

药 物 化 学

(试 用 教 材)

广州军区后勤部卫生部

一九七三年八月

前 言

为了使在职药工人员掌握一些基本的业务理论知识，提高专业技术水平，适应医药科学不断发展的需要，更好地“**为全体军民服务**”，我们组织编写了这套试用教材，供一年或一年半的司药训练班使用，也可作为在职药工人员自学参考。

这套教材共分九册，即《无机化学》、《有机化学》、《分析化学》、《药物化学》、《中草药学》、《药剂学》、《药理学》（系军医学院所编）、《卫材管理》和《基础知识》。

由于我们水平不高，缺乏经验，时间仓促，所编内容比较粗糙，错误之处，请批评指正。

广州军区后勤部卫生部

一九七三年八月

目 录

第一章 绪 论	1
一、药物化学的内容	1
二、药物的质量	1
三、药物的分析方法	3
第二章 无机药物	7
第一节 含氢和氧的药物	7
第二节 含卤素和锰的药物	11
第三节 含硫的药物	20
第四节 含氮、磷和铋的药物	24
第五节 含碳和硼的药物	29
第六节 含铝的药物	34
第七节 含镁、钙和钡的药物	36
第八节 含锌和汞的药物	40
第九节 含铜、银和铁的药物	45
第十节 含放射性同位素的药物	49
第三章 脂肪烃及卤代烃类药物	53
第四章 脂肪族醇和醚类药物	57
第五章 脂肪族醛类药物	60
第六章 脂肪族羧酸及其盐类药物	63
第七章 酯类药物	69
第八章 氨基甲酸酯和酰脲类药物	72
一、氨基甲酸酯类	72
二、巴比妥类	74
三、乙内酰脲类	79
第九章 脂肪族胺类药物	83
一、胆碱酯类	83
二、氮芥类	84
三、氨基酸	87
四、季铵盐类	88
第十章 卤代芳烃类药物	90
第十一章 酚类药物	93
第十二章 芳香酸及其衍生物类药物	100
一、苯甲酸及其衍生物	100

二、酚酸及其衍生物·····	101
三、其他酸类·····	107
第十三章 芳香胺及其衍生物类药物·····	108
第十四章 芳磺酸及其衍生物类药物·····	114
一、苯磺酰胺类·····	114
二、磺胺类·····	116
三、氯噻嗪类·····	129
第十五章 染料类药物·····	132
一、三苯甲烷衍生物·····	132
二、吖啶衍生物·····	133
三、酞 类·····	133
第十六章 含金属的有机药物·····	140
一、含砷的药物·····	140
二、含锑的药物·····	141
三、含汞的药物·····	142
第十七章 杂环类合成药物·····	145
一、吡唑酮类·····	145
二、吡啶类·····	149
三、喹啉类·····	154
四、哌嗪类·····	156
五、苯骈噻嗪类·····	158
六、呋喃类·····	160
七、其它类·····	162
第十八章 萜烯及其衍生物类药物·····	166
第十九章 生物硷及其合成代用品·····	169
一、苯烃胺衍生物·····	171
二、托哌衍生物·····	173
(一) 颠茄生物硷类·····	174
(二) 古柯生物硷类·····	178
三、喹啉衍生物·····	183
四、异喹啉衍生物·····	193
(一) 黄连生物硷类·····	193
(二) 阿片生物硷类·····	195
(三) 吐根生物硷类·····	201
(四) 延胡索生物硷类·····	201
五、吲哚衍生物·····	203
(一) 番木鳖生物硷类·····	203
(二) 毒扁豆生物硷类·····	204

(三) 麦角生物硷类·····	206
(四) 萝芙木生物硷类·····	209
(五) 长春花生物硷类·····	210
六、咪唑衍生物·····	211
七、黄嘌呤衍生物·····	212
第二十章 维生素·····	217
第二十一章 激素及其合成代用品·····	231
一、含氮激素·····	231
二、甾体激素·····	234
(一) 性激素·····	234
(二) 肾上腺皮质激素·····	240
第二十二章 抗菌素·····	247
一、肽类的抗菌素·····	247
二、甙类的抗菌素·····	255
三、四环素类·····	260
四、多烯炔类·····	263
五、其它类·····	263
第二十三章 酶 类·····	267

第一章 绪 论

一、药物化学的内容

药物化学是应用化学的原理和方法研究药物的一门科学。它的内容包括：研究药物的生产和制备方法，以不断提高药物的质量和产量；研究制订药物的质量标准和分析技术，以检验和保证药物的质量；研究药物在各种条件下所发生的化学的和物理的变化，以改善药物在调配、灭菌、贮藏和应用等方面的方法；研究药物的化学结构与药理作用之间的关系，以寻找新的有效的药物；等等。根据我军卫生工作的实际需要，本课程以讨论部队常用的化学药物及一些新药的理化性质为重点，为药物的调配、保管、检验和使用等提供理论依据和正确的方法，以保证药物和药剂的质量，发挥药物在防治疾病中应有的作用。

二、药物的质量

（一）药物的来源及药物中杂质 药物是人类与疾病作斗争的过程中不断积累起来的一些对疾病具有预防、治疗和诊断作用的物质。其来源是多方面的，例如：（1）天然来源的药物，如常用的大部分的中草药。（2）天然原料经过精制或提取得到的化学药物，天然原料包括植物、动物和矿物三种，如奎宁、利血平等生物硷类药物是从植物中提得的，各种激素（如 ACTH、胰岛素等）及一部分酶和蛋白质类的药物是从动物器官中提得的，而大部分无机药物是用矿物通过适当化学处理及精制而得到的。（3）生物合成法制得的药物，如各种抗菌素及某些维生素如维生素 B_{12} 等。（4）化学合成方法所得到的药物，这是药物的主要来源，现代常用的化学药物中，合成药物占半数以上，就是某些原来得自天然原料或生物合成的药物，也逐渐用合成法代替，如维生素 A、 B_1 、 B_2 ；抗菌素中的氯霉素；激素中的黄体酮、可的松等等，都主要用合成方法来生产了。（5）由带有标记元素制得的药物，如各种放射性药物。

由此可见，药物的来源是多方面的，制取的方法往往很复杂，因此，在产品中引入其他物质是很可能的。例如：（1）由于原料不纯引入杂质，如从金鸡纳树皮中分离得到的奎宁，便可能有其他金鸡纳生物硷存在。（2）由制造过程中采用的试剂、溶媒或过量的作用物也可能引入杂质，如用食盐精制的注射用氯化钠，常用可溶性钡盐（ $BaCl_2$ ）除去食盐中的硫酸盐，故产品中可能引入钡盐；巴比妥药物合成中，最后从硷性溶液中析出产品时，通常用稀盐酸或稀硫酸来中和，因此产品中可能杂有氯化物或硫酸盐。（3）由于制造过程中的副反应引入杂质，如用溴液和氢氧化钠反应制造溴化钠时，副生溴酸钠；用乙醇在浓硫酸中脱水制造乙醚时，可能副生乙醛；这些副产物可能带至产品中。（4）由制造时所用的器械引入杂质，如器械是金属的，常引入铅、铁、铜、锌等重金属及砷盐等杂质，由于铅盐和砷盐的毒

性较大，因此药典对此二种杂质的检查法特别作出规定。

另一方面，由于药物保存不当亦可引入杂质，这是药物中杂质来源的另一主要原因。例如，乙醚受空气中氧的作用可氧化成过氧化物；氯仿可氧化成碳酰氯（光气）；阿司匹林受湿气作用可水解成水杨酸和醋酸；霉菌能使若干有机物霉败等。

（二）药物的质量 药物的质量问题主要即药物的纯度问题。药物中杂质的存在，往往带来不良的副作用或减低了药物的疗效。例如，药物中的重金属和砷盐，麻醉乙醚中的过氧化物，氯仿中的碳酰氯，硫酸钡中的可溶性钡盐等，毒性都很大，如在人体内积累至一定量，可出现中毒症状甚至引起病人死亡。又如，维生素C及肾上腺素中微量金属的存在，可促进药物本身氧化作用而失效等。由此看来，药物中所含的杂质应该愈少愈好。然而，若是把药物中的杂质全部除尽，势必增加精制手续，因而影响产量，增加成本；另一方面，从生理作用方面看，一定量某些杂质的存在亦无大妨碍。因此，药品不必要是纯粹的化学品。为了制得价廉而又适用的药物，就有必要对每一药品所含杂质及其限量作出规定，这就是药物纯度的规定。

药物中杂质及其限度，首先应根据杂质的生理作用来考虑。在不危害人体健康及不影响药效的原则下，结合上述杂质的来源，制定出适宜的杂质检查项目及其所允许存在的限度。对于毒性大的杂质如重金属、砷盐、乙醚中的过氧化物等，必须严格检查，并且严格规定允许存在的量；而对于某些生理作用较小的杂质，如氯化物与硫酸盐等，限量则可适当放宽一些。有时，同一杂质在不同药物中作用不同，要求也不同。例如，钾盐的作用与钠盐对抗，因此注射用氯化钠中不能容许有氯化钾存在，但在氯化钙中，则可允许存在一定量的钾盐。此外，药物使用方法不同，药物纯度要求亦可有差异，如注射用及内服的药物，要求自然比外用的药物严格。

在药物杂质的检查中，还应注意另外一个问题，即药物中某些杂质的控制，往往有间接控制其他杂质的作用。例如，控制了氯化物和硫酸盐的含量，那么也就间接控制了可能与此二阴离子结合的阳离子的量；控制了有机物中的炽灼残渣，即等于控制了可能混入的无机杂质。因此，尽管象氯化物与硫酸盐等杂质对人体无大害处，但仍不能随便放宽其限度。

控制药物纯度的另一重要方法，是进行药物的含量测定。药典中大多数药物，都规定有含量的范围及进行含量测定的方法。

（三）中华人民共和国药典（中国药典）药典是由国家制定的药品标准法典。制定药典是保证人民用药安全有效，促进药品生产发展的重要措施。药品标准就是药品的质量标准，是对药品的质量规格及其检验方法所做的技术规定，这对保证药品质量具有重要的意义。药品的生产、供应、检验及使用等单位都必须遵照执行。

药典收载的药品及制剂都是经药理及临床试验证明，疗效确实，使用安全，质量能予控制和保证，国家能以生产供应的品种，一般称为法定药品或制剂。药厂或药房生产与供应的药品与制剂，均应符合药典规定的质量标准。

药典对于药物质量的检查方法，可根据国家药品生产和检验的技术水平，以及各种药物纯度的不同要求，选择不同的方法。对于毒性较大及其他应严格控制的杂质，则应选择灵敏度和准确度较高的方法。

三、药物的分析方法

药物分析包括鉴别、杂质检查和含量测定三个方面。其内容和方法分别讨论如下：

(一) 鉴别 药物的鉴别，目的在于辨别药物的真伪，有时对于药物的纯度的判定也有一定的意义。其内容包括物理性状如聚集状态、晶形、色、臭、味等的观察；物理常数如溶解度、比重、熔点、凝点、沸点、比旋度、折光率、pH 值等的测定；以及根据化学性质进行化学特性的试验。

药物物理常数的测定，均详细记载于药典的附录中。

药物的化学定性鉴别试验，无机药物主要是根据离子反应，而有机药物由于结构不同，除了有机酸、硷所生成的盐类外，皆不能在溶液中呈离子状态，因此其化学鉴别法，主要是根据分子中所含功能团或者是整个分子的特性来进行。药典附录中记载有各种无机药物离子及有机酸盐的化学定性方法，称为药品的特殊反应。此外，各个药物特殊的鉴别反应，在药典中该药物项下，均有记载。

(二) 杂质检查 药物中的杂质依其存在情况不同可分为二类：一类是特有的杂质，仅存在于个别药物中，如溴化钾中的溴酸盐、乙醚中的过氧化物及阿司匹林中游离水杨酸等。这类杂质的检查方法将在各个药物项下分别叙述。另一是比较普遍存在于许多药物中的一般杂质，如水中不溶物、氯化物、硫酸盐、重金属、砷盐及铁盐等。它们的检查方法药典附录中有详细记载，称一般杂质检查法，通常是采用“限度试验法”进行测定的。即取一定量与被检药物中所存在的杂质相同的纯物质作成标准溶液，再与被检药物所作成的供试液，在同一条件下，加入同一试剂进行反应，比较所得的结果，即可确定药物中所存在的杂质的量是否超过一定的限量。兹将主要的一般杂质的检查法叙述如下：

1. 氯化物：利用氯化物在有硝酸存在的酸性溶液中，与硝酸银反应，生成不溶性的氯化银，使溶液呈显浑浊状态，与一定量标准氯化钠溶液（1ml 与 0.01mg Cl^- 相当）在同样情况下所产生的浑浊度比较，即可决定药物中所含氯化物的量是否超过限量。

本法除 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_3^- 、 MnO_4^- 、 F^- 之外，其他许多阴离子均能在酸性溶液中与银离子作用生成无色或有色的不溶性沉淀。因此，如有干扰物质存在时，必需事先除去始得按药典方法进行检查。如： Br^- 、 I^- 、 CNS^- 、均可干扰测定。

2. 硫酸盐：利用硫酸盐在有盐酸存在的酸性溶液中，与氯化钡反应生成不溶性的硫酸钡，使溶液呈显浑浊状态，与一定量标准硫酸钾溶液（1ml 与 0.1mg SO_4^{2-} 相当）在同样情况下所产生的浑浊度比较，即可决定药物中所含硫酸盐的量是否超过限量。

如在样品中存在干扰物质，应事先除去。或者，药典允许某药物中含硫酸盐量较多时，则不能采用比浊法，一般用称量硫酸钡沉淀的方法测定，如三硅酸镁及枸橼酸铜中硫酸盐的检查，即是如此。硝酸盐的存在，高锰酸钾对测定有影响。

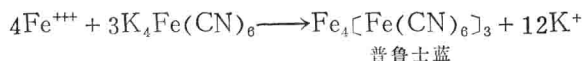
3. 重金属：药典规定检查的重金属，系指在弱酸性溶液中，能与硫化氢或硫化钠作用而呈色的金属杂质。检查时可将一定量的供试液（按该药品项下规定的方法制成）加一定量稀醋酸溶液后与硫化氢试液反应，生成不溶性有色的重金属硫化物，与一定量标准铅盐（硝酸铅）溶液（1ml 与 0.01mg 的 Pb 相当）在同样情况下反应所产生的颜色比较，即可确定药物

中重金属的限量。

按照药典中规定的实验条件，供试液的酸度约相当于0.08M醋酸，pH=3。在此条件下能与硫化氢生成沉淀的金属有：银、铅、汞、铜、镉、铋、锑、锡、砷、镍、钴、锌等，但药物中主要的杂质是铅。

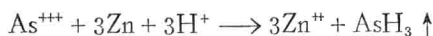
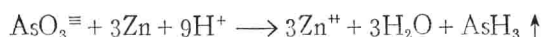
如样品本身为重金属元素的化合物，必须用特殊方法处理，除去样品本身产生的重金属离子的干扰作用后，再按一般方法测定。如铁盐、锌盐、砷盐、锑盐等药物中重金属的测定，都需经过特殊处理。处理方法详载于药典中各该药品项下。

4.铁盐：我国药典规定（1963年版）检查药品中微量铁盐杂质的方法，是采用亚铁氰化钾法（普鲁士蓝法）。将铁盐在硝酸酸性溶液中加热，使全部氧化成三价铁（ Fe^{+++} ），反应生成的亚硝酸盐可加入尿素除去，然后用氢氧化钠试液及稀盐酸调节溶液的酸度（pH约在1.3~1.6），加入亚铁氰化钾试液，生成普鲁士蓝。所呈蓝色与一定量标准铁盐（硫酸铁铵）溶液（1ml与0.01mg的Fe相当）同法所产生的蓝色比较，即可测知铁盐的含量。



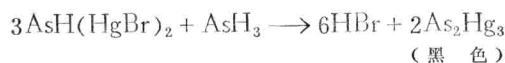
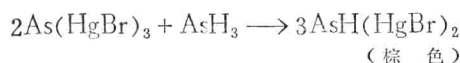
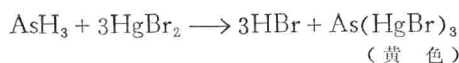
5.砷盐：药典规定检查的砷盐，含砷量均以 As_2O_3 计算。药品中砷的限度测定，各国药典采用的方法不同，常用的有古蔡氏（Gutzeit）法，白田道夫氏（Bettendorf）法和奇列氏（Гиле）法三种。我国药典绝大多数药品采用古蔡氏法，少数药品采用白田道夫氏法。苏联药典则多采用奇列氏法。各法都有优缺点。

（1）古蔡氏法：中国药典所采用的，系经过改良的古蔡氏试砷法。其基本原理是：供试品中的三价及五价砷化物，被锌与盐酸作用生成的新生态氢还原成气态的砷化氢。



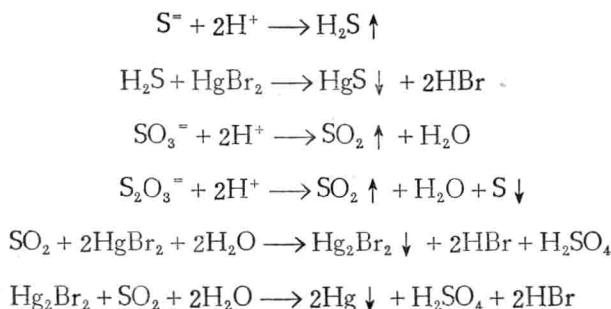
砷化氢气体遇溴化汞或氯化汞试纸，生成黄色、棕色至黑色的化合物，在试纸上形成斑点，称为砷斑。砷斑色泽的深浅，随砷化氢量多寡而不同，若与一定量的标准砷溶液（1ml与0.001mg的 As_2O_3 相当），经同样处理后所生成的砷斑比色，即可确定其含量。本法反应灵敏度为1微克（以三氧化二砷计）。

关于砷斑的组成，有不同的解释，下列反应过程似乎合理一些。

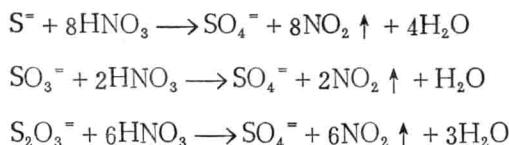


许多物质如硫、锑、磷等化合物对本法均有干扰作用，如样品中有这些物质存在时，均需经过特殊方法处理后，方可依药典方法进行检查。这些干扰物质的作用及处理方法，分别叙述如下：

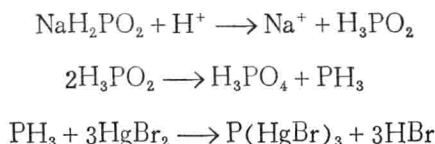
1) 硫化物、亚硫酸盐和硫代硫酸盐：此三种物质遇酸即产生硫化氢或二氧化硫，二者皆可使溴化汞或氯化汞试纸染色。



这些物质的处理，可用硝酸或溴水，将其氧化成硫酸盐，过量的硝酸可于水浴上蒸干除去。如用溴，可用亚硫酸除去，然后再蒸发除去过剩的亚硫酸。



2) 次磷酸盐：在酸性溶液中可产生磷化氢，而使溴化汞或氯化汞试纸变色。



处理方法：用硝酸或氯酸钾等氧化剂使其氧化成磷酸盐，过量的氯酸钾可用氯化亚锡还原除去。

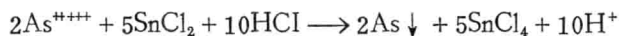


3) 锑盐：供试品中如含有锑，能生成灰色锑斑 $[\text{SbH}_2(\text{HgBr})]$ ，干扰砷的检查。含锑药物中砷限量的测定，常用的方法有二：一法是用氯化亚锡和盐酸，将锑及砷化物同时还原成三氯化锑 (SbCl_3) 和三氯化砷 (AsCl_3) ，然后蒸馏，三氯化砷可挥发，随蒸馏液溜出，三氯化锑不挥发，留于蒸馏瓶中，因之使二者分开，取蒸馏液依药典法进行砷限度测定即可。另一法是采用白田道夫法进行砷限度的测定，该法有锑盐存在不产生干扰作用。

无机药物常需进行砷限度的测定，部分有机药物有时亦需进行砷限度的测定。由于砷在有机物中结合较牢，一般需先将有机物破坏，然后再依一般测砷法进行检查。关于有机物破

坏的方法，在药典个别药物项下有记载。

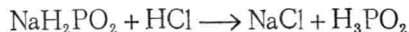
(2) 白田道夫氏法：利用氯化亚锡在浓盐酸溶液中能将砷化物还原成游离的砷，而使溶液呈棕褐色或生成沉淀。与定量标准砷溶液同法所产生的色泽比较，便可确定其限度。



由于五价砷化物还原成游离砷的速度较慢，因此一般在反应后仍需放置一段时间再行比色。本法灵敏度为20微克（以三氧化二砷计）。

铁盐、铋盐与锑盐在本法中皆不能被还原，故无干扰作用。中国药典对三氯化铁和酒石酸锑钾中砷盐的检查即用此法。易于还原的金属如金、汞等存在，亦可被还原而干扰砷的检查。

(3) 奇列氏法：在盐酸溶液中，砷化合物与次磷酸盐共同加热（90~100℃）作用，被还原成游离的砷，而使溶液呈棕色或生棕色沉淀（依含砷量多少而定），与一定量标准砷溶液同法所生成的颜色比较，即可知供试品中含砷的限度。苏联药典主要采用此法测定药物中的砷盐，一般不作标准对照液，依法检查如反应液产生明显棕褐色即不合格。



本法的优点，在于操作简便而迅速，反应灵敏度为10微克（以三氧化二砷计算），在10ml 反应混合液中含0.01mg（10微克）三氧化二砷时，即可使溶液呈棕色。

（三）含量测定 药物的含量测定，是判定药物纯度的重要手段。一般常用的药物定量方法可分三类，即化学定量法、物理化学定量法和生物测定法。后者不属于本书讨论的范围。药典规定的药物定量方法，绝大部分是化学定量法。

第二章 无机药物

无机药物主要来自矿物，天然原料经过精制或简单处理后，可得药用的无机药物。有的无机药物需经过几步化学反应才能得到；有的则从其他化学工业的副产品中获得，如氯化钙就是氨法制硷工业中的副产品。

无机药物的分析（包括定性和定量）主要是根据其在水溶液中的阴阳离子的特殊反应来进行。极少数难溶于水或不易经过简单处理制成水溶性盐类的无机药物，有时也利用其整个分子所具有的特殊反应来进行分析，如甘汞的定性鉴别及氯化氨基汞的定量就是如此。

第一节 含氢和氧的药物

氢属零族元素，性质虽不活泼，但可与所有元素化合，成 H^+ 、 H^- 、共价及氢键等类化合物。氧属第六族元素，原子结构的最外层有六个电子，比稳定的惰性气体式（或称八隅体）少了两个电子，因此它可以从其他元素中取得二个电子成 O^{2-} ，也可以和其他元素共用两对电子成 $-O-$ ；有时，遇到负性很强的原子，也可接受二个电子成配位键，如 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 ClO_4^- 等。

本节的内容包括氧气、水和过氧化氢。氧气是空气中存在的、人所不可缺少的气体。水是氢和氧的化合物，是人生活动中所必需的，也是化学和医药上广泛地被使用的良好溶媒。过氧化氢可看作是含氧的水，为良好的氧化剂，常作为防腐、消毒及除臭剂。

氧(Oxygenium)



$$O_2 = 32.00$$

性质 氧为无色、无臭、无味的气体，比空气稍重（比重为1.10532）。在20℃及一大气压下，一容氧可在32容积水及7容积醇中溶解。氧不能自燃，但能助燃，能使红热的木片发光燃烧，药典即用此法来鉴别氧。

氧的化学性质极为活泼，除惰性气体外，所有元素皆能与氧化合而成氧化物。分子状态的氧，氧化能力不强，但它能氧化连苯三酚及亚铜盐等强还原剂，一般药典即利用此性质进行氧的含量测定。

杂质检查 药典规定本品应检查的杂质主要有：

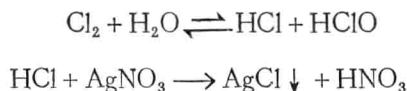
（1）酸硷度：氧为中性，但其中如含三氧化硫、二氧化硫或氨等杂质，当通过新蒸馏过的蒸馏水时，可使水溶液呈显酸性或硷性，使指示剂变色。

（2）一氧化碳：氧中不应含有一氧化碳，因其毒性很大，可与血液中血红蛋白结合而使血红蛋白失去带氧功能。我国药典检查一氧化碳时，先利用硷性次硫酸钠来吸收氧气（ $2Na_2S_2O_4 + O_2 \rightarrow 2Na_2S_2O_5$ ），再于未被吸收的气体中，加入连苯三酚与鞣酸的混合物，并

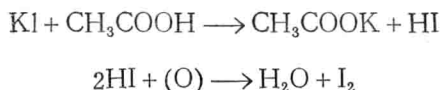
加入经稀释的血液，如有一氧化碳存在，则与血液反应生成红色的一氧化碳血红蛋白，如不显红色，证明血中无一氧化碳存在。

(3) 二氧化碳：利用二氧化碳能与氢氧化钡反应生成碳酸钡而出现白色混浊的现象来检查。氧中可允许含有一定限量的二氧化碳，药典规定，本品1,000ml中所含二氧化碳的量，以碳酸氢钠计算不应超过1mg。

(4) 卤素：氧中不应含有卤素，因卤素存在对呼吸道有刺激作用。检查卤素的原理，系利用它在水溶液中能与硝酸银试液生成卤化银的沉淀。以氯为例反应如下：



(5) 其他强氧化性物质：这类物质指臭氧及氯气等气态氧化剂。检查方法是将氧气通入含有醋酸的碘化钾淀粉溶液中，如有上述强氧化性物质存在，能使碘化钾氧化析出碘，与淀粉作用生成蓝色，而纯氧气无此作用。



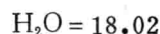
含量测定 一般采用气量法测定。其原理是将一定体积的氧气通过强还原剂（焦性没食子酸硷溶液），使氧消耗尽后，从残余气体的体积，可知氧的含量。

药典规定本品按容量计算，含量不得少于98.5%（ml/ml）。

作用与用途 氧是所有动物维持生命所必需的物质，在体内与血红蛋白结合成氧化血红蛋白，分布于全身组织，使体内组织中含碳和氢的化合物慢慢氧化，生成二氧化碳和水而放出热量，以维持人体的生命活动。在临床上，本品主要用于肺炎、咽喉炎、气喘、支气管炎（上述诸病多伴有呼吸困难）等病及一氧化碳或麻醉药（如吗啡、氯仿中毒时）所引起的各种缺氧症。应用时常混入约5~7%的二氧化碳，因二氧化碳微有兴奋中枢神经的作用。

氧气通常是在大压力下以液体状态贮存于钢筒中，为了避免爆炸与着火，钢筒出口与螺丝接合处不得应用有机物作滑润剂，必要时可应用滑石粉作滑润剂。密封，30℃以下保存。

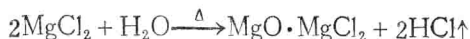
水（Aquae）



常水中含有多量的无机盐（如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{--} 、 Cl^- 、 SO_4^{--} 等）及其他杂质，不能适用于药房的调剂，因此常可影响药物制剂的澄明度、颜色、味道及医疗作用等。药房中常水可用作洗涤某些器具；消毒过的常水可作饮料或某些外用药物制剂的溶媒及稀释剂等。

蒸馏水系由常水蒸馏而得，大量制造时可用亨式蒸馏器、蒸锅式蒸馏器或热压式超级蒸馏器等进行蒸馏。最好使用不含钙、镁离子的“软化水”进行蒸馏。实验室中制备少量的蒸馏水，亦可用一般蒸馏装置进行蒸馏。制造蒸馏水时，通常收集中间的溜出部分（约占总体积60%），因最初的溜出液可能含有氨、二氧化碳或二氧化硫等挥发性杂质；最后残留于蒸馏器的部分，杂质多，可能也有一部分有机物或某些水溶性盐类，起水解作用产生可挥发性

的杂质，如：

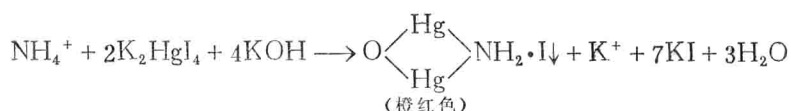


蒸馏水中应该检查的杂质项目及限量如下：

(1) 酸硷度：pH 值应约在 5 ~ 7 之间。

(2) 氯化物、硫酸盐及钙盐：加入硝酸银、氯化钡及草酸铵试液于本品中，均不得发生混浊。

(3) 氨：利用纳氏试剂(即硷性化碘汞钾试液)进行检查，如有铵离子存在，溶液呈显黄色至橙红色。此反应灵敏度很高。药典规定，50ml 蒸馏水中含氨的量，不得超过相当于0.063mg 氯化铵的量。



[注]有些书记载纳氏反应的橙红色产物为 $\text{HgI}_2 \cdot \text{HgNH}_2\text{I}$ 。

(4) 二氧化碳：样品与等量的氢氧化钙试液混合，密塞放置一小时不得发生浑浊(为 $\text{CaCO}_3\downarrow$)。

(5) 易氧化物：主要是指易氧化的有机物，药典规定取蒸馏水100ml，加入稀硫酸10ml，煮沸后(此时如含有无机还原性物质如 SO_2 等可除去)，加 N/10 高锰酸钾液 0.1ml，再煮沸 10 分钟，粉红色不得完全消退。

(6) 不挥发物：100ml 蒸馏水，蒸发干燥后，遗留残渣不得超过 1mg。

(7) 重金属：在醋酸酸性下与硫化氢试液作用不得染色。

蒸馏水为制药中应用最广的赋形剂及溶媒，可用以调配各种外用及内服制剂，但不能作注射液用。通常应密塞保存于中性玻璃容器内。

由于制备蒸馏水需要一定设备和装置，并且馏量也因设备条件而有限制，因之近年来有用离子交换水来代替馏蒸水供药用。离子交换水的制法，系将饮料用常水，通过氢型阳离子交换树脂后，再通过阴离子交换树脂，这样可将水中阳离子及阴离子完全除去。如以水中所含氯化钠为例，通过阳离子及阴离子交换树脂的反应如下：

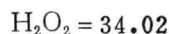


反应是可逆的，阳离子交换树脂可用酸再生，阴离子交换树脂可用硷再生而反复应用。这样处理后所得的纯水，除不能作注射用外，可代替蒸馏水用以调配各种药物制剂及其他用途。

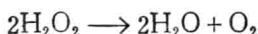
注射用水即不含热原的蒸馏水，专供制备注射剂用。制造时以采用附有抑留水滴装置的中性玻璃制蒸馏器为宜。若蒸馏器装置良好，可充分保证水滴不能带进蒸馏液中，一次蒸馏得的蒸馏水，完全可不含热原。所得蒸馏液应避免污染，导入以注射用水洗涤干净的玻璃容器中，再分装入适宜的容器后，应即熔封，并即以药典附录中热压灭菌法进行灭菌，是为合格的注射用水。如供制造注射剂用时，应在蒸出后24小时内使用。

注射用水杂质检查的项目及限量，基本上同于蒸馏水，但需按药典附录中规定的热原检查法进行热原检查，应符合规定。

过氧化氢 (Hydrogenii Peroxidum)



性质 纯粹的过氧化氢(100%)是很粘稠的无色液体，凝固点为 -1.7°C ；减压下可以蒸馏，但在常压加热，则易分解而爆炸。如有粉状金属(如 Ag、Au、Pt 等)存在，分解更激烈。



过氧化氢在常温下可任意与水、醇或醚混合，在醚中的溶解度比水中大，故可用醚自水中提出过氧化氢。通常应用的是过氧化氢的水溶液，稳定性比纯过氧化氢大，但遇光、遇热、或有硷、金属物质(如铬、铜、铁、汞等，铝例外)、多数氧化物及还原物及尘埃等杂质存在时，能加速其分解，故过氧化氢溶液应密塞避光保存于冷暗处；并避免与硷性物质、除铝以外的金属物质、氧化物及还原性物质接触。为了增加过氧化氢的稳定性，可加入一些稳定剂。常用的稳定剂有下列三类：(1) 酸类：如硫酸、磷酸、硼酸及枸橼酸等；(2) 能与金属离子生成络合物的有机物如乙酰苯胺、非那西汀、硫酸奎宁及8-羟基喹啉等；(3) 吸附剂如氧化硅(SiO_2)及氧化铝(Al_2O_3)等。其中最常用者为乙酰苯胺及酸类物质。

过氧化氢的水溶液为无色透明的液体，它既是氧化剂又是还原剂，并且还是弱酸。

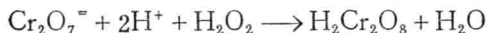
(1) 氧化性：过氧化氢极易放出分子中的氧。例如：

1) 于酸性介质中能使碘化钾氧化而析出碘：



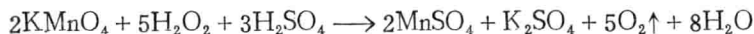
此反应可用以测定过氧化氢的含量。

2) 于硷性介质中能使三价的铬盐氧化成六价的铬盐，若在酸性下继续氧化则成过铬酸。



过铬酸性质不稳定，在水溶液中极易分解，但溶于醚中比较安定，成蓝色的醚溶液。此反应可用来证明过氧化氢的存在。

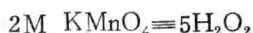
(2) 还原性：遇强氧化剂时，过氧化氢是还原剂。例如，它在酸性溶液中，能被高锰酸钾氧化。



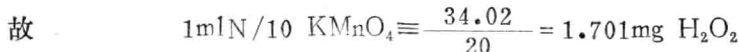
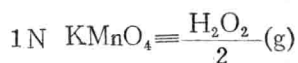
(3) 弱酸性：过氧化氢水溶液为一极弱的酸，稀溶液对石蕊试纸无影响，浓溶液可使石蕊试纸变红。

含量测定 药典采用高锰酸钾法测定其含量，在硫酸酸性溶液中直接以 N/10 高锰酸钾

溶液滴定。由以上反应式可知：



即：



作用与用途 过氧化氢与有机物（如人体组织及血液）接触时即释放出活性氧而有抗菌作用。医用3%过氧化氢溶液常用为消毒、防腐及除臭剂，用以漱口及洗涤外伤。其杀菌作用与0.1%升汞溶液相当。其优点为除臭作用比升汞溶液强大，不具毒性，局部刺激性小，但作用时间较短。

本品应置冷暗处密闭保存。

第二节 含卤素和锰的药物

卤素元素包括氟、氯、溴、碘，它们是周期系第七族的主族元素；锰是属于第七族副族的元素。第七族元素中仅氯、溴、碘、锰及其化合物具有医疗的价值。

卤素元素的原子，最外层均具有七个价电子，当它们形成稳定的八隅体构型时，需要再吸收一个电子，所以卤素为典型的一价非金属元素。卤素具有氧化性，与金属化合成盐，与氢化合成酸。

卤素元素的氧化性（或负电性）随原子序数的增加而递减。氟最强，能从氯、溴或碘化物中取代出氯、溴或碘；氯的氧化力次之，溴再次之，碘最弱。

另一方面，卤素原子也能失去价电子，它们的最高正价可能为7，但因卤素原子失去电子要比吸收电子困难得多，所以正价的卤素化合物（主要是含氧化合物）比负价卤素化合物不稳定。如氯化钠的稳定性要比次氯酸钠（NaOCl）或过氯酸钾（KClO₄）大得多。

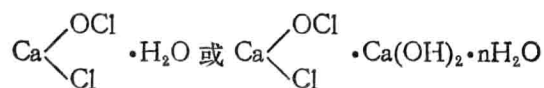
锰副族的情况与卤素大不相同，锰原子最外层只有二个价电子，没有得到电子的趋势，而具有明显的金属性质。形成价键时，除了失去最外层二个价电子外，其次外层（有13个电子，也不稳定）还可再失去五个电子，所以最高正价数也等于7。因此，卤素和锰元素的化合物，低价时性质区别很大，而高价时则有近似之处。

游离的卤素除碘之外，皆因毒性太大不能直接供药用，但氯可作饮水消毒剂。

卤素的化合物具有生理上的重要性，人体的牙齿珐琅质含有氟化物（氟化钙）；氯化物大量存在于组织中，按重量计约占人体0.25%；溴化物存在于某些内分泌腺内；而碘化物则存在于甲状腺中。

具有药用价值的卤素化合物，主要为氯、溴、碘与金属所形成的盐类以及某些氯的含氧化合物；锰的化合物中，仅高锰酸钾有药用价值。

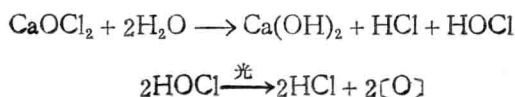
含氯石灰 (Calc Chlorinata)



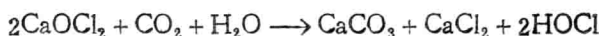
本品为组成不定的含氯化合物，俗称漂白粉。

性质：本品为灰白色颗粒性粉末，具氯臭。在水或醇中能溶解一部分，水溶液对石蕊试纸呈硷性，但石蕊试纸所呈蓝色很快被漂白而退去。主要的化学性质如下：

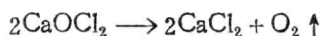
(1) 在水溶液中缓缓分解，产生次氯酸具有漂白作用。



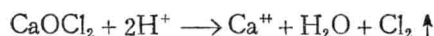
(2) 置露空气中能吸收水分及二氧化碳，缓缓分解。



(3) 见光亦分解放出氧。

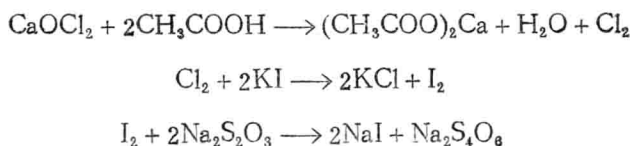


(4) 遇酸分解放出氯，具氧化性，称有效氯。



(5) 本品在水溶液呈钙盐与氯化物的各种特殊反应（钙盐反应见氯化钙项下；氯化物反应见盐酸项下），但利用草酸铵试液试验钙离子时，须先加入稀醋酸于样品水溶液中一起煮沸，赶去有效氯后再行试验。因氯能分解草酸盐而使结果不明显。

含量测定 药典规定测定其有效氯的含量。本品在水溶液中与醋酸作用生成氯，氯能氧化碘化钾定量地析出碘，最后用N/10硫代硫酸钠溶液滴定。



由上反应式可知：



即：1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \equiv \text{Cl}$

故：1ml N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \equiv 3.546\text{mg}$ 有效氯 (Cl)

药典规定本品含有效氯不得少于25%。

作用与用途 本品含氯具强烈的杀菌作用。因其作用时间短，不常用于组织杀菌，主要