

А. Степанов

**Судебная химия и открытие
профессиональных ядов**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 61
ББК 58
А11

A11 **А. Степанов**
Судебная химия и открытие профессиональных ядов / А. Степанов – М.: Книга по Требованию, 2024. – 294 с.

ISBN 978-5-458-38564-0

Первое издание руководства «Судебная химия и открытие профессиональных ядов» использовалось по нескольким направлениям. Прежде всего, оно служило пособием для фармацевтических вузов. Судебные химики обычно вербуются из среды фармацевтов с высшим образованием; но, помимо этого, все фармацевты как лица, которые должны быть хорошо знакомы с «ядами», могут привлекаться Советской властью (судом и органами дознания) в качестве экспертов; эти обстоятельства повели к введению в учебный план фармацевтических институтов судебной химии.

ISBN 978-5-458-38564-0

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Предисловие ко второму изданию</i>	3
Введение	11
Объекты исследования и препроводительные документы	15
Общие правила при судебно-химических исследованиях	16
Исследование чистоты реактивов	19
Растворители	21
Кислоты	23
Щелочи	26
Соли	28
Металлический цинк	28
План исследования	29

Токсикологический анализ

Предварительные испытания	31
Основное исследование и его подразделение	38
Перегонка с водяным паром	40
Синильная кислота	43
Нитробензол	50
Анилин	57
Фенолы	59
Крезолы	64
Бензол	64
Хлороформ и гидрат хлорала	66
Хлористый этилен и трихлорэтилен	70
Сероуглерод	71
Формальдегид	74
Метиловый (древесный) алкоголь	78
Этиловый (винный) спирт	84
Амиловый (изоамиловый) алкоголь	88
Амиловый эфир азотистой кислоты (амилнитрит)	90

Желтый фосфор	90
Фосфористый водород	93
Разрушение органических веществ	99
Общая подготовка объектов к разрушению	101
Разрушение хлорноватокислым калием и соляной кислотой	102
Разрушение серной кислотой и азотнокислым аммонием	105
Разрушение при помощи сплавления с содой и натриевой селитрой	107
Разрушение сжиганием при прокаливании	107
Обработка осадка А после разрушения соляной кислотой и бертолевой солью (открытие серебра, свинца и бария) и по разрушении серной кислотой и азотнокислым аммонием (открытие свинца и бария)	108
Серебро	109
Свинец	111
Барий	119
Обработка сероводородом фильтрата по разрушении органических веществ (после отфильтрования осадка AgCl , PbSO_4 и BaSO_4)	121
Обработка осадка сернистых соединений и осажденных вместе с ними органических веществ	122
Обработка аммиачно-сернистого извлечения (фильтрата от осадка С)	123
Мышьяк	125
Сурьма	141
Олово	144
Обработка осадка сернистых соединений (С) после аммиачно-сернистого извлечения. Открытие ртути, висмута, меди и кадмия	146
Ртуть.	148
Висмут	154
Медь	157
Обработка фильтрата от осадка В (фильтрата от осаждения сероводородом в кислом растворе)	160
Открытие цинка, марганца и хрома	161
Цинк	161
Марганец	166
Хром	168
Извлечение водой. Открытие минеральных кислот, едких щелочей и щелочных солей «ядовитых» кислот	171
Минеральные кислоты	172
Серная кислота	172
Азотная кислота	174
Соляная кислота	177
Едкие щелочи	179
Аммиак	179

Едкий натр и едкое кали, едкая известь	180
Щелочные соли «ядовитых» кислот	180
Хлорноватокислые соли (хлораты)	181
Азотистокислые соли (нитриты)	183
Фтористые соли (фтористый натрий)	186
Кремнефтористые соли. Кремнефтористый натрий	189
Щавелевая кислота и ее соли	190
Борная кислота (и ее соли)	191
Извлечение подкисленным алкоголем	194
Пикриновая и пикраминная кислоты	197
Динитробензол, динитротолуолы, тринитротолуол (тротил)	200
Салициловая кислота	201
Бензойная кислота	203
Сахарин	205
Кантаридин	207
Гидрохинон	208
Пирогаллол	209
Производные анилина и пара-аминофенола. Антифебрин (ацетанилид). Фенацетин (ацетфенетид)	210
Парафенилендиамин	213
Веронал	214
Люминал	216
Кофеин	218
Извлечение из щелочного раствора. Открытие алкалоидов	219
Птомаины	220
Очистка остатка хлороформенного извлечения из щелочного раствора	221
Реакции осаждения алкалоидов	222
Общие реактивы, осаждающие алкалоиды	222
Реакции окрашивания	224
Микрохимическое открытие алкалоидов	225
Физиологическое открытие	226
Количественное определение	226
Открытие отдельных алкалоидов	227
Стрихнин	228
Бруцин	231
Алкалоиды опия	231
Морфин	231
Производные морфия	234
Кодеин (метил-морфин)	234
Героин	235

Апоморфий	235
Открытие отравления опиум	236
Кокаиин	237
Атропин и гиосциамин	241
Алкалоиды семян сабадиллы	243
Вератрин	243
Физостигмин (эзерин)	245
Никотин	245
Анабазин	247
Хинин	248
Акрихин	249
Антипирин	251
Пирамидон	252
Ядовитые газы	253
Оксись углерода	258
Ацетилен	269
Сернистый ангидрид	271
Сероводород	274
Галогены (хлор, бром, иод)	277
Хлор	277
Бром	282
Иод	283
Составление акта судебно-химического исследования	286
<i>Предметный указатель</i>	<i>289</i>

ВВЕДЕНИЕ

Область судебной химии составляют все те аналитические исследования, которые производятся по поручению: 1) судебных властей, 2) административных органов в процессе предварительных дознаний и санитарной охраны и 3) медицинских учреждений по вопросам о причинах смерти и повреждений в случаях предполагаемых отравлений. Судебная химия развилась из химико-токсикологических исследований, вышла из потребностей судебной медицины. Анализы частей трупа, рвотных извержений, остатков пищи и напитков, лекарств, косметических средств, предметов домашнего обихода и обстановки, воды, воздуха и даже земли на присутствие „ядовитых“ и „сильнодействующих“ веществ и в настоящее время занимают главное место в судебной химии.

Самое определение слов „ядовитое“ или „сильнодействующее“ вещество лежит вне области химии. Одно и то же вещество (например, мышьяк, ртуть), в зависимости от количества его, условий применения и пр. может действовать вредно на организм („яд“), или полезно („лекарство“). Далее, одно и то же вещество, в зависимости от формы соединения, в котором оно находится, может быть „ядовитым“ и совершенно безвредным для организма. Например, синильная кислота очень ядовита в простых цианидах, как KCN , и совершенно не ядовита в комплексных солях, как желтая и красная кровяная соль $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Наконец, следы меди, цинка и пр., вводимые иногда с пищей и из окружающей среды, могут быть составными частями организма. Следовательно, понятие „яд“ является условным. Химик не может и не должен делать заключения о наличии „яда“. Такое заключение могут сделать лишь представители судебной медицины и суда, принимая во внимание не только данные анализа, но и все обстоятельства дела: предварительное дознание, данные судебно-медицинского вскрытия трупа и пр.

Задачей же судебной химии в этих исследованиях являются поиски в доставленных объектах всех тех веществ, на которые *токсикология* указывает, как на вещества, могущие быть „ядами“ и „сильнодействующими“ веществами. Токсикология указывает, что искать, судебная химия дает возможности и методы это выполнить.

Таким образом, судебная химия в *токсикологическом анализе*, как и в других своих отделах, является одним из практических приложений *аналитической химии*. Последняя, быть может, более наглядно, чем все другие отделы химии, приучает к научному методу исследования: к постановке опыта в точно определенных условиях, к точному наблюдению происходящих явлений и логически правильным, неизбежным выводам из полученных данных. Таким образом, всякое судебно-химическое исследование является по существу научным исследованием и отличается от „чисто научного“ исследования только меньшей широтой заключения, касающегося лишь отдельного частного случая.

Применяя общие начала аналитической химии, судебная химия, особенно в рассматриваемой ее части—*„токсикологическом анализе“*,—имеет и ряд особенностей. Прежде всего объекты ее исследования чрезвычайно разнообразны. Далее, характерной особенностью токсикологического анализа является в большинстве случаев необходимость извлечения из большого количества исследуемого материала ничтожно малых количеств искомого вещества, которое может фигурировать в качестве „яда“. Часто последнее ведет к применению своеобразных, чрезвычайно чувствительных методов; в связи с этим при ничтожных количествах искомого вещества постоянно имеется опасность введения его (например, мышьяка) с реактивами, посудой и даже с одеждой и волосами самого исследователя. Между тем токсикологические исследования столь ответственны, как ни одно из исследований в других областях „практической“ аналитической химии.

От правильного решения поставленного химического вопроса часто зависят не только честь и свобода, но иногда и самая жизнь заподозренных лиц.

Неизбежной задачей токсикологического анализа является количественное определение найденного вещества. Иногда количественное определение и дает возможность судебному врачу сделать заключение, что открытое вещество—„яд“ (в случаях, когда найденное количество его будет превышать максимальную дозу, допустимую без вреда для погибшего лица, принимая во внимание его возраст и другие особенности организма), что является делом судебного врача. Но к такому заключению на основании данных количественного определения даже в случаях заведомых отравлений удастся притти далеко не всегда. Анализом находится лишь часть „яда“, введенного в организм: вещество распределяется по всему организму¹, удаляется из него различными путями: рвотой, мочой, экскрементами и пр., разрушается происходящими в организме процессами, переводится в новые вещества. Например, желтый фосфор окисляется в фос-

¹ Многочисленные опыты показывают, что различные органы удерживают различные количества „яда“; поэтому желательны количественные определения его в различных органах.

форную кислоту, составную часть организма. Превращение введенного вещества может происходить и в трупe и также повести к полному уничтожению¹ „яда“ или доведению количества его до величин, лежащих ниже чувствительности применяемых в данное время методов исследования.

Наконец, при отравлении такими ядами, как *бактерийные токсины* (отравления рыбой, мясом, в частности, колбасой, пирожным, кремовыми тортами, мороженым и многими другими ядами), мы совершенно не имеем химических методов их открытия. Вот почему при отрицательных результатах токсикологического анализа должно говорить в заключении не *об отсутствии* того или другого вещества („яда“), а *о ненахождении* его точно описанными в протоколе исследования методами.

Следующий отдел судебной химии представляют санитарные исследования пищевых продуктов, напитков, предметов домашнего обихода и пр. на присутствие вредных для здоровья веществ. Эти исследования являются пограничной областью судебной и санитарной химии.

Далее, вопросы фальсификации пищевых и других продуктов, например, фармацевтических и москательных товаров, являясь предметом судебного разбирательства, могут дать объекты для судебно-химического исследования.

Вопросы об идентичности тех или других предметов, которые могут быть решены химическим путем, входят в область судебной химии. Тут и анализы лекарств из аптек и от знахарей; исследования средств для преступного членовредительства; исследования состава и тождества чернил и написанного и пр.

Вопросы промышленной гигиены и охраны труда выдвинули для судебной химии новые задачи — открытия вредных веществ при профессиональных отравлениях, и, кажется, нет той части токсикологического анализа, которая не была бы тесно связана с задачами охраны труда.

С другой стороны, эти вопросы настойчиво требуют разработки новых методов для открытия и количественного определения вредных веществ и тщательной подготовки работников в этой области.

Таким образом, мы видим, что *токсикологический анализ* занимает первое место в судебной химии, являясь наиболее обширным ее разделом.

Настоящее руководство и посвящается *открытию* ядов², причем особенное внимание обращается на открытие вредных

¹ Такие явления часто наблюдались при отравлении синильной кислотой, метиловым спиртом, гидратом хлорала и пр., вызывая нарекания на эксперта, не нашедшего „яда“, со стороны органов суда, часто неосведомленных о подобных возможностях.

² Из больших руководств по токсикологическому анализу следует отметить: 1) *J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie und Anleitung zur Ausmittelung der Gifte*, 2. Aufl., 1924; 2) *W. Autenrieth, Die Auffindung der Gifte und stark wirkender Arzneistoffe*, 1923; 3) *G. Baumert, Lehrbuch*

веществ в пищевых и вкусовых продуктах, предметах домашнего обихода и т. д., а также на открытие *профессиональных ядов*¹.

Вопросы определения фальсификации пищевых и вкусовых продуктов, с которыми приходится иметь дело в судебной химии, рассматриваются в химии пищевых веществ.

Вопросы, связанные с химией *чернил и написанного*, разбираются в специальных руководствах².

Что же касается идентификации тех или иных предметов, то тут на помощь судебному эксперту приходят как токсикологический анализ, изложенный в настоящем руководстве, так и руководства по *фармацевтическому анализу, товароведению*, а равно и общая химическая подготовка эксперта наряду с приобретенными им практическими навыками³.

der gerichtlichen Chemie. I. Der Nachweis von Giften und gesundheitsschädlichen Stoffen, 2. Aufl., 1907; 4) Alex. Winter Blyth and Meridith Vinter Blyth. Poisons their effects and detections, London.

Далее судебному химику необходимо следить за новой химической литературой, новыми методами в области прикладной аналитической химии; применять эти методы, однако, можно лишь после тщательной проверки, при полной уверенности в достоверности полученных ими результатов.

¹ Из соответствующих руководств следует отметить: А. С. Житкова, Методика определения вредных газов и паров в воздухе, 1939 (второе издание). Гроздовский, Анализ воздуха промышленных предприятий, 2-е издание, 1931. Цикл лекций „Промышленная химия“ для Ц. З. К. Наркомтруда и Института охраны труда, 1931 Н. П. Комарь, Руководство по определению промышленных ядов в воздухе, 1934) большая часть книги посвящена общей подготовке химика). В. Г. Гуревич, Определение вредных веществ в воздухе промышленных предприятий, 1937 (собрание инструкций). Чрезвычайно ценным пособием для колориметрических и нефелометрических определений, которые наиболее часто применяются при определении промышленных ядов, являются Джонс Иоу, Фотометрический анализ „Коллометрия“, т. I, и „Нефелометрия“, т. II.

² G. Baumert, M. Dennstedt u. F. Volgtländer, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. M. Dennstedt u. Volgtländer, Nachweis von Schifftäuschungen. C. A. Mitchell and T. C. Heptworth. Inks, their composition and manufacture, 3 edit., 1924. C. A. Mitchell, Documente and theiner scientific examination, London, 1935. A. Lucas, Forensis Chemistry and scientific criminal investigation, 2 edit., London, 1931. T. I. Ward, Microchemistry of inks. Analyst, v. 59, p. 621. Determination of Age of Inks. C. E. Waters, Industry and Eng. Chemistry, v. 25, p. 1034, Determination of Age of Inks by the chlorid. method Ind. and Eng. Chemistry, v. 30 (1938), anal. Edition, v. 10, N. 9, p. 524.

³ Пособиями могут также служить:

Г. Т. Кларк, Руководство по качественному и количественному органическому анализу, Онти, 1934. Дж. Торп и М. Уайтли, Практическое руководство по органическому анализу, Онти, 1937. L. Rosenthaler, Nachweis der organischen Verbindungen, Руководства по качественному анализу, например: Тредуэла, Бетгера, Кольтгофа (объемный анализ), Кертман. Курс качественного анализа, 1937. А. Степанов и И. Смирнов, Аналитическая химия. Качественный анализ, издание XI, 1939.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРЕПРОВОДИТЕЛЬНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

Всякое судебно-химическое исследование должно производиться только по письменному предложению или предписанию соответствующего органа (препроводительная бумага). При личной передаче эксперту объектов исследования его представителем необходимо затребовать письменное предложение, в котором должна быть точно указана цель исследования: будет ли то исследование на „яды“, на загрязнение какого-либо вещества посторонними примесями и т. п., а предложение не должно ограничиваться общими фразами: „произвести исследование“, „произвести анализ“. Если при исследовании внутренних дел дело часто и является понятным, то этого далеко нельзя сказать при других исследованиях: отсутствие в препроводительной бумаге точных указаний может часто вести к недоразумениям¹, поэтому такие указания необходимо затребовать. В препроводительной бумаге должны быть точно описаны посылаемые объекты, характер их укупорки, имеющиеся на ней надписи и печати, и с ними при приеме должны быть точно сверены надписи, номера, печати и пр. на самих объектах.

Если печати, укупорка и сами объекты повреждены, их не следует принимать от посланного. При получении таких объектов по почте о повреждениях должен быть составлен особый акт за двумя-тремя подписями и отправлен к лицу, приславшему объекты.

Полученные объекты точно описываются в „журнале исследований“, причем описываются печати, надписи, характер укупорки, тары, вес вместе с тарой и пр:

Задачи и направление исследования выясняются не только из препроводительной бумаги, но также из обыкновенно прилагаемых к ней „предварительных сведений“, копии протокола вскрытия и других актов. Ознакомление с такими документами

¹ Из ряда многочисленных случаев можно привести следующий. Химик, получив загрязненную воду с предложением „произвести анализ“, добросовестно произвел полный анализ на присутствие „ядов“, анализ на загрязнение воды. Впоследствии же выяснилось, что судебного следователя интересовал вопрос, нет ли в воде следов крови, не вымыл ли убийца топор в кадке с дождевой водой.

чрезвычайно важно для судебного химика: часто приходится расширять круг сильнодействующих веществ, „ядов“, на которые обычно производится исследование¹, исходя из рассмотрения обстоятельств дела, или, наоборот, спустя год и более, при вырытии трупа из могилы делается бесцельным исследование на некоторые органические яды, например, синильную кислоту, гидрат хлорала и пр. Понятно, эти сведения не должны и не могут создавать предвзятого мнения, если химик научно подходит к поставленной ему задаче. Понятно также, что в заключении „акта исследования“ химик не должен делать каких-либо выводов из этих сведений, а только из полученных им самим данных.

Эти предварительные сведения только дают химику-эксперту руководящую нить, часто намечают частности в направлении исследования.

В случае неприсылки таких предварительных сведений, излагающих обстоятельства дела, протокола вскрытия и пр. химику-эксперту предоставляется право затребовать означенные сведения.

Судебному химику необходимо быть знакомым с элементарными сведениями из соответствующей части судебной медицины (токсикологии)², чтобы понимать, уметь читать протоколы вскрытия.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРИ СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Из сущности судебно-химических исследований, их важности и свойств объектов исследования вытекают некоторые общие принципы (правила) для исследования.

1. У химика-эксперта должна быть полная уверенность в том, что исследуемый объект — тот, который значится в препроводительной бумаге, и что он не испытал превращений³ по пути в лабораторию. Для этого необходима точная сверка надписей и обозначений на укупорке объектов с указаниями на таковые в препроводительной бумаге, протоколе вскрытия и пр., удостоверение, что объекты опечатаны той печатью, какая указана в документах, что как печати, так и вся укупорка объектов не имеют следов повреждений.

2. На химике-эксперте лежит охрана объектов исследования с момента их получения.

¹ Предписание Наркомздрава РСФСР устанавливает минимальное число ядов, на которые судебный химик обязан производить исследования (см. ниже).

² Пособиями могут служить: *J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie*; *Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen*; „Основы судебной медицины“, под общей редакцией проф. *Н. В. Попова*, Медгиз, 19 8; *Rager Douris, Toxicologie moderne. Expertises—Toxicologie industrielle. Gaz asphyxiants. Chimie-medico-legale*, 1935.

³ Исключая, понятно, естественные процессы, происходящие в объекте.