Schliesslich will ich noch anführen, dass ich versucht habe, auf dialytischem Wege den Morphingehalt des Opiums zu bestimmen. Ich erhielt nach 5mal 24stündiger Dialyse in einem Dialysator von 4 Quadrat Zoll Grundfläche aus 2 Grm. Opiumpulvers, wie es vorrätig ist, 0,2220 Grm. oder 11,1 Proc. unreines Morphin. Wendet man einen achtzölligen Dialysator an, wie ihn Graham vorschreibt, so würde die Dialyse in weit kürzerer Zeit beendet sein.

Berlin, den 25. August 1865.

Ueber Verbreitung des Kupfers im Thierreiche;

von
G. H. Ulex.

Bei niederen Thieren, namentlich Mollusken, war die Gegenwart des Kupfers im Blute schon seit Jahren eine unbestrittene Thatsache. In höheren Thieren dagegen hat man kaum danach gesucht, und wo man danach suchte, wurde meist keines gefunden; so konnte Wackenroder (1853) im Ochsen-, Hammel- und Hühnerblute weder Kupfer noch Blei auffinden; im Entenblute dagegen fand er Kupfer.

Im Blute und im Muskelfleische des Menschen hat man das Vorhandensein von Kupfer und selbst von Blei eben so oft behauptet, als demselben mit Entschiedenheit widersprochen, worüber das Nähere in einer ziemlich vollständigen geschichtlichen Zusammenstellung im Jahresbericht von Liebig und Kopp von 1847 und 1848 nachzusehen ist.

Bis zum Beginn meiner Arbeit in dieser Richtung lag die Sache so, dass man vom Vorhandensein von Kupfer im Blute höherer Thiere nichts Bestimmtes wusste; dass man es im Blute und Fleische der Menschen oft gefunden, oft aber auch vergeblich gesucht hatte, und man es daher als zufälliges Vorkommen bezeichnete, durch

schlecht oder gar nicht verzinnte kupferne Kochgeschirre veranlasst; wofür auch noch der Umstand zu sprechen schien, dass man Kupfer vorzugsweise in der Galle, den Gallensteinen und der Leber des Menschen aufgefunden hatte, welches letztere Organ dem Körper fremde und schädliche Metalle vorzugsweise ansammelt; dass endlich Kupfer im Blute verschiedener Mollusken unzweifelhaft nachgewiesen wurde.

Durch den folgenden Umstand wurde ich auf Aufsuchung von Kupfer in den verschiedenen Thierclassen geführt.

Im Hamburger zoologischen Garten starben vom 17. bis 19. Mai d. J. gegen ein Dutzend Raubthiere unter Symptomen, die auf eine zufällige oder absichtliche Vergiftung schliessen liessen. Die vorgenommene Section derselben gab keine sichern Anhaltspuncte, man hoffte daher durch chemische Untersuchung der Eingeweide Aufklärung zu erhalten und liess diese daher vornehmen. Phosphor, Arsen, Strychnin etc. konnten nicht entdeckt werden, dagegen fand man in allen Gegenständen kleine Mengen von Kupfer. Sämmtliche Thiere waren mit Fleisch von ein und demselben Pferde gefüttert, und da von diesem glücklicher Weise noch vorhanden war, so konnte es mit in den Kreis der Untersuchung gezogen werden. In der That wurde auch hier Kupfer nachgewiesen. Man glaubte nun im Kupfer die Ursache des plötzlichen Todes aller jener Thiere gefunden zu haben und hoffte die Angelegenheit mit Nachweis der Abwesenheit dieses Metalls im Fleische eines gesunden, frisch geschlachteten Pferdes abschliessen zu können. Zur nicht geringen Ueberraschung fand sich aber auch hier Kupfer und zwar in unzweideutigster Weise. Nun wurde ein Stück Rindfleisch in gleicher Richtung untersucht und zwar mit gleichem Erfolg: Kupfer wurde abgeschieden. Jetzt tauchte der Gedanke der Möglichkeit einer allgemeinen Verbreitung des Kupfers im Thierleibe auf und um über diese Ansicht ins Klare zu kommen, wurden die Untersuchungen auf Kupfer auf beliebige Thiere der

verschiedensten Classen ausgedehnt, und zwar in folgender Weise. Vom Muskelfleische oder andern weichen Theilen der Wirbelthiere wurden 50—100 Grm., von wirbellosen Thieren, wie sie vorkamen, getrocknet, 1—15 Grm. genommen. Die, wenn nöthig, grob zerkleinerten Theile wurden in einer Platinschale über einem Bunsen'schen Gasbrenner verkohlt. Die Verbrennung der Kohle zu Asche ist schwierig und zeitraubend, aber unerlässlich, wenn man das Kupfer mit Sicherheit auffinden will. So lange nämlich noch unverbrannte Kohle vorhanden ist, schliesst diese nicht nur das vorhandene Kupfer, sondern selbst das Eisen ein, so dass diese Metalle sich den Einwirkungen der Salzsäure z. B. grösstentheils entziehen. Man kann indess das Verbrennen der Kohle durch Ausziehen derselben mit kochendem Wasser, also durch Entfernung der in Wasser löslichen Salze befördern. Die abfiltrirte Lösung enthält phosphorsaure, salzsaure und schwefelsaure Alkalien, aber kein Kupfer und kann daher beseitigt werden. Das Filter mit der Kohle wird getrocknet, letztere vom Filter getrennt und völlig eingäschert. In der Asche befindet sich das Kupfer als Oxyd. Man befeuchtet sie mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, erwärmt gelinde, setzt etwas Wasser hinzu, filtrirt und wäscht aus. Die vollkommen wasserhelle Flüssigkeit wird mit 20—30 C.C. Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Wird sie jetzt auch nur gelblich oder bräunlich, so kann man sicher sein, Kupfer vor sich zu haben; oft aber wird sie schwarzbraun und selbst braunschwarz. Man lässt an einem warmen Orte die Flüssigkeit einige Stunden stehen, worauf ein brauner oder schwarzer Absatz sich bildet, den man abfiltrirt und auswäscht. Das sehr kleine Filter wird mit dem Niederschlag getrocknet und verbrannt. Die Asche, mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure erwärmt, giebt mit Aetzammoniak eine blaue Lösung. Ueberzeugender jedoch ist es, die Asche des Filters mit seinem Inhalt mit etwas Soda zu vermengen und auf Kohle mittelst der innern Löthrohrflamme zu reduciren, die glühende Masse sammt

den umgebenden Kohlentheilchen in einem Achatmörser mit Wasser zu zerreiben und die Kohlentheilchen abzuschlämmen, worauf rothe Kupferfitterchen zurückbleiben. Nicht selten erhält man statt der rothen, metallglänzende graue oder gelblich-grüne Flitterchen. In diesem Falle wurde mit dem Kupfer Blei gefällt und reducirt, welche Legirung die rothe Farbe des Kupfers verdeckt.

Bei der Einfachheit dieser Operation und bei der Anwendung so geringer Mengen von Reagentien, die überdies auf Abwesenheit von Kupfer so leicht zu prüfen sind, kann von Hineintragen von Kupfer durch dieselben keine Rede sein; das gefundene Kupfer muss Bestandtheil des untersuchten Objects sein.

Der qualitative Nachweis des Kupfers ist demnach ungemein leicht und einfach und wird Jedem gelingen, der mit Aufmerksamkeit arbeitet, und Allen, welche noch an der allgemeinen Verbreitung desselben im Thierleibe zweifeln und Einwände von zufälligem Vorkommen durch schlecht verzinnte kupferne Kochgeschirre u. dgl. machen sollten, möchte ich folgende zwei leicht auszuführende Experimente empfehlen:

1) Man trockne das Gelbe eines hartgekochten Hühnereies, verkohle und äschere es ein und behandle es wie oben angegeben, so wird man Kupferfitterchen erhalten.

2) Man umwickle 2—3 Grm. Badeschwamm mit einem Platindraht und äschere ihn in der freien Bunsen'schen Gasflamme ein, und man wird nach dem obigen Verfahren gleichfalls Kupferfitterchen erhalten.

So leicht nun der qualitative Nachweis des Kupfers ist, so schwierig ist die quantitative Bestimmung desselben, namentlich wenn man nur mit geringen Mengen der Substanz arbeitet. Es wurde deshalb vom Wägen des Kupfers abgesehen und nach der colorimetrischen Methode die Menge des Kupfers zu bestimmen gesucht, nach welcher die blaue Färbung einer ammoniakalischen Kupferlösung von 0,01 Grm. Kupfer in 100 C.C. als Vergleichungsflüssigkeit diene. Hiernach fand sich in 1 Grm. Asche 0,0001—0,02 Grm. Kupfer.

Kupfer wurde nun in folgenden Thierclassen nachgewiesen:

1. Säugethiere.

a) 300 C.C. Harn eines gesunden Menschen gaben 3,6 Grm. kohlehaltiger Asche, aus welcher nach dem Verbrennen sehr wenig brauner Flocken und aus diesen Kupfer und Blei abgeschieden wurden.

b) 90 Grm. frischer Faeces eines Menschen hinterlassen 4,11 Grm. Asche, die, in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, schwarzbraun wird und 0,002 Grm. Kupfer und ausserdem Blei giebt.

Da sich Kupfer im Harn und in den Faeces des Menschen findet, so muss es nothwendig auch im Fleische und Blut desselben vorhanden sein. Ein Versuch bestätigte diesen Schluss.

c) Etwa 50 Grm. Fleisch von den Rippen einer am Schläge verstorbenen Frau hinterliessen 0,65 Grm. kohlehaltiger Asche, welche mit Wasser ausgelaugt, sich leicht verbrennen liess und den Kupfer- und Bleigehalt ergab.

d) Im Magen und in den Gedärmen des canadischen Luchses fand sich Kupfer.

e) Desgleichen in denen des europäischen Luchses.

f) Desgleichen in denen des Gepard (*Cynailurus guttata*).

g) Desgleichen in denen des kleinen Nasenbären (*Nasua mexicana*).

h) Desgleichen in denen des rothbraunen Nasenbären (*Nasua rufa*).

i) Desgleichen in denen des kleinen Schakals (*Canis cancrivorus*).

k) Desgleichen wiederholt im Pferdefleisch.

l) Desgleichen im Rindfleisch.

Da das Liebig'sche Fleischextract die löslichen Theile des Rindfleisches in concentrirter Form enthält, so war es interessant zu erfahren, ob das im Organismus sich findende Kupfer diesen löslichen Theilen folgt, oder ob es in den ungelösten Geweben zurückbleibt, oder endlich

sich in beiden findet. 1 Grm. Liebig'sches Fleischextract (Fabrikat Giebert & Co.) hinterlässt nach dem Einäschern (wobei etwas der Chloralkalimetalle verdampft) 0,118 Grm. einer grünen geschmolzenen Salzmasse, die in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoffwasser schwarz wird und reichlich Kupferflitterchen giebt.

Auch im ausgekochten Rindfleische findet sich Kupfer.

2. Vögel. Kupfer wurde gefunden:

- a) Im Brustfleische einer Kriek-Ente.
- b) Im Eigelb eines Hühnereies.
- c) Im Hühnerei-Eiweiss; in diesem viel weniger Kupfer, als im Eigelb.

3. Amphibien.

- a) In der geometrischen Schildkröte.
- b) In der gemeinen Eidechse. Ein Exemplar hinterliess 0,68 Asche, die sehr reichlich schwarzes Schwefelmetall gab, in dem mehr Blei als Kupfer enthalten war.
- c) In der gemeinen Natter. Die Hälfte eines 1½ Fuss langen Exemplars hinterliess 0,74 Grm. Asche mit 0,001 Grm. Kupfer.

d) Im braunen Frosch, von dem ein einziges Exemplar zum Kupfernachweis genügt.

4. Fische.

- a) Im Aal.
- b) Im Dorsch; in jenem mehr als in diesem.

5. Crustaceen.

a) In der Garneele (*Crangon vulgaris*) findet sich reichlich Kupfer.

b) Ein Exemplar *Scolopendra italica* hinterlässt 0,099 Grm. Asche mit 0,001 Kupfer.

6. Insekten. 15 Grm. spanische Fliegen gaben 0,82 Asche mit 0,0006 Grm. Kupfer.

7. Arachniden. Zwei südamerikanische Buschspinnen gaben 0,02 Grm. Asche, aus der sich unzweifelhaft Kupfer abscheiden liess.

8. Annulaten. 75 Grm. frischer Regenwürmer gaben 10,6 Grm. Asche (worunter viel Erde), mit 0,002 Grm. Kupfer.

9. Mollusken. *Helix pomatia*. 1 Grm. Asche derselben gab 0,012 Grm. Kupfer.

10. Echinodermata. Zwei kleine Seesterne (*Asterias rubens*) getrocknet 1,75 Grm., gaben 0,723 Grm. Asche mit 0,001 Kupfer.

11. Entozoen. Im gewöhnlichen Bandwurm. Zwei Spulwürmer hinterliessen nur 0,027 Grm. Asche, aus der das Kupfer leicht reducirt werden konnte.

12. Zoophyten.

a) 1 Grm. Asche vom Badeschwamm gab 0,01 Grm. Kupfer.

b) Die dickhörnige Seerose (*Tealia crassicornis*). Ein Exemplar giebt 0,74 Grm. Asche mit 0,003 Grm. Kupfer.

Kupfer wurde in den Thieren demnach überall gefunden, wo man danach suchte, und wenn dies bei zufällig gewählten der verschiedensten Classen und der verschiedensten Länder gelang, so lässt sich auf allgemeine Verbreitung desselben im Thierreiche mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen. Da die Thiere nun theils direct, theils indirect von Pflanzen leben, so folgt, dass es auch in allen Pflanzen vorkommen muss, und da die Pflanzen ihre Aschenbestandtheile je nach ihrem Aufenthalte dem Erdboden oder dem Meereswasser entnehmen, so muss auch im Boden, wie im Meerwasser Kupfer allgemein verbreitet sein. In Pflanzenaschen haben John und Meissner das Kupfer bereits vor 50 Jahren und Sarzeau später in mehr als 200 verschiedenen Vegetabilien nachgewiesen, so dass der Letztere vergeblich nach kupferfreien Pflanzen suchte. Diese Angaben bestätigte und ergänzte Commaille in neuerer Zeit. In Ackererden ist wiederholt Kupfer nachgewiesen, und im Meereswasser haben Durocher und Malaguti, Field und Piesse Kupfer gefunden. Local mag die Schifffahrt zum Kupfergehalt des Meeres beitragen; denn ein Schiff mittlerer Grösse von 240 Commerzlasten Tragfähigkeit braucht etwa 1700 Kupferplatten à 8 Pfund zum Schiffsbeschlag, von welchen, je nach der Qualität

des Kupfers, oft in einem, längstens aber in fünf bis sechs Jahren die Hälfte und mehr vom Seewasser gelöst werden. Bei den 1000 und aber 1000 Schiffen, welche nicht nur die Meere durchkreuzen, sondern auch an allen Küsten getroffen werden und oft recht lange dort verweilen, muss so eine nicht unerhebliche Menge Kupfer im Laufe der Jahrhunderte ins Meerwasser gelangt sein.

Ist die Annahme der allgemeinen Verbreitung des Kupfers im Pflanzenreiche richtig, so muss sich Kupfer auch in Fabrikaten aus demselben nachweisen lassen, und um dies zu prüfen, wurde ein Material gewählt, welches die Chemiker tagtäglich verwenden und welches sich seiner ungemeinen Reinheit wegen des besten Rufes erfreut, nämlich das schwedische Filtrirpapier. 10 Grm. desselben, mit dem Wasserzeichen *J. Whatman*, gaben 0,03 Asche, aus der mit Leichtigkeit halbe Nadelkopfgrosse Plättchen metallischen Kupfers reducirt werden konnten.

Auch die Holzkohle giebt eine kupferhaltige Asche und da Papier und Kohle bei den vorstehenden Versuchen mit verwandt wurden, so muss sich die Befürchtung des Hineintragens des Kupfers in die untersuchten Objecte durch jene Materialien aufdrängen. Indess jede Reaction hat ihre Grenzen und wenn man Kupfer in 10 Grm. Papier und in 100 Grm. Kohle nachweisen kann, so gelingt es doch nicht bei 0,25 Grm. Papier (dem Gewicht eines Filters) und bei 0,1 Grm. Kohle. Auch ohne alle Anwendung von Papier und Kohle findet man Kupfer in den thierischen Organen und Geweben.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich demnach die ausserordentliche Verbreitung des Kupfers in allen Naturreichen, eine Thatsache, deren Bedeutung für die Physiologie, so wie für die gerichtliche Medicin und Staatsarzneikunde auf der Hand liegt und deren Verfolgung hoffentlich zu weiteren Forschungen in dieser Richtung Anlass geben wird.

Hamburg, den 30. Juli 1865.