

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin der Universität Göttingen
(Direktor: Prof. Dr. med. Dr. jur. OTTO SCHMIDT).

Beitrag zum postmortalen Abbau des Schwefels in Abhängigkeit von der Redoxlage*.

Die Bildung von Mercaptanen und Thioäthern.

Von

D. LORKE und O. SCHMIDT.

Am Beispiel des Schwefels untersuchten wir den Einfluß des Redoxpotentials auf den postmortalen Stoffwechsel. Der Schwefel ist hierfür besonders geeignet: er erscheint in verschiedener Wertigkeit, und seine unterschiedlichen Verbindungen lassen sich gut voneinander trennen. Im Schwefelwasserstoff und dessen Derivaten ist er zweifach negativ, in den Sulfiten wird er als vierwertig positiv angesprochen; maximal oxydiert, sechsfach positiv, liegt er in Form der Schwefelsäure, ihrer Salze und Ester vor.

In faulem Gewebe bestimmten wir ein Redoxpotential, das sich dem des Wasserstoffs bei -420 mV nähert. In späteren Stadien der Leichenzersetzung, in verwesendem Gewebe, werden so negative Reduktionspotentiale nicht mehr erreicht¹.

Für den Stoffwechsel des Lebens und die postmortal auftretenden Fäulnis- und Verwesungsprozesse ist die Potentiallage von beherrschendem Einfluß.

Wir fanden die Bildung von Schwefelwasserstoff, wie wir im ersten Teil unserer Untersuchungsreihe: „Fäulnis und Verwesung im Experiment“¹ berichten konnten, nur in faulem, luftabgeschlossenem Gewebe. Bei Sauerstoffzutritt bis herab zur Grenze des Potentialbereichs des Neutralrots, dessen Normalpotential bei -320 mV^{2, 3} liegt, entstand kein Schwefelwasserstoff.

Nach diesen Ergebnissen lag es nahe, die Untersuchungen auch auf organische Derivate des Schwefelwasserstoffs, auf Mercaptane und Thioäther, auszudehnen. Mercaptane und Thioäther sind die einfachsten organischen Verbindungen des zweifach negativen Schwefels. Sie sind als Mono- bzw. Dialkylderivate des Schwefelwasserstoffs anzusehen. Als Abkömmlinge des zweifach negativen Schwefels liegt es nahe anzunehmen, daß auch sie sich nur bei sehr negativer Redoxlage bilden können.

Wir untersuchten das Auftreten von Mercaptanen und Thioäthern in Fäulnisgasen bei fein zerkleinerter Pferdeleber, die, bei 37° C mit

* Herrn Prof. Dr. KARL REUTER zum 80. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

100 ml destilliertem Wasser versetzt, den postmortalen Abbauvorgängen überlassen wurde. Der Schwefelwasserstoff wurde quantitativ als Cadmiumsulfid in essigsaurer Lösung gefällt und der Schwefel jodometrisch bestimmt. Die Mercaptane wurden im gleichen Analysengang durch neutrale Quecksilbersalzlösungen als Mercaptide gefällt und der Schwefel als Sulfation mit Bariumhydroxyd konduktometrisch titriert. Die Thioäther schließlich wurden nach Vorschalten einer 2 n-Natronlauge als Sulfoniumsalze mit Quecksilber gefällt.

Um unterschiedliche Redoxpotentiale zu erhalten, wurde bei allen Versuchsreihen je ein Gefäß mit Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff durchströmt. Im Sauerstoffstrom ist ein Oxydationspotential von etwa +800 mV anzunehmen. Beim Wasserstoff liegt die Redoxlage bei etwa -420 mV, im Stickstoffstrom bestimmt sie das faulende Gewebe selbst. Hier ist das Redoxpotential nicht genau festzulegen; es liegt aber sicherlich nicht höher als -320 mV und nicht tiefer als das Wasserstoffpotential.

Schwefelwasserstoff entstand im Laufe der Fäulnis jeweils zuerst. Er bildete sich vom 2. bis zum 5. Tage. Das Auftreten von Mercaptanen setzt gewöhnlich später ein, verläuft aber mit dem Auftreten des Schwefelwasserstoffes noch gleichzeitig. Die Bildung von Mercaptanen überdauerte die Schwefelwasserstoffentwicklung längere Zeit. Thioäther entstanden jeweils nur in Spuren.

In einem unserer Versuche ermittelten wir im Wasserstoffstrom, also bei einer herrschenden Potentiallage von etwa -420 mV, 3,7 mg Schwefel als Schwefelwasserstoff, 8,2 mg als Mercaptane. Thioäther waren nur qualitativ nachweisbar. In der Summe sind demnach von etwa 50—55 mg Schwefel*, die in 20 g Pferdeleber enthalten sind, 11,9 mg als flüchtige, zweifach negative Schwefelverbindungen entwichen.

In anderen Versuchsreihen fanden wir unter völlig gleichen Bedingungen demgegenüber recht unterschiedliche Werte. Dieses Verhalten deutet auf eine wesentliche Beteiligung körperfremder, bakterieller Fermente hin.

Um die Potentiallage, bei der zweiwertige, organische Verbindungen auftreten, näher einzuengen, untersuchten wir die Bildung von Mercaptanen und Thioäthern in Faulversuchen, bei denen das Redoxsystem durch reichlichen Zusatz von Redoxfarbstoffen beschwert wurde: Solange der Farbstoff gefärbt bleibt, ist das Potential positiver als das

* Für die freundliche Hilfe und die quantitative Schwefelbestimmung in Frischleber sind wir Herrn Prof. Dr. OELSEN vom Institut für Eisenhüttenkunde der Bergakademie Clausthal zu besonderem Dank verpflichtet. Er bestimmte den Schwefel nach der kürzlich von ihm angegebenen Mikromethode⁴, die sich auch ausgezeichnet für die Schwefelbestimmung in organischem Gewebe eignet.

Umschlagpotential E_U des Farbstoffes. Beim Methylenblau ($E_U = +24$ mV entsprechend einem gemessenen p_H von 6,1) wie beim Neutralrot ($E_U = -300$ mV entsprechend einem gemessenen p_H von 6,0) bilden sich, solange die Farbstoffe gefärbt sind, weder Schwefelwasserstoff noch Mercaptane, noch Thioäther. Tritt Entfärbung auf, so wurden, der jetzt wieder sehr stark negativen Redoxlage entsprechend, sowohl Schwefelwasserstoff als auch Mercaptane gefunden.

Es lag uns daran, am Beispiel der von uns untersuchten zweifach negativen Schwefelverbindungen erneut den beherrschenden Einfluß der Redoxlage auf den postmortalen Stoffwechsel aufzuzeigen. Trotz vieler Gleichartigkeit mit den Vorgängen des Lebens begegnen uns bei dem postmortalen Abbau zweiwertige Schwefelverbindungen: Schwefelwasserstoff, Mercaptane und Thioäther, die während des Lebens nicht auftreten und sich bei der andersartigen Redoxlage des Lebens auch gar nicht bilden können. Wir fanden sie nur bei der negativen Redoxlage der Fäulnis. Verwesende Organe mit ihrer höheren Potential-einstellung lassen dagegen den charakteristischen Geruch dieser flüchtigen Schwefelverbindungen vermissen.

Das hier aufgezeigte Prinzip hat, wie wir annehmen, ganz allgemeine Geltung.

Zusammenfassung.

Wir untersuchten den Einfluß der Redoxlage auf die postmortale Bildung von organischen Derivaten des zweifach negativen Schwefels, von Mercaptanen und Thioäthern. Diese entstanden nur, entsprechend der Bildung von Schwefelwasserstoff, bei Potentialen, die negativer als -300 mV waren.

Bei dem negativeren Potential im Wasserstoffstrom bildeten sich größere Mengen Mercaptane und Schwefelwasserstoff als im Stickstoffstrom. Damit konnte erneut gezeigt werden, daß das Redoxpotential für die postmortalen Abbauvorgänge beherrschend ist.

Literatur.

- ¹ LORKE, D., u. O. SCHMIDT: Dtsch. Z. gerichtl. Med. **41**, 236 (1952). —
² SCHMIDT, O.: Dtsch. Z. gerichtl. Med. **37**, 20 (1943). — ³ SCHMIDT, O.: Zbl. Path. **87**, 257 (1951). — ⁴ OELSEN, W., u. G. GRAUE: Z. angew. Chem. **64**, 24 (1952).

Dr. D. LORKE, Göttingen,
 Institut für gerichtliche Medizin der Universität.