

论文汇编

(药理学与化学)

1952—1958

中国人民解放军军事医学科学院

1959

前 言

我院自一九五一年八月一日建院以来，遵循上級的指示，在軍事医学科学研究方面，做了不少的工作，在保証部队健康，保証国防建設需要上起到了一定的作用，尤其是經過伟大的整风和自一九五八年开展技术革命运动以来，全体人員的政治思想普遍提高了，力爭上游之风大张；党对科学工作的領導逐步加强；群众的革新創造层出不穷；在思想跃进的基础上，出現了一个工作跃进的新局面。在党的建設社会主义总路綫的光輝照耀下，为“跃进再跃进”打下了一个巩固的基础，提供了一个良好的开端。

这里，我們把一九五二年到一九五八年所发表的科学論文汇编出版，其目的在于：①庆祝国庆十周年，向祖国彙报建院以来在軍事医学建設上所作的工作；②与軍内各兄弟单位交流工作经验，誠懇的希望大家对我們的工作提出批評和指正。

通过这論文汇编，使我們充分的認識到科学工作必須貫徹群众路綫，走集体协作的道路，因为很多的論文实际上是在有关兄弟单位支持与配合之下完成的；随着科学的不断发展，今后更要在上級的統一計劃之下，展开群众性的、大搞协作的科学的研究；凡是脱离实际，脱离部队的资产階級个人主义的学术思想和治学方法，必須根除，只有这样，我們的軍事医学科学研究工作，才能收到更大的成果。另一方面，在这些論文中，我們还可以透視出整风前我們的工作中，在正确的軍事医学方向的貫徹上，結合部队实际，圍繞战备需要上，还存在着严重的缺点，以致影响到我們的事業不能遵循党的方針健康的发展。这个教訓，无疑地将会成为今后工作中的鞭策，督勵我們前进。

祖国的十年建設的輝煌成就，是党領導六亿人民所創造的伟大胜利，是馬克思列宁主义、毛泽东思想的伟大胜利。我們坚信，在党的领导下，在工农业战綫上光輝成就的鼓舞下，軍事医学必将飞跃的发展，为国防建設，为保証部队健康上做出更大的贡献。

汇编中收集的論文共210篇，都曾在軍内外多种刊物上发表，經過編委会的审查选輯，部分論文并根据現在的研究情况，略加修訂。論文汇编按年分册，分为1952—1955，1956，1957，1958四册；又按学科分为外科学，放射生物学、生物化学与营养学、寄生虫学、微生物学与流行病学、葯物学与化学、生理、病理与葯理学、兽医学等。为了照顧专业人員参考方便起见，另以部分按学科分別装订成册。由于汇集時間仓促，又缺乏工作经验，难免有許多遺漏和錯誤，希望讀者批評指正。

軍 事 医 学 学 院

1959 年 9 月

論文匯編

(藥物學與化學)

目 录

1952—1955

國藥紫草在生藥檢定上的應用——揮發油和非揮發油的檢驗……	劉寶善	(1)
有機砷藥物的測定法……	戴蘭馥 湯騰漢	(3)
益群生的非水溶液滴定法……	曹金鴻 盧湧泉 湯騰漢	(9)
關於葡萄糖酸銻鈉的含量測定……	孫振圻 湯騰漢	(13)
鏈黴素的極譜分析法……	曹金鴻 盧湧泉 湯騰漢	(16)
幾種含氮有機藥物中氮含量的容量測定法……	何云漢 戴蘭馥 湯騰漢	(20)
藥品中微量雜質砷的測定(原名“應用複合鉬藍法測定藥品中的微量 砷”)……	俞永祥 湯騰漢	(25)
銻的比色測定法(一)用羅丹明—B試劑比色法的改進 ……	儲俊民 湯騰漢	(36)

1956

除蟲菊素防蚊油加抗氧劑的穩定作用 ……	徐擇鄰 劉寶善 湯騰漢 柳支英	(1)
避蚊油——2,2-二甲基-6-丁氧碳酸酯基-5,6-烯氧陸園-4-酮和 2-乙基己二醇-1:3——的合成 ……	孫常晨 文廣伶 宋鴻鏘 張其楷	(6)
治療日本血吸蟲病藥物的研究Ⅱ α, ω ——雙(對二甲氨基苯氧基)烷類 的製備……	徐世康 戴昌世 張其楷	(9)
射用蒸餾水水源的處理與分析 ……	徐擇鄰 吳遵勝 劉寶善 湯騰漢	(11)
發酵液中青黴素效價的一個化學測定法 ……	王英麟 張心儀 何明煥 馬竹卿	(20)
近年來國內外治療血吸蟲病藥物的研究……	張其楷	(23)
治療日本血吸蟲病的銻劑研究Ⅰ.水溶性銻劑 ……	錢文華 盧孝慈 宋鴻鏘 張其楷	(41)
治療日本血吸蟲病的銻劑研究Ⅱ.油溶性銻劑 ……	董永明 徐世康 孫常晨 錢文華 朱涇疆	(45)

6-甲氧基-4-二羟氨基乙氨基喹啉衍生物的合成	刘鎮固 瞿德浩 张其楷 (49)
3-二羟氨基甲基-苯并硫六圆-4-酮衍生物的制备	朱淬礪 錢文华 张其楷 (52)
二氮六圆衍生物 I. 1-甲基-二氮六圆-4-二硫代甲酸酯檸檬酸盐及 1-甲基-4-芳基氨基硫代甲醚二氮六圆檸檬酸盐的合成	文广伶 董永明 宋鴻鏘 张其楷 (58)
3-二羟氨基甲基-苯并氧六圆-4-酮类衍生物的制备	陈俊杰 孙常晨 宋鴻鏘 张其楷 (63)
3-羟硫基-4-甲基-N-(二羟氨基乙基)苯胺类化合物的制备	丁振闡 张其楷 (67)
2-二羟氨基乙氧基-4-取代基-苯乙酮及其类似化合物的合成	龔雄麒 张其楷 (73)
α, ω -双-(对-氨基苯氧基)-烷类的合成	楊庆生 瞿德浩 张其楷 (77)
8-氨基喹啉衍生物的合成	卢孝慈 刘鎮固 楊庆生 瞿德浩 张其楷 (81)
嘌呤族生物碱的非水溶液光度滴定法	曹金鴻 卢湧泉 湯騰汉 (84)
鏈霉素的比色分析法之研究 I.	曹金鴻 卢湧泉 湯騰汉 (93)
除虫菊素含量分析法的改进	徐择邻 湯騰汉 (96)
血液中微量錫的測定法	曹金鴻 卢湧泉 湯騰汉 (100)
双磷酸伯氨喹啉的合成	瞿德浩 刘鎮固 楊庆生 卢孝慈 张其楷 (104)
錫的比色測定法 (二) 用結晶紫及孔雀綠試剂之比色法	曹金鴻 卢湧泉 湯騰汉 (107)
核黄素 (維生素 B ₂) 极譜分析法之改良	曹金鴻 卢湧泉 湯騰汉 (115)
异菸肼 (雷米封) 的极譜分析法	曹金鴻 卢湧泉 湯騰汉 (118)
山道年及其一类物的立体化学	黃鳴龙 周維善 (123)
山道年一类物之研究 (Ⅱ) 变質山道年的相对构型	黃鳴龙 周維善 (144)
山道年一类物之研究 (Ⅲ) 变質山道年的相对构型	黃鳴龙 周維善 (156)
不飽和胆酸一类物中的消除反应	黃鳴龙 陶正娥 (158)
7,9-双重不飽和胆酸的移位反应	黃鳴龙 蔡祖憚 (162)

1957

安甌防冻試驗	徐择邻 朱元龙 刘宝善 湯騰汉 (1)
仙鶴草药用价值的初步观察	姚竞春 张云祥 (4)
常山生药学的研究	刘宝善 陈世文 湯騰汉 (7)
利用維生素氧化方法合成皮質戊素的初步研究 I. 导引氧原子在孕酮的 C ₁₁ 的位置上	薛选仙 (40)

有机磷氮化合物之研究 I. 氨基磷酸二烷基酯的制备	童曾寿 (46)
二氮六圆衍生物 II. 1-甲基-4-羟基苯氨基硫代甲酰二氮六圆盐酸盐及脂肪二元酰-二(1-甲基二氮六圆)盐酸盐的合成	董永明 宋鸿鏞 张其楷 (50)
α, ω -双(对羟基苯氨基)-烷及 N, N'-双(对取代苯基)- α, ω -二醚氮类化合物的合成	刘镇固 戴昌世 张其楷 (57)
α, ω -双(对一甲氨基苯氧基)-戊烷及庚烷-N, N'-双取代衍生物的合成	杨庆生 瞿德浩 张其楷 (63)
砷的极谱分析法	曹金鸿 卢湧泉 湯騰汉 (71)
斑蝥素的新微量颜色反应	俞永祥 (77)
非挥发性毒物的纸层析	俞永祥 (82)
銻的比色测定法:	
(三) 用亮绿(Brilliant green)试剂之比色法	
	曹金鸿 朱潤生 楊志銘 湯騰汉 (96)
减压索氏式(Soxhlet's)萃取装置	朱元龙 徐择邻 刘宝善 湯騰汉 (100)
国产植物絲藍中甾体皂素的成分	吳照华 黃衡祿 黃鳴龙 (103)
Kishnerwolff 还原改良法的应用范围之研究简报	
	黃鳴龙 仲同生 顧杜新 周維善 (105)

1958

真鶴虱(天名精果实)、假鶴虱(胡蘿蔔果实)和天名精的生药学研究	刘宝善 陈世文 湯騰汉 (1)
水溶性有机三价銻剂之定量法	孙振圻 湯騰汉 (13)
β -一二烷基氨基乙膦酸二烷基类的制备	顧杜新 陈世聰 (15)
α, ω -双(对一氨基苯氧基)-戊烷及一庚烷-N, N'-双取代衍生物的合成	卢孝慈 瞿德浩 张其楷 (18)
N, N'-双(对一取代苯基)- α, ω -烷二胺类的制备	瞿德浩 张其楷 (23)
二(对一取代苯基)三氮的合成	丁振闡 张其楷 (29)
1,7-双(2-二羟基甲基-4-替代基-苯氧基)庚烷衍生物的合成	龔雄麒 张其楷 (33)
苯并硫六圆-4-酮 II. 3-二羟基甲基苯并硫六圆-4-酮衍生物的制备 (2)	朱淬礪 张其楷 (38)
二氮六圆衍生物 III. α, ω -双(1-取代基-4-二氮六圆基)烷类盐酸盐及 1,2-双(1'-取代基 4'-二氮六圆基乙氧基)乙烷盐酸盐的合成	文广伶 宋鴻鏞 张其楷 (48)
3-羟基硫基-4-甲基-N-(二乙氨基乙基)苯胺类化合物的制备	丁振闡 张其楷 (53)
中藥烏柏根皮之初步化学研究	朱元龙 徐择邻 刘宝善 (58)

有机磷胺化合物之研究Ⅱ. 亚磷酸二烷脂中烃基结构对于制备二羟基基 磷酸酰胺类的影响.....	童曾寿 陈世驄 (10)
治疗高血压病药“Salsoline”合成(一) 愈疮木酚的醚化	童曾寿 仲同生 黄鸣龙 (65)
有机硫化合物中硫的含量测定—氯酸钾硝酸破坏联苯胺滴定法	戴兰馥 湯騰汉 (69)
应用联苯胺测定有机化合物中的硫含量.....	孙振圻 湯騰汉 (77)
29种生药抗癌作用的定量研究.....	薛爱曾 莫若明 朱元龙 刘宝善 张奎 (82)
抗癌药物非水溶液滴定法之研究.....	吳遵胜 孙振圻 湯騰汉 (91)
嗎啡及其衍生物的新微量颜色反应.....	俞永祥 (94)
Pellagri 氏反应的改进及其在嗎啡类化合物比色定量上的应用	儲俊民 俞永祥 (99)

1952—1955

国藥紫草在生藥檢定上的应用

揮发油和非揮发油的檢驗

刘 宝 善

一、紫草 (*Lithospermum officinale*, L, var *erythrorhizon*, maxim 即 *Lithospermum, erythrorhizon*, Sieb. et Zu) 屬紫草科 (*Boraginaceae*), 我国华南, 华中, 华西, 华东等山野遍产之, 藥用的紫草根, 作圓柱形, 稍弯曲, 大如小指, 长约自10厘米左右至20厘米左右, 蘆头寬約15毫米左右, 全体呈暗紫色, 有极深的縱皺紋甚至將木質維管束, 分隔为紐振之条, 木栓細胞和髓綫細胞, 含有紫色色素, 按紫草类之色素, 謂之紫草紫 (*Alkannin* $C_{16}H_{16}D_5$) 溶于热水, 易溶于酒精, 苯, 石油醚, 和油类等, 紫草根的气味, 似酸馊的糟, 或变味的酱, 味道酸。

二、用紫草酊检查揮发油和非揮发油的試驗: 秤1份紫草根, (重量单位), 切成碎屑后, 以5份的90%酒精, 用瓶浸之, (須塞好瓶塞, 或瓶盖, 以免酒精蒸发) 約1星期以后 (7天至10天) 將浸出液过滤之, 儲之棕色玻璃瓶中, 盖好瓶盖, 备用, (只可以儲备6个月, 6个月后, 須重新浸制) 称之为“母液”。用时以滴管吸1份此酊剂的“母液”。和1份的蒸餾水, 均匀攪和 (于小型标本管中混和之), 称之为“应用液”。然后用此1滴之“应用液”試驗含油类之薄片 (用剃刀切成极薄的碎片) 物体粉末或純油, 半小时后, (被試物, 安于載玻片上, 加試液即“应用液”, 盖以盖玻片) 用显微鏡观察之 (低

倍高倍因需要而調換) 則被檢驗之物質, 悉于淡紅色的背景上, 呈殷紅色之小球体, 美丽之至, 如加“应用液”后, 立即觀察, 往往反应不全, 不甚明确, 即不甚正确。 (此点与西洋原来所用之西洋紫草酊 *Alkanna Tincture* 的反应同)

以下是試驗了的油类得到的結果是一样的显著。

(一) 非揮发油: 小麦胚油 蓖麻子油
巴豆油 椰子油
亚麻油 大风子油
麻油 豆油
菜油 花生油
胡桃油 棉油
柏油 茶油
鯨油

(二) 揮发油: 中国桂皮油 肉桂油
素馨油 香樟油
雄刈萱油 薄荷油
芥子油 (去非揮发油者)
香莢兰油 薝蘿子油
腊芬大油 瑞香油
松油 豆蔻油
桉油 檫油
洋綉球油 小茴香油
玫瑰花油 肉豆蔻油
檜柏油 檀香油
土荆芥油 柏叶油
生姜油 甜橙油

苦橙油 檸檬油
樟葉油 迷迭香油
華澄茄油 苦杏仁油
(去非揮發油者)
新疆圓柏油 大茴香
(八角茴香油)油
松節油 丁香油

三、結論:

1. 紫草(或紫草茸), 中藥鋪均有出售, 價便宜, 所以取材便利。

2. 制备試液便當, 手續簡便。

3. 按照試驗方法處理, 則試驗的反應正確, 因紫草色素, 能溶于油類而呈殷紅色之故。

4. 中國紫草應用在檢驗油類, 殊屬正確, 所以可以不用舶來品的紫草(*Alkanna tinctoria*, Tauscher) 而應提倡用中國紫草于科學的工作上。

(本文曾載“人民軍醫”1954年10月号)

有机砷药物的测定法

戴兰馥 湯騰汉

提 要

本文用三种药典法和两种改良法进行了有机砷化合物中砷含量的比較試驗，証明所得結果是一致的，而以第四法为最簡捷。此法系用硝酸硫酸进行有机破坏，加硫酸銨，在酸性液中以碘化鉀处理，再用硫代硫酸鈉溶液直接滴定。

要測定砷在有机質中的含量，一般都是先將有机質破坏，然后再定砷的含量。关于破坏有机質的文献很多^[1,2]，但是所謂有机質是指动植物的有机物，不是有机砷藥物中的有机質。有机砷藥物在各国药典各有規定的測定方法，但是不同的有机砷藥物有不同的測定方法，即同样的有机砷藥物也各有不同的測定方法。在原理上都是先用氧化剂破坏有机物，將生成的五价砷与碘化鉀在适当的酸度下作用，析出的碘用标准硫代硫酸鈉溶液来滴定，或先将生成的五价砷用还原剂变为三价砷，再用氧化剂来滴定。原理虽同，但是由于所用的氧化剂或还原剂不同，操作繁簡不同，同一样品有用不同的方法測定，因此

往往难得一致的结果。同时一个人要熟練一种方法較几种方法容易，所以药典中的几个方法实有簡化統一的必要。各国药典測定有机砷的方法主要可分为三个类型。我們試驗这三个方法比較其准确度，同时依我国国内目前药品供应的条件，进行試驗二个改进的方法：（一）用硫酸及硝酸破坏后，用硫酸脲还原，再用溴酸鉀标准溶液来滴定。（二）用硫酸及硝酸破坏后与碘化鉀作用，直接将析出的碘用硫代硫酸鈉标准溶液来滴定。并且我們用这五个方法来測定(acetarsonsine, dichlorophenarsine HCl 及 neoarsphenamine)的砷含量都得到一致的结果。茲將試驗經過报告于下：

試 驗

（一）标准样品的制备

取純三氧化二砷，在105°C干燥至恒重，按照中国药典^[3]的碘滴定法及苏联药典^[4]的溴酸鉀法測定其含量，結果如表1所列。

（二）試驗方法

我們用五个方法，三个方法是各国药典主要的方法，两个是我們試驗的改进方法。

表 1

藥 品	三 氧 化 二 砷*
方 法	碘 滴 定 法 溴 酸 鉀 滴 定 法
实 驗 值 % (1)	99.93 99.97
(2)	99.95 99.97
(3)	100.05 100.00
(4)	100.00 100.01
(5)	100.00 100.02
平 均 值	99.98 99.99

表 2

方 法	氧 化 剂	还原剂	滴 定 剂
I. 中、美、日药典法定	30% H_2O_2 , H_2SO_4	硫酸肼	溴酸钾标准液
II. 英、美、日药典法定	HNO_3 , H_2SO_4	碘化钾	碘标准液
III. 苏、美、日药典法定	$KMnO_4$, H_2SO_4 , H_2O_2	碘化钾	硫代硫酸钠标准液
IV.	HNO_3 , H_2SO_4	碘化钾	“ ”
V.	HNO_3 , H_2SO_4	硫酸肼	溴酸钾标准液

方法(I)

此法中国药典⁽³⁾, 美国药典⁽⁵⁾用以测定盐酸二氯苯砷(dichlorophenarsine HCl) 日本药典⁽⁶⁾用以测定氧苯砷(oxophenarsine HCl)。

步骤: 按中国药典1953, 第356页, 盐酸二氯苯砷含量测定法。

说明:

用溴酸钾法测定三价砷的含量, 在手續上虽然比較简单, 但在滴定的时候, 临近終点必須特別小心緩緩滴进 溴 酸 鉀 溶 液, 加进一滴后起碼要振搖 30 秒鐘⁽⁷⁾, 看是否起褪色作用, 否則很容易越过終点而不能得到准确結果。

2. 温度对于加速終点反应的影响, 有些文献上是保持在 $80^{\circ}C$ 下滴定⁽⁸⁾, 但亦有关于在室温下进行滴定亦无甚差异的記載⁽⁹⁾, 我們是依据药典規定, 趁热滴定, 但对于終点的掌握尚感困难。

3. 我們曾經用饱和的碘溶液使溶在氯仿层中作为指示剂, 終点由溴置換氯仿层中的碘起顏色轉变来显示, 試驗結果比甲基紅的褪色作用稍易观察, 但仍不是理想。

4. 有用 Naphthol blue black 0.1% 的指示液代替甲基紅或甲基橙指示剂⁽⁷⁾, 可得由藍綠色轉为明显粉紅色的終点, 其准确性如何, 我們未作过試驗。

方法(II)

* 用三氧化二砷 (A. R. Mallinkrad) 和干燥过的乳糖粉混合均匀, 再磨細, 配成含有 20.07 % 砷的混合物, 作为試驗的标准样品。

此法英国药典^[10]，用以测定氧苯砷 (oxophenarsine HCl)，新肺凡纳明 (neoarsphenamine) 及锥虫砷胺 (tryparsamide)；美国药典^(18,19) 用以测定卡巴砷 (carbasone) 及锥虫砷胺；日本药典⁽¹¹⁾ 用以测定卡巴砷。

步骤：按英国药典 1953，第 585 页，锥虫砷胺含量测定法。

说明：

1. 本法系采用碘滴定法测定三价砷的含量，系可逆反应，所以在溶液中，应该维持一定的氢离子浓度，因此在用碘滴定三氧化二砷时，在滴定终点溶液的 pH 值应在 5 到 11 之间。为了要得到所需的 pH 值，加进过量的碳酸氢钠可使达到这目的，因为碳酸氢钠是缓冲剂，在不同浓度的溶液中，其 pH 值总是近乎不变，约相等于 9^(5,12,13,14)。

2. 这方法为了要调节酸度，又要驱除过多的碘，故在手续上比较麻烦。

方法(III)

此法苏联⁽⁴⁾，美国⁽¹⁵⁾ 和日本药典⁽⁶⁾ 都用以测定新肺凡纳明。

步骤：按美国药典第十三版，第 33 6 页，新肺凡纳明含量测定法。

说明：

1. 用草酸中和高锰酸钾时需在 80°C 以上进行，否则反应甚缓慢。

2. 这方法在手续上麻烦。

方法(IV)

用硝酸硫酸将有机物破坏并将砷全部氧化后，依据五价砷能与碘化钾在酸度不低于 4.5N 的滴定溶液中作用，释出的碘可用标准硫代硫酸钠滴定的原理，我们采用这方法作试验。

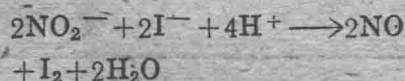
步骤：称取样品（经干燥者）约 0.15 克于 250 毫升具玻塞的锥形瓶中，加浓硫酸 5 毫升及浓硝酸 3 毫升，混和。用直火加热至沸 45 分钟。稍冷加硫酸铵 1 克，

摇匀。加热半小时，至几无白烟发生为止，所得为无色液体。稍冷，加水 50 毫升，硫酸 6 毫升，碘化钾 1.5 克，密塞放暗冷处。半小时后取出，用 0.1N 硫代硫酸钠溶液滴定至淀粉指示剂褪色为止。

1 毫升 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 3.746$ 毫克 As。

说明：

1. 在碘滴定法中，滴定溶液中若含有亚硝酸根，虽仅极微量亦足以影响碘的滴定法甚大⁽¹³⁾：



所产生的氧化氮与空气中的氧很快生成氮的高级氮化物。后者又可与碘化钾作用释出碘，如此反应循环不断，用硫代硫酸钠溶液滴去最后的一滴碘后，瞬间溶液又呈碘与淀粉结合的蓝色，这样使终点难于确定。故此在破坏及氧化作用后，过多的硝酸必须用硫酸铵加热除尽。

2. 若酸度过低则碘的氧化还原作用很缓慢且不完全，终点亦不明显⁽⁷⁾，所以须在滴定前加 50 毫升水及 6 毫升硫酸使滴定溶液的酸度不低于 4.5N。

3. 加碘化钾后，停放半小时和停放一小时后取出，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，所得结果无甚差异。

4. 根据文献记载，与碘滴定准确性最大的因素便是空气中的氧对游离碘放出的影响⁽¹⁷⁾。因此在滴定前，滴定溶液应该放在无氧的空气下五分钟⁽³⁾，或加碳酸氢钠使发生的二氧化碳将氧驱出。采用同体积大小的玻塞锥形瓶，待溶液放冷后才加进碘化钾，并注意贮藏于暗冷处，都可以减少滴定误差发生的可能性。

5. 本法在手续上比较简单，滴定终点亦明显。

方法(V)

这方法原理和方法 (I) 相同，惟采

用硝酸及硫酸代替30%过氧化氢及硫酸作为氧化破坏剂。經硫酸肼还原后,直接用溴酸鉀标准溶液滴定亚砷。

步骤: 称取样品(經干燥者)約0.15克加硫酸5毫升,硝酸3毫升。直火加热至沸45分鐘。稍冷,加硫酸鉍1克,加热半小时。稍冷,加硫酸肼200毫克,放一短頸漏斗于瓶口,加热煮沸十五分鐘。稍冷,加水90毫升,硫酸5毫升,甲基橙三滴,用0.1N溴酸鉀标准溶液趁热滴定至甲基橙紅色褪却为止。

說明: 用甲基橙作为指示剂时,滴定溶液的酸度以維持在1.2N到3N間的酸度进行溴酸鉀溶液滴定可得出砷含量准确的結果。如在这酸度以下或以上进行滴定,便可发生显著的誤差⁽⁸⁾,因此在滴定前加90毫升水及5毫升硫酸,在此酸度下趁热进行滴定即可。

(三) 試驗結果

茲將試驗結果列于下表中:

表3. 方法(I) 实验记录

药 品	标准样品	acetarsone	dichlorarsan HCl	neoarsphenamine
理 論 砷 值 %	20.07			
实 驗 值 % (1)	20.23	27.32	25.27	19.54
(2)	20.30	27.35	25.43	19.63
(3)	20.29	27.22	25.51	19.88
(4)	20.31	—	25.26	19.90
平 均 值 %	20.28	27.29	25.37	19.74

表4. 方法(II) 实验记录

药 品	标准样品	acetarsone	dichlorarsan HCl	neoarsphenamine
理 論 砷 值 %	20.07			
实 驗 值 % (1)	19.61	26.55	25.10	20.36
(2)	19.45	26.75	25.17	20.45
(3)	19.56	26.98	25.24	20.70
(4)	19.84	26.99	25.27	20.82
(5)	19.77	—	—	—
平 均 值 %	19.64	26.90	25.20	20.58

表5. 方法(III) 实验记录

药 品	标准样品	acetarsone	dichlorarsan HCl	neoarsphenamine
理 論 砷 值 %	20.07			
实 驗 值 % (1)	20.35	27.16	25.98	20.58
(2)	20.27	27.30	26.08	20.74
(3)	20.27	27.35	26.17	20.69
(4)	20.31	27.23	26.18	20.77
平 均 值 %	20.30	27.26	26.10	20.64

表6. 方法(IV) 实验记录

药 品	标准样品	acetarsone	dichlorarsan HCl	neoarsphenamine
理 论 砷 值 %	20.07			
实 验 值 % (1)	20.18	27.24	25.39	20.07
(2)	20.09	27.23	25.66	20.42
(3)	20.12	27.25	25.81	20.67
(4)	20.20	27.27	—	20.65
平 均 值 %	20.15	27.25	25.60	20.61

表7. 方法(V) 实验记录

药 品	标准样品	acetarsone	dichlorarsan HCl	neoarsphenamine
理 论 砷 值 %	20.07			
实 验 值 % (1)	19.80	26.97	25.03	20.56
(2)	19.87	26.95	25.22	20.32
(3)	19.77	26.77	25.19	20.47
(4)	—	—	—	20.43
平 均 值 %	19.87	26.89	25.15	20.45

表8. 用五种方法测得之平均值與其理論值比較

药 品	标准样品	acetarsone	dichlorarsan HCl	neoarsphenamine
理 论 砷 值 %	20.07			
方 法 (I) %	20.28	27.29	25.37	19.74
方 法 (II) %	19.64	26.90	25.20	20.58
方 法 (III) %	20.30	27.26	26.10	20.64
方 法 (IV) %	20.15	27.25	25.60	20.61
方 法 (V) %	19.87	26.89	25.15	20.45

(四) 結論

1. 用标准样品試驗, 五个方法所得的結果是一致的, 用这五个方法測定三种有机砷藥物(acetarsone, dichlorarsan HCl, neoarsphenamine) 所得的結果也是一致的, 这說明了五个方法的准确度都是接近的, 同时可以用任何一种方法来測定有机砷藥物。

2. 我們試驗改进的第四及第五两个方法虽然都得到一致的結果, 但第四方法不但比第五方法就是比其他的三个方法都簡單而經濟, 适合我国情况。

3. 我們收集的有机砷藥物 样品 不够多, 但依在藥典中有代表性的三种有机砷藥物試驗所得結果, 可以說明不同的有机砷藥物只須規定一种測定方法即可。

参 考 文 献

- (1) Fresenius: *Handbuch der Analytischen Chemie*, III, 1951, 369—386.
- (2) Middleton & Stuckey: *Analyst*, 1953, 78:532.
- (3) 中华人民共和国药典, 1953, 第9頁。
- (4) Государственной фармакопее СССР. VIII издание. 19, 350.
- (5) Kolthoff & Sandell: *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 1945, 617; 621.
- (6) 注解第六改正日本药局方, 1951, 第173頁。
- (7) Willard & Diehl: *Advanced Quantitative Analysis*, 1943, 340.
- (8) Kew: *Analyst*, 1952, 77:488.
- (9) Smith & Bliss: *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53:2091.
- (10) *British pharmacopeia*, 1953, 355; 385; 585.
- (11) 注解第六改正日本药局方, 1953, 第223頁。
- (12) 阿列克謝也夫斯基, 郭尔兹等, 定量分析, 1954 翻譯本, 第302頁。
- (13) Rieman Neuss & Naiman: *Quantitative Analysis (International Chemical Series)*, 1951, 214.
- (14) Treadwell & Hall: *Analytical Chemistry*, 1948, 2:590.
- (15) *Pharmacopeia of the United States XIII*, 336.
- (16) 注解第六改正日本药局方, 1953, 第546頁。
- (17) Böttger, K. & Böttger, W.: *Z. Anal. Chem.*, 1927, 70:97.

(本文曾刊载于“药学报”第三卷第一期, 1955)

益羣生的非水溶液滴定法

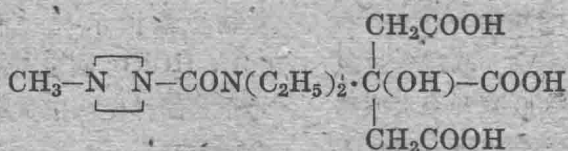
曹金鴻 盧湧泉 湯騰漢

提 要

作者对益羣生含量測定試用了非水溶液滴定法。采用过氯酸冰醋酸溶液，以結晶紫为指示剂，滴定硷根部分；及甲醇鈉在甲醇-苯混合液内，以麝香酚蓝为指示剂，滴定酸根部分，方法簡便，但以前法为优，試葯配制較容易，且便于保存。

益羣生也叫做海羣生 (hetrazan) 是目前認為最有效的治疗血絲虫病的新葯，載于英国副葯典1952年补充版。我們采用凱氏定氮法測定其中所含的氮量，再由含

氮量計算益羣生的含量，虽然可以得到准确的結果，但手續上相当麻煩，費时很多。益羣生的分子构造式为：



益羣生是一种有机硷与有机酸所成的盐，在水溶液中所具的酸鹼性很弱，不能用普通的方法滴定。根据非水溶剂的性質⁽²⁾及 Brönsted 氏与 Lowry 氏对于酸鹼的理論^(1,3,4)，凡酸性及鹼性化合物及其所成的盐类等，在适当的非水溶剂中是可以用

滴定法滴定其含量。依 Brönsted 氏及 Lowry 氏酸鹼的定义，凡物質能給其他物質一个或几个質子的叫做酸类。反之，凡物質能接收其他物質質子的都是鹼类。

例如，醋酸是酸类，因为它溶于水中能給出質子之故。



此时水分子的作用是从醋酸分子中接收質子，所以水分子在这方面說来是屬於鹼类。

上列反应是可逆的， CH_3COO^- 离子又可从生成之 H_3O^+ 离子中获得質子，变成醋酸分子。因此 H_3O^+ 离子应屬於酸类， CH_3COO^- 离子应屬於鹼类。

但是象 CH_3COO^- 这样的离子的鹼性，在水溶液中是很弱的，很难用普通的滴定法来測定。倘若挑选适当的非水溶剂，它是可用滴定法来定量的。

例如，用 HClO_4 在冰醋酸中的标准溶液来滴定醋酸鈉在冰醋酸中的溶液，它的反应过程如下式。

