

444 К-794821

Серія магистерскихъ диссертаций, допущенныхъ къ защитѣ въ
ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи въ 1900 —
1901 учебномъ году.

К

№ 9.

**СПОСОБЫ ОТКРЫТІЯ ФОСФОРА
ПРИ СУДЕБНОХИМИЧЕСКОМЪ ИЗСЛѢДОВАНІИ
И
КРИТИЧЕСКАЯ ИХЪ ОЦѢНКА.**

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦІИ № 4821

В. Л. КРЕПСА.

П. ПЕРВЫЙ ПУ
1936

БИБЛИОТЕКА
Харківського Медичн. Інст.

64621

Изъ химической лабораторіи проф. А. П. Давида при Импе-
раторской Военно-Медицинской Академіи.

Цензорами диссертаций, по порученію Конференціи, были про-
фессоры: А. П. Діанинъ, С. А. Пржибытекъ и приватъ-доцентъ
Д. А. Каменскій.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Штаба Отдѣлен. Корп. Жанд. Пантелеймоновская, 9.
1901.

340.6 : 541.
16-79

Серія магистерскихъ диссертаций, допущенныхъ къ защитѣ въ
ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи въ 1900—
1901 учебномъ году.

7-НОЯ 2012

33



СПОСОБЫ ОТКРЫТІЯ ФОСФОРА

ПРИ СУДЕБНОХИМИЧЕСКОМЪ ИЗСЛѢДОВАНІИ

И

КРИТИЧЕСКАЯ ИХЪ ОЦѢНКА

БИБЛИОТЕКА

Харьковского Медич. Ин

№ 4821

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

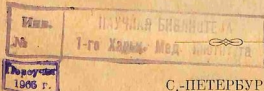
Б. Л. КРЕПСА.

Изъ химической лабораторіи проф. А. П. Данина при Императорской Военно-Медицинской Академіи.

Цензорами диссертации, по порученію Конференціи, были профессора: А. П. Данинъ, С. А. Пржебытскъ и приватъ-доцентъ Д. А. Каменскій

ПРОВЕРЕНО

Библиотека Ч. 1



Харьк. Гос. Мед. Института

Мат. кн. № 14599

Шифр. № R кетлер 49

С.-ПЕТЕРБУРГЪ

Типографія Штаба Отдѣльн. Корп. Жанд. Пантелеймоновская, 9.
1901.



3849

1950

Перевод

О П Е Ч А Т К И.

Страница.	Строка.	Напечатано.	Слѣдуетъ читать.
5	7	сверху	аптекарь
6	7	.	отравление
7	18	»	случай гдѣ
»	23	»	отравление
»	5 и 6	сизу	Vierteljahrsschrift
9	1	»	Vierteljahr
12	15	»	судбно-химическихъ
13	7	»	судбнохимическихъ
14	19	»	Pesci
16	20	сверху	бумажка
19	10	»	индиффернтный
27	1	»	delicti
30	14	»	онъ
31	2	»	ислѣдованіи
»	31	»	пластинка
34	15	сизу	разложене
35	10	сверху	вслѣдствіи
»	13	»	одну въ
36	14	»	спектрикопъ
37	8	сизу	извѣненія
39	13	»	PO ₂ NH ₂ Mg
40	1	сверху	2P ₂ O ₅ = 3P ₂ O ₄ + 2P; 3P ₂ O ₅ = 2P ₂ O ₄ + 3P ₂ O ₄ - 2P; P ₂ O ₅
»	3	»	Vierteljahr
41	13	»	форфоромъ
43	8	сизу	екисленія
42	7	»	разное
45	13	сверху	присутствіе
»	26	»	пототу
»	2	сизу	опытъ
53	1 и 4	»	но не
52	19	сверху	этикетка
»	20	»	послѣднія
53	19	»	дестиллированной
58	4	»	обнаружили
»	23	»	холодильникъ
59	18	»	полезно
»	21	»	ядъ
60	2	сизу	пріемникъ
61	5	сверху	соединеніями P;
»	20	»	органическихъ
»	23	»	получался
»	23	»	одна изъ

Магистерскую диссертацию провизора Б. Л. Кренса, подъ заглавіемъ «Способы открытія фосфора при судебнохимическомъ изслѣдованіи и критическая ихъ оцѣнка» печатать разрѣшается, съ тѣмъ, чтобы по отвѣчаніи было представлено въ Конференцію Императорской Военно-Медицинской Академіи 500 экземпляровъ диссертации (125 экземпляровъ диссертации и 300 отдельныхъ оттисковъ краткаго резюме (выводовъ)—въ Конференцію и 375 экземпляровъ—въ академическую бібліотеку). С.-Петербургъ, Апрель 30 дня 1901 г.

Ученый Секретарь, Ординарный профессоръ А. Даниель.

7 - NOV 2012

6462

62	16	>	дна	до два
>	4	снизу	языкъ	языкъ,
63	2	сверху	чесноку	чеснока
65	2	>	Н ₂ S	Н ₂ S
68	3	снизу	соленой	соляной
>	1	>	прибавлена	прибавлено
69	20	>	желтое кристаллической аммониевой	желтый кристаллический
>	16	>	аммониевой	аммониевой
>	5	сверху	Но получивъ	Не получивъ
71	11	>	трехъ часовой	трехчасовой
>	27	>	фосфиевы	фосфиевые
>	33	>	и 10,	и 10 грам.
72	4	>	водороду	водорода
>	25	>	око	оно
>	30	>	А ₂ Н ₂	А ₂ Н ₂
>	38	>	найденъ	найдена
73	19	>	окислениемъ	окислениемъ
>	27	>	посторонне	посторонне
74	17	>	пря	при
75	2	снизу	изъ осадка	съ осадкомъ
77	3	>	, способы	Способы

БІБЛІОТЕКА
Харківського Медич. Інституту

№ _____

Д. ЕР = В. Р. П. О

1936

ВВЕДЕНИЕ.

Ни одинъ изъ ядовъ не осложняетъ такъ судебнохимической экспертизы, какъ фосфоръ. Это объясняется тѣмъ, что фосфоръ всегда находится въ организмѣ въ видѣ минеральныхъ солей и органическихъ соединений, какъ нормальная составная часть и открытїя его лишь въ видѣ определенныхъ соединений доказываютъ отравление фосфоромъ. Для того чтобы признать послѣднее, эксперту приходится считатьъ съ тѣмъ, въ какомъ видѣ найденъ фосфоръ. Такъ какъ введенный фосфоръ въ организмѣ переходитъ въ кислородное соединеніе существующее само по себѣ въ организмѣ, а съ другой стороны фосфоръ организма при гниенїи можетъ дать продукты распада аналогичные продуктамъ измѣненїя фосфора, введеннаго какъ ядъ, то понятно, почему часто эксперту трудно высказать, какого происхожденїя фосфоръ найденъ въ видѣ тѣхъ или другихъ соединений. Кроме того фосфоръ, окислившїйся въ организмѣ, можетъ быть совѣзмъ не найденъ при изслѣдованїи по существующимъ методамъ, почему нерѣдко фосфорное отравленїе не было доказано, не смотря на очевидность его.

Задачей этой работы является проверить точность существующихъ методовъ изслѣдованїя, выработать наиболее благоприятныя условия для сохраненїя неизмѣненнымъ и открытїя, введеннаго какъ ядъ, фосфора и установить, на сколько это удастся, получаютсѣ-ли при гниенїи (resp. плохомъ консервированїи) животныхъ тканей какіе либо продукты востановленїя фосфорныхъ соединений животнаго организма, которые могли бы повести къ возможности ошибки при судебнохимической экспертизѣ, давая тѣ или другїя реакціи, свойственныя фосфору или фосфористому водороду, — обычнымъ соединенїямъ, съ которыми приходится имѣть дѣло при дѣйствительномъ фосфорномъ отравленїи и, если такая возможность ошибки существуетъ, то постараться выяснить тѣ условия, при какихъ можно избѣжать этой ошибки.

Прежде чем приступить к исследованию вопроса о фосфорном отравлении и о судебно-химическом исследовании при нем, велицишим считаем вкратце напомнить физические и химические свойства самого фосфора.

Фосфор открыт в 1715 г. в Швеции аптекарем Гмелиным, но еще раньше в 1669 г. его добывал из мочи купец Брант¹⁾. В 1771 г. аптекарь Шееле стал добывать фосфор из костей и дал ему имя phosphor — святищийся в темноту. Обладая большим сродством к кислороду, фосфор в свободном состоянии в природе не находится; получается фосфор искусственно в трех аллотропических видах: красный—аморфный, черный—металлический, желтый—кристаллический. Из них только желтый P ядовит и служит причиной многих несчастий, поэтому мы впереди будем говорить только об этой модификации. Это желто-восковидное тело удельного веса 1,83 при 10°C, плотность пара 61²⁾; при 40° на влажном воздухе воспламеняется, кипит при 290°, под водой плавится при 44°. В воду фосфор заметно не растворяется, но придает ей при долгом хранении свойственный P запах, растворяется немного в спирте, в эфире, в масле часть на 100 и 20 част. в 1 части CS₂. Водород, пропущенный через среду с P, горит в зеленом пламени. С водными парами P перегоняется, при чем заметно свечение в виде светлого кольца. Последним свойством весьма удачно воспользовался Митчеллих для судебно-химического открытия P. На воздухе P окисляется, образуя P₂O, P₂O₃ и много других низших окислов; с водородом он дает P₂H₂, P₂H₄ и PH₃. Только последнее соединение имеет важное значение в судебной химии. Это безвкусный газ с чесночным запахом, немного растворимый в спирте, застывает при -133°, воспламеняется при 100°, а в присутствии H₂ даже при обыкновенной температуре, чего можно избежать, пропуская газ через спирт, так как H₂P₂ в последнем растворим.

Случаи отравления P появляются 150 л. после открытия P в 30-х г. прошлого столетия, после появления фосфорных спичек. Со врем. ени открытия фосфора и до начала прошлого столетия P,

¹⁾ Кунсель 1678 г.

не имѣя широкаго распространѣнія въ публикѣ, не являлся орудіемъ отравленія, ни Mahon¹⁾, ни Virgiloti²⁾ (первые фармакологи) ни слова не говорятъ о Р. Въ токсикологій, изданной въ 1818 г. Orfila первый разъ въ литературѣ подымается вопросъ объ этомъ отравленіи. Первое наблюдѣніе надъ физиологическимъ дѣйствіемъ фосфора было сдѣлано въ 1825 г. Веек'омъ³⁾. Онъ замѣтилъ сильное разжиженіе крови при отравленіи фосфоромъ. Первое острое отравленіе наблюдалъ въ 1840 г. Майеръ⁴⁾, затѣмъ въ 1845 г. Strohl въ Страсбургѣ. Въ 1869 г. Billard открылъ уже 23 отравленія Р. Въ 1879 г. Rose въ одной клиникѣ въ Дюрхтѣ открылъ 12 Р отравленій. Шведскій профессоръ Фалькъ говоритъ, что въ Швеціи 55% отравленій падаетъ на Р; въ 1869 г. въ Германіи изъ 103 отравленій на долю Р приходится 11 т. е. больше 10%. Во Франціи въ періодъ времени 1851—1871 г. изъ 703 отравленій 267 т. е. 33,7% вызвано Р. Докторъ Фагерландъ въ своей интересной статистикѣ за періодъ 1880—1893 указываетъ на 11 случаевъ Р отравленій. Такъ прогрессировали случаи фосфорнаго отравленія, и такого рода смерти подвергались преимущественно женщины, потому что помимо случаевъ съ предамьриной идѣю не мало было случаевъ отравленія при желаніи вызвать абортъ. Такъ у Шведовъ, да и у нашихъ, русскихъ женщинъ излюбленнымъ средствомъ вызывать абортъ служилъ въ свое время Р. Кроме вышеуказанныхъ случаевъ фосфорнаго отравленія, не малое значеніе имѣютъ случаи хроническаго профессиональнаго отравленія. Успѣхъ промышленности, обогащая край, часто вводитъ въ обращеніе продукты выгодные для данной отрасли промышленности, но вредные сами по себѣ; однимъ изъ такихъ промысловъ, вредно отразившихся на здоровіи его адептовъ, является свинечное производство и тѣмъ пагубнѣе оно отразилось, чѣмъ моложе были работники. Межъ тѣмъ какъ экономическія условія, такъ и сама работа способствовала развитію этого рода занятія среди молодого континента (мальчиковъ и дѣвочекъ отъ 7—15 лѣтъ). Послѣдствіемъ этого труда являлся отдышка, кровохараніе, и преждевременная смерть Reich⁵⁾ напримѣръ, говоритъ, что людей страдающихъ фосфорнымъ заболѣваніемъ нижней челюсти можно справедливо насчитывать тысячами. Къ счастью такое массовое заболѣваніе перешло въ область исторіи, такъ какъ теперь вездѣ запрещено приготовленіе фосфорныхъ спичекъ съ желтымъ фосфоромъ. Первый объ этомъ просилъ въ 1864 г. главный меди-

1) Medicin. legale Paris 1802.

2) Medicina legal Pisa 1818.

3) The elements of Medicinal Jurisprudence 1825.

4) Correspondenzblatt Württemberg. Feroin.

5) Folks Gesundheits-Pflege von D. Reich. 1862.

цинскій инспекторъ въ Швеціи, Виздербрандъ¹⁾. Въ 1871 году къ этой просьбѣ присоединилось общество страхованія отъ огня, а въ 1872 году въ Швеціи былъ изданъ законъ, запрещающій приготовленіе и торговлю въ королевствѣ фосфорными спичками. Затѣмъ и въ другихъ государствахъ былъ введенъ этотъ законъ, и благотворное вліяніе этого запрещенія видно по сильному пониженію количества случаевъ отравленія Р. Въ Англіи, по словамъ Коберта, не было ни одного отравленія фосфоромъ въ періодъ отъ 1890—1893 г., тоже въ Германіи за 1886 и 1887 гг. и лишь въ 1888 г. имѣлось тамъ 3 случая отравленія фосфоромъ. Случай въ другихъ странахъ мы не приводимъ, такъ какъ объ этомъ нѣтъ достаточныхъ данныхъ. Высшей дозой «pro die» европейскія фармакопей считаютъ 0,005, но американская фармакопей эту дозу считаетъ разовой. Насколько не одинаково отражается ядовитость Р на организмѣ, видно изъ приведенныхъ здѣсь случаевъ: Dr. Coester²⁾ сообщаетъ случай гдѣ женщина приняла въ видѣ спичечныхъ головокъ 0,015 фосфора за разъ, но легко выздоровѣла.

Съ другой стороны Seidel³⁾ ообщаетъ случай гдѣ смерть послѣдовала черезъ 5 часовъ послѣ приѣма яда, а при вскрытіи, фосфора уже нельзя было найти. Здѣсь процессъ окисленія фосфора шель быстро и потому пагубное дѣйствіе его быстро отразилось. Та легкость, съ которой измѣняется фосфоръ, даетъ право думать, что много случаевъ отравленія остались не допознанными. Способъ дѣлать наблюденіе, какъ скоро окислится фосфоръ въ организмѣ, у насъ пока нѣтъ, да скоро и не будетъ. Embden⁴⁾ дѣлалъ наблюденія надъ скоростью окисленія фосфора въ организмѣ и нашелъ, что Р окисляется въ атмосферѣ влажнаго кислорода при 20° при давленіи не выше 600 м. м. Надо полагать, что реакція происходитъ между парами фосфора и кислорода, и чѣмъ меньше давленіе кислорода, тѣмъ большее испареніе Р. Эти два условія способствуютъ ускоренію окислительнаго процесса. По словамъ автора, при сухомъ кислородѣ окисленіе происходитъ при давленіи 0 не выше 200 м. м.

Munck и Leiden⁵⁾ наши, что фосфоръ въ крови не растворяется, но отнимаетъ кислородъ.

Wohl⁶⁾ говоритъ, что быстрота отравленія т. е. окисленія фосфора въ организмѣ зависитъ не отъ количества Р, а отъ количества О, отнимаемаго изъ крови фосфоромъ и отъ количества

1) Vierteljahresschrift f. gerichtl. Medicin. 1894. Dr. Fagerland.

2) Vierteljahresschrift f. gerichtl. Medicin.

3) Ibid 1893.

4) Chemisch. Centralbl. 1894. Bd. 2. p. 580.

5) Berlin, Clin. Bertjahr. 1865.

6) Ibid.

жидкости в желудкѣ, куда попадает фосфоръ ¹⁾. Мы видели случаи, гдѣ фосфоръ несмотря на то, что имъ отравились, нельзя было открыть сейчасъ же послѣ смерти. Съ другой стороны Neuman ²⁾ черезъ 14 дней послѣ смерти нашелъ еще Р. Драгендорфъ ³⁾ доказываетъ фосфорное отравление открытѣмъ яда въ трупахъ, лежащихъ несколько недель въ землѣ. Medicus ⁴⁾ черезъ 23 дня послѣ смерти нашелъ по Митчерлиху Р во внутренностяхъ трупа, по Tardieu и Roussin ⁵⁾ изслѣдуя пятидесятидневный трупъ на фосфоръ не могли высказаться опредѣленно. Maget дѣлалъ контрольное изслѣдованіе въ данномъ дѣлѣ и обрабатывалъ внутренности магnezіевой смѣсью, высказался противъ фосфорнаго отравленія несмотря на то, что нашелъ H_2PO_4 , такъ какъ послѣднія могла быть нормальной частью организма.

Brandes ⁶⁾ черезъ 21 день, а Herpath ⁷⁾ черезъ 23 дня послѣ смерти не нашли фосфора при изслѣдованіи трупа, отравленнаго фосфоромъ. Eevers нашелъ фосфоръ въ трупахъ, лежащихъ въ землѣ 8 недѣль.

Пр. Fiescher и аптекарь Müller ⁸⁾ отравили равныхъ по величинѣ морскихъ свинокъ одинаковымъ количествомъ фосфора по 0,023. Погибшихъ свинокъ 19.V зарыли въ землю на $\frac{1}{2}$ метра глубины. Спустя 4 недѣли трупъ одной свинки былъ вырытъ и вскрытъ. Органы своей формы не потеряли, запахъ былъ неприятный. Реакціи Шерера и Митчерлиха на свѣченіе удались. Количественное опредѣленіе неокисленнаго фосфора показало, что за этотъ мѣсяць окислилось 0,018 фосфора. Вторая свинка была вскрыта спустя два мѣсяца, т. е. 19 июня. Здѣсь картина вскрытія была совсѣмъ другая: свиные органы потеряли свою форму и превратились въ черную безформенную массу. Реакція Шерера открыла фосфоръ. Свѣченіе дѣлосъ гораздо меньше, чѣмъ при изслѣдованіи первой свинки. Окислилось за 2 мѣсяца фосфору 0,02. Третья свинка изслѣдована черезъ 12 недѣль послѣ отравленія. Свѣченія не найдено, въ перервѣ соединенія фосфора тоже не найдено. По Дюзару и Блондло открыта H_2PO_4 , следовательно въ 12 недѣль 0,023 Р совершенно окислился въ H_2PO_4 . Последняя свинка вскрыта черезъ 15 недѣль хранения въ землѣ. Здѣсь даже

по Дюзару и Блондло не удалось открыть соединеній фосфора. Изъ всѣхъ разнорѣчныхъ по результатамъ изслѣдованія случаевъ, приведенныхъ выше, видно, что возможность открытія фосфора въ трупахъ не находится въ прямой зависимости отъ одного только времени между отравленіемъ и изслѣдованіемъ, а отъ среды и условий.

Выше были приведены случаи, когда сейчасъ послѣ смерти фосфоръ не былъ найденъ не окисленнымъ, а Eevers нашелъ его спустя 8 недѣль послѣ смерти. Гофманъ сообщаетъ два случая:

1) Спустя 7 дней послѣ смерти фосфоръ не былъ найденъ, и 2) Спустя 2 мѣсяца въ сильно погнившихъ внутренностяхъ фосфоръ былъ обнаруженъ. Въ виду частаго отравленія свинками, можно съ известнымъ вѣроятіемъ пользоваться для открытія фосфора болѣе стойкими веществами, сопутствующими фосфору въ слюнахъ, напр. Рb, As и др. Гофманъ совѣтуетъ въ тѣхъ случаяхъ, когда не открытъ фосфоръ, искать свинца, но не всегда отравляются свинками, а въ наше время тѣмъ паче (теперь въ трупахъ прибываютъ въ видѣ тѣста). Тарде говоритъ, что онъ изслѣдовалъ трупъ отъ фосфорнаго отравленія, лежащій въ землѣ 1 $\frac{1}{2}$ года и нашелъ только киноварь.

Hessler открытъ фосфоръ въ трупахъ кролика, лежащихъ въ землѣ 15 недѣль. Изъ вышеприведеннаго можно заключить, что окисленіе фосфора въ трупахъ, лежащихъ въ землѣ, зависитъ не отъ времени, а отъ глубины нахождения въ почвѣ, такъ какъ количество О въ почвѣ зависитъ отъ глубины. Если фосфоръ въ трупахъ окисляется, то тѣмъ быстрее онъ долженъ окисляться въ массѣ, извлеченной изъ трупа, если есть свободный доступъ воздуха.

Бирнеръ говоритъ, что въ органахъ, помѣщенныхъ въ сосуды, нельзя было найти фосфоръ не смотря на то, что недѣлю назадъ масса сильно отдавала запахомъ фосфора. Съ этимъ нужно считаться при пересылкѣ объекта по дальнему адресу для изслѣдованія. Впрочемъ, на этомъ мы подробно остановимся позже.

Въ 1898 г. проф. Lesser ¹⁾ въ Бреславлѣ далъ таблицу къ изученію вопроса о фосфорномъ отравленіи. Считая эту таблицу очень интересной и содержащей много поучительнаго, привожу ее цѣлкомъ. Къ каждому отдѣльному случаю отравленія имѣются комментаріи, данныя проф. Lesser'омъ. И ихъ не привожу, такъ какъ они для насъ не имѣютъ существеннаго значенія, но просматривая таблицу, нельзя не остановиться на интересныхъ фактахъ. Въ трехъ случаяхъ отравленія за №№ 106, 107 и 108 смерть наступила спустя нѣсколько часовъ послѣ приема яда и фосфоръ, какъ таковой былъ обнаруженъ: въ № 106 въ желудкѣ и кишкахъ, а въ почкахъ въ видѣ H_2PO_4 . Въ случаѣ 107 фосфоръ былъ обнаруженъ во всѣхъ органахъ и на бѣлѣ въ пяткахъ отъ рвоты и каза.

¹⁾ Дѣйствиительно, содержимое желудка, а следовательно и жидкость оказываютъ влияние на всасываніе Р, а потому и на интенсивность реакціи т. е. на отнятіе кислорода.

²⁾ Taylor Seidler II 179.

³⁾ Ermittl. f. Gift. изд. 1895 стр. 102.

⁴⁾ Zeit. f. anal. chem. 19 p. 165.

⁵⁾ Pharm. Centralbl. 1870.

⁶⁾ Taylor Seidler III 179.

⁷⁾ Ibid I, 314.

⁸⁾ Zeit. f. anal. chem. 1876.

¹⁾ Fierteljahr. f. gerichtl. Medic. 1898 г.

Къ исторіи фосфорнаго отравленія.

№	Р о д з.	Возрастъ.	Смерть послѣ пріема яда.	Вскрытіе послѣ смерти	Степень свѣжести объекта.	Начало ау- тиса послѣ смерти.	Кеудокъ и содерж.	Товк. книжки и содерж.	Толста книжка и содерж.	Печен.	Селе- зенка.	Почки	Кровь изъ серди.	Серд- це.	Мозгъ.	Моча.	Куски одеж- ды и белья.
106	Мужчина.	38 л.	7 час. † 24 V	82 дн.	Погнить.	88 дн.	P	P			H ₂ PO ₃	H ₂ PO ₃					
107	Дѣвочка.	3½ г.	7—8 час. † 5 I	3 >	Свѣж.	8 >	P	P		P	P	P				P	P
108	Дѣвочка.	1½ г.	10—11 ч. † 30 V	2 >	Довольно свѣж.	3 >	P										Слѣды PH ₂ O ₃
109	Дитя.	8¼ м.	24—30 ч. † 19 X	2 >	Свѣж.	29 >											P
110	Дѣвочка.	9 м.	24—30 ч. † 5 VIII	2 >	Довольно свѣж.	10 >	Слѣды низкой степени окисленія										
111	Женщина.	37 л.	5 дн. † 9 V	4 >	Немного гниль.	5 >	Слѣды H ₂ PO ₃	Слѣды H ₂ PO ₃	Слѣды H ₂ PO ₃								
112	Мужчина.	30—40 л.	5 дн. † 25 XI	4 >	Очень гниль.	10 >											
113	Дѣвушка.	28 л.	45 дн. † 5 XI	3 >	Свѣж.	3 >					Много дней						
114	"	26 л.	5 дн. † 20 III	5 >	Немного гниль.	5 >					Слѣды H ₂ PO ₃						
115	Мужчина.	36 л.	Менѣе дня † 5 II	5 >	Свѣж.	5 >											
116	"	20 л.	5 дн. † 17 VII	1 >	Немного свѣж.	30 >	Слѣды H ₂ PO ₃	Слѣды H ₂ PO ₃									
117	Женщина.	31 г.	7 дн. † 29 VI	5 >	Гниль.	26 >											
118	Дѣвушка.	23 л.	7—8 дн. † 22 VI	9 >	Очень гниль.	18 >											
119	"	24 л.	8 дн. † 13 III	3 >	Свѣж.	3 >											
120	"	22 л.	8—10 дн. † 20 IV	2 >	Гниль.	3 >											
121	"	25 л.	9 дн. † 30 VIII	5 >	Очень гниль.	29 >	H ₂ PO ₃ = g P	H ₂ PO ₃ = 1 mg P									
122	"	18 л.	10 дн. † 22 II	6 >	Очень свѣж.	12 >	м б	Слѣды H ₂ PO ₃			Слѣды H ₂ PO ₃	Слѣды H ₂ PO ₃					

В случае 108 фосфор был найден в желудке, а на блать найдена H_2PO_4 . В случае 106 Р был найден не смотря на то, что исследование делалось 82 дня после смерти, благодаря только тому, что при слабом организме смерть последовала быстро и фосфор не весь успел окислиться. В 6 случаях: 110, 111, 114, 116, 121 и 122 смерть наступила спустя 4—6 дней после принятия яда, так что фосфор успел окислиться; кроме того фосфор мог окисляться при хранении, так как объект хранился неприкрытым и летом. Действительно, в этих случаях фосфор не был найден, но была найдена в большом количестве H_2PO_4 .

Не маловажное значение иметь и время года на процесс окисления фосфора, находящегося в объекте исследования, что видно из случая № 107, где объект сохранился 8 дней зимою; здесь во всех органах, даже в крови, печени, почках и др. найден неокисленный фосфор благодаря зимнему времени. В 6 приведенных случаях фосфор найден окисленным, а объекты сохранились летом. Делал опыты с фосфором в разное время года, я замечал, что фосфор, положенный в банки с втулками, сохранившимся в летние месяцы, окислялся гораздо быстрее, чем тоже количество фосфора в ту же обихих условиях, но сохранившийся зимою. Этого результата, конечно, нужно было ожидать. В случаях 107, 108 и 109 были отравлены дети, и в их постельях на блать найдены пятна с фосфором и H_2PO_4 . Из приведенного видно, что при собирании материала для исследования следует принимать во внимание все объекты могущие прямо или косвенно влиять на выяснение вопроса.

Критический обзор методов исследования.

Если мы отроем специальное руководство к производству судебно-химических исследований, мы увидим, что существует много методов судебно-химического исследования на фосфор и, вазалою бы, имея такие остроумные методы, как Митчерлиха, Шерера, Дюзара, Бюндло, Fresenius'a, Neubauer'a, Hager'a и еще многих других, можно считать эту область судебной химии достаточно изученой. Но совершенствование не имеет границ, а оно может быть достигнуто только при критической оцннк и потому мы, отдавая должное существующим методам, позволим себе разобратся подробнее в пригодности и значении каждого из них.

Часто желая усовершенствовать метод и сь этой целью подробно изучая его, убеждаешься в его непригодности, а горький опыт научает нас не относиться слепо к тому, что раз уже принято. Сь этой целью приходится прибегать к самому рациональному и вѣрному пути, именно экспериментальному исследова-

нию. О степени пригодности того или другого метода мы должны судить по удобству его применения; кроме того, чем метод исследования проще, тем по справедливости, онъ долженъ считаться совершеннѣе.

Прежде чем перейти вообще к методам исследования объекта, следует внимательно отнестись к виду объекта т. к. часто внимательное отношение здесь крайне облегчает и ускоряет задачу.

Получая объект для исследования на Ф., раньше всего нужно осмотреть на свѣту, имѣть ли характерных крупнокъ желтого цвета или другихъ вѣшнихъ признаковъ. Головою отъ спичекъ въ наше время уже нельзя такъ часто встрѣтить, такъ какъ этихъ спичекъ уже нѣтъ въ продажѣ. Не найди ничего характернаго на свѣту, нужно перенести объектъ въ темную комнату, не удастся ли замѣтить свѣчение. Кроме того нужно разложить объектъ на возможно большую площадь и исследовать запахъ, если объектъ свѣжий, т. к. запахъ фосфора очень характеренъ и если таковой есть, то нужно отдѣлить пахнущее фосфоромъ мѣсто и исследовать его отдѣльно по Митчерлиху. Предметомъ исследования нужно брать желудокъ, кишки, печень, почки, рвоту, калъ, если таковые были у больного и каждую изъ этихъ частей следует помѣстить отдѣльно въ банку, т. к. въ одномъ объектѣ можетъ быть мало Р., а въ другомъ совсемъ не быть, такъ что мы первый объектъ такимъ образомъ еще больше разбавили бы. Часто исследователи не находятъ фосфора въ случаяхъ, гдѣ отравление имъ было, потому что ограничиваются исследованиемъ только желудка и кишки. Драгендорфъ говоритъ, что ему удалось разъ найти при судебно-химическомъ анализѣ въ толстой кишкѣ кусочекъ Р., платно приставшимъ къ стѣнкамъ ея. Гофману удалось найти кусочекъ Ф. въ слѣпой кишкѣ. И Гофману и Драгендорфу въ этихъ случаяхъ въ желудкѣ найти фосфоръ не окисленнымъ не удалось. Кобертъ совѣтуетъ при судебно-химическомъ анализѣ не превращать кровью и мочой. Въ вопросѣ о мочѣ мнѣнія расходятся. Драгендорфъ *) отрицаетъ пользу исследования мочи при фосфорномъ отравлении. Selmi **) говоритъ, что моча отравленного фосфоромъ содержитъ продукты, какиихъ не содержитъ моча нормальная. Онъ это подтвердилъ, исследуя мочу собаки отравленной фосфоромъ.

Ученики Selmi-Peseri и Stoppa *) сдѣлали анализъ мочи человека, выпившаго воду съ головками отъ спичекъ. Моча сохранилась при низкой температурѣ, гниения не было. По Шереру получился побурнѣе серебряный бумажки. Нагрѣвание мочи на водн-

*) Ermittl. f. Gifte 1895 p.

**) Zeit. f. anal. Chem. 14 ст. 932 и 26 ст. 481.

*) Pharm. Centrbl. 1880 стр. 166.

ной бань в атмосфере N дал фосфорит содержащий перегонь. В моче, следовательно, были низшие степени окисления фосфора, который при нагревании дал HPO_3 и PH_3 , а с другой стороны разложился в PO_5 . Вовсе сообщает, что при фосфоромъ отравлении в моче, извлеченной с помощью катетра, кроме большого количества била и фосфатовъ удалось доказать присутствие фосфора который обнаруживается по Митчерлину.

Yancquin заявилъ, что послѣ того какъ онъ работалъ съ парами фосфора, его моча свѣтлѣла (Selmi). Конечно, если Selmi и находитъ, что не слѣдуетъ оставлять безъ вниманія мочу при отравлении фосфоромъ, онъ не руководствуется этими двумя послѣдними, требующими проверки, заявлениями. Работая долго съ парами фосфора, я почувствовалъ тяжесть въ почкахъ и печени, появилось повышенное мочеиспускание съ большимъ количествомъ мутной мочи, но никогда въ тотъ периодъ не было въ моче запаха фосфора или свѣчения. Selmi изучалъ, какимъ образомъ и въ какомъ видѣ попадаетъ фосфоръ въ мочу при фосфорномъ отравлении.

Мужчина 31 года подъ вліяніемъ умственного расстройства выпилъ смѣсь изъ воды, уксусной кислоты и четырехъ спичечныхъ головокъ. Это случилось въ 7 час. вечера. Ночью онъ чувствовалъ боль въ животѣ, появилась рвота, повторившаяся до 6 час. утра. Въ 6 часовъ вечера, т. е. черезъ сутки больного поместили въ больницу, дали противоядіе и въ продолженіи трехъ дней ночью извлекали катетромъ мочу для изслѣдованія.

1) Моча первой пробы изслѣдовалась по Шереру сутки. Свинцовая бумажка не замѣнилась. Серебряная бумажка почернѣла, но окислена. Продуктъ окисления обрабатывъ HCl и по отдѣленіи AgCl изслѣдовать на HPO_3 которой не оказалось.

2) Къ мочѣ 2-го дня принята была баритовая вода. Получился осадокъ, который былъ несколько разъ промытъ крѣпкимъ спиртомъ, а загѣмъ въ этотъ осадокъ пропустить водородъ такъ, что по выходѣ водородъ попалъ въ нейтральный растворъ липса, въ которомъ осѣлъ черный осадокъ, оказавшійся по окисленію Ag_2P . Въ промывномъ спиртѣ P не оказалось, по окисленію въ немъ открыта HPO_3 .

Изъ этого Selmi дѣлаетъ выводъ, что при отравленіи P 1) моча содержитъ газъ окисляющій серебряную бумажку, 2) содержитъ много била, 3) содержитъ низшія степени окисления P, 4) спиртомъ изъ мочи извлекаются продукты дающія реакцію на P, 5) въ мочѣ образуются летучія основанія, но они P не содержатъ. Безспорно выводъ Selmi имѣетъ значеніе, но только при хроническомъ отравленіи и пока отравленный еще живъ. Mering¹⁾ говоритъ, что въ мочѣ отравленного фосфоромъ обычно-

венно отсутствуютъ молочная кислота, тирозинъ, лейцинъ и особенно сахаръ.

Hilger²⁾ указалъ, что ему удалось найти въ мочѣ отравленного P много желчныхъ пигментовъ.

Выше мы высказались за то, чтобы не соединять для одного изслѣдованія нѣсколько объектовъ, руководствуясь еще тѣмъ, что мы не тратимъ весь матеріалъ, а оставляемъ для проверки еще и по другимъ способамъ, если первый способъ далъ недостаточные результаты. Нѣкоторые авторы совѣтуютъ дѣлать объектъ изслѣдованія на нѣсколькихъ порціяхъ. Это было бы целесообразно, если бы P находился въ объектѣ въ растворѣ; тогда раздѣляя послѣдній, мы дѣлимъ все количество P на части. Въ виду того, что P можетъ находиться въ видѣ многихъ кусочковъ или только одного въ одной только части объекта, раздѣлять его нельзя, а слѣдуетъ изслѣдовать все количество сразу. При раздѣленіи объекта части, въ которыхъ нѣтъ фосфора, не дадутъ на него реакціи и тѣмъ самымъ могутъ ввести изслѣдователя въ заблужденіе. Если же фосфоръ и будетъ найденъ въ слѣдующей порціи, работа съ первыми частями является излишней тратой труда и времени. Buchner³⁾ того мнѣнія, что слѣдуетъ, изсадивъ на P, кинуть всю массу для полученія дестиллята и какъ можно дольше.

Реакціи, которыми пользуются для судебнохимическаго изслѣдованія, можно раздѣлить на три категоріи: фотохимическія, флогенческія и химическія, способовъ же изслѣдованія очень много.

Переходя къ описанію этихъ способовъ изслѣдованія, остановимся на методѣ Шерера, какъ предварительномъ. Этотъ способъ, какъ извѣстно, состоитъ въ слѣдующемъ. Банка съ объектомъ закупоривается пробкою, такъ что пробка прижимается къ стѣнкѣ горлышка бумажкою, смоченною нейтральнымъ растворомъ AgNO_3 , а другую растворомъ $\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Банка нагревается до 40° по C. Если въ банкѣ есть H_2S , почернѣютъ обѣ бумажки, если H_2S и фосфоръ или PH_3 , получатся тоже; если же въ банкѣ содержится только фосфоръ и PH_3 , померкнетъ только бумажка смоченная растворомъ липса. При этой реакціи, конечно, нужно брать бумагу, растворъ свинца и серебра безъ примѣсы фосфора. Эта реакція очень чувствительная, но недостаточна характерна, т. е. растворъ серебра восстанавливается и бумага чернѣетъ, напр., отъ муравьиной кислоты, отъ газовъ, развивающихся даже при недолгомъ храненіи объекта, поэтому эту реакцію нужно считать пригодной только какъ предварительную. Малая надежность этой реакціи заключается еще въ томъ, что при высуханіи бу-

¹⁾ Archiv. der Pharm. Bd. 206 s. 385.

²⁾ Zeit. f. anal. Chem. 1875.

³⁾ Centrabl. f. deut. medic. Wissenschaft.

мажка сама по себе чернеть, а так как реакция продвигается не меньше $\frac{1}{2}$ часа при 40° , такое высыхание бумажки очень возможно. Некоторые авторы советуют покурившую бумажку обрабатывать царской водкой и затем исследовать послужно на H_2PO_4 . Но для этого нужно брать не бумажную ленточку, а большой кусок бумаги и подвергать его действию фосфора несколько часов, каждый раз смачивая. Nagel советует в тех случаях, когда почернеть об бумажки и синицивая и серебряная, обрабатывать объекты раствором $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, а затем прибавить эфир, нагреть объект до 36° . В таком случае H_2S , если он есть, не будет больше действовать на бумажки, и чернильные бумажки с Ag может произойти только от PH_3 или фосфора, а свинцовая бумажка не почернеть. Выбегте пропускной бумаги, могущей содержать соединения фосфора, Nagel советует брать пергаментную бумагу ¹⁾.

Но это не совсем так. 1) Нужно удалить еще летучие газы, восстанавливающие AgNO_3 . 2) Fresenius в своем учебнике аналитической химии говорит, что бумажка с $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ на фосфор тоже реагирует, но не так скоро; мы убедились при наших опытах, что соль Pb совсем не индифферентно тьло по отношению к P и к PH_3 . 3) Если отравление не фосфорное, то введя в объект свинец, мы уже больше не сможем нести его. Nagel нашел, что 1 ч. фосфора на 1000 частей массы еще открывается по способу Шерера. Продвигать несколько опытов, мы нашли, что при $36-40^\circ$, обработав объект эфиром, можно найти не только 1:1000 часть фосфора в массе, но даже следы фосфора; но все же эта реакция может служить только предварительной и не иметь существенного значения т. к. она удаётся, когда на фосфор нет и намека, а просто от летучих продуктов гниения.

Сельми нашел, что при гниении многих органических масс и даже блэквок можно получить обмалчивую реакцию Шерера на P там, где его не было.

Извлечение растворителями (ausschütelung).

Отыскивая новые способы открытия P многие исследователи прибегали к методу извлечения растворителями. При этом разные исследователи прибегали к разным растворителям. Nagel ²⁾ советует извлекать нефтяным эфиром, так как этот эфир легко летуч и не захватывает с собою P . При взбалтывании

Имя: _____
№ 17 — 1-го Харьк. Мед. Института
НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА

жидкой массы с петролейным эфиром часто получается густая, не отстаивающаяся эмульсия (масса), тогда нужно прибавить немного трагаканта, благодаря которой водная жидкость разбухает, а петролейный эфир с P легко выдвигается.

Автор ³⁾ говорит, что при большом количестве P таким путем его легко найти. Но затем прибавить к этому методу, когда есть гораздо удобнее и впрямь, например, Митчерлиха.

Dusard ⁴⁾ предлагает извлекать P из объекта смесью CS_2 эфира и спирта.

Сельми ⁵⁾ предлагает взбалтывать объект с сернистым углеродом. Zossaigne ⁶⁾ и Bustelaer ⁷⁾ предлагают эфир. Авторы предлагающие извлечение растворителями основывают это на том, что можно будет вылить на тарелку растворитель и если P есть, то по испарении растворителя на тарелке останется только фосфор, свечение которого легко можно будет наблюдать в темноте. Но этот метод при судебнохимическом исследовании не может быть принятым. Bustelaer позже уже сам отказывается от него, говоря, что растворитель нужно потом освободить от жира и продуктов гниения, могущих раствориться в нем, а это приходится делать повторной декантацией растворителя аммиаком, водой; в конце концов при такой долгой манипуляции, если растворитель извлек P , его легко потерять или окиснить. Последнее было бы лучшим исходом, но мы опять потерялись бы в догадках, H_2PO_4 получился ли от P , извлеченного растворителем или она здесь — нормальная часть организма.

Способ Митчерлиха.

Самым старым и самым надежным при судебном анализе по справедливости должен считаться способ Митчерлиха ⁸⁾. Он заключается в том, что исследуемую массу, разбавленную дистиллированной водой, кипятят, при чем пары водянища увлекают с собой P , который на влажном воздухе быстро окисляется, но при этом свечится светло-зеленым колымом, что легко увидеть в темноте. Прибор, которым пользуются при этом, состоит из колбы с объектом и водой. Первый воспользовался этим способом P для судебнохимического открытия Митчерлиха, но присутствие P еще открывается окислением его и открытием

- 1) Zeit. f. anal. chem. 15.505
- 2) Ber. der deutsch. chem. Gesell. Bd. 5 s. 289.
- 3) Pharm. Centralbl. 1850.
- 4) Zeit. f. anal. Chem. 13 s. 350.
- 5) Journal. f. pract. Chem. 66 s. 238.

1) Pharm. Centralbl. 1881 г. s. 353.
2) Zeit. f. anal. chem. Bd. 20 s. 321.

БИБЛИОТЕКА
2
Харьковский Медицинский Институт
11.001

ПЕРЕВИРНО

H_2PO_4 ; магnezияльную смесью состоящей из $1MgSO_4 \cdot 1NH_4Cl \cdot 8H_2O$ или же молибденовой смесью из одной части молибденовой кислоты, 4 частей 10° раствора NH_3 , 15 частей HNO_3 крепостью 1, 2 у. в. После долгого стояния эту смесь фильтруют. Нужно замечить, что фильтровальная бумага часто содержит соединение P, отчего эта смесь в начале проходит через нее мутной. Во избежание последнего следуют промыть предварительно бумагу слабой HNO_3 и потом водой.

Многие авторы советуют нагревать колбу на водяной бане, но как мы увидим ниже, это имеет свою плохую сторону, т. е. при этом испарение идет очень медленно и от момента начала нагревания до начала кипения проходит много времени, так что P, расплавившийся уже при 40° , может окислиться в колбе. Отто рекомендует с этой целью пользоваться жидким парафином, так как на огне колба может лопнуть ¹⁾ и тогда портится весь объект. В наших опытах мы часто наблюдали, что удобнее всего нагревать колбу, поставив ее на мшаную сетку бузвенской горьлки. 1) нагревание до кипения воды в колбе происходит скоро. 2) Можно по желанию без затруднений оставлять и приставлять горьлку, что часто бывает нужно при исследовании. 3) Колба из хорошего стекла, стоящая на сетке при осторожном нагревании не лопнет, если ее предварительно сухо вытереть снаружи. Последний способ должен быть предпочтительнее и способу дистиллировать объект водяным паром. Применение последнего удобно уже после того, как P открыт свечением. Тогда для того, чтобы получить P в перегонь можно отобрать горьлку и соединить колбу с паяновым котлом.

Колба герметически закрыта гуттаперчевой пробкой, через которую проведена трубка проводящая пары из колбы в холодильник Либиха или просто в приемник с водой. Труба эта сгибается 2 раза под прямыми углами и имеет около 2 м.м. в диаметре. P увлекаемый парами в трубке соединяется с кислородом воздуха и свечится.

Свечение P в трубке есть ничто иное, как окисление его. Это уже видно без доказательства при наблюдении этого свечения. Если мы осветим комнату, в которой делаем исследование, мы увидим, что в трубке холодильника, там где мы видим без света движение свещающегося колда, теперь стоит белый столб, поднимающийся и опускающийся. Этот светлый столб представлять из себя ничто иное, как взвешенный в трубке

ангидрид фосфорной кислоты, образовавшийся от окисления микрокислечки малых частичек перегоняющегося и остывающего в холодильнике фосфора. Таким образом из холодильника фосфор попадает в приемник вначале кипения воды окисленным, а позже, когда в внутренней трубке холодильника весь кислород соединился с P, последний попадает в приемник уже в виде неокисленных крупинок, оседающих на дно. При подогривании приемника до 40° мы достигаем расплавления P и в таком состоянии все кусочки соединяются в одну массу, которую представляют как corpus delicti.

Так как фосфор может окислиться при нагревании колбы уже в последний и тогда не перейдет в приемник, Шерер прибавляет кусочки мрамора в колбу, а воду поднимал H_2SO_4 , причем выделяет CO_2 вытеснивший воздух. Таким образом фосфор уже не мог больше окислиться в колбе.

Но исследование по Митчернику совсем не так просто. Имеется много препятствий в дающих P свечиться и это может ввести исследователя в заблуждение. Конечно, исследователь не станет вводить вещества имеющих такое влияние на свечение; но этого мало, в самом объекте органического происхождения, подвергшемся гниению, есть эти вещества как-то: жирные летучие кислоты, NH_3 , газы органические, H_2S . Кроме того препятствуют свечению сулема, карболовая кислота ¹⁾ эфиры масла, CS_2 в большом количестве, спирт, эфир, $CHCl_3$, масляная кислота H_2SO_4 , Cl , $CuSO_4$, соли свинца. Russin, извещая P в присутствии коровьего масла, не замечал свечения, а замечал его прибавивши N_2CO_2 т. е. нейтрализовав кислоту. Отто отрицает влияние масляной кислоты на свечение.

Шварцерт ²⁾ говорит, что в присутствии металлов 4-й группы свечение исчезает. Это подтвердилось при наших исследованиях; Beckurt ³⁾ отрицает влияние солей свинца на свечение фосфора, но это не верно. Должно быть в его работах количество фосфора, превращаемо количество свинца. Легче всего избавиться от NH_3 , что достигается прибавлением в колбу небольшого количества H_2SO_4 . Газы летучие вытесняются до закипания воды угольной кислотой, газы же легко растворимые в воде, не вытесненные при обыкновенной температуре CO_2 , выделяются при повышенной температуре воды. Разложившаяся кровь не мешает свечению.

¹⁾ Mackiewicz нашел, что в 200,0 3% раствора карболовой кислоты даже 0,005 P в этой жидкости уже дает свечение.

²⁾ Archiv der Pharm. 3 Reihe XXI s. 582.

³⁾ Ibidem.

¹⁾ Он жидок, кипит при 360° , без цвета, без запаха и удобнее только тем, что скоро нагревается и быстро передает колбу высокой температуре.

Если есть в объекте фосфор и удалось устранить тьму, мешающую свечению, то лучшим способом исследования является способ Митчерлиха, так как появление свечения является бесспорно рѣшающим о присутствии фосфора в объекте. Fresenius говорит, что онъ помнитъ при судебныхъ анализахъ свѣчение подобное свѣчению фосфора, а между тѣмъ позже выяснилось, что фосфора тамъ не могло быть. Мы исследовали около 50 подвергнувшихся гниению внутренностей и ни разу не удалось видѣть свѣченія, тамъ гдѣ Р не было или гдѣ онъ былъ, но успѣлъ окислиться. Dragendorfъ говоритъ, что ему ни разу не удалось замѣтить при исследованіи подвергнутого гниению вещества, какъ растительнаго, такъ и животнаго происхожденія, свѣченія подобнаго фосфорному. Да и въ самомъ дѣлѣ, ни при какихъ окислительныхъ или восстановительныхъ процессахъ гниенія не можетъ образоваться фосфора, а самовоспламеняющийся фосфористый водород, если и образовался, воспламенится раньше. Препятствія свѣченію, о которыхъ мы говорили выше объясняются во первыхъ, тѣмъ, что летучія вещества вытѣняются изъ пространства О воздуха, такъ что фосфору не въ чемъ окисляться, а потому и свѣтиться, а во вторыхъ (какъ это бываетъ со спиртомъ), тѣмъ, что фосфоръ перегоняется и, охлаждаясь, остается въ растворенномъ состояніи въ веществѣ, препятствующемъ окисленію. Но устранивша свѣченія имѣютъ значеніе только при маломъ количествѣ Р, такъ какъ эти вещества летучія и скоро перегоняются, а Р съ парами воды перегоняется очень долго и мы, не увидѣвъ свѣченія въ началѣ дистилляціи, увидѣвъ его въ концѣ, такъ какъ реакція эта очень чувствительная и продолжительность ея зависитъ отъ количества Р.

Fresenius брать 0,0015 гр. Р на 150,0 гр. массы и наблюдать свѣченіе $\frac{1}{2}$ часа. При нашихъ работахъ бралось 0,001 Р на 1500 гр. воды и наблюдалось свѣченіе 2 часа. Слѣдовательно въ намѣшъ опытъ въ 1) $\frac{1}{2}$ раза меньше Р свѣтилось въ 4 раза дольше. Кроме того Fresenius, взявъ 0,0015 Р на 150 гр. воды, говоритъ, что 1 : 100000 фосфора въ водѣ открывается по способу Митчерлиха. Это не совсемъ вѣрно, такъ какъ на основаніи опыта мы могли бы сказать 1 : 1500000 фосфора еще свѣтится въ продолженіи 2-хъ часовъ. Путемъ наблюдений мы нашли, что продолжительность свѣченія Р въ аппаратѣ Митчерлиха зависитъ не только отъ количества Р, но и отъ быстроты испаренія воды въ колбѣ. Исследование велось такъ: въ двухъ колбахъ одинаковой величины съ одинаковой величиной трубками и холодильниками одновременно кипятилась вода. Въ каждую колбу было помещено по 0,0015 Р. Колба *a*, нагревалась тройной бунзеновской горѣлкой, и кипѣніе было бурное и быстрое. Колба *b* нагревалась парами на банѣ, а вода испарялась медленно. Въ

колбу *a* и *b* была прилита H_2SO_4 и кусочки мрамора для вытѣсненія воздуха. Фосфоръ въ *a* свѣтился 1 часть, а въ *b* 2 ч. 20 минутъ; при этомъ въ пріемникѣ отъ *a* и *b* къ концу свѣченія оказалось одинаковое количество воды. Изъ этого можно вывести, что количество перегоняющагося фосфора при исследованіи по Митчерлиху находится въ зависимости отъ количества перегоняющагося пара, а продолжительность свѣченія обратно пропорциональна быстротѣ кипѣнія воды.

Фотофоресценція реакція продѣлывается уже много лѣтъ. Исследователи, производя анализъ, вносили много полезныхъ видоизмѣненій въ аппаратъ Митчерлиха. Принципъ и цѣль всѣхъ этихъ аппаратовъ, конечно, вездѣ одинаковы: получить свѣченіе Р, доступное наблюденію. Устройство и установка аппарата имѣетъ большое значеніе на интенсивность свѣченія; такъ яркость свѣченія большая, если воздухъ свободно циркулируетъ въ внутренней трубкѣ холодильника Либиха, потому 1) не слѣдуетъ опускать, какъ это совѣтуютъ некоторые авторы, трубку въ пріемникъ съ жидкостью, а во вторыхъ, не слѣдуетъ герметически закрывать эту трубку сверху. Кроме того при температурѣ холодильника въ 40 и больше градусовъ, свѣченіе болѣе яркое, чѣмъ при низкой температурѣ. Устройство аппаратовъ еще разнится въ той части, гдѣ производятъ наблюденіе; у однихъ трубка съ шарикомъ, у другихъ извѣстная, вертикальная, поднимающаяся отъ колбы, спускающаяся отъ нея, горизонтальная и др. Изъ всѣхъ этихъ видоизмѣненій мы считаемъ наиболее цѣлесообразной ту, что даетъ меньше окисленнаго Р и больше металлическаго. Такой, какъ мы ниже увидимъ, является труба, идущая отъ колбы къ холодильнику по направлению восходящему, снизу вверхъ. Некоторые исследователи *) пользуются трубкой съ шарикомъ съ тѣмъ, чтобы наблюдать свѣченіе въ нихъ. Въ тѣхъ случаяхъ, когда вначалѣ изъ трубы идетъ свѣченіе, а оно появляется только позже, такой приборъ непригоденъ, такъ какъ въ немъ можно наблюдать свѣченіе только вначалѣ кипѣнія, пока перегоняющіяся пары еще не вытѣснены изъ трубки воздуха и не согрѣты ея. Такой же аппаратъ примѣняютъ при судебнохимическомъ открытіи фосфора Nagel.

Шереръ употребляетъ для исследования объекта на Р колбу съ длинной парой проводящей трубкой, идущей къ холодильнику Либиха по прямой горизонтальной линіи. Эта трубка, изгибаясь, подѣлывается угломъ, спускалась въ воду. Свѣченіе наблюдалось главнымъ образомъ по горизонтальной части. Въ такой трубкѣ яркое свѣченіе происходитъ только въ первый моментъ появленія паровъ, а затѣмъ воздухъ вытѣняется, трубка нагревается и свѣченія не видно. Такъ напримѣръ, не всегда съ появленіемъ па-

*) Коментаріи Пелла-Гагера стр. 656 и 897.

роить появляется и свечение; последнее легко проглядеть и дать неверный отзыв.

Очень употребляется трубка, идущую наклонно от колбы к холодильнику, при чем уже в трубке остывают пары, а фосфор превращается в крупинки, окруженная водой, вследствие чего он не свитится, пристаюя к трубке, не переходя в приемник. Последнее является наиболее не желательным, так как его можно совершенно потерять.

Некоторые исследователи применяют при аппарате Митчерлиха трубку в вид змеевика. Аргюи, можно сказать, что она обладает теми же недостатками, что и всякая длинная трубка без других приспособлений. Проверив чувствительность реакции свечения в разных приборах, мы остановились на наиболее, по нашему мнению, чувствительном, устроенном таким образом: Колба соединяется со стеклянным холодильником Либиха, поставленным вертикально посредством трубки проводящей пары и идущей наклонно от колбы к холодильнику снизу вверх. Проходи по этой трубке, водяные пары и Р переходит в холодильник, еще не окислившись, так как поднимаясь вверх, благодаря давлению, пары нагревают трубку, а сами не охлаждаются и таким образом вытесняют воздух из нее. Попадая в холодильник, пары Р соприкасаются с большим объемом воздуха, окисляются и дают яркое свечение фосфора. Но такое устройство удобно только для наблюдения свечения, а собирать Р для corpus delicti недоступно, в особенности если его мало в объекте, так как здесь много Р окисляется, а часть неокисленного пристаёт к холодильнику стываясь внутренней трубкой холодильника и его легко потерять. Во наблюдение последнего нужно поддерживать в холодильнике температуру, при которой пары воды и фосфора переходили бы в жидкое состояние; такая температура 40°—45° и при ней Р, будучи в расплавленном состоянии, легко будет стечь в воду по стывавшей холодильника в приемник. С целью сохранения Р неокисленным, можно употреблять более простой прибор: от колбы отходит труба, сбивается вода прямым углом, тянется горизонтально 1 аршин, загнбается снова вниз и входит в приемник. Перегоняющийся Р вгдет окислиться и он попадает в приемник в вид крупинок. Если Р было так мало, что не смотря на свечение в приемник его не оказалось, мы все же получим продукты его окисления H_2PO_4 ; H_3PO_5 ; H_4PO_6 и одновременно и другие более низкия степени окисления. Задачей исследователя в таком случае должно быть не упустить из одного из продуктов окисления ни в холодильнике, ни в приемник. Этого легко достичь, если все отдельные части аппарата Митчерлиха: колба, холодильник, приемник соединены

между собой так, чтобы воздух не мог попасть или выйти из холодильника. При этом только в пробке приемника может быть отверстие, чтобы было куда выйти воздуху, вытесняемому перегоняющейся водой. Желая прекратить дестилляцию, нужно раньше чем снять горлышко от колбы, удалить приемник, чтобы жидкость из приемника не поднялась в холодильник при остывании колбы.

Мы для исследования по Митчерлиху пользовались следующей установкой аппарата. Колба, стоящая на мидной сетке и нагреваемая бузиевской горелкой при сильном кипении воды соединена с холодильником Либиха стеклянной трубкой. Пробка, через которую проходит эта трубка, плотно закрывает горлышко колбы. Трубка от колбы поднимается вверх к холодильнику, так что наклон идет от холодильника к колбе. Дойди до холодильника, трубка эта образует угол и, направляясь вертикально, проходит через пробку во внутреннюю трубку холодильника. Устройство трубки, с наклоном от колбы к холодильнику снизу вверх заставляя водяные пары подыматься ее охлаждая до самого холодильника и переходить в последний тоже в вид паров неокислившись, т. к. трубка, проводящая пары от высокого давления паров снизу сильно нагревается и переводит пары в холодильник не остывшими вместе с Р в вид паров, благодаря чему он, выходя из трубки проводящей пары, ярко свитится, т. к. в паробразном состоянии легче окисляется. Когда намь фотографическая реакция больше не нужна, а желательно получить чистый Р в приемник, мы плотно вставляем пробку, соединяющую обе трубки, внизу тр. холодильника опускается в приемник с водой. Такое состояние аппарата мы назовем замкнутым; имь мы достигаем прекращения притока воздуха в трубку холодильника и окисления перегоняющегося Р. При таком устройстве аппарата все находящийся в объекте Р окисляется в холодильнике и это окисление можно наблюдать даже при дневном свете, конечно, не свечением, а по большому столбу (смотри стр. 19). Этого светлый столб, вообразно колеблется и в верхней своей части выpusкает языки подобно горящему пламени. Если бы при судебнохимическом исследовании достаточно было ограничиться наблюдением свечения, такое устройство и установку частей аппарата мы могли бы считать наиболее целесообразным и удачным. Но при таком устройстве мы теряем из тр. холодильника летучия соединения Р, могущие служить как corpus delicti. Во избежание этой потери свтвется, когда вынется кингале после первых недолгих наблюдений, замкнуть аппарат, т. е. если мы долго будем наблюдать и в ожидании свечения долго не опустим тр. в воду, мы можем перегаать весь Р и потерять его улетучившимся в пространство, не дождавнись свеч-

чения, вследствие присутствия задерживающих свѣчение паровъ для газовъ. Lothar Majer и Schiferdecker ¹⁾ говорятъ, что при перегонкѣ фосфора въ водѣ переходитъ въ приемникъ только $\frac{3}{4}$ всего количества. Намъ удавалось съ помощью HNO_3 и кусочкомъ мрамора, брошенныхъ въ еще холодную колбу, получить въ приемникъ при вышеназложенномъ замкнутомъ устройствѣ аппарата все количество взятаго въ колбу фосфора. Повторялось это окисленіемъ содержимаго въ приемникъ крѣпкой азотной кислотой. Окисленныя перегорѣ были выпарены до 10,0 жидкости и въ ней определенъ HPO_3 магниезальной смѣсью. Взято было для изслѣдованія 0,005 P, растворенная въ CS_2 , если перевести это количество на P_2MgO_3 , то послѣдняго

взято было 0,0178
найдено въ приемникѣ . . . 0,0170

Такая разица въ расчетъ не принимается. Имѣя возможность получить при изслѣдованіи по Митчерлиху весь фосфоръ въ приемникѣ, (въ тѣхъ случаяхъ, когда свѣченія фосфора не удалось замѣтить), нужно обратиться къ реакціи химической, т. е. обработать перегонъ HNO_3 и открывать H_2PO_3 , или обработать его нейтральнымъ растворомъ липаса, изъ котораго осаждается Phosphoromъ Ag_3P . Если же фосфору въ приемникъ получилось такъ много, что его видно безъ реакціи, послѣднюю производить, конечно, незачѣмъ. Фрезениусъ и Нейбауеръ ²⁾ выработали, вѣрнѣе, соединилъ существующіе способы. Они, изслѣдуя въ аппаратѣ Митчерлиха, вводя въ колбу съ объектомъ углекислый газъ изъ аппарата Киппа. Колба подогревалась, а фосфоръ, если таковой есть, переносится съ CO_2 въ холодильникъ и въ приемникъ съ нейтральнымъ растворомъ AgNO_3 . Въ присутствіи фосфора изъ AgNO_3 осаждается Ag_3P , но присутствіе осадка чернаго не говоритъ еще, что осѣлъ Ag_3P . Серебро могло возстановиться отъ летучихъ продуктовъ гниенія, отъ H_2S . Для проверки осадокъ отфильтровывается, промывается, вносится въ аппаратъ Марша и изслѣдуется по Дозару. При этомъ газъ, выделяющійся вмѣстѣ съ водородомъ въ аппаратѣ Марша, проходитъ черезъ у трубку съ пемзой. смоченной КОН. для поглощенія H_2S . При выходѣ изъ платиновой трубки водородъ загорается и, если съ нимъ выхлѣдитъ и PH_3 , въ пламени есть смаргозеленый язычекъ. Особенно ярко горитъ зеленымъ цвѣтомъ, выходящій съ PH_3 газъ, если къ пламени приставить холодною фосфоровую пластинку.

Къ фильтрату отъ полученнаго чернаго осадка прибавляется NO_2H и по испареніи до 15 и 10 гр. открывается H_2PO_3 .

¹⁾ Zeitsch. f. anal. Chem. 11, s. 279.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1, s. 336.

Фрезениусъ говоритъ, что реакція фотофорическая (свѣченія) и флогеническая (въ апп. Марша) одинаково чувствительны. При этомъ онъ совѣтуетъ пропускать CO_2 въ колбу еще до начала нагреванія ея. Производя изслѣдованіе и изучая этотъ способъ Фрезениуса и Нейбауера, мы пришли къ заключенію, что пропускать CO_2 изъ аппарата Киппа въ колбу при нагреваніи послѣдней имѣетъ свое существенное неудобство, такъ какъ CO_2 стремится изъ колбы въ холодильникъ и увлекаетъ за собою пѣну изъ колбы, а иногда и кусочки объекта, а послѣдніе, попавъ въ приемникъ, дѣлаютъ его негоднымъ для изслѣдованія, такъ какъ они сами содержатъ соединенія P. Гораздо удобнѣе употребляютъ кусочки мрамора и подкислять жидкость колбы сѣрной кислотой: 1) при этомъ CO_2 сновою поемому вытѣснитъ воздухъ изъ колбы, а P переносится съ парамъ воды 2) благодаря тому, что холодильникъ не наполненъ CO_2 , есть свѣченіе, такъ что видно, когда можно прекратить перегонку.

Фрезениусъ примѣняетъ еще способъ. Онъ въ колбу проводилъ 2 трубы. Одна соединена съ холодильникомъ для наблюденія свѣченія и собранія въ приемникъ металлическаго P, а другая проводила въ растворъ липаса. Проверивъ удобство и чувствительность этого способа, нужно высказать за него какъ за самый удобный, дающій одновременно нѣсколько реакцій, въ тѣхъ случаяхъ, когда неокисленаго P въ объектѣ много. Если же P мало, дѣлается образнѣе собрать его въ одномъ мѣстѣ и только по Митчерлиху при устройствѣ, описанномъ здѣсь же. Въ тѣхъ случаяхъ, когда введено съ дѣлью отравленія вещество имѣетъ кромѣ P еще и легкіе окислители (PbO_2 въ головкахъ отъ свичекъ) Nagel ¹⁾ совѣтуетъ подкислять объектъ H_2SO_4 и прибавлять растворъ FeSO_4 , съ тѣмъ, чтобы при кипяченіи выдѣляющійся кислородъ дѣйствовалъ бы на FeSO_4 , который перейдетъ въ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Въ этомъ случаѣ P тоже можетъ въ колбѣ окислиться, поэтому мы предпочли бы и здѣсь употребить кусочки мрамора, такъ какъ въ атмосферѣ CO_2 P не будетъ окисляться.

Способъ Липовица.

При кипяченіи воды, содержащей P и кусочки сѣры, послѣдніе 2 элемента даютъ соединеніе. Этимъ первымъ воспользовался Липовицъ ²⁾. Онъ смѣшивалъ объектъ изслѣдованія съ водой под-

¹⁾ Zeitschr. für anal. Chem. 10, 255.

²⁾ Annal. der. Physie. und Chem. 1853 f. Chem. und Pharm. Centrallb 1854 s. 157.

кишен. H_2SO_4 прибавлял кусочки сыры и нагревал все до кипения. Затем охлаждал колбу, собирая со дна кусочки сыры и их исследовал в аппарате Митчерлиха. Этот способ очень остроумен, так как при темпер. кипения воды полученное соединение медленнo диссоциирует, и Р переносится с парами воды, свѣтится и, если его много, попадает въ приемникъ. При этомъ, если свѣчения нѣтъ, не можетъ быть опасенъ, что оно отсутствуетъ, благодаря какому нибудь веществу, маскирующимъ его, такъ какъ это соединение изолировано и промито. Липовичъ, а затѣмъ Mulder ¹⁾ говорятъ, что чувствительность этого способа очень велика 1:140000. Конечно, способъ этотъ заслуживаетъ вниманія, но примѣнить его въ судебнохимической практикѣ не слѣдуетъ, потому что чувствительность реакціи свѣченія при работанномъ нами способѣ еще большая 1:1500000, во вторыхъ, если есть въ объектѣ маскирующие свѣченіе вещества, мы найдемъ Р въ перегонѣ, если же Р такъ мало, что реакція окисленія является слабой, чтобы открыть данное количество H_2PO_4 , то способъ Липовича тоже окажется недостаточно чувствительнымъ. Главный же недостатокъ этого способа заключается въ томъ, что, получив отрицательный результатъ, мы не уверены не остался ли фосфоръ въ твердомъ въ массу объекта, такъ какъ для того, чтобы онъ соединился съ сырой, онъ долженъ совершенно отдѣлиться отъ массы и осесть на дно, гдѣ можетъ встрѣтиться съ сырой. Кроме того мы производимъ цѣлый рядъ операцій лишнихъ, чего нужно избѣгать при судебнохимическомъ исследованіи, и въ концѣ концовъ исследуемъ промывную воду. Вообще исследовать промывную воду или другой извлекатель, а не объектъ можно только въ томъ случаѣ, когда мы уверены въ томъ, что искомого вещества выделено и это ясно видно, во въ такомъ случаѣ вопросъ о фосфорномъ ограниченіи уже рѣшенъ. Въ случаяхъ же спорныхъ, когда нужна чувствительная реакція, исследованіе должно быть объектно, а не вода промывная, такъ какъ часто совсѣмъ не возможно механически отдѣлить микроскопическіе кусочки Р отъ ткани. Исследование по Митчерлиху можетъ дать отрицательный отвѣтъ по отсутствію свѣченія, но на это еще полагаться нельзя, такъ какъ мы знаемъ, что причинъ превращающихся свѣченію, можетъ быть много. Въ практикѣ наиболее часто встрѣчающемся прейтствіемъ свѣченія бываетъ спиртъ, такъ какъ имъ заливаетъ объектъ. Спиртъ растворяетъ Р, а его пары увлекаютъ Р больше, чѣмъ водяные пары, такъ что испаряя по Митчерлиху при спиртѣ, мы получимъ фосфоръ въ перегонѣ, а свѣченія не увидимъ. Последнее,

¹⁾ Zeitsch. f. anal. Chem. 2 III.

однако, можетъ служить прейтствіемъ открыть Р тамъ, гдѣ онъ имѣется.

Нагер ²⁾ вносилъ заспиртованный объектъ въ колбу, прибавляя воды и H_2SO_4 и дистиллировалъ. Свѣченію, конечно, не видно было, но, если Р былъ въ объектѣ, онъ переносился со спиртомъ. Когда, судя по объему перегона, весь спиртъ уже перегнался, Нагер приливалъ въ колбу еще хлѣвннго спирта и опять дистиллировалъ, такъ, чтобы въ перегонѣ былъ хлѣвннй спиртъ. Нѣсколько капель этого спиртового перегона Нагер приливалъ въ пробирку, наполненную H_2O по объему воды и взбалтывалъ въ темнотѣ. Если въ спиртѣ есть Р въ пробиркѣ появились свѣченіе. Эта реакція очень чувствительная. Объясняется это тѣмъ, что въ спиртѣ О не растворяется и растворенный Р не окисляется и не свѣтится, въ водѣ О растворяется въ большомъ количествѣ. 8—10 капель спирту, смѣшаннаго съ 20,0 воды настолько разбавляются, что Р, растворенный въ нихъ выдѣляется въ видѣ микроскопическихъ мельчайшихъ частицъ и при взбалтываніи въ пробиркѣ окисляется. Несмотря на чувствительность и легкость последней реакціи, она можетъ быть принята только, какъ предварительная такъ какъ, если въ перегнавшемъ спиртѣ очень мало Р или много спирта, реакція можетъ не выйти. У насъ были случаи, когда реакція въ пробиркѣ не удавалась, а во всемъ количествѣ спиртового перегона Р мы открывали, окисливъ весь перегонъ. Впрочемъ, свѣченіе Р въ присутствіи спирта достигается въ самомъ аппар. Митчерлиха съ помощью нашей трубки (см. рис.) собираетели. Здѣсь дистиллятъ спиртовый, наполнивъ шарикъ, переходить по отводной трубкѣ въ приемникъ, оставая постоянно часть спирта съ Р въ шарикѣ. Свѣченія не было благодаря спирту; когда же спиртъ уже весь перегнался, перегоняется вода, но въ колбѣ уже больше Р нѣтъ, такъ что и теперь нѣтъ свѣченія; но перегоняющаяся теперь вода попадаетъ въ шарикъ собирателя и разбавляетъ спиртъ, изъ котораго выдѣляется Р. Последний, соединившись съ О въ водѣ и въ воздухѣ шарика, испускаетъ свѣтъ.

Но Р въ колбѣ могло быть очень мало, а спирту много и тогда реакція свѣченія въ собирателѣ можетъ тоже не получиться. Въ этомъ случаѣ нужно прибѣгнуть къ окисленію перегона. Въместо того, чтобы окислить спиртовый перегонъ, что имѣеть, какъ мы увидимъ ниже, свои плохи стороны, его лучше пропускать въ слабый нейтральный растворъ липса, отчего въ присутствіи Р выпадаетъ черныи осадокъ PAg_2 . При окисленіи послѣдняго потеря Р происходитъ не легко. Спиртовый перегонъ, если спиртъ перегнался хлѣвннй, хорошо сжигать. Ниже мы остановимся на этомъ

²⁾ Pharm. Centralhall. 1870. s. 455.

подробнѣ. Заключивая оцѣнку способа Митчерлиха, опишемъ приготовленную нами трубку собирателя.

Трубка собиратель.

При судебно-химическомъ анализѣ задача химика заключается не только въ томъ, чтобы открыть ядъ и удостовериться въ правильности произведеннаго анализа, но требуется, и безъ этого заключеніе изслѣдователя не имѣетъ значенія, представить суду ядъ, извлеченный изъ объекта даннаго судимымъ взломствомъ. При этомъ *corpus delicti* долженъ быть представленъ въ такомъ видѣ, чтобы у судей не было о немъ сомнѣній. Такъ какъ ядъ (за рѣдкимъ исключеніемъ) бываетъ въ объектѣ въ небольшомъ количествѣ, эту задачу не легко выполнить. При открытій фосфора эта задача тѣмъ скорѣе, чѣмъ позже послѣ смерти производится изслѣдованій, такъ какъ Р постепенно окисляется и чистаго, неокисленнаго остается все меньше и меньше. Но если Р еще не окислился и перегоняется съ парами при дестилляціи, есть свѣченіе его или итъ почему либо, онъ въ приемникъ осѣдаетъ въ видѣ незамѣтныхъ въ большомъ количествѣ перегона мелкихъ крупинокъ. Pelligo для того, чтобы собирать Р въ небольшомъ количествѣ перегона и на малой площади употреблять у-образную трубку. Эта трубка неудобна тѣмъ, что въ ней много жидкости. Мы для этой цѣли прикрѣпили къ трубкѣ b (см. рис.) въ нижнемъ ея концѣ посредствомъ пробки спеціально приготовленную трубку — собиратель (см. рис.). Здѣсь пары, перегоняясь, попадаютъ въ холодильникъ, остываютъ и каплютъ въ собиратель, увлекая съ собой крупинки фосфора. Собиратель состоитъ изъ 3 частей:



Собиратель.

d — воронка.
p — шарикъ.
t — трубка.

Трубка холодильника b опущена въ воронку собирателя, плотно замыкая ее пробкой. Вода и крупинки фосфора черезъ воронку попадаютъ въ шарикъ. Здѣсь крупинки осѣдаютъ на дно, а вода, прибывающая поднимается до отверстия изъ шарика въ трубку t и выходитъ черезъ t въ приемникъ R по каплѣ спокойно, по мѣрѣ того какъ вода прибываетъ въ воронку d. Уровень шарика p выше уровня t и потому вода, уже перелѣвъ въ t не заполняетъ весь шарикъ, и въ немъ остается еще воздухъ. Это пустое пространство имѣетъ важное значеніе 1) благодаря ему не образуется сифона и не бываетъ перебрасыванія жидкости въ приемникъ R, что повлекло бы за собой перебрасываніе и крупинокъ фосфора

2) При изслѣдованіи объекта со спиртомъ въ этой верхней части происходитъ свѣченіе, когда при дальнѣйшемъ дестиллированіи вода попадаетъ въ спиртъ съ фосфоромъ и разбавляетъ его. Въ результатъ, благодаря собирателю, мы получимъ перегонъ въ духѣ выдохъ. Въ шарикѣ собирается фосфоръ, который можетъ служить лучшимъ *corpus delicti*, а въ приемникѣ R вода съ растворенными въ ней соединеніями Р съ O, которыхъ окисляютъ и продвѣиваютъ реакціи на HPO.

Какъ видно изъ изложеннаго, изслѣдуя по способу Митчерлиха, мы можемъ производить и фотофорическую и химическую реакцію. Обѣ онѣ настолько и чувствительны, и характерны, что полученіе ихъ обихъ или только второй достаточно, чтобы признать въ объектѣ присутствіе неокисленнаго фосфора. Но и окисляемость фосфора въ организмѣ при отравленіи большимъ количествомъ фосфора не служитъ препятствіемъ открытію его по Митчерлиху, если не фотофорической реакціей, то химической. Его еще можно открыть, если въ приемникъ будетъ нейтральной растительный листва. Но это открытіе возможно, если фосфоръ окислился не до высшей степени окисленія, а до HPO₂, HPO₃, P₂O и другихъ соединеній. При кипяченіи воды въ колбѣ эти соединенія разлагаются и даютъ H₂P и H₂PO. Последнее соединеніе остается въ колбѣ, а первое перегоняется, проходитъ черезъ трубку собирателя и попадаетъ въ приемникъ (см. рис.) съ растворомъ листва, изъ котораго отъ PH₂ выделяется PAg₂. Последний собирается и промывается, окисляется крѣпкой HNO₃ и изслѣдуется на HPO₃. Въ литературѣ есть случаи, когда изслѣдователи, не замѣтивъ свѣченія (что бываетъ, если Р есть при долго гнившемъ объектѣ или въ присутствіи спирта) окисляли водный перегонъ и открывали въ немъ HPO.

Крупинокъ фосфора въ перегонѣ не было. Явилось сомнѣніе о происхожденіи этой HPO. Не можетъ ли Р организма перейти при изслѣдованіи по Митчерлиху въ перегонъ въ водѣ какихъ либо летучихъ соединеній. Мы изслѣдовали нѣсколько долго гнившихъ желудковъ и 2 порціи мозговъ человеческого черепа* и получили слѣдующіе результаты:

Изслѣдован. материалы. свѣч. фосф. AgNO₃ P(C₂H₅O)₂ фосф. висмутъ при окисленіи.

1	желуд. 2 м.	нѣтъ	нѣтъ	черн. ос.	черн. осад.	нѣтъ
2	желуд. 2 м.	»	»	»	»	»
3	желуд. 3 м.	»	»	»	»	»
4	мозгъ 1 м.	»	»	»	»	»
5	мозгъ 1 1/2 м.	»	»	»	»	»

Изъ этого видно, что сами по себѣ гниющія внутренности при изслѣдованіи по Митчерлиху не даютъ перегона съ соединеніемъ Р и потому изслѣдованіе въ аппаратѣ Митчерлиха одновременно

фотофорически и химически совершенно достаточно, чтобы открыть и доказать присутствие или отсутствие в объекте введенного какъ ида фосфора.

Изъ химическихъ реакций приведемъ еще реакцию, предложенную Michailis и Petsch. Въ жидкость, гдѣ подзрѣвается присутствие Р, вливають смѣсь 1 ч. 10% раствора NOH и 2 ч. спирта появляется побурение отъ P_2O и медленное выдѣленіе PH_3 . При отсаивании выдѣляется зеленоватый осадокъ P_2O , который отъ приближенія вновь означенной смѣси растворяется бурнымъ цвѣтомъ.

Франкъ, говоритъ *) что H_2SO_4 выдѣляется изъ фосфористыхъ соединений PH_3 , причемъ послѣдній поглощается соляной кислотой, содержащей бромъ и окисляется въ H_3PO_4 . Поэтому не слѣдуетъ прибавлять къ объекту при испытываніи по Митчерлиху много H_2SO_4 , такъ какъ послѣдняя можетъ вызвать PH_3 изъ близкой объекта.

Способъ Dusard'a) Blondlot *).

Несмотря на то, что способъ Митчерлиха со многими поправками является, можно сказать, идеальнымъ тамъ, гдѣ Р еще не выяснился все таки явилось необходимо позаботиться о какомъ либо другомъ методѣ, который давалъ бы возможность открыть фосфоръ, констатируя низшіе степеніи его окисленія, которыхъ въ животнаыхъ тканяхъ нормально нѣтъ.

Слѣдствиемъ этого было измѣненіе способа Dusard'a Blondlot.

Способъ этотъ заключается въ томъ, что въ Вудфову стклянку кладутъ объектъ и обрабатываютъ его въ этой банкѣ выдѣляющимся дѣйствительнымъ водородомъ, который получается изъ H_2SO_4 1:5 воды и цинка. Водородъ возстановляетъ илшіе окислы фосфора и даетъ PH_3 , который увлекается водородомъ черезъ у-образную трубку наполненную KOH и ледомъ. Газъ, выходящій изъ трубки долженъ горѣть безцвѣтнымъ пламенемъ, если это чистый водородъ, если же примѣшанъ и PH_3 то внутренній конусъ пламени долженъ быть зеленого цвѣта. Особенно яркимъ смарагодевымъ пламенемъ горитъ газъ, содержащій PH_3 , если къ пламени приставить холодную фарфоровую пластинку. Такъ какъ стеклянная трубка, изъ которой выходитъ газъ, легко нагревается и окрашивается пламя, въ натровой желтый цвѣтъ, авторъ совѣтуетъ на трубку надѣвать платиновый наконечникъ, хорошо вычищен-

ный и не дающій зеленого пламени при нагреваніи. Въ нашихъ опытахъ употребилась платиновая пластинка, накрученная на конецъ стеклянной трубы. Наблюдая много разъ пламя PH_3 въ аппаратѣ Марша, мы можемъ сказать, что не обязательно испытывать PH_3 , употребляя платиновую трубку. Послѣдняя изъ тугоплавкаго стекла уже даетъ ясно смарагодезеленый цвѣтъ.

Я замѣтилъ, что если въ выходящемъ изъ аппарата H мало PH_3 , слѣдуетъ часто тушить пламя и снова зажигать. При вѣснѣхъ газа смарагодезеленый цвѣтъ пламени болѣе интенсивенъ. Это нужно объяснить тѣмъ, что въ началѣ горитъ только газъ, затѣмъ нагревается трубка и окружающій воздухъ маскируетъ зеленый цвѣтъ при маломъ количествѣ PH_3 въ H .

Поэтому нужно слѣдить за цвѣтомъ пламени при вѣснѣхъ его. Зажигать газъ нужно, какъ можно осторожнѣе, чтобы не нагревать трубки, при томъ Neubaeг и Blondlot *) рекомендуютъ въ разсѣпанномъ свѣтѣ или лучше совсѣтъ въ темнотѣ.

Конечно, въ 1862 году еще не могло быть и рѣчи объ испытываніи судебно-химическихъ объектовъ при электрическомъ освѣщеніи, а межъ тѣмъ при яркомъ этомъ свѣтѣ удобно сжигать выдѣляющійся изъ аппарата Марша PH_3 , такъ какъ смарагодовое пламя видно очень ясно. Раньше чѣмъ испытывать объектъ, нужно испытывать самый H , вырабатывающійся въ аппаратѣ, такъ какъ вредитъ не только PH_3 , могущій выдѣляться изъ Zn и H_2SO_4 (что бываетъ очень рѣдко), но и H_2S и AsH_3 , SbH_3 , такъ какъ H при H_2S и PH_3 горитъ пламенемъ H_2S , т. е. синефиолетовымъ, а при PH_3 и AsH_3 синефиолетовымъ. Газъ съ PH_3 пахнетъ чеснокомъ, но это не можетъ служить реакціей, такъ какъ такой же запахъ имѣетъ AsH_3 , а многіе продукты гниенія имѣютъ похожій запахъ и маскируютъ запахъ PH_3 .

Блондо замѣтилъ, что многіи органическія вещества какъ то спиртъ эфиръ и газообразные продукты разложенія содержащаго железа устранили зеленый цвѣтъ пламени, а такъ какъ изслѣду по Дюзару, мы сжигаемъ одновременно H со всеми этими продуктами, да еще съ продуктами дѣйствія H in statu nascenti на органическую массу. Блондо видоизмѣнилъ этотъ способъ.

Онъ замѣтилъ, что PH_3 попадая въ нейтральный растворъ серебра, образуетъ черный осадокъ. Этотъ осадокъ Ag_2P Блондо обрабатывалъ по способу Дюзаря, пропуская газъ въ нейтральный растворъ янтра Черный получающійся осадокъ огъ промывалъ на фильтръ и испытывалъ въ аппаратѣ Марша.

Blondlot совѣтуетъ это пламя вносить въ трубку Либихенаго холодильника, на внутреннѣхъ стѣнкахъ котораго будутъ отлагаться

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 37 s. 173. и журналъ хим. О-ва 1900 г. II в.

*) Compt. rend. t. 43 p. 1126.

*) Zeitschr. f. anal. Chem. I s. 128 и журналъ de Pharm. et de Chim. Ser. 3 T. 40 p. 25.

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 1862.

продукты горения газа. Последние потом смываются и исследуются на H_2PO_4 . Таким образом Duflos соединяет одним приемом флогистическую реакцию и материал для представления, как *corpus delicti*.

Dalmont¹⁾ предлагает надъ пламенем PH_3 устанавливать трубку съ перетяжками или просто трубку и въ ней открывать $P_2 O_5$.

Brandstätter²⁾ выдвигает фосфористымъ водородомъ изъ соли серебра-черный осадокъ, соли ртути-черный и красный, сурьмы-коричневый, висмута-черный, молибдена-синий; изъ A и Cb осаждается золото и получается $H_2 PO_4$.³⁾

Иная такая совершенная реакция, какъ Митчерлиха фотофорическая и химическая и принимая во внимание безцельность исследования по Дозару и Блондо въ присутствии спирта, что бываетъ въ большинстве случаевъ, эти способы нужно признавать какъ не имющіе значения при исследовании на P .

Другое дѣло, если P успѣлъ окислится уже въ организмѣ или въ объектѣ исследованія во время хранения послѣдняго. Здѣсь способъ Дозара и Блондо имѣютъ важное значеніе. Лучшее всего вести исследование, если не удалось P , слѣдующимъ образомъ. Раньше чѣмъ произвести исследование по Митчерлиху доводятъ пробу Шерера, но отношеніе по Nagel'у то есть безъ эфира. Получилась реакция или нѣтъ, все равно нужно промать объектъ водой и пройти эту воду черезъ чистое, не содержащее соединеній P полотно, а остатокъ исследовать по Митчерлиху и если P не будетъ открытъ, исследовать жидкость стѣнкою, по Дозару и Блондо.

Въ аппаратѣ Марша является испаряемая вода; газъ собирается въ нейтральный растворъ серебра, полученный осадокъ промывается на фильтрѣ, въ промывной водѣ шугутъ $H_2 PO_4$, а часть осадка исследуютъ въ аппаратѣ Марша на зеленое пламя, но отсутствіе послѣдняго еще не говоритъ объ отсутствіи PH_3 , такъ какъ съ послѣднимъ могли осѣсть Ag_2S и органическія соединенія Ag , а всѣ эти побочныя соединенія въ атмосферѣ водорода даютъ газы, имѣющіе образованію зеленого пламени. Въ этомъ заключается крупный недостатокъ способа такъ какъ удержатъ эти маскирующіе зеленое пламя газы, не удержанна PH_3 невозможно. Врѣмя подуть правильный результатъ, если мы окислимъ осадокъ при первой операціи т. е. черной осадокъ. Если Ag_2S тамъ есть, мы получимъ $H_2 PO_4$, которую легко отереть молибденовою смѣсью.

На сколько заслуживаетъ довѣрія результатъ исследования по Дозару и Блондо мы увидимъ еще при изложеніи опытовъ. Ука-

жемъ здѣсь на то, что пострадавшій могъ принимать какъ лекарство соль фосформативной кислоты, что можетъ ввести исследователя въ заблужденіе. Блондо⁴⁾ продѣлалъ много опытовъ съ H_2PO_4 , давая принимать и исследуя мочу. Онъ наметилъ, что при большомъ количествѣ $H_2 PO_4$ у человѣка въ мочѣ открывается еще не окисленной до $H_2 PO_4$.

Кромѣ того въ литературѣ встрѣчается указаніе на то, что водородъ *in statu nascenti* восстанавливаетъ даже $H_2 PO_4$. Такъ этого мѣтима былъ Негаратъ⁵⁾.

Fresenius провѣрилъ это и отрицаетъ. Онъ подвергалъ $10,0 NaHPO_4$ двое сутокъ дѣйствию *in statu nascenti*. При чѣмъ пропускалъ газъ въ растворъ липса. Параллельно въ другомъ аппаратѣ выработывался H_2 тоже попадавшій въ растворъ липса. Осадокъ получился отъ обоихъ опытовъ, но по исследованіи $H_2 PO_4$ не найденъ, а найденъ AS_2O_3 отъ H_2SO_4 .⁶⁾

Кромѣ въ своей токсикологій высказываетъ предположеніе, что восстановление P находившагося въ организмѣ можетъ произойти подъ влияніемъ микроорганизмовъ при гніеніи.

Selmi⁷⁾ оставилъ гнить въ сосудѣ яйца и соединилъ этотъ сосудъ съ сосудомъ содержащимъ нейтр. растворъ липса. Спустя 6 недѣль въ липсѣ образовался черный осадокъ. При обработкѣ его въ водѣ царской водкой найденъ H_2PO_4 .

Кромѣ того Selmi нашелъ послѣ долгаго гніенія въ трупѣ умершаго а не отравленнаго PH_3 .

Otto⁸⁾ думаетъ что у Негарат'а было нечистый шликъ, но во всякомъ случаѣ исследованія Selmi заслуживаютъ довѣрія, а Fresenius опровергающій мѣтима Негарат'а соглашается съ тѣмъ, что при гніеніи мозговъ и бываеъ можетъ происходить процессъ, продуктъ котораго является летучее фосфорное соединеніе, дающее реакціи на липсѣ, и въ такомъ случаѣ по способу Дозара и Блондо могутъ быть открыты продукты этого гніенія съ P тамъ, гдѣ отравленія не было. Polesek⁹⁾ сообщаетъ интересный случай. Исследовался объектъ лежавшій 3 мѣс. въ землѣ. Женищина, не жившая долго съ мужемъ, и проживавшая въ качествѣ экономки и хозяйкиныни съ другимъ, была вдвоерена поинтернѣ къ мужу по настоянію послѣдняго. Она не разъ угрожала, что отравитъ либо себя, либо мужа и вотъ, однажды мужъ почувствовалъ себя послѣ обѣда плохо, и на другой день умеръ. Эти угрозы послужили прокурору поводомъ извлечь изъ могилы трупъ и даже исследовать. При обыскѣ

1) Journal de Chim. medie. 1870 p. 123.

2) Zeitschr. f. physie. und chem. Untersuch XII p. 75.

3) Jahresbericht f. Pharm. 1854 p. 84.

4) Journal de pharm. et de chem. 3 ser. T. XI, p. 25.

5) Pharm; journal anal. trav. 1865.

6) Zeitschr. f. anal. Chem. 1867.

7) Monit scient. X стр. 159; Ber. d. deut. Chem. Gesel 9 и 11.

8) Ausmittel, d. Gift 1866.

9) Archiv. d. Pharm. 1887.

вдовы найдены яды для крысы, содержащей кроме Р еще As и Sb. Присутствие двух последних металлов Poleck. объяснить не чистой Р. При медицинском вскрытии трупа оказались сильно разложившимся; Р найдены не были, но в желудке, кишках, почках, печени, сердца и в других органах найдено много фосфорноватистой кислоты, кровь того найдены мышьяк.

Судя по количеству найденного H_2PO_3 , в яд было много, так что весь он не мог окислиться при жизни, тем более, что смерть последовала очень быстро, следовательно не нахождения Р объясняется большим промежуток от дня смерти до вскрытия. Из этого видно, что дальнейшая задержка трупа в могиле дала бы еще меньше возможности найти следы Р.

В этом случае случайно открыт Р, благодаря тому что найдены при объекте яд съ Р, иначе смерть приписали бы действию мышьяка, который был найден в большом количестве, а попал в яд при яд к фосфору. Надвигается же только на H_2PO_3 , открытую по способу Дюзара и Блондо рисовано, как высказался сам исследователь.

В этом случае отравление признано на основании не только химического исследования но по совокупности узких открытий H_2PO_3 , As. во внутренних частях и находка тьета съ Р и As у вдовы. Если бы яд для крысы у вдовы не были найдены, вскрытия не пришлось бы высказаться за то, что продукты, найденные по Дюзару и Блондо, служат признаком фосфорного отравления.

Так как остается открытым вопрос о том, может ли считать открытие фосфорных соединений в гнилых внутренних частях по способу Д. и Б. достаточным доказательством фосфорного отравления, мы ршлись заняться им более подробно и обратились к экспериментальному методу исследования гнилых внутренних частей, не содержащих фосфора введенного язва.

Нейбауер указывает на возможность окисления Р, вследствие чего его нельзя открыть в аппарат Митчерлиха. В таком случае автор предлагает объект, исследуемый уже, перенести из колбы в большой аппарат Марша и ядбы действовать на него водородом in statu nasc. по Дюзару. Нейбауер упустил из виду, что объект в колбе был подкислен H_2SO_4 и, если в нем была H_2PO_3 или соединения Р съ О еще ниже то от Р) при кипении в яд уже дадут 4 $\text{PH}_3 = 3\text{PO}_2\text{H}_2$ и PH_3 , а во вторых в присутствии H_2SO_4 раскисляют последнюю и не давая PH_3 , окисляют въ HPO_3 .

Поэтому мы предположили в тех случаях, где при предварительном осмотре нет признаков присутствия Р и предварительная реакция Шерера не дала ясной реакции на Р, промыть водой объект исследования и излишек воды после отстания слить, а уже после этого подкислить объект съ остатком воды H_2SO_4 и

исследовать в аппарат Митчерлиха. Отлитую воду нужно пропустить через фильтр не содержащий соединений Р и тогда можно исследовать ее на низшие степени окисления по способу Дюзара и Блондо.

Заканчивая обзор методов исследования мы должны упомянуть об спектральном анализе, къ сожалѣнію, совсем не пригодном при судебно-химическом исследовании. Этот наиболее чувствительный метод исследования неорганических, элементарных тѣлъ пригоден только для чистых объектов. Так, когда по Блондо получается ясная флогистическая реакция, зеленое пламя PH_3 в спектральной дает две линии: одну зеленую и одну оранжевую. Если же этого зеленого пламени не видно невооруженным глазом, потому ли что нет PH_3 или он маскируется, то в спектральной открыть PH_3 тоже нельзя. В первом случае комментари извинши, а во втором случае получается картина настолько не ясная, что делать какой бы то ни было вывод для судебного ршенія нельзя.

Постановка опытов.

Как мы видели изъ обзора методов исследования, реакции на фосфор очень чувствительны, способы исследования достаточно остроумны и просты, и открытие фосфорного отделения не трудно. Между тем, просматривая литературу, мы находим массу случаев где судебно-химическим путем нельзя было доказать фосфорного отравления, там, где оно было доказано или только предполагалось судебным следствием. Больше того, не мало есть случаев въ истории судебнохимического исследования, где вопрос об фосфорном отравлении не был ршенъ только на основании результатов судебнохимического исследования, а между тем, позднее не могло высказаться ни положительное ни отрицательное (см. стр. 8 Tardieu и Roussin). Мы уже раньше говорили о том, что препятствует открытию фосфора его окислением уже в самом организме. Если Р успевает окислиться до высшей степени т. е. до H_2PO_4 , он для нас считается потерянным (потерять его мы также можем, не исследовать каза и втоту). Если же это окисление еще не дошло до H_2PO_4 , а Р находится въ объекте въ видѣ низших степеней окисления, такъ: P_2O , P_2O_3 , H_2PO_3 , H_3PO_3 , то мы его можем еще открыть по способу Дюзара и Блондо, то мы его исследуем отлитую воду. Насколько надежно это исследование мы увидим ниже. Во всяком случае съ этимъ явлением окисления Р в живом организме, нам приходится мириться, так как поминать этому процессу при всем желании мы не можем. Помимо же этого, так сказать, живого превращения от-

крыть Р, есть еще другое—это окисляемость Р. в трупах и в объектах исследования, после того как они вынуты из трупа во время хранения. Сохранить объект судебнохимического исследования иногда приходится очень долго и особенно у нас так как за отсутствием в каждой губернии, или по крайней мере университетском городе, образцовой тавсологической лаборатории приходится посылать этот объект часто за 1000 и более верст, через разные станции и таким образом от дня вскрытия трупа до дня судебнохимического исследования проходит иногда месяцы. Конечно, за это время Р может окислиться и исследователю его не найдеть, тем более, что этот объект представляет из себя гниющую органическую среду, где окислительный процесс progressively развивается. Поэтому мы считаем очень важным предохранить от извещения объект судебнохимического исследования и фосфор, который находится в нем. Желая изучить, как скоро окисляется Р в органической гниющей среде, мы приготовили смесь из кишечк, желудка, содержащего желудка и ржаного хлеба, смешав с свежее приготовленным фосфорным маслом и поставили 4 опыта в разных условиях. В 8 банок с такой смесью по 100,0 в каждой прилили по 2,5 с. с. O_1 Phosphorat содержащего 1% то есть 0,025 фосфора. Масло смешано со всей массой, в каждую банку вода прилита, а затѣм банка закупорена пробкой и залита парафином. Эти банки поставлены в цѣлю узнать, через сколько времени окислится весь фосфор в содержимом банки. Этот опыт мы назовем: опыт № 1. При нем производилось 8 исследований. Первое исследование производилось спустя 10 дней после и май, таким образом, как и все дальнейшия исследования при этом опыте. Банка вскрывалась и, не вынимая содержимого, мы производили исследование по Шереру с бумажками. Затѣм содержимое переносилось в рваную колбу, куда приливалась вода, которою промывалась опороченная банка; затѣм прибавлялась слабая H_2SO_4 . Первые 3 исследования производились без прибавления кусочков мрамора, дальнейшия с мрамором для выделения углекислоты.

Так как исследования длились одновременно с объектами дѣскольких опытов, мы раньше чѣм перейти къ изучению этих исследований, остановимся на условиях других опытов.

Опыт 2 и 3—у 1900 г. (одновременно с приготовлением материала для первого опыта приготовлен материал для 2-го опыта) банки заделаны следующим образом. В банку сухую, чистую помещено 100,0 смеси, также же как и в первом опыте. Банки закупорены пробкой, залиты парафином. В этом опыте вода в банку не влита, для того, чтобы сравнить какая разница в процесс окисления Р в воде и без нее, без доступа воздуха.

Опыт 3. В 8 банках, наполненных такою же смесью и столько же количеством O_1 Phosphorat, как во втором опыте, прилить спирт. Банки также закупорены как в первых двух опытах. В 3-м опыте видоизменение заключается в прибавлении спирта для того, чтобы определить влияние спирта на ход процесса окисления Р в гниющей среде.

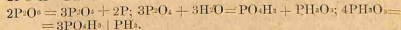
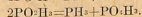
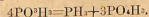
Опыт 4-й. Материал для четвертого опыта приготовлен совершенно одинаково с материалом второго опыта, но банки завязаны только пергаментною бумагою, чтобы воздух мог свободно проникать в банку. Хотя а priori можно сказать, что в последнем опыте Р окислится скорее, чѣм в других, где нѣтъ возможности воздуху проникать в банку, все же этот опыт для сравнения явился не лишним.

Банки с материалом для этих четырех опытов поставлены в подвальное помещеніе с более или менее постоянной температурой (условно, в которых обыкновенно хранятся объекты для судебнохимического исследования). Первое исследование материалов этих четырех опытов производилось 21-го мая 1900 года. Объект исследования 2 и 4 опыта, т. е. где он не был залит, отдавал запахом кала. Исследование по Митчеллиху материала первого опыта дало ясное продолжительное свѣчение; второго опыта дало: не такое продолжительное свѣчение, но все же ясное и долгое. В четвертом опыте свѣчение ясное далося недолго. Исследование при третьем опыте свѣчения не показывало, пока перегонялся спирт, но затѣм, когда начала перегоняться вода (спирт был в банке 45%) свѣчение появилось и продолжалось довольно долго. Перегоны объектов всех четырех опытов при исследовании по Митчеллиху были описаны и исследованы на фосфорную кислоту. Окисление велось следующим образом. В стеклянный приемник влита была азотная кислота уд. вѣс. 1,2 в два раза больше по объему, чѣм перегон. Смесь эта оставлена стоять в шкапу с тягой на 12 ч., а затѣм нагрѣта и выпарена. В остаток растворенная в дистиллированной водѣ молибденовою смѣсью обнаружена H_2PO_4 . Осадок фосфорномолибденовою молибденовой $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_{11}\text{MOO}_6\text{H}_2\text{O}$ соли промыта на фильтрѣ и растворена в аммиакѣ. Изъ последнего вновь фосфорная кислота осаждена магnezіевою смѣсью в видѣ аммиачномагnezіальной соли $\text{PO NH}_4\text{Mg}$. Изъ результатов этого исследования видно, что во всех 4-хъ опытах Р еще не окислился за эти 10 дней. Уже здѣсь однако видна разница на результатѣ исследования. В опыте, где объект исследования не был залит, онъ издавал запах гораздо сильнее, чѣм в опыте с водой. Изъ этого нужно заключить, что процесс гниения здѣсь развивался сильнее, а изъ того, что свѣчение, да и количество осадка в окисленном дистиллатѣ при реакции съ Молибденомъ было меньше во 2 и 4 опыте,

можно заключить, что здесь уже наступил процесс окисления Р. В качестве окислителя нам служил ангидрид хромовой кислоты в присутствии соляной. В колбу с перегонным, подкисленным соляной кислотой, выпалил понемногу ангидрид хромовой кислоты при обогащении жидкости до тех пор, пока кислота перестанет раскислять, что видно по красному цвету раствора, который остается при выбалтывании. Описание таким образом идет при комнатной температуре спокойно, но хромовый ангидрид, окисляя Р в H_2PO_4 , окисляет и спирт в альдегид и потому ангидрида идет тем больше, чем больше спирту в объекте исследования. Вот это большое количество Сг и служит причиной неудобства применения его с целью окисления перегона, так как при большом количестве Сг в жидкости чисто и полно отбавить H_2PO_4 при ее малом количестве, в судебно-химических случаях процедура настолько сложная, что нужно совершенно отказываться от этого способа и вернуться к помощи азотной кислоты, тем более, что, если окислить азотной кислотой осторожно, понемногу прибавляя при помывивании кислоту к спиртовой жидкости, в которой спирту не больше 40%, ни вспышки, ни взрыва никогда не будет. Вообще окисление спиртового перегона с Р неудобно, потому что спирт сам окисляется в альдегид, при этом температура жидкости повышается и альдегид легко улетучивается, улекая с собою еще не успевший окислиться Р.

Помытив в колбу объект исследования и исследуя его по Митчерлиху, мы заметили, что масло, в котором был растворен и введен в массу Р всплывает из массы на поверхность жидкости и от этих капель масла поднимаются на колбу белые пары. Таким образом масло, всплывая на поверхность жидкости и улекая с собою растворенный в нем Р, дает ему возможность непосредственно соприкасаться с влажным воздухом и благодаря этому легко окисляется в самой колбе. Это условие очень не желательно при судебно-химическом исследовании, так как только тот Р может приниматься во внимание, что получается в перегон, безразлично, свѣтился он или нет. Все же остающееся в колбе в видѣ окисленного соединения Р не может быть принято для решения вопроса. Таким образом присутствие масла в колбе при исследовании по Митчерлиху препятствует судебно-химическому открытию фосфора, если в объекте исследования его немного. Такого рода окисление происходит в колбе, конечно, только тогда, если пространство колбы заполнено воздухом, когда же начинается кипение воды или колба наполнена CO_2 окисления происходит не будет. Поэтому в следящих работах в колбу с объектом, кроме воды присыпались легкие кусочки мрамора. Второе исследование первых четы-

рех опытов было произведено спустя 10 дней послѣ первого. По Митчерлиху Р можно было обнаружить совенемъ только в 1-мъ и 3-мъ опытах. Во второмъ и четвертомъ свѣщенія не обнаружено. В перегон, сильно пахнущемъ в опытахъ вторымъ и четвертомъ нейтральнымъ растворомъ азотнокислого серебра подана реакция на соединения Р. Изъ раствора серебра выпалился черниобурый осадокъ. Послѣдній, отфильтрованный и промытый при окислении азотной кислотой далъ реакцию на серебро и H^+O . Послѣднего было очень мало. Реакция Шерера удалась съ обмытымъ бумажками. Изъ этого видно, что во второмъ и четвертомъ опытахъ кроме какого то фосфорного соединения образовался при гниении еще H^+S . Р же в этихъ 2-хъ опытахъ 2-омъ и 4-омъ окислился и осталось только немного фосфорного соединения не дошедшего до полного окисления, т. е. до H_2PO_4 . Эти опыты велены при доступѣ воздуха и безъ его доступа, но во второмъ случаѣ при выдохней массѣ. 4-й опытъ, какъ опытъ съ свободнымъ доступомъ воздуха, далъ результатъ, какового можно было бы ждать и безъ проверки, но опытъ 2-й показалъ, что в сухой массѣ Р окисляется очень легко, въ то время какъ тоже количество Р, въ такой же средѣ, но подъ водою за тоже время не окисляется. Что за эти 20 дней Р въ 1 и 3 опытахъ не окислился, видно по свѣщенію въ аппаратѣ Митчерлиха; наоборотъ, отсутствие свѣщенія во 2 и 4 опытахъ показывають, что здесь Р уже нетъ. Потому, что перегонъ этихъ двухъ послѣднихъ объектовъ осаждаетъ серебро и свинецъ изъ растворовъ, нужно заключить, что въ перегонъ есть H^+S , или по крайней мѣрѣ в РН. Послѣдній могъ получиться если Р помывиваний не возмѣтъ еще окислился, т. е. дошелъ до PH_2O_2 , PH_2O , P^+O , P^-O . Въ такихъ соединенияхъ при кипячении съ водою даютъ H_2PO_4 и PH_3 по уравненію



Для того чтобы проверить это, мы в следящій такой же объектъ, т. е. какъ объектъ 4 опыта, залили много воды и сухую массу мацерировали 3 часа. Сливъ воду, ее профильтровали и подвергли в большомъ аппаратѣ Марша дѣйствию дѣятельнаго водорода. Послѣдній пропускался въ нейтральный растворъ липса и осаждалъ изъ него червй осадокъ, давший по окисленію H_2PO_4 . Здесь Н возстановилъ низше окислы, растворенные въ водѣ. Поэтому подвергать дѣйствию самый объектъ, желая найти низше окислы Р, не слѣдуетъ, т. к. они растворимы въ водѣ, которую слѣдуетъ исследовать. 11 июня производилось третье исследование материала первыхъ четырехъ опытовъ. Результаты были одинако-

вме съ результатами втораго опыта, а потому, чтобы избежать повторения, описане вынусаема.

Дальнейшее исследование результатов гниения массы съ формором производилось только 10-го октября, т. е. прошло съ 11 мая (со дня постановки опыта) пять месяцев. Нужно имѣть въ виду, что въ эти мѣсяцы лѣтние, когда процесс гниения, хотя бы и въ подвальномъ помѣщеніи, идетъ быстрее, чѣмъ въ другое время года. Выше мы привели таблицу проф. Zesiger'a, гдѣ онъ указываетъ на то, что въ трупахъ, сохранившихся въ зимніе мѣсяцы, Р сохраняется неокисленнымъ лучше, чѣмъ въ трупахъ, сохранившихся въ лѣтніе мѣсяцы¹⁾. Исследование материала первыхъ четырехъ опытовъ дало слѣдующіе результаты: Опытъ первый далъ при вскрытіи банки слѣдующее: сильно перегнившая масса испускала отвратительный запахъ. Реакція Шерера дала положительный результатъ съ обими бумажками. Исследование по Митчерлиху съ нашимъ видоизмѣненіемъ, т. е. съ прибавленіемъ кусочковъ мрамора въ колбу для выдѣленія CO_2 , вытѣсняющаго воздухъ изъ нея, свѣченія не обнаружало даже при соგრѣваніи внутренней трубки холодильника.

Въ окисленномъ перегонѣ открыта НРО. молибденовою смѣсью. Окисленіе велось слѣдующимъ образомъ. Въ перегонъ издававшій рвѣній непріятный запахъ, прилита азотная кислота у. в. 1. 2. Спустя сутки колба съ этой смѣсью перегоня и ННО, поставлена на водную баню и здѣсь жидкость совершенно выпарилась. Сухой остатокъ растворенъ въ водѣ, отфильтрованъ, рѣт перестроившейся частью какъ потомъ оказалось органическаго остатка и фильтратъ выпаренъ до 10,0 с., съ которыми проходила реакція на НРО. Здѣсь по всей вѣроятности свѣченія не было, благодаря задерживающему действию органическихъ газовъ, ибо если Р мало, онъ переходитъ въ приемникъ въ началѣ кипѣнія вмѣстѣ съ газами. Если же не это причина отсутствія свѣченія, а то что Р не окисленного не было, тогда нужно допустить, что Р въ первомъ опытѣ окислился, но не до полного окисленія, т. е. что при кипѣніи получилъ РН, перешедшій въ приемникъ. Исследование при 2-мъ опытѣ, т. е. съ содержимымъ банки безъ жидкости и безъ доступа воздуха дало по всемъ способамъ отрицательные результаты, т. е. фосфоръ здѣсь былъ совершенно окисленъ. Тоже самое далъ опытъ четвертый, т. е. сохраненіе объекта при условіи свободнаго доступа воздуха. При этомъ въ этомъ опытѣ образовалось НS очень немного въ сравненіи съ первыми двумя опытами. При третьемъ опытѣ исследование велось не по Митчерлиху, такъ какъ при спиртѣ оно излишне, если мало Р, и не по

Шереру, такъ какъ спиртъ настолько улетучива, консервируетъ, что газомъ не образуется, а производилось простымъ отгономъ спирта, повтореніемъ этой операціи по прибавленіи въ объектъ новаго спирта, т. е. какъ совѣтуетъ Hager, и затѣмъ опредѣленіемъ НРО: въ окисленномъ перегонѣ. Фосфору въ третьемъ опытѣ окислилось меньше, чѣмъ въ первомъ опытѣ въ присутствіи воды. Вода по нѣкоторымъ авторамъ растворяетъ Р. Мы сами могли замѣтить это по тому, что вода въ которой сохранились кустики Р, осторожно санята въ другую посуду, пахла Р, а по окисленіи въ ней найдены слѣды НРО. Но вода растворяетъ только слѣды Р, но зато Р въ ней окисляется по всемоу. Запахъ воды, въ которой хранится Р нужно приписать не Р даже, а его нѣшимъ степенямъ окисленія. Въ спиртѣ Р растворится довольно легко и окисляется въ немъ гораздо меньше, чѣмъ въ водѣ. Это объясняется тѣмъ, что спиртъ растворяетъ кислородъ гораздо меньше, чѣмъ вода. Сравнивая результаты послѣдняго исследования въ этихъ четырехъ опытахъ, приходишь къ заключенію, что при пятимѣсячномъ храненіи 0,025 ф. въ водѣ съ органическими гниющими веществами и въ спиртѣ еще можно открыть Р, если объектъ исследования защищенъ отъ притока свѣжаго воздуха. Сохраняясь 5 мѣсяцевъ въ сухой массѣ при свободномъ протокѣ свѣжаго воздуха, или безъ него, 0,025 Р совершенно окисляется. Сравнивая результаты первыхъ четырехъ опытовъ, видно, какъ скоро Р окисляется на воздухѣ даже въ томъ случаѣ, когда нѣтъ свѣжаго притока его, если масса, въ которую Р погруженъ, сохнетъ. Подъ водой и со спиртомъ, какъ оказывается Р въ любой гниющей массѣ сохраняется довольно долго, настолько, чтобы его открыть еще послѣ 5 мѣсяцевъ храненія. Вейгельнъ²⁾ дѣлалъ опыты въ этой области. Хотя въ его опытахъ не было такого гниенія какъ это бываетъ при храненіи кишечк, желудка и его со, держимато, тѣмъ не менѣе его наблюденія имѣютъ большой интересъ и сходны съ нашими. Первый его опытъ: 0,5 Р, смѣшанный въ 30,0 мочи Вейгельнъ помѣстилъ въ 1000 гр. массы изъ потроховъ и крови куръ, зарыанныхъ въ день постановки опыта. Сосудъ съ массой былъ закрытъ плотно пузыремъ. Исследование по 100,0; массы хватило на 10 исследований. 1ое исследование дѣлалось черезъ недѣлю послѣ постановки опыта. Р былъ обнаруженъ по способу Митчерлиха, а количественно въ перегонѣ въ количествѣ 0,0065 гр. Дальнѣйшіе анализы показали меньше неокисленного Р въ 100,0 гр. массы. Черезъ 4 недѣли, 100,0 гр. массы дали 0,0033 неокисленного Р. Послѣднее исследование Вейгельнъ дѣлалъ черезъ 5 мѣсяцевъ, и еще Р неокисленнымъ можно было обнаружить.

¹⁾ Die teljahr, f. Gericht. Med. 1898 г.

²⁾ Фармацевтической журналъ 1887 г.

Второй опыт Вейгелина велся следующим образом: 291 головка фосфорных спичек, растертых в воде, смешаны с 1000,0 гр. массы такой же, как в первом его опыте. Сосуд стоял при комнатной темп. при доступе воздуха, слегка закрытый бумагой. 1000,0 массы в этом опыте хватало на исследование по 100,0 гр. т. е. 300,0 ушло на утрату. Смесь была приготовлена 1885 г. 24 октяб. Титрование H_2PO_4 в окисленном перегонн, полученном по Митчерлиху, велось азотноуреновою солью. При исследовании онь получить следующие цифры.

Исследование велось:	в отгонн неокислен. Р.
1) 16 ноября 1885 г.	0,003
2) 30 декаб. 1885 «	0,003
3) 12 января 1886 «	0,0022
4) 11 февраля 1886 «	0,0021
5) 21 февраля 1886 «	0,016
6) 21 марта 1886 «	0,0012
7) 21 апреля 1886 «	0,0000

При 7-омъ исследованн Р неокисленного уже не оказалось, въ то время какъ въ первомъ опытѣ, гдѣ была вода, по прошествн тожѣ 5 мѣсяцевъ Р еще не весь окислился. Это объясняется тѣмъ, что во второмъ опытѣ седьмая проба была совершенно суха. Доказательствомъ служитъ опытъ третій, который велся параллельно со вторымъ.

3 опытъ Вейгелина, 24) X 1885 г. 1000,0 гр. массы смешано съ такимъ же количествомъ фосфора какъ и во второмъ опытѣ. Масса поставлена гнить при тѣхъ же условняхъ, что и во второмъ опытѣ и ее хватало тожѣ только на 7 исследований по 100,0 гр. 6-ое исследование дѣлалось одновременно съ 6-мъ исследованиемъ 2-го опыта 21) III 1886 г. Р былъ ясно обнаруженъ. Во набѣжанн высухания 7-ой пробы, къ ней была прибавлена вода и, закупоривши хорошо, сохранили 9 мѣсяцевъ, послѣ чего при исследованн было найдено неокисленного фосфора столько, сколько и въ шестой пробѣ. Изъ этихъ работъ видно какъ легко въ водѣ сохранить Р неокисленнымъ. Вейгелинъ работалъ съ большимъ количествомъ Р, у насъ же въ 1-омъ нашемъ опытѣ было всего (см. стр. 36) 0,025 Ф, который былъ обнаруженъ въ перегонн еще послѣ 5 мѣсяцевъ хранения въ водѣ. Правда свѣчани при этомъ не было, но это нужно приписать присутствн газовъ, служащихъ препятствемъ свѣчанию.

Вейгелинъ говорить, что гниѣнн влнеть на присутствующей Р. окисляющнмъ образомъ. Гофманъ тожѣ не видитъ въ гниѣнн органическихъ веществъ препятствн для окисленн фосфора. Но это не вѣрно. Не смотря на то, что процессъ гниѣнн органическихъ веществъ въ водѣ гораздо энергичнѣе, чѣмъ на воздухѣ, Р. при

этомъ гниѣнн въ водѣ не окисляется, въ то время какъ на воздухѣ, въ гниющей средѣ и даже безъ притока свѣжаго воздуха Р. быстро окисляется. Изъ этого нужно заключить, что не гниѣнн влнеть на окисленн Р., а наоборотъ. Тамъ гдѣ фосфоръ можетъ превращаться въ парообразное состоянн (въ водѣ конечно съ нимъ этого не бываетъ) онъ дѣйствуетъ на гниющую массу возстановляющнмъ образомъ, отпывая 0, и самъ окисляется. Это процессъ медленнаго горѣнн, медленнаго соединенн вещества съ кислородомъ, а не отпаян его. Потому-то сильно развивающееся гниѣнн въ водѣ не влнеть окисляющнмъ образомъ на Р. Другое дѣло Р., находясь въ сухомъ пространствѣ и испаряясь, онъ поглащаетъ кислородъ изъ воздуха и если такого нѣтъ, изъ легко отдающихся кислородъ веществъ. Къ послѣднемъ можно причислить начавшую разлагаться органическую массу. Въ послѣднемъ исследованн мы увидѣли, что Р. въ банкѣ съ органической животной массой, запыленной отъ притока свѣжаго воздуха, не будучи залитъ ни водой, ни спиртомъ, окисляется совершенно за 5 мѣсяцевъ, а въ низинн кислородныя соединенн при этихъ условняхъ окисляются еще раньше. Въ 5-омъ опытѣ мы увидимъ, что тожѣ количество Р. (0,025 гр.) при высуханн маселъ, въ которой онъ находится, если онъ растворенъ въ маслѣ, а следовательно—и если онъ находится и въ видѣ кусочка окисляется въ одинъ мѣсяць.

Опытъ 5-й

15 мая въ банку вложилъ бычнй желудокъ, на слизистую оболочку котораго налило фосфорное масло содержащее 0,025 чистаго Р. Желудокъ сверху въ формѣ конверга, такъ что масло по своей поверхности соприкасается не съ воздухомъ, а съ слизистой оболочкой. Банка завязана пузыремъ. Спустя мѣсяць т. е. 15 июня производилось исследование этого желудка по Митчерлиху. Свѣчани не было. Въ окисленномъ перегонн фосфорной кислоты не оказалось. Но исследование раньше отгонн воды обнаружнло PH_2O . Я не буду описывать здѣсь многихъ повѣрочныхъ опытовъ, аналогичныхъ вышеописаннымъ, продѣланныхъ въ разныя время, такъ какъ результаты ихъ при химическомъ исследованн были совершенно тождественны съ результатами описанныхъ опытовъ. Остановилось только на опытѣ исследованномъ спустя 5 мѣсяцевъ послѣ постановки его. Назовемъ его шестымъ опытомъ.

Опытъ 6-ой.

15 мая поставлена храниться герметически закупоренная банка съ желудкомъ бычьимъ, на слизистую оболочку котораго

нанто было of phosphoratic; P. чистого было 0,025. В банку ни спирту, ни воды прилито не было. Приступив к исследованию по Митчерлиху одной $\frac{1}{2}$ содержимого этой банки 14 октября, мы не нашли свечения. Къ одной $\frac{1}{2}$ перегона прилито серебра, получили осадокъ, къ другой $\frac{1}{2}$ перегона прилито свинца и получилось тоже. Окисленные осадки отъ этихъ солей реакци на H_2PO_4 не дали. Следовательно въ перегонъ плтъ соединения P. въ количестве подаошемемъ открыто молибденовое свѣченье. Вторую порцию изъ банки и подвергъ дѣйствию водорода, который припускался черезъ растворъ липса т. е. изслѣдование производилось по способу Dusard'a. Полученъ былъ осадокъ въ растворѣ липса. Этотъ осадокъ былъ промытъ и изслѣдованъ въ аппаратѣ Марша на PH. *Результатъ получился отрицательный.* Боясь, что вмѣстѣ съ водородомъ проходитъ какой нибудь органической газъ, бывшій въ соединеніи съ серебромъ и маскирующей плами PH, я для проверки прилилъ немного P. въ спиртъ въ аппаратѣ Марша. Сейчасъ появилось характерное для PH окрашиваніе пламени. Следовательно отсутствіе его раньше нужно приписать просто отсутствію PH въ объектѣ изслѣдованія т. е. допустить, что P. въ опытѣ окислился до фосфорной кислоты. — Но другой опытъ, поставленный въ тотъ же день какъ и предыдущій и изслѣдованный недѣлей позже, далъ по Дюару и Блондо указаніе на PH, но P уже не было въ объектѣ.

Изъ результатовъ 5-го, 6-го и не описанныхъ опытовъ видно, что P. въ гниющей органической средѣ, не будучи запыль, скоро окисляется и, если его еще можно открыть, то только въ видѣ соединеній съ O. Но нѣтъ способы открытій P. гораздо надежныя чѣмъ способы открытій кислородныхъ соединеній его, мы попытались выработать способъ сохраненія материала безъ измѣненія P. Мы воспользуемся результатами вышеописанныхъ опытовъ и примемъ *какъ положеніе, что при храненіи высыханіе объекта изслѣдованія съ предположимымъ P—условіе наиболее не желательное.* Случаи, приведенные въ историческомъ обзорѣ показываютъ, что въ объектахъ, сохранявшихся длѣтомъ P. открывался рѣже (хотя отравленіе фосфорное было) чѣмъ въ объектахъ сохранявшихся зимою. Съ другой стороны много изслѣдователей Эльверст, Hessler, Ewers, Hofmann, Фишеръ, Muller и другіе нашли въ трупахъ лежащихъ долго въ землѣ еще не окисленный P. Повидимому, это случалось благодаря чрезмѣрной влажности такъ что P. не могъ испаряться. Следовательно для того, чтобы помѣшать P. окисляться нужно предохранить его отъ испаренія, чего можно достигнуть залитая его веществами, въ которыхъ онъ не окисляется.

Остановивъ на опытахъ, поставленныхъ съ цѣлью изучить вліяніе условий, мѣшающихъ испаренію P, понашого какъ постановнее тѣло въ объектѣ изслѣдованія.

Къ такимъ опытамъ принадлежатъ тѣ, при которыхъ прилить къ массѣ спиртъ или вода. Присутствіе того или другого, какъ мы видели изъ вышеописанныхъ опытовъ, прешаствуетъ окисленію фосфора, если даже не совсемъ, то во всякомъ случаѣ, въ сильной мѣрѣ. Но мы видели случай, когда, не смотря на то, что P. еще не окислился, свѣченія при изслѣдованіи по Митчерлиху не было. Это объясняется развитіемъ большого количества газовъ и продуктовъ, мѣшающихъ свѣченію, а развитіе таковыхъ при долгомъ храненіи органической массы въ водѣ неизбежно, такъ какъ вода способствуетъ гніенію. При отсутствіи свѣченія легко ошибиться и дать отрицательный отвѣтъ, не смотря на то, что P. былъ въ объектѣ. Не всегда можно окисленіемъ перегона доказать присутствіе P. потому что, существующій реакци на PH, O. далеко не такъ чувствительны. Гораздо легче открыть P. если онъ есть, если при изслѣдованіи по Митчерлиху перегонъ будетъ попадать прямо въ растворъ Na_2O . Полученный осадокъ изслѣдуется по Маршу. Но и здѣсь есть свои недостатки: такъ при сильномъ гніеніи развивающейся газы возмущаютъ серебро въ видѣ органическаго соединенія. Это соединеніе подвергающееся въ аппаратъ Марша дѣйствию H снова разлагается и выносятся въ видѣ газа вмѣстѣ съ H можетъ маскировать плами PH. Но случаи сильного гніенія въ водѣ можно считать наиболее удачными, такъ какъ въ присутствіи воды можетъ образоваться броженіе, при которомъ вся органическая масса превращается въ однообразное вещество, совершенно разрушаясь и здѣсь открыть P. невозможно. У насъ тоже былъ поставленъ опытъ приведеній къ совершенно неожиданному результату.

Опытъ 7-й.

8-го іюня отравлена собака, вѣсившая 7 килограммъ. Отравлена она фосфорнымъ тѣломъ, въ которомъ заключалось 2,0 фосфора. Собака оказалась черезъ сутки послѣ отравленія. За эти сутки ее сильно пронесло и вырвало (въ кашъ и рвотѣ найдены фосфоръ). Спустя сутки послѣ наступленія смерти, трупъ былъ мною вскрытъ, и изъ полости живота, предварительно перевязавъ пищеводъ и конецъ тонкой кишки, я вынулъ желудокъ и кишечникъ. Последние поглѣщены въ банку наполненную дистиллированной водой. Банка герметически закупорена. При вскрытій ея 3-го ноября т. е. спустя четыре мѣсяца въ банкѣ не оказалось желудка; вмѣсто него въ банкѣ найдена густая слизистая жидкость, такъ что вся масса желудка и кишки разрушилась, быть можетъ путемъ самопревращенія или броженія. Изслѣдованіе этой жидкости и обнаружилъ: Запахъ неприятный, не не сильный и не такой какой бывалъ при гніеніи желудка въ водѣ при другихъ опытахъ. По

Шеру исследованіе дало отрицательный результат съ обими бумажками. По Митчерлиху свѣченіе не найдено. Окисленный перегонъ реакціи H_2PO_4 съ молибденовою кѣсью не далъ. Перегонъ, смѣшанный съ растворомъ азотнокислаго серебра, далъ осадокъ въ которомъ при изслѣдованіи по Маршу фосфора не найдено. Словомъ, въ изслѣдуемой жидкости въ водѣ Р не найдено, послѣ 4 мѣсячнаго хранения но при этомъ не найдено и H_2S следовательно возстановительныхъ процессовъ не было. Если-бы собачь было дано немного фосфору, можно было-бы думать, что онъ весь вынесетъ ртутью и валоомъ, но имѣя послѣднее въ виду, для отравленія фосфору было взято очень большое количество 2,0, такъ что допустить, что все вынесено до смерти изъ организма, трудно, да и смерть тогда не послѣдовала бы уже. Следовательно, нужно предполагать, что во время броженія Р окислился совершенно. Возможность въ водѣ такихъ процессовъ какъ броженіе, способствующее окисленію фосфора, сильное гніеніе съ развитіемъ большого количества газовъ, смѣшанныхъ свѣченію фосфора при изслѣдованіи по Митчерлиху, заставляютъ насъ прибавить такого способа сохраненія объекта изслѣдованія, какъ прибавленіе къ послѣднему воды. Кромѣ того, если отравленіе, оказалось, произошло не съ помощью фосфора, а органическимъ ядомъ, мы его уже не можемъ открыть, такъ какъ при такомъ гніеніи, какое бываетъ при храненіи объекта въ водѣ, зтотъ ядъ разлагается.

Есть другой способъ сохраненія объекта, препятствующій испаренію Р—заливаніе его спиртомъ. При заливаніи спиртомъ органическая масса, уплотняется, хорошо сохраняется безъ гніенія; имѣтъ самонагрѣванія, которое способствовало бы испаренію и окисленію фосфора.

Уже третій опытъ показалъ намъ, что фосфоръ, находящійся во внутренностяхъ, азотныхъ спиртомъ, можно открыть спустя нѣсколько недѣль хранения объекта. Есть еще одно преимущество въ заливаніи подлежащей изслѣдованію массы не водой, а спиртомъ. Перегоняя въ аппаратъ Митчерлиха жидкость изъ колбы при трубкѣ собиратель, мы можемъ при спиртѣ видѣть свѣченіе, или послѣднее можно видѣть по способу Nagera, въ пробиркѣ (стр. 27). При храненіи въ водѣ при газлахъ свѣченіе не получается.

Не смотря на такія преимущества спирта передъ водой при прибавленіи его для сохраненія Р не окисленнымъ, зтотъ способъ не только не идеаленъ, но имѣетъ даже существенные недостатки.

Очень важнымъ недостаткомъ въ присутствіи спирта является отсутствіе свѣченія, зтой чувствительной, самой характерной и легко поддающейся реакціи. 2) При маломъ количествѣ фосфора, окисляя перегонъ, очень легко потерять его, благодаря улетучиванію, такъ какъ въ присутствіи спирта окисляя перегонъ полу-

чаемъ легко летучій и улетающій съ собой Р альдегидъ. Мы нѣсколько разъ не удавалось найти ни фосфора, ни его кислоты, окисляя спиртъ, въ которомъ было равные окисленія 0,03 фосфора. Перегоняя водную среду изъ колбы при изслѣдованіи по Митчерлиху, такой потери не можетъ быть, потому что: 1) фосфоръ свѣтлѣе по дорогѣ къ пріемнику уже окисляется и попадаетъ туда въ видѣ нелетучаго соединенія и 2) если попадаютъ даже крупинки фосфора, онѣ осѣдаютъ на дно. Кромѣ того, при прибавленіи HNO_3 крѣпкой (а нужна для окисленія скорого именно такая), вода не такъ нагрѣвается, какъ спиртъ и не превращается въ дѣтучее соединеніе. Последнее бываетъ всегда со спиртомъ. Если бы фосфоръ не былъ растворенъ въ спиртѣ, температура, полученная отъ прибавленія HNO_3 , не была бына его улетучиваніе, а при растворимости фосфора въ спиртѣ зтого самонагрѣванія нужно избѣгать. Последнее достигается сильнымъ охлажденіемъ спиртоваго перегова до прибавленія и во время его слабой, а потомъ крѣпкой азотной кислоты. Всѣ зти манипуляціи и образованіе альдегида при спиртѣ значительно ослабляютъ работу изслѣдователя, а между тѣмъ при судебнохимическомъ изслѣдованіи быстрота и не сложность способа такъ же цѣнна, какъ чувствительность реакціи. Проф. А. П. Діацингъ предложилъ вмѣсто окисленія сжигать спиртъ и действительно зтотъ, раньше не применявшійся способъ, оказался наиболее выгоднымъ. Я пробовалъ сжигать спиртъ съ фосфоромъ 0,001 и 0,006. Сжиганіе проходило въ чашкѣ, стоящей въ холодной водѣ. Остатокъ окислялъ крѣпкой HNO_3 . Въ первомъ случаѣ $\text{P} \cdot \text{Mg} \cdot \text{O}$ получилось 0,0030 вмѣсто 0,0035, а во второмъ, 0,0208 вмѣсто 0,0214. Такую потерю Р нужно признать очень незначительной и потому способъ сжиганія спирта мы считаемъ очень выгоднымъ. Здѣсь не происходитъ улетучиванія Р, какъ при окисленіи азотной кислотой. Есть еще одно обстоятельство, заставляющее считать способъ заливанія спиртомъ массы состоящей изъ человѣческихъ внутренностей, далеко не совершеннымъ. Въ тѣхъ случаяхъ, когда въ объектѣ изслѣдованія находится много фосфора, не нужно совѣтъ выбирать очень чувствительныхъ и деликатныхъ способовъ отбѣженія; въ такихъ случаяхъ фосфоръ очень легко обнаружить и доказать. Въ случаяхъ, когда фосфору мало, мы должны стараться отбѣить его отъ массы какъ можно чинѣ. При заливаніи спиртомъ извлекаются послѣдними вмѣстѣ съ фосфоромъ органическія вещества, растворимыя въ немъ, такъ что окисляя потомъ перегонъ, мы должны его совершенно выпарить и прокислить въ чашкѣ до обугливанія органическаго вещества, затѣмъ отфильтровывать прибавленную къ обугланному остатку воду. При зтихъ операціяхъ часть H_2PO_4 полученной окисленіемъ потеряется, что не можетъ не отозваться на интенсивности пемовой реакціи.

Как мы видели заливание хотя очень полезно сь одной стороны не вводит гарантировать сохранение фосфора, сь другой открытие его, поэтому я приблкнул кь способу сохранения объекта, поставив его въ условіе препятствующее: 1) развигію гниения, 2) испаренію фосфора и 3) устраненію кислорода изъ пространства, въ которомъ можетъ находиться фосфоръ. Сь этой цѣлю мы остановились на сѣринистомъ углеродѣ, такъ какъ физическія и химическія свойства этого препарата, мнѣ казалось, могутъ быть полезны для пресѣдуемой нами цѣли. Онъ испаряется при обыкновенной температурѣ, при толь пары его, обладаа большими давленіемъ, вытѣсняютъ изъ посуды воздухъ и понижаяте температуру тѣла, изъ котораго онъ испаряется. Вѣдѣствіе этого Р. тутъ же находящейся не можетъ испаряться. Въ виду того, что сѣринистымъ углеродомъ не отравляются, во всякомъ случаѣ до жизни жизни и потому онъ не бываетъ предметомъ судебнохимическаго изслѣдованія, мы безъ ущерба для вѣрнаго рѣшенія вопроса можемъ ввести его въ объектъ, подлежащій судебнохимическому изслѣдованію. Для того, чтобы проверить пригодность этого препарата, мы продѣлали много опытовъ съ цѣлю изучить вліяніе CS_2 на Р. при изслѣдованіи по Митчерлиху и Шереру, на сохраненіе Р. въ водѣ, спиртѣ и главнымъ образомъ на сохраненіе Р. внесеннаго въ массу изъ человѣческихъ внутренностей; а также вліяніе CS_2 на послѣднія на столько, на сколько это можетъ интересовать насъ съ точки зрѣнія судебной химіи.

О п ы т ь 8.

0,006 фосфора, раствореннаго въ сѣринистомъ углеродѣ, помещены въ колбу съ водой, изслѣдованы по Митчерлиху для того, чтобы наблюдать вліяніе сѣринистаго углерода на чувствительность этой реакціи. Вода въ колбѣ подкислена сѣринной кислотой. Внутренняя трубка холодильника опускается въ приемникъ съ водой. Изслѣдованіе ведется въ темной комнатѣ вечеромъ. Колба соединена съ приборомъ Митчерлиха и въ ней при подогрѣваніи бузевской горѣлкой, сѣроуглеродъ съ Р. находится на днѣ.

По мѣрѣ вогрѣванія воды, со дна колбы замѣтно отдѣленіе пузырьковъ, а въ трубкѣ отходящей отъ колбы къ холодильнику, поставленному вертикально, появляются капли. Очевидно начинаетъ испаряться кипящая при низкой температурѣ уже при $48^\circ CS_2$. Вѣдѣльхъ паровъ въ колбѣ не видно, это указываетъ на отсутствіе окисленія фосфора въ самой колбѣ. Ни по трубкѣ, ни въ холодильничкѣ свѣченія не видно. При отнятіи приемника съ водой отъ кипящего вонча выходящей изъ холодильника трубки появился ароматный запахъ чистаго сѣринистаго углерода. Это все показываетъ, что кипяще и перегоняется CS_2 безъ фосфора.

Когда CS_2 на днѣ колбы осталась одна небольшая капля съ горошину, вода стала замѣтно быстро нагрѣваться и какъ только пары водяные стали подниматься по трубкѣ къ холодильнику въ ней появилось свѣченіе характерное для фосфора. Свѣченіе перешло изъ трубки въ холодильничекъ и здѣсь наблюдается въ продолженіи 1 часа 50 мин. Давѣ водѣ вышѣ еще десять минутъ, и не замѣтна вновь появленія свѣченія, изслѣдованіе прекращено было. Во время кипяченія въ жидкости тяжелая капля (очевидно CS_2 съ фосфоромъ) циркулировала по колбѣ, но на поверхность воды не выплывала. По прекращеніи кипяченія въ оставшей жидкости найдено 2 кусочка сѣры. Очевидно сѣринистый углеродъ содержалъ, какъ это и всегда бываетъ, избытокъ сѣры. Послѣднія съ Р даѣтъ соединеніе, которое въ кипящей водѣ медленно диссоциируетъ, причѣмъ Р улетучивается съ водяными парами, а сѣра остается въ колбѣ ¹⁾.

Въ этой же медленной диссоціаціи Р нужно видѣть причину такого долгаго свѣченія всего 0,006 гр. фосфора, не смотря на сильное кипяще воды въ колбѣ. Изъ этого опыта мы видимъ, что сѣринистый углеродъ, находясь въ присутствіи фосфора въ объектѣ изслѣдованія по Митчерлиху, испаряется при низкой температурѣ, а фосфоръ остается связаннымъ съ сѣрой. Испаряясь, сѣроуглеродъ вытѣсняетъ изъ колбы воздухъ и охлаждаетъ жидкость, такъ что фосфоръ въ это время не испаряется и не окисляется, онъ находится на днѣ колбы въ видѣ соединенія P_2S_2 ; P_2S ; P_2S_4 и другихъ съ большимъ удѣльнымъ вѣсомъ. Благодаря этому, когда фосфоръ начинаетъ уже переходить съ парами воды изъ колбы въ приемникъ, онъ переходитъ всей своей массой безъ потери. Здѣсь уже не можетъ быть рѣчи о чиналахъ Шиффердескера, показывающихъ потерю Р при перегонкѣ его съ парами воды. Кромѣ медленнаго перегоненія Р изъ колбы, есть еще одна хорошая сторона въ примѣненіи небольшого количества CS_2 —это малая окисляемость, явное свѣченіе Р въ холодильничкѣ благодаря разреженному воздуху въ немъ отъ прошедшаго сѣроуглерода. Изслѣдованіе объекта въ присутствіи CS_2 по Шереру не можетъ быть примѣнено, такъ какъ на серебряную и свинцовую бумагу дѣйствуютъ самъ CS_2 .

Р. находясь въ водѣ раствореннымъ въ CS_2 , совершенно не растворяется въ первой. Спиртъ, въ который помещаетъ растворъ Р въ CS_2 тоже растворяетъ Р вмѣстѣ съ CS_2 . У меня хранилась колба со спиртомъ, закупоренная конечно, 3 мѣсяца въ ней была капля CS_2 съ Р. Такъ какъ спиртъ былъ крупокъ, то CS_2 съ Р растворился, по прибавленіи же воды въ избыткѣ CS_2 выдѣлился, а Р оказался въ немъ. Обыкновенно, прибавляя къ спиртовому раствору Р воды, видишь бѣлые дымящие пары отъ окисленія Р

¹⁾ См. способъ Липовица.

въ водѣ, въ которой O растворенъ въ довольно большомъ количествѣ; здѣсь же этого не наблюдалось, изъ чего слѣдуетъ, что въ спиртѣ P не было, а онъ весь выпалъ съ сѣрнистымъ углеродомъ.

Большое количество CS_2 при изслѣдованіи по Митчерлиху мѣшаетъ и даже вредно для хода реакціи, такъ какъ для того, чтобы испарился изъ колбы весь CS_2 при низкой температурѣ, нужно ждать очень долго, а нагревая сильно колбу, мы можемъ вызвать бурное вліяніе CS_2 и попутное улетучиваніе съ нимъ P . При послѣднемъ условіи при маломъ количествѣ P свѣченія не будетъ видно, благодаря парамъ CS_2 наполняющимъ холодильникъ. Вообще пока изъ колбы еще CS_2 не улетучился, подогреваніе должно быть слабое.

Получивъ такіе благоприятные результаты, а именно, что присутствіе небольшого количества (до 10,0) сѣрнистаго углерода улучшаетъ способъ Митчерлиха, мы поставили опыты, чтобы научить вліяніе сѣрнистаго углерода на среду, какаѣ бываетъ, предметомъ судебнохимическаго изслѣдованія.

Опыты 9.

22-го Іюня поставленъ былъ опытъ съ P въ сѣрнистомъ углеродѣ, помѣщеннымъ въ человѣческой желудокъ. Онъ былъ полученъ въ Обуховской больницѣ при вскрытіи трупа. Смерть послѣдовала отъ туберкулеза легкихъ. Какъ въ этомъ опытѣ, такъ и во всѣхъ послѣдующихъ, человѣческіе желудки я получалъ въ Обуховской больницѣ, за что приношу мою искреннюю признательность главному врачу Обуховской больницы А. А. Ненаеву и д-ру Креверу. Желудки выбирались только изъ труповъ при мнѣ сълѣе вскрытыхъ обязательно съ неповрежденной слизистой оболочкой. Вскрытый желудокъ освобожденъ отъ содержимаго, на слизистую оболочку его налито раствора P въ CS_2 въ количествѣ 0,006 gr.

Количество P въ растворѣ было предварительно опредѣлено окисленіемъ послѣдняго и опредѣленіемъ HPO_4 . Такой желудокъ съ растворомъ P складывается, помѣщается въ банку, туда же было вано содержимое желудка и банка герметически закупоривалась.

Банка хранилась 14 дней, послѣ которыхъ была вскрыта и содержимое было изслѣдовано на присутствіе P по Митчерлиху. Въ колбу была прилита къ объекту промывальная банка вода и немного сѣрной кислоты. Ни мраморъ, ни углекислый газъ при сѣристомъ углеродѣ не применялся, такъ какъ мы видѣли выше, что CS_2 самъ препятствуетъ окисленію P въ колбѣ. Свѣченіе яркое наблюдалось очень долго. Жидкость при вскрытіи банки не имѣла фосфоромъ, а сильного гніенія не было замѣтно. Непродолжительностью храненія этого объекта и большое количество жидкости не

даютъ возможности дѣлать какіе нибудь выводы о вліяніи S_2C на изслѣдуемую массу.

Одновременно съ этимъ опытомъ были поставлены еще нѣсколько такихъ же съ равнымъ количествомъ фосфора: 0,006 P ; 0,012 P ; 0,018 P ; 0,025 P .

Опытъ 10.

12-го Іюня была приготовлена для храненія герметически закупоренная банка съ человѣческимъ желудкомъ, на слизистой оболочкѣ котораго налито раствора фосфора въ CS_2 0,5 сс. т. е. P 0,006.

Въ банку прилито также 50,0 спирта въ 40°. Я взялъ здѣсь слабый спиртъ, чтобы онъ не растворялъ сѣрнистаго углерода, тѣмъ болѣе, что уплотненіе ткани органическаго вещества при этой крѣпости спирта тоже достигается и тѣмъ самымъ предохраняется матеріалъ отъ гніенія. Спусти 2 недѣли содержимое банки изслѣдовалось по Митчерлиху. Когда спиртъ перегнался, наступило свѣченіе, продолжавшееся минутъ 15. Изъ этого нужно заключить, что и спиртъ не препятствуетъ P въ присутствіи сѣрнистаго углерода медленно перегоняется и тѣмъ самымъ дѣлаетъ продолжительное время свѣченія. Какъ видно, соединеніе сѣры съ P образуется и при спиртѣ.

Опытъ 11.

12-го Іюня въ банку помѣщенъ человѣческой желудокъ съ растворомъ фосфора въ сѣроуглеродѣ на слизистой оболочкѣ, P было въ этомъ количествѣ раствора 0,006. Банка завязана пергаментной бумагой. Спусти 2 недѣли, при вскрытіи банки обнаружено, что запаха разлагающагося органическаго вещества нѣтъ, напротивъ есть запахъ ароматный сѣроуглерода, желудокъ потемнѣлъ и высохъ, (храненіе происходило льдомъ). При изслѣдованіи по Митчерлиху объекта, помѣщеннаго изъ банки въ колбу, (туда же прилита вода промывальная банку) яено обнаружено свѣченіе какъ только началось вліяніе въ колбѣ.

При томъ довшія вода при низкой температурѣ перегоняется CS_2 . При изслѣдованіи остинней колбы на днѣ найденъ кусочекъ сѣры. Эти три послѣдніе опыта показали, что при всѣхъ условіяхъ— въ водѣ, спиртѣ, или безъ того и другого, въ герметически закупоренной посудѣ или при доступѣ воздуха въ легко закрытой посудѣ, сѣристый углеродъ пригоденъ для сохраненія и обнаруженія фосфора очень выгодно; но такъ какъ эти три опыта были краткосрочными (2 недѣли), мы пока удержимся отъ заключеній.

Опыты 12.

12-го Июня в банку помещен свернутый человеческий желудок, слизистая оболочка которого покрыта 0,012 фосфора в сернистом углеводе. Желудок свернут так, что слизистая оболочка закрыта от внешнего воздуха. Банка завязана пузырем, и в ней жидкости нет шкафов. 29-го Октября, то есть почти 4½ мсе. спустя банка вскрыта и содержимое перенесено в кобу с водой, подкисленной серной кислотой. Наружная поверхность желудка окорковъла и почернела. Внутренняя поверхность изменилась мало—немного почернела. Запаха гнилых продуктов не было. Козба с объектом внесена в аппарат Митчеллиха. Исследование на свечение увенчалось полным успехом. Кипление производилось до тех пор, пока заметно было свечение.—Когда последяго не было заметно при согртой трубкѣ холодильника, кипение было прекращено, а перегон, в котором за дни было немного CS₂, разделен был на водную часть и часть сероуглеродную. Первая была окислена крышкой NHO, а вторая часть была сожжена в чашкѣ, а остаток обработан слабой азотной кислотой. Обь жидкости последия были смешаны, посуда промыта дестилерованной водой, а эта прилита в жидкостям. При определении фосфорной кислоты в стуженной жидкости оказалось, что фосфору извлечено при изсаждении по Митчеллиху 0,011. Результаты последияго опыта говорят слишком красноречиво, какъ целесообразно применение сернистаго углевода, при желании сохранить неизмѣненнымъ органической объектъ изсаждения и предпологающейся в немъ фосфоръ. Сь другой стороны мы уже видели выгоду присутствія вь небольшомъ количествѣ CS₂ при изсаждении по Митчеллиху, Eine Selmi (Ber. der Chemie 1878) говорилъ, что при малыхъ количествахъ P, слѣдуетъ извлекать его изъ объекта серн. углер. Но последияго способъ мы считаемъ, какъ всякій способъ при изсаждении крайне не желательнымъ, потому что сь P извлекаются и другіе продукты.—Я приведу здѣсь несколько опытовъ красноречиво доказывающихъ пользу применения CS₂.

Опыты 13 и 14.

15 июня поставленъ два опыта. На единственную оболочку желудка ланто фосфора вь сернистомъ углеводѣ вь одномъ опытѣ 0,012, а вь другомъ 14-мъ 0,024. Опытъ 13-й заключался вь томъ, что банка съ описаннымъ желудкомъ стояла до 1 декабря. При томъ желудокъ 15 июня былъ залитъ спиртомъ, а банка завязана пергаментомъ. Летомъ весь спиртъ улетучился. Вьроптно,

солнце припекало банку, такъ какъ последия стояла противъ окна на солнечной сторонѣ. Къ 1 декабря, т. е. черезъ 5½ мсе. цевъ желудокъ весь высохъ, гниенія и гнида не замѣтно. При изсаждении по Митчеллиху обнаружено обильное свечение. 14-й опытъ былъ поставленъ безъ спирта, и завязанъ тоже пергаментомъ безъ пробки, а къ 1-му декабря желудокъ выстоялъ высохъ, что наружная поверхность его совсемъ окорковъла. По Митчеллиху открыто продолжительное фосфорное свечение. Какъ видно изъ нашихъ вышеизложенныхъ опытовъ 2-го и 4-го, какъ показали вь свое время Вейтеинъ и другіе при высыхании среды P очень легко окисляется, да оно и понятно, здѣсь же при высыхании даже вь лѣтніе мѣсяцы окисления P не было. Это нужно приписать вліянію только сернистаго углевода. До сихъ поръ производились опыты сь P вводимымъ вь животную органическую среду вь видѣ раствора вь сернистомъ углеводѣ. Но условия этихъ опытовъ не совсемъ годятся вь условия хранения объекта судебнохимического изсаждения вь виду того, что вь последияго можно ввести сернистый углеводъ, но нельзя извѣтъ фосфоръ растворенный вь немъ. Если бы мы обнаружили кусокъ фосфора, не стоило бы растворять его вь CS₂ и затѣмъ изсаждать. Для того, чтобы произвести изсаждение P вь условияхъ наиболее близкихъ къ условиямъ при отравлении фосфоромъ, я вьсѣхъ вь желудокъ вѣдъ, вь какомъ прибѣгають для отравления: фосфорное тѣсто, приготовленное слѣдующимъ образомъ. На часовыхъ стеклахъ сь водой отвѣшено 0,065 фосфора, и изъ него приготовлено тѣсто Маеса тѣста, состоящая изъ сынаго сала, муки и воды, раздѣлена на три порціи. Считаю, что при приготовленіи немного (0,005) фосфора окислился, мы можемъ принять, что каждая порція тѣста содержитъ 0,02 фосфора.

Опыты 15.

Поставленъ 2 октября. Изъ Обуховской больницы получены мною 3 желудка изъ сѣквенныхъ труповъ. Слизистая оболочка всѣхъ этихъ желудковъ безъ язвъ и другихъ поврежденій. Вскрывъ желудокъ 1-й и освободивъ его отъ жидкаго содержимаго, я намазалъ по единственой оболочкѣ порцію только что приготовленнаго фосфорнаго тѣста. Желудокъ свернуть тѣстомъ внутрь и помѣстилъ вь банку, туда же прилита жидкость, содержащаяся вь желудкѣ. Банка завязана морнымъ пузыремъ и края его уже сухіе залиты парафиномъ, такъ что банка закрыта герметически. На ней наклеена этикетка сь указаніемъ количества фосфора, X желудка и числомъ закупорки. Такой же операционъ подвергся и второй желудокъ сь малымъ количествомъ содержимаго, но вь банку прилить спиртъ и наклеена этикетка сь соответствующей надписью. Желудокъ X 3

жидкости почти не содержал, что было очень благоприятно для этого опыта.

Фосфорное тѣсто, какъ и при предыдущихъ двухъ желудкахъ, намазано на слизистой оболочкѣ и сюда же помѣщено содержимое его. Свернутый какъ и раньше желудокъ внесенъ въ стеклянную банку, сверху налито 10,0 сѣристаго углерода и банка закупорена, какъ двѣ предыдущія съ соответствующей надписью. Все три банки оставлены храниться до 11-го января 1901 г., т. е. они хранились три мѣсяца.

При вскрытїи банокъ и изслѣдованїи содержимаго по Митчерлиху найдено, что въ желудкѣ № 1 изъ банки съ водой найдено свѣченїе и H_2PO_4 въ окисленномъ перегонѣ. Желудокъ № 2 со спиртомъ свѣченїя не давалъ но при примыненїи трубки собирателя (см. рис.) свѣченїе послѣ $\frac{1}{2}$ часовато дестиллированїя въ трубкѣ появилось.

Изслѣдованїе желудка № 1 обнаружало свѣченїе какъ только закипала вода въ колбѣ. Я не привожу здѣсь объясненїя, какъ велось изслѣдованїе по Митчерлиху, потому что описанїе этой работы, начиная съ пережвѣнїя объекта изъ банки въ колбу, нѣсколько разъ изложено выше. Въ этомъ опытѣ при трехъ разныхъ условїяхъ получили одинаковый результатъ, такъ какъ вездѣ найдено фосфоръ. Но этотъ результатъ можно было предсказать заранее, такъ какъ здѣсь Р было положено довольно много и при томъ условїя, хотя разныя, но все благоприятствующія сохраненїю какъ фосфора, такъ и среды, въ которую помѣщенъ фосфоръ. Этотъ 15 опытъ поставленъ былъ для проверки результатовъ его съ результатами сѣдующаго такого же, но съ малымъ количествомъ фосфора. Сѣристый углеродъ помѣщенный въ банку съ желудкомъ № 3 раньше чѣмъ изслѣдовать послѣдній по Митчерлиху, долженъ былъ быть отдѣленъ отлитїемъ, но такъ какъ его здѣсь не осталось, онъ испарился, то эту операцію производить не пришлось.

О П Ы Т Ь 16.

13 октября 1900 года поставлены три желудка съ фосфорнымъ тѣстомъ, приготовленнымъ такъ, какъ это было сдѣлано въ 15-мъ опытѣ. Но здѣсь каждая порція фосфорнаго тѣста, намазаннаго на слизистую оболочку желудка содержала фосфору 0,001, такъ какъ вся масса тѣста приготовлена изъ сала, муки, воды и 0,003 фосфора, а на каждый желудокъ пошло $\frac{1}{3}$ всей фосфорной пасты. Одинъ желудокъ залить водой, другой спиртомъ, третїй съ 10,0 сѣри. углеродомъ.

При вскрытїи 13 октября 1901 г., т. е. послѣ трехмѣсячнаго храненїя закупоренныхъ герметически банокъ, оказалось, что фос-

форъ сохранился еще такъ, что его можно было обнаружить. Не смотря на обнаруженїе Р свѣченїемъ въ объектѣ, залитомъ водой, все-же лучше заливать материалъ спиртомъ или вводить въ банку CS_2 такъ какъ въ ихъ присутствїи нѣтъ гнѣнія, а отъ гнѣнія въ присутствїи воды въ прїемникъ переходятъ газы органическія, окисляющїеся отъ азотной кислоты. При выпариванїи окисленнаго перегона органическія соединенїя окрашивають сѣрунный перегонъ такъ, что легко ошибиться, продвывая реакцію на H_2PO_4 . Если же мы для того, чтобы освободиться отъ органическихъ соединенїй, станемъ обугливать ихъ, то получаютъ комки угля увлекающїе H_2PO_4 и приходится ихъ промывать и фильтровать. Если органическія вещества недостаточно обуглились, они проходятъ въ фильтратъ, окрашивая его. Приходится снова манипулировать съ углемъ и такимъ образомъ работа осложняется. H_2PO_4 здѣсь не была найдена въ окисленномъ перегонѣ и объясненїе этою нужно искать въ только что изложенномъ. Присутствїе неокисленного за 3 мѣсяца фосфора въ желудкѣ залитомъ спиртомъ доказано было и свѣченїемъ, и открытїемъ H_2O_2 . Свѣченїе наблюдалось сѣдующимъ путемъ. Прїемникомъ служилъ стаканъ съ водой, куда каплями стекалъ перегоняющїеся спиртъ. При паденїи спиртовой капли въ воду происходило свѣченїе. Тогда былъ пережвѣнъ прїемникъ. Второй прїемникъ—стаканъ съ небольшимъ количествомъ спирта, въ который спускается конецъ трубки холодильника. Когда по количеству перегона можно было заключить, что весь спиртъ изъ колбы уже перегнанъ, и въ ней осталась только водная часть, поставленъ былъ третїй прїемникъ—стаканъ съ водой. Если бы въ колбѣ было фосфору больше, чѣмъ перегоняется съ полученнымъ въ перегонѣ спиртомъ, то наступило бы свѣченїе, но такъ какъ свѣченїя больше не было, весь Р перешелъ изъ колбы со спиртомъ. Получивъ, благодаря своевременному замѣненїю прїемника, въ перегонѣ № 2 крѣпкій спиртъ, мы его сохранили, не нагревая. Когда онъ сгорѣлъ, къ малому количеству воднаго остатка прибавлена крѣпкая 1,2 у. в. HNO_3 и эта смесь нагрѣта и выпарена, а въ остаткѣ обнаружено PH_4O_4 . Здѣсь, при спиртѣ, прїемникъ способъ замѣненїя прїемниковъ, легко было обнаружить и свѣченїе и H_2PO_4 . Выше и привелъ способъ обнаруживать свѣченїе въ присутствїе спирта при одномъ прїемникѣ съ трубкой собирателемъ, и H_2PO_4 можно обнаружить, не прибавя къ окисленному спирта, а къ сжиганію его. Здѣсь и вмѣсто окисленїя, по совѣту руководителя моей работой проф. Александра Павловича Дашина, сжегъ спиртъ.

Въ желудкѣ № 3, куда былъ прилитъ CS_2 , тоже найдено неокисленнымъ за три мѣсяца 0,001 фосфору. Изслѣдованїе дѣлалось такъ: большое количество CS_2 ; бывшее въ банкѣ, отлито и сожжено безъ нагреванїя, но въ окисленномъ осадкѣ Р не найдено,

следовательно CS_2 фосфора из объекта не растворит. Последний подвержен пробм Митчерлиха без отпата заране CS_2 , при чем обнаружено свечение, а в перегон, не содержащем органических газов, (да откуда изъ взятые, если в присутствии CS_2 ить гниения), найдена H_2PO_4 . Из результатов последней опыта видно, что для сохранения P и судебнохимического материала выдоте употребляют CS_2 чмз спирта, а последний выдоте чмз воды. Но CS_2 нужно вливать в объект очень немного, чтоб его было достаточно только для испарения, тогда не придется его отделять от объекта, вследствие по Митчерлиху, так как в присутствии большого количества CS_2 вь аппар. Митчерлиха P не свьтится, и во вторых уже малым количеством CS_2 ить будет достигнута: ни окисления, ни гниения быть не может. Насколько выгодно присутствие небольшого количества CS_2 для сохранения материала, настолько избыток его, вь особенности без сыра, неудобен при изследовании по Митчерлиху.

Дело вь томь, что CS_2 кипит уже при 48° . Если сыра ить P будет улетучиваться съ парам CS_2 вь видь смеси газов, и свьтится вь трубкь холодильника не будет, такь какь все пространство этой трубки будет наполнено парам CS_2 , а не воздухомь, не будет образования PH_3 и окисления фосфора, а потому не будет и свьщения.

Для разрьшения этого вопроса, и сдѣлал четыре опыта, заключающихся вь томь, что колба съ водой, P и CS_2 без сыра, внесенная вь аппарат Митчерлиха, подвергалась нагреванию. Вь каждомь последующемь опытѣ уменьшено количество P. Вь первомь опытѣ фосфору взято кусочек вь синичную головку и пять капель сьрнстаго углерода. Сначала еще до кипения воды перегадана CS_2 . Когда началось кипение, свьщение не видно было. Оно появилось на вьсколько мгновений уже послѣ продолжительнаго кипения воды вь козбѣ. Это можно объяснить тьмь, что CS_2 , перегнавшись изъ колбы, обьѣ на стьнках холодильника и во время прохождения оставившейся перегоняющейся воды еще наполняет пространство холодильника своими парам, а потому, хотя фосфоръ теперь перегоняет съ водяными парам, свьщения все же не было. Тогда взято было $\frac{2}{3}$ количества P, взятаго передь этимь, вь козбу налиго тоже 5 капель CS_2 . При кипении воды вь козбѣ холодильникъ на этотъ разъ не охлаждался струей воды, такь что послѣ пятиминутнаго кипения вода холодильника сь нагревалась и потому весь CS_2 , обьшившій на внутренней трубкѣ холодильника, перешелъ изъ нея вь приемникъ; тогда открытъ былъ кранъ, дающій струю воды и холодильникъ остыл, а вьместѣ съ этимъ появилось свьщение. Следовательно если вь объект при изследовании по Митчерлиху CS_2 его нужно не только отогнать изъ банки, но и изъ холодильника для того, чтобы увидѣть свьщение. Но этого можно

достичь только вь томь случаѣ, если фосфору много и CS_2 мало такь что послѣдній перегоняясь не захватываетъ него фосфора. Колба съ фосфоромъ на $\frac{1}{2}$ меньше, чьмъ вь первый разъ, и съ CS_2 вдвое больше чьмъ вь первый разъ подвергалась кипячению раньше съ теплымъ холодильникомъ, а потомъ съ остывшимъ. Свьщение вь остывшемъ холодильнике продолжалось очень не долго. Четвертое изследование производилось съ $\frac{1}{4}$ количества фосфора, взятаго вь первомъ изследовании, а CS_2 вь 4 раза больше. Свьщения замьтить совьсемъ не удалось. Очевидно здѣсь весь P перегадлся съ парам сьрнстаго углерода, поэтому для консервированія судебнохимическаго объекта, вь которомъ подозривается присутствие P, нужно употребить сьрнстый углеродъ, содержащій немного сыра. Получивъ для судебнохимического изследованя на фосфоръ материалъ, вь который влитъ сьрнстый углеродъ и, не зная заране, есть-ли тамъ фосфоръ и сколько его, сльдуетъ отдѣлить отъ общей массы CS_2 и тогда уже внести объект вь козбу аппар. Митчерлиха. Отдѣленный отъ общей массы объекта CS_2 сльдуетъ перегнать и сьечь, предварительно не нагревая, чего легко достигнуть, такь какъ онъ легко горитъ. Сжигать сльдуетъ вывсокомъ цилиндрѣ. Къ остатку прилить немного воды и окислить азотной кислотой. Вь продуктѣ окисления искать фосфорную кислоту.

При этомъ предварительно нужно проверить чистоту посуды и реактивовъ, чтобы вь послѣдней не содержалось и сльдгов H_2PO_4 и др. соединений фосфора. Такое отдѣление сьрнстаго углерода отъ объекта удобно, если CS_2 много или онъ всей своей массой изолировать на днѣ банки. Если же его мало и при томъ онъ вь рыхлой массѣ объекта мелко распределенъ, такь что можно предпологать, что P растворился вь немъ, то сльдуетъ его отдѣлить такимъ простымъ способомъ 1) потому что мы рискуемъ все равно сдѣлать неподное отдѣление, а 2) вь немъ могутъ быть растворены органическия части материала, а всякая примесь вь изследуемой на H_2PO_4 жидкости не желательна, такь какъ дѣлаетъ реакцію не чистой. Вь такихъ случаяхъ сльдуетъ перенести весь материалъ вь козбу и при слабомъ подогревании отогнать CS_2 вь аппар. Митчерлиха съ теплымъ холодильникомъ. Фосфоръ можетъ перегоняться съ CS_2 , но если вь послѣднемъ есть свободная сыра, то P можетъ остаться вь козбѣ и вачать перегоняться только съ водяными парам и тогда будетъ наблюдаться свьщение. Затьмъ нужно будетъ отдѣлить CS_2 отъ перегона, сьечь и окислить остаткомъ, а перегонъ водный окислит отдѣльно. Отдѣляя CS_2 перегонкомъ изъ колбы, мы достигаемъ 1) полнаго отдѣления и 2) чистаго отдѣления безъ растворенныхъ вь немъ соединений. Найдя P и получивъ его вь перегонѣ, сообразуясь съ его количествомъ, приговоряютъ corpus delicti. Холодильникъ при такомъ изследовании

специально согрывать не надо, не следует только впускать из него воду, пока не начнется перегонка воды из колбы и она не согреется парам, тогда бояться присутствия в нем CS_2 незачем и нужно понемногу пустить в холодильник воду. Не смотря на то, что сбраженный углевод является очень полезным и удобным средством, как для консервирования самого объекта, так и фосфора находящегося в нем, он все же не идеален. Мы видели из только что изложенного, что при большом количестве CS_2 без сбраживания объект может не быть свечены. Конечно, отсутствие этой реакции не важно, если получится химическая реакция—сжигание и окисление перегонка даст H_2PO_4 , — все же этого достаточно, чтобы искать другого, более совершенного консервирующего вещества, которое не маскировало бы свечения, сколько бы его ни было-бы, так как количество в объекте этого вещества зависит не от излудителя, а от отравителя лишь, часто не достаточно знакомых с требованиями судебной химии.

Съ этой целью я остановился на формалине, как консервирующей жидкости. Если мы высказались против заливания объекта водой, отъ того что она способствует сильному развитию гниения и брожения, то заливание объекта 1% раствором формалина, съ этой точки зрѣнія, целесообразно, такъ какъ этотъ растворъ вполнѣ предохраняетъ органическую массу отъ этихъ злокачественныхъ процессовъ. Насколько полезно применение съ этой целью формалина, увидимъ изъ слѣдующаго:

Въ колбу съ водой содержащей 10% формалина положенъ кусочекъ фосфору въ сѣкъ 0,065 и изслѣдованъ по Митчерлиху. Какъ только началось кипѣние воды, изъ холодильника появился запахъ, а въ трубкѣ, проводившей пары, появилось свѣтлое фосфорное кольцо перешедшее въ холодильникъ. Свѣчение наблюдалось очень долго. Когда при кипѣнии въ колбѣ осталось немного воды, она помутнѣла. Здѣсь, какъ видно, произошло какое нибудь углощение формалина. Что весь формалинъ еще не перегнался, видно было изъ того, что водный остатокъ въ колбѣ, по прекращеніи кипѣнія 1) имѣлъ запахъ формалина, 2) далъ реакцію на него. Не довольствуясь этой проверкой, мы пробѣтали слѣдующій опытъ съ 10% растворомъ формалина, при этомъ фосфору было взято 0,001. Свѣчение наблюдалось съ самаго начала кипѣнія.

Изъ этихъ двухъ наблюдений видно, что CH_2O ни при какихъ пропорціяхъ не только не мѣшаетъ свѣченію P , но какъ будто благоприятствуетъ, вытѣсняя изъ колбы воздухъ и потому не давая P окисляться въ колбѣ.

Если CH_2O не препятствуетъ свѣченію P , и, консервируя органическую массу, не вліяетъ на окисленіе P , при храненіи объекта, онъ является для насъ цѣннымъ матеріаломъ. Вѣдѣно того чтобы заливать объектъ дорогимъ спиртомъ, который, хотя и консерви-

руетъ объектъ, но не совсѣмъ удобенъ при изслѣдованіи, мы могли бы залить его дешевымъ 1% растворомъ CH_2O . Какъ мы знаемъ, формалинъ хорошо консервируетъ только съ поверхности, не проникая въ толщу ткани, а потому о целесообразности применения его для сохраненія кала и вроты не можетъ быть и рѣчи. Заливая формалиномъ такіе объемистые органы какъ печень, почки, слѣдуетъ ихъ надрубать. Конечно, процессы гниенія и броженія подъ вліяніемъ микроорганизмовъ здѣсь не будетъ, такъ какъ 1% растворъ формалина — достаточно убійственная для нихъ среда. Башка завязанная пузырькомъ, содержащая мозги съ 0,002 фосфора, хранилась съ 26 декабря 1900 г. по 10-ое марта 1901 г. е. 2% мѣсяца. При вскрытіи гнилостнаго запаха нѣтъ, а фосфоръ обнаруженъ свѣченіемъ. CH_2O можно употребить не только въ случаяхъ гдѣ подозрѣвается отравленіе P но и алкалоидами, такъ какъ послѣ 2% мѣсячнаго храненія 0,06 солянокислаго морфина и сбраженнаго атропина въ 10% растворѣ формалина, эти оба алкалоида были мною найдены совершенно неизмѣненными. Последнее позволяетъ намъ пользоваться формалиномъ даже въ тѣхъ случаяхъ когда яда органическаго происхожденія.

Если, изслѣдуя въ аппаратѣ Митчерлиха, удастся уловить свѣчение, если въ присутствіи спирта удастся въ приемникѣ открыть фосфорную кислоту, то вопросъ о присутствіи фосфора въ объектѣ изслѣдованія нужно считать рѣшеннымъ положительно.

Но, если свѣченія нѣтъ, а въ окисленномъ переготѣ найдена фосфорная кислота, можно ли считать отравленіе P безусловнымъ? Конечно, при храненіи объекта въ спиртѣ, спиритомъ углеводъ, или другой средѣ, не дающей внутренностямъ ничь, сохраняющую фосфоръ не окисленнымъ, но мышьякомъ свѣченію фосфора въ аппаратѣ Митчерлиха, фосфорная кислота въ приемникѣ можетъ основаніе рѣшить, что въ данномъ случаѣ было фосфорное отравленіе. Но можно ли признать такое отравленіе, если H_2PO_4 найдена въ окисленномъ переготѣ отъ сильно поглотившихъ внутренностей и если изслѣдованіе по Митчерлиху дѣлалось при условіяхъ совершенно не препятствующихъ свѣченію фосфора, и при томъ якимъ для изслѣдованія по Дюзарю и Блондо была отлита? Въ такомъ случаѣ H_2PO_4 въ окисленномъ переготѣ не есть доказательство P отравленія.

Съ помощью экспериментальныхъ работъ съ P сдѣланъ нѣкъ преимущественно въ періодѣ 1850 — 1890 г. Шереромъ, Липпихомъ, Дюзаромъ, Гофманомъ, Мюллеромъ, Блондо, Нейбауеромъ, Фрезениусомъ, Гатеромъ, Леви и еще многими другими учеными, мы нашли способы сохранять неизмѣненнымъ объектъ судебнохимическаго изслѣдованія, способы ставитъ замѣчательную по своей чувствительности реакцію Митчерлиха въ условія, способствующія этой реакціи въ тѣхъ случаяхъ, когда она нарушается

присутствием посторонних тел. Но, если в руки исследователя попадаетея объект пролежавший в земле, некоторое время или вообще очень долго сохранившийся и потому уже с окисленным фосфором, то решить вопрос об отравлении фосфором не так легко. Способ Дюзара и Блоддо дает возможность обнаружить отравление, если фосфор уже успел окислиться в высокой степени окисления, путем восстановления последних соединений. Но достоверный результат исследования по этому способу рискованно. Его крупная отрицательная сторона заключается в том, что мы, к сожалению, еще мало знакомы с ним, не смотря на то, что он известен уже сорок лет.

Selmi (Ber. der chem. 1876) проверял способ Дюзара и Блоддо на человеческих внутренностях и нашел, что этим способом можно найти РНз и др. газообразные продукты, содержащие Р в нормальных человеческих внутренностях, сравнительно свежих, а в мозгу переспишем даже в большем образовании этих Р содержащих продуктов, а документ работы в этой, в высшей степени интересной области с тех пор не производился. Коберт допускает возможность образования летучих соединений Р путем восстановления нормального Р в животной органической среде при гниении последних.

В наше время, когда экспериментальным путем открыты пенины, которая в самом недалеком прошлом приняла бы как абсурд, не следовало бы оставить без внимания случайного открытия Selmi. Если существует, что уже доказано, брожение сероводное/ мышьяковистоводородное, если микроорганизмы могут приспособляться и сохранять жизнедеятельность при температурах ниже нуля и выше ста градусов, могут жить в атмосфере сжиженного газа, отчего не допустить существования микробов, создающих брожение фосфористоводородное, благодаря которому Selmi удалось получить по способу Дюзара и Блоддо продукты фосфора из объекта, куда Р введен не был. Мы, не останавливаясь на специальных вопросах биологии и бактериологии, не можем не остановиться на вопросе очень важном с точки зрения судебной химии, действительно ли можно получить при гниении животных тканей газообразные продукты, содержащие фосфор. Допустив существование такого брожения под влиянием того или другого микроорганизма, мы поставили ряд опытов при различных условиях, с целью исследовать продукты гниения животных тканей на летучие вещества, содержащая Р или его соединения, и, если таковые получаются, проследить при каких условиях это происходит. Материалом для опытов мы выбрали ткани наиболее богатые соединениями Р: кости и мозг. Раньше чем ставить эти вещества гнить и исследовать

продукты, мы исследовали свежий материал. Для этого некоторое количество мозга помещено в колбу с подкисленной H_2SO_4 , водой и кусочками мрамора. Колба соединена с аппаратом Митчерлиха. Свечение не обнаружено, из колбы перегоняется вода и летучие продукты с запахом пригорелых органических веществ. Перегонь попадает в приемник с нейтральным раствором серебра. Последний мутится, затем получается чернотурный осадок. Осадок промывает, исследовать в аппарат Марша, а другая его часть окислена царской водкой и осаждена на H_2PO_4 . Оби реакции дали отрицательный результат; исследование другой части объекта по способу Дюзара и Блоддо тоже дало отрицательный ответ при поисках соединений фосфора.

Из этого видно, что животная ткань наиболее богатая соединениями Р, в свежем виде при судебнохимическом исследовании по новым существующим методам не дает каких либо реакций на фосфор, и потому у исследователя не может быть сомнения, получалась ли реакция на фосфор от фосфора, введенного, как яд, или от фосфора, как нормальной составной части испытуемого материала. Этот опыт был продлан 3 раза и результат получался тот же. На этом основании, исходя на отравление фосфором и имея объектом внутренности от свежего трупа, должно такое отравление признать, если получалась она из трех реакций: фотохимическая Митчерлиха, фотохимическая Дюзара и Блоддо или химическая.

Если бы предметом судебнохимического исследования были внутренности, только что извлеченные из свежего трупа, можно было бы ограничиться последними опытами, но обыкновенно материалом судебнохимического исследования бывают внутренности, долго хранившиеся после извлечения из трупа, да к тому же часто от старого трупа. Возможно ли здесь фосфористоводородное брожение или другой восстановительный процесс? Р в организм находится в виде блангового соединения и преимущественно в виде кальциевой соли фосфорной кислоты.

Нерпат (1865 г. VII p. 573 Pharm. журн.) нашел, что водород действует восстанавливающим образом на фосфорнокислый натр. Но Фрезеауэ и Нейбауэр проверили это, как они говорят, самым тщательным образом, и решительно отрицают возможность такого восстановления: фосфорная кислота—соединение настолько прочное, что даже высокая температура не вызывает в нем какой либо диссоциации, поэтому допустить возможность восстановления его водородом, трудно уже теоретически. Если же можно допустить такое восстановление, то только под влиянием сильных дятелей. По аналогии мы можем допустить существование такого дятеля среди мира микроорганизмов. С целью выяснить, возможно ли получение путем восстановления

ния тканей каких либо продуктов, дающих свойственные фосфору реакции, были поставлены следующие опыты.

Опыт 17.

12-го Декабря. В стеклянную банку помещено гнилое мясо и немного раствора фосфорнокислого натра. Банка закупорена пробкой и залита парафином. 1-го февраля т. е. спустя почти 1½ с лишним месяца хранения банка вскрыта. Реакция Шерера дала черные обильные бумажек. Наружный осмотр до вскрытия банки показал: шпатель мяса светло красный (положено было мясо чернокрасного цвета), на поверхности массы много крупноузловой гниль сберега цвета. Реакция Шерера не дала ответа, т. к. почернение обильных бумажек может быть и от могущего образоваться при брожении H_2S , от органических газов и от PH_3 . К содержимому банки прибавлено воды и все перенесено в колбу. Эта колба плотно закрыта гуттаперчевой пробкой с двумя трубками, одна из которых доходит до колбы, а другая соединена с аппаратом Киппа, вырабатывающим водород, предварительно проверенный на чистоту от PH_3 и ASH_3 и H_2S . Другая трубка маленькая, она согнута как и первая под прямым углом и соединена с трубкой, входящей в стеклянку с нейтральным раствором азотнокислого серебра. В малой трубке, соединяющей колбу с приемником в отверстие лежит вата во избежание перебарывания жидкости из колбы. В устроенном так приборе водород проходил 2 суток из аппарата Киппа в колбу с объектом, а оттуда в раствор серебра. Из раствора серебра в первые 3 часа работы аппарата ничего не выделялось, затем жидкость стала приобретать желтобурый цвет и наконец, появилась муть. За двое суток образовался черный мелкий тяжелый осадок. Прекратив на время выделение водорода, прибор мы установили так, что колба стояла на водной ванне. Свою функцию тока водорода, мы подогрели объект 8 часов, при чем температура в колбе доходила до кипения жидкости. Тогда во избежание кипения горькая отнималась от ванны. В приемник газа осадок отфильтрован, промыт на фильтр, смывает с него и разделяет на две порции. Меньшая исследована в аппарат Марша на PH_3 . Последнего открыть нельзя было, так как выходящий газ горел пламенем характерным для H_2S . Внутренний конус синефиолетового цвета при выходе из платиновой трубки, надтой на стеклянную превращался при ставлении холодной фарфоровой пластики в большой язык. Яркогорячий синефиолетовый пламень, а не смаргадосенный. Иногда можно было momentarily заметить зеленоватый флюк верхнего конуса пламени, но это недостаточно характерно для PH_3 .

Правда выходящий газ имел запах, похожий на запах фосфористого водорода, напоминающий запах чеювоку и гнилой рыбы, но эта реакция не может быть принята, т. к. этот запах свойствен AsH_3 и другим газам. Для того, чтобы проверить, не маскируется ли пламя PH_3 пламенем сберега водорода, мы прилили в аппарат фосфористого серебра с водой. Шпатель пламени не изменился, следовательно в присутствии H_2S фосфористый водород по Маршу открыть нельзя. Его можно открыть, как показали дальнейшие наблюдения, если PH_3 в аппарат будет на много больше чем H_2S . Большую часть полученную из серебра осадка мы окислили разбавленной царской водкой, при подогривании на парях до испарения всей жидкости. Сухой остаток обработан горячей слабой азотной кислотой. Жидкая часть отфильтрована через хорошо промытый фильтр от полученного хлористого серебра. Последний на фильтр промыт, промытая вода смешана с первым фильтром и все выпарено до 5 сс. Полученная таким образом жидкость испытана на присутствие H_2PO_4 молибденовою смесью. Реакция удалась. Характерный желтый осадок фосфоромолибдатовой соли молибденовой кислоты отфильтрован, промыт и растворен в аммиаке. Из этого раствора магnezийною смесью осаждена аммиачномagnezийная соль фосфорной кислоты. В фильтрате от желтого осадка найдена сярная кислота. Таким образом мы получили, что при 1½ м. хранения раствор фосфорнокислого натра в гнилой среде с брожением без доступа воздуха и при обработке потом водородом, получаются продукты газообразные, восстанавливающие из нейтрального раствора серебра PH_3 . Нужно лишь заметить, что в этом опыте, как и в других аналогичных, PH_3 получен имело с H_2S и последнюю постоянно получалось больше.

Получив в опыт 17, что в гниющей среде H_2PO_4 может замываться и редуцироваться мы поставили гнить мозг и кости и исследовали продукт этого гниения. Кроме того поставили сохранить банку мозгов, но прилили CS_2 для того, чтобы сравнить результаты хранения мозгов с CS_2 и без него, Hagen и Wolfert (Chem. Centralbl. 1893) сообщают, что в одном случае уанк на Р отравление не было, но было подозрение. При вскрытии и медицинском осмотре картины фосфорного отравления не было. Химическим путем нельзя было обнаружить Р, но при дистиллировании объекта получены газы, содержащие фосфор. Так как объект был несвежий и т. к. отравление не было обнаружено медицинским осмотром и фосфор, как таковой, не был найден, то авторы не ршились высказаться, вышеозначенный Р содержащий газ есть продукт гниения нормальных внутренних или соединения, получившееся от фосфора, введенного как лд

Опыт 18.

От 15 Декабря 1900 г. до 15 Января 1901 г. гнло 400,0 мозговой массы в банку, герметически закупоренной. При вскрытии масса состояла из сухих кусков и темной жидкости и испускала резкий неприятный запах. Реакцию Шерера мы производили, не вынимая объекта из банки, поставленной в воду в 40°. Обь бумажки и серебряная, и свинцовая чернила через 5 минут. Реакция продвигалась 3 раза. Изъ этого нужно заключить, что в банке есть газы, восстанавливающие изъ раствора серебра и свинца черный осадок. Поставив банку в воду в 60° С, мы закупорили ее пробкой с газотводной трубкой. Последняя соединена и опускается в широкогорлую банку с водой. Въ нее же опущена красная лакмусовая бумажка, которая при дистилляции газовъ изъ объекта в банку с водой посинѣла, а изъ воды пошелъ отвратительный запахъ. Изъ этого видно, что во время мысленно шения образовались въ массѣ летучіе при низкой температурѣ газы основано характера. Эти газы не растворяются въ воду, что видно изъ того, что банка съ водой, не будучи закрыта, простоявъ ночь, перестала пахнуть, а бумажка въ ней, раньше посинѣвшая, опять стала красной. Вода изъ приемника черезъ ночь не вызвала уже реакціи въ растворѣ ляписа и свинца, а при окисленіи приемника HNO_3 не обнаружено H_2PO_4 .

Опыт 19-ый.

Вскрывъ другую банку съ объектомъ, гнившимъ тоже мѣсяць, мы исследовали его по Шереру. Результатъ получился, какъ и въ 18-мъ опытѣ. Тогда, раздѣливъ объектъ на двѣ равныя части, одну мы подкисили слабой H_2SO_4 и исследовали въ аппаратѣ Митчерлиха. Свѣченія не было, въ приемникъ съ растворомъ ляписа еще до кипѣнія жидкости въ колбѣ перетолкались газы выдѣляющіеся чернымъ осадкомъ. Реакція пошла еще энергичнѣе при кипѣніи воды въ колбѣ. Полученный осадокъ промытъ на фильтрѣ и окисленъ парковой водой, но H_2PO_4 въ продуктѣ окисленія не найденъ, не смотря на очень тщательную работу. Вторую половину объекта мы такимъ же путемъ обработали и продуктъ этой обработкѣ—черный осадокъ въ приемникъ съ ляписомъ, исследовать въ аппаратѣ Марша для того, чтобы проверить это PAg_2 или Ag и его соединеніе съ органическими газами, полученными при гніеніи мозга. Чистота выделяющагося водорода была проверена пламенемъ его. Когда въ работающій аппаратъ Марша была влита вода и полученный черный осадокъ, выделяющійся водородъ сталъ пахнуть

гнильемъ, но характернаго запаха PH_2 не было. Зажженный газъ изъ аппарата Марша горѣлъ пламенемъ характернымъ для H_2S даже при частомъ затухиваніи и новой вспышкѣ. Наблюденіе дѣлалось какъ въ темнотѣ, такъ и при электрическомъ свѣтѣ. Синеватый цвѣтъ пламени дѣлался еще болѣе яркимъ при приставленіи холодной фарфоровой пластины, а характернаго зеленого дыма PH_2 замѣтить не удавалось. Какъ запахъ газа, такъ и цвѣтъ его пламени доказываютъ, что PH_2 здѣсь не было. Частое зажиганіе газа буназевой горѣлкой привело къ слѣдующему случайному наблюденію. Стекляная трубка, изъ которой выходитъ газъ, сильно нагрѣлась и почернѣла съ внутренней стороны. Такое почернѣніе можетъ образоваться при обугливаніи органическаго вещества. Дѣйствительно, промывъ хорошо трубку раньше водой, а потомъ кислотами HCl и HNO_3 , мы убѣдились, что это почернѣніе отъ угля. Следовательно, черный осадокъ, полученный въ аппаратѣ Митчерлиха изъ раствора ляписа, не Ag_2P , а восстановленное серебро и соединеніе его съ органическими газами.

Опыт 20.

Этотъ опытъ производился нѣсколько иначе. Черный осадокъ изъ ляписа былъ полученъ обработкой мозговъ, гнившихъ мѣсяць въ колбѣ дѣлительнымъ водородомъ. Этотъ осадокъ промытъ и половина исследована въ аппаратѣ Марша, другая половина окислена. Водородъ, выходящій изъ колбы, отдаетъ отвратительнымъ запахомъ. Въ окисленномъ разбавленной парковой водой осадкѣ найдено H_2PO_4 и H_2SO_4 . При исследованіи осадка въ аппаратѣ Марша, по запаху выделяющагося водорода, фосфористый водородъ нельзя было обнаружить.

Пламя газа, какъ и при 18 и 19 опытѣ было характерно для H_2S , но, такъ какъ въ этомъ опытѣ P уже найденъ окисленнымъ осадка такого же, какъ этотъ, нужно было предположить, что здѣсь тоже должно быть соединеніе P , но пламени PH_2 не видно, потому что оно маскируется пламенемъ H_2S . Для проверки этого мы пришли въ продолжавшійся работать аппаратъ съвѣжеполученный чистый Ag_2P . Ни запахъ газа, ни цвѣтъ пламени не измѣнились, а между тѣмъ половина количества Ag_2P , исследованная параллельно въ другомъ аппаратѣ Марша безъ H_2S , ясно обнаружена. Изъ этого нужно заключить, что и другіе органические газы настолько маскируются въ аппаратѣ Марша PH_2 , что открыть послѣдній въ смѣси ихъ нельзя. Послѣдній опытъ показалъ, что при маломъ количествѣ PH_2 въ присутствіи H_2S его нельзя открыть аппаратъ Марша. А при восстановленіи сильно гнившихъ мозговъ дѣлательнымъ водородомъ получаютъ газобразные продукты S и P , дающіе осадокъ

доку из раствора януса в видь Ag_2P , Ag_2S и др. и что в этом осадкѣ можно открыть Р окисленіемъ осадка, но не вг аппаратъ Марша.

При изслѣдованіи гнившихъ мозговъ вг аппаратѣ Митчерлиха мы не обнаружили летучихъ соединений фосфора, по открытіи ихъ по Дюзару. Спрашивается, эти соединения являются-ли продуктомъ гніенія или дѣйствія дѣятельнаго водорода?

Если эти продукты получаются при гніеніи мозга, богатаго Р, мы получимъ ихъ и вг другихъ опытахъ. Наиболее благоприятная температура для развитія микробовъ 36° , поэтому дальнѣйшіе опыты съ этой цѣлью мы вели вг термостатѣ при 36°C .

Опытъ 21.

Вг термостатѣ поставлена герметически закупоренная банка съ начавшимъ уже гнить мозгомъ человѣческимъ. Температура вг термостатѣ 36° . Объектъ сохранился вг немъ 10 дней. При вскрытіи обнаружено: отвратительный запахъ, масса желтобурная по Шереру дала черныя обихъ бумажекъ. Объектъ перенесенъ вг колбу, подписанную H_2SO_4 и изслѣдованъ вг аппаратѣ Митчерлиха. Свѣченія не было, H_2PO_4 вг окисленномъ перегонѣ не найдено.

Опытъ 22.

25 Января вскрыта банка, поставленная вг термостатѣ 10-го т. е. хранившаяся 15 дней. Какъ и при 21-мъ опытѣ, при вскрытіи обнаруженъ отвратительный запахъ. Реакція Шерера дала почернѣніе обихъ бумажекъ, причемъ реакція на серебряную бумажку получилась раньше и чувствительнѣе. Изслѣдованіе по Митчерлиху свѣченія не дало, по перегонѣ отъ колбы, попадающей вг приемникъ съ нейтральнымъ растворомъ януса, осадилъ изъ осадкаго черная осадокъ. Отфильтрованный и промытый осадокъ раздѣланъ на 2 порціи; часть изслѣдована вг аппаратѣ Марша. Цинкъ и сѣрная кислота проверены на чистоту отъ H_2S , PH_3 , AsH_3 . Запахъ газа, выдѣляющагося изъ аппарата Марша, напоминать запахъ, характерный для PH_3 , во пламя этого газа было сходно съ пламенемъ горящаго H_2S . Подробности изслѣдованія пламени мы не приводимъ, такъ какъ оно совершенно тождественно съ изслѣдованіемъ пламени вг опытѣ 19-омъ.

Не обнаруживъ ничего въ выходящемъ изъ аппарата Марша газѣ кромѣ H_2S и горящихъ органическихъ газовъ, но замѣтить появленіе иногда зеленоватаго окрашенія пламени и заподозривъ, что H_2S маскируетъ H_2P , мы пришли вг аппаратъ фосфористаго

серебра вг количествѣ едва большемъ, чѣмъ было изслѣдуемаго осадка. Сначала цвѣтъ пламени газа не измѣнялся, затѣмъ внутренней кушетъ пламени сталъ попеременно мѣнять цвѣтъ синефиолетовый на зеленый и наоборотъ. При притавленіи пластинки къ пламени, язычекъ его былъ окрашенъ то въ синефиолетовый цвѣтъ, то въ зеленый, то въ среднее между синимъ, зеленымъ и оранжевымъ. Но чистаго зеленого пламени долго наблюдать не удалось, такъ какъ эти измѣненія чередовались очень быстро, каждая одна или двѣ секунды. Изъ этого видно, что пламя PH_3 маскируется другимъ пламенемъ, подобнымъ H_2S ; и открыть его вг присутствіи послѣдняго нельзя, такъ какъ, если гніеніе внутреннею было то, H_2S постоянно получается. Если же при судебно-химическомъ изслѣдованіи не только свѣжихъ, но и уже сгнившихъ внутренностей PH_3 по Дюзару и Блондо найдено, то нужно признать отравленіе фосфоромъ, такъ какъ фосфоръ, какъ нормальная составная часть организма, этимъ способомъ вг присутствіи H_2S и другихъ органическихъ газовъ открыть быть не можетъ, по своему малому количеству. Впрочемъ, реакція пламени вг аппаратѣ Марша не имѣетъ значенія вг судебно-химической практикѣ тамъ, гдѣ объектъ этой реакціи содержитъ вещества маскирующія зеленый цвѣтъ пламени PH_3 . Вторую часть полученнаго нами осадка изъ раствора серебра мы окислили вг азотной кислотѣ, прибавили немного царской водки и отдѣляли AgCl , выпаривъ жидкость съ промывными водами отъ AgCl до 5,0. Въ послѣднемъ найти H_2PO_4 не удалось.

Сѣрная кислота вг окисленномъ осадкѣ найдена.

Какъ видно, при изслѣдованіи мозговъ гнившихъ вг термостатѣ, 2 недѣли, по Митчерлиху нельзя обнаружить фосфора отъ продуктовъ гніенія веществъ, содержащихъ фосфоръ. Что чистаго фосфора, свѣтлѣющагося вг аппаратѣ Митчерлиха не образуется мы могли овидать уже на основаніи теоріи, что касаетъ продуктовъ газообразныхъ, содержащихъ фосфоръ, мы еще не можемъ окончательно высказаться, такъ какъ изслѣдованіе по Митчерлиху не можетъ дать отвѣтъ на этотъ вопросъ. Изъ этого видно, что вг аппаратѣ Митчерлиха нельзя открыть Р тамъ, гдѣ онъ введенъ не былъ. Такъ какъ мы нашли, что при изслѣдованіи по Митчерлиху не не открывается Р. гніющихъ вг термостатѣ мозговъ, то мы можемъ къ этому способу отнестись еще съ большимъ доверіемъ чѣмъ раньше, и заняться изученіемъ вг этомъ направленіи способомъ Дюзара. Если допустить, что вг термостатѣ гніеніе разлагаетъ Дюзара. Если допустить, что вг термостатѣ гніеніе разлагаетъ бѣлки, содержащія Р, а получаются соединения Р. съ кислородомъ или водородомъ, мы должны согласиться съ тѣмъ, что эти соединения не есть высшая степень окисленія фосфора и кислорода вродѣ H_2PO_4 . Все же остальные ишія соединения легко восстанавливаются водородомъ и даютъ PH_3 . По нужно допустить, что не окислительный процессъ можетъ происходить съ Р. органи-

ческого соединения, а восстановительный, так как и гниение и брожение, без доступа воздуха, обуславливаются *амлятием* водорода из органического вещества. Во всяком случае соединения фосфора, могущия образоваться при гниении должны быть летучи и должны реагировать на водород так или иначе. Что по способу Дюара и Блондо открывается фосфор в перегнившем объекте, там, где его не было, мы видели из результата 19 опыта. Но если при гниении происходит разложение вещества с образованием летучего Р, содержащего газа, мы должны будем еще раз получить его пропусканием дымчатого водорода, что мы сделали при опыте 23.

О п ы т ь 23.

Мозговая масса подвергалась гниению 15 дней без доступа воздуха в термостате при 36°. При реакции по Шереру почернела бумага серебряная, а потом свинцовая. Объект внести в банку с промывашей банку водой. Когда закрыта пробкой с двумя трубками. Одна, опускающаяся до дна колбы соединена с апл Киппа, вырабатывающим водород, и другая трубка малая соединена с промывалкой Дрекслера, содержащей раствор Рb ($\text{СН}_2\text{О}_2$). В последнюю трубку вложена стеклянная вата и кусочек марли для задержки могущего быть перебарывания материала из колбы. Промывалка соединена трубкой с колбочкой содержащей нейтральный раствор янтра, так что эта труба доходит до дна колбочки. В устроенном так приборе водород из аппарата Киппа проходит в колбу с объектом в промывалку с Р ($\text{СН}_2\text{О}_2$) и в раствор янтра. Так водород пропускаться через прибор зтом 2 суток, послѣ чего не разная прибора, колбу мы поставили на паровую баню и пропускали водород еще 6 час. через горячий объект. В результате в растворе свинца и в растворе янтра получился осадок. В промывалке сначала появилась белая муть, потом оседал черноватый осадок. В янтри не скоро появилось бурое окрашивание, а затѣм начал осесть черный осадок. Осадок из янтра обладает запахом гнилой рыбы. Изследованіем промываго осадка в аппарат Марша, пламя РН не обнаружено, но обнаружены органические газы.

Другая часть осадка, осѣвшего из раствора янтра в приемник газа, растворена в крѣпкой азотной кислотѣ. Къ жидкости тоже прибавлена азотная кислота и все смешано. Нагрѣвая на парях эту смесь в фарфоровой чашкѣ мы понемногу прибавляли соленой кислоты для осаждеия серебра. Когда вся вода и избыток кислоты выпарились, чашка снята с первой банки и въ ней прибавлена немного разведенной 1:3 азотной кислоты для раст-

ворения и отмыванія сухого остатка въ чашкѣ. Эта азотная кислота отфильтрована, чашка промыта дважды дистиллированной водой профильтрованной через тот же фильтр. Весь фильтрат выпарен до 3,0, въ нѣхъ молибденовой смѣсью продлана реакция. Результат получился отрицательный. Но получив реакцию на H_2PO_4 , мы продлали реакцию на H_2SO_4 . Хлористый барій осадил характерный осадок, не растворившійся при прибавлении соленой кислоты. В промывном приборѣ Дрекслера съ раствором уксусосвинцовой соли во время работы аппарата оседал черный и белый осадки. Хотя уксусно-кислый свинец и применяется при способѣ Шерера на томъ основаніи, что РН на эту соль не дѣйствуетъ, по это не совѣмъ вѣрно. Фрезениусъ указалъ еще въ началѣ восьмидесятыхъ годовъ, что РН на бумажку смоченную Рb ($\text{С}_2\text{H}_3\text{O}_2$) тоже реагируетъ, хотя не такъ быстро, какъ на янтри. Заподозривъ въ осадкѣ изъ раствора уксусосвинцовой соли соединене фосфора, мы все содержимое прибора Дрекслера перенесли въ упарительную чашку, промыли приборъ разведенной 1:3 азотной кислотой и послѣднюю прилили въ чашку. Когда осадокъ при нагрѣваніи на паряхъ растворился въ азотной кислотѣ, и все содержимое чашки выпарили до приблизительно 50,0, то зтотъ растворъ мы подвергли дѣйствию свинцоваго водорода для осаждеия свинца. Затѣмъ зтотъ осадокъ свинцоваго свинца отфильтровали и промыли; фильтратъ и промывные воды слиты вмѣстѣ, выпарены до 3,0 жидкости и въ послѣдней продлана реакция на H_2PO_4 . Получилось характерное желтое окрашивание перенесшее при осаждеии въ желтое кристаллическій осадокъ. Подъ микроскопомъ осадокъ состоялъ изъ кристалловъ кубической системы. Зтотъ осадокъ былъ отдѣленъ на фильтръ и растворенъ въ NH_3 , и изъ послѣднго выдѣленъ кристаллическій осадокъ фосфоромолибдально-амоніевой соли. Получивъ такой результатъ мы должны прийти къ заключенію, 1) что изъ уксуснокислаго свинца РН осаждаетъ соединене фосфора съ свинцомъ, 2) что промываетъ РН въ уксусномъ свинцѣ, чтобы очистить его отъ H_2S , нельзя, такъ какъ и РН реагируа на свинецъ, останется въ промывалкѣ. Главное, что даю намъ изследованіе содержимаго промывалки—это получене газообразнаго соединенія при воздѣйствіи водорода на гнившие 15 дней в термостатѣ мозги. Теперь понятно, почему при нагрѣваніи по Шереру бумажка, смоченная растворомъ янтра реагировала гораздо быстрее чѣмъ бумажка, смоченная растворомъ свинца. Результатъ изследованія по Шереру показываетъ, что газы, содержаще Р, образовались до дѣйствія водорода; послѣдній только способствовалъ вытѣсненію этихъ газовъ или довершенію процесса, начавшагося еще в термостатѣ. Какой это процессъ мы не знаемъ, но имѣемъ основаніе думать, что зтотъ процессъ фосфористоводороднаго броженія. Не доволь-

стнулся результатом одного исследования, мы в аппарат, состоящий из аппарата Киппа, колбы с объектом и приемника с раствором нейтрального януса, но уже без промывательного прибора сделали еще несколько исследований.

Опыт 24.

30 января вскрыта банка, поставленная в термостат 10-го января. Банка герметически закупорена. В ней находился червчатый мозг, положенный уже после того как начал гнить. Хранился он в термостате при 36°C 20 дней. При вскрытии банки обнаружен отвратительный запах гнилы и кала. Немедленно прилита в банку холодная дистиллированная вода, по избывание улетучивания газов.

Реакция Шерера получилась на обоих бумажках моментально, причем чувствительные оказались бумажка, смоченная янусом. Из банки содержимое (густая, сырая масса) с прилитой водой перенесено в колбу с плотнозакрывающей гуттаперчевой пробкой. В последней две трубки, одна соединить колбу с аппаратом Киппа, другая с приемником.

В последнем нейтральном растворе AgNO_3 . Водород из аппарата Киппа проходил в колбу наполненную $\frac{2}{3}$ пространства мозговой массой и водой, и отсюда в приемник. Мозговой массы было положено при постановке опыта 200,0. Аппарат работал 2 суток, после чего колба поставлена была на паровую баню, и при таком условии аппарат работал 4 часа. В результате в приемник осел тяжелый черный осадок. Этот осадок начал появляться уже при двух часовой работе аппарата. Прекратив работу и разняв прибор, мы отфильтровали осадок, промыли и разделили на 2 порции. Одна пошла для исследования на РН, по Блондо, а другая была окислена царской водой и по отделении от AgCl испытана на H_2PO_4 . *Последняя найдена мелибденовой смесью и проверена переводением в мангано-аммониевую соль фосфорной кислоты.* В первой порции осадка от серебра, предназначенной для исследования по Блондо не удалось найти РН₂, так как H_2S маскировал цвет пламени характерный для РН₂. Запах газа из аппарата Марша, хотя и походил на запах РН₂, но доверяться этой реакции нельзя.

Следующие опыты 25, 26, 27-ой были проданы совершенно одинаково как и только что описанные. — *Результаты* получены совершенно *тождественные*. Кроме того проданы 3 опыта над костями. В банку положены разбитые в кусочки сырые кости, туда же положено около 10,0 гнивших мозгов. Банки закрыты герметически. Но раньше чем исследовать все эти объекты на детуция соединения фосфора, я проверил чистоту реактивов. Из

посуды, откуда был взят раствор уксусосвинцовой соли для исследования 23-го опыта взято столько же раствора, прибавлено туда азотной кислоты, которую мы вели окисление, и немного воды. Эта смесь исследована на H_2PO_4 после того как осевший был осадок H_2S , которым мы вели работу. — *Но РН₂ не получилась, следовательно присутствие фосфора в приемник нельзя приписать ничтожному материалу.* По совету профессора А. П. Дианна, был поставлен опыт для изучения влияния РН₂ на раствор $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Это было продано, с замкнутой колбой с объектом, колбой с ртутным раствором NHO и кусочками Р., стоящую на водяной бане. При трех часовой работе аппарата Киппа из раствора $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ вынал светлосерый осадок. Исследование как и раньше, раствора и осадка Рb обнаружило H_2PO_4 , которая была найдена и в приемник с раствором януса. Убедившись в том, что найденный фосфор перешел из объекта, стоявшего в термостате при 36°C 2 недели и проверив это еще несколькими опытами, поставленными одновременно и исследованными 2-го февраля, 3-го, 6-го мы уже окончательно можем высказаться за существование процесса, вызывающего разложение органических соединений до образования фосфорного газа. Из опыта 13 мы видели, что этот газ основного характера, а неудача открытий его в аппарат Митчеллиха, предварительно подкислив объект H_2SO_4 только подтверждает это так как фосфонное основание с кислотой дает соединение, не перегоняющееся при кипячении.

Такие результаты мы не можем не признать серьезными. Если эти фосфонны газы получаются под влиянием анаэробных микроорганизмов, то в казуистических случаях, которые встречаются в литературе фосфорного отравления, найдется, быть может, тоже их зависимости от них.

Опыт 28, 29, 30.

10 января в термостат поставлено 3 банки с массой из мелкоизрубленных костей и 10,0 гнивших мозгов. Банки закупорены. Вскрыты они 1, 3, 5 февраля. — Содержимое подвергалось такому же исследованию на фосфонные соединения, как объект трех предыдущих опытов. Результаты получились одинаковые, поэтому мы их перечислим кратко. *Полученный из раствора януса осадок не дал флюоресцентной реакции, но дал при окислении H_2PO_4 .* Следовательно эти фосфонные соединения получают не только при гниении мозгов, но и костей. Дальше мы увидим, что совсем не надо герметически закрывать посуду, в которой происходит гниение массы, для того чтобы получить эти продукты. Достаточно того-то слоя массы, чтобы такое гниение происходило на дне ее.

Опыты 31. 32. 33.

Мозговая масса хранилась в термостат 15 дней при 36°. Банки были прикрыты тонкой бумагой. Толщина слоя в банке была 2 вершка. Объект был перенесен в колбу и здесь подвергался действию проходящего из аппарата Киппа водорода. Последний затеял попадать в раствор лишка, а осадок *при окислении* был H_2PO_4 . Имья в запас в двух закрытых банках 400, о медко разрубленных костей с небольшими количеством гнилого мяса и CS_2 , я рывшил изследовать какое влияние оказав тут CS_2 . Объекты стояли два мѣсяца съ 12 декабря по 10 февраля сдѣдующаго года. CS_2 было в каждой банке по 5, о. Казалось бы, что здесь не могло быть никакого процесса, дающаго летучия Р. соединения, но разь остановившись на экспериментальномъ методѣ изследования, мы подвергли таковому и эти объекты.

Опыты 34. 35.

Банки при вскрытїи не издавали запаха ни CS_2 , ни гнили, изъ чего видно, что весь CS_2 уже улетучился. Пропуская черезъ объектъ водородъ изъ аппарата Киппа вь растворъ лишка, мы получили вь обоихъ случаяхъ чернїй осадокъ давший по окисленїи H_2PO_4 . Изъ этого слѣдуетъ, что не только при азїробомъ или азобомъ гнїенїи, но даже вь присутствїи такого консервирующаго вещества какъ CS_2 происходитъ восстановительный процессъ, дающїй летучїя фосф. соединения. Но если CS_2 служить хорошымъ консервирующимъ веществомъ отъ окислительныхъ процессовъ, вытѣсня изъ колбы воздухъ, то восстановительнаго характера процессамъ, какъ видно, око не мѣшаетъ.

Имья вь виду всю важность полученныхъ результатовъ этихъ опытовъ, мы не могли отнестись вь нимъ съ довѣрїемъ, не провѣривши снова чїстоту препаратовъ, служившихъ намъ при этомъ. При этомъ цїнкъ и H_2SO_4 были изследованы вь-аппаратѣ Марша. 1) Выдѣляющїейся водородъ не давалъ реакцїи на PH_3 , AsH_3 и H_2S 2) Нейтральный растворъ лишка изъ посуды, гдѣ мы брали все время, изследованъ на H_2PO_4 —отвѣтъ отрицательный. 3) Установивъ приборъ съ аппаратомъ Киппа, который мы использовали для послѣднихъ изследованїй такъ, какъ при этихъ работахъ, но замѣнивъ колбу съ объектомъ, колбой съ дистиллированной водой, мы пропускали 2 сутокъ водородъ. Вь растворѣ лишка получился очень незначительный осадокъ, но H_2PO_4 по окисленїи вь немъ не найденъ. Поэтому можно надѣяться на правильность полученныхъ результатовъ.

И такъ, указанїя Selmi и предположенїе Коберта, что при гнїенїи внутренностей можетъ образоваться летучее соединенїе фосфора, оказалось справедливымъ.

Мы не остановимся на болѣе подробномъ изученїи процессовъ, дающихъ эти соединенїя, и на болѣе подробномъ изученїи самаго соединенїя, такъ какъ это отклѣкло бы насъ отъ судебнохимической задачи выслїить практическое значенїе того или другаго способа изследованїя, но изученїе этихъ вопросовъ имѣетъ серьезное значенїе и желательно, чтобы они не долго оставались неразрѣшенными.

Раньше чѣмъ накопить работу мы считаемъ своимъ долгомъ продѣлать еще разъ изследованїе одного и того же объекта вь видѣ гнїившихъ два мѣсяца мозговъ разными методами: Митчерлиха и Дюзара. Для этого мозговая масса вынута изъ банки и раздѣлена на двѣ части.

Одна часть съ водой вь колбѣ дистиллировалась по способу Митчерлиха 2 часа, вь продолженїи которыхъ перегонъ попадалъ вь растворъ лишка и осаждалъ чернїй осадокъ. Последний былъ промытъ и изследованъ на Р. окисленїемъ H_2PO_4 , не найденно. Изследованїе другой части этого же объекта по Дюзару и Блондо дало противоположный результатъ, тамъ вь прїемникѣ найденъ Р вь видѣ Ag_3 .

Уже изъ этого видно, что изследованїе по Митчерлиху несравненно надежнѣе, чѣмъ всякое другое, такъ какъ нормальный Р. организма по этому способу не открывается и мы, прїбѣгая къ нему, не рискуемъ впасть вь ошибку, принявъ фосфоръ организма за фосфоръ введенный какъ постороннее тѣло, послѣдствїемъ чего можетъ быть ошибочное обвиненїе подсудимаго.

Заканчивая работу, считаю приятнымъ для себя долгомъ высказать искреннюю благодарность глубоко уважаемому профессору Александру Павловичу Дїаннину, какъ за предложенїе темы, такъ и за руководство ею.

Чувствую и считаю необходимымъ высказать искреннюю признательность и сердечную благодарность глубокоуважаемому Ассистенту при кафедрѣ химїи Дмитрїю Мильнїичу Цвѣту за его широкую помощь какъ цѣнными указанїями и совѣтами, такъ и симпатичнымъ, истинно товарищескимъ отношенїемъ вь работающимъ подъ его наблюденїемъ, оказывая при этомъ сильную нравственную поддержку вь тяжелую минутъ.

В Ы В О Д Ы.

1) Не следует дробить судебнохимический объект на несколько порций и наоборот, несколько объектов так, например: рвоту, желудок не следует исследовать одновременно.

2) Исследование мочи и крови при отравлении Р. не обязательно.

3) При исследовании на Р. реакция Шерера полезна, как предварительная, а не решающая. Продолжать ее следует, не вынимая объекта из посуды, в которой он хранился. Применять эту реакцию по способу Nagel'a неудобно.

4) Различные способы извлечения Р. растворителем могут служить только как вспомогательные, если имеется еще неисследованный объект к дду, где Р. уже найден. Лучшим из них следует считать способ Дюзара.

5) Лучшим и наиболее надежным способом исследования на Р. следует считать способ Митчерлиха с фотофорической и химическими реакциями при установке аппарата и в условиях применения, как он выработан и применялся нами.

Если в колбе имеются легко летучее, мнимоосветное вещество, козбу следует подогревать понемногу, а холодильник вначале не охлаждать. Форма газоотводной трубки, поднимающейся вверх по направлению к холодильнику, наиболее целесообразна.

6) Трубка «Собиратель» очень полезна при исследовании по Митчерлиху.

7) Аппарат Митчерлиха по Fresenius'у, т. е. с 2-ми трубками удобен только при большом количестве фосфора в объекте.

8) Свечение—самая убедительная реакция на Р., но отсутствие ее не доказывает отсутствия фосфора.

9) Реакция восстановления металлов происходит не только от Р. или соединения его, но и от органических летучих веществ. Открытие PH_3O в окисленном перегоев доказывает присутствие Р. в объекте.

10) Количество перегоняющегося фосфора в единицу времени зависит от количества перегоняющейся воды.

11) Способ Липовца не имеет достаточно преимуществ, чтобы имь замнить другие.

12) Окисление спиртового перегона, полученного по Метчерлиху с помощью HNO_3 или Cr_2O_3 невыгодно и неудобно. Лучшим способом окислить Р. полученный в перегоев со спиртом является способ сжигания спирта, предложенный проф. А. П. Дьяновым.

13) Если осмотр и предварительная реакция не обнаружили фосфора, объект следует тщательно промыть, воду осторожно, дав ей отстояться, сить, профильтровать и исследовать по Дюзару и Блондо на визние окислы фосфора, при чем только флогеническая реакция дает основание признать в водь окислившийся фосфор. Оставшийся объект можно, подкислив H_2SO_4 , исследовать по Митчерлиху.

14) Кь способу Дюзара и Блондо следует относиться с осторожностью, призывая его на самом объекте.

15) Флогеническая (цветь пламени) реакция при судебно-химическом исследовании имеет решающее значение только при положительном результате. Зеленое окрашивание пламени PH_3 видно в темноте и при электрическом освещении. Газы, температура вспышки которых ниже ста град., напр. AsH_3 , H_2S маскируют флогеническую реакцию PH_3 .

16) PH_3 реагирует на растворь $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ и дает осадок Pb_2P_2 .

17) Высыхание объекта способствует окислению находящегося в нем фосфора, но процесс гниения не влияет на окисление Р.

18) CS_2 способствует сохранению Р. в объекте не окисляющим. Следует вводить не больше 10.0 CS_2 сь избытком сфы. Большое количество CS_2 мншает свечению, но не мншает открыть Р. окислением перегона. Окислят CS_2 не следует, лучше дать ему испариться при обыкновенной т' либо сечь в высоком цилиндре, наполненном до половины.

19) Фосфор сохраняется не окисляющим при заливаньи объекта водю, спиртом и формалином. Наиболее целесообразно для сохранения объекта с Р. и для обнаруживания последнего употреблять 1% раствора формалина.

20) Во всех случаях, где в переганном объекте найдено свечение, присутствие Р. вь сомнвн.

21) Na_2PHO_2 дьтельным водородом не восстанавливается, но может восстановиться вь органической гниющей среде.

22) При исследовании вь аппарате Митчерлиха сильно сгнивших могов при обыкновенной температурь и при 36° не получается ни свечения, ни H_2PO_4 в окисленном перегоев; но зтот объект при исследовании по Дюзару и Блондо дает газообразное соединение, осаждающее изь серебра черной осадок, при окислении дающей H_2PO_4 , но не дающей флогенической реакции, потому при исследовании объекта по Дюзару и Блондо ршнить присутствие нормального Р. вь объекте, можно только при получении изь осадка вьветь и флогенической и химической реакции.

ПОЛОЖЕНИЯ.

1) Благодаря изитию изъ продажи фосфорныхъ спичекъ, количество фосфорныхъ отравленій—значительно понизилось.

2) Не слѣдуетъ приготавливать запаса фосфорнаго масла, а также большіе порціи фосфорныхъ пиллолъ.

3) Приемъ сильнодѣйствующихъ лекарствъ въ капляхъ изъ протой капельницы—способъ не достаточно рациональный, такъ какъ въсь капли зависятъ отъ формы, температуры и смачиваемости стекла.

4) Желательно, чтобы фармацевтъ, отпускающій по ручной продажѣ лѣкарственное вещество, даже не сильнодѣйствующее, былъ (по возможности) въ каждомъ случаѣ освѣдомленъ о цѣли его примѣненія.

5) При судебнохимическомъ изслѣдованіи на органическіе яды могутъ быть примѣнимы только тѣ цѣловныя реакціи, что имѣють въ химіи теоретическое объясненіе, при томъ необходимо судебнохимическую экспертизу на эти яды дополнить физиологической реакціей.

6) Ревизию аптекъ слѣдовало-бы возложить на фармацевтовъ съ высшей подготовкой.

7) Препараты сапонина заслуживаютъ серьезнаго вниманія, какъ хорошее эмульгирующее средство.

8) Методика опредѣленія присутствія различныхъ углеводовъ въ мочѣ и дифференцировки ихъ, въ сожалѣнію, не достаточно выработана.

9) Количественное опредѣленіе мочевой кислоты титрованіемъ ея пиридиномъ заслуживаетъ вниманія.

CURRICULUM VITAE.

Борисъ Львовичъ Кренсъ, сынъ потомственнаго почетнаго гражданина, уроженецъ Таврической губерніи, іудейскаго вѣроисповѣданія, родился въ 1875 г.

Первоначальное образованіе получилъ въ Керченской Александровской гимназіи. Въ 1891 году поступилъ ученикомъ въ аптеку провизора Бухартовскаго въ г. Керчи, и по окончаніи установленной практики выдержалъ въ Императорской Военно-Медицинской Академіи экзаменъ на званіе аптекарскаго помощника съ «отличіемъ».

Высшее образованіе получилъ въ Императорскомъ Юрьевскомъ Университетѣ и въ 1899 г. удостоенъ медицинскимъ факультетомъ званія провизора.

Во время прохожденія университетскаго курса, помимо обязательнаго курса, занимался по качественному и объемному анализу $1\frac{1}{2}$ года въ химической лабораторіи профессора Г. Г. Таммана и бактериологіей въ Бактеріологическомъ институтѣ у профессора К. Галича. Въ мартѣ 1900 года выдержалъ при Императорскомъ Московскомъ университетѣ установленныя теоретическія и практическія испытанія на степень магистра фармации.

Лѣтомъ 1900 г. занимался изслѣдованіемъ водъ и винъ въ центральной лабораторіи Министерства Финансовъ въ С.-Петербургѣ.

Имѣеть печатныя работы:

1) Рациональная форма назначенія фосфора. Рефератъ, чит. въ С.-Петербургскомъ Фармацевтическомъ Обществѣ. «Фармацевтической Журналъ» 1900 г.

2) Настоящую работу, способы открытія фосфора при судебнохимическомъ изслѣдованіи и критическая ихъ оцѣнка, представляемую для соисканія степени магистра фармации.

