

# Zur Kenntniss der Substanz, welche die Bildung von Florence'schen Krystallen bedingt.

Von  
N. Bocarius.

Aus dem medicinisch-chemischen Laboratorium der Universität Charkow.)  
(Der Redaction zugegangen am 5. December 1901.)

Im Jahre 1896 erschien eine Abhandlung von Florence, «Du sperme et des taches de sperme»,<sup>1)</sup> in welcher der Verfasser ein neues Bestimmungsverfahren der Samennatur von verdächtigen Flecken vorschlägt. Es erscheinen, nach der Angabe des erwähnten Untersuchers, in massenhafter Menge charakteristische, den Teichmann'schen Krystallen sehr ähnliche Gebilde bei der Behandlung des wässerigen Auszuges eines Samenfleckens mit folgender Mischung:

Jod . . . . .	2,54
Jodkalium . . . . .	1,65
Destillirtes Wasser . . .	30,0.

Die Entdeckung dieser mit Florence's Namen bezeichneten Krystalle fand ein vielfaches Interesse in der wissenschaftlichen Welt und es entstand eine Reihe von Untersuchungen über dieselben. Eine besondere Aufmerksamkeit wurde der Bestimmung der chemischen Natur der Krystalle geschenkt, obschon die geringe Beständigkeit derselben unter den gewöhnlichen Darstellungsbedingungen (laut Lecco,<sup>2)</sup> Richter,<sup>3)</sup> Gumprecht,<sup>4)</sup> Struve,<sup>5)</sup> sowie meiner eigenen Beobachtungen<sup>6)</sup> ein nicht geringes Hinderniss bei der chemischen Untersuchung verursacht.

1) Archives d'Anthropologie criminelle etc. T. X et XI. nebst einer Monographie: Lyon—Paris, Ed. Storck-Masson.

2) Wiener klin. Wochenschrift. 1897. Nr. 37.

3) Wiener klin. Wochenschrift. 1897. Nr. 24 und Zeitschrift für Medicinal-Beamte. 1897. Nr. 24.

4) Centralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. 1898. Nr. 14—15.

5) Zeitschr. f. anal. Chemie. 39. Jahrg. 1. Heft.

6) Westnik ob. Gigien., sud. i pract. Medic. 1901. Febr.

Florence<sup>1)</sup> meinte, dass der Hauptbestandtheil der von ihm entdeckten Krystalle Virispermin sei, die Arbeiten von Richter,<sup>2)</sup> Tamassia,<sup>3)</sup> Mattei<sup>4)</sup> und Anderer zeigten jedoch, dass dies unrichtig ist, indem ähnliche Krystalle auch mit anderen Objecten als Samen erzeugt werden können.

Richter<sup>5)</sup> zeigte, dass die mit Jod bei der Bildung von Florence'schen Krystallen in Verbindung tretende Substanz Cholin sein muss.<sup>6)</sup> Er basirte seine Annahme darauf, dass die Reaction nur mit dem zersetzten Lecithin, einem der Samenbestandtheile, und mit dem einzigen Zersetzungsprodukte des Lecithins, dem Cholin, zu Stande kommt. Derselben Meinung sind Lecco,<sup>7)</sup> Gumprecht,<sup>7)</sup> Struve,<sup>7)</sup> Tolsky,<sup>8)</sup> Davidoff.<sup>9)</sup> Aehnliche Schlüsse finden wir weiter bei Caneva,<sup>10)</sup> Witalinsky und Horoszkiewicz<sup>11)</sup>. Von einigen Verfassern, welche über die Florence'sche Probe geschrieben haben, werden die von Florence entdeckten Krystalle für Jod gehalten (Johnston,<sup>12)</sup> Tamassia,<sup>7)</sup> während Andere (Posner,<sup>13)</sup> Binda,<sup>14)</sup> Cardile,<sup>15)</sup> Zentner und Ramsaizeff<sup>16)</sup> dieselben

1) l. c. (Monogr.), S. 80.

2) l. c.

3) Compt. rend. du XII. Congr. internat. de Médecine. Moscou 1897. Sect. XV. Méd. lég. p. 3.

4) Uffic. sanit. Riv. d'Igiene e di Med. pratica. 1897. An. X.

5) l. c. (Wien. kl. Woch.) S. 571.

6) Es sei unter anderem bemerkt, dass Florence durch Lebatud (l. c. [Monogr.] S. 120) wusste, dass Cholin eine mit der von ihm entdeckten ähnliche Reaction liefert: doch werden die beiden Reactionen weder von Florence, noch von Lebatud für identisch gehalten.

7) l. c.

8) Ueber die Untersuchungsmethoden von Samenflecken in forensischen Processen. Ueber die Florence'sche Probe. Inaug.-Diss. Moskau. 1900 (russisch).

9) Wratsch. 1900. Nr. 16 u. 28.

10) Atti del R. Instit. Veneto di Scienze, Lettere e Arti F. LVI. Ser. VII t. IX. disp. II. p. 122.

11) Pam. wydany na jubil. prof. Skorzyńskiego (w Krakowie) 1900.

12) Boston Medical and Surgical Journal of April. 8. 1897.

13) Berlin. klin. Wochenschr. 1897. Nr. 28, S. 602.

14) Giornale di Medic. legale 1898, p. 68.

15) Arch. di Farmakolog. e terapeutica. 1898. Vol. VI. Fasc. 11—12.

16) Westnik ob. Gigien., sud. i pract. Medic. 1899. Aug.

als ein Sperminderivat betrachten und die Verbindung mit dem Namen Jodspermin bezeichnen; einige Forscher (Kippenberger,<sup>1)</sup> Binda)<sup>2)</sup> halten die die Krystalle bildende Substanz für Kreatinin oder Kreatin. Die meisten Verfasser begnügten sich mit den Vergleichungsreactionen oder mit der Untersuchung der Substanzen, welche direkt aus dem Samen, nicht aus den Florence'schen Krystallen extrahirt wurden und welche vermuthlich diese Krystalle bilden sollen.

Die Florence'schen Krystalle selbst wurden nur von Davidoff (l. c.) einer Untersuchung unterworfen: aus den Krystallen, welche jedoch nicht aus dem Samen, sondern aus dem Infus von trockenen Hollunderblüthen dargestellt wurden, erhielt der Verfasser ein Chloroplatinat, welches 31,3% Pt enthielt.

Die noch offen bleibende Frage nach der Natur der Florence'schen Krystalle hat mich veranlasst, eine Reihe von Untersuchungen in dieser Richtung und zwar mit den Krystallen selbst anzustellen, umsomehr, als einige Verfasser diesen Gebilden keine praktische Bedeutung in forensischer Hinsicht zuschreiben, während Andere es für möglich halten, gewisse Schlüsse aus deren Gegenwart zu ziehen. Um eine wohlbegründete Vorstellung über die forensische Bedeutung der Florence'schen Krystalle zu erhalten, ist es aber nothwendig, zuerst die Natur der die Krystalle liefernden Substanz genau kennen zu lernen.

Meine weiter unten angeführten Untersuchungen sind unter der Leitung von Herrn Professor Wl. Gulewitsch ausgeführt worden und ich halte es für eine angenehme Pflicht, demselben meinen innigsten Dank für seine schätzbaren Rathschläge und seine freundliche Theilnahme an meiner Arbeit auszusprechen.

Da mein Zweck war, nicht das Samenextract, sondern die Krystalle selbst chemisch zu untersuchen, so hatte ich vorerst eine Methode ausfindig zu machen, um dieselben in grösserer Menge zu sammeln und sie längere Zeit aufzubewahren.

1) Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genussmittel etc. 1898. Heft 9, S. 601.

2) Giornale di Medic. legale 1899. p. 49.

Als Untersuchungsobjecte habe ich ausser dem Menschen- und Pferdesamen auch die Leber des Ochsen, das Gehirn und die Leber des Menschen benutzt.

Die Samenflüssigkeit (des Menschen und des Pferdes) wurde nach der Absonderung (per coitum)<sup>1)</sup> aus dem Körper in 2<sup>o</sup>/oige Formalinlösung gebracht und daselbst 24 Stunden aufbewahrt. Die Leber und das Gehirn wurden zuerst vom Blut abgewaschen, dann in dünne Stückchen geschnitten, wiederum ein oder zweimal rasch mit Wasser gespült und endlich auf 24 Stunden in 2<sup>o</sup>/oige Formalinlösung eingebracht. Die Organe wurden dann abgepresst und die dadurch erhaltene Flüssigkeit zu dem ersten Auszug hinzugefügt. Die auf diese Weise erhaltene und filtrirte Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von neutralem essigsäuren Blei vorsichtig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und das neue Filtrat auf dem Wasserbade auf  $\frac{1}{3}$  eingedampft. Um aus dieser, mit Salzsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit die Florence'schen Krystalle zu bekommen, verwendete ich eine Auflösung von Jod in einer Natriumjodidlösung, wodurch einer späteren Beimischung von Kaliumplatinchlorid vorgebeugt werden konnte.

Das Reagens wurde folgender Weise bereitet: in eine kalte ca. 25<sup>o</sup>/oige wässrige Lösung von Natriumjodid wurde Jod eingetragen, bis ein Theil desselben ungelöst blieb; nachher wurde noch etwas Jod hinzugefügt; nach 24stündigem Stehen unter öfterem Schütteln und nach dem Filtriren war das Reagens gebrauchsfertig: die Lösung wurde jedesmal unmittelbar vor der Anwendung filtrirt.

Fügt man das Reagens nach und nach zu der zu bearbeitenden Flüssigkeit hinzu, so entsteht zuerst ein ziegelrother Niederschlag, dann nimmt die ganze Mischung allmählich eine chocoladenähnliche Farbe an und endlich treten in der Flüssigkeit bei genügender Menge des Reagens sehr kleine Plättchen von derselben Farbe, die besonders an dem Sonnenlicht goldgrünlich schillern, auf. Dann lässt man die Flüssigkeit stehen,

1) Die Samenflüssigkeit vom Pferde wurde sofort nach der Ejaculation, die vom Menschen in einem Zeitraum von 15—20 Minuten bis 2—3 Stunden in eine 2<sup>o</sup>/oige Formalinlösung gebracht.

wobei nach mehreren Stunden, theils an den Wänden, in grösserer Menge aber am Boden des Gefässes ziemlich grosse Krystalle auftreten, welche den Florence'schen Gebilden vollständig ähnlich sind.

Die Krystalle können eine längere Zeit nur in derselben Flüssigkeit aufbewahrt werden, welche man nicht vollständig verdunsten lassen darf; sonst braucht man keine besondere Vorsichtsmassregeln zu ergreifen, falls nur die Flüssigkeit nicht eine sehr lange Zeit aufzubewahren ist (z. B. mehr als ein Jahr). Die auf solche Weise erhaltenen Krystalle können in grosser Menge gesammelt und somit für die Untersuchung benutzt werden, umso mehr, da sie gut aufbewahrt werden können. Die Eigenschaften dieser Krystalle entsprechen vollständig denen der Florence'schen Krystalle.

Die entstandenen Krystalle wurden aus verschiedenen Portionen der in gleicher Weise behandelten Flüssigkeiten mittels der Centrifuge gesammelt, der Niederschlag rasch mit kaltem Wasser gewaschen und mit frisch dargestelltem Silberoxydhydrat <sup>1)</sup> behandelt. Die farblose Flüssigkeit wurde centrifugirt und filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit 98%igem Alkohol aufgenommen und die filtrirte Lösung mit einer 10%igen alkoholischen Platinchloridlösung gefällt. Der entstandene orangegelbe Niederschlag wurde abfiltrirt, mehrmals mit Alkohol gewaschen, an der Luft getrocknet und in möglichst wenig destillirtem Wasser aufgelöst. Die abfiltrirte Lösung wurde der freiwilligen Krystallisation überlassen. Die äusseren Eigenschaften der dabei ausgeschiedenen Krystalle entsprachen vollständig den des Cholinplatinchlorids. <sup>2)</sup>

Die wässrige Lösung der Krystalle wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat auf  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  verdampft und nach dem Erkalten wiederum filtrirt. Die auf solche Weise

<sup>1)</sup> Unter Zusatz von etwas Silberchlorid, wobei stets eine deutlich saure Reaction mittels Ansäuern mit Salzsäure unterhalten wurde

<sup>2)</sup> Wl. Gulewitsch: 1. Ueber Cholin und Neurin. Moskau 1896 (russisch), S. 52 u. folg.; 2. Bull. des Natur. de Moscou, 1899, Nr. 4, S. 2 u. 18; 3. Diese Zeitschrift, Bd. XXIV, S. 513.

erhaltene Lösung wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur durch Baryumoxydhydrat zerlegt. Die stark alkalische Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure gesättigt, von dem Niederschlage abgesaugt und behufs Entfernung von Spuren kohlen-sauren Baryts erwärmt. Das neue Filtrat wurde mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung mit einer 10%igen alkoholischen Lösung von Platinchlorid gefällt. Der orangegelbe Niederschlag wurde abfiltrirt, mehrmals mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Austrocknen an der Luft in wenig Wasser gelöst. Die Lösung wurde der freiwilligen Krystallisation überlassen.

Die erhaltenen Krystalle, denen stets einige kleine orangegelbe octaëdrische Kryställchen beigemischt waren (Kalium- resp. Ammoniumplatinchlorid) wurden zerrieben und das Pulver mit möglichst wenig kaltem Wasser extrahirt, um das leichtlösliche Chloroplatinat von der geringen schwerlöslichen Beimischung zu trennen. Die erhaltene Lösung wurde nochmals zur Krystallisation gebracht, wobei sich Anfangs wiederum kleine Octaëder ausschieden, von denen die Flüssigkeit abgegossen und dem weiteren Verdunsten überlassen wurde, bis nach mehrfacher Wiederholung der beschriebenen Manipulation die Beimischung von octaëdrischen Kryställchen beseitigt wurde und ausschliesslich die schön ausgebildeten charakteristischen<sup>1)</sup> orangeröthlichen Prismen von Cholinplatinchlorid erhalten wurden.

Für die Untersuchung wurden einige grosse Krystalle, welche von den Beimischungen ganz frei waren, verwandt; nach dem Trocknen bei 110° wurde darin der Platingehalt durch Glühen bestimmt.

0.0992 g des aus Menschensamen dargestellten Salzes hinterliessen  
0.0314 g = 31.65 % Pt.

0.1755 g des aus Pferdesamen gewonnenen Salzes lieferten 0.0553 g  
= 31.51 % Pt.

0.2357 g des aus Menschengehirn erhaltenen Salzes gaben 0.0745 g  
= 31.61 % Pt.

<sup>1)</sup> Wl. Gulewitsch l. c.

0,2215 g des aus Menschenleber gewonnenen Salzes lieferten 0,0705 g = 31,82% Pt.

0,2965 g des aus Ochsenleber erhaltenen Salzes gaben 0,0935 g = 31,53% Pt.

Im Durchschnitt sind 31,62% Pt gefunden, während für Cholinplatinchlorid 31,64% Pt berechnet sind.

Es sei dabei erwähnt, dass beim Glühen ein starker Geruch nach Trimethylamin entstand.

Die verschiedenen Verfasser, welche bei ihren Untersuchungen über die Natur der die Florence's Reaction gebenden Substanz (vgl. oben) die Platinchloridverbindungen analysirt haben, haben darin folgenden Platingehalt gefunden:

Woraus die gesuchte — Substanz erhalten worden ist :	Lecco	Tolsky	Davidoff	Bocarius
Samenflüssigkeit des Menschen	32,0	31,74 31,96	—	31,65
Samenflüssigkeit von Thieren . .	—	30,31	—	31,51
Infus. von Menschenleber . . . . .	—	—	—	31,82
Infus. von Menschengehirn . . . . .	—	—	—	31,61
Infus. von Ochsenleber . . . . .	—	—	—	31,53
Infus. von Holunderblüthen . . . . .	—	—	31,3	—

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass der Platingehalt der analysirten Präparate von Platinchloridverbindungen ziemlich nahe dem Platingehalt des Cholinplatinchlorids<sup>1)</sup> steht und dabei deutlich von dem Platingehalt des Sperminplatinchlorids, bei dessen Analyse Poehl<sup>2)</sup> 38,21% Pt gefunden hat, verschieden ist. Zieht man nun in Betracht die schwache Empfindlichkeit der Reaction des Spermins mit Jod, welche

1) Wenn Tolsky (l. c., S. 95) bei einer Analyse 30,81% Pt gefunden hat, so konnte dieser zu niedrige Werth einfach davon abhängen, dass für die Analyse eine zu geringe Menge der Substanz (0,0302 g) genommen wurde.

2) Die physiologisch-chemischen Grundlagen der Spermintheorie u. s. w. St. Petersburg 1898. S. 4.

weder der Empfindlichkeit der Reaction in der Samenflüssigkeit, noch der Empfindlichkeit von Cholin gegen dasselbe Reagens entspricht, so kann man kaum in diesem Falle das Spermin als einen Bestandtheil von Florence'schen Krystallen, als eine diese Reaction veranlassende Substanz betrachten.

Die Eigenschaften und der Platingehalt der Platinchloridverbindung von der Substanz, welche von mir direkt aus den Florence'schen Krystallen isolirt wurde, stimmen folglich mit denen von Cholinplatinchlorid vollständig überein und somit darf man behaupten, dass der Körper, welcher die Florence'sche Reaction gibt, Cholin ist.