

乾燥氫氧化鋁凝膠的製備*

汪時中

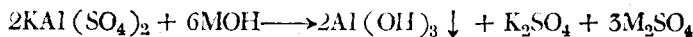
(廣州, 廣東製藥廠)

氫氧化鋁為現代最進步的制酸藥之一, 因其具有理想制酸藥之主要條件而且價格較廉, 適合於一般的經濟情況。它在藥理方面是具有一定的優點^[1]。1953年版中華人民共和國藥典已將氫氧化鋁收為法定藥之一。它的製法一般是藉鹼溶液和明礬溶液之中和作用來析出氫氧化鋁的膠態沉澱。

明礬是我國豐富礦產之一^[2], 因其自然產物呈結晶形故夾雜物很少, 適宜於作製造純產品之工業原料; 對於中和時所需用之鹼性物質, 有的方法是採用氫氧化鈹^[3], 有的採用碳酸鈉^[4]或氫氧化鉀^[5]。在我國來說, 以採用碳酸鈉較為適合。因此, 我的試驗大都是採用明礬和碳酸鈉作為主要原料。

在一般文獻中所載氫氧化鋁之製造方法大都不詳, 因而, 作者開始了此一項研究工作。

按用明礬作原料, 一般是以澄清的明礬液加入澄清的鹼溶液中, 其反應通式為:



但這僅僅是一個理想的反應式, 在實際上明礬中的鋁並不會全部變為 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 析出, 而有一些形成了氫氧化鋁與硫酸根所結合的複合物^[6,7], 其分子式至今尚未能肯定; 凝膠中硫酸鹽之不易洗出, 即由於此種複合物之存在。為此, 作者曾根據文獻^[5] 試用氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀及氫氧化鈹的溶液分別為明礬溶液所中和, 在這些不同的原料中, 都能得出良好的結果, 產品之制酸力可以符合規格, 只是在製備的過程中各有其難易之不同。

至於在不影響到最後產品之制酸力的前提下來除去硫酸鹽, 是為此一製備研究中之主要問題, 作者曾採用過由好幾種原料所配成不同的鹼性洗滌液來洗滌凝

膠中之複合硫酸鹽（呈游離態而混合存在的硫酸鹽如硫酸鉀等，經事先用一般的洗滌法除去）；這些原料包括着氫氧化鋁、碳酸鈉、碳酸氫鉀及碳酸氫鈉四種。雖然這四種洗滌液（pH 值為 8 左右）都能用來洗除凝膠中之複合硫酸鹽並使最後產品之制酸力保持在 180 毫升/克以上，但其結果最好的却是碳酸氫鉀的溶液（0.4%），因其對制酸力之影響最小，所以製得之最後產品每克能耗 $N/10$ HCl 250—280 毫升，最高者達 315.9 毫升，內中硫酸鹽之含量也遠低於規定限度，1 克試樣中約含有與 $1/50 N H_2SO_4$ 0.2 毫升相當之硫酸鹽。

我對於在試驗過程中所存在過的一些問題，是按下面的步驟和方法獲得解決的：

（一）制酸力的提高：由於制酸力為氫氧化鋁在醫療上所需要之主要性能，因此，制酸力之提高實為增進療效之重要環節。在試驗中，曾以 6—10% 的明礬液中和 5% 的氫氧化鉀溶液，並在各試製號中，分別控制混合液之 pH 值，結果發現以 pH 6—7 時所得出的產品具有更高的制酸力；在採用旁的原料如碳酸鈉、氫氧化鉀溶液來代替氫氧化鉀溶液作試驗時，其結果無顯著的差別，遇到過高的 pH 值時，同樣地會得出制酸力很小、顏色變黃的產品。這說明着混合液之 pH 值為決定產品制酸力之主要因素。

（二）硫酸鹽的除去：在初步試驗中，發現當產品之制酸力能維持得較大時（即混合液之 pH 值為 6 左右），硫酸鹽即不能用一般的洗滌方法除去，乃根據文獻^[5]的記敘，分別採用氫氧化鉀與氫氧化鈉液來中和明礬溶液，並使其微呈鹼性（pH 7.5—8），這樣，硫酸鹽類雖因而除去，然制酸力却隨之降低。由此得知：在這樣的情況下，硫酸鹽的減少和制酸力的增大是存在着矛盾的。

經試驗將得自 pH 值為 6（±.5）之混合液中之氫氧化鋁膠體，先以自來水行沉降法洗去游離（即可溶的）硫酸鹽後，再分別用各種弱鹼性物質之稀溶液（pH 值約為 8）將收集在抽氣漏斗上之凝膠繼續洗滌，結果原來用自來水行沉降法所洗不出來的複合硫酸鹽得以除去，符合了藥典規定，而制酸力也能維持到 200 毫升/克以上。

在用以配製洗滌溶液的各種弱鹼性物質中，以碳酸氫鉀為最好，這樣所製得的產品制酸力最大、硫酸鹽含量最低；而採用由其他如氫氧化鋁、碳酸鈉所配製之洗滌溶液來處理時，所得的結果也很好，但制酸力却沒有經用碳酸氫鉀處理以後的產品那麼高，並且在製備的操作上也比較難掌握。

操作方法

將明礬結晶先用水沖洗掉表層所附着的少量泥土或夾雜質，然後用水溶解，並使溶液之濃度約為 8%，碳酸鈉（工業用，但其中含砷等雜質未超過限度。）溶液之濃度約為 5%。分別過濾後，以明礬溶液倒入碳酸鈉溶液中；倒入時應不斷，攪拌，同時測定酸度¹⁾，明礬溶液需加到混合液之 pH 值為 6 (±.5)。接着用水洗除多餘的明礬及硫酸鹽類，至洗液不呈或僅微呈硫酸鹽反應為止，此時，洗液中雖然不含有硫酸鹽，可是在用鹽酸溶解後之氫氧化鋁膠體的溶液中，仍含有大量的硫酸鹽類。因此，須將凝膠收集於抽氣漏斗上，經除去大部分之洗液後，於凝膠層上陸續地加入碳酸氫鉀所配成之洗滌液（0.4%）洗滌之。此時，所得出之濾液中即重現硫酸鹽反應，足證原來用普通水所不能溶解的硫酸鹽類，現在已被洗滌液所溶解。洗滌須進行到濾出液不呈或微呈硫酸鹽反應為止，最後用淨水洗去凝膠中殘餘的鹼液（至洗液不呈鹼性），然後把氫氧化鋁鋪成薄層（約 0.5 厘米厚），於 80—110°C 下烘乾 6—10 小時。

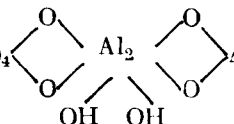
在烘乾時，凝膠起初呈土黃色，到了接近乾燥的時候，便逐漸的轉白，質地也很鬆脆，極易研成細粉。

討 論

氫氧化鋁之制酸力在理論上為 384.76 毫升/克，而實際值却遠低於此數；因此，各國藥典^{8,9)}對於此項的規定，比起理論值都相差很遠，推其原因有二：

（一）硫酸複鹽之存在：在反應過程中，明礬中之硫酸根不易全部被氫基所置換，因而在 pH 值較低時，增加了生成 $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ ， $\text{Al}_3(\text{OH})_7\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ ， $\text{Al}_{11}(\text{OH})_{27}(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{33}(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等鹽類之可能，以致減少 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之含量而降低制酸力。

（二）低鹽基氫氧化鋁之生成：據 Schlomberger 報告¹⁰⁾：製造氫氧化鋁時，所得之產品並非全是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ （或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），因情況的不同而會得出 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_{14}$ （或 $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）及 $\text{Al}_6\text{O}_{14}\text{H}_{10}$ （或 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）等低鹽基之氫氧化鋁；後者

可以寫成 $\text{Al}_2(\text{OH})_4$  $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ 之結構，顯然，內中可被置換的

¹⁾ 用 Micro Essential Laboratory 出品之 Hydrion Papers 4-9 來試驗的。

羟基減少，因而降低了制酸力。

這種低鹽基之氫氧化鋁也會因烘乾溫度之升高而形成。據報告^[11]在 170°C 烘乾後，仍能保持原來 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之組成，但在我的實驗中則發現在 150°C 烘乾兩小時後，制酸力即因而降低 5—10%。這是由於部分脫水而形成低鹽基氫氧化鋁的緣故。在 110°C 下烘三小時，未發現其對於制酸力之影響（這是小量製造的情形，在大量烘乾時，應注意烘箱中濕空氣之對流通風）。因之，在這種溫度下來烘乾成品是安全的；這一結論是和一些製藥書籍^[4]所載者不同。

製備之另一簡便方法，是將混合液之 pH 值調整在 7.5 左右，然後就一直用自來水洗滌，除去硫酸鹽類，最後行抽氣過濾或離心分液，烘乾後的產品亦能達到 180 毫升以上之制酸力，此法之缺點是硫酸鹽含量較多，僅微低於規定限度，制酸力亦不及上一方法所製得的產品那麼高，故未着重介紹。

摘 要

1. 以明礬液倒入碳酸鈉溶液中，混合液之酸度須控制為 pH 6 (±0.5)。
2. 所得膠體，先用普通水洗滌，繼用 0.4% 碳酸氫鉀溶液在抽氣漏斗上洗滌。除去硫酸鹽之手續須一次完成之，烘乾以後即不能重行處理，否則，制酸力急速下降。
3. 乾燥可控制在 90—110°C (約 6—10 小時)，大量烘乾時應注意濕空氣之排出。
4. 產品的制酸力一般為 250—280 毫升/克，最高達 315.9 毫升/克；硫酸鹽之含量遠低於藥典規定；游離鹼亦遠低於蘇聯藥典^[12]之規定。

本報告中的分析，大部為本廠化驗室項萊、凌慧賢二同志所作，特此致謝。

參 考 文 獻

- [1] 張昌紹，現代藥理學（第六版），第 189 頁，上海，華東醫務生活社。
- [2] 袁士誠，藥學通報，1953，2，2，第 76 頁。
- [3] Vanino, L., *Handbuch der präparativen Chemie*, 1937, 3. Aufl. I, 483.
- [4] 於達望，製藥化學，1951（第四版）增補篇第 1-2 頁。
- [5] 日本藥學會，藥學研究 1953，No. 252，6 月號
- [6] 日本藥學會，藥學研究 1953，No. 253，461 頁。
- [7] 日本藥學會，藥學研究 1953，No. 254，8 月號
- [8] 中華人民共和國藥典 1953 年版，161 頁，上海：商務印書館。
- [9] *United States Dispensatory*, 24th. Ed., P. 56.
- [10] Mellor, J. W., *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, 1922, Vol. V., P. 277.
- [11] ————, *ibid.*, P. 275.
- [12] *Государственная Фармакопея СССР*. Стр. 52. (1952 年版)

THE PREPARATION OF DRIED ALUMINIUM HYDROXIDE GEL

WANG SHIH-CHUNG

(Kwangtung Pharmaceutical Industries, Canton)

ABSTRACT

A method for preparing the high acid-consuming-capacity dried aluminium hydroxide powder by the use of alum and soda or other alkali substance as raw material is described.

1) The best results were obtained by using soda as raw material for preparing the alkali solution.

2) The alum solution was added to the alkali solution until pH 5.5—6.5 was reached.

3) The sulfate was removed almost completely by washing with potassium bicarbonate solution (0.4%) before drying.

4) The aluminium hydroxide gel can be dried completely under 100—105°C (ca. 6 hrs.) without influencing the antacid activity.

5) The highest acid-consuming-capacity of the dried powder of aluminium hydroxide gel (free from any free alkali) was determined to be 315.9 ml, i.e. one gram dried sample will neutralize 315.9 ml 0.1N HCl.