmetischen Mitteln.

Verordnung, betr. den Verkehr mit Lebensmitteln. Canton St. Gallen. 5. August 1892.

Art. 28 (Brod). Der Zusatz von Kupfervitriol und Alaun ist verboten.

Art. 38. Die Verwendung von gesundheitsschädlichen Farbstoffen zur Fabrikation aller Arten Conditoreiwaaren (Mehl- und Teigwaaren, Art. 26) ist verboten. Solche sind: a) Farbstoffe, welche Antimon, Arsenik, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer ... enthalten.

Art. 43. In grünen Gemüseconserven darf der Gehalt an Kupfersalzen im Maximum 10 mg Kupfer auf 100 g der frischen Conserven betragen. Der Verkauf von Conserven mit höherem Kupfergehalt ist verboten.

Art. 58. Kupferhaltende neue Weine (Sauser) dürfen nicht ausgeschenkt werden, so lange sie mehr als 10 mg Kupfer pro Liter enthalten.

Art. 71. Branntweine und Liqueure dürfen keine gesundheitsschädlichen Metallsalze (Kupfer, Blei, Zink etc.) enthalten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0125-1 DFG

Verordnung, betr. die Verwendung gifthaltiger Farbstoffe. Canton Zürich. 25. August 1892.

§ 1. Zum Verkaufe bestimmte Lebensmittel dürfen keine gesundheitsschädlichen Farbstoffe enthalten. Als solche sind zu betrachten: a) Farbstoffe, welche aus Verbindungen der Metalle Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer . . . hergestellt sind etc.

§ 2. Bei der Herstellung von Gefässen und Umhüllungen, welche zum Aufbewahren oder Verpacken von zum Verkaufe bestimmten Lebensmitteln dienen, dürfen von den in § 1 aufgeführten Farbstoffen nur verwendet werden: . . . Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen als Metallfarben (mit Oel aufgetragen).

§ 4. Bei der Herstellung von cosmetischen Mitteln . . . dürfen von den in § 1 aufgeführten Stoffen nur verwendet werden . . . Kupfer, Zink und Zinn und deren Legirungen als Puder.

Verordnung, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln etc. Canton Bern. 15. November 1892.

Im § 1 werden die gesundheitsschädlichen Farben aufgeführt; unter ihnen figuriren a) Farbstoffe, zu deren Herstellung Verbindungen der folgenden Metalle verwendet worden sind: Antimon . . . Kupfer . . .

§ 2. Zur Verpackung und Aufbewahrung der zum Verkaufe bestimmten Nahrungs- und Genussmittel dürfen Umhüllungen und Gefässe, welche mit gesundheitsschädlichen Farben (§ 1) gefärbt sind, nicht Verwendung finden, sofern die Färbung nicht in der Weise hergestellt wird, dass vom betreffenden Nahrungs- oder Genussmittel kein Farbstoff aufgenommen werden kann.

Bei Kinderspielwaaren sind Metallverbindungen (ausser Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber), also auch Kupfer, anzuwenden erlaubt, wenn sie als Oelfarben aufgetragen oder mit Firniss bedeckt sind.

Die überwiegende Mehrzahl der schweizerischen Verordnungen stellt sich also etwa auf den Standpunkt der deutschen Gesetze. Bemerkenswerth jedoch ist, dass St. Gallen 0,1 Cu pro kg frischer Conserven und 0,01 Cu pro Liter Most (aus gekupferten Reben) als zulässig bezeichnet, und Luzern Spuren Kupfer im Branntwein — wohl Kirsch? — duldet; Thurgau dagegen den Zusatz von Kupfervitriol zum Brodteig ausdrücklich verbietet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0126-6 DFG

Italien.

Das neue italienische Nahrungsmittelgesetz bestimmt Folgendes über das Kupfer:

Regolamento speciale per la vigilanza igienica sugli alimenti, sulle bevande e sugli oggetti d'uso domestico. 3. August 1890.

Art. 130 (VII. Conserve) lautet:

„Le conserve preparate con prodotti naturalmente colorati non devono contenere materie colorante estranee; sarà ammesso nelle conserve l'uso dei sali di rame (Kupfersalze) nella proporzione di un decigramma per chilogramma in peso (0,1 pro kg).

Art. 134 (XV Confetti). È proibita la vendita di confetti e preparati zuccherini: a) colorati con sostanza nocive, ... c) contenenti materie minerali ... d) alterati o contenenti composti tossici.

Art. 149 (XIX. Spiriti e bevande alcooliche). È inoltre vietato di vendere acquavite, rhum, cognac, kirsch, arrac, liquori, tinture ed essenze contenenti acido cianidrico in dose nocica, acidi minerali, metalli tossici etc.

Art. 153 (XX. Aceto). È proibito di vendere a scopo alimentare aceto ottenuto da vino corrotto, oppure aceto guasto e contenente: ... c) metalli tossici o sostanze coloranti nocive.

Art. 160. È proibita la vendita di farina ... b) mescolate con sostanze minerali, come allume, solfato di rame ...

Art. 166 (XXVII. Profumerie, cosmetici, dentrifici) verbietet: colori nocivi, nimmt aber ausdrücklich aus: ... „non è applicabile al solfato di bario, al solforo di cadmio, all' ossido di zinco, al solforo di zinco, come pure al rame ...

Das Gesetz wird durch folgende Erlasse ergänzt:

Runderlass über die mit Kupfersalzen grün gefärbten Conserven[1]). 27. April 1891.

Zu endgültiger Regelung des Art. 130 des Reglements vom 3. August 1890, der 0,1 Cu pro kg zulässt, wird angeordnet,

dass die Wirksamkeit der Vorschrift ... erst von dem Zeitpunkt an beginnt, in welchem sie in die Gesundheitsreglements der einzelnen Gemeinden aufgenommen ist und mit ihnen die gesetzliche Genehmigung erhalten hat ...

---

[1]) Riv. d'igiene e san. pubbl. 1891, p. 334; Veröffentlichungen des kais. Gesundheitsamtes 1892, S. 133.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0127-2 DFG

Königl. Verordnung, betr. den Gehalt der Conserven an Kupfer[1]). 7. Februar 1892.

Auf Grund des Sanitätsgesetzes vom 22. December 1888 und des Art. 130 der Verordnung vom 3. August 1890 wird bestimmt:

Art. 1. Die in den Nahrungsmittelconserven enthaltenen Mengen an Kupfersalzen, von welchen in dem Art. 130 die Rede ist, müssen auf metallisches Cu berechnet werden. Nur jene Conserven werden beanstandet werden, welche mehr als 1 dcg metallisches Cu auf jedes Kilogramm des Gewichts enthalten.

Das Verzeichniss der schädlichen Farben (Rundschreiben vom 8. Juli 1890) wird im letzten Absatz der Tab. A dahin abgeändert, dass es jetzt dort heisst: „Kupfersulfat wird in grünen Gemüseconserven in Mengen von 1 dcg metallischen Cu auf 1 kg des conservirten Materiales zugelassen."

Ein Ministerialbeschluss betr. gesundheitsschädliche Farben vom 18. Juni 1890 gibt ein Verzeichniss derjenigen Farben, die bei der Bereitung von Nahrungsmitteln und Getränken, dem Färben von zur Einhüllung von Nahrungsmitteln dienenden Papieren, zum Färben von Gefässen, die zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln bestimmt sind, nicht verwendet werden dürfen. Darunter befinden sich:

Bergblau,	Bremer Grün,
Kupferindigo,	Kupfergrün,
Blaue Asche,	Berggrün.

Conservekupfer wird bis zu 0,1 Cu pro kg zugelassen.

Frankreich.

In Frankreich gibt es ein Nahrungsmittelgesetz neuesten Datums nicht. Alle Ordonnances, Arrêtés etc. nehmen daher Bezug auf noch nicht aufgehobene Gesetze (lois) vom 16. August 1790, 22. Juli 1791, 7. August 1850 sowie des Loi tendant à la répression plus efficace de certaines fraudes dans la vente des marchandises vom 1. April 1851 und verschiedene Arrêtés (Regierungsverordnungen, z. B. vom 12. Messidor des

[1]) Gazetta uffiziale 1892, Nr. 50, p. 861; Veröffentl. des kais. Gesundheitsamtes 1892, S. 335.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0128-8 DFG

Jahres VIII, 3. Brumaire des Jahres IX u. a.), Ordonnances (Erlasse der Präfecten, z. B. vom 18. Juli 1882, 21. Mai 1885, 5. Februar 1889, 7. Mai 1889, 31. December 1890 u. a.), Circulaires ministérielles (Rundschreiben, z. B. vom 17. Dezember 1888, 16. Januar 1889 u. a.) und durch den Minister des Innern zur öffentlichen Kenntniss gebrachte Beschlüsse des Comité consultatif d'hygiène publique de France (z. B. vom 7. Mai 1889, 29. August und 29. September 1890), einer alle Fragen der Hygiene consultativ beurtheilenden Behörde.

Im Allgemeinen erfolgt die Regelung der Materie durch Präfecturverfügungen.

Die Ordonnances du Préfet de Police von Paris sind, da auf den Beschlüssen des Pariser Comité consultatif fussend, in der Regel auch für das übrige Frankreich maassgebend.

Für unsere Frage kommen folgende Verfügungen in Betracht:

Instruction du Conseil d'hygiène publique etc. du Départ. de la Seine vom 15. April 1862.

§ II. Substances dont il est défendu de faire usage dans la préparation des bonbons, pastillages, dragées et liqueurs.

Darunter finden sich: les composés de cuivre, les cendres bleues.

Im § III werden die Mittel zur Erkennung der verbotenen Farben angegeben (Kupfer durch die Ammoniakreaction). Dann folgt:

§ VII. Étamage.

Il est indispensable que les vases de cuivre soient toujours étamés avec soin, car il suffit souvent qu'une surface peu étendue soit découverte pour déterminer des accidents. Il importe aussi de faire observer que ce n'est pas seulement en laissant séjourner des aliments dans des vases de cuivre mal étamés que ce métal peut causer des empoisonnements mais que le cuivre peut se mêler avec certains aliments pendant la cuisson; la précaution de les retirer de ces vases immédiatement après leur cuisson ne donnerait qu'une fausse sécurité. Dans tous les cas, il n'est pas prudent de laisser séjourner des aliments dans des vases de cuivre même les mieux étamés; car il est certains condiments qui peuvent attaquer l'étamage et le cuivre qui est au-dessous; les accidents ont été déterminés par cette négligence.

Il est surtout trés dangereux de faire bouillir du vinaigre dans des bassines de cuivre ou de laisser dans ces bassines du vinaigre bouillant, afin de donner aux fruits ou légumes une belle couleur verte; il est plus dangereux encore, ainsi que cela se pratique souvent de faire rougir d'abord la bassine, d'y introduire le vinaigre et de l'y faire bouillir. Dans l'un et dans l'autre cas, il se forme des sels solubles de

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0129-6 DFG

cuivre qui peuvent donner lieu à des accidents. Les observations qui précèdent s'appliquent également aux vases de maillechort et d'argent au second titre. Les substances acides et le sel de cuisine mêlés aux aliments peuvent attaquer ces vases et former des composés de cuivre qui tous sont de véritables poisons.

Im § VIII wird auch noch des Orangenblüthen- und des Rosenwassers gedacht und als Prüfung auf Kupfer das gelbe Blutlaugensalz empfohlen:

„Avec l'eau de fleurs d'oranger altérée par une faible quantité de sel de cuivre une coloration rosée, puis un précipité brun-marron. On obtient immédiatement un précipité brun-marron, si la quantité de sel de cuivre est assez considérable."

Indépendamment des précautions ci-dessus indiquées, il importe que les personnes qui reçoivent de l'eau de fleurs d'oranger dans des estagnons de cuivre la mettent immédiatement dans d'autres vases qui ne soient pas métalliques.

Ordonnance concernant les sucreries colorées, les substances alimentaires, les ustensiles et vases de cuivre et autres métaux. Paris, 15 juin 1862.

Titre III.

XIV. Les ustensiles et vases de cuivre ou d'alliage de ce métal dont se servent les marchands de vins, traiteurs, aubergistes, restaurateurs, pâtissiers, confiseurs etc. devront être étamés à l'étain fin et entretenus constamment en bon état d'étamage.

XV. Il est enjoint aux chaudronniers, étameurs, ambulants et autres de n'employer que de l'étain fin de commerce pour l'étamage des vases de cuivre avant servir aux usages alimentaires ou à la préparation des boissons.

XVII. Il est défendu de renfermer de l'eau de fleurs d'oranger ou toute autre eau destillée dans des vases de cuivre.

XIX. Il est défendu ... aux débitants de sel de se servir de balances de cuivre, aux nourrisseurs de vaches, crêmiers et laitiers de déposer le lait dans des vases de ... cuivre, aux fabricants d'eaux gazeuses, de bière ou de cidre et aux marchands de vins et destillateurs de faire passer par des tuyaux aux appareils de cuivre ... Toutefois, les vases et ustensiles de cuivre dont il est question au présent article pourront être employés, s'ils sont étamés à l'étain fin.

XX. Il est défendu aux raffineurs de sel de se servir de vases et instruments de cuivre ...

XXI. Il est défendu aux vinaigriers, épiciers, marchands de vins, traiteurs et autres de préparer, de déposer, de transporter, de mesurer, de conserver dans des vases de cuivre ou de ses alliages non étamés ou dans des vases faits avec un alliage dans lequel entrerait l'un des métaux désignés ci-dessus, aucun liquide et aucune substance alimentaire, susceptibles d'être altérés par le contact de ces métaux.

XXIII. Les vases d'étain employés pour contenir, déposer ou préparer des substances alimentaires ou des liquides, ainsi que les lames de même métal

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0130-8 DFG

qui recouvrent les comptoirs des marchands de vins ou de liqueurs, ne devront contenir au plus que 10 % de plomb ou des autres métaux qui se trouvent ordinairement alliés à l'étain de commerce.

Ordonnance concernant la coloration des substances alimentaires, les papiers et cartons servant à les envelopper et les vases destinés à les contenir vom 31. December 1890

sowie ein auf die Verordnung „relative à la falsification des denrées alimentaires" vom 4. August 1890 sich stützendes Arrêté und ein auf eine Verordnung vom 17. Juni 1891 Bezug nehmendes Arrêté vom 17. December 1890 führen die schädlichen und die unschädlichen Farben besonders auf (liste de matières colorantes inoffensives et liste de couleurs réputées toxiques). In letzterem Arrêté figuriren unter den schädlichen Farben:

4. Composés de cuivre.

Hydroxyde (cendre verte, vert minéral, vert de Brême, de Brunswick ou de montagne, verts de quercitron et de fustet ou mélanges d'hydroxyde de cuivre avec les matières colorantes de ces végétaux), hydrocarbonate (bleu minéral, bleu de Brême, cendre bleue, bleu de montagne, vert malachite), acétate basique (verdet, vert-de-gris), chromates, stannates et phosphates.

In der Uebersicht der Beschlüsse des Comité consultatif d'hygiène de France 1891 ist bemerkt, dass Papier zum Einhüllen von Nahrungsmitteln nicht enthalten darf:

Composés de cuivre, cendres bleues, bleu de montagne.

Eine Verordnung des Handelsministers vom 18. August 1887, Coloration des jouets d'enfants betr., verfügt:

§ 1er. Il est défendu d'employer pour colorier les jouets d'enfants . . . les sels de cuivre, comme les cendres bleues.

Bezüglich der Conserven ist zu bemerken, dass die auf dem Nahrungsmittelgesetz vom 7. August 1850 fussende Ordonnance de police du 18 juillet 1882, concernant l'emploi des vases et des sels de cuivre dans la préparation et la vente des conserves de fruits et de légumes destinés à l'alimentation, die die Anwendung von kupfernen Gefässen und den Zusatz von Kupfersalzen verbot, auf Grund eines Ministerialerlasses durch die Ordonnance concernant les sels de cuivre employés au reverdissage des conserves alimentaires vom 7. Mai 1889 aufgehoben wurde. Der 1889 publicirte Ministerialerlass lautet:

„Le ministre de l'intérieur après avoir pris l'avis du Comité

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0131-4 DFG

consultativ d'hygiène publique de France et sur le rapport de M. *Grimaux* a décidé qu'il n'y avait pas lieu d'interdire le procédé actuel de reverdissage des conserves alimentaires à l'aide de sels de cuivre, rien dans l'état actuel de nos connaissances scientifiques sur la digestibilité de ce sel ne démontrant la nocuité de ce procédé."

Auf dem Wege der Verordnung ist niemals ein bestimmter Kupfergehalt als Grenze angegeben worden. Die vorstehende Verfügung duldet die Conserven auch mit stärkstem Kupfergehalt und erklärt die Kupferung für unschädlich.

Es ist dies das Resultat langer Verhandlungen, die in dem Gutachten des Comité consultatif vom 12. November 1860 wurzeln, welches (von *Bussy, Ville* und *Tardieu* abgefasst) lautet:

„L'introduction de sels de cuivre dans la préparation des fruits et des légumes verts a été constatée; si les doses extraites des produits examinés n'ont pas paru, en général, de nature à produire des accidents sérieux, la présence d'une substance éminemment vénéneuse dans ces denrées alimentaires, et en proportion indéterminée, constitue un danger que l'on ne peut méconnaître et que l'administration ne saurait tolérer. Le comité n'hésitera donc pas, nous le pensons, à approuver la proposition du Conseil d'hygiène et de salubrité de la Seine et à proposer à M. le ministre d'interdire d'une manière générale l'emploi des sels et des vases de cuivre dans la préparation des fruits et des légumes."

Eingeleitet wurden die Verhandlungen durch eine 1877 eingereichte Eingabe der Conservenfabrikanten an den Minister des Innern, er möge die Verordnung vom 20. December 1860 abändern, welche lautet:

„Il est interdit aux fabricants et commerçants d'employer des vases et des sels de cuivre dans la préparation des conserves de fruits et de légumes destinés à l'alimentation",

ein von *Pasteur* 1877 abgegebenes Gutachten über gekupferte Conserven, in dem gefordert wurde, dass die gekupferten Conserven auf der Etiquette den Vermerk tragen sollten: „Conserves verdies par les sels de cuivre" und ein Gutachten vom Conseil d'hygiène et de salubrité de la Seine, die Kupferung der Conserven betr. vom Jahre 1880, sowie ein solches des Comité consultatif d'hygiène publique vom Jahre 1877, welches lautet:

„Les préparations de cuivre sont toxiques et si l'on prétend

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0132-9 DFG

qu'il ne peut y avoir d'empoisonnement avec les doses employées au reverdissage, qui pourrait affirmer l'innocuité dans l'alimentation journalière, de faibles doses de cuivre longtemps continuées? L'état de suspicion dans lequel se trouvent placés les produits dont il s'agit peut, s'il se perpétue, nuire à la considération et aux intérêts de notre commerce à l'étranger."

Brouardel, *Riche* und *Magnier* hatten dann aber 1880 ihr Urtheil dahin abgegeben, „que les quantités de sulfate de cuivre découvertes dans les conserves saisies ne constituent pas une falsification" und „que le cuivre aux doses où il a été trouvé dans les conserves n'est point susceptible de nuire à la santé."

Daraufhin beschloss der Conseil d'hygiène auf Grund des Berichtes seiner Commission (*Pasteur, Poggiale, Brouardel*) [1]):

„L'administration peut tolérer l'usage du verdissage des conserves alimentaires par les sels de cuivre à la condition, que sur les boîtes de conserves soit imprimée en caractères lisibles la declaration de la substance par laquelle ce verdissage a été obtenu."

Das Votum wurde von der Société de médecine publique et d'hygiène professionnelle angegriffen und von *Riche* vertheidigt, der dann vorschlug, den Kupfergehalt zu fixiren [2]). Er sagt:

„On pourrait se baser sur ce fait, que la quantité de cuivre fixée par les légumes qui en exigent le plus pour être verdis convenablement n'atteint pas 4 mg par 100 grammes et poursuivre les fabricants, qui introduiraient dans leurs conserves une dose de cuivre supérieure à cette quantité."

Diesem Vorschlage schlossen sich *Brouardel* und *Galippe* an [3]).

Diese Menge (0,04 pro kg) geht über die für Erbsen gefundene kleinste, zur Reverdissage nothwendige Menge Kupfer hinaus, die *Gautier* und *Bouchardat* auf dem Hygienischen Congress in Paris August 1878 als zulässig zu dulden vorschlugen: nämlich 0,018 Cu pro kg frisches Gemüse. Sie wurde gewählt mit Rücksicht darauf, dass einige chlorophyllreichere Gemüse (z. B. Bohnen) mehr Kupfer zur Reverdissage brauchen, als die (chlorophyllarmen) Erbsen. An diesem Vorschlage, der von dem Hygienischen Congresse gutgeheissen wurde, hält *Gautier* auch in seinem Werke:

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1880, I, p. 330.
[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1880, II, p. 144.
[3]) Ann. d'hygiène publ. 1880, p. 193 u. 531.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0133-5 DFG

„Le cuivre et le plomb etc.“ [1]) fest. Er sagt mit Recht: „Ces quantités sont un peu supérieures à celles qui ont été trouvées dans les blés et les farines, mais inférieures à celles que l'on a dosées dans les chocolats de qualité médiocre [2]).“

Belgien.

In Belgien ist das Loi relative à la falsification des denrées alimentaires vom 4. August 1890 und die königliche Verordnung (Arrêté royal) vom 10. December 1890 maassgebend, zu welcher folgende Verfügungen erlassen wurden.

Règlement relatif à la coloration artificielle des denrées alimentaires (10. December 1890)

bestimmt: Art. 1er. „Il est défendu d'employer pour la coloration des denrées alimentaires — aucune matière colorante vénéneuse.“

Auch das

Règlement relatif aux ustensiles, vases etc. employés dans l'industrie et le commerce des denrées alimentaires (10. December 1890)

spricht nur von „matières vénéneuses ou nuisibles à la santé“.

Als Ausführungsbestimmungen sind zu betrachten:

Emploi de vases et ustensiles en cuivre ainsi que de tuyaux en plomb étamé pour pompes à bière (Circulaire interprétative du règlement du 10 décembre 1890), 15. Juni 1891 [3]).

Darin heisst es:

On m'a également demandé, si les pompes en cuivre pour le débit de la bière sont comprises parmi les ustensiles nuisibles ou dangereux visés par l'arrêté royal du 10 déc. 1890. C'est à dessein qu'on a omis de citer ce métal dans le règlement, l'action du cuivre dans l'économie laissant encore, comme vous le savez, quelques doutes que la science n'a pu, jusqu'à présent, suffisamment éclaircir. . . . Le cuivre pur (cuivre rouge) ou un alliage de cuivre avec un métal réputé non dangereux, exempts de tout composé nuisible à la santé, peuvent donc seuls être envisagés comme tolérés par les règlements. . . . L'emploi d'ustensiles en cuivre rouge, tels que robinets, corps de pompe, tuyaux

---

[1]) p. 88.

[2]) Vergl. die Zahlen auf S. 6.

[3]) Moniteur Belge, p. 1775; Veröffentlich. d. kaiserl. Gesundheitsamtes 1892, S. 351.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0134-1 DFG

etc., dont toutes les parties mises en contact avec la denrée alimentaire ne pourraient être facilement visitées et nettoyées, de façon à empêcher la présence à leur surface de quantités notables de vert-de-gris, est également interdit.

Ministerialerlass, betr. das Färben von Nahrungsmitteln [1]). 17. Juni 1891.

In Ausführung des Art. 1 des Arrêté royal vom 10. December 1890 wird eine Liste der schädlichen und unschädlichen Farben publicirt. Unter den schädlichen (Art. 2) figuriren:

Composé de cuivre: Hydroxyde (cendre verte, vert minéral, vert de Brême, de Brunswick ou de montagne, verts de quercitron et de fustet ou mélanges d'hydroxyde de cuivre avec les matières colorantes de ces végétaux), hydrocarbonate (bleu minéral, bleu de Brême, cendre bleue, bleu de montagne, vert malachite), acétate basique (verdet, vert-de-gris), chromates, stannates et phosphates.

Auch in Belgien ist die Frage der Kupferung oft Gegenstand der Verhandlungen der betheiligten Körperschaften gewesen. So fand 1877/78 in der Soc. de Médecine de Gand eine lebhafte Discussion über die Giftigkeit der Kupfersalze, besonders mit Rücksicht auf ihre Verwendung bei der Brodbereitung statt, in der sich *du Moulin* und *Tillieux* für die Ungiftigkeit, *Morel* und *de Ridder* für die Giftigkeit aussprachen. Auch in dem berühmten Gurkenprocesse 1883 erzielte *du Moulin* ein freisprechendes Erkenntniss.

1886 beschäftigte sich dann die Académie royale de médecine de Belgique mit der Kupferung. Die Académie beschloss am 26. Juni 1886:

1. Le cuivre combiné aux aliments dans les proportions dans lesquelles on l'a rencontré n'est pas dangereux.

2. Notamment le reverdissage des conserves alimentaires au moyen des sels de cuivre est absolument inoffensiv.

Trotzdem wird an die Regierung berichtet:

„Les composés de cuivre ne sont pas seulement inutiles dans les aliments, ils y sont nuisibles."

Wie ersichtlich, ist man also in Belgien zu einem anderen Resultate gelangt, wie in Frankreich.

---

[1]) Moniteur Belge 1891, p. 1774; Veröffentlich. d. kaiserl. Gesundheitsamtes 1892, S. 298.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0135-6 DFG

Spanien.

In Spanien ist folgende Verfügung durch das Staatsministerium erlassen worden:

Königl. Verordnung, betr. das vollständige Verbot des Gebrauchs von Kupfersalzen zum Färben von Nahrungsmitteln[1]). 9. December 1891.

Der königl. Gesundheitsrath erklärt darin:

„dass keine Substanz, welche in kleinen Mengen in den Magen gebracht, mehr oder minder schwere Störungen der Gesundheit verursachen kann, als unschädlich angesehen werden darf. Das ist ein allgemeiner Grundsatz, welcher für die Kupfersalze ohne Ausnahme und nicht nur bei einer bestimmten Classe von Nahrungsmitteln gilt. . . . Die Meinungen der Sachverständigen gehen über die Mengen von Kupfersalzen, welche der Magen aufnehmen kann, ohne dass irgend eine Gesundheitsstörung erzeugt wird, sehr aus einander. . . .

Nach den bisherigen Erfahrungen könnte man, um die mit der Grünfärbung von Gemüsen beschäftigten Fabriken nicht zu schädigen, den Gebrauch der Kupfersalze zwar nicht, wie in Frankreich, ohne irgend eine Beschränkung, aber in kleinen Mengen, etwa 10—12 mg auf je 1 kg eingemachter Gemüse gestatten. Wenn aber diese Kupfermenge einmal zugelassen ist, wird die Unwissenheit der Leiter derartiger Fabriken oder der Wunsch, die Grünfärbung zu verstärken, um durch dieselbe ein dem Consumenten gefälligeres Aussehen herbeizuführen, zu sehr vielen Missbräuchen Anlass geben können, es ergibt sich daher die Nothwendigkeit, den Gebrauch von Kupfersalzen zum Färben von Nahrungsmitteln überhaupt zu verbieten, um so mehr, als die öffentliche Gesundheit gefährdet ist. Es steht zwar fest, dass die Wissenschaft Mittel hat, um die Missbräuche aufzudecken, welche durch Verwendung grösserer als der gesetzlich etwa gestatteten Kupfermengen verübt werden; denn zur Entdeckung des Missbrauches würde es genügen, eine Probe der Conserven der Analyse zu unterwerfen, aber in der Praxis ist es nicht möglich, diese Mittel immer zu gebrauchen und die Operationen alle Tage und zu allen Stunden mit Tausenden von Büchsen, welche unablässig über unsere Grenzen gelangen — Paris allein verkauft 24 Millionen Büchsen jährlich — auszuführen. Da andererseits diese Conserven nicht eine nothwendige Nahrung, sondern eine Luxusspeise sind, welche vortheilhaft sowohl in hygienischer als in wirthschaftlicher Beziehung durch die nicht künstlich gefärbten ersetzt werden kann, so muss der Gebrauch der Kupfersalze zum Grünfärben der Nahrungsmittelconserven überhaupt verboten werden.

---

[1]) Boletin de sanidad 1891, Nr. 6, S. 633; Veröffentlich. d. kaiserl. Gesundheitsamtes 1892, S. 875.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0136-2 DFG

England.

Die Engländer stellen sich bekanntlich auf den Standpunkt, dass Alles erlaubt ist, was die Gesundheit nicht schädigt, und überlassen es den Sachverständigen der Gerichte, zu entscheiden, was als „gesundheitsschädlich" zu betrachten ist. Der Paragraph des

Act to repeal the adulteration of Food Acts and to make better provision for the Sale of Food and Drugs in a pure state vom 11. August 1875

lautet:

No person shall mix, colour, stain or powder, or order or permit any other person to mix, colour, stain or powder, any article of food with any ingredient or material so as to render the article injurious to health, with intent that the same may be sold in that state, and no person shall sell any such article so mixed, coloured, stained, or powdered under a penalty in each case not exceeding fifty pounds for the first offence; every offence, after a conviction for a first offence shall be misdemeanor, for which the person, on conviction, shall be imprisoned for a period not exceeding six months with hard labour.

Auch der

Act to consolidate and amend the laws relating to Public Health vom 5. August 1891

bestimmt nichts Anderes.

Dänemark.

Das dänische Gesetz bezüglich Untersuchung der Nahrungsmittel, Lov om Undersogelse af Levnedsmidler vom 9. April 1891, enthält keine besondere Bestimmungen. Der Forslag til Lov om Handel med samt Opbevaring og Anvendelse af Gift og andre for Sundheden farlige Stoffer, welcher in § 14 das Kupfer unter den giftigen Farben aufführt, ist noch nicht Gesetz.

Russland.

Im 13. Bande der russischen Gesetzgebung § 876 des ärztlichen Ustaw[1]) ist gesagt: „Es ist streng verboten, dass die Ge-

[1]) Ich verdanke diese Angaben Excellenz von *Trapp*, meinem verehrten Collegen in St. Petersburg.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0137-8 DFG

fässe, in welchen Confecte, Conserven und jegliche Nahrungsmittel oder Genussmittel, auch Getränke, bereitet werden, aus solchen Bestandtheilen zusammengesetzt sind, welche Gesundheitsschädliches an benannte Speisen abgeben. Die Gefässe müssen verzinnt oder glasirt sein."

§ 877 lautet: „Die Handwerker, welche diese Gefässe fertigen und verkaufen, sind ebenso verpflichtet, keinerlei gesundheitsschädliche Gefässe zu führen und zu verbreiten."

§ 878. Der Kwas (Halbbier) muss in Fässchen aufbewahrt werden, welche nicht Krähne von Kupfer führen.

Ueberall an anderen Stellen, an welchen von Nahrungsmitteln die Rede ist, verbietet das Gesetz die Anwesenheit schädlicher Metalle, „zu denen Kupfer, Blei, Arsen und Antimon gehören".

Genauere Angaben fehlen also im Allgemeinen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0138-3 DFG

Schluss.

Fassen wir die Ergebnisse in einigen Sätzen zusammen. Alle Beobachter stimmen darin überein, dass das Kupfer im Pflanzen- und Thierkörper weit verbreitet ist, aber immer nur in geringer Menge darin vorkommt. Von allen Pflanzen und Pflanzenproducten scheint der Cacao am reichsten an Kupfer zu sein (in den Schalen bis 0,225 Cu pro kg). Aus dem wohl stets kupferhaltigen Erdboden nimmt die Pflanze das Kupfer auf und durch die Pflanze gelangt es in den Thierkörper, dessen Kupfergehalt auch noch dadurch vermehrt wird, dass kupferne Geschirre und Geräthe, Messinginstrumente und andere kupferhaltige Dinge im täglichen Gebrauche sich abnutzen und durch die Speisen und den Staub Kupfer in den Körper gelangt. Trotzdem ist der Kupfergehalt des Thierkörpers nicht als „normal" zu betrachten, da Kupfer fehlen kann und bisweilen auch wirklich fehlt. Eine Ausnahme machen nur das Turacin und Hämocyanin, zwei Thierfarbstoffe, in denen Kupfer als integrirender Bestandtheil auftritt.

Der Erdboden besitzt eine starke Absorptionsfähigkeit für Kupfer. Er ist im Stande über 2,5 % Cu zu speichern. Aber selbst aus einem stark gekupferten Boden nimmt die Pflanze doch stets nur geringe Mengen dieses Metalles auf. Dies ist für die Beurtheilung der Kupferung der Reben und Kartoffeln von Wichtigkeit. Es unterliegt ja keinem Zweifel, dass die durch den Wein gekupferter Reben und die Kartoffeln gekupferter Kartoffelfelder in den Körper gelangenden Kupfermengen so gering sind, dass durch sie eine Schädigung der Gesundheit keinesfalls zu erwarten ist, aber der Gedanke lag nahe, dass durch fortdauernde Kupferung der Reben und Kartoffeln schliesslich der Erdboden der Weingärten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0139-2
DFG

und Felder so grosse Kupfermengen zugeführt erhält, dass der Pflanze durch ihn von vornherein grössere Mengen Kupfer zugeleitet werden. Diese Befürchtung ist durch die Versuche als unbegründet erwiesen worden. Man wird also unbedenklich gegen Pilzkrankheiten weiter kupfern dürfen.

Von den Kupferverbindungen werden bei Einführung per os nur verhältnissmässig geringe Mengen vom Blute aufgenommen, eine Intoxication kann erst dann eintreten, wenn die erforderlichen Mengen in der Circulation sich anhäufen. Bei grossen Dosen erfolgt dies nur sehr selten, da dieselben ausgebrochen werden, bei ganz kleinen hält wohl meist die Abfuhr durch Galle und Harn der Zufuhr die Waage, gefährlich sind daher, wie auch unsere Versuche zeigten, besonders die mittleren, noch kein Erbrechen erzeugenden Dosen. Da es sich bei den gekupferten Conserven eventuell um solche handeln konnte, war die Feststellung der Dose, bei welcher die verschiedenen Kupferpräparate selbst nach längerer Verabreichung noch keinerlei Gesundheitsstörung bez. Intoxication bewirken (Minimaldose), erforderlich. Hierbei wurde selbst die leichteste Diarrhöe und Abmagerung schon als Intoxicationssympton betrachtet.

Sowohl die Thierversuche, wie die am Menschen haben als äussersten Grenzwerth (wobei eine Gesundheitsstörung noch nicht beobachtet wurde) für einen 60 kg schweren Menschen etwa 0,1 Cu pro die ergeben. Uebrigens wirken die einzelnen Kupferverbindungen, wenn man sie alle auf CuO bezieht, bei der gleichen Thierspecies ungefähr gleich stark. Nur der Kupfergehalt, nicht die Löslichkeit kommt, wie unsere Versuche mit Kupferoxyd, Kupfersulfat, Kupferphyllocyanat und Kupfernatriumtartrat zeigen, in Betracht.

Dass Kupfersalze bei geeigneter Anwendung und Dose schwere Intoxicationen, ja den Tod bei Thieren zu erzeugen im Stande sind, haben auch unsere Versuche ergeben. Beim Menschen sind so schwere Wirkungen zum mindesten selten, meist kehren bei diesem nach Unterbrechung der Kupferzufuhr die beeinträchtigten Verrichtungen des Organismus schnell zur Norm zurück. Man kann daher das Kupfer nicht in dem Sinne als ein Gift ansehen, wie Blei, Antimon, Arsen, Quecksilber und Phosphor, die schwere dauernde Schädigungen der Gesundheit erzeugen.

Nichts deutet darauf, dass es eine chronische Kupferver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0140-3 DFG

giftung gibt. Wird die „Minimaldose“ überschritten, so treten die Erscheinungen der acuten Vergiftung hervor.

Was nun die Reverdissage der Conserven mit Kupfersalzen betrifft, so muss zunächst betont werden, dass durch sie weder die Qualität der Conserven verbessert, noch die Haltbarkeit vergrössert wird; die antiseptische Wirkung der Kupfersalze kommt hier nicht in Betracht. Da aber bei Nahrungsmitteln das Aussehen, die äussere Erscheinung durchaus nicht gleichgültig ist, eine schmuck aussehende, in gefälliger Form dargereichte Speise lieber genossen wird als eine missfarbige, so ist auch die, rein auf das Aeussere arbeitende, Reverdissage vom Standpunkte der Hygiene zu billigen — immer vorausgesetzt, dass Schädigungen der Gesundheit nicht damit verbunden sind.

Bei dieser Reverdissage entstehen zwei Verbindungen des Kupfers: das Kupferphyllocyanat, welches für die Farbe allein in Betracht kommt und Kupferleguminate, die sich erst bei Ueberkupferung reichlich bilden und deren Entstehen, da sie für die Sache ganz gleichgültig sind, thunlichst zu vermeiden ist.

Von grosser principieller Bedeutung ist die Frage, ob Kupfersalze, deren (allerdings geringe) Gesundheitsschädlichkeit in entsprechender Dose unzweifelhaft ist, überhaupt als bei Nahrungsmitteln zulässig zu betrachten sind. Ich stehe dieser Frage gegenüber auf dem Standpunkte, dass ich meine, dass, da es nun doch einmal unmöglich ist, das Kupfer ganz aus unseren Nahrungs- und Genussmitteln zu eliminiren, es wünschenswerth erscheint, die zulässige Dose, die Dose, bei der nach den Thierversuchen keinerlei Schädigung eintritt, zu fixiren und eine stete Controlle zu üben. Es bürdet dies freilich dem controllirenden Sanitätschemiker eine hohe Verantwortung auf, wälzt sie gewissermassen vom Hygieniker auf den Chemiker ab, und nur wenn der letztere sich stark genug fühlt, eine genaue Controlle zu üben, erscheint der Standpunkt zulässig. Denn das darf man sich nicht verhehlen, dass die Proclamirung des Satzes, „die Kupferung ist erlaubt“, ohne Fixirung der Dose und ohne Controlle, wie dies in Frankreich geschah, als eine Maassregel betrachtet werden muss, die nicht unbedenklich ist. Andererseits geht *Kobert* [1]) meines Erachtens zu weit, wenn er sagt: „Saatgetreide, welches zum Schutz gegen Ungeziefer mit Kupfervitriol besprengt worden ist, darf dem zu vermahlenden

[1]) Lehrbuch der Intoxicationen, S. 289.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0141-9 DFG

Getreide selbst nicht einmal in kleiner Menge zugesetzt werden [1]). Kupferhaltige Farben sind für Esswaaren unzulässig. Kupferhaltiger Essig und Schnaps müssen confiscirt werden, ebenso gekupferte Gemüse". Das ist leichter gesagt als durchgeführt.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass Nachtheile mit der Kupferung der Conserven nicht verbunden sind, so lange der Zusatz klein ist; ist er gross, so können wohl kleine Nachtheile bemerkbar werden, grosse sind selbst bei sehr nachlässigem Verfahren kaum zu befürchten. Kupferdosen, die sich um 0,1 Cu herum bewegen, vermögen in Speisen genossen, leichte Gesundheitsstörungen, widrigen Nachgeschmack, Uebelkeit, Erbrechen etc. hervorzubringen, aber nicht mehr" [2]). „0,025 halte ich," sagt *Lehmann*, „für absolut unbedenklich in 1 kg Conserven, 0,1 schon für nicht ganz gleichgültig, eine Grenze zwischen diesen beiden Werthen, an der etwa die Gesundheitsschädlichkeit anfängt, kann ich nicht angeben."

Ich habe 1891 eine solche Zahl — vorläufig — angegeben [3]), indem ich 0,01 CuO pro 100,0 frischer Conserven = 0,1 CuO (= 0,079 Cu) pro kg als zulässig bezeichnete. Zieht man aus den Zahlen, die aus den Thierversuchen als für einen Menschen von 60 kg Körpergewicht völlig unschädlich abgeleitet wurden [4]), das Mittel, so erhält man 0,0978 Cu — also eine der angenommenen nahestehende Zahl, die auch mit den *Lehmann*'schen Angaben in wünschenswerthester Weise übereinstimmt — immer unter der Voraussetzung, dass 1 kg Conserven auf einmal verzehrt wird. Nimmt man an, dass nur ½ kg auf einmal genossen werden könne, so würde sich die zulässige Grenze auf ca. 0,2 CuO erhöhen.

Nach alledem erscheint die von dem italienischen und dem St. Galler Nahrungsmittelgesetz zugelassene Kupfermenge — 0,1 Cu pro kg — als etwas hochgegriffen, immerhin noch innerhalb der zulässigen Grenze liegend. Die in Frankreich geduldete Menge (0,04) und die von den bayrischen Chemikern vorgeschlagene (0,025), sind sicher als gänzlich unbedenklich zu bezeichnen, die

---

[1]) Geschieht meines Wissens nirgends.

[2]) *Lehmann*, XI. Vers. d. freien Ver. bayr. Vertret d. angew. Chem. Regensburg 1892, S. 22.

[3]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharmacie 1891.

[4]) Oben S. 100.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0142-5 DFG

von *Gautier* normirte (0,018) erscheint zu niedrig, da sie gerade an der Grenze der erfolgreichen Grünfärbung liegt und sehr schwer innezuhalten sein dürfte. Will man eine runde Zahl, die als absolut unbedenklich zu bezeichnen ist, und doch den Fabrikanten eine gewisse Latitude in der Fabrikation bietet, so kann man 0,05 = 50 mg Cu pro kg Conserven wählen. Bei dieser Dose sind nicht einmal leichte Diarrhöen zu erwarten, selbst wenn täglich ein ganzes Kilogramm Conserven verzehrt wird. 0,03 Cu pro die ist wochenlang beim Menschen ohne irgend welchen Einfluss gegeben worden.

Die Versuche, die Reverdissage mit Kupfersalzen durch andere Färbemethoden zu ersetzen, sind bisher nur von geringem Erfolge begleitet gewesen. Wir können auf sie verzichten, wenn die Fabrikanten sorgfältig kupfern und eine Controlle über den Kupfergehalt dauernd durch die Untersuchungsstationen geübt wird. Diese Controlle ist um so nöthiger, als eine Menge, die grösser ist, wie nach den Thierversuchen als zulässig betrachtet werden muss — nämlich 0,244 Cu pro kg — genossen werden kann, ohne dass sie sich durch den Geschmack verräth, der Geschmack allein also nicht abschreckt.

Wenn das St. Galler Nahrungsmittelgesetz bei neuem Wein 0,01 Cu im Liter als zulässig bezeichnet, so überschreitet es die höchsten bei Mosten gekupferter Reben beobachteten Zahlen (0,003) erheblich, bleibt aber noch weit innerhalb der zulässigen Grenzen, indem erst beim Genusse von 5 Litern pro Tag die Conservenzahl (0,05) erreicht würde. Man kann getrost die Weinzahl auf 0,005 Cu pro Liter herabsetzen, ohne befürchten zu müssen, das so ausserordentlich nützliche Kupfern der Reben gegen die Peronospora zu beeinträchtigen. Aber auch ein Gehalt von 0,01 ist als für die Gesundheit absolut unschädlich zu betrachten.

Demnach ist die Kupferung der Reben mit Bordeauxbrühe von so geringem Einfluss auf die Zusammensetzung des Weines, der beobachtete Kupfergehalt bewegt sich in so niedrigen Werthen, dass von einer Gesundheitsschädlichkeit der Weine aus gekupferten Reben nicht die Rede sein kann. Aber auch der Most gekupferter Trauben, in den eine etwas grössere Menge Kupfer übertritt, kann unbeschadet genossen und die Trester (mit bis 0,006 Cu pro kg) unbeschadet verfüttert werden.

Es erübrigt nur zu wiederholen, dass wir täglich ohne jede künstliche Kupferung zu uns nehmen:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0143-0 DFG

in 900 g Brod	0,00045	Cu
„ 260 „ Fleisch . . .	0,00025	„
„ 200 „ Hülsenfrüchten .	0,00025	„
	0,00095	Cu,

d. h. ungefähr 1 mg, und in ½ kg schlechter Chocolade sogar 0,063 (!) metallisches Kupfer dem Körper zuführen, um die Unschädlichkeit einer vernünftigen Reverdissage, des Kupferns von Wein und Kartoffeln zu demonstriren. Und was für diese gilt, gilt auch für die Reverdissage des Absynths und anderer Genussmittel. Sobald die Kupfermenge von 0,1 pro kg nicht überschritten wird, kann bei allen den Nahrungs- und Genussmitteln von einer Gesundheitsschädlichkeit nicht die Rede sein, die in Mengen von ½ kg oder weniger pro die genossen zu werden pflegen.

Von diesem Gesichtspunkt erscheint auch eine Kupferung des Mehles, um es backfähiger zu machen, in den erlaubten Grenzen (1 Kupfervitriol: 70 000 Mehl), an sich als unbedenklich, wie die Verwendung kupferner Geschirre bei der Bereitung von Nahrungs- und Genussmitteln. Denn es unterliegt keinem Zweifel mehr, dass die überwiegende Mehrzahl der in der Literatur angegebenen Intoxicationen in Folge Genusses von Speisen, die in kupfernen Geschirren bereitet wurden, auf andere Ursachen zurückzuführen ist. Bezüglich der Mehlkupferung stehe ich übrigens auf dem Standpunkte *Lehmann*'s (S. 49).

Das Kupfer in Nahrungs- und Genussmitteln gänzlich verbieten, heisst der Pflanze verbieten, es aus dem Boden aufzunehmen, heisst den Genuss von Brod und Chocolade als gesundheitsschädlich bezeichnen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0144-6 DFG

Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart.

Handbuch der praktischen Pharmacie

für

Apotheker, Drogisten, Aerzte und Medicinal-Beamte.

Bearbeitet von

Professor Dr. Heinr. Beckurts und **Dr. Bruno Hirsch.**

Zwei Bände.

Mit 194 Holzschnitten. gr. 8. 1887—1889. geh. à Band M. 15.—

Handbuch der analytischen Chemie.

Von

Prof. Dr. A. Classen

in Aachen.

I. Theil. Qualitative Analyse.

Vierte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit einer Spectraltafel.

8. 1889. geh. M. 6.—

II. Teil. Quantitative Analyse.

Vierte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 75 Holzschnitten.

8. 1891. geh. M. 9.—

Tabellen zur qualitativen Analyse.

Im Anschluss an das Handbuch der analytischen Chemie.

Von

Prof. Dr. A. Classen

in Aachen.

Zweite verbesserte Auflage.

1888. In Leinwand geb. M. 2. 40.

Lehrbuch der Chemie

für

PHARMACEUTEN.

Unter Zugrundelegung

des „Arzneibuches für das Deutsche Reich"

mit besonderer Berücksichtigung

der Vorbereitung zum Gehilfen-Examen

bearbeitet von

Dr. Bernhard Fischer,

Direktor des chemischen Untersuchungsamtes Breslau.

Zweite Auflage.

Mit 97 Holzschnitten. gr. 8. 1891. geh. M. 15.—

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf

urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0146-7

DFG

Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart.

Lehrbuch der Chemie
für
MEDICINER.

Unter Zugrundelegung des „Arzneibuches für das Deutsche Reich"
von
Dr. Bernhard Fischer,
Direktor des chemischen Untersuchungsamtes Breslau.
Mit 46 Abbildungen. gr. 8. 1892. geh. M. 14.—

Lehrbuch der niederen Kryptogamen.

Mit besonderer Berücksichtigung
derjenigen Arten, die für den Menschen von Bedeutung sind oder im Haushalte der Natur eine hervorragende Rolle spielen.
Von
Prof. Dr. Friedr. Ludwig.
Mit 13 Figuren in etwa 130 Einzelbildern. gr. 8. 1892. geh. M. 14.—

Lehrbuch der Mineralogie
für Studirende und zum Selbstunterricht
bearbeitet von
Dr. F. Klockmann,
Docent für Mineralogie und Geologie an der Kgl. Bergakademie zu Clausthal am Harz.
Mit 430 Textfiguren. gr. 8. 1892. geh. M. 12.—

Anleitung zur
Darstellung organischer Präparate.
Von
Docent Dr. S. Levy,
Privatdocent der Chemie an der Universität Genf.
Zweite umgearbeitete Auflage. Mit 33 Holzschnitten.
8. 1890. geh. M. 4.—, in Leinwandband geb. M. 5.—

Die Analyse des Wassers.

Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet von
Dr. G. A. Ziegeler.
Mit 32 Holzschnitten. 8. 1887. geh. M. 3.—

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10030-p0147-3
DFG