

(Aus dem Gerichtsärztlichen Institut der Universität Breslau.
Direktor: Prof. Dr. *Karl Reuter*.)

Die Bildung von Sulfhämoglobin in der Leiche.

Von

Dozent Dr. med. habil. et jur. **Otto Schmidt**.

Mit 4 Textabbildungen.

I. Sulfhämoglobinbefunde im Inneren der Leiche.

Von den in der Leiche auftretenden Derivaten des Blutfarbstoffes bietet das Sulfhämoglobin die sinnfälligsten Veränderungen. Es entsteht beim Einsetzen der bakteriellen Fäulnis und ist bei auffallendem Licht durch seine grüne oder schwarzgrüne Farbe ausgezeichnet. Es gibt faulen Leichen das charakteristische grüne Aussehen. Wollte man die Bildung von Sulfhämoglobin allein aus der bloßen Anwesenheit von Schwefelwasserstoff erklären, so ist es auffallend, daß selbst bei allgemeiner Gasfäulnis die Verteilung des Sulfhämoglobins in der äußeren Haut und in den einzelnen Körperabschnitten und Organen so überaus verschieden ist.

Das Leichenblut tieferer Körperabschnitte ist, auch wenn das Blut durch Fäulnisgase schaumig verändert ist, niemals von schmutziggrüner oder dunkelgrüner Farbe. Es ist wie venöses Blut dunkelrot und mißfarbig. Wenn man faules Leichenblut in wässriger Lösung spektroskopisch untersucht, so findet man neben reichlichem Oxyhämoglobin nur einen auffallend geringen Sulfhämoglobinschatten. Oft tritt, obgleich reichlich Fäulnisgase vorhanden waren, die Rotverschattung des Sulfhämoglobins erst bei stärkerer Gesamtabsorption deutlich in Erscheinung. Der logarithmische Extinktionsverlauf einer wässrigen luftgeschüttelten Blutlösung aus dem Herzen einer hochgradig gasfaulen Leiche, die 4 Monate inhumiert war, ist in Abb. 1, Nr. 2 wiedergegeben. Die Messung wurde nach dem *Scheibesch*en Verfahren mit Gitterspektrograph für Chemiker, *Zeiss* (Jena), unter Benutzung zweier senkrecht übereinanderstehender Balyrohre, von denen das eine das Lösungsmittel, das andere die Blutlösung enthielt, vorgenommen. Die Kurve zeigt bei 618 $m\mu$ ein flaches Maximum des Sulfhämoglobins, das gegenüber den Oxyhämoglobinschatten bei 576 und 540 $m\mu$ an Intensität stark zurücktritt. Wenn man, um absolute Zahlenwerte zu erhalten, der Berechnung die von *Haurowitz* gemessene Extinktion des reinen, krystallisiert erhaltenen Sulfhämoglobins zugrunde legt, auf dessen Verwertbarkeit ich noch zurückkommen werde, so ergibt sich in dem untersuchten Blut ein Sulfhämoglobinanteil von 64,35%. Nicht

anders als das Herzblut verhält sich das Blut der größeren Gefäße. Auch hier findet sich bei fortgeschrittener Fäulnis trotz reichlicher Anwesenheit von Fäulnisgasen stets nur eine unvollständige Umwandlung des Blutfarbstoffs in Sulfhämoglobin. Das erste Auftreten von Sulfhämoglobin im Leichenblut ist großen Schwankungen unterworfen. In septischen Todesfällen tritt Sulfhämoglobin sehr früh auf. Wir sahen es bereits im Blut von Leichen, die äußerlich nicht die geringsten Fäulniserscheinungen boten.

Die Innenauskleidung des *Herzens* und der großen *Gefäße* des Körpers weist bei fortgeschrittener Fäulnis die bekannten Imbibitionserscheinungen auf und bei der Sektion wird man eine Grünfärbung des imbibierten Blutfarbstoffes vergeblich suchen. In vereinzelt Fällen sieht man lediglich im Bereich der Aorta abdominalis eine schmutzig-grünliche Verfärbung. Der Herzmuskel erscheint, selbst wenn er von zahllosen Gasblasen durchsetzt ist, und die Leiche an vielen anderen Stellen von grasgrüner Farbe ist, niemals durch Sulfhämoglobin merklich verändert. Fäulnisgase zeichnen sich im Herzmuskel sogar durch eine hellere, lehmartige Farbe aus.

Fäulnistranssudate erhalten im Laufe der gewöhnlichen Leichenfäulnis niemals ein grünes Aussehen. Sie sind anfänglich gelblich, dann rotgelb, später intensiv rotviolett und schließlich schmutzigrot. Nur dann, wenn putride Erkrankungen in den jeweiligen Körperhöhlen vorlagen, kann der Inhalt mitunter grün oder grünstichig erscheinen. Die wässrige Lösung eines Fäulnistranssudates aus der Brusthöhle einer gasfaulen Leiche, die 14 Tage bei Zimmertemperatur gelegen hatte, zeigte bei spektroskopischer Untersuchung in wässriger Lösung nach Durchmischen mit Luft neben Oxyhämoglobin nur einen verhältnismäßig geringen Sulfhämoglobinschatten. Entnimmt man unter Vermeidung von Luftzutritt mittels einer geeigneten Spritze den blutigen Inhalt aus der Brusthöhle einer gasfaulen Leiche, so zeigt das unverdünnte Transsudat neben Sulfhämoglobin das Spektrum des reduzierten Hämoglobins. Abb. 1, Nr. 4 gibt den logarithmischen Extinktionsverlauf des Fäulnistranssudates aus der Brusthöhle einer sehr faulen Leiche wieder, die 14 Tage in verschlossener Wohnung bei Sommertemperatur gelegen hatte. Die Leiche war durch Fäulnisgase gigantisch aufgetrieben und allenthalben von schmutziggrüner bis dunkelgrüner Farbe. Die Oberhaut fehlte größtenteils. Der Sulfhämoglobinschatten im Rot ist gegenüber der starken Lichtauslöschung des Oxyhämoglobins nur gering. Der Sulfhämoglobinanteil berechnet sich unter Verwertung der von *Haurowitz* angegebenen Zahlen auf 87,08%. Nach längerer Aufbewahrung in offenem Reagensglase bei Zimmertemperatur zeigt das Transsudat eine über mehrere Wochen und Monate sich hinerstreckende stetige Abnahme des Sulfhämoglobinanteils. In einer Capillare unter

Vermeidung von Sauerstoffzutritt untersucht, zeigt das unverdünnte Transsudat neben Sulfhämoglobin das reduzierte Hämoglobin. Nach 14 Tagen ergab die spektrographische Messung in wässriger Lösung nach zuvoriger gründlicher Durchmischung mit Luft den Extinktionsverlauf der Abb. 1, Nr. 3. Der Sulfhämoglobinanteil zeigt gegenüber der ersten Messung eine deutliche Abnahme. Er berechnet sich auf 75,90%.

Ähnlich wie der *Herzmuskel* verhält sich die Skelettmuskulatur. Eine Grünfärbung der Muskulatur wird bei Fäulnis nur im Bereich der Bauchdecken oder in der Nähe septischer Krankheitsherde angetroffen.

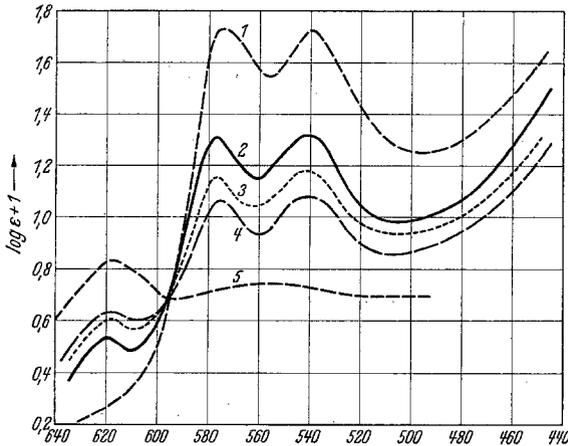


Abb. 1. Nr. 1. Logarithmischer Extinktionsverlauf einer Oxyhämoglobininlösung. Nr. 2. Logarithmische Extinktionskurve einer wässrigen luftgeschüttelten Blutlösung aus dem Herzblut einer hochgradig gasfaulen Leiche, die 4 Monate inhumiert war. Die Kurve ist ein Mischblutpektrum aus Oxyhämoglobin und Sulfhämoglobin. Der Sulfhämoglobinanteil berechnet sich unter Zugrundelegung der Kurve Nr. 1 und Nr. 5 auf 64,35%. — Nr. 3. Logarithmischer Extinktionsverlauf des in Nr. 4 dargestellten Fäulnisstranssudates nach 14 tägiger Aufbewahrung in offenem Reagenzglas bei Zimmertemperatur und nach zuvoriger gründlicher Durchmischung mit Luft. Der Sulfhämoglobinanteil beträgt 75,9%. — Nr. 4. Extinktionsverlauf des Fäulnisstranssudates aus der Brusthöhle einer hochgradig gasfaulen Leiche, die 14 Tage in verschlossener Wohnung bei Zimmertemperatur gelegen hatte. Der Sulfhämoglobinanteil berechnet sich auf 87,08%. — Nr. 5. Logarithmischer Verlauf der Extinktion des von *Haurowitz* krystallisiert dargestellten Sulfhämoglobins. Die Kurve ist durch Umrechnung der von *Haurowitz* [Z. Physiol. Chem. 151, 133 (1926)] angegebenen Zahlen der spezifischen Extinktionskoeffizienten gewonnen. Sämtliche Kurven sind durch den Schnittpunkt bei 596 μ gelegt.

Bei reichlich vorhandenem subcutanem Fäulnisemphysem ist die von Fäulnisblasen durchsetzte Muskulatur je nach Blutgehalt von grauroter bis schmutzibraunroter Farbe.

Die *Nieren* sind, selbst wenn sie zahlreiche Fäulnisblasen aufweisen, bei der Herausnahme aus der Leiche nie durch Sulfhämoglobin grün verfärbt. Nur in der Nähe des Darmes kann die Oberfläche durch eine Grünfärbung ausgezeichnet sein. Fäulnisblasen innerhalb des Gewebes treten durch ihre hellere gelbe Farbe hervor.

Der Sulfhämoglobingehalt in der *Leber* ist wechselnd. Die Unterfläche der Leber, die den Darmabschnitten zugekehrt ist, ist bei be-

ginnender Fäulnis meist grün verfärbt. Bei fortgeschrittener Gasfäulnis hat die Leberschnittfläche die bekannte schwammartige Beschaffenheit. Es findet sich meist ein schmutzig-graues Aussehen, das auf einen nur geringen Sulfhämoglobingehalt hindeutet. Die fehlende Grünfärbung steht zu der reichlichen Bildung von Fäulnisgasen in auffallendem Gegensatz. Bei septischen Erkrankungen ist die Schnittfläche der Leber häufig grün bis graugrün.

Die *Milz* wird im Laufe der Fäulnis von mißfarbenem, schmutzig-rotem Aussehen. Schwimmfähige Organe sind auf dem Schnitt von grüner oder grünstrichiger Farbe. Es gibt aber auch Organe, die durch Fäulnisgase schwimmfähig sind, deren Schnittfläche aber schmutzigviolett aussieht. Im Preßsaft sieht man in solchen Fällen spektroskopisch nur sehr wenig Sulfhämoglobin. Im Beginn der Gasfäulnis ist die dem Magen und Dickdarm zugekehrte Außenfläche wohl in allen Fällen von grüner oder schwarzgrüner Farbe.

Wenn man für die Bildung von Sulfhämoglobin allein die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff voraussetzen wollte, so erscheint es auffallend, daß die Wandung der *Darmabschnitte*, selbst bei reichlicher Anwesenheit von Fäulnisgasen im Darminneren, nur selten eine entsprechende Grünfärbung aufweisen. Das *Gehirn* zeigt bei zunehmender Fäulnis vorzüglich im Bereich der grauen Substanz eine pastellgrüne Farbe.

In den älteren Lehr- und Handbüchern unseres Faches wird die bei der Fäulnis auftretende Grünfärbung auf die Bildung von „Schwefel-eisen“ zurückgeführt. In den neueren Lehrbüchern wird die Entstehung des Sulfhämoglobins in der Leiche auf die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den „Blutfarbstoff“ oder auf „Zersetzungsprodukte des Blutes“ oder das „Blutrot“ erklärt. Um welche Produkte des Blutfarbstoffes es sich hierbei handelt, wird nicht näher erörtert. *F. Reuter* ist der Ansicht, daß sich das „reduzierte Hämoglobin“ unter dem Einfluß von Schwefelwasserstoff in Sulfhämoglobin verwandele. Wollte man die Bildung von Sulfhämoglobin auf den reduzierten Blutfarbstoff zurückführen, so müßte sich an der Leiche nach einer gewissen Zeit eine *allgemeine* Grünfärbung der inneren Organe und der äußeren Haut zeigen, deren Grad lediglich von dem Blutgehalt der einzelnen Körperabschnitte abhinge. Die bei jeder faulen Leiche zu beobachtende starke *Verschiedenheit* in dem Auftreten von Sulfhämoglobin im *Inneren* der Leiche, in den einzelnen Körperabschnitten und der *äußeren* Haut kann hierdurch keine befriedigende Erklärung finden.

II. Experimentelle Untersuchungen über die Bildung von Sulfhämoglobin.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Blutfarbstoff ist erstmalig von *Hoppe-Sezler* beschrieben worden. Er leitete Schwefel-

wasserstoff in eine Oxyhämoglobinlösung ein und nannte den hierbei entstehenden Farbstoff in der Meinung, daß es sich um ein Methämoglobinderivat handle „Schwefelmethämoglobin“. Nach seiner Auffassung soll Oxyhämoglobin durch den Schwefelwasserstoff zuerst reduziert und dann das reduzierte Hämoglobin weiter beeinflußt werden. Wenn jedoch von vornherein sauerstoffreies Hämoglobin gewählt wurde, so soll der Schwefelwasserstoff überhaupt keine Wirkung eintreten lassen. Die Tatsache, daß Schwefelwasserstoff reduziertes Hämoglobin überhaupt nicht beeinflusse, ist in der nachfolgenden Zeit von *Levisson*, *Araki*, *Kühne* u. a. bestätigt worden. Im Jahre 1899 machte *Harnack* die Mitteilung, daß auch reduziertes Hämoglobin durch Schwefelwasserstoff in Sulfhämoglobin zu überführen sei. Er sah unter der Einwirkung von Schwefelammonium neben reduziertem Hämoglobin Sulfhämoglobin auftreten und glaubte aus diesem Verhalten schließen zu müssen, daß Sulfhämoglobin auch aus reduziertem Blutfarbstoff entstehe. Im weiteren sieht *Harnack* die Tatsache, daß Sulfhämoglobin auch bei der Fäulnis auftritt, als einen Beweis dafür an, daß der Schwefelwasserstoff auch auf reduziertes Hämoglobin einwirke, da „der Schwefelwasserstoff bei der Fäulnis erst entsteht, wenn der Sauerstoff verbraucht ist“. *Clarke* und *Hurtley* bestätigten 1907 die Auffassung *Harnacks*. Sie sahen Sulfhämoglobin stets nur dann auftreten, wenn der Blutfarbstoff zuvor in reduziertes Hämoglobin überführt wurde.

Wenn man unter Vermeidung von Luftzutritt sauerstoffreies Schwefelwasserstoffgas auf eine durch Natriumhydrosulfit reduzierte Blutlösung einwirken läßt, so bildet sich, wie ich feststellen konnte, kein Sulfhämoglobin. Selbst wenn man das Einleiten von Schwefelwasserstoff viele Stunden fortsetzt, erhält man stets das unveränderte Spektrum des reduzierten Hämoglobins. In gleicher Weise zeigt sich in einer in 0,5% Soda gelösten Blutlösung, die mit Kaliummetabisulfit zuvor reduziert wurde, nach Einleiten von sauerstoffreiem Schwefelwasserstoff kein Sulfhämoglobin. Auch wenn man die Reduktion der Blutlösung durch längeres Einleiten von Kohlensäure vornimmt und nach erfolgter Reduktion Schwefelwasserstoff einleitet, sieht man im Blut kein Sulfhämoglobin auftreten.

Führt man den Lösungen jedoch *Sauerstoff* zu, so erhält man in kurzer Zeit den charakteristischen Schatten des Sulfhämoglobins im Rot. Man erhält, wenn man in eine wässrige Blutlösung neben Schwefelwasserstoff reichlich *Luft* durchbläst, nach einer Stunde den Extinktionsverlauf der Abb. 2, Nr. 3. Bei $618\text{ m}\mu$ findet sich ein deutliches Maximum. Nach Reduktion mit Natriumhydrosulfit erhielt ich im Rahmen der Fehlergrenze den gleichen Kurvenverlauf. Beimengung von Methämoglobin, die das Maximum im Rot verlagert, von Hämatin, die ein Hämochromogenspektrum ergeben oder von Oxyhämoglobin, das die

Grünverschattung geändert hätte, liegen demnach nicht vor. Die Kurve zeigt, verglichen mit der Lichtauslöschung die *Haurowitz* an dem kristallisiert erhaltenem Produkt gemessen (Abb. 1, Nr. 5) ein recht unterschiedliches Verhalten.

Aus einer zuvor luftgeschüttelten Blutlösung, die unter Luftabschluß 1 Stunde mit sauerstofffreiem Schwefelwasserstoff behandelt wurde, erhielt ich den Extinktionsverlauf der Abb. 2, Nr. 2. Unter Zugrundelegung der Abb. 2, Nr. 3 berechnet sich der Sulfhämoglobinanteil dieses Blutes auf 26,16%. Längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff ändert das spektroskopische Verhalten nicht.

Es bestätigt sich hiernach die Feststellung *Hoppe-Seylers*, daß Schwefelwasserstoff den Blutfarbstoff *nicht* angreift, wenn zuvor der

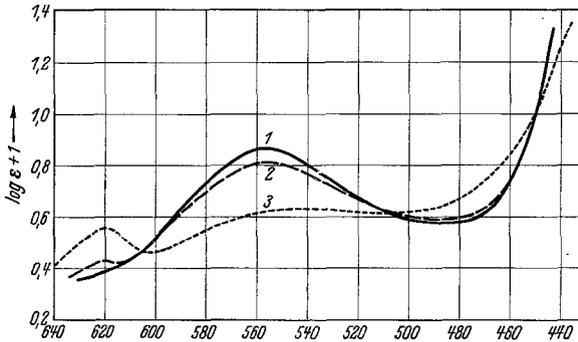


Abb. 2. Nr. 1. Reduziertes Hämoglobin, durch Reduktion einer wässrigen Oxyhämoglobinlösung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ erhalten. Nach Einleiten von sauerstofffreiem Schwefelwasserstoff zeigt das Spektrum keine Änderung. — Nr. 2. Wässrige Blutlösung (Oxyhämoglobin) nach einstündigem Einleiten von sauerstofffreiem Schwefelwasserstoff. Der Sulfhämoglobinanteil beträgt unter Zugrundelegung der Kurve Nr. 1 und Nr. 3 26,16%. — Nr. 3. Wässrige Blutlösung, 1 Stunde mit Schwefelwasserstoff und Sauerstoff behandelt. Nach Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ergibt sich derselbe Extinktionsverlauf.

Sauerstoff entfernt, das er aber den Blutfarbstoff in Sulfhämoglobin umwandelt, *sofern Oxyhämoglobin oder Sauerstoff zugegen* sind. Der Reduktionsvorgang ist für die Bildung von Sulfhämoglobin ein wesentlicher Faktor. Das Sulfhämoglobin ist in seiner Bildung dem durch Reduktionsmittel erzeugten Methämoglobin durchaus gleichzusetzen. Die Oxydation des zweiwertigen Eisens des Hämoglobins zum dreiwertigen des Methämoglobins erfolgt bei Reduktionsmitteln wie Hydrochinon, Pyrogallol, Hydroxylamin, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff u. a. bekanntlich nur dann, wenn Sauerstoff zugegen ist. Durch Sauerstoffaufnahme können diese Stoffe, wie *Heubner* annimmt, gleichfalls als Oxydationsmittel wirksam sein. Der Reduktionsvorgang wird schon von *Clarke* und *Hurtley* als ein wichtiger Faktor bei der Sulfhämoglobinbildung erkannt. Sie befinden sich aber in der Deutung dieses Verhaltens im Irrtum, wenn sie im weiteren die Sulfhämoglobin-

bildung auf reduziertes Hämoglobin zurückführen. Das Auftreten von reduziertem Hämoglobin ist bei der Bildung von Sulfhämoglobin nicht Ursache sondern Wirkung und ist als solche eine nebensächliche Erscheinung, hinter der sich meiner Auffassung nach ein Oxydationsvorgang ähnlich wie bei der Methämoglobinbildung aus Reduktionsmitteln zu verbergen scheint. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxyhämoglobin und seiner Überführung in Sulfhämoglobin handelt es sich um eine innig verknüpfte Wechselwirkung von Oxydations- und Reduktionsvorgängen. Die Reduktionswirkung äußert sich in dem Auftreten von reduziertem Hämoglobin. Die Oxydation vielleicht in der Aufladung des zweiwertigen Hämoglobineisens zum dreiwertigen des Methämoglobins. Sulfhämoglobin kann durch Schwefelwasserstoff *nur aus einem Oxydationsprodukt* des Hämoglobins gewonnen werden, der reduzierte Blutfarbstoff bildet mit Schwefelwasserstoff *kein* Sulfhämoglobin.

In 10 ccm einer wässrigen neutralen Blutlösung, die in einem 5 Litergefäß, das Schwefelwasserstoff in einer Luftverdünnung von 1:5000 enthielt, geschüttelt wurde, trat der Sulfhämoglobinschatten nach kürzester Zeit noch deutlich in Erscheinung. Diese Probe ist ein empfindlicher und spezifischer Nachweis für schwefelwasserstoffhaltige Luftgemische. Der spektroskopische Nachweis von Sulfhämoglobin im Blut ist einfach zu führen. Von den Blutfarbstoffderivaten, die im Rot eine Lichtauslöschung zeigen, unterscheidet sich das Sulfhämoglobin durch seine Beständigkeit gegenüber Cyankaliumlösung. Nach Zusatz von KCN-Lösung gehen Methämoglobin in Cyanhämoglobin, das alkalische und saure Hämatin in Cyanhämochromogen über. Eine Lichtauslöschung im Rot zeigen diese Stoffe nicht. Die Beständigkeit des Sulfhämoglobins gegenüber Cyankaliumlösung ist eine sehr große und über mehrere Stunden anhaltende.

Der Schwefelwasserstoff ist nicht der einzige Körper, der zur Bildung von Sulfhämoglobin aus oxydiertem Blutfarbstoff fähig ist. Schon *Hoppe-Seyler* hat festgestellt, daß Schwefelammonium, der im Überschuß einer Oxyhämoglobinlösung zugesetzt wird, „nicht nur reduzierend“ auf den Blutfarbstoff einwirkt. *Clarke* und *Hurtley* haben eine Reihe schwefelhaltige organischer und anorganischer Substanzen auf ihre Fähigkeit Sulfhämoglobin zu bilden, untersucht, und Sulfhämoglobin nur bei solchen Substanzen erhalten, „die Reduktionsmittel sind und Schwefel enthalten“.

Diese beiden Voraussetzungen allein genügen nach meinen Untersuchungen jedoch *nicht*, um den Blutfarbstoff in Sulfhämoglobin zu überführen. Versetzt man beispielsweise eine 0,5proz. natriumcarbonathaltige Blutlösung mit Kaliummetabisulfit, so wird die Blutlösung, ohne daß sich Sulfhämoglobin bildet, lediglich reduziert. Mit Natrium-

hydrosulfit sieht man, besonders nach längerem Stehen, einen Schatten im Rot auftreten, der nach Zusatz von KCN jedoch sofort verschwindet und in Cyanhämoglobin übergeht, also Methämoglobin darstellt. Sulfate, Sulfito oder Thiosulfate ergeben in sodahaltiger Blutlösung keine Bildung von Sulfhämoglobin. Auch wenn man die Lösungen mit *Stokescher* Lösung, Natriumhydrosulfit, Kaliummetabisulfit oder im Kohlen säurestrom reduziert, zeigt sich kein Sulfhämoglobin. Dagegen erhält man mit Schwefelammonium, gelben Schwefelammonium und Ammoniumhydrosulfid, besonders wenn diese Mittel im Überschuß verwendet werden oder die reduzierte Blutlösung mehrfach mit Luft durchmischt wird, in zunehmendem Maße die Rotverschattung des Sulfhämoglobins, die sich gegen KCN lange haltbar erweist.

Die Alkalisulfide und Alkalihydrosulfide dissoziieren in wässriger Lösung in Alkalihydroxyd und Schwefelwasserstoff. Eine wässrige Lösung von Na_2S reagiert stark alkalisch und riecht deutlich nach Schwefelwasserstoff. In wässriger Blutlösung sahen *Clarke* und *Hurtley* mit Na_2S „die Banden des Hämochromogens und eine Bande bei 610 bis 625 $m\mu$ auftreten“. Sie bezeichnen diesen Stoff, in der Meinung einen besonderen Körper vor sich zu haben, als „Sulfhämochromogen“. Es handelt sich hierbei jedoch nicht um eine einheitliche Substanz. Wird einer wässrigen Blutlösung in reichlichem Überfluß Na_2S zugefügt, so bildet sich ohne Verschattung im Rot reines Eiweißhämochromogen. Setzt man nur wenig Na_2S hinzu, so bildet sich neben Sulfhämoglobin reduziertes Hämoglobin, das nach einiger Zeit in Hämochromogen übergeht, so daß ein Spektrum auftritt, wie *Clarke* und *Hurtley* es beschrieben. Läßt man in einer wässrigen Blutlösung ein etwa erbsengroßes Stück von Na_2S in Lösung gehen, so sieht man nach einiger Zeit in den oberen Abschnitten der Blutlösung unverändertes Oxyhämoglobin. Darunter zeigt sich Sulfhämoglobin und reduziertes Hämoglobin. Dann folgt ein Spektrum aus Sulfhämoglobin und Eiweißhämochromogen, am Grunde des Glases findet sich schließlich unverändertes Eiweißhämochromogen. Das Auftreten von Sulfhämoglobin neben Hämochromogen erklärt sich einfach aus der größeren Widerstandsfähigkeit des Sulfhämoglobins gegen Lauge. Ein besonderes Sulfhämochromogenspektrum annehmen zu wollen, ist nicht notwendig.

Von den Metallsulfiden ergeben nur solche ein Sulfhämoglobinspektrum, die in sodahaltigem Wasser, in dem die Untersuchungen vorgenommen wurden, löslich sind. Es sind dieses lediglich die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn. Diese Salze reduzieren den Blutfarbstoff in 0,5proz. Na_2CO_3 -Lösung nicht. Wird die Reduktion des Farbstoffes mit anderen Mitteln durchgeführt, sieht man neben reduziertem Hämoglobin Sulfhämoglobin auftreten. Elementarer Schwefel ergibt selbst nach dem Reduzieren der Blutlösung kein Sulfhämoglobin.

Mit organischen Schwefelverbindungen konnte ich kein Sulfhämoglobin erzeugen. Im besonderen ergaben Schwefelkohlenstoff, Thioalkohole wie Methyl-

merkaptan, Äthylmerkaptan, Thioäther (Methylsulfid), Sulfone (Sulfonal und Trional), Vertreter der Sulfosäuren (Sulfanilsäure) und schwefelhaltiger Aminosäuren (Cystein) sowie Sulfimide (Saccharin) und Thiosäuren (Thioharnstoff) kein Sulfhämoglobin. Die Untersuchungen wurden in der Weise ausgeführt, daß die erwähnten Substanzen einer neutralen oder 0,5% sodahaltigen wässrigen Blutlösung zugesetzt wurden. In einem Teil dieser Lösung wurde die spontane Reduktion abgewartet. Ein anderer Teil wurde mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ein anderer Teil mit CO_2 und ein weiterer mit *Stokesscher* Lösung reduziert. Trat eine Rotverschattung auf, wurde mit KCN die Beständigkeit des Spektrums geprüft. Die Anwesenheit von Sulfhämoglobin ergab sich, wie gesagt, in keinem Falle.

Es ist also nur eine kleine Gruppe von chemischen Substanzen, nämlich der Schwefelwasserstoff und die löslichen anorganischen Sulfide, die im Reagensglase den Blutfarbstoff und zwar nur den oxydierten Farbstoff in Sulfhämoglobin zu überführen vermögen.

III. Die Bildung von Sulfhämoglobin aus Oxyhämoglobin im Innern der Leiche.

Unter Berücksichtigung dieser Untersuchungsergebnisse kann man sich die unvollständige und verschieden-gradige Überführung des Blutfarbstoffs in Sulfhämoglobin im Innern der Leiche einfach aus dem *Mangel an Sauerstoff* erklären. Je mehr Sauerstoff vom Gewebe bis zur einsetzenden Schwefelwasserstoffentwicklung verzehrt ist, um so weniger wird sich Sulfhämoglobin bilden können. Hierbei ist im weiteren zu berücksichtigen, daß sich in sauerstoffhaltigem Blut nicht etwa die dem Oxyhämoglobingehalt entsprechende Menge Sulfhämoglobin bildet, sondern daß ein großer Teil des Oxyhämoglobins durch die Reduktionswirkung des Schwefelwasserstoffs in reduziertes Hämoglobin umgewandelt wird. Organe, die bei geringem Blutgehalt relativ viel sauerstoffzehrendes Gewebe enthalten, zeigen nur bei überaus rasch nach dem Tod einsetzender Gasfäulnis eine Grünfärbung. Im *Herzmuskel*, in der Körpermuskulatur, in den Nieren und Genitalorganen findet man deshalb, worauf ich bereits hinwies, nur äußerst selten eine Grünverfärbung. Nur dort, wo die Schwefelwasserstoffbildung *schneller* einsetzt, als die postmortale Reduktion des Blutfarbstoffes beendet ist, sind die Bedingungen zur Sulfhämoglobinbildung gegeben. In blutreichen Organen, wie *Leber* und *Milz*, verläuft die Reduktion des Blutfarbstoffes langsamer als in weniger blutreichen Organen. Diese Organe sind zudem der Einwanderung von Fäulniskeimen aus den Darmabschnitten besonders ausgesetzt. Sulfhämoglobin ist in diesen Organen deshalb häufig anzutreffen. Es kann vorkommen, daß Fäulnisgase verhältnismäßig blutarmer Körpergewebe, in denen sich bereits reduziertes Hämoglobin vorfindet, durchdringen und dementsprechend an dieser Stelle keine Umwandlung des Blutfarbstoffs in Sulfhämoglobin vornehmen, daß sie aber, wenn sie in blutreiche Organe, in denen sich noch Oxyhäm-

globin vorfindet, eindringen, erst hier, an entfernter Stelle, das Oxyhämoglobin überführen. Die Grünverfärbung der Unterfläche der Leber und Milz und des oberen Pols der rechten Niere, die man bei faulen Leichen häufig antrifft, erklärt sich auf diese Weise. Die benachbarten *Darmwandungen*, aus denen die Fäulniskeime stammen, lassen bei ihrem geringen Blutgehalt und dem Vorliegen von reduziertem Hämoglobin meist jede Grünfärbung vermissen. Das gleiche gilt von der in den Flanken und am Unterbauch auftretenden Grünfärbung. Auch hier sind die darunterliegenden Muskelschichten nur selten grün verfärbt.

Die Bildung von Sulfhämoglobin im *Inneren* des Körpers ist von diesem Wechselspiel der Reduktionsvorgänge und Fäulnisgasbildung abhängig. Der Verbrauch des Blutsauerstoffs nach dem Tode verläuft in absteigender Kurve. Die Bildung von Schwefelwasserstoff zeigt zunächst einen ansteigenden Verlauf. Nur dort, wo die Phasen dieser Kurven sich decken, kann sich Sulfhämoglobin im Körper bilden. Wird die Reduktion, wie in blutreichen Organen, verzögert oder die Bildung von Fäulnisgasen durch septische Erkrankungen oder durch sonstige Umstände beschleunigt, bildet sich entsprechend reichlich Sulfhämoglobin. Sauerstoff und Schwefelwasserstoff sind für die Bildung von Sulfhämoglobin gleich wichtige Faktoren. Die große Verschiedenheit der Bildung von Sulfhämoglobin in den einzelnen Körperabschnitten und Organen erklärt sich stets aus dem Mangel einer dieser beiden Faktoren.

Wir seziierten 3 Verunglückte, die beim Reinigen eines 10 m tiefen Brunnens in eine Atmosphäre irrespirabler Gase gerieten, in die Tiefe stürzten und ertranken. Der Brunnen enthielt neben verdünnter Salzsäure reichlich schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, durch das eine Silbermünze in kurzer Zeit geschwärzt wurde. Die Verunglückten wurden im Laufe einer Stunde geborgen und kamen frisch innerhalb 24 Stunden zur Sektion. Die unbedeckten Körperstellen, Gesicht und Hände waren dunkelgrün verfärbt. Die Totenflecke waren nur in vereinzelt kleineren Bezirken dunkelgrün, im übrigen aber dunkelblaurot. Dort wo die Ertrinkungsflüssigkeit in das Innere des Körpers gelangt war, waren die Organe von auffallend dunkelgrüner Farbe; Rachenorgane, Zunge, Speiseröhre, Magen, Zwölffingerdarm, die Luftröhre und die Schnittflächen sämtlicher Lungenlappen zeigten eine von den übrigen Körperorganen abstechende Grünfärbung. Die Art und die Tiefe des Eindringens der schwefelwasserstoffhaltigen Ertrinkungsflüssigkeit ließ sich aus der intensiven Grünfärbung dieser inneren Organe ohne weiteres entnehmen. Bei dem reichlichen Sauerstoffgehalt des Blutes, der im Augenblick des Ertrinkens vorlag, waren die Bedingungen für eine schnelle und reichliche Sulfhämoglobinbildung durch die schwefelwasserstoffhaltige Ertrinkungsflüssigkeit gegeben. Im Herzblut der Verunglückten ließ sich kein Sulfhämoglobin nachweisen.

In einem Fall von tödlich endender Luftembolie nach Abort fanden wir bei einer bereits deutlich faulen Leiche im rechten Herzen reichlich Gas. In 5 ccm dieses Gases, das zur Analyse eingefangen wurde, fanden sich 0,2 ccm Sauerstoff. Die Herzhinnenhaut der rechten Kammer und Vorkammer war deutlich grün ver-

färbt, auf der linken Seite verwaschen rot. Hier fanden sich bei geschlossenem foramen ovale nur ganz vereinzelt Fäulnisblasen.

Wir sahen die Haut eines Neugeborenen, das in frischem Zustande in einem mit Steinen beschwerten Karton in zusammengedrückter Körperhaltung in einer Jauchegrube gefunden wurde, an der Luft zusehends grün werden. Nur die Tiefe der Hautfalten des Halses und der Schenkelbeugen, die durch die Lage vor Luftzutritt geschützt waren, blieben die einzig hellroten Körperstellen. Während der Sektion trat auch an diesen Stellen, nachdem sie der Luft ausgesetzt waren, eine zunehmende Grünfärbung auf. Die Deutung dieser Befunde liegt einfach in der Tatsache, daß Sulfhämoglobin sich unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff nur bei Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Oxyhämoglobin bilden kann.

IV. Die Bildung von Sulfhämoglobin in der äußeren Haut.

Welch ausschlaggebende Bedeutung der Sauerstoff für die post-mortale Sulfhämoglobinbildung hat, zeigt sich besonders an der äußeren Haut. In welcher Reihenfolge die Grünfärbung hier auftritt und welches Ausmaß sie annehmen kann, ist jedem bekannt und wird in den Lehrbüchern ausführlich beschrieben. Die überaus schnell eintretende Grünverfärbung von *Wasserleichen* hat stets ein besonderes Interesse hervorgerufen. Sie erklärt sich aus der *leichten Durchgängigkeit* der feuchten und macerierten Haut für den *Sauerstoff* der Luft, wie die intensive und allgemeine äußere Grünverfärbung fauler Leichen überhaupt auf den ungehinderten Sauerstoffzutritt durch die fehlende oder stark macerierte Oberhaut zurückzuführen ist. Die allgemeine Grünverfärbung der äußeren Haut gibt faulen Leichen das charakteristische Aussehen.

Ich habe die Leiche eines Neugeborenen, das am Rücken und an den übrigen Unterflächen des Körpers reichlich blaurote Totenflecke aufwies, 3 Wochen bei Sommertemperatur halbseitig in Öl gelegt. Durch Fäulnisgase war die Leiche gigantisch aufgetrieben. Die Oberhaut ließ sich überall leicht entfernen. Die von der Luftzufuhr durch das Öl abgeschlossene Hälfte des Körpers war blaurot, stellenweise schmutzigrot und nur in den Flanken leicht grün verfärbt. Die freiliegende Seite war dagegen dunkel- und schwarzgrün verändert. Nur in der Tiefe der Hautfalten am Halse und in den Schenkelbeugen, dort wo durch die Lage der Leiche der Luftzutritt behindert war, zeigten sich auch auf dieser Seite dunkelrote sulfhämoglobinfreie Stellen. Nach Herausnahme aus dem Ölbad und Abziehen der Oberhaut wurden die bis dahin luftgeschützten Stellen zunächst hellrot und nach 5 Minuten beginnend zusehends grün. Nach Verlauf $\frac{1}{2}$ Stunde war zwischen rechts und links ein wesentlicher Unterschied nicht mehr zu erkennen.

Es dürfte *kriminalistisch* von einigem Wert sein, daß wir bei faulen Leichen mitunter in der *Tiefe der Hautfalten*, sei es am Halse, in den Achselhöhlen, in den Schenkelbeugen oder an Stellen fester Umschnürung oder Auflagerung bei sonst allgemeiner Grünfärbung sulfhämoglobinfreie, rote Bezirke antreffen. Diese Erscheinung hat man bisher auf den Mangel an Blutgehalt dieser Stellen zurückgeführt. Wird die Lage der Leiche geändert oder werden die Umschnürungen entfernt und hierdurch die ehemals luftabgeschlossenen Partien freigelegt, erfolgt

je nach dem Grade der vorliegenden Gasbildung fast zusehends ein Nachgrünen dieser Stellen. Wenn man in der Tiefe von Hautfalten oder an aufgelagerten oder umschnürten Körperstellen bei sonst allgemeiner Grünfärbung der Haut einen roten sulfhämoglobinfreien Grund vorfindet, der bei Luftzutritt in einiger Zeit nachgrünt, so ist die Annahme berechtigt, daß *diese Körperstellen schon seit längerer Zeit luftgeschützt* gewesen sein müssen. Das Alter des Luftabschlusses bestimmt sich im einzelnen aus dem Zustande der vorliegenden Allgemeinfäulnis. Für die Beurteilung in Frage stehender nachträglicher Veränderungen an der Leiche kann dieses Verhalten im Einzelfalle von Bedeutung sein.

V. Über den Abbau des Sulfhämoglobins in der Leiche.

Welchen Einflüssen das Sulfhämoglobin im Laufe der weiteren Fäulnis unterliegt, läßt sich besonders gut an den Fäulnisblasen der äußeren Haut studieren. Die blasigen Abhebungen der Oberhaut zeigen ein recht verschiedenartiges Aussehen, das in den Abhandlungen der Lehrbücher eingehend beschrieben wird. Man findet in einigen Bezirken kleinere, meist rundlich gestaltete Blasen von wasserklarem, mattgelblichem oder mattgrünlichem Inhalt. An anderen Stellen des Körpers sind die Blasen größer, von schmutziggrüner, dunkelgrüner, blaugrüner oder schmutzigvioletter Farbe. Es zeigen sich, wenn man die Blasenbildung an ein und derselben Leiche verfolgt, zunächst kleinere, gelblich- bis grünlichgelbliche Blasen, die sich durch Zusammenfließen vergrößern und nach und nach eine dunkelgrüne, schmutzigrote und dunkelviolette Farbe annehmen.

Der grünlichgelbliche oder mattgrüne Inhalt weist spektroskopisch ein intensives Sulfhämoglobinspektrum auf, bei dem die Schatten des Oxyhämoglobins an Intensität erheblich zurücktreten. Der Inhalt der dunkelgrünen blasigen Abhebungen zeigt nach Durchmischung mit Luft neben Sulfhämoglobin etwa in gleicher Stärke die Oxyhämoglobinschatten. Die dunkelroten und violetten Blasen ergeben in wäßriger Lösung vorzüglich das Spektrum des Oxyhämoglobins. Die Verschattung im Rot tritt an Intensität erheblich zurück und ist oft nur bei stärkerer Gesamtabsorption zu erkennen.

Diese durch die spektroskopische Untersuchung leicht feststellbaren Verschiedenheiten im Inhalt von Fäulnisblasen verschiedenen Alters wird durch die spektrographische Messung bestätigt. Abb. 3, Nr. 6 zeigt den logarithmischen Kurvenverlauf der Extinktion des Inhalts einer mattgrünen Fäulnisblase nach zuvoriger gründlicher Durchmischung mit Luft. Das Maximum im Rot liegt bei 618 μ . Der Schatten im Rot ist an Intensität erheblich größer als die beiden Maxima des Oxyhämoglobinantils. Vergleicht man den Extinktionsverlauf dieses aus der Leiche gewonnenen „natürlichen“ Sulfhämoglobins, das,

wie die beiden Maxima im Grün zeigen, durch Oxyhämoglobinbeimengungen noch erheblich verunreinigt ist, mit den Messungen, die *Hawrowitz* an dem krystallisiert dargestellten Sulfhämoglobin erhalten hat (Abb. 3, Nr. 7), so ist es auffallend, daß der Schatten im Rot bei diesem „natürlichen“ Sulfhämoglobin wesentlich höher ist, als *Hawrowitz* es an seinem „reinen“ krystallisiert erhaltenen Produkt gefunden. Die Verschiedenheit der Extinktion beider Körper geht aus der zeichnerischen Gegenüberstellung der Kurven Nr. 6 und 7 in Abb. 3 deutlich hervor. Der Inhalt der untersuchten Fäulnisblase stellt hiernach ein

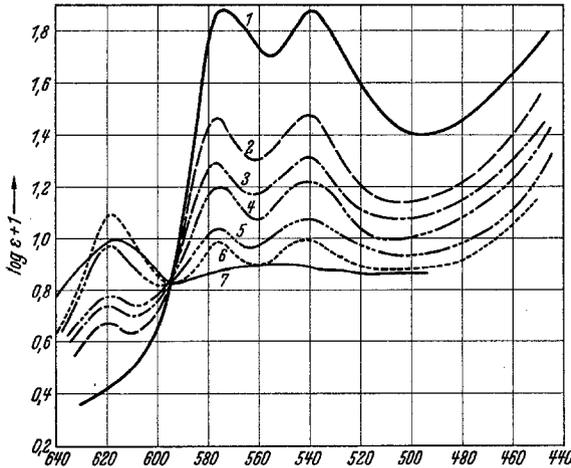


Abb. 3. Nr. 1. Extinktionsverlauf einer wässrigen Oxyhämoglobinlösung. — Nr. 2. Extinktionsverlauf des Fäulnisblaseninhaltes der Kurve Nr. 6 nach 5 Wochen langer Aufbewahrung in offenem Reagensglase bei Zimmertemperatur nach gründlicher Durchmischung mit Luft. — Nr. 3. Inhalt einer violettstichigen, dunkelgrünen Fäulnisblase in wässriger Lösung nach Durchmischen mit Luft. — Nr. 4. Inhalt des Fäulnisblaseninhaltes der Kurve Nr. 5 nach 18tägiger Aufbewahrung im Reagensglase. — Nr. 5. Inhalt einer dunkelgrünen Fäulnisblase derselben Leiche. — Nr. 6. Inhalt einer frischeren, mattgrünen Fäulnisblase einer gasfaulen Leiche, die 14 Tage in verschlossener Wohnung bei Sommertemperatur gelegen hatte. — Nr. 7. Logarithmischer Extinktionsverlauf des von *Hawrowitz* krystallisiert erhaltenen Sulfhämoglobins (vgl. Abb. 1, Nr. 5).

reineres Sulfhämoglobinprodukt dar, als *Hawrowitz* es auf künstlichem Wege erhalten. Der von diesem krystallinisch dargestellte Körper ist hiernach durch Zersetzungsprodukte oder sonstige Beimengungen noch erheblich verunreinigt.

Abb. 3, Nr. 5 gibt die Extinktion einer dunkelgrünen Fäulnisblase derselben Leiche wieder. Die Maxima des Oxyhämoglobinanteils sind nur um ein Geringes höher als die Auslöschung des Sulfhämoglobins im Rot bei 618 μ . Abb. 3, Nr. 3 ist der logarithmische Extinktionsverlauf einer violettstichigen Fäulnisblase, die sich an derselben Leiche fand. Die Oxyhämoglobinschatten sind erheblich intensiver als die Sulfhämoglobinabsorption.

Es ergibt sich die Frage, worauf die Zunahme unveränderten Blutfarbstoffes in den Fäulnisblasen zurückzuführen ist. Es könnte sein, daß die Schwefelwasserstoffbildung bei zunehmender Fäulnis abnähme und von einem bestimmten Zeitpunkt an sogar aufhöre. Die Ansammlung von reinem Blutfarbstoff würde unter dieser Voraussetzung auf fehlende Schwefelwasserstoffentwicklung zurückzuführen sein. Der überaus starke Geruch nach Schwefelwasserstoff, der faulen Leichen diesen Alters anhaftet, und die intensive Schwärzung, die man mit Bleipapier erhält, beweisen jedoch die Anwesenheit von reichlich Schwefelwasserstoff.

Es bliebe demnach nur zu untersuchen übrig, *ob die Zunahme an unverändertem Blutfarbstoff auf Sauerstoffmangel* zurückzuführen ist. Wenn man den Inhalt einer dunkelgrünen oder schmutzig-violetten Fäulnisblase unter Vermeidung von Luftzutritt mit einer geeigneten Spritze entnimmt und spektroskopisch untersucht, so zeigt sich neben Sulfhämoglobin das Spektrum des reduzierten Hämoglobins. In dem Inhalt älterer Fäulnisblasen überwiegen also die Reduktionsvorgänge. Das Blut, das aus der Tiefe nachströmt und hierbei seinen Sauerstoff verloren hat, wird nicht mehr oxydiert und kann deshalb auch nicht mehr in Sulfhämoglobin überführt werden. Die Anreicherung der Fäulnisblasen mit unverändertem Blutfarbstoff erklärt sich in einfachster Weise aus dem Mangel an Sauerstoff.

Es könnte andererseits auch sein, daß das Sulfhämoglobin ähnlich wie die übrigen Methämoglobinderivate durch Reduktionsvorgänge selbst in reduziertes Hämoglobin zerfiele. In der älteren Literatur wird über die Frage der Reduzierbarkeit des Sulfhämoglobins nichts berichtet. In neuerer Zeit hat sich *Keilin* mit der Frage der Reduzierbarkeit des Sulfhämoglobins eingehend beschäftigt und festgestellt, daß die Verbindung des Hämoglobins mit dem Schwefelwasserstoff nicht wie die übrigen Methämoglobinverbindungen nach der Reduktion den eingelagerten Rest abspalten und in Hämoglobin überführt werden. Gegenüber den gebräuchlichsten Reduktionsmitteln ist das Sulfhämoglobin recht widerstandsfähig. Fügt man einer Lösung von Sulfhämoglobin in reichlichem Überschuß Natriumhydrosulfit hinzu, so zeigt sich unter Ölabschluß erst nach Verlauf mehrerer Tage die Zunahme des reduzierten Hämoglobinschattens. Nach 14 Tagen findet sich immer noch reichlich Sulfhämoglobin. Nach 4 Wochen war die Reduktion noch nicht beendet. Hydrazinhydrat bringt erst nach Verlauf mehrerer Tage den Schatten des Sulfhämoglobins zum Erlöschen. Ähnlich langsam verläuft die Reduktion von Fäulnisblaseninhalten, der unter Ölabschluß in einem Reagensglase aufgehoben wird. Innerhalb 18 Tagen wurde beispielsweise der isolierte Inhalt einer Fäulnisblase, deren Extinktionsverlauf in Abb. 3, Nr. 5 wiedergegeben ist, spontan in der Weise verändert, wie ihn Abb. 3,

Nr. 4 zeigt. Selbst in offenem Reagensglase ohne Ölabschluß findet bei den vorherrschenden Fäulnisreduktionsvorgängen eine zunehmende Reduktion des Sulfhämoglobins statt. Abb. 3, Nr. 2 gibt nach Durchmischen mit Luft den Extinktionsverlauf der Fäulnisblase der Abb. 3, Nr. 6 nach 5 Wochen wieder. Die Einbuße an Sulfhämoglobin ist eine beträchtliche.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß die Zunahme unveränderten Blutfarbstoffes im Inhalt der Fäulnisblasen sowohl auf Sauerstoffmangel des nachströmenden Blutes als auch auf Reduktion des bereits gebildeten Sulfhämoglobins zurückgeführt werden kann. Dieselben Reduktionsvorgänge sind in gleicher Weise auch im Innern des Körpers anzunehmen. Auch hier ist zu vermuten, daß ein langsamer Abbau des gebildeten Sulfhämoglobins über das reduzierte Hämoglobin im Laufe der weiteren Fäulnisvorgänge vor sich geht. Mit dieser Annahme steht es in Einklang, daß gerade hochfaule Leichenorgane nur auffallend wenig Sulfhämoglobinverfärbung aufweisen und daß das Blut und die Fäulnisstranssudate durchschnittlich geringeren Sulfhämoglobingehalt zeigen als bei weniger fortgeschrittener Fäulnis.

Das Sulfhämoglobin ist, wie *Haurowitz* festgestellt hat, gegen Säure und Alkalien sehr *widerstandsfähig*. Auch das Spektrum ändert sich bei saurer und alkalischer Reaktion nicht. Durch seine Haltbarkeit zeichnet sich das Sulfhämoglobin von allen übrigen Hämoglobinderivaten aus. Mit $\frac{1}{10}$ normal Natronlauge versetzt, sah ich den Schatten des Sulfhämoglobins in einer Blutlösung noch eine Woche lang bestehen. Man wird vermuten können, daß das Sulfhämoglobin in der Leiche durch Fäulnisalkalescenz nicht in merklichem Grade abgebaut wird.

VI. Die Bildung von Sulfhämoglobin aus Kohlenoxydhämoglobin.

Haurowitz gibt an, daß bei der Darstellung von Sulfhämoglobin in Gegenwart von Sauerstoff leicht Beimengungen von Methämoglobin auftreten, durch die der Schatten des Sulfhämoglobins von $617\text{ m}\mu$ nach dem roten Ende des Spektrums bis $625\text{ m}\mu$ verschoben werden kann. Diese Verschiebung soll unterbleiben, wenn statt Sauerstoff Kohlenoxyd in Sulfhämoglobin eingeleitet wird. *Clarke* und *Hurtley* sahen beim Einleiten von Kohlenoxyd in eine Sulfhämoglobinlösung oder beim Behandeln von Kohlenoxydhämoglobin mit Schwefelwasserstoff eine allgemeine Violettverschiebung des gesamten Spektrums auftreten. Die Maxima des Oxyhämoglobins rückten an die Stelle des Kohlenoxydhämoglobins. Der Schatten des Sulfhämoglobins verschob sich von $610\text{--}625\text{ m}\mu$ bis $605\text{--}620\text{ m}\mu$. Aus der Lage dieser Schatten glaubten sie auf das Vorliegen eines besonderen Kohlenoxydsulfhämoglobinspektrums schließen zu müssen. *Haurowitz* hält die Annahme

einer besonderen Kohlenoxydsulfhämoglobinverbindung nicht für an­gängig. Nach seiner Meinung soll die Lage der Verschattung im Rot hinreichend dadurch erklärt werden, daß beim Einleiten von Kohlenoxyd sich kein Methämoglobin bildet. Genauere Messungen des beim Arbeiten mit Kohlenoxyd auftretenden Spektrums sind bisher nicht vorgenommen.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Kohlenoxyd gesättigte, etwa 2proz. wäßrig-neutrale Blutlösung zeigt sich erst nach etwa 4 Stunden der Beginn einer matten Verschattung im Rot. Der Extinktionsverlauf dieser Blutlösung ist in Abb. 4, Nr. 2 wiedergegeben. Ein Maximum im Rot findet sich noch nicht. Nach 24stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff findet sich neben Kohlenoxydhämoglobin ein deutliches Maximum im Rot, das bei $613\text{ m}\mu$ liegt. Der Extinktionsverlauf ist in Abb. 4, Nr. 3 eingezeichnet. Gegenüber dem aus Oxyhämoglobin dargestellten Sulfhämoglobin ist das Maximum im Rot deutlich nach dem violetten Ende des Spektrums verschoben. Bei allen Messungen sulfhämoglobin­haltiger Lösungen, die aus Oxyhämoglobin sei es

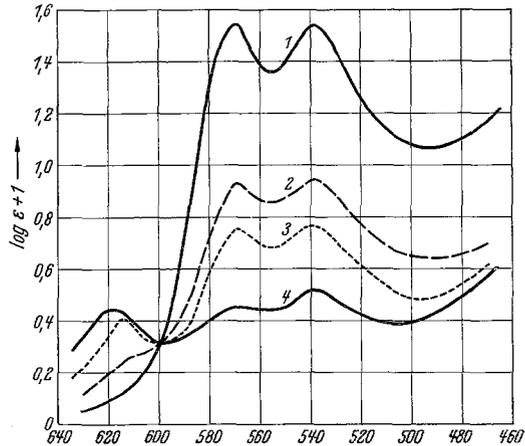


Abb. 4. Nr. 1. Extinktionsverlauf von Kohlenoxydhämoglobin. — Nr. 2. Dieselbe Lösung nach 4stündigem Einleiten von sauerstofffreiem Schwefelwasserstoff. — Nr. 3. Dieselbe Lösung nach 24stündigem Einleiten von sauerstofffreiem Schwefelwasserstoff. Das Maximum im Rot liegt bei $613\text{ m}\mu$. — Nr. 4. Dieselbe Lösung nach 3tägigem Einleiten von sauerstofffreiem Schwefelwasserstoff. Das Maximum im Rot ist nach dem langwelligeren Ende des Spektrums zu verbreitert. Nach Zusatz von KCN-Lösung ergibt sich wiederum ein scharfes Maximum bei $613\text{ m}\mu$. (Anscheinend Beimengungen von Methämoglobin).

künstlich oder natürlich in der Leiche entstanden waren, fand ich die Hauptverschattung im Rot bei $618\text{ m}\mu$. Die von *Clarke* und *Hurtley* gemachte Beobachtung, daß das Maximum des Sulfhämoglobins bei der Herstellung aus Kohlenoxydhämoglobin eine Violettverschiebung aufweist, die das Bestehen einer besonderen Kohlenoxydsulfhämoglobinverbindung rechtfertigt, besteht hiernach durchaus zu Recht.

Beim weiteren Einleiten von sauerstofffreiem Schwefelwasserstoff in die Lösung zeigt sich eine zunehmende Verstärkung und Verbreiterung des Sulfhämoglobins nach dem roten Ende des Spektrums. Nach drei Tagen erhielt ich ein Spektrum, dessen logarithmischer Extinktionsverlauf in Abb. 4, Nr. 4 wiedergegeben ist. Bei etwa $620\text{ m}\mu$ findet

sich ein flaches, breites Maximum, das von etwa 610 bis 625 $m\mu$ reicht. Nach Zusatz von KCN-Lösung verschwindet das äußere Ende im Rot. Das Maximum liegt nunmehr wiederum bei 613 $m\mu$. Diese Rotverschiebung, die nach tagelangem Einleiten von Schwefelwasserstoff sich in der Kohlenoxydhämoglobinlösung zeigt, ist demnach allem Anschein nach auf die Bildung von Methämoglobin zurückzuführen.

Während Sulfhämoglobin aus neutralen wäßrigen Oxyhämoglobinlösungen durch Schwefelwasserstoff sehr schnell auftritt, bildet sich das Sulfhämoglobin aus Kohlenoxydhämoglobin nur äußerst langsam. Selbst nach 24stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff findet sich im Blut noch reichlich unverändertes Kohlenoxydhämoglobin (Abb. 4, Nr. 3). In der Leiche wird man eine ähnlich große Haltbarkeit des Kohlenoxydhämoglobins gegenüber dem Schwefelwasserstoff der Fäulnisgase annehmen können. Bei einer Kohlenoxydvergiftung wird der Oxyhämoglobinanteil des Blutes den gleichen Bedingungen unterliegen wie auch sonst. Für den Kohlenoxydhämoglobinanteil ist dagegen, ähnlich wie im Reagensglase, eine größere Haltbarkeit gegenüber den Fäulnisgasen zu vermuten, eine Erscheinung, die sich durchaus mit den Beobachtungen an der Leiche deckt.

Zusammenfassung.

1. Sulfhämoglobin bildet sich unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder löslichen anorganischen Sulfiden auf den *oxydierten* Blutfarbstoff.

2. Aus *reduziertem* Hämoglobin entsteht unter dem Einfluß dieser Stoffe *kein* Sulfhämoglobin.

3. In der Leiche kann sich Sulfhämoglobin nur dort bilden, wo schwefelwasserstoffhaltige Fäulnisprodukte auf *oxydierten* Blutfarbstoff einwirken. Die Menge des auftretenden Sulfhämoglobins ist dementsprechend von dem *Sauerstoffgehalt* des Blutes abhängig, der sich zur Zeit der Schwefelwasserstoffbildung vorfindet.

4. An der äußeren Haut ist bei *unbehindertem* Luftzutritt die Grünfärbung aus diesem Grunde besonders stark. *Luftgeschützte* Hautstellen bleiben trotz reichlicher Bildung von Fäulnisgasen *hellrot*. Diese Erscheinung kann für die Beurteilung *nachträglicher Lageveränderung* an der Leiche von Bedeutung sein.

5. Im Inhalt von Fäulnisblasen ließ sich eine stetige Abnahme des Sulfhämoglobins zugunsten des reduzierten Hämoglobins nachweisen. In der Leiche ist der Abbau des Sulfhämoglobins über das reduzierte Hämoglobin zu vermuten.

6. Aus Kohlenoxydhämoglobin bildet sich unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ebenfalls Sulfhämoglobin. Die Umwandlung geht langsamer vor sich als beim Oxyhämoglobin. Das Spektrum zeigt

eine Violettverschiebung des Sulfhämoglobinschattens. Die Annahme einer besonderen Kohlenoxydsulfhämoglobinverbindung (*Clarke* und *Hurtley*) ist hiernach begründet, dagegen ließ sich mit Na_2S eine besondere Sulfhämochromogenverbindung nicht nachweisen.

Literaturverzeichnis.

Araki, Z. physiol. Chem. **14**, 412 (1890). — *Clarke* u. *Hurtley*, J. of Physiol. **36**, 62 (1907/1908). — *Harnack*, E., Z. physiol. Chem. **26**, 558 (1898/1899). — *Haurowitz*, F., Z. physiol. Chem. **138**, 68 (1924); **151**, 130 (1926); **194**, 98 (1931); **232/233**, 159 (1935). — *Hoppe-Seyler*, Md. Zbl. **1863**, Nr 28 — Medizinisch-chemische Untersuchungen. Berlin 1866 — Physiologische Chemie. Berlin 1881 — Z. physiol. Chem. **1**, 134 (1877). — *Hoppe-Seyler* u. *Tierfelder*, Physiologisch-chemische Analyse. Berlin 1893. — *Keilin*, Proc. of Royal Soc. Ser. B **113**, 393 (1933). — *Kobert*, R., Pflügers Arch. **82**, 625 (1900). — *Kühne*, Lehrbuch der physiologischen Chemie. **1868**. S. 215. — *Lewison*, Virchows Arch. **36**, 15 (1886). — *Reuter*, F., Lehrbuch der gerichtlichen Medizin. **1933**. — *Schumm*, O., Spektro-chemische Analyse natürlicher organischer Farbstoffe. Jena 1927. S. 87.
