

裁判化學實驗法

藥學博士
服部健三著

共立出版株式會社

目 次

第一章 總論	1
第一節 裁判化學の意義	1
第二節 毒物の分類	1
第三節 檢體の處理及分析の立案	2
第四節 實施上の一般注意	3
第二章 揮發性毒物	5
第一節 燐	5
I シューレル氏法 豫試驗.....	5
II ミツチエル・リヒ氏法.....	6
III デュサール・ブロンドロ・兩氏法.....	7
III フレゼニウス・ノイバウエル兩氏法.....	9
第二節 青酸及青酸化合物	10
I シューンバイン・ハーゲンステツヘル兩氏法.....	11
II フェロチアン及フェリチアン化合物の證明.....	11
III フェロチアン及フェリチアン化合物存せ ざる場合の青酸の證明.....	12
第三節 石炭酸	13
I 檢體より石炭酸の分離.....	13
II 石炭酸の證明.....	14
III 石炭酸尿の試験.....	15
第四節 クロロホルム	16
第五節 抱水クロラール或はクロラール	17
第六節 ヨードホルム	18
第七節 アニリン	19
第八節 ニトロベンズール	20
第九節 メチルアルコール	21

I	内務省訓令メチールアルコール試験法	21
II	日本薬局方メチルアルコール試験法	23
第十節	有害性瓦斯	24
I	一酸化炭素	24
a.	空氣中一酸化炭素の證明	24
b.	血液中一酸化炭素の證明	26
c.	空氣中一酸化炭素の定量	28
d.	一酸化炭素ヘモグロビンのスペクトル検査	29
II	硫化水素	30
a.	空氣中硫化水素の證明	30
b.	尿中硫化水素の證明	30
c.	血液中硫化水素の證明	31
第三章	第二屬毒物	32
第一節	毒物の抽出及分離(スタス・オット法)	32
1.	第一族毒物の抽出	33
2.	第二族毒物の抽出	34
3.	第三族毒物の抽出	34
4.	第四族毒物の抽出	34
第二節	植物鹽基の一般沈澱反應及試藥	35
第三節	植物毒の呈色反應及試藥	37
第四節	植物毒各個の特異反應	38
1.	ビクロトキシシン	38
2.	デジタリス配糖體	39
3.	カンタリヂン	41
4.	アンチピリン	42
5.	ペロナール	42

6.	ルミナール	43
7.	ブロムラール	43
8.	アダリン	44
9.	ストリキニーネ	44
10.	ブルチン	45
11.	コカイン	45
12.	アトロピン	46
13.	アコニチン	47
14.	コデイン	48
15.	ニコチン	49
16.	キニーネ	50
17.	アボモルヒネ	51
18.	モルヒネ	52
19.	ナルセイン	54
20.	ソラニン	54
21.	クラリン	55

第四章 金属毒の検出法

第一節 検体の壊機

1. 灰化法(燃烧法)
2. 硝石を以てする燐化法
3. フレゼニウス・パボー法

第二節 砒素の検索

1. 豫試験 ラインシュ反應
2. 砒素の證明
3. マルシユ・ベルツェリウス法
4. ベツクールツ法

5.	グートツアイト・フリゴツキーゲル	64
6.	公定法	64
第三節	アンチモン の 證 明	68
第四節	水銀 の 證 明	69
1.	水銀 の 檢 出	69
2.	水銀化合物 の 證 明	70
3.	空氣中水銀 の 證 明	71
第五節	銅 の 證 明	71
第五章	第四屬毒物	73
第一節	クロール酸カリウムの證明	73
第二節	鑛酸類 の 證 明	74
I	硫酸 の 證 明	75
II	鹽酸 の 證 明	76
III	硝酸 の 證 明	76
附錄	鑑定例	77
例I	鑑定書	77
	鑑定事項	77
	鑑定材料	77
	試験	77
	鑑定	81
例II	鑑定書	82
	鑑定材料	82
	鑑定事項	82
	試験	82
	鑑定	85

第一章 總 論

第一節 裁判化學の意義

裁判化學とは裁判の判決上に必要なる知見又は證左を與ふることを目的として當該鑑定材料に就き行ふ化學的分析若しくは化學的検査を云ふ。即ち本化學は裁判上の鑑定を行ふものなるを以て一名鑑定化學と稱せられ又司法化學とも稱せらる。而して其鑑定事項の主なるものは屍體其他飲食物中の毒物存否の検査に在るを以て毒物分析化學と呼ぶることあり。然れども本化學に於て取扱ふ範圍は頗る宏汎に亘り一般毒物の外血液、偽筆、指紋、貴金屬等の鑑定をも包含せらるゝものとす。故に本書に於て其全般を論述することは素より不可能なるのみならず毒物検査法のみに限ると雖尙毒物の全部を網羅すること能はず依つて本書に於ては主要なる毒物のみに就き検査法を記述するに止めたり。

上述の如く裁判化學は又一種の應用分析化學とも觀らるゝものなれども而も本化學の與ふる結論は即ち司法裁判上の判決を左右し事人權と重大なる關係を有するを以て本化學に従事する化學者は自己の技術に對して充分の自信と責任とを自覺せざるべからず。是れ分析化學者必ずしも裁判化學者たるを許さざる所以にして本化學者は特に此種技術に鍛鍊し且充分なる經驗を有する者ならざるべからず。

第二節 毒物の分類

毒物の分類には其生理作用に據る藥理學的分類或は化學的性質又は分子構造に據る分類等あれど爰には裁判化學實施上

の便宜に基き次の如く之を分類す。

第一屬 揮發性毒物(瓦斯體を含む)即ち水蒸氣蒸溜に依り溜出し來る毒物にして主なるもの次の如し。

一酸化炭素、硫化水素、黃磷、青酸、フェノール、クロロホルム、ヨードホルム、ホルムアルデヒド、クロラール、アニリン、ニトロベンゾール、メチルアルコール等

第二屬 酸性に於てアルコールに依り抽出し得る毒物にして主なるもの次の如し。

植物鹽基類、配糖體、苦味質、アミン類等

第三屬 檢體中の有機物を分解せしめ之を除去したる後檢出すべき毒物にして主なるもの次の如し。

砒素、鉛、アンチモン、銅、水銀、クローム等

第四屬 上記以外の毒物にして主なるもの次の如し。

苛性アルカリ、鹽酸、鹽素、酸鹽等

第三節 檢體の處理及分析の立案

前記第一節に述べし如く裁判化學實施は重大なる責任を負ふべきものなるを以て之を行ふべき場所は原則として他と全く隔離したる實驗室を選び其施行中は濫りに他人の出入するを禁じ殊に檢體は鎖鑰を備へたる場所に藏するを要す。偕て愈々分析に着手せんとするに當り次の事項を記録す。

1. 裁判所より受領せしむの檢體の外觀、大さ、容器、重量

2. 内容物の外觀、重量(内容物を清淨なる別器に移し秤量す)

檢體の全使用量は多くも與へられたる量の三分の二とし、殘餘の三分一量は鑑定書(報告書)と共に當該鑑定命令者に返却するものとす。蓋し同鑑定を更に他人に命ぜらるゝことあればなり。萬一分析の必要上全量を費さんとする場合は鑑定命令者の承認を経べきものとす。分析中變敗の虞れある檢體に在り

ては速に適當の處置をなし之を防止せざるべからず。屍體の臓器等に在りては多量のアルコールを注加し置く。此際防腐の目的を以て加ふるアルコール其他の藥品は其後の分析に支障を來さざる如きものを選ぶべきは勿論なり。

分析を實施せんとするに當りては檢索すべき毒物に應じ其操作方針に就き必ず確固たる立案を爲し此案に準據し實驗の歩を進むべきものとす。蓋し無益の操作を避け檢體の浪費を防止せんが爲なり。而して立案に採擇すべき分析或は試験の方法は最も有効にして確實性に富むものならざるべからず。自己の經驗に乏しき新規なる或は簡易なる方法は濫りに之を採用すべからず。

第四節 實施上の一般注意

分析を行ふに當り看過すべからざる事項次の如し。

1. 檢體を開封する際特異の臭氣を發生するや否や。又開封せるものを容器のまゝ溫湯中に溫め之を試むべし。

2. 檢體の外觀殊に其色に異狀なきやを注意すべし。屍體の臓器等に在りては毒物の作用により其固有の色を全く變ぜることあり

3. 檢體が吐瀉物又は胃腸内容物の如き場合は之を清淨なる蒸發皿に取り硝子棒を以て掻き分け異物例へば植物の種子其他の片々等存在せざるや否やを精檢す。之れ中毒の原因が有毒植物ならざるやの暗示を得んが爲なり。

4. 試験紙を以て反應を檢す、其結果は又毒物檢索上有力なる參考となることあり。

5. 裁判化學分析に用ゆる硝子器具其他は成るべく新しきものを選び然らざる場合は絶対に他物の附着に由る汚染を避くべし。即ち硝子器具或は磁器の如きは新舊の區別なく必ず濃

硫酸と重クロム酸カリとの混合液にて處理し且蒸溜水を以て洗滌し全く清淨ならしむべし。

6. 使用する試薬其他の薬品は必ず純粹なるを要す。近時市販の分析用純品を以て多くの場合事足るも然らざるときは自ら之を製せざるべからず。又止むを得ず左程純粹ならざる薬品を使用せんとするときは檢體を操作せしと同様に檢體を除きて同一操作を行ひ其兩結果を比較して判定するものとす

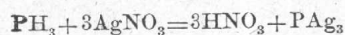
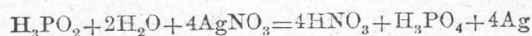
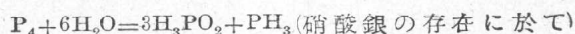
第二章 揮發性毒物

第一節 磷

黃磷は猛毒にして赤磷は無毒なり。故に裁判化學上檢出の目的物は前者のみとす。然れども黃磷は酸化せられ易きを以て分析の時期に於ては已に其酸化物たる次亞磷酸、亞磷酸又は磷酸に變ぜることあり。磷酸は本來生物の常成分なるを以て磷を證明し得ざる場合は次亞磷酸、亞磷酸を檢索するを要す。

I シェーレル氏(Scheerer)法 豫試驗

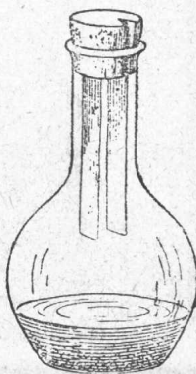
本法は磷蒸氣が硝酸銀を還元し銀及磷化銀を生成し黑變するに由る。其反應次の如し。



細剉せる檢體を硝子壺に取り水を加へ攪拌して粥狀となし酒石酸少許を溶解して酸性反應を呈せしめコルク栓を以て緩く栓塞す但し該コルク栓の下面に硝酸銀溶液及醋酸鉛溶液を以て濡ほせる二條の小濾紙を懸垂し置くこと第1圖の如くならしめ次で之を暗室中に於て或は全裝置を黒紙にて包み重湯煎上に弱く加温すること二乃至三十分間に及びたる後上記二條の試験紙を觀察す。茲に

(1) 硝酸銀試験紙のみ黑變し他の試験紙に異狀なきときは磷の存在を豫想し得。

(2) 兩者黑變せる場合は磷及硫化水素の存在を豫想せしむるものなり。



第1圖

(3) 兩者白色に止まるときは磷の存在を否定せるものとす。
依つて(1)及(2)の場合は下記の方法に由り確定試験を行ふべし。

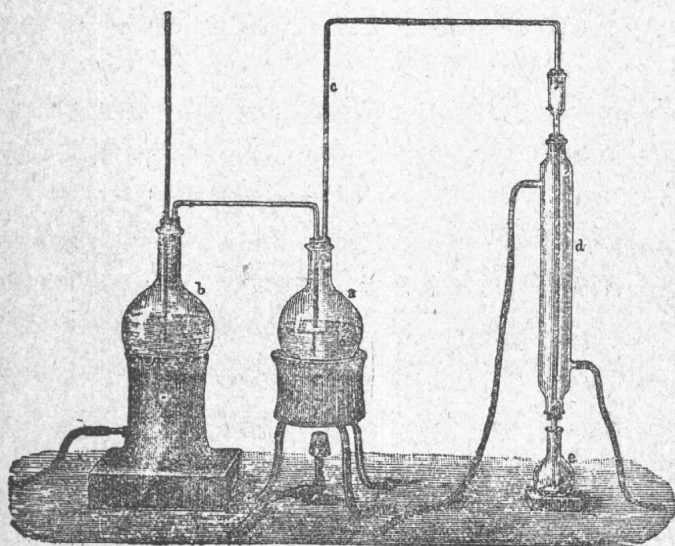
II ミッチェルリヒ氏(Mitscherlich)法

黄磷の蒸氣は極めて微量と雖空氣に觸れて酸化する際著明なる所謂磷光を發するを以て本法は此性質を利用し檢體を暗室中に於て水蒸氣蒸溜に附し其蒸氣が發光するや否やを觀察するものとす。

之を行ふには暗室中に於て第2圖の如き装置を用ふ。即ち硝子壺aに酒石酸々性又は硫酸々性となせる稀粥狀の檢體を容れ重湯煎上に熱しつゝ之にbなる水蒸氣發生壺より水蒸氣を導入し蒸溜を行ひ溜出管cを注視す。檢體中若し黄磷を含有せば溜出管の下部に於て美麗なる磷光を認むべし。而して此磷光發生するや其位置は漸次上方に移動し遂にdなる冷却器内に達す。本法を注意し行てふときは二十萬倍に稀釋せる

1mgの黄磷と雖之を發見するに難からず。

此蒸溜により受器e中に集まれる溜液は通常磷蒸氣の酸化に由り生成せる亞磷



第 2 圖

酸を含有す。若し檢體中多量の黃磷を含有せるときは該溜液中にも黃磷其まゝを移行せることあり。

本試験に於て發光現象を認めたる場合は明に黃磷の存在を斷定せしむるものなれども然らざる場合に於ては未だ直に其存在を否定すべからず。何となれば檢體中若しアルコール、エーテル、テレピン油、硫化水素、石炭酸、昇汞等を含有するときはたとへ磷の現存するときと雖發光を阻止することあり。發光を看取し得ざる場合に在りては上の溜液に就き更に遊離磷若くは亞磷酸の存否を検し或は溜液を酸化して磷酸を生成するや否やを検すべし。

溜液に對する試験、(1)遊離磷を證明せんとするには水素瓦斯を用ひ下記デュサール・ブロンロー兩氏の方法を施行すべし。(2)次亞磷酸、亞磷酸の如き低級酸化物を證明せんとするには發生機の水素を用ひデュサール・ブロンロー兩氏の方法を施行すべし。(3)酸化して磷酸を證明せんとするには該溜液を磁皿に取り之に發煙硝酸を稍多量に加へ重湯煎上に加熱して蒸發乾涸し其蒸發殘渣を水に溶解し且硝酸少許を加へ次でモリブデン酸アンモン試薬を加へ常法の如く磷酸の有無を検すべし。

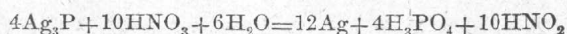
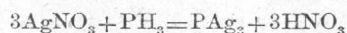
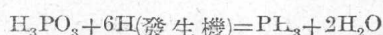
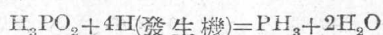
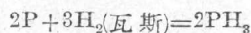
Ⅲ デュサール・ブロンロー兩氏(Dusart-Biondrot)法

本法は黃磷が水素瓦斯(又は發生機水素)により磷化水素と成り之を水素瓦斯と共に點火するときは特異なる綠色焰を放ちて燃焼するに基くものなり。而して磷の低級酸化物次亞磷酸及亞磷酸に至りては發生機の水素に由りて始めて還元せられ磷化水素と成るを以て之を水素瓦斯と共に燃焼し綠焰を生ずるや否やを検すれば可なり。

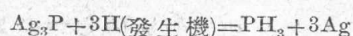
又本法に於ては上記の如くして生ぜる磷化水素を一方硝酸銀溶液中に導通し磷化銀を沈澱せしめ焰色反應と兩々相待つて磷の證明に資するものとす。尙茲に化生せる磷化銀を取り

更に發生機の水素と共に處理するときには再び磷化水素に復歸し焰色反應を試みることを得。

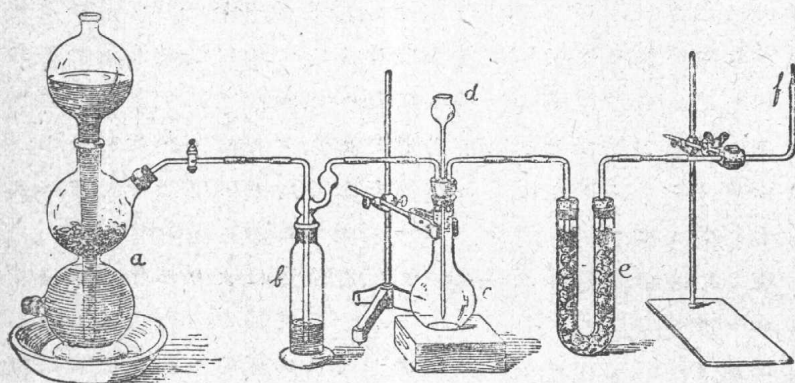
之れ等の反應次の如し。



最後の反應式に見る如く $AgNO_3$ と PH_3 とが作用せし結果は磷酸を生ずるを以て此磷酸を證明するも亦逆に磷又は其低級酸化物の存在を徴する所以なり。



併て本法を實施するには第3圖の如き装置を用ふ。圖中



第3圖

a は水素瓦斯發生器(亞鉛と硫酸を用ふ)

b は硝酸銀溶液を盛れる瓦斯洗滌壺

c は檢體を容るゝ硝子壺

d は檢體を中に注入する漏斗

e は濃厚カリ鹼液を飽潤せる浮石末を充填せるU字管にし

て硫化水素を吸収せしむ。

f は瓦斯放出口にして尖端に白金製嘴を供ふ。

先づ漏斗より水を注入し其下端をして水中に在る如くし次で水素瓦斯を全装置内に導通して全く空氣を排除したる後瓦斯放出口に點火し然る後稀薄粥狀となせる檢體若しくはミッチェルリヒ氏法に於て得たる溜液(何れも稀硫酸にて酸性と爲す)を漏斗より注入し時々、壺を動搖しつゝ、f に於ける火焰が特異の綠色に染まるや否やを觀察すべし。此際磁皿の底面を火焰上に壓下するときは一層明瞭に綠焰を認め得べし。斯くの如くして綠色の火焰を認めたる場合は、壺中の檢體に遊離燐の含有せるを確證するものとす。

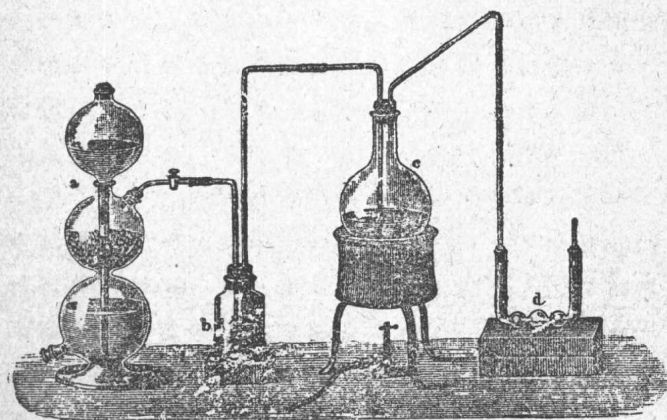
又、壺内に豫め亞鉛粒を入れ置き全装置内の空氣を水素瓦斯と置換したる後漏斗dより檢體燐化銀若しくはミッチェルリヒ氏法に於ける溜液及硫酸を注入し上と同様にf に於ける火焰を觀察し綠色を認むるときは該檢體中燐の低級酸化物を存在せしことを證す。但し燐の低級酸化物は、壺中に於て發生機の水素に由り還元せらるゝものなれども其速度甚緩徐なるを常とす故に之に由つて燐化水素を發生するには數時間乃至數十時間を要す。

IV フレゼニウス・ノイバウエル兩氏(Fresenius-Neubauer)

法

前記ミッチェルリヒ氏法に於て水蒸氣蒸溜を行ふ代りに炭酸瓦斯を用ひて燐を追ひ出し之を硝酸銀を盛れる受器中に導くときは爰に前記 I に於ける反應式に従ひ銀及燐化銀を析出すべし。此沈澱をIIIのデュサール・ブロンロー法に依り發生機の水素を以て還元すれば燐化水素を生成し之に點火すれば綠色の焰を認むることを得。是れフレゼニウス・ノイバウエル法にして畢竟 II と III を組合せたる方法に外ならず。即ち蒸溜

に水蒸氣を用ひず炭酸瓦斯氣流中に行ふを以てたとへ燐光を觀察し能はずと雖而も極めて微量の燐をも全然酸化せしめずして悉く受器中の硝酸銀中に吸収せしめ得る利益あり。之を實施するには第4圖の裝置を用ふ。



第4圖

圖中 a は
キツプ炭
酸瓦斯發
生器、b は
水を盛れ
る瓦斯洗
滌器
c は水に
て稀釋し
且硫酸に

て酸性となせる檢體を容るゝ硝子壺

d は硝酸銀溶液を盛れるペリゴ管

先づキツプ裝置を開きて炭酸瓦斯を全裝置内に通じ空氣を悉く排除したる後壺 c の重湯煎を加熱し約 70° の溫を保ちつゝ絶えず炭酸瓦斯を通じつゝ 2—3 時間蒸溜を行ふべし。之に由つて受器中の硝酸銀溶液に黑色の沈澱を生ずれば之を濾取し次で此沈澱を第3圖の裝置により發生機の水素を用ひて焰色反應を試むべし。

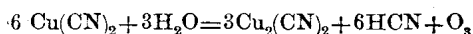
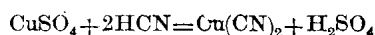
第二節 青酸及青酸化合物

青酸及其單一なる鹽類例へば青酸カリの如きは猛毒なれども其複鹽例へば黃血鹽又は赤血鹽等は一般に毒性を有せざるものとす。故に青酸の檢索に於ては兩者を嚴然區別するを要

す。青酸には特異の臭氣あるを以て檢體を其まゝ或は酒石酸酸性となして之を試むるを必要とす。

I シェーンバインパーゲンステツヘル兩氏(Schönbein-Pagenstecher)法 (略してシェーンバイン反應と云ふ)

本法は硫酸銅が青酸に遇ひてオゾン遊離し之に由つて癒瘡木脂(グアヤク樹脂)を酸化し以て青色を呈せしむる反應に基く。即ち次の如し



之を行ふには檢體をコルベンに取り酒石酸を加へて酸性となし之にコルク栓を施す。但し此コルク栓の下面に硫酸銅溶液及グアヤクチンキを吸収せしめたる濾紙片を垂し置くものとす。此濾紙片を製するには先づ紙片を10%のグアヤクチンキにて濡ほし氣中にて乾燥し次で1%の硫酸銅溶液にて濡ほすべし。斯の如くして該コルベンを數時間放置するか或は重湯煎上に少し加温して該紙片青色を呈するや否やを見るべし。反應陰性なるときは檢體中青酸又は分解し易き青酸鹽類の存在を否定するものなれども若し陽性なるときは單に青酸の存在を豫想せしむるに過ぎず。蓋し此際グアヤク樹木の青色はアンモニア、鹽酸、クロール等に由りても生起すればなり。

後に記する如く青酸の確定試験には蒸溜法に由りて青酸を溜出せしめ其溜液に就き諸反應を試むるものなるが此際無毒性青酸化合物即ちフェロチアン或はフェリチアン化合物も亦酸性に於て青酸を溜出するを以て豫め之れ等複鹽の存否を知り以て之に應ずる試験方法を選択せざるへからず。

II フェロチアン及フェリチアン化合物の證明

檢體の水浸液を製し之に鹽酸を加へて酸性となし此液に就き次の反應を試む。