

無機藥物化學講義

中國人民解放軍第七軍醫大學編印

1955.3.

藥六期無機藥物化學

目 錄

第一章 概論.....	1
第二章 基本操作.....	1
第一節 加熱法.....	1
第二節 蒸發法.....	2
第三節 冷凝法.....	3
第四節 蒸餾法.....	4
第五節 結晶法.....	5
第六節 沉澱法.....	6
第七節 過濾法.....	8
第八節 乾燥法.....	9
第九節 升華法.....	9
第三章 無機藥物.....	10
第一節 鹵素及其化合物.....	10
氯.....	11
含氯石灰.....	12
溴.....	12
溴化銨.....	13
溴化鈉.....	14
溴化鉀.....	15
溴化鈣.....	15
碘.....	16
碘化鈉.....	17
碘化鉀.....	18
第二節 氧及其化合物.....	18
氧.....	18
水.....	19
過氧化氫溶液.....	21
氧化亞氮.....	23
第三節 硫及其化合物.....	23
升華硫.....	24
精製硫.....	24

沉澱硫	25
含硫鉀	25
硫化硫酸鈉	25
第	
碳及其化合物	26
藥用礦	26
二氧化碳	27
第五節 酸	28
碳酸	29
鹽酸	30
硝酸	31
硫酸	33
磷酸	35
次亞磷酸	37
亞砷酸	38
第六節 銨溶液及銨的鹽類	39
濃銨溶液	39
氯化銨	41
碳酸銨	42
第七節 鹼金屬化合物	42
(一)鋰化合物	43
碳酸鋰	43
(二)鈉化合物	43
氯化鈉	43
碳酸鈉	44
磷酸氫鈉	45
氫氧化鈉	46
亞硝酸鈉	47
硫酸鈉	48
焦亞硫酸鈉	49
磷酸鈉	49
磷酸二氫鈉	50
硼砂	50
過硼酸鈉	51
(三)鉀化合物	52
氯化鉀	52
氯酸鉀	52

氯氧化鉀.....	54
碳酸鉀.....	54
醋酸鉀.....	55
硝酸鉀.....	56
高錳酸鉀.....	56
硫酸鉀.....	57
硫代氯酸鉀.....	58
第八節 銅副族化合物.....	59
硫酸銅.....	59
硝酸銀.....	60
第九節 鈸土金屬化合物.....	62
(一)鎂化合物.....	62
硫酸鎂.....	62
碳酸鎂.....	63
氧化鎂.....	64
氯氧化鎂.....	65
磷酸鎂.....	65
三矽酸鎂.....	66
滑石.....	66
(二)鈣化合物.....	67
碳酸鈣.....	67
氯氧化鈣.....	67
氯化鈣.....	68
磷酸氫鈣.....	68
煅製硫酸鈣.....	69
(三)鋇及鑭化合物.....	69
硫酸鋇.....	69
氯化鑪.....	70
溴化鑪.....	71
第十節 鋅副族化合物.....	71
(一)鋅化合物.....	71
氧化鋅.....	71
精製異極石.....	72
氯化鋅.....	73
碘化鋅.....	73
硫酸鋅.....	74

(二) 汞及其化合物	75
汞	75
昇汞	75
甘汞	76
氯化銻基汞	78
紅碘化汞	78
黃碘化汞	79
黃氧化汞	80
紅氧化汞	80
第十一節 鋁化合物	81
明礬	81
硫酸鋁	82
氯化鋁	82
乾燥氫氧化鋁凝膠	83
磷酸鋁凝膠	84
白陶土	84
第十二節 鉛化合物	85
一氧化鉛	85
醋酸鉛	86
碳酸鉛	86
第十三節 銨化合物	87
鹼式硝酸銨	87
鹼式碳酸銨	88
第十四節 鐵及其化合物	89
還原鐵	89
三氯化鐵	90
硫酸亞鐵	91
磷酸亞鐵	92

藥六期無機藥物化學講義

第一章 概論

什麼是藥物化學：我們的化學知識，經過幾千年來的積累，由古代簡單的釀酒及冶金工業，經過中世紀的煉丹術及醫藥製造，直到近代蘇聯天才科學家門德列耶夫發現週期表，才走上科學的大道，結束了以前的紛亂現像。又因發展的需要，分為純正化學及應用化學兩大部份。後者又分製造及分析二系，藥物化學、工業化學及軍事化學等都屬於製造系統。毒物分析、衛生化學及藥物鑑定等則屬於分析系統。藥物化學的研究範圍，以前比較廣泛，包括藥物的理化性質、製造方法及分析鑑定等方面。近年來，作了進一步的分工，將藥物分析鑑定單獨設為一科，而以性質及製造為研究藥物化學的主要內容。

藥學在我國具有悠久的歷史，第一部藥學巨著是「神農本草經」。一千二百餘年前唐代的「本草拾遺」一書，對現代常用的、有效的藥物，如鹵砂（氯化鎂）、水銀（汞）及石硫礦（硫）等的性質、製法和用途，已有詳明的記載。明朝李時珍的「本草綱目」，更把我們祖先遺留下的寶貴知識，作了科學的、系統的整理。這些事例，說明我們在藥學方面，早就有了豐富的知識。可惜在舊中國的封建統治下，未得到應有的發展。今天，我們在黨的正確領導和全國人民的支援下，學習這門科學，應該抱定發揚光大這種偉大成就的決心，細心鑽研，為人民藥學事業而努力。

藥物的分類：藥物一般的可區分為天然藥物及人工藥物。從化學觀點出發，可分為無機藥物和有機藥物兩大部。為了便於研究，又常按化學或藥理系統，作更詳細的分類。關於無機藥物我們採取以週期系統為主，適當的配合藥理系統的分類方法，有機藥物則按藥理系統而分類。

學習的內容、目的和要求：本科的內容，可分兩大部份，第一是基本操作，就是製造上常用的方法和技術，如蒸餾、結晶等法。第二是研究各種常用藥物的有關知識，而以理化性質及製造方法為主。希望學習之後，在理論上能對一般藥物的性質及製法，獲得較有系統的知識。在實際工作中，能利用現有條件，製備臨時缺乏的簡單藥物，並為藥物的分析、鑑定及調配等課程及其實際工作打下基礎。

第二章 基本操作

基本操作是根據理化原理得來的一些基本方法和技術，如乾燥、昇華等方法。不論精製天然產品，或用人工合成方法製造藥物，除了必須具備各種有關的理論知識外，尚須掌握各種基本技術。這些技術，在學習化學或其他科學的時候，雖已學習而且也運用過，但不是有系統的。為了將來在實際工作中能比較熟練的應用，現在作一次有系統的介紹是很必要的。

第一節 加熱法

物質之加熱，在日常生活中應用很廣泛。藥物在各種不同的需要下，如生藥的乾

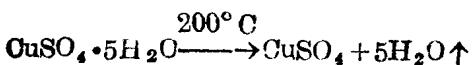
燥，溶液的濃縮等，都要應用適當的方法加熱。熱是一種能，日常應用的熱能，大都由電能或化學能轉變而來。如酒精、煤氣、煤或木柴等物質在空氣中氧化而燃燒，產生的熱能是很經濟而且便於利用的化學能，他如酸鹼中和，或其他的化學作用發生的熱往往不能利用。至於電爐及電熱板等利用電流因高電阻而產生的熱，應用起來，既清潔安全，又易控制其溫度，是最理想的熱能的來源。加熱的實施方法，可分液體之加熱及固體之加熱：

- (1) 液體之加熱：液體之蒸發、煮沸或蒸餾，均須加熱。應注意的是溫度要適宜，受熱要均勻，以防止物質之破壞或用具之損壞。若溫度不受限制，可在石棉網上加熱。如需某一定的溫度，則可用其他的導熱器，如水浴、油浴及砂浴等。這些導熱器，都容易控制其溫度，水浴可達 $85^{\circ}\text{--}95^{\circ}\text{C}$ 左右，需 200°C 左右的溫度，可用油浴， 300° 左右者，可用砂浴。此外還有蒸汽浴、空氣浴及金屬浴等導熱器具，可於適當情況下使用。若欲加熱至沸點以上，則須用加壓加熱法。少量物質可熔封於玻管內加熱，量較大者可置加壓鍋內行之。
- (2) 固體之加熱：大都是用較高的溫度，使達一定的變化。平常是盛物質於坩堝內，直接強熱之。若所需溫度不高，亦可用蒸發皿代替坩堝使用。茲分述如次：
- a. 煅燒：強熱碳酸鹽或氫氧化物，使分解失去 CO_2 或水，餘下氧化物的方法。
$$\Delta \\ \text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$$
 - b. 磷化：隔絕空氣強熱有機物，除去可揮發產物，留下碳及無機鹽類。如動物骨經磷化後，留下骨碳及磷酸鈣等無機鹽類。
 - c. 灼熱：強熱無機物，或主要成份為無機物之物質，留下不揮發物質。是分析上常用的技術。



- d. 灰化：灰是物質在空氣中受強熱餘下的無機鹽類。灰化就是強熱有機物，除去各種可揮發物質，留下無機鹽類的方法。常用以檢查生藥的真假，因各種生藥，各有一定的灰份。

- e. 枯燥：含結晶水的物質，加熱除去結晶水的方法，稱為枯燥。



第二節 蒸發法

是利用自然熱力或人工加熱，除去溶液中的揮發物，或使不需要的液體氣化的方法。其目的在濃縮至一定的濃度，或濃縮使結晶，或使之完全乾燥。所用的器具，為各種蒸發皿。

I. 與蒸發速率有關的事項：

- (1) 液體所受溫度高者，蒸發較快，但不能太高，致使物質分解。
- (2) 液面所受壓力愈小，愈易蒸發，因其蒸氣壓很易勝過液面所受的壓力，可於較低

溫度下迅速蒸發。減壓蒸發，即利用這個原理，防止物質受高熱而分解。

(3) 蒸發面大者快。加熱時，隨時攪拌，也就是增加蒸發面，促進蒸發。

(4) 液面的蒸氣密度小者容易蒸發。故應在空氣流通處行之，亦可用扇風器使空氣流通，減低液面的蒸氣密度，促進蒸發。

II. 蒸發的方法：

(1) 自然蒸發：溶媒易揮發、受熱易分解或量很大的物質蒸發時，宜用自然蒸發法，利用日光慢慢蒸發之。如海鹽之製取。

(2) 常壓加熱蒸發：在平常大氣壓力下，根據藥物的性質，在空氣流通處，適當加熱蒸發之。

(3) 減壓蒸發：藥物受熱易分解，或溶媒不易揮發者，宜用減壓蒸發法，其裝置如下圖：

- A. 厚壁玻瓶，盛目的物約為其容量的 $\frac{1}{3}$ ；
- B. 防止暴沸用的毛細管；
- C. 導氣管；
- D. 空瓶，放冷水中冷却之；
- E. 乾燥塔，測管與抽氣機連接。

第三節 冷凝法

用人工降低物質溫度的方法，稱為冷凝法。實施方法，因目的不同可分為：

(1) 用冷凝器凝縮或回流，其效率與冷凝面及冷卻劑之交換情況有關。實施方法有：

a. 蒸餾時餾出物用冷凝器凝縮收集。

b. 製造或溫浸藥物時，用冷凝器使已揮發之物質凝縮而回流，如製造無水醇時加脫水劑回流。

常用的冷凝器有下列各種形式，可根據需要選用。

(2) 用冷卻劑包圍容器使所盛物質冷卻，其主要目的有：

a. 增加氣體的溶解度：如製取氯溶液，用水充分冷卻受器，增加氯之溶解度。

b. 促進結晶：結晶的溶液放在水或冰中，使溫度迅速降低，可得細小晶體，產量亦較多。

c. 調節激烈反應和防止生成物之分解或揮發。如製造 FeI_2 時反應器之冷卻，或製造乙醚時受器之冷卻。

(3) 冰箱冷藏：在常溫易分解的藥物，如多數生物製劑，應放冰箱中保存。

冷凝劑：用以使他物降低溫度的物質，稱為冷凝劑。常用的有空氣、水、冰及各種起寒劑，空氣用於沸點較高（ 150°C 左右）物質之凝縮或回流，水為最常用的冷凝劑，沸點在 140°C 下的物質的凝縮或回流可用之，亦常用於一般情況受器之冷卻。冰或雪常用以包圍容器，使所盛物質的溫度降低。起寒劑是冰或雪與可溶於水的物質（常為各種無機鹽）的混合物，用以包圍盛有目的物之容器，當冰溶化及所用物質溶解時，均吸收大量的熱，乃使目的物溫度迅速下降。常用起寒劑之製法，

列表如下：

冰 3 份 + 食鹽 1 份	—21°C 止
冰 1 份 + 結晶氯化鈣 1 份	—29°C 止
冰 1 份 + 結晶氯化鈣 3 份	—54°C 止
硫酸鈉 8 份 + 鹽酸 5 份	—17°C 止
氯化銨 5 份 + 硝石 5 份 + 水 15 份	—12°C 止

第四節 蒸 館

使液體因熱變為氣體，遇冷復凝為液體，這種操作，稱為蒸餾。其目的在精製某種液體，或使混合液體互相分離。我國幾千年前，已發明蒸餾法，並且很普遍的用於造酒工業。實施方法，有下列數種：

(1) 普通蒸餾：在普通大氣壓下蒸餾，所需要的器具及裝置法分述如下：

- (a) 蒸餾瓶之選擇：根據蒸餾物的量和沸點等情況選用。所盛液體不能超過瓶容量的 $\frac{1}{3}$ ，沸點高者，用側管較低之瓶，沸點低者，用側管較高之瓶，蒸餾固體物，則需用側管較大而短之瓶，以免阻塞。
 - (b) 蒸餾瓶及溫度計之固定：瓶頸用布包裹，再用鉗子固定，以防破損。溫度計插於木塞中央，免與瓶壁接觸，水銀球應在瓶的側管下方附近。
 - (c) 冷凝器之選擇及裝置：沸點在 80—140°C 左右者，多用直管冷凝器。沸點較低者，用蛇形冷凝器，垂直裝於受器上凝縮收集之。若沸點在 150°C 以上者，則可用一長玻管作冷凝器，利用空氣冷凝。有時亦可將蒸餾瓶的側管直接放於受器內收集，必要時再冷卻受器。
 - (d) 受器的連接法：普通燒瓶、錐形瓶或吸濾瓶都可作受器，與冷凝器相連接。餾出物揮發性大者，瓶口宜用棉花球輕塞之，或用裝有排氣管的木塞塞好。受器外部再用水冷卻。收集氣體物質，常用霍夫門氏氣體收集器。
 - (e) 沸騰遲滯之改善及暴沸之防止：液體受熱至沸點以上，仍不沸騰的現象，稱為沸騰遲滯。此種液體，稱為過熱液體。常會突然激烈沸騰，即所謂暴沸。可使液體飛濺而混入餾出物中，甚至使瓶破裂。發生這種現象的原因，主要是因為瓶內壁太光滑，液體內溶解的空氣少，液體的黏性大，或直接加熱的關係。防止方法，是加熱前加少許浮石、碎片、陶土細粒或毛細玻管於液中，再間接加熱蒸餾之。
- (2) 減壓蒸餾：也稱真空蒸餾。在平常大氣壓下蒸餾時，有些物質易因溫度較高而分解，但在減壓情況下，可於較低溫度進行蒸餾，物質不會分解，同時節省時間，分離也較完全。常如下圖裝置之，一般情況與普通蒸餾相同，不過應注意：
- (a) 選用耐壓的器具；
 - (b) 各連接處愈短愈好；
 - (c) 受器後宜裝乾燥塔或吸收塔，以免測壓計及抽氣機受損。
 - (d) 蒸餾前，應分別檢查各連接處是否嚴密。

(3) 分餾：是用蒸餾法分離沸點較接近，又能相互溶解的液體混合物的方法。常用的方式有二種：

(a) 劃溫分段收集分餾法：將兩液體的沸點的溫度差，劃分為若干段，分段收集餾出物。再將所得各部份餾出物，用同樣方法，反覆分餾之，同一溫度所收集者，隨時合併蒸餾，而使兩成份物完全分離。

(b) 分餾柱分餾法：分餾柱的作用，是連續舉行蒸氣的多段冷凝，和多段冷凝液的氯化作用，最後收集一定溫度的餾出物。這樣一次的分餾，往往與施行多次的劃溫分段收集分餾的效果相同。以其方便省時，故為常用的分餾法。常用的分餾柱，有下列各種形式：

能用分餾法分離的液體混合物：兩種液體互相混合的時候，情況複雜，有的互相不能溶解，有的部份溶解，有的可以完全混合。分餾法的主要應用，就是在分離可以完全混合的液體混合物。但在這些混合液中，只有不能組成恆沸混合液的，才可用分餾法分離。如水與甲醇的混合物分餾時，最初餾出物中，以沸點低的成份（甲醇）多。當溫度逐漸增加，餾出物中的低沸點成份逐漸減少，而高沸點成份（水）則逐漸增多。至溫度接近高沸點成份的沸點時，餾出物幾乎全為高沸點成份。經過幾次分餾，可以把他們完全分離。至於有些混合液體，在一定壓力下，能按某一定的比例組成一種混合液體，他有一定的沸點，即熱至此一定溫度時，餾出物始終按此比例餾出，分餾法不能分離之。如水（4.43%）與乙醇（95.57%）的混合物，其沸點為78.13°C。這種混合液體，稱為恆沸混合液。

(4) 水蒸汽蒸餾：互不溶解的液體混合物受熱時，各自獨立氯化，互不影響蒸氣壓力。當二者分壓力之和，等於大氣壓時，開始沸騰。其沸點較任一成份物的沸點低，故得在較低溫度進行蒸餾，可以防止物質之分解。水蒸汽蒸餾，即利用目的物與水互不溶解，加水或不加水的情況下通入水蒸汽一同進行蒸餾，目的物可在其沸點下之溫度隨水蒸汽一同餾出，冷凝後，再用分液漏斗或虹吸管分離之。如各種揮發油，在較高溫度蒸餾時，常分解而有惡臭，故用水蒸汽蒸餾法製取之。一般實施裝置如下圖：

(5) 乾餾：是隔絕空氣強熱有機物製取其分解產物的方法，故又稱為破壞蒸餾。須用耐壓的金屬蒸餾器行之，如煤或木柴的乾餾。

第五節 結 晶

由飽和溶液析出一定形狀的固體物，稱為結晶。所得的固體，稱為晶體，所餘的液體，稱為母液。這些晶體，由於他的離子或分子是按一定的排列，組成一定的形狀，其他物質，不能摻入這種特別結構，所以很純，為製造固體物最有效的方法。但雜質可附於晶體的表面，同時雜質太多，也會妨礙晶體的生成。故施行結晶的溶液，雜質愈少愈好。結晶方法有：

(1) 蒸發或冷卻結晶法：溶液只含一種物質或僅含少量雜質，所含物質的溶解度，隨

溫度升高而增加甚多者，施行結晶時，可濃縮至適當濃度，靜置之，冷後即結晶析出。溶解度受溫度的影響很小的物質，如食鹽，欲行結晶，則須繼續蒸發，隨時取出析出的晶體。

(2) 分別結晶法：溶液中含有二種或二種以上的溶質時，可利用溶解度的不同，使分別先後結析出。物質溶解度相差較大的較易分離。所得晶體，往往須重結晶精製之。

實施結晶法的步驟及應注意事項：

(1) 溶媒的選擇：固體物行結晶法，須選用適當的溶媒，常用的有水、酒精、乙醚等。理想的溶媒，應具備下列各條件：

- (a) 不與目的物相作用。
- (b) 目的物溶解度，受溫度的影響大。
- (c) 對雜質的溶解很大或完全不溶。
- (d) 沸點低，容易除去。

(2) 雜質對結晶的妨礙及除去法：施行結晶的溶液中，雜質太多，不但影響晶體的純度，而且妨礙晶體的生成。故常用下列方法除去之：

- (a) 不溶性雜質，過濾除去。
- (b) 色素可用活性碳吸去。
- (c) 溶解度大的雜質，用適當液體洗滌晶體除之，必要時重結晶精製。
- (d) 雜質的溶解度，與目的物接近，或量較多而溶解度又較小者，不易除去。只能根據具體情況，用化學方法處理。

(3) 溶液的濃度及其對結晶的影響：一般情況，溶液應蒸發至液面有結晶膜，或將玻棒取出，有晶體析出。若將溶液蒸發很濃，不停攪拌，並迅速冷卻。則生成細小晶體，附着的母液雜質較多，但是容易洗去。凡雜質較多，須行重結晶者，可用此法，先得細晶，再行結晶。若溶液濃度較稀，靜置使慢慢冷卻，則生成較大的晶體，包於其中的母液不易洗去。含雜質很少的物質結晶時，可照這個方法操作。

(4) 促進結晶及製得完整晶體法：溶液結晶時，常因結晶皿內部很光滑，溶液雖已達過飽和情況，仍不析出晶體，可用玻棒摩擦內壁，或投入純品的小晶體，則很快有晶體析出。如欲得較完整的晶體，可於結晶皿上，橫架一玻棒，垂棉線一根於液中，晶體附於線的週圍，生長不受阻礙，可得完整晶形。再以此晶體懸於溶液中，則可得大而完整的晶體。

(5) 母液的處理：濾取晶體後的母液，可再濃縮結晶，不過產品較不純。溶解度大的物質尚可再濃縮結晶。

第六節 沈澱法

用物理或化學方法，使溶液析出固體物質，稱為沈澱法。其目的有時是使雜質沈澱除去，有時使目的物變為沈澱而與雜質分離。為製造及分析上的重要方法。具體實施可分：

原

书

缺

页

原

书

缺

页

第八節 乾燥法

用較低溫度或乾燥劑除去潤濕物質的水份，稱為乾燥法。常用的乾燥劑有 H_2SO_4 、 P_2O_5 、無水 $CaCl_2$ 、 CaO 及無水 Na_2SO_4 等。吸水能力，以 H_2SO_4 及 P_2O_5 最強， $CaCl_2$ 次之， CaO 及 Na_2SO_4 又次之。 P_2O_5 資貴， H_2SO_4 使用較不方便，故常用者為 $CaCl_2$ 。實施方法有：

(1) 固體之乾燥法：

- (a) 空氣中乾燥：即聽其自然蒸發而乾燥。
 - (b) 壓榨法：含微量水份的物質，放濾紙間，用木片夾住，再以重物壓在上面，如是反覆吸乾。含水較多者，應先用吸濾法除去大部水份，再壓榨乾燥之。
 - (c) 素燒磁板吸收法：將物質傾於陶土板上，用竹籠薄壓之，放置數小時，則水份被吸去。
 - (d) 乾燥器內乾燥法：常用的有普通乾燥器及真空乾燥器，器內放 H_2SO_4 或 $CaCl_2$ 等乾燥劑，物質放入後，水份慢慢被吸去而變乾燥。真空乾燥器內不可用 H_2SO_4 ，因在減壓下 H_2SO_4 可揮發而與目的物作用。
 - (e) 乾燥箱內乾燥法：乾燥箱又稱烘箱，大都是金屬製的。箱內有活動的置物架，頂有二孔，一備排氣，一用以裝溫度計。使用時，在箱底加熱，二重壁者，則有時於夾層間通水蒸汽或裝適宜的液體，再加熱使達所需的溫度。現代的乾燥箱，大都是利用電熱，即各種電烘箱，箱的四壁，裝有石棉或玻棉以防止熱的損失。
 - (f) 真空乾燥：是在減壓下使物質所含的水份迅速蒸發而變乾燥的方法。受熱易分解或必須迅速乾燥之物，常用此法乾燥。簡單的可用二個磨合的玻璃半球，上半球裝有橡皮塞，以便與抽氣機相連。下半球盛目的物，放水浴上適當加熱，使蒸發乾燥。亦可用阿氏真空乾燥裝置行之。
- (2) 液體之乾燥：液體中含少量水份時，可加入適當的乾燥劑使之乾燥。有機物常有這種方法，所用乾燥劑不應與目的物起作用，常用有 P_2O_5 、 CaO 、 $CaCl_2$ 、 Na_2SO_4 等。例如用 CaO 除去酒精中的少量水份，製取無水酒精。
- (3) 氣體之乾燥及洗滌：是導氣體通過乾燥塔或洗滌瓶除去水份或其他雜質的方法。同樣的，所用的乾燥劑或洗滌劑不應與目的物作用。例如由氧化 HCl 製取氯氣時，可導氯經過盛水的洗滌瓶及盛 $CaCl_2$ 的乾燥塔，則可能含有的 HCl 被水洗去，微量水份亦可被 $CaCl_2$ 除去之。

第九節 升華法

固體物受熱變為氣體，受冷直接凝為固體的現象曰升華。利用此種性質精製藥物的方法，稱為升華法。在常壓下升華性的藥物有碘、氯化鎂、亞砷酸及樟腦等。物質的升華與所受壓力的關係很大，常壓下有升華性物質，如亞砷酸，在加壓下可失去升華性。反之，常壓下無升華性物質，如苯二甲酸酐，在減壓下也可升華。施行升華法時，物質應先乾

燥，再根據量的多少，選擇適當大小的器具及方法。

(1) 常壓昇華法：對於少量物質之昇華，可放物質於試管中，上蓋一紙帽，或用棉花球輕塞之。加熱，則昇華物凝附於管之冷部。也可將目的物放表面皿內，上蓋一稍大的、有孔的濾紙，紙上再蓋一個同樣大小的表面皿，用鉗固定。加熱後，蒸氣穿過紙孔，凝附於上面的表面皿上，或落於濾紙上。若須冷卻，用一濕布蓋表面皿上即可。量較多的，可如下各圖裝置實施之：

(2) 真空昇華法：在常壓下難以昇華的物質，於減壓下可使之昇華。如用肯布氏真空昇華器之製取苯二甲酸酐。

第三章 無機藥物

材料的來源：講授的主要材料，是中國藥典所載的法定藥物，另外也收集了一些常用的、有效的藥品。每個藥品講授的內容，是以理化性質為中心，緊密的與製法、用途及保存方法相結合。具體項目可分：

- (1)名稱：包括法定名稱、別名及拉丁名。
- (2)含量：法定藥物，根據中國藥典的規定。其他的則採取習慣上常用的標準。
- (3)所在：盡量介紹我國的豐富資源。
- (4)理化性質：以有關製造、應用及保存方面的性質為重點。
- (5)製法：以實驗室製法為主；典型的工業製法亦適當介紹。
- (6)用途及貯法：簡單介紹治療上的主要用途，工業上的重要應用亦略涉及之。

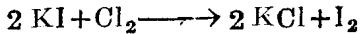
第一節 鹵素及其化合物

鹵素，是一組極活潑的非金屬元素，包括氟、氯、溴、碘及人工合成的砹五種元素。無游離狀態，都成與食鹽相似的化合物存於自然界中，故常稱為造鹽元素。自然界的鹵化合物，以氯化物最多，氟化物次之，溴化物又次之，碘化物最少。主要的氟化物為螢石(CaF_2)、冰晶石(Na_3AlF_6)及磷灰石[$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$]，我國浙江義烏縣極多，江蘇、四川、遼東等省亦有之。氯化物最普通的是 NaCl ，其他如 KCl ， CaCl_2 ， MgCl_2 亦不少，常與 NaCl 共同存在。其主要來源有三：(1)從海水製取。(2)從鹽池或鹽湖的鹹水得之。我國山西解縣的解池：是有名的大鹽池，陝、甘及內蒙等地亦不少。(3)岩鹽及井鹽，自貢市井鹽，是極有名的富源。溴化物常與氯化物同時存在，不過量較少，自貢市的滷水含溴較多，特設有食鹽副產品廠，由提取食鹽後的母液製取溴素。碘化物，一般也與氯化物同時存在，但量極少，海水中僅含有少量，我們不能由海水製取碘。有些海藻，如我國黃海和南海一帶所產的棕藻、紅藻及綠藻等，能自海水中取得碘化物貯於組織中，為製取碘的良好原料，現在我國已設工廠製取。

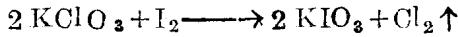
物理性質：鹵素都有強烈的臭味，難溶於水。隨原子序數的增加，他們的色由淺變深，由氣體經液體以至固體，比重和沸點亦隨之增加。

化學性質：化性極活潑：

- (1)生成負價化合物時，化學活性，隨原子序數的增加而減弱。

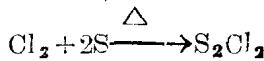


(2) 生成正價化合物時，化學活度隨原子序數的增加而加強。



(3) 是強氧化劑，幾乎可與所有的元素化合，許多化合物亦易受其氧化：

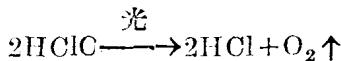
(a) 與元素的作用 $\text{Cl}_2 + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{NaCl}$



(b) 與一般還原劑的作用 $\text{Cl}_2 + 2\text{FeCl}_2 \longrightarrow 2\text{FeCl}_3$



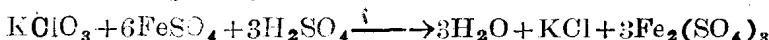
(4) 與水的作用 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{光}} \text{HCl} + \text{HClO}$



(5) 與鹼液的作用 $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \xrightleftharpoons{\text{冷}} \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$



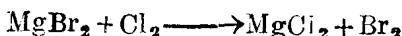
(6) 鹵素的含氧化合物：有氧化物、含氧酸及其含氧的鹽類，均為強氧化劑。氧化物及含氧酸不安定，鹽類則較安定。



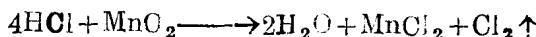
製法：天然界的鹵化物，幾乎都是負價化合物，各種製造法，幾乎都是氧化法，只有由 NaIO_3 製碘，才是唯一的還原法。茲分述如次：

1. 電解法：電解法是使化合物氧化或還原的最強有力的方法。可使極活潑的元素由其化合物中受氧化或還原而游離析出。從理論上說，鹵素均可用電解法製取，但實際上溴及碘都不用電解法製取。如電解食鹽時，氯在陽極放出。

2. 取代法：用較活潑的鹵素，由鹵化物取代另一較不活潑的鹵素。如工業上之製取溴或碘。



3. 氧化劑氧化氫鹵酸法：是實驗室常用的方法，如用 MnO_2 氧化 HCl 之製取氯氣。



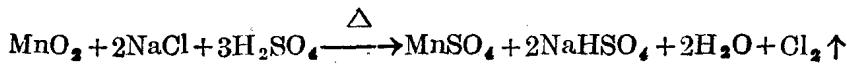
氯 Chlorum Cl_2

物理性質：氯為黃綠色氣體；有刺激臭。比空氣重 2.5 倍。250 c.c. 氯氣可溶於 100 c.c. 水中 (20°C)。容易液化（在常壓下於 -34.6°C 即可液化）。

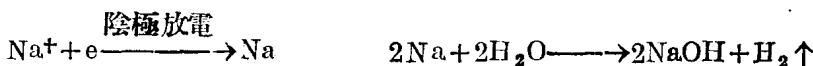
化學性質：化性活潑，為強氧化劑，有鹵素的各種化性。

製法：

(1) 實驗室法：用氧化劑如 MnO_2 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等氧化鹽酸。平常是取食鹽 1 份與 MnO_2 1 份，混合均勻裝燒瓶中。另由分液漏斗慢慢滴加硫酸 (50%) 6 份，在砂浴上加熱。產生的氯氣，經水及 H_2SO_4 洗滌乾燥後收集之。



(2) 工業製造法：電解 NaCl 或 KCl 溶液，製取 NaOH 或 KOH 時的副產物。



用途：用作消毒殺菌劑或漂白劑，但醫藥上常不直接使用，而用其各種不安定的化合物，如漂白粉、次氯酸鈉溶液等。

貯法：液化貯於鋼筒中。

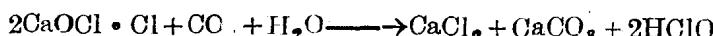
含氯石灰(漂白粉) Calx Chlorinata

含量：本品含有效氯應為 25—30 %。

物理性質：本品為白色粒狀粉末，有氯臭，不潮解，不能完全溶解於水中。

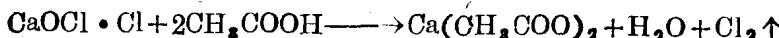
化學性質：

(1) 不安定，露空氣中受光作用慢慢分解，放出 O_2 、 Cl_2 及 CO_2 等氣體。其反應很複雜，可如下式表示之：



(2) 水溶液呈鹼性，亦不安定，易吸收空氣中的 CO_2 而失效。

(3) 極易被酸分解放出氯氣，而呈殺菌及漂白作用。

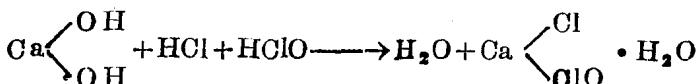
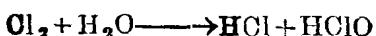


發生的氯氣，可由其特臭或使碘化鉀濺粉紙顯藍色檢知。

(4) 含氯石灰加稀醋酸成酸性，過濾，微熱濾液，至無氯的臭味。加 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 試液，有白色沉淀生成，表示有鈣。



製法：用 Cl_2 與石灰為原料製之。自作用塔上部加入帶有微量水份的消石灰，經各層旋轉裝置，慢慢落下。由塔底部通入乾燥氯氣，使與落下的消石灰充分作用，保持塔的溫度在 25°C 左右，生成的漂白粉，自塔底取出。



用途：常用作消毒殺菌劑，如水之消毒，或與 Na_2CO_3 溶液製成次氯酸鈉溶液洗滌傷口。工業上常用作漂白劑。

貯法：密貯放冷暗處。

溴 Bromum Br_2

物理性質：溴為紅棕色油狀重液體，比重 3.19，易揮發，有強烈刺激性臭味，沸點