

## 黄磷低級酸化物検出ニ關スル知見補遺

岡山醫科大學法醫學教室

中井良平

### 緒 言

數多キ毒物ノ中ニテ黄磷ノ検出ハ法醫學上ノミナラズ、臨牀醫學上ニモ交渉ヲ有スルモノナルガ、他面ニ於テハ司法事件ニ於ケル等シク行政上ノ問題ニ於テモ亦關與スルコトアリ。

蓋シ磷中毒ハ今日尙ホ屢々見ラルル所ノモノニシテ之等ノ場合ニ、或ハ人體臟器ニツキ、或ハ吐物ニツキ、或ハ殺鼠劑混入ノ疑アル飲食物等ニツキ、黄磷ノ検出並ニ定量ヲ行フ場合稀ナラズ。然シ乍ラ黄磷ハ空氣中ニ於テ漸次酸化セラレ、遂ニハ磷酸ニ變化スルモノナリ。而シテ磷酸ハ動植物ノ重要ナル成分ノ一ニシテ、コレヲ證明シタリトテ必ズシモ嘗テ黄磷ノ存在セシコトヲ證明スルモノナラズ、往年某地ニ發生セル一殺人事件ニ於テ剖檢後胃内容ノ検査ヲ命ゼラレタル一鑑定人ハ(剖檢醫師ナラズ)胃内容ニツキ「モリブデン」法ニヨリ磷酸ヲ證明シ、以テ黄磷ノ存在ヲ斷定シタルコトアリ(幸ニモ二審ニ於テ此誤謬ハ訂正セラレタリ)。

即チ檢體ニツキ豫備検査並ニ本検査(「ミツチエルリツヒ」氏法)ニ據リテ黄磷ヲ證明シ得ザリシ場合ニハ黄磷ノ低級酸化物即チ亞磷酸、次亞磷酸ノ存否ヲ檢スベキナリ。コレ檢體ニ依リ其中ニ亞磷酸又ハ次亞磷酸ヲ證明シタル時ニハ嘗テ黄磷ノ存在セシヲ確實ニ推定セシムルコトアレバナリ。

抑々亞磷酸及次亞磷酸ハ其ノ化學的性質トシテ發生期ノ水素ニ作用セラルル時ニハ容易ニ磷化水素( $\text{PH}_3$ )ニ還元セラル、而シテコノ瓦斯體ハ極メテ微量ニ存在スル時ニアリテモ點火スレバ特有ナル綠焰ヲ發シテ燃燒スルニ因リ容易ク其ノ存在ヲ探知シ得ベシ。然レドモ若シ檢體中ニ昇汞、甘汞、或ハ水銀ノ存スル場合ニハ假令亞磷酸又ハ次亞磷酸ヲ存スルモ遂ニ磷化水素ヲ生ズルコトナシ、又次亞磷酸鹽類ハ強健劑トシテ屢々小兒ニ與ヘラルルモノナルコトハ注意スベキ點ナリ。

サレバ磷低級酸化物ノ證明ニ當リテハ他ノ毒物檢案ノ場合ト等シク極メテ細心ノ注意ヲ以テ臨ムベキハ多言ヲ要セザル所ナルガ、更ニ檢體ノ化學的以外ノ性質特ニ檢體ハ何處ヨリ得ラレタルモノナルカハ此際重要ナル條件ノ一ナリ。斯クテ磷低級酸化物ノ證明ニ成功シタルトキハ更ニ進ミテ其ノ定量ヲ必要トスルコトアリ。

亞磷酸及次亞磷酸ノ定量法トシテハ種々アレドモ毒物學上ニ用キラルル方法ハ主トシテ Dusart-Blondlot 氏ノ方法<sup>1)</sup>ナリ、本法ハ之等ノ酸ガ上ニ記シタル如ク、發生期水素ニヨリ還元セラレテ磷化水素瓦斯トナル性質ヲ應用シタルモノナルガ其ノ還元ハ極メテ緩漫ニシテ殊ニ亞磷酸ニ於テ然リ、即チ10日間ノ長キニ亙リ發生期水素ヲ作用セシメテ漸ク其ノ1/5—1/10ヲ検出シ得ルニ過ギズト云フ、即チ定量法トシテハ甚ダ不満足ナレドモ他ニ之ニ代ル方法アルヲ知ラズ。其ノ還元セラルルヤ本實驗ノ結果ニ於テ明カナル如ク初期ニ於テ比較的多クノ磷化水素ヲ發生スル故ニ生ジタル磷化水素ノ火焰ノミヲ目的トスル場合ニハ2日間發生期水素ヲ作用セシメ、生ジタル磷化水素ヲ3%硝酸銀液中ニ通ジ、茲ニ得タル磷化銀ヲ以テ檢セバ充

分ナリト稱セラル。

余ハ本法ヲ以テ純粹ナル亞磷酸及ビ次亞磷酸溶液ニツキ定量ヲ試ミ發生期水素ノ作用時間ト檢出磷量ノ間ニ如何ナル關係アルヤヲ知ラント欲シテ此實驗ヲ行ヘリ。

### 豫 備 試 験

實驗ニ供シタル次亞磷酸ハ Kahlbaum 製ニシテ、其ノ比重 1.274、約 50% ノ次亞磷酸ヲ含有シ、亞磷酸モ亦 Kahlbaum ノ製品ナリ、前者ハ其ノ 10 cc ヲ、後者ハ 10.0 g ヲ「メツスコルベン」中餾水ヲ加ヘテ 500.0 cc トナシ、其ノ一定量ヲ「ビベツト」ニヨリテ採取シ實驗ニ供セリ。而シテ之等兩液ノ一定量中次亞磷酸或ハ亞磷酸幾何ガ正確ニ存スルヤハ豫メ定メオカザルベカラズ、即チ A. Bruke u. M. Behr 氏法<sup>2)</sup>ニ從ヒ先ヅ其ノ一定量ニ少許ノ硫酸ヲ加ヘ、更ニ 2.5% ノ沃度酸液(此中ノ沃度量ハ沃度加里ニテ分離セラルル沃度量ヲ定規「チオ」硫酸曹達液ヲ以テ精確ニ定量セラレタルモノナリ)ノ一定量ヲ加ヘテ加熱シ、形成セラレタル沃度ガ煮沸ニヨリテ消失シ、液ガ無色トナルニ至リテ止メ、充分ニ冷却セル後、5 倍ノ沃度加里ヲ加ヘ析出シタル沃度ヲ式ノ如ク「チオ」硫酸曹達液ヲ以テ滴定セリ。此際 0.1 g ノ次亞磷酸ヲ酸化スルニハ 0.25 g ノ沃度酸ヲ、又同量ノ亞磷酸ニハ前量ノ半ヲ要ス、依テ所要ノ「チオ」硫酸曹達液量(cc)ヲ a トシ、次ニ供試液ヲ酸化後滴定(Zurücktitration)ニ要セル「チオ」硫酸曹達液量(cc)ヲ b トスルニ、 $a - b = c$  ハ供試液ノ酸化ニ要シタル沃度酸中ノ沃度量ノ 6 倍ニ相當スル「チオ」硫酸曹達液量ナルヲ以テ、 $c/6$  ニ「チオ」硫酸曹達液 1 cc ニ相當スル沃度量ヲ乘ジ、此積ニ更ニ次亞磷酸ニ於テハ 0.1702 ( $5H_3PO_2 = 4J$ ) ヲ、亞磷酸ハ 0.807 ( $5H_3PO_3 = 2J$ ) ヲ各乘ズレバ求ムル酸ノ g 數ヲ得ベシ。

余ハ 2 cc 宛ノ前記兩供試液及ビ 2.5% 沃度酸液ヲ用キ、N/10「チオ」硫酸曹達液(1 cc  $Na_2S_2O_3 = 0.01314 g$ )ヲ以テ定量セリ、此結果ヲ表示セバ第 1 表ノ如シ。

第 1 表  
 $Na_2S_2O_3 \cdot 1 cc = J \cdot 0.01314 g$

番 號	供 試 液 2 cc	沃度酸 使用量 g	沃度酸ニ 相當スル N/10 $Na_2S_2O_3$ cc	酸化後滴 定ニ要セシ N/10 $Na_2S_2O_3$ cc	酸化ニ要セシ N/10 $Na_2S_2O_3$ cc	供 試 液 中		計算ニヨル供試液中	
						酸檢出量 g	計算ニヨ ル磷量 g	酸 量 g	磷 量 g
1	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	0.1275	49.40	42.9	6.5	0.0242	0.0114	0.0255	0.0120
2		◇	49.40	42.9	6.5	0.0242	0.0114	◇	◇
3		◇	49.35	42.9	6.45	0.0240	0.0113	◇	◇
						0.0241	0.0114		
4	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.1275	49.40	27.2	22.2	0.0392	0.0151	0.0400	0.0151
5		◇	49.50	27.3	22.2	0.0392	0.0151	◇	◇
6		◇	49.40	27.25	22.15	0.0391	0.0151	◇	◇
						0.0392	0.0151		

即チ供試液ノ中、次亞磷酸ノ方ハ其 2.0 cc 中ニ 11.4 mg ノ磷ヲ、同ジク 2.0 cc ノ亞磷酸ノ中ニハ 15.1 mg ノ磷ヲ含有スルコトヲ知レリ。

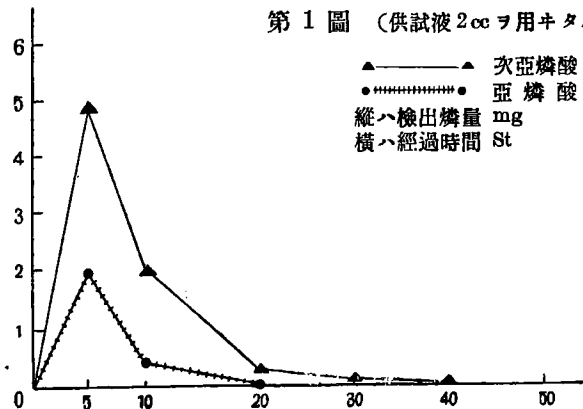
本 試 験

茲ニ於テ上記次亞磷酸及亞磷酸液ニツキ Dusart-Blondlot 氏法ニヨル定量法ヲ施行セリ。  
 而シテ本法ニ於ケル磷化水素ニマデノ還元ハ發生期水素ノ量ニ至大ノ關係アルベキヲ以テ水素ガ成ル可ク絶エズ發生シ居リ、且容器ガ餘リ温クナラザル程度ニ加減シタリ。先ヅ大ナル硝子容器中ニ一定量ノ被檢液(次亞磷酸液、亞磷酸液)、亞鉛 50 g、稀硫酸(1:5) 200.0 ccヲ入レ、發生シ來ル磷化水素ヲ含ム瓦斯ヲ 3%ノ硝酸銀液ヲ盛レル受器中ニ捕集シ、受器ヲ第 5 時、第 10 時、第 20 時、第 30 時、第 40 時、第 50 時間目ニ取り換ヘ、受器内容ニ玉水ヲ加ヘ、然ル後硫酸少量ヲ加ヘテ<sup>3)</sup> 重湯煎上ニ蒸散乾固シ、生ジタル磷酸ヲ水ニ取り、先ヅ Molybdän 法ニ據リテ磷酸ヲ滴定シ、次ヅ滴定液ヲ弱鹽酸ニ性トナシ、暫時ノ後 10%「アンモニヤ」水ヲ加ヘテ「アンモニヤ」性トナシタル後、「マグネシヤ」合劑法ニヨリ焦性磷酸「マグネシヤ」ヲ秤量シ、滴定ニヨリテ得タル値ト對照シ、之等ノ數值ヲ上記 A. Bruke u. M. Behr 氏法ニ據ルモノト比較セリ、其ノ成績ヲ表示スレバ次ノ如シ(第 2 表、第 1 圖、第 3 表、第 2 圖及ビ第 4 表)。

第 2 表 供試液 2 ccヲ用ヒタルトキ供試磷含量  $\begin{cases} \text{H}_3\text{PO}_2 \dots\dots 0.0234 \\ \text{H}_3\text{PO}_3 \dots\dots 0.0375 \end{cases}$

供試液	經過時間 St	磷 檢 出 量 $\begin{cases} \text{a} \text{ハ} \text{滴} \text{定} \text{法} \text{ニ} \text{ヨ} \text{ル} \\ \text{b} \text{ハ} \text{重} \text{量} \text{法} \text{ニ} \text{ヨ} \text{ル} \end{cases} \text{ g}$						合 計 g	
		0—5.	5.—10.	10.—20.	20.—30.	30.—40.	40.—50.		
$\text{H}_3\text{PO}_2$	1	a	0.0049	0.0020	0.0003	痕 跡	痕 跡	ナ シ	0.0072
		b	0.0045	0.0016	痕 跡	◇	◇	◇	0.0064
	2	a	0.0043	0.0020	0.0003	◇	◇	◇	0.0066
		b	0.0041	0.0017	痕 跡	◇	◇	◇	0.0057
	平 均							a	0.0069
								b	0.0060
$\text{H}_3\text{PO}_3$	1	a	0.0020	0.0004	痕 跡	ナ シ			0.0024
		b	0.0018	痕 跡	◇	◇			0.0018
	2	a	0.0017	0.0004	◇	◇			0.0021
		b	0.0016	痕 跡	◇	◇			0.0016
	平 均							a	0.0022
								b	0.0017

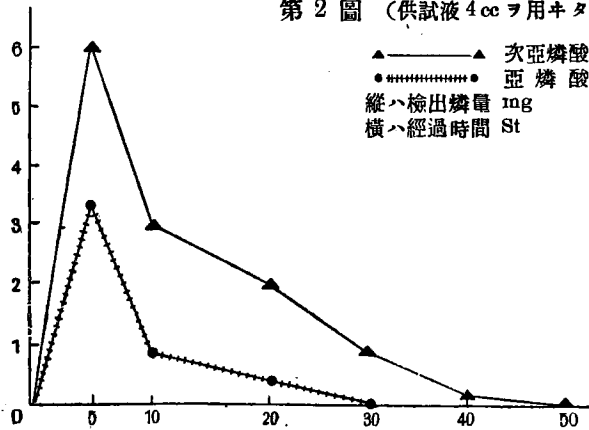
第 1 圖 (供試液 2 ccヲ用キタル場合)



第 3 表 供試液 2ccヲ用ヒタルトキ供試液磷含量  $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{PO}_2 \dots\dots 0.0468 \text{ g} \\ \text{H}_3\text{PO}_3 \dots\dots 0.0750 \text{ g} \end{array} \right.$

供試液	經過時間 St	磷 檢 出 量 $\left\{ \begin{array}{l} \text{a} \text{ハ滴定法ニヨル} \\ \text{b} \text{ハ重量法ニヨル} \end{array} \right. \text{ g}$						合 計 g	
		0.—5.	5.—10.	10.—20.	20.—30.	30.—40.	40.—50.		
$\text{H}_3\text{PO}_2$	1	a	0.0059	0.0030	0.0020	0.0008	痕 跡	痕 跡	0.0117
		b	0.0057	0.0029	0.0019	0.0007	◇	◇	0.0112
	3	a	0.0056	0.0033	0.0020	0.0006	◇	◇	0.0115
		b	0.0056	0.0030	0.0020	痕 跡	◇	◇	0.0106
	平均							a b	0.0116 0.0109
	$\text{H}_3\text{PO}_3$	1	a	0.0033	0.0007	0.0003	痕 跡	ナ シ	
b			0.0032	0.0005	痕 跡	◇	◇		0.0037
2		a	0.0035	0.0007	0.0003	◇	◇		0.0045
		b	0.0032	0.0006	痕 跡	◇	◇		0.0038
平均							a b	0.00425 0.00375	

第 2 圖 (供試液 4ccヲ用キタル場合)

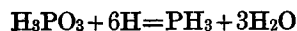
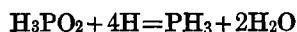


第 4 表

供 試 液		* 磷ニ換 算セル量 g	發生期水 素ノ作用 セル時間 St	Dusart-Blondlt 氏法ニヨル檢出磷量			
				滴 定 ニ ヨ ル		重 量 ニ ヨ ル	
使用量 cc	Brinkl n. Behr 氏法ニテ確定 セル酸量 g			g	% *ニ對スル	g	% *ニ對スル
$\text{H}_3\text{PO}_2$	2	0.0241	20	0.0069	60.53	0.0060	52.63
	4	0.0482	10	0.0116	50.87	0.0109	47.80
$\text{H}_3\text{PO}_3$	2	0.0392	30	0.0022	14.56	0.0017	11.26
	4	0.0784	20	0.0042	13.91	0.0037	12.09

## 考 察

化學方程式ニヨレバ 1「モル」ノ次亞磷酸ハ 2「モル」ノ水素ニヨリ、1「モル」ノ磷化水素ヲ生ジ、又 1「モル」ノ亞磷酸ハ 3「モル」ノ水素ニヨリテ等シク 1「モル」ノ磷化水素ヲ生ズル理ナリ。



然レドモ實際ニ於テハ全部ノ次亞磷酸或ハ亞磷酸ガ此際磷化水素トナルニアラズシテ一部ハ更ニ酸化シテ磷酸トナルモノナリ、即チ此 2 ツノ酸ハ共ニ自ラハ酸素ヲ取リテ酸化シ同時ニ他ヲ還元スルヲ以テ次亞磷酸ハ酸素ヲ取リテ亞磷酸、次デ磷酸トナル、亞磷酸ハ同様ニ磷酸トナル、磷酸トナレバ最早發生期水素ニヨリテ還元セラルルコトナシ。

此關係ハ次亞磷酸、亞磷酸ガ熱ニヨリテ分解スル時ニモ見ラルル所ナリ<sup>4)</sup>。



故ニ Dusart-Blondlot 氏法ニヨリ、次亞磷酸ニ於テハ本實驗ニ於テ用キタル液ノ磷全量(0.0114 或ハ 0.0228 g)一第 4 表參照一ノ中 52.63% 乃至 47.80% ヲ、亞磷酸ニ於テハ同ジク磷全量(0.0151 或ハ 0.0302 g)一第 4 表參照一ノ中 11.26 乃至 12.09% ヲ檢出シ得タルノミナリ。

次ニ發生期水素ヲ作用シタル時間ト磷化水素量、即チ、檢出シタル磷量トヲ比較對照スルニ供試液 2cc ヲ用キタルトキ次亞磷酸ハ 20 時間、亞磷酸ハ 10 時間以後ニ於テ極メテ微量ヲ證明シ、4cc ヲ用キタルトキ次亞磷酸ハ 40 時間、亞磷酸ハ 30 時間以後ニ於テハ同様極メテ微量ノ磷ヲ證明シ得ルノミナリ、而シテ各實驗ニ於テ時間ノ經過ニ從ヒ漸次磷檢出量ノ減少セルヲ認ム。

斯ノ如ク次亞磷酸、或ハ亞磷酸ガ發生期水素ニヨリテ磷化水素ニ還元セラルルハ甚ダ緩漫ニシテ長時間ヲ要シ、且其ノ時間ノ長サ及ビ磷量ハ檢體ノ量ニ比例シテ増加スルモノノ如シ、而シテ實際ノ場合、即チ、檢體トナルベキ臟器、吐物、飲食物中ニ混入セラレタル黃磷ヨリ化成スル次亞磷酸、或ハ亞磷酸ハ甚ダシク大量ニ達スルコト殆ド之ナシト見做シテ可ナリ、コレ酸化ハ次亞磷酸、又ハ亞磷酸ノ程度ニ止マラズシテ更ニ磷酸ニ迄順次進行スルモノナレバナリ、從ツテ今若シ檢體ニツキ本法(Dusart-Blondlot 氏法)ニヨリ初メ其ノ第 5、第 10 時間目ニ於ケル磷量ヲ定量セバ略ボ幾時間發生期水素ヲ作用セシムベキカラ豫測シ得ベシト思惟セラル、此際固ヨリ時間ヲ充分ナラシムル様ニスベキハ論ヲ俟タズ。

## 結 論

1) Dusart-Blondlot 氏次亞磷酸、亞磷酸定量法ニ據リ、1.2% 次亞磷酸液 2 cc (此中ニハ 24.1 mg 純次亞磷酸、又磷トシテ 11.4 mg ヲ含ム) ハ大約 20 時間ニシテ、又、其 4cc (48.2 mg

純次亜磷酸, 全磷量 22.8 mg) ハ 30 時間ニシテ其ノ約 52.63% 乃至 47.80% ヲ検出シ得ベシ.

2) 同様 = 1.95% 亞磷酸液 2 cc (39.2 mg 純亞磷酸, 全磷量 15.1 mg ヲ含ム) ハ大約 10 時間ニシテ, 又, 其ノ 4 cc (78.4 mg 純亞磷酸, 全磷量 30.2 mg) ハ大約 20 時間ニシテ漸ク 11.26% 乃至 12.09% ヲ検出シ得ルニ止マル.

3) 從ツテ臟器, 吐物, 飲食物中ニ混入セル黄磷ノ酸化ニヨリ生ジタル次亞磷酸, 亞磷酸ヲ本法ニテ定量スル必要アル場合, 上記ノ成績ハ少カラザル参考トナルベキモノト思惟ス.

(5. 10. 31. 受稿)

## 文 獻

- 1) *Dusart-Blondlot*, *Dusart*: *Compt rend.* 43, p. 1126, 1856. *Blondlot*: *ebenda.* 52, p. 1197, 1861. *zit. nach Gadamer's Lehrbuch der Chemischen Toxicologie.* 2. vermehrte Auflage. S. 69—73, 1926. 2) *Brühl u. Behr*, *Zeitschr. f. analy. Chem.* Bd. 64, S. 24, 1924. 3) 中井, 岡醫雜, 第 42 年, 第 11 號ニ掲載ノ豫定. 4) *Boutaric et Raynaud*, *Phosphore, Arsenic, Antimoine* (*Encyclopedie Scientifique*), p. 149.

## Kurze Inhaltsangabe.

## Ein Beitrag zur Bestimmung der niedrigen Oxydationsprodukte des Phosphors nach Dusart-Blondlot.

Von

Ryohei Nakai.

*Aus dem Gerichtsärztlichen Institut der medizinischen Universität Okayama.*

Eingegangen am 31. Oktober 1930.

Unterphosphorigesäure- sowie Phosphorigesäure-Lösung, deren Konzentration vorher nach A. Brukl und M. Behr mit Sicherheit festgestellt wurde, werden nach Dusart-Blondlot'scher Reduktionsmethode untersucht.

2 cc 1.2%ige Unterphosphorigesäure, die 0.0241 g Unterphosphorigesäure oder 0.0114 g Phosphor enthalten, produzieren bei 20 stündiger Einwirkung von naszierendem Wasserstoff eine sogrosse Phosphorwasserstoffmenge, dass dieselbe durch Oxydation 0.0190 g Phosphorsäure (entspricht 0.060 g Phosphor) liefert. Also entspricht die gefundene Phosphormenge 52.63% des ursprünglichen Phosphors.

Ebenfalls produzieren 4 cc derselben Lösung, die 0.0482 g Unterphosphorigesäure oder 0.0228 g Phosphor enthalten, bei 30 stündiger Einwirkung eine sogrosse Phosphorwasserstoffmenge, dass dieselbe durch Oxydation 0.0334 g Phosphorsäure (entspricht 0.0109 g Phosphor) liefert. Also entspricht die gefundene Phosphormenge 47.80% des ursprünglichen Phosphors.

2 cc 1.95%ige Phosphorigesäure, die 0.0392 g Phosphorigesäure oder 0.0151 g Phosphor enthalten, produzieren bei 20 stündiger Einwirkung eine unter Oxydation 0.0053 g Phosphorsäure (entspricht 0.0017 g Phosphor) liefernde Phosphorwasserstoffmenge. Also entspricht das gefundene Phosphor 11.26% des ursprünglichen Phosphors.

Die weiteren Resultate sind in folgender Tabelle angegeben :

Untersuchte Lösung			Einwirkungs- dauer von naszierendem Wasserstoff. St.	Gefundene Phosphormenge nach Dusart-Blondlot				
cc	Säuremenge nach Brukl u. Behr bestimmt g	Phosphor- gehalt g		Titrimetrischer Wert		Gravimetrischer Wert		
				g	%	g	%	
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> {	2	0.0241	0.0114	20	0.0069	60.53	0.0060	52.63
	4	0.0482	0.0228	30	0.0116	50.87	0.0109	47.80
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> {	2	0.0392	0.0151	20	0.0022	14.56	0.0017	11.26
	4	0.0784	0.0302	30	0.0042	13.91	0.0037	12.09