

The-Gift-of:

葉元鼎先生惠贈

裁判化學實驗法

服部健三著
汪良寄譯



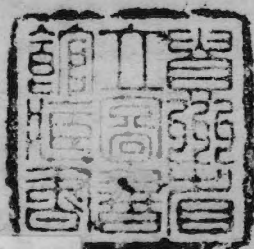
商務印書館發行

裁判化學實驗法

服部健三著

汪良寄譯

一九五四年查訖



發行館印

貴州
省立圖書館

13.42
7702-31

總登記號
第10655號

目次

第一章	總論	1
第一節	裁判化學之意義	1
第二節	毒物之分類	1
第三節	檢體之處理及分析之立案	2
第四節	實施上之一般注意	3
第二章	揮發性毒物	5
第一節	磷	5
I	社累耳 (Scheerer) 氏法	5
II	密拆力喜 (Mitscherlich) 氏法	6
III	杜薩兒脫——布隆特洛脫 (Dusart-Blondlot) 兩 氏法	7
IV	福來山涅司——腦拜兒 Fresenius-Neubauer 兩 氏法	9
第二節	氰酸及氰酸化合物	10
I	申拜因——拍更希的息 (Schönbein-Pagenstecher) 兩氏法	10
II	亞鐵氰及鐵氰化合物之證明	11
III	亞鐵氰及鐵氰化合物不存在時之氰酸證明	11
第三節	石炭酸	13
I	由檢體分離石炭酸	13
II	石炭酸之證明	14

III 石炭酸尿之試驗	15
第四節 氯仿	15
第五節 水化三氯乙醛或三氯乙醛	16
第六節 碘仿	17
第七節 苯胺	18
第八節 硝基苯	19
第九節 木精	19
I 內務省訓令木精試驗法	19
II 日本藥局方木精試驗法	21
第十節 有毒性氣體	22
I 一氧化碳	22
a. 空氣中一氧化碳之證明	22
b. 血液中一氧化碳之證明	24
c. 空氣中一氧化碳之定量	25
d. 一氧化碳血赤素之光譜檢查	26
II 硫化氫	27
a. 空氣中硫化氫之證明	27
b. 尿中硫化氫之證明	28
c. 血液中硫化氫之證明	28
第三章 第二屬毒物	29
第一節 毒物之抽出及分離	30
1. 第一族毒物之抽出	30
2. 第二族毒物之抽出	31
3. 第三族毒物之抽出	31
4. 第四族毒物之抽出	31

第二節 生物鹼類之一般沈澱反應及試藥	32
第三節 植物毒之呈色反應及試藥	33
第四節 各植物毒之特異反應	35
1. 防己素	35
2. 毛地黃配醣體	36
3. 斑蝥毒素	38
4. 安替比林	38
5. 佛羅拿	39
6. 羅米拿爾	39
7. 白羅摩拿爾	40
8. 阿特靈	40
9. 番木鱉鹼	41
10. 馬錢子鹼	42
11. 古柯鹼	42
12. 阿托品	42
13. 烏頭鹼	43
14. 可待因	44
15. 菸鹼	45
16. 金雞納鹼	46
17. 縮水嗎啡	47
18. 嗎啡	48
19. 那碎因	50
20. 沙拉寧	50
21. 庫拉林	51
第四章 金屬毒之檢出法	53

第一節 檢體之解體	53
1. 灰化法	53
2. 硝石燻化法	
3. 福來山涅司——彭波 (Fressenius-Babo) 兩氏法	54
第二節 砷之檢索	55
1. 豫試驗 萊茵西 (Reinsch) 氏反應	
2. 砷之證明	55
3. 馬許——柏濟力阿斯 (Marsh-Berzelius) 兩氏法	56
4. 貝可次 (Beckurts) 氏法	59
5. 果次依脫——福留堪茄 (Gutzeit-Flückiger) 兩氏法	59
6. 公定法	60
第三節 銻之證明	63
第四節 汞之證明	64
I 汞之檢出	64
II 汞化合物之證明	65
III 空氣中汞之證明	65
第五節 銅之證明	64
第五章 第四屬毒物	
第一節 氯酸鉀之證明	68
第二節 鑛酸類之證明	69
I 硫酸之證明	70
II 鹽酸之證明	70
III 硝酸之證明	

序

寫化學實驗書難，寫裁判化學實驗書更難。在寫化學書的時候，常於不自覺之間，犯着兩種毛病，一是博而不精，一是簡而不明。博而不精的呢，無論新陳確否，兼收並蓄；簡而不明的呢，粗枝大葉，見首不見尾。這兩種相反的毛病，結果同樣使讀者有無所適從之感。在裁判化學的實驗書上，如有這種過或不及的現象，那其不便，更不言而喻，這凡是從事實際工作者所常有的經驗。

服部先生主講裁判化學於日本東京帝國大學藥學科，根據着他平日講授與實際工作的經驗，寫成這寥寥三萬餘字的小冊子。字數雖然不多，但是我們披讀一過，至少有幾種感想，立時擁上我們的心頭。

(一)是這小冊子，誠如他自己所說，不能包含檢索物的全部，即欲記載一般毒物，亦不可能，但實際上他的敘述，已很够我們的應用。

(二)他的敘述，範圍雖很狹小，但在這狹小範圍內，各種主要毒物的記載，卻又很普遍平均，所以拿此作基礎，來作講授的材料，可隨着鐘點的多寡與學者程度的高下，得由主講者自由伸縮，在這一點上就解除了我們在講授上不少的困難。

(三)因為他的敘述，是非常簡潔明瞭，所以學者根據他來從事化驗，可不必從冗長繁複夾敘夾議的文字中，來更立方案，直截了當，就依照他的敘述，放手做去好了。這在從事化驗者，實在是一種很經濟而有效的指鍼。

(四)是他處處從實際着想。因為裁判化學，既不是空談學理的科學，而他殺自殺所用的毒物（廣義的或狹義的），在習慣上和經驗上，大概是隨手易得而決不會應用極冷僻的東西，所以他在可能範圍以內，就竭力避免了許多「備而不用」的無謂文章。這一層，我們通讀他全篇的敘述，就立可得知，——雖然一方面他是因着篇幅的關係。

(五)他是一位有實際經驗的人，知道從事於裁判化學者責任的重大。與其標新立異，無寧腳踏實地。所以他在開宗明義的總論之中，就很明白的告訴我們：

第一、裁判化學的結論，能左右司法裁判上的判決，與人權有重大的關係，所以從事於化驗者，對於自己的技術，要有充分的自信與責任。

第二、裁判化學者既負着這樣重大的責任，所以在化驗上的立案或試驗方法，但求其確實有效，而不可妄採自己缺乏經驗的新規，或濫用簡易的方法。對於後學者的用心，可謂至周且密。

譯者於披讀之餘，覺是書頗有介紹的價值。因走筆逐譯，疏漏之處，知所難免，尙望海內賢達，有以教之。

譯者識

1342
7702-31

10655

裁判化學實驗法

第一章 總論

第一節 裁判化學之意義

裁判化學者，於裁判之判決上，以供給必要之意見或佐證為目的，而就其鑑定材料，施行化學分析或化學檢查者也。裁判化學，因作裁判上之鑑定，一名鑑定化學，或稱司法化學。其鑑定事項，大都為屍體，其他為飲食物中毒物之檢查，故亦有稱為毒物分析化學者。因其所研求之範圍頗廣，一般毒物之外，血液、筆跡、指紋、貴金屬等之鑑定，亦包括在內。故在本書，欲通論全般，非但事所不許，即言毒物檢索法，而欲網羅毒物之全部，亦不可能。茲僅就主要毒物，記述其檢出法而已。

如上所述，裁判化學，雖視同一種應用分析化學，但因其所獲之結論，可左右司法裁判上之判決，與人權有重大之關係，故從事於裁判化學之化學家，對於其自身之技術與責任，不可不有相當之自覺。是普通分析化學家之未可遽許為裁判化學家，亦即裁判化學家之所以非特別鍛鍊此種技術，且有充

分之經驗不可也。

第二節 毒物之分類

毒物之分類，有依其生理作用而為藥理學之分類者，有就

其化學性質或分子構造而分類者。茲為裁判化學實施上之便利，分類如次：

第一屬 揮發性毒物（包括氣體）即為由水蒸氣蒸餾得以餾出之毒物。主要者如次：

— 氧化碳、硫化氫、黃磷、氰酸、石炭酸、氯仿、碘仿、蟻醛、三氯乙醛(Chloral)，苯胺(Anilin)硝基苯(Nitrobenzol)、木精等。

第二屬 於酸性時得由酒精抽出之毒物。主要者如次：
生物鹼、配醣體、苦味質、胺類(Amine)等。

第三屬 將檢體中之有機物分解除去後，得以檢出之毒物。主要者如次：

砷、鉛、銻、銅、汞、鉻等。

第四屬 為上述以外之毒物。主要者如次：

苛性鹼類、鎂酸、氯酸鹽等。

第三節 檢體之處理及分析之立案

如前記第一節所述，實施裁判化學，因負有重大責任，故行此實驗之場所，原則上，須選完全隔離之實驗室。進行中，禁止他人任意出入，檢體須貯藏於備有鎖鑰之處。迨分析着手之初，須記錄下列事項：

1. 由裁判所受領原包檢體之外觀，大小，容器，重量。

2. 內容物之外觀，重量（內容物移於另一清淨之容器秤量之）。

檢體之全使用量，至多為所受全量之三分之二。殘餘之三分之一，與鑑定書（報告書）同返還於該鑑定之命令者。蓋同一鑑定，有再令他人行之者也。萬一分析之必要上，須費全量

時，須經鑑定命令者之承認。分析中，如有變敗之虞之檢體，不可不速為適當之處置以防止之。如屍體之臟器等，可注加多量酒精放置之。此時以防腐目的所加酒精及其他藥品，自以其後分析時不生任何妨礙為原則，固無論矣。

當欲實施分析時，先應檢索之毒物，就其操作方針，作成確定方案，然後準此方案，按步進行實驗，所以避無益之操作，防檢體之浪費也。且立案時所採擇之分析或試驗方法，務須最有效而富確實性者。如自己缺乏經驗之新法，或簡易方法，切不可任意採用。

第四節 實施上之一般注意

當行分析之際，不可不注意之事項如次：

1. 檢體開封時，發生特異之臭氣與否？再將開封之容器，於溫水中加溫試之。

2. 檢體之外觀，尤須注意其色有異狀否？如屍體之臟器等，有因毒物之作用，其固有之色全變者。

3. 檢體如為吐瀉物或胃腸之內容物時，將其取於清淨之蒸發皿，以玻璃棒搔分異物，精查其有否植物種子，或其他碎片等存在？因此得為其中毒原因，是否為有毒植物之暗示。

4. 以試驗紙試驗反應，其結果得為毒物檢索上有力之參考。

5. 裁判化學分析所用玻璃器具等，必選新品，否則須絕對注意由他物之附着而染塵穢。即玻璃器具或磁器，無分新舊，必以濃硫酸與重鉻酸鉀之混合液處理，且以蒸餾水洗淨者。

6. 所用試藥及其他藥品，必須純粹。近時市上出售之分析用純品，雖常可應用，但亦有不堪用者，則不可不自製。不得已而使用非如此純粹之藥品時，則用與試驗檢體時同樣之方法，除檢體，而行同一操作，比較兩結果，而下判定。

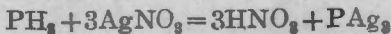
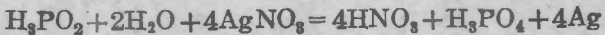
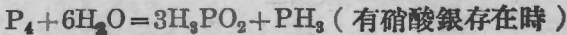
第二章 揮發性毒物

第一節 磷

黃磷猛毒，赤磷無毒，故裁判化學上檢出之目的物，祇為前者。然黃磷氧化頗易，在分析時，有已變為其氧化物次磷酸、亞磷酸、或磷酸者。磷酸本為生物之常成分，故在不能證明磷時，須檢索次磷酸，亞磷酸。

I. 社累耳(Scheerer)氏法 豫試驗。

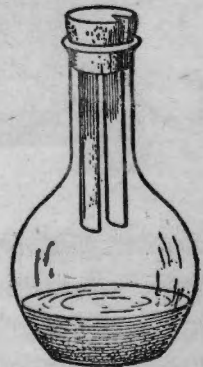
本法由磷蒸氣還元硝酸銀，生成銀及磷化銀而變黑。其反應如次：



取細劉檢體於玻璃瓶，加水攪拌成粥狀，溶解酒石酸少許，使成酸性，以木栓緩塞，木栓下懸以硝酸銀溶液及醋酸鉛溶液所濡濕之小濾紙兩條，如第1圖，放置於暗室，或將全裝置以黑紙包裹，於水浴上微溫二三十分鐘，而觀察其二條試驗紙之變化。此時：

(1) 祇硝酸銀紙變黑，另一試驗紙無異狀者，得豫想磷之存在。

(2) 兩者皆黑者，得豫想磷及硫化氫存在。



第 1 圖

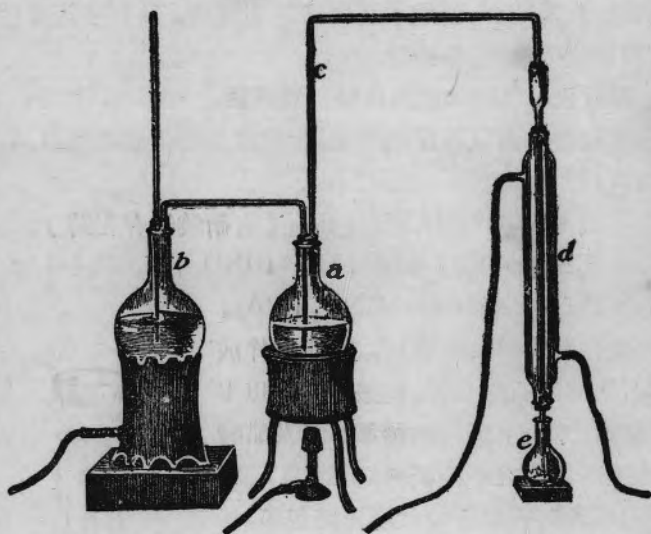
(3)兩者皆白色，則磷之存在得以否定。

故結果爲(1)及(2)之時，可由下法行確定試驗。

II. 密拆力喜(Mitscherlich)氏法。

黃磷之蒸氣，雖極微量，但觸空氣氧化時，能發顯明之磷光。故本法利用此性質，將檢體於暗室中行水蒸氣蒸餾，而觀察其蒸氣發光與否。

行此法時，於暗室中用第2圖之裝置。即於玻璃瓶 *a* 容酒



第 2 圖

石酸酸性或硫酸酸性之稀粥狀檢體，於水浴上加熱，導入由水蒸氣發生瓶 *b* 所生之水蒸氣行蒸餾，而注視餾出管 *c*，檢體中如含黃磷者，則於餾出管之下部，可見美麗之磷光，當磷光發生時，其位置漸次移向上方，遂達冷卻器 *d* 內。注意行本法時，雖稀釋 1 mg 之黃磷於二十萬倍，亦不難發見。

由此蒸餾，受器 e 中所集之餾液，通常含有由磷蒸氣氧化生成之亞磷酸。若檢體中含有多量黃磷時，則該餾液中，亦有含黃磷原體者。

在本試驗，如見發光現象，則黃磷之存在，雖可斷定。反之，如不見此現象，卻不能立決其無存。蓋檢體中若含有酒精 (alcohol) 醚 (ether) 松節油 (terpenöl) 硫化氫、石炭酸、昇汞等，磷雖存在亦有被其阻止發光者。故如不見其發光，尚須將上述之餾液，檢查遊離磷或亞磷酸之存否，或將其餾液氧化，而檢查其生成磷酸與否？

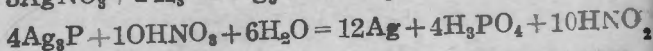
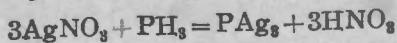
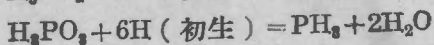
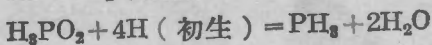
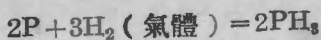
對於餾液之試驗，(1) 欲證明遊離磷，可用氫氣施行下述杜薩兒脫—布隆特洛脫 (Dusart-Blondlot) 兩氏法，(2) 欲證明次磷酸、亞磷酸等低級氧化物者，可用初生氫施行杜薩兒脫—布隆特洛脫兩氏法。(3) 欲氧化之而證明磷酸者，則將該餾液注於磁皿中，加稍多量之發煙硝酸，於水浴上加熱蒸發乾涸，溶解其殘渣於水，加硝酸少許，次加鉬酸鉍，依常法以檢磷酸之有無。

III. 杜薩兒脫—布隆特洛脫兩氏法

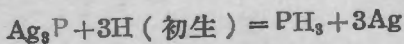
本法乃黃磷由氫氣 (或初生氫) 生成磷化氫，將其與氫氣共同點火，放特異綠色焰而燃燒。至於磷之低級氧化物次磷酸及亞磷酸，則由初生氫，始還元為磷化氫，以之與氫氣共燃燒，而檢查其舉綠焰與否可也。

又在本法，如上所述，其所生成之磷化氫，如導入硝酸銀溶液中，使生成磷化銀沈澱，與焰色反應兩相對照，得以資磷之證明。又若取磷化銀，再與初生氫作用，則復歸為磷化氫，得試其焰色反應。

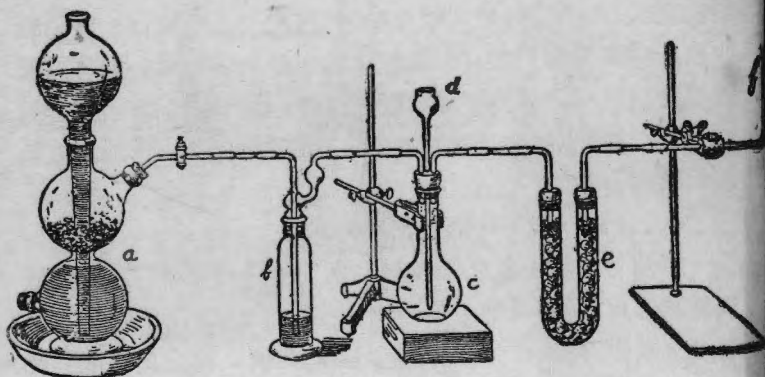
此等反應如次：



如最後之反應式所云， $AgNO_3$ 與 PH_3 相作用之結果，生成磷酸。故證明此磷酸，亦可逆證磷或其低級氧化物之存在。



施行本法，用第 3 圖之裝置，圖中：—



第 3 圖

a 為氫氣發生器（用鋅與硫酸）。

b 為盛硝酸銀溶液之洗氣瓶。

c 為容檢體之玻璃瓶。

d 為注入檢體用之漏斗。

e 為填充濃厚鉀滷液所飽潤之浮石末 U 字管，用以吸

收硫化氫。

f 爲氣放出口，尖端具白金嘴。

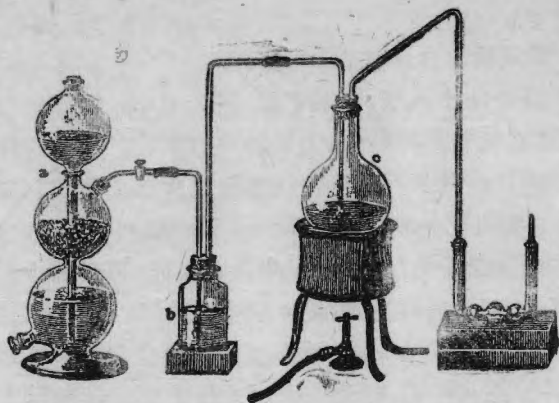
先從漏斗注水入瓶，將其下端，沒入水中，次通氫氣於全裝置內，將空氣完全排除後，於氣放出口點火，然後以作成稀粥狀之檢體，或於米拆力喜氏法所得之餾液（皆須以硫酸使呈酸性），由漏斗注入，時時搖動 *c* 瓶，而觀察 *f* 所燃之火焰，是否染成特異之綠色？此時如以磁皿之底面，覆於焰上，則綠色更爲顯明。若焰成綠色者，則 *c* 瓶中之檢體，確含遊離磷。

又於 *c* 瓶內，豫置鋅粒，於全裝置內之空氣，由氫氣置換後，從漏斗 *d* 注入檢體，磷化銀或於米拆力喜氏法所得之餾液及硫酸，與上述同樣觀察 *f* 之火焰，呈綠色者，則可證該檢體中含存磷之低級氧化物。惟磷之低級氧化物，雖於 *c* 瓶中，由初生氫還元所成，但其速度，常甚徐緩，故由此發生磷化氫，須數小時或數十小時。

IV 福來山涅司—腦拜兒 (Fresenius-Neubauer) 兩氏法：

前記米拆力喜氏法之水蒸氣蒸餾，代以碳酸氣，將磷驅出，導入盛硝酸銀之受器中，則從前記 I 之反應式，析出銀及磷化銀。此沈澱，依 III 之杜薩兒脫—布隆特洛脫法，以初生之氫還元之生成磷化氫，點火得見綠色焰，是爲福來山涅司—腦拜兒法，不外乎 II 與 III 所組合之方法而已。即於蒸餾時，不用水蒸氣，而於碳酸氣氣流中行之，故雖不見磷光，但極微量之磷，亦有不蒙氧化而能全收於受器硝酸銀溶液中之利益。實施時，用第 4 圖之裝置。

圖中 *a* 爲啓潑 (Kipp) 氏碳酸氣發生器，*b* 爲盛水之洗氣瓶，*c* 爲容以水稀釋且以硫酸使成酸性之檢體玻璃瓶，*d* 爲盛硝酸銀溶液之潘立各脫 (Peligot) 管。



第 4 圖

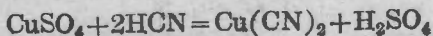
先開啓潑裝置，通碳酸氣於全裝置內，將空氣完全排除後，加熱 *c* 瓶下之水浴，約保 70°C 之溫度，不絕通入碳酸氣，行蒸餾 2—3 小時。如受器內之硝酸銀溶液，因之生黑色沈澱者，濾取之。將此沈澱依第 3 圖之裝置，用初生氫試焰色反應。

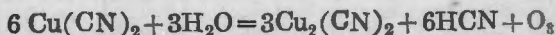
第二節 氰酸及氰酸化合物

氰酸及其單一鹽類如氰酸鉀，雖有猛毒，但其複鹽，如黃血鹽或赤血鹽等，一般無毒，故於氰酸之檢索，必須將兩者嚴格區別。氰酸以其有特異臭氣，故有將檢體原物，或以酒石酸使成酸性後而試之之必要。

I 申拜因——拍更希的息 (Schönbein-Pagenstecher) 兩氏法 (略稱申拜因氏反應 Schönbein'sche Reaktion)。

本法因硫酸銅遇氰酸，有能遊離臭氧 (Ozon)，將瘡瘡木脂氧化而成青色之作用。其反應如次：





實施時，將檢體入玻瓶中，加酒石酸成酸性，施木栓，於木栓下懸垂吸收硫酸銅液及瘰瘡木酊之濾紙片。此濾紙片之製法，先將紙片浸以 10% 之瘰瘡木酊，於氣中乾燥，次以 1% 之硫酸銅溶液浸之，如斯將該玻璃瓶放置數小時，或於水浴上稍加微溫，而視其紙片是否呈青色？

反應陰性時，則檢體中氰酸或易於分解之氰酸鹽類之存在，雖可否定，陽性時，則亦祇可作氰酸存在之豫想而已。蓋此時瘰瘡木脂之青色，由氨、鹽酸、氯等。亦能生起故也。

如後所述，氰酸之確定試驗，可行蒸餾法，將氰酸餾出，就其餾液，試諸反應。此時無毒性氰酸化合物，即亞鐵氰化物或鐵氰化物，於酸性時，亦將氰酸餾出，故必須豫知此等複鹽之存否，而後再選擇適宜之試驗方法。

II 亞鐵氰 (Ferrocyan) 及鐵氰 (Ferricyan) 化合物之證明。

先製檢體之水浸液，加鹽酸成酸性，就此液以試反應。

取檢液之一部分滴加三氯化鐵溶液，呈柏林藍 (Berliner blau) 色，或生沈澱者，為有亞鐵氰鹽類存在之徵。

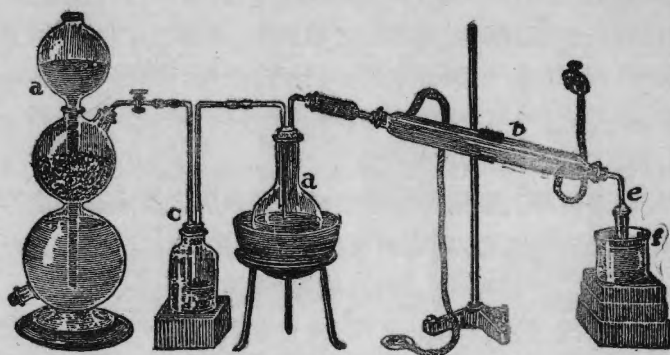
於檢液之一部分加醋酸鈉溶液與硫酸銅溶液，生亞鐵氰化銅之赤色沈澱者，亦為亞鐵氰鹽類存在之徵。

於檢液之一部分，滴加新製硫酸亞鐵溶液，生滕氏藍 (Turnball-blau) 色或沈澱者，為鐵氰鹽類存在之徵。

III 亞鐵氰及鐵氰化合物不存時之氰酸證明。

用第五圖之裝置，即於玻璃瓶 a 容以水稀釋之檢體，加酒石酸成酸性，於水浴上加熱，導入由 d 發生之碳酸氣，而蒸餾之，餾液捕集於用冰水冷卻之受器中。得餾液後，交換受器。

氰酸常濃縮於最初之餾液中，取其餾液，試下述氰酸諸反應。



第 5 圖

(1) 於餾液之一部分，加癒瘡木酞及硫酸銅溶液各數滴，視其呈青色與否？（前記申拜因氏反應）。

(2) 取餾液少許，加三氯化鐵溶液及硫酸亞鐵溶液各一滴，次加鉀鹵液成鹼性，最後加鹽酸成強酸性，氰酸存在時，生柏林藍色或沈澱（柏林藍反應 Berlinerblau Reaktion）。

(3) 取餾液少許，加鹼鹵液 2—3 滴，次添加黃色硫化鉍數滴，於水浴上蒸發乾涸，溶解該蒸發殘渣於水，加鹽酸成酸性，且加三氯化鐵溶液一滴，氰酸存在時，呈洛單（Rhodan）鐵之赤色，（洛單反應 Rhodan-Reaktion）。

(4) 取餾液少許，加亞硝酸鉀溶液，及三氯化鐵溶液各數滴，更加稀硫酸至成微黃色，加熱使其沸騰一次後，冷卻之，加氨水成鹼性，如生沈澱，則濾過之，其濾液加無色硫化鉍 1—2 滴，氰酸存在時，呈紫色。此時如氰酸之量極微，則僅呈帶青綠色至帶綠黃色而已，（亞硝基亞鐵氰反應 Nitroprussid-Reaktion）。

(5) 取溜液少許，加稀硝酸成酸性，再加硝酸銀溶液，則生氰化銀之白澱。此沈澱能溶解於氨水及鉀滷液，無感光性。此沈澱以水洗滌乾燥後，於試驗管內熱灼，則分解為金屬銀與重氰(Dicyan)(CN)₂，後者有特異之臭氣。

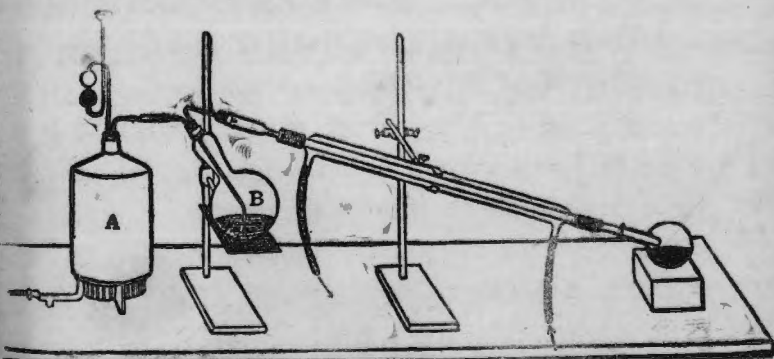
第三節 石炭酸

石炭酸由其檢體之臭氣，既已可知，又常可由其尿（石炭酸尿 Karbolharn）之變類黃色至黑綠色，（於氣中暗變）或因其臭氣而得辨知。

I 由檢體分離石炭酸

欲由檢體（屍體部分或其他）分離石炭酸，通常行水蒸氣蒸餾。

將檢體細碎，加水成稀粥狀，以酒石酸或稀硫酸成酸性，用第 6 圖之裝置，行水蒸氣蒸餾。



第 6 圖

石炭酸量多時，初餾液溷濁，其液面浮油滴，放固有臭氣，量少時，則溶存於液中。

將該溶液與醚振盪，分取醚層，蒸發之，則石炭酸為油狀而殘留，以之試石炭酸之反應。

當蛋白質腐敗之際，屢生成微量之揮發性酚 Phenol, (尤以 p-Kresol) 故由此類屍體部分所得之縮液，常有呈下記之米隆氏(Millon)反應、溴(Brom)反應者。

II 石炭酸之證明

由上述方法，所得之醚蒸發殘渣，既因其油狀及特異臭氣而已得知其為石炭酸，今將其溶解於水，(必要時濾過)就其溶液，試諸反應。

(1)米隆氏反應 於檢液中，加米隆氏試藥① 2—3 滴，煮沸，有石炭酸存在者，呈血赤色。

(2) 溴反應 檢液加溴水呈持續黃色，如有石炭酸存在，則立即或不久之後，析出黃白色之結晶性沈澱(三溴酚 Tribromphenol)，但水楊酸亦呈同樣之反應。

(3)三氯化鐵反應 滴加稀薄三氯化鐵溶液於檢液，石炭酸存在者，呈紫色。於此加鹽酸或酒精，則成黃色或無色。水楊酸則由酒精不脫色，敏感度 1:1000。

(4)麥爾采氏(Melzer)反應 檢液 1cc，加濃硫酸 2cc，及苯甲醛(Benzaldehyde) 1—2 滴，煮沸之，冷後，如有石炭酸存在者，呈暗赤色，且於非極稀薄之溶液，常析出赤色之樹脂狀物質。於此和水 10cc，以鈉鹵液使成鹼性時，呈美麗紫色。再使成酸性，則變黃赤色，將其轉溶於醚，蒸散醚，溶其殘渣於酒精，且使其成鹼性時，再現紫色。

(5)次氯酸反應 加少量氨水於檢液，再加 2—3 滴之

①米隆氏試藥——汞 1 分溶於冷發煙硝酸 1 分中，加水二倍(容量)用其上澄液。

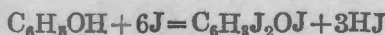
漂白粉溶液，微溫之，石炭酸存在時，呈藍色。在極稀薄之溶液，則不久之後，呈綠色。此際隣及間甲酚(o-及m-Kresol)，亦呈藍色，對甲酚(p-Kresol)則呈污褐色。

III 石炭酸尿之試驗。

石炭酸尿，如前所述，由其外觀與臭氣，已可辨認，但尚須如次之試驗。

石炭酸尿中，硫酸苯醚(Phenyl-ather-sulfat)之含量多於常尿，故若定量尿中之石炭酸，因其多寡，得以判定。二十四小時之正常尿中石炭酸(包含甲酚)之含量，平均為0.015g，其定量法如次：

檢尿 500cc，加鈉鹼液成鹼性，蒸發為半量，加水復原容，加稀硫酸 20cc，而蒸餾之，得餾液約 250cc。殘液再加水復原容，而蒸餾之，捕集餾液約 250cc。更如前操作，反復 2—3 回，將前後餾液合併，加過量之碳酸石灰而再蒸餾之。捕集其餾液，(可及的多量)和定規鉀液 20cc，然後滴加十分定規碘溶液，使生赤色沈澱，且液呈強黃色，(可加溫約 60°C，促進其反應)而後冷卻該液，加稀硫酸成酸性，且稀釋為一定容量，取其液 100cc，滴加十分定規硫代硫酸鈉溶液，還測過剩之碘。十分定規碘溶液 1cc，相當石炭酸 0.00157g。蓋石炭酸由碘而化生二碘酚碘 2-Jodphenoljod(C₆H₃J₂OJ)及碘氫酸也。其方程式如下：



第四節 氯仿 (Chloroform)

氯仿檢出之常法，將細碎檢體，行水蒸氣蒸餾。氯仿之大部分，在初餾液中。

氯仿量多時，餾液混濁，放置片刻後，於器底爲油滴而析出。微量時，則證明溶存於餾液中，但此時由其臭氣，亦能認知。更就該餾液，或油狀液，行下列諸反應。

(1) 異腈(Isonitril)反應 於檢液少許加苯胺 1—2 滴及鉀滷液 2—3cc，加熱、如有氯仿存在，則放苯異腈(Phenylisonitril)之竄透性惡臭。但三氯乙醛碘仿(Jodoform)四氯化碳等，亦呈同樣反應。

(2) 間苯=酚(Resorcin)反應 間苯=酚 0.1g 溶解於水 2cc，加檢液少許，及 15% 鈉滷液數滴，而煮沸之，有氯仿存在者，呈帶螢石彩之黃赤色。但三氯乙醛，仿碘等，亦呈此反應。

(3) 萘酚(Naphthol)反應 (魯司脫茄登 Lustgarten 氏反應) 強鉀滷液(1:2)1—2cc 中，溶解 α -萘酚 0.02—0.03g，約溫至 50°C，加檢液少許，氯仿存在時，呈美麗藍色，觸空氣變綠色，次成褐色，加酸類則由藍色之液，生赭色沈澱，但三氯乙醛，溴仿(Bromoform)等，亦呈同樣反應。

(4) 氰(Cyan)反應 此反應由氨與氫氧化鉀液，使氯仿變氰化鉍。 $\text{CHCl}_3 + 2\text{NH}_4\text{OH} + 3\text{KOH} = \text{NH}_4\text{CN} + 3\text{KCl} + 5\text{H}_2\text{O}$

此反應操作如下，最爲確實。即於檢液加少許之氯化鉍與酒精製鉀滷液，溶閉於堅牢之玻璃管中，(但留其內容四分之三爲空隙)。將其插入沸水中，加熱 2—3 小時，然後開管，移其液於另一容器，就此液而試上述氰酸條下諸氰酸反應。

第五節 水化三氯乙醛(Ch'oralhydrate)或 三氯乙醛(Chloral)

三氯乙醛之檢出，將檢體以酒石酸成酸性，行水蒸氣蒸餾，取其餾液，試下述諸反應。

三氯乙醛遇鹼類易分解為氯仿與蟻酸，能起前節氯仿條所載：

異脛反應

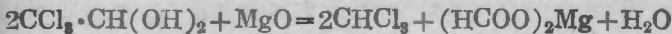
間苯酚反應

苯酚反應

故可取其餾液，檢此等反應。其與氯仿之區別，則據納司勒 (Nessler's) 試藥之醛 (Aldehyde) 反應。

1. 醛反應 檢液加納司勒氏試藥數滴，振盪之，三氯乙醛存在者，生黃色沈澱，不久即變暗黃綠色。

2. 檢液加少量煅製鎂，附還流冷卻器，於沸水中加熱三十分鐘，使水化三氯乙醛，分解為氯仿及蟻酸。



然後餾取其半量，就其餾液，檢氯仿反應。蒸餾殘渣則濾過之，將其濾液濃縮為數 cc，而查蟻酸反應。即以該濃縮液二分之，爾試下述之反應。

a. 一部加昇汞溶液數滴而溫之，蟻酸存在者，生白色甘汞沈澱。

b. 另一部加硝酸銀數滴而加熱，如蟻酸存在，則生金屬銀之黑色沈澱。

第六節 碘仿 (Iodoform)

檢出碘仿，必要時將檢體細碎，加酒石酸成酸性，行水蒸氣蒸餾，碘仿由是餾出，餾液呈乳濁且發特異臭氣。

欲證明之，可取該餾液，與醚振盪，自然蒸發醚液，則碘仿

爲細微之六角板狀黃色結晶而殘留。但若碘仿之量僅微，不能見結晶時，由其臭氣，亦可感知。此時將該蒸發殘渣，溶解於少量之溫無水酒精，以此溶液試下列反應。

魯司脫茄登氏反應 取石炭酸及鉀滷液各 1 滴於小試驗管，加前記之酒精溶液 1—3 滴，注意於小火焰上加溫，則碘仿之量雖微，試驗管之底部，生赤色附着物（形成薔薇色酸 Rosolsäure）。此附着物加稀酒精數滴溶解之，得 Carmin 紅色之溶液，但醚妨礙此反應，須注意。其他殘餘餾液，可試前記之

間苯=酚反應

異脞反應

第七節 苯胺 (Anilin)

檢體加碳酸鈉成強鹼性，通水蒸氣蒸餾，則苯胺與水共爲混濁液而餾出，苯胺量極少時，則溶解於水，餾液澄明。

餾液有苯胺之特異臭氣，可感知其存在，欲確證之，可試下列諸反應。

1. 氯化石灰反應 餾液中滴加漂白粉溶液，有苯胺存在者，呈堇紫色，漸變暗赤色，於此加溶解少量石炭酸之稀氨水，呈美麗青色，敏感度 1:66000。

2. 異脞反應 餾液加數滴氯仿及鉀滷液加熱，苯胺存在時，放苯異脞之惡臭。

3. 溴水 (Bromwasser) 反應 餾液加溴水，有苯胺存在者，生肉紅色沈澱。

4. 鉻酸 (Chromsäure) 反應 餾液與醚振盪，蒸發醚液，其殘渣和濃硫酸數滴後，加重鉻酸鉀溶液一滴，苯胺存在者，

不久後，由邊緣起，先呈綠青色，如加水 1—2 滴，立呈深青色。

5. 取餾液少許於試驗管，和同容量之濃硫酸冷後靜注氯酸鉀溶液，層積於其上，苯胺存在者，片刻之後，其接界面呈藍色。

第八節 硝基苯 (Nitrobenzol)

硝基苯由其苦扁桃樣之臭氣，易知其存在。因本物質中之臟器或尿等亦然。

欲檢出硝基苯，可於檢體通水蒸氣而蒸餾之，取其餾液，試諸反應。餾液初雖混濁，放置後，即澄清，硝基苯為油狀而沈於下層，依其臭氣，略可得知。

欲確證之，分取該油狀物，或以餾液全部，與醚振盪，蒸發醚，得油狀殘渣，行下記諸反應。

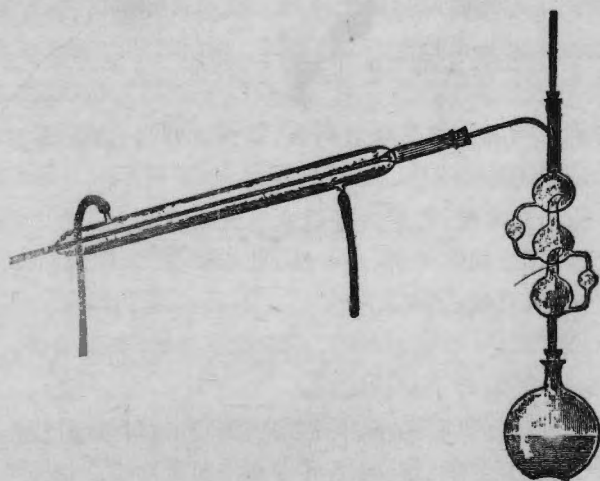
即將油狀物質還元，就其還元成續體，施行苯胺反應。其法將該油狀物，溶解於過量之稀鹽酸，隨攪拌隨加鋅末少許，至氫氣不發生時止，然後暫時於水浴上加熱，使其反應完結。冷後、加鈉鹼液成強鹼性，與醚振盪，將醚蒸發，取其油狀殘渣，檢前記苯胺條下所載苯胺諸反應，如檢出苯胺者，則檢體中確有硝基苯含存。

第九節 木精 (Methylalkohol)

工業用酒精，因納稅關係，常混和木精，使其變性。此變性酒精，誤作飲料，（或故意）或作飲料之製造原料，即惹起木精中毒，故世界各國，皆有木精取締規則之制定，禁止混和於飲料中。茲將日本內務省及藥局方之規定試驗法記之如下：

I 內務省訓令木精試驗法 在清酒及葡萄酒之類，取檢

體 200cc, 注於內容約 500cc 之玻璃瓶, 加碳酸石灰約 3g, 用第 7 圖之割溫蒸溜管, 於不超 80°C 之溫度, 約蒸溜二小時, 以其所得之酒精行試驗。



第 7 圖

取前項酒精 0.1cc 於試驗管, 加 1% 之高錳酸鉀溶液 5cc, 及硫酸 0.2cc, 二三分鐘之後, 以 8% 草酸 1cc 脫色, 試驗管內之混液, 如呈黃色, 則更加硫酸 1cc 振盪之, 使其完全脫色後, 加洋紅 (Fuchsin) 亞硫酸液 5cc, 試驗管塞栓輕振盪後, 放置 1 小時。

洋紅亞硫酸液製法——結晶洋紅粉末約 0.1g, 於內容 10 0cc 之玻璃瓶, 加蒸餾水 88cc, 及酸性亞硫酸鈉 (白色之結晶粉末) 約 0.7g 溶解之, 一小時後, 加鹽酸 25 滴, 密栓遮光藏於冷處。

本品為無色或微黃色之液。

取本品 5cc 於試驗管，加含有十萬分之一蟻醛之水溶液 5cc，及硫酸 1cc，塞栓輕振盪，放置一小時，不可不呈紫紅色，上項試驗呈色時，更行次之試驗。

將前試驗所殘餘之酒精，於可及的低溫蒸餾之，取其 1cc，加 1% 高錳酸鉀液 250cc，及硫酸 10cc 振盪之，2—3 分鐘後，以 8% 草酸溶液脫色，蒸餾、蒸餾中時時取其 5cc 加鹽酸苯肼 (Phenylhydrazine-hydrochlorid) 約 0.03g，2.5% 之亞基亞鐵氰化鈉 (Nitro-prussid-natrium) 溶液 4 滴，及 10% 之鈉滷液，1cc，初時呈暗赤色，其後餾出之液，呈類藍色反應，此時更換受器，為採集含有可及多量檢體之餾液，故繼續蒸餾，至由如上之試驗法，不呈藍色止，所得餾液，加碳酸石灰約 3g，更蒸餾之，其餾液注加過量之氨水，於不超 80°C 之溫度，蒸發濃厚，(遊離氨揮散之後) 取其無色之濃厚液 2 滴於載物玻璃 (Object-glas) 上，加昇汞一滴，鏡檢時如見三放線及多放線狀之星狀結晶者，為木精存在之徵。

在酒精、白蘭地 (Brandy) 及威士格 (Whisky) 類，因其酒精含量之多少，加相當量之水，取其約成 18% (容量) 之物 200cc，從清酒及葡萄酒類之試驗法，以試驗之。

II 日本藥局方木精試驗法

欲檢出酒精及含有酒精製劑中之木精，取檢體 10cc，於內容約 50cc 之瓶中，加水 10cc，塞枹栓，裝玻璃管，於石綿板上，徐徐加熱，蒸餾於內容 25cc 之劃度玻璃圓筒 (劃度 0.1cc) 中。此玻璃管內徑 5—6mm 長約 60cm，從其一端每 15cm 處屈曲之，使成兩直角，中部稍傾向受器，長部裝外套管，通水以冷卻之，其先端插入受器中，餾取初餾液 2cc，取其 0.2cc 於試驗管，和水 5cc，高錳酸鉀溶液 (1+99) 5cc，及以同容量之

水所稀釋之硫酸 0.4cc, 二分鐘後, 以草酸溶液 (1+11) 1cc 脫色, 冷卻、徐徐添加硫酸 1cc, 次加洋紅亞硫酸溶液 5cc, 將試驗管, 塞栓輕輕振搖後, 放置之, 二小時以內, 如呈持續之藍紫色, 紫色或紅紫色者, 為木精存在之徵。

但葡萄酒行上述試驗時, 雖在自然之純品, 亦往往檢出木精, 故在 日本藥局方, 惟葡萄酒, 須將上法加以改變, 施行下法, 以期無誤。

即取葡萄酒加碳酸石灰, 不加水蒸餾, 而於洋紅亞硫酸溶液添加前, 所加硫酸之量, 為 2cc, 以下皆同。

第十節 有毒性氣體

I. 一氧化碳

呼吸含有一氧化碳之空氣, 則血液中之血赤素與氧之結合力減弱, 而與一氧化碳強力結合, 生成一氧化碳血赤素, 阻害氧之新陳代謝, 而為內部窒息之原因。空氣中一氧化碳之含量至 0.06—0.08%。已惹起中毒, 至 0.1%, 即有致死之危險。

一氧化碳為炭火之不完全燃燒所生, 或存於燈用煤氣中, 又在火災之際, 亦常多量發生, 故中毒之機會頗多。為燬滅殺人之罪跡, 犯人常有故意於其處放火, 而使呈燒死之模樣者。故若於此時, 採集燒死屍體之血液, 檢查其一氧化碳血赤素之存否, 則其致死之因, 是否為燒死? 即可藉此而鑑定。蓋死後之火災, 該屍體之血液中, 決無含有一氧化碳之理。故裁判化學上所處理之檢體, 常以室內之空氣與血液為多。

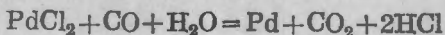
a. 空氣中一氧化碳之證明

(1) 皮脫茄 (Boettger) 氏法:

於檢查處, 傾瀉滿盛 10 蚡 (Ll) 之水一瓶, 使其內容與空

氣相置換，而懸吊以亞氯化鈀溶液（添加醋酸鈉者）所濡濕之濾紙片，施枹栓，放置 24 小時後，觀察該濾紙片。若無何等變化時，雖可決定一氧化碳之不存，若變黑者，則可豫想其存在，惟此時氨、硫化氫、不飽和碳化氫，（燈用煤氣中者）等，亦起同樣反應，故本試驗，須如下施行，而增其確實性。

即將洗氣瓶三個順次連結，第一為稀硫酸（吸收氨），第二為醋酸鉛溶液（吸收硫化氫），第三為亞氯化鈀溶液（使與一氧化碳作用）。將欲檢查之空氣一定量，例如 10 呎，導通於其中，如其有一氧化碳（或不飽和碳化氫）存在者，則第三瓶因金屬鈀之析出，該液變暗色，或生黑色沈澱。亞氯化鈀由一氧化碳還元，其反應如下：



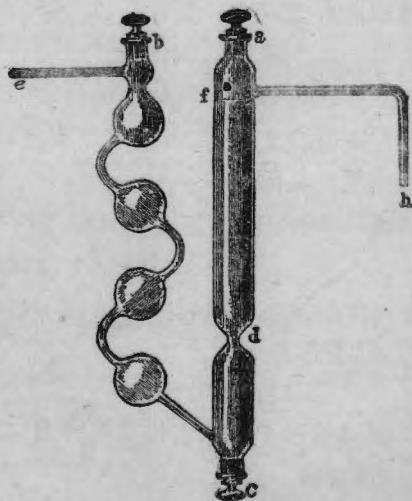
本法用以檢查空氣中燈用煤氣之存否，最為便利。

(2) 服爾夫

(Wolff) 氏法：

如上所述，血液吸收一氧化碳，生成一氧化碳血赤素，本法即利用此性質，將欲檢查之空氣，先與血液共同處理，而檢查該血液生成一氧化碳血赤素與否？

為使血液充分吸收一氧化碳，用第 8 圖之裝置，於圖中狹隘部 *d*



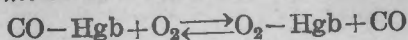
第 8 圖

之上面，寬敷玻璃綿，於其上部圓筒，填充小豆大之玻璃球至 f 止，由 a 注水，自 c 排流，使玻璃球潤濕，且閉 a ，由 h 吹入空氣，將過剩之水分，悉由 o 流出，然後由 a 注入約稀釋為 40 倍之血液，其過剩，亦由 c 流出，使血液充分分布於玻璃球之表面，次閉 a 及 c ，而開 b ，注水少許，使滯留於 c 栓之上部，此後將欲檢查之空氣約 10 呎。徐徐由 h 導入（約費三小時），或由 e 吸引，然後備受器於 c 部，去 c 栓及 a 栓，由 a 注水，將血液洗於受器中，受器中所集之液約 3—5cc，就此液，依下述血液檢查法，以檢一氧化碳血赤素之有無。

在本法如將所檢空氣中之氧，豫先脫除，則血液吸收一氧化碳之能力更佳，試驗之敏感度，亦得增強。龍次 (Zuntz) 及 考司汀 (Kostin) 兩氏，對此目的，採用將所檢空氣與以氨水所濡濕之鐵網接觸約半小時而除去氧之方法，如此則空氣中雖僅四萬分之一之一氧化碳亦得證明。

b. 血液中一氧化碳之證明：

血液中吸收一氧化碳而生成一氧化碳血赤素時（以下記為 CO-Hgb），其色為淡紅或薔薇紅，雖長時放置，亦不凝固。本來氧，一氧化碳等與血赤素結合之反應，從質量作用之法則，CO-Hgb 給與多量之氧時，則一氧化碳與之置換。



倘所檢血液已乾燥固結者，則以溫水處理，濾過、取其溶液，試下述諸反應。

(1) 化學的試驗：

鈉滷液法（薩爾考斯基—呼貝—散勒 (Salkowski-Hoppe-Seyler)

將所檢血液稀釋為 20 倍，加比重 1.34 之鈉滷液同容量，

如爲 CO-Hgb 時，生灰白色之混濁，放置之成淡紅色絮狀物，集於液之表面。此時如爲正常血液，則變帶綠褐色。本反應雖不甚銳敏，但確實性頗大。

硫化氫法（薩爾考斯基 Salkowski）

以稀釋 20 倍之檢查血液，加於硫化氫之飽和溶液中，有 CO-Hgb 存在者，成帶類紫色螢石彩之淡紅色液，此時正常血液，呈污暗綠色。

鞣酸法（孔開兒 Kunkel）

於 5 倍稀釋之檢查血液 5cc，加 3% 鞣酸 (Tanninsäure) 溶液 10cc，振盪之、在 CO-Hgb 仍爲紅色，正常血液成類褐色。

鹽基性醋酸鉛法（魯勃納 Rubner）

加 4-5 倍量之鹽基性醋酸鉛溶液，於檢查血液，強振 1 分鐘，在 CO-Hgb 仍爲紅色，正常血液成灰白褐色。

硫酸銅法（蔡來斯基 Zaleski）

2 倍稀釋之檢查血液 4cc，加三分之一飽和之硫酸銅溶液 3 滴，振盪後，放置 2-3 分鐘，在 CO-Hgb 生赭色之絮狀物，在正常血液，生巧克力 (Chocolate) 色之絮狀物。傾去其上澄液，而代以水，則其絮狀物之色相異愈明，然經過相當時間，兩者之區別漸不明瞭。

片山氏法：

水 10cc 混和檢查血液 5 滴，再加黃色硫化鉍 5 滴，輕輕振盪後，加 30% 之醋酸成酸性，且搖動之，在 CO-Hgb 爲美麗薔薇紅色，正常血液呈污綠色。

c. 空氣中一氧化碳之定量

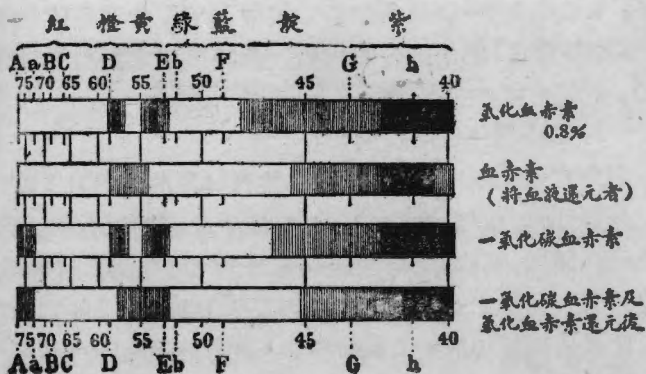
(1) 啓平白格 (Kippenberger) 氏法：

將市上出售之氯化鈀(PdCl_2)溶解於鹽酸，蒸發乾涸，其殘渣以少量之水潤濕，且蒸發之，此操作反復數回，最後溶劑於水，容此溶液適量於潘立各脫管，導通豫以鹼鹵液、硫酸、醋酸、鉛溶液洗滌之檢查空氣約 10 呎（至少），茲將黑變之潘立各脫管內容液，用阿令(Allihn)氏石綿濾過管濾過，初以熱水、次以酒精、最後以醚洗滌，更於氫氣流中加熱，且冷卻之，然後通空氣而秤量之，如糖定量法所為，由所得鈀之量，從（23 頁）所記之式計算一氧化碳之量。

或應用前記之鞣酸法，先將脫除纖維素(Fibrin)之血液，稀釋為 5 倍，取其 20cc，與所檢空氣 5 呎一同振盪，次將該血液 5cc，入試驗管中，加 1% 鞣酸溶液 15cc，另取本試驗所用稀釋血液（不與空氣振盪者）5cc，同樣加鞣酸溶液同放置 24 小時以上，而比較兩試驗管色澤之變化，所檢空氣中，如含一氧化碳者，該血液雖保持赤色，其比較試驗管，則變灰褐色。據安特里司卡(Andriska)氏之報告，依此方法，空氣 10 呎中含一氧化碳至 0.2cc 者得發見之。故用此法，得檢知一氧化碳之存在，且得知其量，在上記限界以上。

d. 一氧化碳血赤素之光譜(Spektrum)檢查：

將吸收一氧化碳之血液稀釋為數百倍或數百倍以上，用分光鏡(Spektroskop)觀察之，於光譜中 D 線附近之黃綠色部分見二條暗黑吸收線，不含一氧化碳之血液，雖亦現同樣之吸收線，但於其中加硫化銨 2—3 滴再觀察之，則前者雖無變化，而後者則於 D 線之右側，祇現幅廣而稍稀薄之吸收線一條。此蓋通常血液，易由硫化銨生成還元血赤素，而一氧化碳血赤素，則不然故也。（參閱第 9 圖）為比較計，由正常血液製同樣之標本時，可以新鮮動物血液，除去纖維素，且使血球



第 9 圖

沈降，去其上清液（血清），加蒸餾水於所集之血球溶解之，就此赤色溶液，一部使其吸收一氧化碳，他部則不加或加硫化銨而觀察之。

II. 硫化氫：

硫化氫之毒性頗強，空氣中含 0.02%，即可於數分鐘內，陷入於重中毒症狀，若至 0.2%，則於同時間內，可絕人生命。然硫化氫於極少量時，已感覺其特異臭氣，故中毒較稀，有之，則為發生硫化氫之化學工場、溝渠、及硫黃泉等。吸入硫化氫時，與上述一氧化碳血赤素同，與血液中之血赤素結合為硫化血赤素或硫化血褐素，而為內部窒息之原因。

a. 空氣中硫化氫之證明：

由其臭氣已得知硫化氫之存在，欲證明之，可於檢查場所，如一氧化碳檢查時，於內容約 10 呎之瓶中，採取空氣，懸垂醋酸鉛溶液所潤濕之紙片於其栓下，而放置之，硫化氫存在者，其紙變黑。

又取稀釋之氨水 10cc，加亞硝基亞鐵氰化鈉溶液 (1:100)

數滴，入於洗氣瓶，而將欲檢查之空氣導入。如有硫化氫存在者，該液呈紫色。其他於檢查場所，長時放置之銅器或銀器之變黑，亦堪注意。

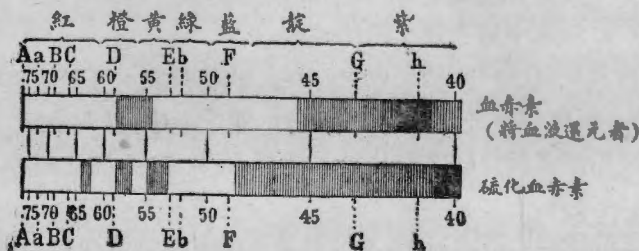
b. 尿中硫化氫之證明：

急劇之硫化氫中毒，其尿中往往有該氣移入。但因其他病菌之分解作用，或尿自體之腐敗，由尿中之硫黃化合物，亦有生成硫化氫者，須注意也。取檢尿約溫至 50°C ，通入豫以鹼性醋酸鉛溶液洗滌之空氣，此空氣復導入鹼性溶液中，滴加亞硝基亞鐵氰化鈉溶液於該鹼性溶液，檢查其是否呈硫化鹼之特異紫色。

c. 血液中硫化氫之證明：

欲就中毒屍體之臟器檢出硫化氫，而證明其中毒原因，有時頗屬困難。蓋檢體臟器於檢查當時，已經腐敗而發生硫化氫也。故行此檢查，屍體雖尚新鮮，而檢查材料，亦常捨臟器而取顧慮稀少之血液為適當。

吸收硫化氫之血液，氧化血赤素被其還元，且一部分進而變為硫化血赤素，故可將其血液，強稀釋之，而觀察其光譜，如第10圖，得見還元血赤素之吸收線，與硫化血赤素之吸收線之合體，即於 *D* 線與 *E* 線之間有幅廣之吸收線一條，*C* 線與 *D* 線之間，有幅狹之吸收線一條。



第 10 圖

第三章 第二屬毒物

本屬毒物，乃將檢體以酒石酸爲酸性，用酒精抽出者是，包括生物鹼配醣體，苦味質及合成醫藥之一部，由所得酒精浸膏，分離各毒物，可從司太斯——鄂圖 (Stats-Otto) 氏法 (見後文) 之分類與操作，其分類如次：

第一族 將上得酒精浸膏之酸性水溶液，與醚振盪，移行於其中之物，例如：

防己素 (Pikrotoxin) 毛地黄配醣體 (Digitalisglucosid) 斑蝥毒素 (Cantharidin) 安替比林 (Antipyrin) 佛羅拿 (Veronal) 魯米那 (Luminal) 白羅摩拿爾 (Bromural) 阿特靈 (Adalin) 等。

第二族 同水溶液以苛性鹼類使成鹼性，與醚振盪，移行於其中之物，例如：

番木鱧鹼 (Strychnin) 馬錢子鹼 (Brucin) 古柯鹼 (Cocain) 阿托品 (Atropin) 烏頭鹼 (Aconitin) 可待因 (Codein) 菸鹼 (Nicotin) 金雞納鹼 (Chinin) 等。

第三族 同水溶液使成氨性，與醚或戊醇 (Amylalkohol) 振盪，移行於其中之物質，例如：

(移行於醚者) 縮水嗎啡 (Apomorphin) (移行於戊醇者) 嗎啡 (Morphin) 等。

第四族 不能移行於上述任何有機溶媒中，而殘留於液中之物，例如：

那碎因 (Narcein)、庫拉林 (Curarin)、沙拉寧 (Solanin)

等。

第一節 毒物之抽出及分離

(司太斯——鄂圖 Stats-Otto 氏法)

以檢體細截，入玻璃瓶中，加酒石酸成酸性，注加數倍量之酒精(96V%)，附還流冷卻器，於水浴上時時振盪，於不超 60°C 之溫度，溫浸約一小時。檢體若為液體或稀粥狀時，以酒石酸使成酸性後，於水浴上或減壓下豫先濃縮，然後如上列施行之。

次將該玻璃瓶，於室溫放冷，濾過、殘渣再以酒精溫浸一二回，合前後所得之酒精浸出液於磁皿，於水浴上，於約 60°C 之溫度，用風扇隨扇隨蒸發，至成糖漿狀之殘渣，此殘渣更加稍多量之純酒精，充分混和，如生不溶解分，則濾過之，濾液蒸發為糖漿狀，復以純酒精同樣抽出一二回，將其除去水分及不溶解分之最後純酒精溶液，注意於低溫蒸發，驅除酒精，收得糖漿狀殘渣。惟於上述酒精抽出操作中，須時時用試驗紙檢其反應，常保其酸性。

所得之糖漿狀抽出物，加少量之水溶解之。此時檢體如為屍體臟器則自其中溶出之類脂體，將為不溶分而分離。濾過之，取其濾液(即酒石酸酸性水溶液)之一部，加下記生物鹼類之沈澱試藥，以檢其存否，然後用同水溶液，施行前記分類第一族至第四族各物質之檢索。若檢索之目的物為特定之毒物，例如鑑定命令祇問嗎啡之存否者，則以上所得之水溶液，直接行前記第三族之檢出操作可矣。

1. 第一族毒物之抽出

取上述之酒石酸酸性水溶液於分液漏斗中，以稍多量之

醚，分 2—3 回充分振盪，合併分離之各醚液，注意蒸發，就其殘渣，試下記第四節本族毒物固有之諸反應，確定其存否。上項溶媒，於醚之外，可選擇對於所欲抽出之目的物最適當者。

2. 第二族毒物之抽出

於前記(1)與醚分離後之酸性水溶液，加鹼液成強鹼性，然後與(1)同樣加醚振盪，且將醚液與水同振盪，水洗後，蒸發之，取其殘渣，試下記第三節與第四節本族物質固有之諸反應，以確定其存否。

3. 第三族毒物之抽出

於前記(2)與醚分離後之鹼性水溶液，加氯化銨(約與前加鹼液之相當量)使成氨性。

(a)與前同樣加醚振盪，其醚抽出液，以水洗後，蒸發之，用其殘渣，試縮水嗎啡反應(下記第四節)。

(b)次以除去醚層之氨性水溶液，加戊醇振盪，分取戊醇層，水洗之後，於約 60°C 之溫度，避空氣接觸，蒸發之，就其殘渣，試嗎啡反應(下記第四節)，或不蒸發戊醇，而與鹽酸酸性之水振盪，使嗎啡再轉溶於水，就此水溶液，檢其特異反應亦可。

4. 第四族毒物之抽出

於前記(3)與戊醇分離後之氨性水溶液，通碳酸氣飽和之，於水浴上用風扇扇之，蒸發乾涸，其殘渣與精製海砂或燒石膏混和為粉末，容於索克司來脫(Soxhlet)氏浸出器，以酒精或氯仿或兩者之混液抽出，蒸發其抽出液，就其殘渣，試本族毒物諸反應(下記第四節)。

以上所得各族之抽出物，如着色而有為其他夾雜物所污染之虞者，則須將其作水溶液，再用醚或其他溶劑，使轉溶於

其中，反復操作以精製之。若難用上法精製時，則應用下記第二節之沈澱反應，由其沈澱再遊離其毒物。

第二節 生物鹼類之一般沈澱反應及試藥

將前節所得物質之全部或一部，溶解於水，或弱酸性之水，其溶液加下記試藥，使生沈澱。如物質過少，不能於試驗管中試反應時，可點該水溶液於錶玻璃上，滴加試藥，而觀察之。又或於此時，將所欲檢查之水溶液，吸引於玻璃毛細管中，再吸引試藥用擴大鏡視察其兩液之接觸部，生沈澱或溷濁否。

(1) 碘化鎘碘化鉀 (Jodcadmium jodkali) 馬美氏 Marme 試藥)

碘化鉀 (Jodkali) 20g，溶於熱水 60cc，加碘化鎘 (Jodcadmium) 10g 溶解之，更混和同容量之碘化鉀冷飽和溶液而製成。

於硫酸酸性之溶液，多數生物鹼由本試藥，生白色或為初帶黃白色之非結晶性，後成結晶性之沈澱（複鹽）。

(2) 鞣酸溶液

水 8 分與酒精 1 分之混和液，溶解鞣酸 1 分而製成。

於中性或微酸性溶液，多數生物鹼，由本試藥生白色或帶黃白色之絮狀沈澱。

(3) 碘碘化鉀 (Jodjodkalium) (瓦格涅 Wagner 試藥)

用十分一定規碘溶液。

生物鹼之中性或硫酸酸性溶液，由本試藥生褐色沈澱。

(4) 磷鉬酸 (phosphormolyhdensäure) (松能晒音氏 Sonnenschein 試藥)

其製法於硝酸酸性之磷酸鈉溶液，加硝酸酸性之鉬酸鎂

溶液，其所生成之磷鉬酸沈澱，充分用水洗清後，溶解於必要量之鈉鹼液，將其溶液，蒸發乾涸，且熱灼之，待氮完全驅除後，溶解於約 10 倍量之水，注意加硝酸至其析出之沈澱後溶消止。

生物鹼之硫酸酸性溶液，由本試藥生淡黃色至帶黃褐色之沈澱，此物能溶解於苛性鹼或碳酸鹼。

(5) 磷鎢酸 (Phosphorwolframsäure) (晒依潑勒氏 Sch-eibler 試藥)

鎢酸鈉 10g 及磷酸鈉 8g，溶解於硝酸酸性之水 50cc 而製成。

生物鹼之硫酸酸性水溶液，由本試藥生非結晶性沈澱。

(6) 碘化汞碘化鉀 (Jodquecksilberjodkalium) (邁爾氏 Meyer 試藥)

昇汞 13.55g 及碘化鉀 50g，溶解於 1 呎之水中而成。

由本試藥，生物鹼之弱鹽酸酸性或弱硫酸酸性溶液，生白色至帶黃白色之沈澱。

(7) 碘化鉍碘化鉀 (Jodwismuthjodkalium) (杜拉更多夫氏 Dragendorff 試藥)

碘化鉍加必要量之溫濃厚碘化鉀溶液溶解之，再混和同容量之碘化鉀溶液而製成。

生物鹼之硫酸酸性溶液，由本試藥生橙黃色沈澱。

此外氯化金溶液 (1:20)、氯化鉑溶液 (1:20)、苦味酸 (Pikrinsäure) 溶液 (1:100)、匹克羅龍酸 (Pikrolonsäure) 溶液 (1:20) 等，亦屢有用之者。

植物毒及其類似物質，遇濃硫酸、濃硝酸、濃鹽酸、苛性鹼及其他有強烈反應之試藥，常起多少特異之呈色反應。然固夾雜物之存在，屢妨礙呈色，故其抽出物，須豫先精製之。

實施呈色反應，取極少量之檢物於小形磁皿，或置於白紙上之錶玻璃中，用玻璃毛細管，加試藥一滴，靜混和之，觀察其色。或將檢查物，豫溶於適當之溶媒為溶液，取其一部分於錶玻璃上，蒸發之，加試藥於其殘渣，試反應，斯時物質為薄層而固着於玻璃面上，反應更明。又可取豫想物質之純品，行比較試驗。

此外屢用之試藥如次：

1. 愛特曼(Erdmann)氏試藥

硝酸 10 滴，加水 100cc 稀釋之，其 10 滴與濃硫酸 20g 混和製之。

2. 福留台(Fröhde)氏試藥

鉬酸鉍 0.01g 溶解於濃硫酸 1cc 製之，但須於臨用時新製。

3. 馬台令(Mandelin)氏試藥

釩酸鉍(Vanadinsäure ammon) 1 分溶解於濃硫酸 200 分製之，亦須臨用時新製。

4. 梅開(Mecke)氏試藥

亞硒酸 0.5g 溶解於濃硫酸 100g 製之。

5. 馬奎司(Marquis)氏試藥

臨用時加蟻醛液(Formalin)2—3 滴於濃硫酸 3cc 即得

前記司太斯——鄂圖氏第二族毒物中之主要物質，其呈

色反應如次表：

	濃硫酸	濃硝酸	Erdmann 試藥	Fröhd 試藥	Mandelin 試藥
Aconitin	淡黃	—	黃	黃	類褐
Bruoin	—	血赤—橙—黃	赤—黃	赤—黃	赤—黃
Codein	—	黃	黃褐—污綠	綠—青	綠—青
Coniin	—	—	—	無—黃	—
Emetin	淡褐	黃	黃	淡褐	褐
Narkotin	黃	—	赤	綠—赤黃	朱赤—洋紅
Physostigmin	黃即變綠	黃	—	—	—
Strychain	—	黃	—	—	紫堇—赤
Pilocarpin	—	—	—	—	淡橙
Pikrotoxin	黃	—	—	黃	—
Chinin	—	—	—	—	—
Nikotin	—	—	—	—	—
Atropin	—	—	—	—	—
Cocain	—	—	—	—	—
Antipyrin	—	深黃	—	—	淡青

表中——為無色。

第四節 各植物毒之特異反應

1. 防己素(Pikrotoxin)

為存於防己科植物 *Anamirta Cocculus* 果實中之苦味質，非單體、乃有毒之 *Pikrototoxinin* 與無毒之 *Pikrotoxin* 之混合結晶也。雖於八萬倍之稀釋液，尚感苦味，在英國有作麥酒(Beer)苦味質 Hops 之代用品者。又其煎汁投於河中，用

以捕魚，蓋魚類浮囊遇此膨脹，難於潛行也。原屬痙攣性毒物，又有抑制發汗之機能，醫療上間有用於小兒舞蹈病者。

反應：

(a)濃硫酸及福留台氏試藥呈黃色至 Safran- 黃色而溶解如前表。

(b)加濃硝酸 1—2 滴，速於水浴上蒸發乾涸，其殘渣以極少量之濃硫酸潤溼，加過量之鈉鹵液，呈赭色（杜拉更多夫氏）。

(c)加苯甲醛 (Benzaldehyd) 與酒精混和液 1—2 滴，再滴加濃硫酸時，成赤色，將其液徐徐搖動，則從硫酸所到之處，現一赤線。

(d)此外無顯著化學反應，可與生理試驗併行之。即取體重 50g 之蛙，注射 Pikrotoxin 0.5mg 於其皮下，40 分鐘後，起痙攣、兩腳向左右伸為一直線，呈特異之形狀。

2. 毛地黄配醣體 (Digitalisglucoside.)

為存在於毛地黄葉中之數種配醣體，即 Digitoxin $C_{42}H_{66}O_{13}$ ，Gitoxin $C_{42}H_{66}O_{14}$ ，Gitalin $C_{28}H_{48}O_{10}$ 等是也。用作強心藥，市上售品即此等成分之混合物。就中 Digitoxin 生理作用最強，毒性亦最大。在生體內，其他配醣體較易分解，惟 Digitoxin 不然，故自屍體臟器或尿中發見者，常為 Digitoxin。

檢出本品，可依司太斯——鄂圖法於第一族用氯仿振盪抽出，尚有次述之方法。

克魯太—斐西耶 (Cloetta-Fischer) 兩氏法

將檢體細切，加醋酸使成酸性，以 50% 酒精加溫抽出，其澄明抽出液，蒸發為糖漿狀，更以純酒精處理之，除去其鹽類及蛋白質等，蒸發其濾液，殘渣溶於 10% 之酒精，加氨水。

滴，成弱鹼性，以氯仿反復振盪抽出之，蒸發氯仿，就其殘渣，行下記諸反應。若此殘渣尙覺不純時，則更溶於氯仿 3cc 中，加醚 10cc 及石油醚 70cc，放置 48 小時，待其析出物沈澱，棄其上澄液，取其沈澱，試下記反應。

杜拉更多夫氏法

取檢體使成粥狀，加醋酸爲強酸性，加溫 40—50°C 一小時，然後加二倍容量酒精，以抽出之，蒸發抽出液，將其殘留之濃厚水溶液，濾過、濾液以氯仿振盪，蒸發氯仿溶液，取其殘渣，試下記反應。

反應：

(a) Digitoxin 遇濃硫酸呈綠色而溶解，以溴潤濕之玻璃棒攪拌之，則呈類似 Digitalis 花之赤紫色。

(b) Digitoxin 溶解於少量冰醋酸，加三氯化鐵液，呈微黃色，再注意加同容量之濃硫酸，使成二層，則其接界面呈帶褐綠色，次向硫酸層呈褐赤色，向醋酸層呈藍綠色至靛藍色 (Indigo) 開勒 (Keller 氏)。

(c) 濃硫酸 100cc 加 5% 之硫酸鐵液 1cc 之混和液少許，與 Digitoxin 之冰醋酸溶液相層積，則其接界面呈暗色，漸向醋酸層染深藍色 (刻利哀尼 Kiliani 氏)。

(d) 少量 Digitoxin 於濃硫酸與酒精之同量混和液中，加溫溶解成黃色，加三氯化鐵溶液一滴，呈安定之綠藍色。

(e) 生理反應 將蛙之心臟露出，注射檢液於其兩大腿部皮下，測定爾後心臟收縮至靜止之時間。如於注射後 30 分鐘內不靜止者，則更換試驗動物而增加其注射量重復試之。如有 Digitoxin 存在，則至多於 30 分鐘內，可見心臟靜止。

[注意]從歐洲輸入之毛地黃配醣體，有由葉中製出，稱 Digitaline Nativelle 之結晶性粉末，及由種子製出，稱 Deutscher Digitalin 之非結晶性粉末。前者除 Digitoxin, Gitoxin, Gitalin 之外，尚含 Digitonin，及 Gitonin 二種皂鹼素。後者由 Digitalinumverum (一名狹義 Digitalin) ($C_{86}H_{56}O_{14}$)，Digitoxin, Gitonin 而成。皆不溶於水及醚，易溶於酒精及氯仿。

3. 斑蝥毒素(Cantharidin.)

斑蝥毒素為『斑蝥』(昆蟲)之有毒成分，屬結晶性酸，水、酒精、醚皆不溶解，而易溶於氯仿，丙酮(Aceton)，乙酸乙酯(Essigäther)，觸皮膚黏膜，引赤發泡頗強，故內服後，消化器生水泡，劇痛、吐瀉，起痙攣，有時且死。

檢出本物質可依司太斯—鄂圖氏毒物分離法，自檢體所得之酒精浸膏，以氯仿處理，蒸發氯仿溶液，就其殘渣，試下列反應。

反應：

化學上無特異反應，故行生理試驗，即將該物質溶解於酒精或油脂，塗附於上膊之皮膚，視其引赤發泡與否，如物質多時，可用石油醚行再結晶，而檢其熔點(218°)、溶解性等。

4. 安替比林 Antipyrin ($C_{11}H_{12}N_2O$)

廣作解熱藥，屬劇藥，為無色稜柱狀結晶。熔點 $111-113^{\circ}$ 。溶解於水、酒精、氯仿、及 80 分之醚。於司太斯—鄂圖氏分離法第一族由氯仿振盪抽出也。蒸發氯仿，用其殘渣，以試反應。

反應：

(a)將上述蒸發殘渣，溶於水中，加鞣酸溶液，如係安替比林，生白色沈澱。

(b)同水溶液加發煙硝酸 1—2 滴，呈綠色，熱之至沸，更加發煙硝酸數滴，變赤色。

(c)同水溶液加三氯化鐵液 1 滴，呈血赤色，次加硫酸 10 滴，變黃色。

5. 佛羅拿(Veronal)(日本藥局方稱 Barbital) (C_2H_5)₂
 $C_4H_2N_2O_3$

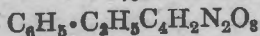
爲二乙基丙二醯脲 (Diäthylbarbitursäure)，廣作催眠藥。爲無色小葉狀結晶，微有苦味，熔點 190—191°C，難溶於冷水，而能溶於熱水、鹼液、酒精、醚，徐徐加熱，不炭化而揮散。

反應：

(a)本物質與苛性鉀共熔融，發生氨，冷後，溶該熔融物於水中，加稀硫酸使成酸性，則發生碳酸氣而放敗油性牛酪樣臭氣。

(b)本物質之水性飽和溶液 2cc，和硝酸 1 滴，滴加黃降汞 1 分溶於硝酸 2.5 分之溶液，則生白色沈澱。

6. 羅米拿爾(Luminal)(日本藥局方稱 Phenobarbital)



爲苯乙基丙二醯脲(Phenyläthylbarbitursäure)，廣作催眠藥，爲白色結晶性粉末，微有苦味，熔點 173—174°C，難溶於冷水，溶解於熱水、酒精、醚。

反應：

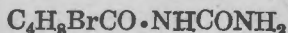
(a)本物質與苛性鉀共熔融，發生氨，冷後，溶該熔融物於水，加稀硫酸成酸性，發生碳酸氣，而放芳香。

(b)本物質 0.03g，和十分定規鉀液 1cc 及水 5cc，振盪 3 分鐘，濾過，取濾液 1cc，加硝酸銀溶液 3 滴，生能溶

於氨水之白色沈澱。

(c)本物質 0.01—0.02g 混和同量之亞硒酸，加硝酸 1cc，加熱呈綠色，次經淡紫色至淡紅色，而變褐色，冷後加水 5cc，殆成無色，而生帶黃色之絮狀沈澱。

7. 白羅摩拿爾(Bromural) (日本藥局方稱 Bromisovalerisnylharnstoff)



化學名 Bromisovalerianylharnstoff 與 Calmotin, Brovarin 等有同一組成。

爲熔點 147—149° 之白色結晶，易溶於酒精、醚，難溶於冷水，能溶解於熱水，惟即分解。

反應：

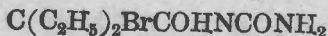
(a)加孟特令氏試藥 2—3 滴，微溫之，經黃綠色——青色而至無色。

(b)白羅摩拿爾 0.1g 和硝酸 2cc 及硝酸銀溶液煮沸之，則生黃白色之溴化銀沈澱。

(c)白羅摩拿爾 0.1g 和鈉鹵液 2cc，熱之，發生氨，更加稀硫酸成酸性煮沸之，放穿心排草酸臭氣。

(d)檢體量多時，取其 2g 和二分定規酒精性鉀鹵液 40cc，裝還流冷卻器，煮沸3小時，則析出溴化鉀，及氰化鉀，同時生成 Isopropylhydantoin。此物爲熔點 216—217°C 之白色結晶，難溶於冷水，溶解於熱水及酒精。

8. 阿特靈(Adalin) (日本藥局方稱 Bromdiäthylazetylharnstoff)



爲熔點 116—118°C 之白色結晶。

與水蒸氣共揮散，於 60—80°C 一部昇華。

難溶於水及石油醚，稍易溶於熱水，易溶於酒精及苯。

反應：

(a)阿特靈 0.2g 加水 5cc, 及鈉鹵液 10 滴, 煮沸、發生氨而溶解。

(b)上液冷後, 濾過、濾液加少量氯水, 以醋酸過飽和後, 加氯仿振盪, 成黃褐色。

(c)與吡啶(Pyridin)長時煮沸則生 Diethylhydantoin 用苯再結晶, 則得針狀晶, 熔點 182—183°C。

(d)與酒精性鉀鹵液煮沸, 則發生氨而生溴化鉀及氰化鉀。

9. 番木鱈鹼(Strychnin) $C_{21}H_{22}N_2O_2$

於馬錢科植物 *Strychnos Nux Vomica* L. 種子(番木鱈子或馬錢子)中, 與馬錢子鹼(Brucin)共存之生物鹼, 有猛毒。其作用能使脊髓之反射機能強烈興奮, 甚者起強直而致死。醫療上將硝酸番木鱈鹼, 用於種種麻痺症, 尤多用於知覺神經及視神經之麻痺。番木鱈鹼為鉞狀結晶, 溶解於醚, 有強苦味。

反應：

(a)取番木鱈鹼微量於小錶玻璃上, 加濃硫酸 2—3 滴溶解, 加重鉻酸鉀之小粒, 以玻璃棒移動時, 隨其跡之所至, 現帶紫赤色之線條, 即經赤色而變污綠色。

(b)番木鱈鹼之酸性水溶液, 加氯水, 生氯化番木鱈鹼(Chlorstrychnin)之白沈澱。

(c)體重約 30g 之蛙, 注射硝酸番木鱈鹼 0.005 mg 於其皮下, 促其反射神經之輕度興奮, 觸於脊椎, 則起衝動, 注

射量如增至 0.01 mg 則長時間上之徵候，愈形顯著，若增至 0.02—0.05 mg，則由小刺戟，忽起強直。

10. 馬錢子鹼 (Brucin) $C_{28}H_{26}N_2O_4$

與番木鱉鹼同發現於馬錢子中，生理作用亦同，惟稍弱。溶解於醚。將番木鱉鹼由馬錢子鹼分離時，可將該混合物溶解於濃硝酸，於 25°C 放置 10 分鐘，使馬錢子鹼分解，番木鱉鹼則殘留。

反應：

(a) 溶解於濃硝酸呈深紅色，後為黃赤色，溫之、變黃色，添加二氯化錫或硫化鉍，則呈紫色。

(b) 加愛特曼氏試藥，呈赤色，即變黃色。

11. 古柯鹼 (Cocain) $C_{17}H_{21}O_4N$

為發現於 *Erythroylon Coca Lam.* 葉中之生物鹼，醫藥上通常以『鹽酸古柯鹼』使用於局部麻醉，能溶解於醚。

反應：

(a) 以濃硫酸及氯酸鉀作用，加溫、最初綠色，其後為藍色、紫色、終變赤褐色（微塔利 Vitali 氏反應）。

(b) 鹽酸古柯鹼之溶液，加三氯化鐵溶液 1 滴，呈黃色，溫之、變赤色。

(c) 與硝酸（比重 1.4）共同蒸發乾涸，其殘渣加酒精性鉀液時，發類似薄荷腦之香氣（不呈色）。

(d) 古柯鹼鹽類，混和甘汞，放於有濕氣處，則變黑。

12. 阿託品 (Atropin) $C_{17}H_{23}NO_3$

為存在於曼陀羅華（一名癩茄 *Datura alba*, Nees.）種子，莨菪（日本種）(*Scopolia japonica*, Maxim.) 根莖、西洋種曼陀羅華 (*Datura Tatula*, L.) 之葉及種子，*Atropa bella*

onna 根莖中之生物鹼。由酒精能成柱狀結晶，熔點 115°C ，味苦辣，用於散大瞳孔、神經痛、及痙攣中毒之際，起心臟麻痺。

反應：

(a)阿托品之微量加濃硝酸數滴，於水浴上蒸發乾涸，其微黃色之殘渣，加少量酒精性鉀液，則呈赤紫色，惟此反應，隨伴阿托品而發現之異性體菲沃斯鹼 Hyoscyamin，亦能生起（微塔利氏反應）。

(b)阿托品能無色溶解於濃硫酸，溫之、則變黑。此時速加約 2 倍量之水，則起泡而發特異之香氣（哥利爾莫 (Gulielmo 氏反應)）。

(c)硫酸阿托品與硫酸亞汞共溫時，亦放與(b)同樣之香氣。

(d)阿托品鹽類之水溶液，滴加於貓之眼瞼，不久即起顯著之瞳孔散大，且稍能持久，本反應雖十三萬倍水溶液之 1 滴，亦能生起云。

13. 烏頭鹼 (Aconitin)

自毛茛科植物 *Aconitum Napellus*, L. 或 *Aconitum feron*, L. 之根所得之生物鹼，為混合物，日本產山烏頭 (*Aconitum japonicum*, Thumb.) 及其他烏頭類中所含有者，稱 Japaconitin $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NO}_{11}$ 及 Jessconitin $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{NO}_{12}$ ，皆由數種之異性體所成。此等物質，皆作用於心臟神經中樞及末梢而麻痺之。少量內服時，有溫熱之感，於中毒初期，全身有如蟻爬。醫療上作鎮痙藥，應用於神經痛。Aconitin 為斜方晶系之柱狀或板狀結晶，屢成簇晶，熔點 $197-198^{\circ}\text{C}$ 。不溶於水，難溶於純酒精及苯，溶於醚。

反應：

(a) 烏頭鹼之弱醋酸性水溶液，溶解碘化鉀，則析出難溶性之碘化氫酸鹽，於顯微鏡下視之，為菱形板狀（求更斯 Jürgens 氏反應）。

(b) 烏頭鹼溶解於磷酸，在水浴上蒸發至一定濃度，呈類赤色，後變紫堇色（赫泊司脫 Herbst 氏反應）。

(c) 烏頭鹼 1 mg 混和蔗糖水溶液 2—3 滴，再加濃硫酸，則其接界部，呈薔薇紅色，即變污紫色至褐色。

烏頭鹼缺乏化學的特殊反應，故於上述之外，復須併用生理的反應。

14. 可待因 (Codein) $C_{18}H_{21}NO_3$

為隨伴嗎啡發見於鴉片中，所謂嗎啡鹼 (Morphinalkaloid) 之一種，即甲基嗎啡 (Methylmorphin) 是也。為無色之針狀結晶， $155^{\circ}C$ 熔融。含有一分子結晶水者，於 $152-153^{\circ}$ 熔融。在空氣中，其表面風化。難溶於水，易溶於酒精、醚、氯仿、苯。石油醚中，殆不溶解。苛性鹼類，雖不溶解，但溶解於氨。其生理作用，能興奮反射神經。麻醉性較弱於嗎啡。又有鎮咳之效，故「磷酸可待因」醫療上用者頗多。

反應：

(a) 濃硫酸中，無色溶解，溫之、則呈藍色，此時如有鐵鹽或砷酸鹽等氧化劑之痕跡共存，則反應更著明。

(b) 與硫酸同熱，放置之，再加硝酸，則呈血赤色。

(c) 可待因加蔗糖之濃厚溶液 1—2 滴，再加濃硫酸少許，溫之、呈赤色（許乃特 Schneider 氏反應）。

(d) 取可待因 10 mg，加三氧化二鉛 (Pb_2O_3) 一刀尖，水 5cc 及冰醋酸 1—2 滴煮沸，濾過、取濾液 1—2 滴，與濃

硫酸 5cc 混和，則主要鴉片鹼 Opiumalkaloide 及其衍生物，呈下述諸呈色反應（杜愛兒 Deér 氏反應）。

	醋酸性濾液之色	濃硫酸混和後之色
Codein	淡黃色	藍紫色
Morphin	橙黃色	帶黃褐色
Apomorphin	污綠色	暗綠色
Dionin	橙黃色	藍紫色
Heroin	淡黃色	暫時之後微作紫赤色 漸次濃厚終成紫赤色
Peronin	淡黃色	黃褐色
Papaverin	污赤褐色	淡櫻實紅色
Narkotin	無變化	無變化
Thebain	橙赤色	金黃色後成褐黃色

可待因及戴阿因之呈色，與嗎啡完全不同，故區別此等物質，本反應頗有效，且前二者之藍紫色，非常顯明，故用作特異反應。

上述呈色反應，為鴉片鹼所特有，其他生物鹼概不生起。

(e) Codein 與 Dionin 之區別。

戴阿因之鹽酸性或硫酸性溶液 (1%) 2cc，加（瓦格涅 Wagner）氏試藥 (jod 12.7g + KJ 18g + H₂O 1000cc) 10 滴，生暗褐赤色粉末狀沈澱，強振盪之，變絮狀沈澱，色帶褐橙且浮於表面。然同一濃度之可待因溶液，用同樣方法處理時，最初雖同樣生暗褐赤色沈澱，但振盪之，不變色，且即沈澱。

15. 菸鹼 (Nicotin) C₁₀H₁₄N₂

為存在於煙葉 (Nicotiana Tabacum, L.) 中之揮發性鹼，高煙草特有臭氣之無色液體也。沸點 240—242°C，得與水蒸

氣同蒸餾，與水以隨意之比例混和，易溶於一般有機溶媒。菸鹼作用於腸，促其蠕動，同時犯神經中樞，毒性強大，因此於醫療上，無甚應用，祇其硫酸鹽散布於植物作為殺蟲藥。

菸鹼於司太斯—鄂圖氏法分離時，屬於第二族，因其為揮發性，故通常得於鹼性水溶液，由水蒸氣蒸餾分離之。

反應：

(a) 菸鹼 1 分，溶解於醚 100 分之液，加碘之醚液，析出褐赤色樹脂樣之油狀物，此物放置時，漸次變結晶性，其上澄液（帶褐黃色之溶液）放置之，則結成長透明之赤色針狀晶，稱為羅省氏晶 (Roussinkrystall)。

(b) 菸鹼 5 mg，加蟻醛液（不含蟻酸品）1 滴，放置數時後加濃硝酸 1 滴，則呈薔薇紅色至暗赤色（星特兒買塞 Schindelmeiser 氏反應）。

(c) 對體重約 30g 之蛙，注射菸鹼 0.1mg 於皮下時，數分鐘後，呼吸困難，胸部見震動，漸即兩腳作壓着於脊部之姿勢，注射量 0.2 mg 時，呼吸立時停止，至 1 mg 則兩腳強直，作突出於前方之姿勢。

16. 金雞納鹼 (Chinin) $C_{20}H_{24}N_2O_2$

規那皮即 Chinchone 屬諸種植物，尤於 Chinchone suc cirubra Payon 之幹及皮中含有之代表生物鹼也。含三分子之結晶水而結晶。用無水酒精及醚結晶者，為絹絲樣光澤之針狀無水物，其熔點為 173°C 。難溶於水，易溶於酒精及醚。酒精溶液示比旋光度 $-158,2^{\circ}$ ，有強苦味。醫療上以其鹽酸鹽、硫酸鹽為瘧疾特效藥，又一般作解熱藥用。本來對原形質之毒性極強，作用於各種細胞，傷害其機能。

反應：

(a) Herapathit 反應 碘 1 分, 50% 之碘氫酸 1 分, 7% 之酒精 50 分所成之溶液, 加硫酸少許, 及金雞納鹼之酒精溶液, 暫時放置之, 則生有金屬光澤之板狀結晶 (稱爲 Herapathit), 此結晶於透射光爲淡青色, 反射光爲暗綠色, 有強偏光性。

(b) Thalleiochin 反應 金雞納鹼或其鹽類之水溶液, 加氯水或溴水, 次即添加氨水, 呈美麗綠色, 以酸精密中和之, 則成藍色, 再加酸則變紫色至赤色, 但本反應因溶液之濃度關係, 有不顯現者, 故須以次述之比例作標準, 即金雞納鹼(1:200)5 分, 氯水 (飽和) 1 分、氨水適呈鹼性程度, 本反應生起後, 以氯仿振盪之, 色 (Thalleiochin) 即移於其中。

17. 縮水嗎啡 (Apomorphin) $C_{17}H_{17}NO_2$

縮水嗎啡爲嗎啡失 1 分子之水而成, 其鹽酸鹽用作祛痰藥或吐劑, 而非麻醉藥。於空氣中易着色, 故於司太斯——鄂圖氏法操作之途中, 由其水溶液、醚溶液之着色已得知其存在。即於酸性液中爲綠色, 苛性鹼溶液爲紫色, 醚浸出液則呈赤色至紫赤色。

由酒石酸酸性或苛性鹼性水溶液, 該着色分解物, 能用醚浸出, 而縮水嗎啡自身則不然, 祇能以氨或酸性碳酸鈉所成之鹼性水溶液, 可用醚浸出。

將醚浸出液蒸散, 縮水嗎啡通常成綠色無晶形物而殘留。

反應:

(a) 濃硫酸 純粹之縮水嗎啡, 雖無色溶解, 如混加一滴濃硝酸則呈一時之紫堇色, 即呈血赤色, 後變黃赤色 (虎賽曼 Husemann 氏反應) 。

(b)溶解於福留台氏試藥，純粹之縮水嗎啡，雖呈綠色，接觸空氣，多少氧化者，呈紫色。

(c)佩拉格里氏(Pellagri)反應 縮水嗎啡之稀鹽酸溶液，以酸性碳酸鈉使成弱鹼性，隨振盪隨加稀碘酒 1—3 滴，則呈青綠色至濃綠色。

其中加醚 2—3cc 振盪之，則醚層染美麗紫赤色，水層依然綠色。

(d)橫加令氏(Wangerin)反應 鹽酸縮水嗎啡溶液 (1%) 1cc，加 0.3% 重鉻酸鉀溶液 4 滴，約振盪一分鐘，呈暗綠色，加氯仿振盪之，則氯仿層染紫色，今於此加 1% 二氯化錫溶液 5 滴，而振盪之，則氯仿層變青色。

其他縮水嗎啡，呈嗎啡項下諸反應，蓋此等反應化生縮水嗎啡故也。

18. 嗎啡 (Morphin) $C_{17}H_{19}NO_3$

為含於自罌粟 (*Papaver somniferum*, L.) 果實所得鴉片中諸種鹼之代表物質。由酒精結晶，為含 1 分子結晶水之無色柱狀晶。於 90—100°C 失結晶水，230°C 附近分解。於熱酒精、戊醇、雖易溶解，但其他溶媒，皆難溶解，醚則稍溶。屬於麻醉藥或鎮靜藥。製品除鹽酸鹽之外，有海洛因 Heroin (二乙醚嗎啡 Diacetylmorphin) 戴阿因 Dionin (鹽酸乙基嗎啡) 佩洛寧 Pcronin (Salzsaurer morphinbenzläther) 等。

反應：

(a)溶解於福留特氏試藥呈紫色，次經青色變污綠色，終成淡紅色，加水則色消失。

(b)馬奎(Marqui)氏試藥 (蟻醛液 2—3 滴和濃硫酸 3cc 製成) 一滴於錶玻璃上，研和少量嗎啡，呈紫紅色，次經

黃紫色，而終成青色。

(c) 虎賽曼氏反應 濃硫酸、將嗎啡無色溶解於錶玻璃中，用小焰加熱至生白煙，則成赤褐色，冷後加一滴濃硝酸，一瞬間呈紫紅色，即變血赤色，經黃色而退色。

(d) 佩拉格里氏反應 將少量嗎啡，溶解於 3—4 cc 之濃鹽酸及 3—4 滴濃硫酸之混和液，於水浴上蒸發之，呈紫紅色，該殘渣以約 3cc 之水稀釋，加 2—3 滴稀鹽酸，次以酸性碳酸鈉使成弱鹼性，然後滴加稀碘酒而觀察其所起之呈色，該反應乃以濃硫酸使嗎啡變化為縮水嗎啡，而試其後者之呈色反應也。（參看 48 頁）

(e) 嗎啡之硫酸性水溶液，加碘酸鉀一小粒後，再加數滴氯仿而振盪之，則染紫紅色。

此反應雖極銳敏而特異（生物鹼類中），但嗎啡以外之還元性物質，亦能生起，故須注意。

(f) 鹽酸或硫酸嗎啡之中性溶液，注意滴加稀薄三氯化鐵溶液，呈青色。

該反應須於抽出液蒸發殘渣量不過少時施行，該殘渣少量，溶解於數滴鹽酸性之水，於水浴上蒸發乾涸，殘渣再溶於少量之水，加一滴稀三氯化鐵。

(g) 濃硫酸 2 分，水 1 分之混液，溶解嗎啡，於 150° 加熱時，則生 Sulfomorphid。冷卻之、加氨水成鹼性，與氯仿共振盪，則氯仿染赤色（可待因呈同樣反應）。

嗎啡於生物體內，變氧化二嗎啡（Oxydimorphin），此物有自糞便中排出者，無嗎啡之生理作用，於上記反應，將氯仿染綠黃色。

(h) 喬里孫（Jorisson）氏謂將嗎啡與濃硫酸共熱後，與

硫酸亞鐵之粉末研和，再熱之，以氨水層積於其上，則於接界面呈赤色至紫色，此反應在可待因為陰性，氧化二嗎啡呈赤褐色。

(i)嗎啡混和蔗糖少許，加濃硫酸呈葡萄赤色，此時加痕跡之溴水，則其反應更顯明。氧化二嗎啡於本反應呈紅色。

其他參照可待因條。

19. 那碎因(Narcein) $C_{28}H_{27}NO_8 + 3H_2O$

為鴉片鹼之一種，係長針狀結晶。於 $100^{\circ}C$ 失結晶水，風乾狀態，則於 $165-166^{\circ}C$ 熔融。雖難溶於冷水。酒精、氯仿、戊醇溫之則稍易溶解。不溶於石油醚、醚、苯，而溶於氨水及鹼液。毒性強。

反應：

(a)溶解於濃硫酸，呈灰褐色，數時後、或熱之，即變血赤色。

(b)那碎因遇碘水或碘蒸氣呈藍色（杜拉更多夫氏）。

(c)那碎因注氯水少許攪拌之，加氨水、則呈赤色（服茄爾 Vogal 氏）。

20. (沙拉寧) Solanin

發現於茄科植物之一部、此毒物以其謂為生物鹼，毋寧屬於皂鹼素 Saponin。沙拉尼亭 Solanidin 為沙拉寧之分解積體（沙拉寧由鑷酸易分解為沙拉尼亭與糖），而隨伴存在。沙拉寧之文獻頗少，尚不一定，大概隨其植物之種類與產地而不同也。由 *Solanum sodomacum*, L. 所得者有 $(C_{28}H_{39}NO_8 + 2H_2O)$ 之集成，為白色針狀結晶，於 $230^{\circ}C$ 褐變， $245-250^{\circ}C$ 分解熔融。此物往往存在於貯藏馬鈴薯中，而為集團中毒之

因，據外爾(Well)氏之說，沙拉寧爲細菌之生產物，蓋此物祇存於馬鈴薯表面，而無發見於其內部者也。

沙拉寧有溶血性屬原形質毒，又能麻痺運動中樞及呼吸中樞。沙拉寧之吸收極徐緩，沙拉尼亭於 24—48 小時之後，始從尿中排泄。

反應：

(a) 沙拉寧祇由磷鉬酸沈澱，沙拉尼亭則由任何沈澱試藥皆沈澱。

(b) 呈色反應，兩者略同，於濃硫酸呈橙黃色而溶解，熱之變褐赤色，對愛特曼氏試藥，福留台氏試藥亦同。

21. 庫拉林 (Curarin)

此毒物爲由南美 Orinoco 及 Amazon 等地所產 Strychnos toxifera 及類似植物之樹皮，土人所製乾燥膏，即稱爲 Curare 之矢毒中所含之鹼。毒性極強。因其麻痺運動神經之末梢，故四肢之筋肉，先不隨意，漸及呼吸筋肉而死。爲黃色無晶形物質，(難得純粹結晶) 易溶於水及酒精，難溶於氯仿，不溶於石油醚及醚，故雖存在於司太斯—鄂圖氏法第四族之液中時，亦不能以醚振盪抽出。須將該第四族之液，以酒石酸使成酸性，蒸發乾涸，再以無水酒精抽出，取其浸膏以試反應。

反應：

(a) 一般生物鹼試藥，尤以氯化鉍能使其銳敏沈澱。

(b) 溶解於濃硫酸呈赤紫色，徐變赤色。

(c) 溶解於濃硫酸，加重鉻酸鉀之小結晶，稍振動之，延引成線，與番木鱉鹼時同樣，其部呈紫色(參閱番木鱉條)。

(d) 濃硝酸呈紫赤色溶解。

(e) 愛特曼氏試藥，福留台氏試藥呈紫堇色溶解。

(f) 注射於蛙 (30—50g) 之皮下，則先將四肢之隨意運動，次將呼吸運動停止 (即 0.01 mg 或其以下亦有同反應)。

第四章 金屬毒之檢出法

第一節 檢體之「解體」

欲檢出金屬毒，非先將檢體中之有機物破壞不可，是謂「解體」Desorganisierung。

其法有數種，須隨檢體及其有機物之多少，金屬毒之揮發性等而選定適當之方法。

常用方法如次：

1. 灰化法（燃燒法）

祇於檢體之量不多、或有機物之量少，且欲檢出不揮發性之金屬毒時適用之。即將乾燥檢體，如常法於坩堝中熱灼灰化之方法也。

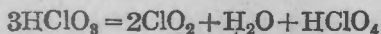
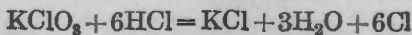
2. 硝石燻化法

其法先將硝石熔融於坩堝中，取乾燥檢體少量，徐徐投入其中，而熱灼之，對汞以外之金屬毒可用之。

3. 福來山涅司—彭波 (Fressenius-Babo) 兩氏法

本法適用於含有多量有機物之檢體，且有揮發性，金屬鹽之存在亦可應用，故為用最多。

即為以氯酸鉀及鹽酸之濕道解體法，應用由此所生之初生氯及其氧化物之強氧化作用，其反應如次：



操作——施行本法時，用如第 11 圖之裝置，將細切檢體入玻璃瓶 2 中，加約 3g 之氯酸鉀，必要時加水成糜粥狀，混和

數倍量之純濃鹽酸。

最初於常溫振盪之，使受初生氣之作用後，於水浴上徐徐加熱，待玻璃瓶之內容溫後，時時搖動，將氯酸鉀飽和溶液，由分液漏斗 *c* 徐徐流下，此際務須調節，使由玻璃管 *b* 所逃散之氣，不致過多。

如此玻璃瓶之內容物，漸次溶解，液狀部分成澄明黃色，（含有血液者都成褐色）。再加氯酸鉀，至加熱亦不呈著明變化，即為解體作用已終了之徵。

脂肪質及纖維素，於上述之氧化作用，有長抵抗力，故此時常殘留。



第 11 圖

解體液之處理——由上法解體作

用終了後，將該裝置卸下，通空氣於玻璃瓶之內容物，驅除過剩之氣，然後濾過。若殘留之鹽酸尚濃厚，濾過困難時則加水稀釋後濾過。

此時須注意者，即於加水稀釋時，該液有生白濁者，是檢體中或有銀含存。蓋銀由此方法，成氯化銀，於多量氯化鉀、鹽酸及氯存在之時，溶解於其中，加水稀釋後，始行析出也。故不稀釋而濾過之濾液，當以水稀釋時，如有銀存在者，亦有生白濁者。然氯化銀之一部，有自始不溶而殘留者，故解體殘渣中，氯化銀之存在，亦不難豫想，而用以作檢查也。

解體殘渣，通常為由此方法分解頗難之蛋白之一部，脂肪、植物纖維素等而成。

取上述之澄明解體液，檢查金屬毒時，可加水充分稀釋，且檢其反應，確為強酸性，然後以硫化氫飽和，以下均從通常之分析操作，將各種金屬分離，而試其反應。

雖然，在欲檢索檢體中某特定之金屬毒時，則非定須從普通分析金屬分離操作之規定順序，可直接洗滌其目的金屬，或直接試驗其反應。

第二節 砷之檢索

1. 豫試驗萊茵西(Reinsch)氏反應

本法不僅砷化合物，其他金屬毒如汞、銻等，豫試驗亦得行之。

操作——將檢體少量於小玻璃瓶，以稀鹽酸使成酸性，插入脫脂且磨光之銅片於其中，於水浴上加熱數分鐘，次放置數小時後，取出銅片，水洗而觀察其色澤，如附有灰色霜衣者，為有砷、汞、銻等存在之徵。

生霜衣之銅片，以水、酒精、醚、洗淨，且乾燥之，將其入小熱灼管內，於小火焰上注意加熱，則於熱灼管之上部：

砷昇華為白色八面體結晶 As_2O_3 。

汞昇華為金屬汞之小粒子。

銻則不生昇華物。

但本反應，檢體中含有氧化劑時，不得施行。

2. 砷之證明

檢體由前節所述福來山涅司—彭波法解體後，將驅除氯之解體濾液，充分以水稀釋，微溫之，注意以無砷之硫化氫飽和，放置數小時後，濾取其析出之沈澱，將其溶解於硫化銨，濾過、濾液採入磁皿，於水浴上蒸發乾涸，殘渣冷後以發煙硝酸

潤濕，再於水浴上蒸發乾涸。

此殘渣與約 3 倍量之碳酸鈉及硝石之混和物 (1:2) 相研和，再於水浴上蒸至全乾。

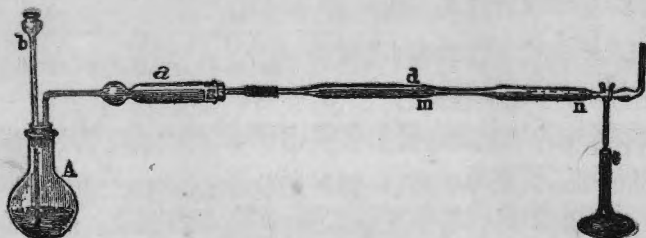
次另取坩堝以硝石熱灼熔融，取上述之混和物少量，徐徐投入而熱灼之，如是使內容物至全無色，但有銅存在時呈灰色——綠色，由此熔融，同時存在之銻及錫成不溶性之氧化物，而砷則成可溶性之砷酸鈉，得藉以分離。

熔塊冷後，以溫湯溶解，濾過、其澄明濾液，於水浴上蒸發乾涸，其殘留物加過量硫酸，且加熱至硫酸蒸氣發生，冷卻後、加水溶解，以此溶液，行下述 Marsh-Berzelius 法以證明砷。

3. 馬許—柏濟力阿斯 (Marsh-Berzelius) 兩氏法

本法將砷酸或亞砷酸，由初生氫還元為砷化氫，此砷化氫 (氣體) 使通過熱灼管中，分解為金屬砷與氫氣。前者成砷鏡，固着於管壁。又將該砷化氫與氫氣同由管口放出而點火，使氫氣燃燒，由此同時將砷化氫分解，於此火焰中，插入白色磁器面，則生成黑色之砷斑。

實施此法時，用第 12 圖之裝置。



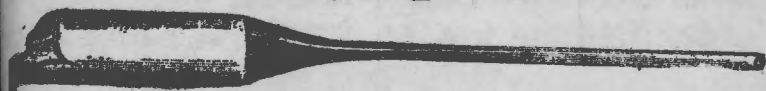
第 12 圖

先於玻璃瓶 A 中，容純粹之粒狀鋅，由漏斗管 b 注入稀硫酸，發生氫氣，此氣通過氯化鈣管 a 乾燥之，次過硬質玻璃管

d, 由右端向上之細口放出, 如常法、將此放出之氫氣, 時時捕集於試驗管點火, 至無爆音, 將 *d* 管之 *m* 部, 用直火加熱, 移時其右側細狹部分, 如不生灰色之曇者, 則其所用之鋅及硫酸中, 為全無砷之證。如此氫不絕發生, 次將上述(2)所製得之硫酸酸性水溶液, 由漏斗管 *b* 注入, 與上同樣於玻璃管之 *m* 部加熱, 而觀察其右側生成灰色至黑色之砷鏡與否。又此試驗中, 於右端之氣放出口點火, 使氫氣燃燒, 時時以磁製蒸發皿之底面壓於火焰上, 檢查其生砷斑與否。但此時 *m* 部之加熱須停止, 固不待言。

以上之實驗, 如於玻璃管之內壁生砷鏡, 或磁製蒸發皿之底面生砷斑時, 則檢體中確有砷存在, 第 13 圖為示砷鏡。

第 13 圖



亞砷酸 1 mg 之砷鏡



亞砷酸 0.1 mg 之砷鏡



亞砷酸 .05 mg 之砷鏡



亞砷酸 0.01 mg 之砷鏡

然銻化合物與本法同樣處理時，則成銻或氣態之銻化氫 (SbH_3)，且加熱後，生成銻鏡或銻斑，與砷之時毫無二致，故由本法所生成之鏡或斑，其為砷或銻，須有明瞭區別之必要，其鑑別如次：

砷 鏡

必生成於稍離熱灼部之前方，呈有光輝之黑褐色、或褐色，於氫之氣流中熱之，容易揮散，此時放蒜樣之臭氣。

於徐緩之空氣流中注意加熱，生由有光輝之小結晶所成之白色昇華物 As_2O_3 。

於乾燥硫化氫氣流中注意熱之，生黃色之硫化砷。

以次氯酸鈉溶液潤濕之，則消失。

溶解於硝酸（比重 1.3）加硝酸銀及少量氨，則生亞砷酸銀之黃色的沈澱。

又將硝酸溶液蒸發，於其殘渣，加硝酸銀溶液及少量氨，析出赤褐色之砷酸銀。

銻 鏡

生成於熱灼部之直前，於火焰附近處熔合為小球呈天鵝絨黑色。

難揮散且無臭。

同一條件下，生無晶形之氧化銻。

同一條件下生赤色或黑色之硫化銻。

無變化。

同樣溶解於硝酸，其蒸發殘渣，以硝酸銀溶液及少量氨潤濕時，冷時無變化，熱之由銀之還元而呈黑色。

溶解於硫化鉍，將其溶液蒸發，則殘留不溶於鹽酸而溶解於氨及碳酸鉍之硫化砷。

生於磁皿面之砷斑，使接觸碘蒸氣，漸次變黃褐色之亞碘砷，呼氣吹之則脫色，次於此部位，滴加濃厚硫化氫水一滴，則生黃色之硫化砷。

同一條件下，殘留溶於溫鹽酸而不溶於氨及碳酸鉍之橙黃赤色之硫化銻。

同一條件下，生赤褐色之亞碘銻，呼氣吹之，並不脫色，次由硫化氫水，變橙黃赤色之硫化銻。

4. 貝可次(Beckurts)氏法

本法使砷成爲三氯化砷($AsCl_3$)，利用其揮發性，由蒸餾與他金屬分離，在檢出飲食物等之砷頗便。

檢體如爲固體時，將其細碎之物，如爲液體時，則取其於微弱鹼性，蒸發後所得之膏狀物，容於大曲頸甌中，加稍多量之純厚鹽酸，再加對鹽酸量約十分之一之二氯化鐵溶液(4%)，將曲頸甌之頸部斜向上方，其上端連結冷卻器，徐徐將曲頸甌加熱，至內容物沸騰，如此蒸餾鹽酸約三分之二，其蒸餾速度，每一分鐘約餾出 3cc。

所得餾液中，即含有三氯化砷，以水稀釋，取其一部或全部，注入前記(3)之馬許—柏濟力阿斯法之氫發生瓶中，作成砷鏡，但此時砷化氫，有隨伴氯氣之虞，故 12 圖所用之氯化鈣管中，同時須填充苛性鉀之顆粒。

5. 果蔡依脫—福留堪茄(Gutzeit-Flückiger)兩氏法

將亞砷酸還元，或以砷酸氧化所製之人工色素類，往往含

有砷，從而用此等色素染色之織物，紙、或食料品，於裁判化學上或衛生化學上，常有砷鑑識之必要，本法應用於此場合，頗便利也。

例如細切之供檢織物食品，先以氨水溫浸，將此浸出液，蒸發乾涸，取於大試驗管中，與少量之水混和，且加鹽酸 3—5 cc，次投入鋅片約 1g，即以綿栓輕塞，以濾紙被覆於其上，綿栓與濾紙之間，稍留空隙，然後滴昇汞溶液一滴於濾紙之中央，暫時之後，該濾紙之潤濕部分變黃色至褐色者，即物體中有砷存在之徵。又昇汞溶液，代以硝酸酸性之硝酸銀飽和溶液，於砷存在時，周緣成黑褐色生黃色斑點，加水一滴於其上，忽變黑色。

6. 公定法（譯者按：本法為明治時代所定，現仍沿用）。

明治三十四年十月公布內務省令第三十號清涼飲料水營業取締規則，有害性着色料取締規則，其飲食物及布片中砷及錫之試驗方法如次：

(1) 定性分析法

(甲) 固體

取着色部分 20g 以供試驗，若其量不足時，取少量亦可。

將檢體細剉或粉碎，容於磁皿，加以三倍容量蒸餾水稀釋之，純鹽酸（比重 1.10—1.13）100cc，次投加氯酸鉀約 0.5g，置於水浴上，視其內容物之溫度，達水浴溫度時，每 5 分鐘，投加氯酸鉀 0.1—0.2g 不絕補加其所蒸發之水分，至其內容成鮮黃色且均勻稀薄，再加 0.5g 之氯酸鉀，加溫至氯臭消失，冷卻、濾過、濾紙上之殘渣，以溫水仔細洗淨，濾液及洗液，至少須最初所用純鹽酸

之六倍，於攝氏 60—80° 加溫中，3 時間徐徐通入硫化氫，使之飽和，然後覆以濾紙，至少放置於溫處 12 小時，其所生沈澱，濾過、以含有硫化氫之水洗淨，乘其潤濕，即之以之溶解於黃色硫化銨（黃色硫化銨 4cc 比重 0.96 之氨水 2cc 及水 15cc 所成之混和液），殘渣以含有硫化銨之水洗淨，其濾液及洗液，用微溫蒸乾，加發煙硝酸約 3cc，以微溫蒸發，至得黃色，殘渣（殘渣如尚有暗色者，加發煙硝酸加溫之法，可反復行之），乘其殘渣尚濕，加少量之碳酸鈉末成鹼性，次加 3 分碳酸鈉及 1 分硝酸鈉所成之混和物 2g，再混少量之水，作均等泥狀乾燥之，注意加熱熔融，至成無色，（熔塊非無色時，可再加少量之硝酸鈉）熔塊冷後，以溫湯溶解，濾過、初以冷水、次以水及酒精各等分所成之混液洗滌，有錫者存在於濾紙上殘渣中，而砷則存在於濾液中。

濾液及洗液，蒸發約成 15cc 後，滴加稀硝酸使成酸性，（此時如生氫氧化錫之沈澱，可如前濾過、洗滌），溫之、去碳酸及亞硝酸，（必要時濾過）然後加過量之氨水，（必要時濾過），次加少量之酒精及鎂合劑，砷存在時，即（或放置於冷處後）析出白色結晶性沈澱，此沈澱濾過之，以氨水 1 分、水 2 分及酒精 1 分所成之混和液少些洗滌後，溶解於最少量之稀硝酸，將其溶液蒸發成少量，取其一滴入磁皿，加硝酸銀溶液 1 滴，由磁皿邊緣注意添加氨水（比重 0.96）1 滴，如此、其接界處生赤褐色之帶。

(乙)液體

取液中含有固形物質約 20g 之量，以供試驗。

稀薄液體而非酸性者，即蒸發，酸性者可蒸餾成少量，其殘渣如固體試驗，以氯酸鉀及鹽酸處理。其餾液以鹽酸成酸性，通純硫化氫，若生沈澱，與由前殘渣所得之硫化氫沈澱合併。

(2) 布片中砷之定量分析法

取檢體 30g，計測其面積後，細截之，投入內容約 400cc 之有口曲頸甌，注加純鹽酸（比重 1.18—1.19）100cc，其曲頸甌之斜上頸部，與鈍角冷卻器相結合，受器選內容約 500cc 者，充蒸餾水 200cc，此受器冷卻之，與冷卻器氣密連結。

如此鹽酸注加後，約經過 1 小時，注加不含砷之二氯化鐵冷飽和溶液 5cc 而蒸餾之，待曲頸甌內之液體，殆全餾出，冰卻、更加 50cc 之純鹽酸，而再蒸餾，如前所得餾液，通常呈褐色，此液加水成 600—700cc，於 60—80° 加溫，3 小時徐徐通入純硫化氫，使其飽和，以濾紙被覆，至少放置於溫處 12 小時，其所生沈澱，濾過之，以含有硫化氫之水，仔細洗滌，乘其沈澱尚濕，以黃色硫化銨（黃色硫化銨 4cc 比重 0.96 之氨水 2cc 及水 12cc 所成之混和液）溶解，殘渣以含有硫化銨之水洗滌，其濾液及洗液，容於磁製坩堝，微溫蒸發乾涸，加約 3cc 之發煙硝酸，以錶玻璃被覆，微溫蒸發，（殘渣如有暗色，可將加發煙硝酸加溫之法反復之），乘其殘渣尚濕，加少量之碳酸鈉末成鹼性，次加 3 分碳酸鈉及 1 分硝酸鈉所成之混合物 2g，更混水少些，成均等泥漿狀，於水浴上乾燥，注意加熱熔融至無色，（熔塊非無色，可再加少量硝酸鈉），熔塊冷後，以溫湯溶解，濾過、初以冷水，次以水及酒精之等分混和液洗滌，濾液及洗

液蒸發成約 15cc 後，滴加稀硝酸成酸性，（此時若生沈澱，濾過洗滌），溫之、去碳酸及亞硝酸，（必要時濾過）然後加過量之氨水，（必要時濾過）、次加少量之酒精及鎂合劑。使成砷酸鉍鎂，從常法定量，算出布片 190 qcm 砷之含量。

〔注意〕曾有以爲砷不存在於人體組織者，因而從人體組織，檢出砷時，即斷爲中毒之原因者，雖無不可。但一九二三年必來太 (Billeter) 及馬福爾脫 (Marfurt) 兩氏，分析人體之各組織，其所報告之事實如次：

砷存在於人體之各組織，其分布殆均同，其量亦非微，甲狀腺 100g 中，所含砷、實有 0.013 mg。脾臟最少爲 0.0085 mg。又一晝夜之尿量 1840 cc 中，發見砷 0.0104 mg 一般大人之含量，大於小人，成人筋肉中，約達 0.01 mg。

故裁判化學上，雖由人體組織發見砷時，其量如不超過上述標準者，不能即妄斷爲中毒之原因。

第三節 銻之證明

就檢體之一部分，作豫試驗，試以萊茵西氏反應，（參閱 55 頁）觀察銅片之表面，沈著黑色之銻否。

次與砷檢出時同樣，將檢體以鹽酸及氯酸鉀處理破壞有機物，且由硫化氫析出之沈澱，與碳酸鈉及硝石共熔融，其熔塊以水處理，濾取其不溶之焦性銻酸鈉，（錫存在時，混有氧化錫）。乾燥之，次與濾紙同入坩堝中灰化，混和氰化鉀而熔融，此時焦性銻酸鹽還元爲金屬銻，該熔融物以稀鹽酸溶解，則銻成黑色之不溶物而殘留，取此黑色不溶物，試下述諸反應，而確證銻。即將該不溶物，以鹽酸及氯酸鉀少量溶解，其溶液蒸發濃縮，取其一部分：

1. 加水徐徐稀釋，生白色沈澱，加鹽酸或酒石酸熱之而再溶消者，為銻存在之徵。

2 與砷檢查時同樣，取上述酒石酸溶解之溶液，施行馬許氏法，使生成銻鏡或銻斑，試以前 58-59 頁之各項確認其與砷之區別，惟此時馬許氏裝置之乾燥管，祇容氯化鈣，不可併用苛性鉀。

〔備考〕銻作吐酒石，廣用於醫藥上，或媒染劑，有因其誤用而中毒，或由含銻著色料（或顏料）而中毒者。

第四節 汞之證明

I. 汞之檢出

豫試驗得用萊茵西法。

欲證明檢體中之汞，可由福來山涅司一彭波法解體，驅除氯後，取濾去不溶性殘渣後之濾液，如常法通硫化氫，作硫化物，使之沈澱。

該沈澱以硫化銨處理，不溶性殘渣，更以溫稀硝酸處理，是時硫化汞成黑色殘渣而殘留。取該殘渣，以少量氯酸鉀及溫稀鹽酸溶解，將此溶液，於水浴上蒸發乾涸，殘渣溶解於 2—3 cc 鹽酸性之水，濾過、就其澄明濾液，試下述反應。

(1) 加二氯化錫溶液數滴，有汞存在時，生白色沈澱或濁濁，更加過量試藥而溫之，析出灰色之金屬汞，將其由傾瀉溝充分洗滌後，取於磁皿，於水浴上放置時，細分之汞，集團為稍大之滴。

(2) 取檢液數滴，浸入脫脂之清潔銅片，有汞存在者，立時或不久之後，其表面生灰色之霜衣，今將此銅片乾燥摩擦之，生銀樣光澤。

(3)附着霜衣之銅片，洗淨乾燥後，入小熱灼管熱之，管上部冷處，附着灰色之昇華物，以擴大鏡檢視，得見為微小金屬粒（汞）所成。

(4)將上述附着昇華物之玻璃管，使接觸碘蒸氣時，該部分立變赤色（赤色碘化汞）。

(5)檢液加稀薄碘化鉀溶液 1—2 滴，生赤色之碘化汞沈澱，但溶消於過剩之試藥。

II. 汞化合物之證明

汞作昇汞，使用於消毒藥者頗廣，因此誤用或故意內服而惹起中毒或致死之事件不少，故於發見汞後，當更進而試驗其化合體是否昇汞如次。

昇汞之檢出——昇汞因其對醚為可溶性，故將檢體與醚數回振盪，或以還流冷卻器煮沸溫浸，合併其浸出液，蒸餾去醚，其殘渣溶解於水，濾過、取其濾液，檢查汞離子及氯離子。

碘化汞及氰化汞，亦溶於醚故亦出現於上述之浸出液中，此時須檢查該陽離子（Anion）之有無。

III. 空氣中汞之證明

在處理汞之工場，屢有因汞蒸氣混入氣中，而使該處之從業者，陷於慢性中毒者。此時欲證明氣中之汞，於其室中，放置金箔，則汞蒸氣，即附着於其表面，生成汞齊（Amalgam）。將此金箔，填入於試驗管之底部，而將其上伸延成毛細管狀，於底部以直火徐徐加熱，則汞存在時，毛細管部，即昇華有灰白色之所謂汞鏡，就此汞鏡，應用前記 I 諸反應得行確定試驗。

第五節 銅之證明

I. 銅之證明

銅化合物，常因其檢體之呈類綠色或類藍色而得豫知其存在。

豫試驗——取檢體之一部，於白金皿與水攪和成稀粥狀，且加 2—3 滴之鹽酸成酸性，次以清淨之鋅一片，投入其中，使與白金面緊密接觸時，則白金皿上，生金屬銅之赤色被層。

又檢體以福來山涅司—彭波法解體，驅除氯後，濾過、濾液加水稀釋，與微溫，而通硫化氫，將其析出之沈澱乾燥，洗滌後與濾紙同入坩堝中灰化，其灰分加硝酸溶解(必要時濾過)，其溶液加稀硫酸少許蒸發之。銅存在時，該蒸發殘渣呈綠色，更將其殘渣，溶解於水中，試以下述反應而確定之。

(1)弱酸性溶液，插入磨光鐵線或鐵片(小刀)，生金屬銅之赤色被層。

(2)加氨水變青藍色。

(3)加醋酸鈉成微鹼性，再加黃血鹽溶液，則生亞鐵氰化銅之褐赤色沈澱，或單着褐赤色。

〔備考〕銅鹽由其特異之味與催吐，故意之中毒頗稀，因食料製造用具或以銅化合物着色之食品中毒為常。故在內務省令有害性著色料取締規則，以銅及其化合物或合金作著色料使用於供販賣用之飲食物者，為所禁止。雖然、在野菜果實類之貯藏品，其 1 Kg 中含銅 100 mg，在昆布、其無水物 1 Kg 中含銅 150 mg 為度，銅、銅化合物及含銅著色料之使用，則容許之。蓋銅為動植物之常成分，發見頗廣，乾燥物質 1 Kg 中，在穀物含 5—14 mg，豆類為 18—20 mg，又吾人體內，更以肝臟保有較多量之銅，故銅之有害性，現今已不如從前所想像，至少如上述野菜果實及昆布所許之量，為作商品，在修飾外觀之必要上，特於無害範圍以內所規定者也。又如上述植

界，即常存於吾人食料中之銅，不絕移入而蓄積於人體內，因此想像有慢性中毒之危險，但多數研究結果，銅之慢性中毒，遂被否定。（一時多量之銅化合物，屢為急性中毒之原因）。

第五章 第四屬毒物

第一節 氯酸鉀之證明

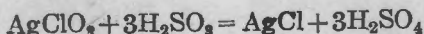
氯酸鉀得由檢體之水浸液以檢出之，故欲由含多量有機物之檢體分離時，以透析法為最佳，蓋操作簡單，能除外有機物之大部分及其他非結晶性夾雜物，而有使氯酸鉀諸反應明確之利益。

即將檢體以冰袋或 Pergament (羊皮) 紙透析，膜外之水務不交換，藉得濃厚之透過液，透析至少 5—6 小時，取其透過液，試如次之反應，證明氯酸。

1. 檢液 (透過液) 加稀硫酸成酸性，再加少量之靛藍溶液於其中，使成著明藍色。此溶液如此放置，雖不脫色，但滴加亞硫酸溶液，如有氯酸存在，則藍色漸次消失，變黃色或綠黃色。

2. 檢液加過剩之硝酸銀溶液，如生沈澱，(檢液中有 Cl^- 存在時，生白色沈澱)。濾別之，濾液加數滴亞硫酸溶液及稀硝酸煮沸之，氯酸存在者，沈澱白色之氯化銀。

此反應乃水溶性之氯酸銀，由亞硫酸還元而生不溶性之氯化銀所致，以式表之：



3. 檢液含有氯酸時，加鹽酸加熱，則發生氯，故於該反應液，豫置碘化鉀時，則碘遊離，因此與氯仿共振盪，則染紫色。

但鉻酸、重鉻酸等，與鹽酸亦遊離氯，故須注意。

4. 可行苯胺與氯酸之反應 (參閱苯胺條)。

第二節 鑷酸類之證明

鑷酸之鹽類，爲動植物之常成分，故裁判化學上非證明其爲遊離狀態存在者，不得爲中毒之憑據。又如鹽酸，常存於胃液中，故檢體如爲胃之內容物，則祇能於發見多量之遊離酸時，始有爲中毒原因之可能性。

檢出鑷酸類時，以水浸出檢體，該浸出液如爲強酸性，則將此液試下述諸反應。但因檢液着色，不能遽行呈色反應時，則以作試藥之色素，製成試驗紙以檢之，或將檢體透析，就其透析液，行下記之反應亦可。

1. 檢液加甲基紫(Methylviolett)水溶液(0.1:1000)數滴，祇於有遊離鑷酸存在時，呈綠色或藍色。

2. 檢液加甲基橙(Methylorange)水溶液(0.1:1000)數滴，呈紅色者，爲有遊離鑷酸存在之徵。

3. 加有少量洛單鉀(Rhodankali)之極稀薄醋酸鐵溶液中，加檢液、祇有遊離鑷酸存在時，呈血赤色。又作洛單鉀紙，將其浸入加有少許醋酸鐵溶液之檢液中亦同。

4. 極稀薄之醋酸鐵溶液，混和少許碘化鉀及澱粉糊液，加入檢液，祇有遊離鑷酸存在時，呈碘澱粉之藍色。

又作碘化鉀澱粉紙，浸入添加醋酸鐵溶液之檢液中亦同樣。

5. 採檢液數滴於小磁皿，加貢次堡氏(Günzburg)試藥一—4滴，於水浴上，蒸發乾涸，如有遊離鹽酸或硫酸存在，殘渣呈美麗紅色或黃赤色，遊離硝酸此時祇生黃赤色殘渣。

貢次堡氏試藥：間苯三酚(Phloroglucin) 1分香莢蘭素(Vanillin) 1分溶解於酒精 30分製成。

有機酸及酸性磷酸鹽，不呈此反應。

依以上之試藥，認有遊離磷酸存在時，其次不可不決定其種類如下。

I. 硫酸之證明

(1) 作檢體之水浸液，或透析液，試次述反應。

(a) 取檢液之一部，加少量砂糖，於水浴上濃縮，有遊離硫酸存在者，遺褐色或黑色之炭狀殘渣。

(b) 取檢液之一部，於水浴上濃縮後，於試驗管中，與銅片加熱，有遊離硫酸存在者，發生 SO_2 ，由其刺戟之臭氣，得以辨識。如欲確證，可將上述反應液，於碳酸氣流中蒸餾之，餾液滴加碘碘化鉀，有亞硫酸存在時脫色，因同時生成硫酸，故可由氯化鋇溶液，以試硫酸之反應。

2. 檢體以酒精冷浸，浸出液於水浴上蒸發乾涸，殘渣以水 10cc 處理，取其濾液，試下述反應，證明硫酸。

由氯化鋇溶液生白色沈澱。

由醋酸鉛溶液生白色沈澱。

II. 鹽酸之證明

1. 檢體之不甚稀薄水浸液，與褐石末共加熱，檢體中遊離鹽酸存在時，則遊離氯。

氯由其色臭之外，如通入碘化鉀溶液中，則碘析出，得以徵知。

2. 又欲檢出遊離鹽酸，可作檢體之水浸液，或透析液，加碘化鉀及氯酸鉀放置，或稍加溫，有遊離鹽酸存在者，遊離碘。

在裁判化學檢查上，欲證明鹽酸，其定量檢查，非常必要，尤於檢體之胃內容物、嘔吐物等為然，蓋遊離酸為胃液之常

分，通常含有 0.1—0.5% 故也。

因此祇限遊離鹽酸之著量由檢體中檢出時，始得證明為鹽酸中毒。

III. 硝酸之證明

強酸性之檢體，或其水浸液，加石灰乳中和，蒸發乾涸，殘渣與酒精同煮沸，濾過、將濾液蒸發，驅除酒精，其殘渣以水溶解，濾過、濾液蒸發乾涸，殘渣再溶解於酒精，此酒精溶液，混和同容量之醚，更將此酒精—醚溶液蒸發，其殘渣加鈉鹵液、鋅屑及鐵屑熱之，有遊離硝酸存在者，發生氮。

又將酒精—醚溶液之蒸發殘渣，溶解於稀硫酸。加二苯胺 (Diphenylamin) 少許，注意注加濃硫酸積層之，有硝酸存在者，生藍色之輪帶。

