

15.12.13

10.14

現代工業小叢書

甘油工業

高維初 朱積煊編著

商務印書館



現代工業小叢書

甘 油 工 業

高維昉 朱積賢編著

商 務 印 書 館

現代工業小叢書
甘 油 工 業
高維祜 朱積煊編著

★ 版權所有 ★
商 務 印 書 館 出 版
上海河南中路二一一號
〔上海市書刊出版業營業許可證出字第〇二五號〕
新 華 書 店 總 經 售
大 華 印 刷 廠 印 刷
(64313)

1938年7月初版	開本 787×1092 1/32
1956年5月重印第1版(修訂本)	字數 52,000
1956年5月上海第1次印刷	印數 1—5,000
印張 3 12/16	定價(10) 洋 0.48

例言

(一) 甘油爲製造炸藥及製藥、油漆、化妝品等工業中極重要之原料，故從事研究甘油之製造，爲今日急切之問題，作者等乃搜集關於甘油之材料，編成本書，以供同好參考。

(二) 本書材料採諸下列各書：

Lowkowitzsch & Warburton:——Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats, & Waxes, Vol. I & III, 1923, Macmillan & Co. Ltd., London.

Elsdon:——Edible Oils & Fats, 1926, Ernest Benn Ltd., London.

Rogers:——Manual of Industry Chemistry, Vol. II, 1931, D. Van Nostrand & Co., New York.

Watt:——The Art of Soap Making, 1934, The Technical Press Ltd., London.

目錄

第一章	緒論	一
第二章	甘油之採取法	三
一	壓熱法	四
二	製皂之分解法	一〇
三	酸皂化法	一二
四	Witchell氏法	一三
五	發酵法	一四
六	結論	一六
第三章	由肥皂廢液以製粗製甘油	一八
一	肥皂廢液中純甘油含量之測定	一八

二 肥皂廢液之精製與濃縮.....二二一

三 由肥皂廢液收回粗製甘油之各種專利方法.....二六

第四章 由甜水以製粗製甘油.....二二一

一 粗製皂化甘油.....三二

二 粗製蒸餾甘油.....三六

三 Twitchell 氏粗製甘油.....三八

四 發酵粗製甘油.....四〇

第五章 蒸餾甘油與炸藥甘油.....四一

一 普通蒸餾法.....四七

二 水蒸氣蒸餾法.....四八

三 真空蒸餾法.....五〇

四 炸藥甘油必備之特性.....五八

第六章	化學純粹甘油	六四
第七章	合成甘油	六七
第八章	甘油之用途	七〇
一	甘油與炸藥	七〇
二	甘油與醫藥	七三
三	甘油與樹脂	七四
四	甘油之其他用途	七五
第九章	粗製甘油之萬國標準檢定法	七六
一	試樣之採取	七六
二	分析法	七七
三	試樣中純甘油之含量測定法	八一

第十章 過碘酸快速測定甘油法.....九〇

一 分析方法.....九二

二 過碘酸溶液的製備.....九三

三 過碘酸鹽的實驗室製法.....九三

附表一 甘油水溶液的比重.....九五

附表二 甘油溶液的粘度.....一〇〇

第一章 緒論

甘油在工業上之歷史，迄今不過八十年。當一七七九年 K. W. Scheele 氏研究密陀僧 (Iitharge) 與橄欖油以製鉛硬膏 (lead plaster) 時，始發現甘油，而名之爲 “principium dulce”。後漸悉甘油味甜，於普通之溫度下極穩固，無揮發性，並有極大之溶解力。對於皮膚，有柔軟潤滑之效應。於一八二三年，Chevreul 氏發表關於油脂組織成分之研究一文，謂油脂並非爲一單獨之物質，實由脂肪酸與甘油所組成，而此甘油，存於製皂及洋燭工業之廢液與甜水中。於是

有由肥皂及洋燭之廢液與甜水以製粗製甘油之闡明。至粗製甘油之精製法，迄今近六十年來，始有發明，而純粹甘油，最初爲倫敦 Price 專利洋燭公司所製成。及一八六三年，Nobel 氏發明

硝化甘油，可製成炸藥，甘油乃一躍而成爲重要之商品。

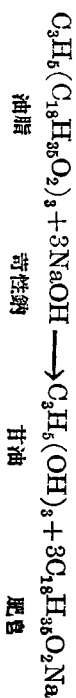
甘油除供製炸藥之外，關於製藥、油漆、樹脂以及化粧品等，無不大量需用；且其他用途，又日形增多，故每年之產額，幾有供不應求之勢。於是歐戰時曾利用發酵法，自糖蜜以製甘油之工廠成立，年產一萬三千噸，創甘油製造之新紀元。其後復有各種合成法的成功。創由丙烯、氯和氫氧化鈉合成甘油的工業方法，已在一九一四年大量生產。丙烯是石油熱裂的產物，可以低價獲得，不虞缺乏，而高純度的甘油可以充分供應。目前在我國的甘油之重要產源，還是油脂，故本書所述，亦注意於此。

第二章 甘油之採取法

甘油之產源，主爲油脂，油脂爲脂肪酸與甘油合成之酯類。故凡需要大量脂肪酸以製肥皂與洋燭之工業，均可大量供給甘油。將油脂分解爲脂肪酸與甘油之方法，稱爲水解或皂化。當水於高溫或壓力下作用於油脂，即起水解作用而成脂肪酸與甘油。茲以下方程式示之：



單獨以水分解油脂，作用甚緩，又需高溫。故其水解常加用鹼性之促進劑，而於增壓鍋中行之。如加以苛性鹼，則其脂肪酸根即與之接合而成肥皂，同時並有甘油生成也。其反應如次方程式所示：



石灰與油脂，在開口鍋共煮沸，則生成不可溶之鈣肥皂，亦得析出含有甘油之鹼水。又有酸皂化法與 Twichell 氏法者，亦可分解油脂為脂肪酸與甘油，前者加用濃硫酸或濃鹽酸，後者以磺酸脂脂肪酸為催化劑，乃由於氫游子之關係，而得助其反應之進行也。此外另有一種方法，有賴於蓖麻仁中有機酵素之作用，通稱為發酵法。凡上所述之各種水解或皂化法，均為分解油脂在工業上常用之方法。按方法之不同，可得性質各異之甜水或肥皂廢液，乃先後經精製與濃縮之工程，遂得甘油也。

一 壓熱法

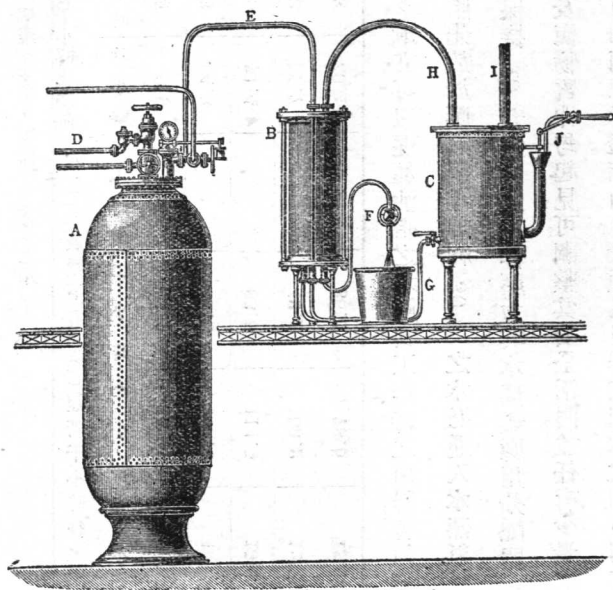
油脂於壓熱鍋中用水以分解之方法，稱為壓熱法。此水解之方法，在工業上最早應用者，為 R. A. Tilghmann 氏（英專利四七號，一八五四年。）將油脂與水，加熱至約 330°C ，即起乳化作用。惟其水解並不完全，且脂肪物有被破壞之弊，隨即棄而不用。後經氏之努力，始改用壓熱鍋，其分解乃告成焉。因油脂及水，於相當之高氣壓下共熱時，即有甘油與脂肪酸之生成。其對於壓力之關係，有如第一表所示：

第一表 油脂於壓力下之水解表 (30g. 油脂與 500g. 之水)

油脂種別	於 7 大氣壓下 (170°C) 經若干小時後之酸值						於 51 大氣壓下 (200°C) 經若干小時後之酸值					
	二小時	四小時	六小時	八小時	一小時半	二小時	四小時	六小時	八小時	一小時半	二小時	
椰子油	0.1	0.3	0.5	0.9	73.6	90.2	123.9	155.5				
牛油	17.5	37.3	67.3	84.8		62.3	106.3	155.8				
橄欖油	15.1	32.1	53.0	71.4		66.5	114.5	159.5				
棉子油	10.0	23.2	36.3	51.7		42.2	80.2	128.6				
亞蘇仁油	11.4	21.1	43.3	56.1		38.1	78.5	130.5				

按上表所示，吾人知壓力或溫度之增高，可以促進油脂之水解。其工作時之用器，有如第一圖及第二圖所示。前者為 *Hughe* 式，油脂先放於壓熱鍋 A，加約 30% 之水，乃通入水蒸氣。該汽由鍋爐供給其壓力宜有適當之高度，以保持 15 大氣壓之工作壓力。其水蒸氣應用分配器 (distributor) 分為細流，為維持其安全及使物質拌勻起見，可調整其安全活門，並任有少量之水蒸氣繼續由 E 管逸出。其逸出之水蒸氣，可利用以為濃縮由 G 管通入 B 器之甜水之用。B 器內圍有

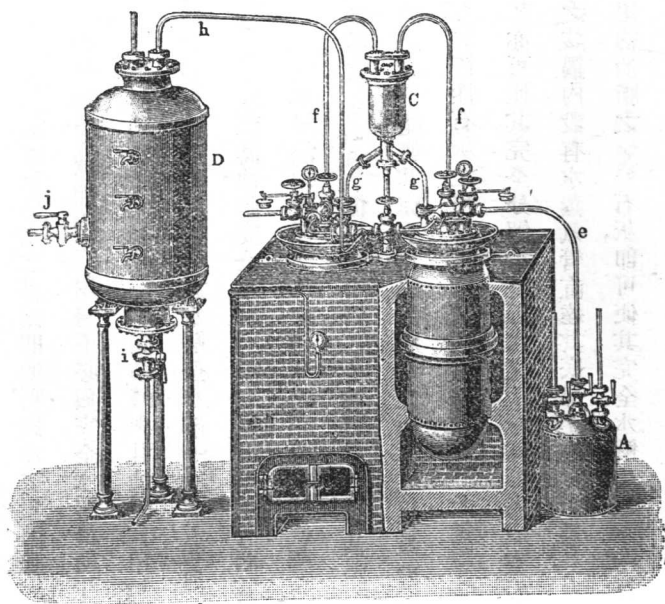
加熱線圈與E管相接，其冷凝之水由活門F放出。至由B器甜水所發生之水蒸氣可收回經J而通入C器，以爲預熱甜水之用。爲便於調勻計，可用如第二圖所示者，該器爲Michel氏所設計。有一對壓熱鍋，互相連接。油脂與水，由壓力器A經管通入。壓熱鍋直接用火加熱。當其壓力上升，遂將其內容物壓上，經F、I二管（此種管件，深幾達壓熱鍋之底，）達混合器C，冷後仍回達壓熱鍋，油脂與水乃得均勻混和。壓



第一圖 Hughe 式分解器

熱鍋之壓力，應維持為 15 大氣壓
 約需 8 小時。其水解之物得歷經 h
 管而入 D 器，在該器內即分為二層，
 上層為脂肪酸，下層為甜水。本法之
 加熱，因直接之故，油脂有燒焦之虞，
 故較 Hughé 式為少用。

上法之水解油脂，須用高溫，致
 所得之脂肪酸，必染有汚色，且其水
 解之程度又不高。故 Millý 氏對
 於水解油脂，除壓熱外，主張加少許
 氧化鋅、氧化鎂、或氧化鈣以為促進
 劑。當此種化合物加入之後，先與一

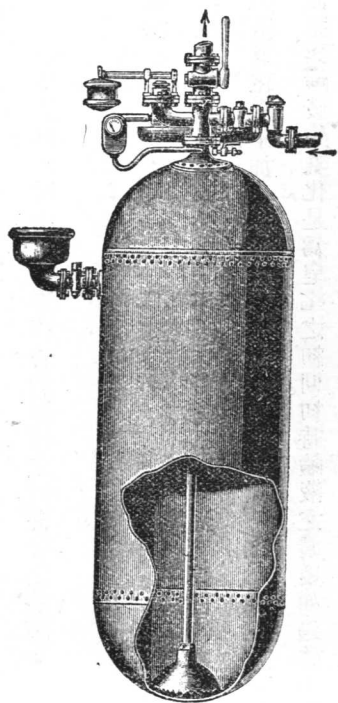


第二圖 Michel 式分解器

部份之油脂化合而成肥皂。該肥皂分子完全位於油脂與水之界面，則油脂與水之間，因肥皂分子爲界之故，形成乳化狀態，乃得促進其分解。至此種鹼性物之用量，不必與完全水解後所生成之脂肪酸成爲分子比例。若所用之鹼性物愈多，則油脂尤易分解爲脂肪酸與甘油。但其用量，如較可完全中和水解後生成之脂肪酸量爲少，亦不致妨礙其完全之水解。按水解之速率，既與鹼性物之用量成正比例，則於有過量之鹼性物存在時，油脂完全水解所需之溫度可減低，而其時間亦可縮短也。此種意見，在工業上，曾用石灰之水解法以證明之。凡中和油脂完全水解後所生成脂肪酸之所需苛性石灰量，在理論上，爲油脂之 9.7%。但用此比例之苛性石灰量，偕油脂一同放於開口鍋中，雖以水蒸氣長時間煮沸之，亦不能使其完全水解。待將苛性石灰之用量增高爲 12-14% 始能完全水解也。惟溫度升高，則苛性石灰之用量可漸次減低。故於 12 大氣壓時（與溫度 190°C. 相當）即用 1% 石灰，亦可使其完全分解。於是近代之工廠，爲節省成本起見，常於如第三圖所示之銅製壓熱鍋中行之。該鍋內設有水蒸氣管，直達其底部。工作壓力爲 8 大氣壓（每平方吋爲 120 磅。）於此壓力下，用約油脂之 3% 石灰，即可使其完全水解。法取水一百分油

三百分及石灰九分，由鍋
 旁之漏斗加入。水蒸氣由
 鋸齒形圓錐體之底部通
 出，散成分流，使油脂與水
 混和，成爲乳化。如此經
 8-10 小時後，其水解可
 達 98-99% 之程度。若壓
 力、時間及石灰之用量，稍

行減低，則其分解之程度，不能達如是之高，僅有約 96-97% 耳。當水解完全後，乃任水解物於壓熱
 鍋中靜置多時，俾其分爲二層。其下層爲甜水，上層爲脂肪酸，中含有許多石灰肥皂，其生成量與石
 灰之用量相當。甜水層，可供製甘油之用，詳見第四章。其脂肪酸層，用水蒸氣加熱至沸，加適量之硫
 酸以分解其石灰肥皂。靜置多時，其底端之含水層中，有許多硫酸鈣析出，而脂肪酸爲澄清油狀體，



第三圖 壓熱鍋

浮於上層。乃分取脂肪酸層，慎用稀酸以沉澱其最後所含之石灰。如此所得之脂肪酸，爲固體酸與液體酸之混合體，前者爲硬脂酸 (stearic acid)，與棕櫚酸 (palmitic acid)，常用製肥皂與洋燭，後者爲油酸 (oleic acid)，常用製織物肥皂。其分離之法，係放於鎳製結晶皿中，慎調節其溫度，乃即起結晶變化，硬脂酸與棕櫚酸成爲晶體，由油酸母液中析出也。冷卻如過於迅速，脂肪酸凝固爲非晶質，則壓出油酸，殊甚困難。至固體物由結晶皿中取出後，先於普通溫度冷壓機中壓榨之。惟其硬餅之中，含有油酸，宜於較高溫度之熱壓機中重行壓榨。若於壓榨之前，混合脂肪酸先行加以蒸餾，則所得之品，尤爲純粹。

二 製皂之分解法

(一) 鹽析法 油脂借苛性鹼共煮沸以製肥皂時，亦可採得甜水。本方法之進行，分爲數階段。先將油脂放於圓形或方形之鐵皂化鍋中，加熱熔化之後，放入約爲 15.2% 之苛性鹼水（比重 1.115），乃吹入水蒸氣令油脂與鹼發生乳化，是爲皂化之初期。初時鹼液之濃度如過強，不能引起其乳化，應繼續加熱，俾乳化成生。乃分次加少許濃鹼水，繼續煮沸以完全其皂化。當皂化完全後，

取皂漿少許，用二指捻之，可得乾片。於是加食鹽以行鹽析，使肥皂與鹼水及甘油相分離。靜置數小時，即分爲二層：(1)底部爲水溶液層，含有食鹽、甘油及過剩之苛性鹼，又稱肥皂廢液。(2)上部爲肥皂，含約 30—35% 之水。分去下層，以備收回甘油之用。鹽析後之肥皂，煮沸之，遂爲均勻之光滑體，冷後質硬，無黏着之性。

(二)複分解法 加石灰使油脂成爲不溶性之鈣皂，分出甘油後，鈣皂乃借碳酸鈉共煮沸之，則又分解爲鈉肥皂與碳酸鈣，如是之方法，稱爲複分解法，係 P. Krebs 氏所首創。法先將油脂借 12.14% 之純石灰（無鎂氧者）一同煮沸，加以充分攪拌。當乳化完全後，加蓋，用麻布圍護之，以避熱力之損失。靜置 6—10 小時，乃成固體多孔之鈣皂。然後放於研磨機中，磨成小粒，磨畢，移盛於圓筒形之容器，重複用水浸漬，以洗出其中所含之甘油，用空氣唧筒乾燥之。所得之水，即爲肥皂之廢液，可供收回甘油之用。皂粒之大小，有關於甘油之收穫量，粒子過大，收量遂少，粒子過小，則浸漬後與廢液之分離，又甚緩慢。通常以豆似之大小爲最適宜。鈣皂用水洗除甘油之後，取碳酸鈉投於皂化鍋，用沸水溶解，維持沸溫，徐徐投入乾燥之鈣皂粉粒，加攪拌，以助其複分解作用之進行。鈣皂

加畢後 2-3 小時，反應乃完全。靜置之，碳酸鈣爲沉澱物而下降，鈉皂位於上層。

三 酸皂化法

油脂遇濃硫酸或濃鹽酸，均能分解而爲甘油與脂肪酸，如是之方法，稱爲酸皂化法。工業上主用硫酸，於油脂熱至 120°C，加以 4-6% 之濃硫酸 (66-67°Bé)，即可起分解。但用濃度較低之硫酸，不能使其分解完全。硫酸之作用於油脂，先與其中之不飽和酸結合而成磺酸化化合物；此磺酸化化合物，偕水共煮沸，即分解得游離甘油而生成脂肪酸磺酸，油脂乃乳化也。更由硫酸作用，對飽和酸成取代之接觸反應，故硫酸之皂化，乃成爲階段之進行。及分解完全，靜置多時，俾其分成爲二層。底部水層，通稱甜水，含有所用之硫酸，又有甘油；上層爲脂肪酸。如是所得之脂肪酸，色甚黑，應行蒸餾。

由本法所得之粗製甘油，色甚深，其產量亦較增壓法爲少。至於究得若干，則以工作之謹慎與否而有變更。由含有少量之游離脂肪酸之油脂，可得 8-9% 之 28°Bé 粗製甘油。又由牛油所得之大約產量，有如第二表所示：

第二表 酸鹼化法分解牛油所得之產量

硬脂 (硬脂酸、棕櫚酸、異油酸、及羥基硬脂酸等)	61—63%
油酸 (含有異油酸)	30—32%
粗製甘油, 比重 1.240	8—9%

四 Twitchell 氏法

本法爲 Twitchell 氏所首創，其應用之試藥，爲油酸於芳香族烴之溶液，以過量之硫酸作用而成。芳香族烴，以苯 (benzene)、萘 (naphthalene) 及蒽 (anthracene) 等爲最常用。如是之磺酸物，通稱 Twitchell 氏試劑。其主要之效用，乃有少量之存在，即可令油脂起高度之分解，而其自身不因溫度或分解而有所改變其性質也。Twitchell 氏謂其於苯中有 $C_6H_4(SO_3H)(C_{18}H_{35}O_2)$ 之公式，在萘爲 $C_{10}H_6(SO_3H)(C_{18}H_{35}O_2)$ 。實際上供用之商品，其成分尙守秘密。加約 1-2.5% 之此種試劑於油脂，於常壓下通以水蒸氣，幾可完全水解。若再加 0.1-0.2% 之硫酸，則其分解之進行，尤爲便利。油脂放於皂化鍋後，可加 20-40% 之水，用水蒸氣加熱，Twitchell 氏試劑亦溶於

少量水中，由鍋之頂端送入。繼續煮沸 20 小時，靜置之，則含有甘油之甜水與脂肪酸分離。所得之脂肪酸，色淡，甘油亦較純淨。

五 發酵法

發酵法者，為脂肪酸酶 (lipase) 令油脂起皂化而成甘油與脂肪酸之方法也。於一八八五年，Pelorize 氏發現種子（如亞麻仁、芥子、甜杏仁與苦杏仁等）之中，含有一種可使種子內油迅速分解之物質。於一八七一年，Muntz 氏謂在種子中之油脂，一般均含有少量之遊離脂肪酸。按其遊離脂肪酸之析出，由於該種子中有一種能使油脂起分解之物質所致。於一八七六年，Schulzenberger 氏贊同其說。於一八八〇年，復有 Maillot 氏，由蓖麻仁分出一種可溶酶，該酶有使油脂起水解之功效。經 J. R. Green 與 W. Siegmund 氏之實驗，亦贊同該酶有此種之效能，但在工業上，尙少注意。迨經 Connstein, Hoyer 及 Wartenburg 三氏許多實驗後，得知含於蓖麻仁的酶，用少量稀酸水，使其完全皂化後，確有迅速分解油脂之性，乃開始工業上之利用。其分解之程度，與酶及酸水之存在量成相當之比例，即酶與酸水愈多，其分解之程度亦較為

迅速，但酸水之濃度以愈弱者為最佳；是在實際工程上為甚重要之問題。

取研碎之蓖麻仁（連有殼者）與油脂及水共混和後，加醋酸或酸性鹽類使稍呈酸性，即得令油脂分解；但本法不受人採用，因脂肪酸層與含水層之間，有一極可厭之中層生成，以致損及甘油之品質，而脂肪酸之產量，亦不甚高。後改用去殼之仁，雖得減低困難，但仍未臻完善之境。其後 Lewkowisch 氏擬由蓖麻仁分取酶，而為 Nicoloux 氏所製成。氏取去殼之蓖麻仁與蓖麻油或棉子油共研和後，用絹絲綢濾清，於離心機中得混濁油。靜置之，混濁濾液分成三層。過量之油，大多浮於上層；不活動之麥粉蛋白（aleurone）粒及膜等沉於底端，而細胞漿（cytoplasm）乳化於油者，得之於中層，此即可用以供為分解劑者也。繼又按下法以製『酵母乳』（ferment milk），在工業上簡稱酵素。取去殼之蓖麻仁倍多量之水，於適當之磨機中研磨後，濾清，去懸置固體，如是可得乳狀之液體。此液體若任其自然發酵，則水分出，厚乳狀之乳體乃上升至頂端。該乳體之中，含有 38% 之蓖麻油脂肪酸，58% 之水，及 4% 硬朊（albuminoid）物質；後者為確實之發酵劑。如加以金屬鹽，則可增進其作用，此為 Pottevin 氏所發明。金屬鹽以加用硫酸錳尤較鎂鹽或

鈣鹽者爲優良。

現代以酵素分解油脂者，均按下法行之。法將油脂投於襯鉛之鍋內，該鍋有錐形之底，設有水蒸氣加熱圈，並有穿孔圈以供給受壓空氣。加約40%之水，5%之酵素及0.2%硫酸錳，因受空氣流之輔助，得生乳化也。混合後，靜置1-2日，其時間以所需之分解程度而異。在第一小時內，此混合物宜慎加觀察，恐乳化物有分離之事，宜時加攪拌以避免之。當所需之分解程度達到後，乃加熱至80-95°C，同時加以攪拌，並加0.30-45%之硫酸（50%）。然後停通水蒸氣，而任其靜置，於是可分爲三層：（1）水層在底部，通稱甜水，中含甘油；（2）頂端爲澄清之脂肪酸層；（3）中層爲硬脂，甘油，脂肪物及水之乳化體。收集中層，重熱之，再以水處理，重得分爲三層，如是其中層之損失得減至最少量。

酵素以純潔而新鮮者爲最適宜，放置多時後，可減低其分解效力。又所得之甘油與脂肪酸，色淡質良；但甜水含有硬脂，於收回甘油時須一併加以注意。

六 結論

上述各法，各有其短長，究採用何者爲適宜，以副產脂肪酸之供用目的而差異。如供製燭工業用者，大半採用增壓法與 Twichell 氏法，間亦有用發酵法與酸皂化法者。供製皂工業用者，則以採用製皂之分解法爲最便利，因既可生純潔之肥皂，又可得品優之甘油。

第三章 由肥皂廢液以製粗製甘油

粗製甘油者，乃將精製後之含有甘油之甜水或肥皂廢液經濃縮而得。惟因油脂分解方法之不同，所得之甜水或肥皂廢液，各具相異之品性。前者經過相當之精製後，於常壓或減壓下濃縮之，遂得粗製甘油；後者含有多量之無機雜質，須經種種精製之手續，然後於特別蒸發器中濃縮之。故粗製甘油之製取，本書亦將因操作之各異，大別為二，先述由肥皂廢液收回甘油，次論由甜水以製粗製甘油。

一 肥皂廢液中純甘油含量之測定

由肥皂廢液製得之粗製甘油，通稱肥皂廢液甘油 (soap lye glycerine)。肥皂廢液得之於鹽析法之製皂工業，含有純粹甘油約 5-8%。此外尚有食鹽，及少量之遊離苛性鈉、碳酸鈉、肥皂與有機雜質。其比重自 1.08-1.14 不等，以其中所溶解之鹽量而異。肥皂廢液之價值，則按所

含純甘油(即丙三醇)之百分數及游離苛性鹼、碳酸鈉與有機雜質之多寡為標準。至其純甘油含量之百分數，可按下法以測定之。

法取肥皂廢液 100g，加熱至沸，用鹽酸使成酸性，俾脂肪酸等物析出，位於頂部，成為油層。濾清中和其濾液，加乙酸鉛，生沉澱物，濾清，濾液復加熱煮沸，俾鹽類析出。所得之鹽，以骨匙撈去。並用吸取唧筒壓乾。如尚有少許溶液得任其遺剩於鹽類，乃一併用乙醇（三分）及乙醚（一分）之混合液浸漬之。取其乙醇溶液，於水浴上加熱，得粗製甘油，乃按醋酸法 (acetic method, 見第九章) 測定其純甘油之含量。

工廠中如肥皂廢液已行精製，則其純甘油含量之測定法，可以縮短。法將醇醚溶液，於水浴上蒸發，次迅速加熱至 150°C，冷後秤重。然後將純甘油燒去，復行秤重。其重量之差別，即為其所含純甘油之重量。據 *Lewkowitzsch* 氏之試驗，此種縮短方法所得之結果，與醋酸法相差無幾。

肥皂廢液試樣，如僅有少量之時，則含量之測定，可按重鉻酸鹽法 (*bichromate method*, 見第九章) 所用之肥皂廢液，如已經適當之精製，則用本法所得之結果，與醋酸法相較，亦幾完全

相等；否則前者有較高之結果，如第三表所示。該表中肥皂廢液比重之在 1.2 以上者，為濃縮廢液，餘者均為原來之廢液。

第三表 醋脂法及重鉻酸鹽法測定肥皂廢液中純甘油百分數之比較表

肥皂廢液試樣號數	比	重	游離鹼類 (Na ₂ O) (以 % 計)	純 甘 油		以 % 計
				醋 脂 法	重鉻酸鹽法 (以硫酸銅精製者)	
1	1.120		2.39	5.86		6.62; 6.80
2	1.114		0.58	7.36		8.48; 8.43
3	1.1216		5.70		5.89; 5.81
4	1.1025		0.927	6.69		7.45; 7.33
5	1.0975		0.452	5.90		5.90; 6.09
6	1.1050		0.678	5.25		5.34; 5.43
7	1.0825		0.803	6.10		5.92; 5.88
8	1.1025		1.6	5.64		5.65

9	1.095	0.863	6.95	6.92; 6.93
10	1.2025	1.983	9.75	9.88; 9.67
11	1.0925	0.51	6.96	6.95; 7.07
12	1.09	0.768	6.62	6.78; 6.42
13	1.085	0.657	5.70	5.42; 5.45
14	1.22	11.67	1.25; 1.26
15	0.49	3.57	4.59;
16	7.55	7.66; 7.69

Fanto 氏主張用 2-碘丙烷法 (iso-propyl iodide method) 可參考 Zeits. f. Angew Chem., 1903, 413) 以測定肥皂廢液中所含純甘油之百分數。但因肥皂廢液中有還原氫碘酸之有機雜質之存在，殊不適用。

二 肥皂廢液之精製與濃縮

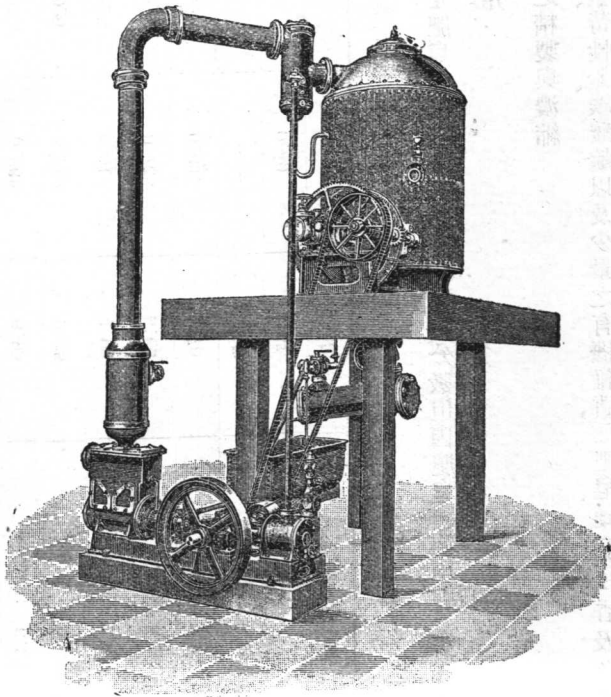
肥皂廢液，含有多量食鹽、苛性鹼、碳酸鹼以及少量之有機雜質，如肥皂、硬脂、松香及色質等。

第三章 由肥皂廢液以製粗製甘油

當由皂化鍋分出後，即送達貯池，任其澄清。取澄清液，加熱至 $60-70^{\circ}\text{C}$ ，徐徐用硫酸或鹽酸以中和其鹼分，次加硫酸鋁溶液，以沉澱有機雜質，乃濾清得精製之肥皂廢液。精製肥皂廢液，為一極重要之工程，因可影響其此後濃縮工程之難易。

據 J. W. Yates 氏

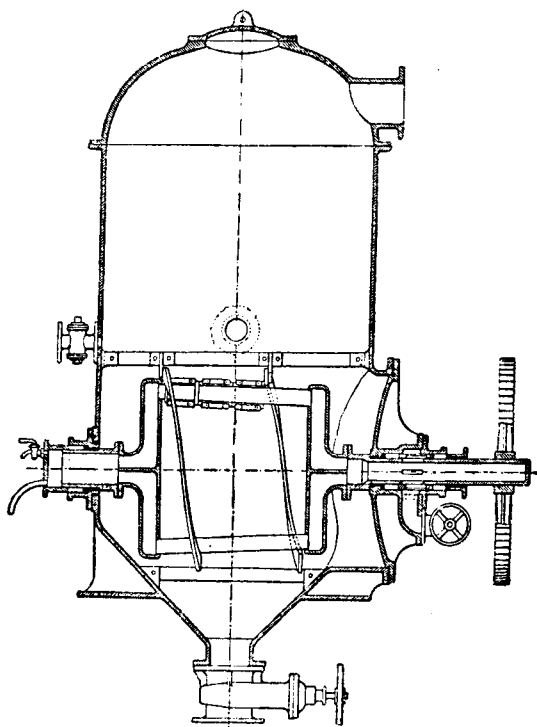
之意見，有機雜質之除去，



第四圖 真空蒸發器

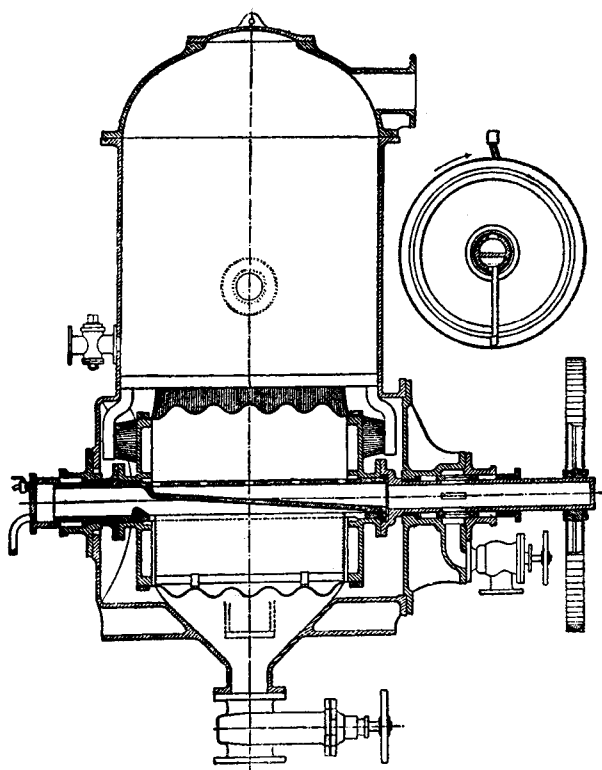
可用鋁酸鈉處理之。經精製之後，其溶液乃於真空器中濃縮。肥皂廢液於濃縮之中，有一種特異之現狀發生，即甘油水變為食鹽飽和溶液之時，有過剩之鹽類析出也。其鹽類析出之時，稱為鹽析點 (salting point) 產生之期，大抵在該溶

第三章 由肥皂廢液以製粗製甘油



第五圖 真空蒸發器之構造圖示其內部加熱面

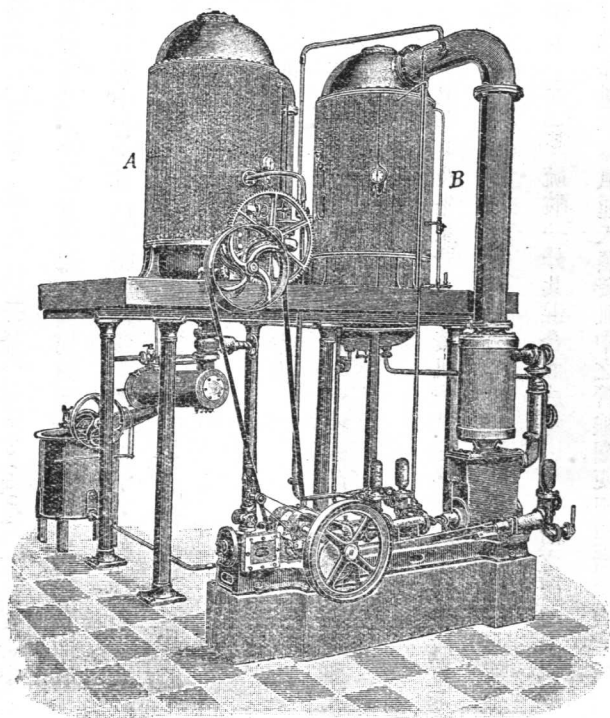
液達 44°F.W. 。比重
 (15.5°C.)之際。濃縮
 肥皂廢液，因有此特
 異之點，故其蒸發之
 用器，須有攪拌與鹽
 類分離器之設備，俾
 便除去析出之鹽類；
 否則如用真空管式
 蒸發器 (tube eva-
 porator)，則其析出之
 鹽類，將漸次阻塞其
 加熱管。如第四圖



第六圖 真空蒸發器之構造示其內部加熱面

所示之真空蒸發器，常供濃縮肥皂廢液之用，其加熱面，不致積有鹽類。該器之內部加熱面，有如第五圖與第六圖所示。在此蒸發器中，已達鹽析點之肥皂廢液，得重行蒸發。其蒸發鍋之底部，裝有鹽類分離器，以收集析出之鹽類；此鹽類可隨時卸除。收回之鹽類，應加洗滌，以收回其帶出之甘油。在大規模

第三章 由肥皂廢液以製粗製甘油



第七圖 雙改式之真空蒸發器

之工廠中，肥皂廢液常於雙效式 (double effect) 或三效式 (triple effect) 之蒸發器中濃縮。如第七圖所示，即為雙效式之蒸發器，乃係管式蒸發器 B 與第四圖所示之蒸發器相合而成。凡肥皂廢液未達鹽析點前之濃縮，於 B 器中行之；其已達鹽析點後之濃縮，則於 A 器中舉行。

本法所得之粗製甘油，色由紅褐以至暗褐，比重為 1.3 (34°Bé)，含有 80% 之甘油，7-10% 灰分，有機雜質在 3% 以下。

三 由肥皂廢液收回粗製甘油之各種專利方法

由肥皂廢液收回甘油，為一重要之方法，但並非易事。故化學家對此問題從事詳加研究，頗不乏人。茲特舉各家專利之方法如次，以供參考。

Benzamin Young 氏法 肥皂廢液先傾於大蒸發皿或其他適當之容器中，中設有金屬製成之管線圈，由此可通入過熱或普通水蒸氣。廢液中所含之游離鹼及碳酸鹼，用硫酸溶液中中和之。該硫酸溶液，為水一分與商業上 68°Bé 硫酸一分共混合而成；每 40 加侖之肥皂廢液，約加此種稀硫酸 2 加侖。然後將過熱或普通水蒸氣通入蒸發皿中之管線圈，使肥皂廢液之容積減至十

分之一廢液中若含有樹脂或脂肪酸，可待其容積減低達十分之一後，用布或布袋濾清之。次加少量之碳酸石灰於濾液，復行蒸發，及其冷卻後能成漿狀乃止；該漿狀物，爲鈉與鉀之氯化物與硫酸鹽、硫酸石灰、碳酸石灰及甘油之混合物。乃將其移傾於離心機內，令其迅速旋轉，盡量除去甘油，而遺留於機內者，大部份爲鈉、鉀與石灰之鹽類也。由本法所收回之甘油，仍含有少量之鹽類，可經蒸餾法以分去之。

George Payne 氏法 先加硫酸、鹽酸或硝酸於肥皂廢液，以中和其所含之游離鹼。迨中和後，加鞣素或鞣酸溶液，至不復有蛋白質或黏質之沉澱物生成乃止；該鞣素或鞣酸溶液，乃由一分量之鞣素或鞣酸與十分重量之水所混和而成。

沉澱物用濾清法分離，或任其澱積。餘剩之液體，大半含有不純淨之甘油及鹽類，可再加熱，以促進其沉澱物之生成與分離。該溶液有時如稍呈酸性，應加石灰乳以中和之。所得之澄清液體，爲甘油與鹽類之混合物，可以熱空氣或過熱水蒸氣等復行加熱，以蒸發其水分，俾其所含之大部份鹽類結晶而出。

本法所得之甘油，約含有 10% 之鹽類，可以蒸餾法精製之。據氏之研究，以為本法所收回之甘油，較他法所收回者，尤易於精製。

Versmann 氏法 由本法收回之甘油，幾不復含有食鹽，碳酸鈉與苛性鈉等之雜質。其大部份之鹽類，因肥皂廢液漸次濃縮，得次第析出。當其濃縮之溶液冷卻後，通入二氧化碳氣體，使碳酸鈉與苛性鈉，均轉化為碳酸鈉。後者不易溶於甘油，又可析出，乃用濾清法或其他方法分去之。

濃縮之溶液，既分去碳酸鈉後，仍含有少許食鹽及其他鹽類，可以滲透 (osmose) 法分去之，與用於由甜菜糖分離鹽類者同。如此所得之甘油，幾不復含有鹽類；但甘油已為水稀釋，應重濃縮以供工業之用。

O'Farrell 氏法 由皂化鍋流出之廢液，用直接火或水蒸氣加熱濃縮，及食鹽達飽和溶液乃止。此種飽和溶液，可供第二次製皂時分離甘油之用。當第二次流出之廢液濃縮後，復回入皂化鍋中，供第三次製皂時分離甘油之用。如此數次，溶液中所含之甘油增多，如經分離，殊合經濟。

本法於最小容積之肥皂廢液中，可得多量之甘油。法將廢液濃縮，使鹽類完全結晶而析出，乃

分去之。其溶液於真空中再行濃縮，則得甘油。至析出之鹽類，尙含有甘油，可以變性酒精或其他適當之溶劑浸漬之。

Thomas 與 Fuller 氏法 肥皂廢液，先行蒸發，及鹽類幾全部澱積乃止。所得之濃液體，含有多量之甘油，加過剩之脂肪或脂肪酸煮沸，使脂肪或脂肪酸與鈉鹽組合，以除去懸置於溶液中之一切鹽類。然後濾清其溶液，以蒸餾法收回甘油。

Allan 氏法 肥皂廢液，先以無機酸中和，並加攪拌。於澱清後，加明礬，氯化石灰，或粗製木醋酸 (pyroligneous acid) 之溶液，復加攪拌。如於未加入上列各物之前，先將廢液濃縮達鹽析點，以令鹽類沉澱亦可。澱清後，取澄清之液體，於在邊部加熱之鍋中或有斜底之淺鍋上濃縮；後者在斜底加熱。然後轉達於用過熱水蒸氣加熱之鍋中蒸餾之，鍋底設有出管，可放出其澱積之沉澱鹽類。

Lawson 與 Sulman 氏法 肥皂廢液，先行濃縮，待有 1.14-1.16 之比重，乃令其冷卻。如此濃縮之鹽溶液，其中所剩之肥皂類似物，不能溶解，浮於面上，可以撇去。如欲除去其中所含之硬

既，則應將溶液加熱，並加三氧化鉻 (chromium sesquioxide) 之鹽類，使其凝固而後分去。鉻鹽之用量，以廢液中所含硬脂之成分而異。

廢液中之雜質如上除去後，其重行濃縮時，不再發生困難；故本法所得之甘油，色佳，質又純淨。至廢液之鹼性，可同時用一適當之酸中和之。

Victor Ololus 氏法 肥皂廢液，於冷時加鹽酸使飽和，即有沉澱物生成，收集之。其中澄清液體，放於適當之加熱器中蒸發。在蒸發進行時，尚有鹽類沉澱，可以除去。及液體達約 32°B_6 之密度時，乃停止蒸發，其中仍含有一部份之鹽類，可按下法處理。法將約 32°B_6 之甘油溶液傾於容器，通入熱空氣，以除其水分，俾鹽類因不易溶於無水甘油而析出。至欲除去甘油溶液中水分，亦可用真空蒸發法，惜甚昂貴，不適於用。

上法所得之甘油，僅含有少量之食鹽，可行蒸餾以除去之。Victor Ololus 氏又發明一法，不用鹽酸使其所含之碳酸鹽及苛性鈉，轉化為氯化物；而設法將其轉化為碳酸鹽類。法先將肥皂廢液濃縮，次通入二氧化碳氣體，使苛性鈉轉化為碳酸鈉。當廢液達約 25°C . 之溫度時，乃任其冷卻，

而復通入過量之二氧化碳氣體。於是碳酸氫鈉生成，因僅稍溶於含鹽類之甘油溶液中，故大部份爲沉澱物而析出。然後碳酸氫鈉，以煨燒法（calcination），使轉化爲碳酸鹽。甘油中之鹽類如欲再行減少，則可按下法處理；甘油由吹入之熱空氣或於真空中濃縮後，乃加過剩之鹽酸。於是其中所含之食鹽，因不溶於過剩之鹽酸，成爲細結晶體而析出。至甘油中所含之過剩鹽酸，可吹入空氣或加過剩之鉛氧化物以排除之。

第四章 由甜水以製粗製甘油

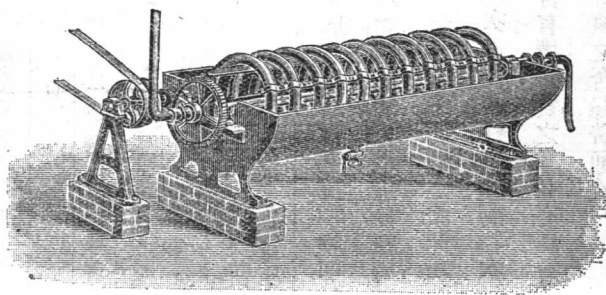
甜水為增壓法、複分解製皂法、酸皂化法、Twitchell 氏法、或發酵法分解油脂所得之一種甘油水溶液。利用甜水製成之粗製甘油，因分解油脂法之不同，而分為粗製皂化甘油（*crude saponification glycerine*）、粗製蒸餾甘油（*crude distillation glycerine*）、Twitchell 氏粗製甘油（*Twitchell crude glycerine*）及發酵粗製甘油（*fermentation crude glycerine*）四種。茲將分述如次：

一 粗製皂化甘油

本甘油為粗製甘油中之最佳者，由增壓法之甜水製得，或為複分解法製皂之副產物。於皂化時輸入增壓鍋之水量及水蒸氣量，各有不同，故甜水中所含之甘油，自 6-16% 不等。其所含之金屬氧化物，應先行中和，次將瀘清溶液，移盛於 Weizel 鍋（見第八圖），用水蒸氣

濃縮，或於如第四—七圖所示之新式真空蒸發器中濃縮之。當其水分有一大部份蒸發時，即有鹽類析出，乃繼續濃縮，使粗製甘油含約 85-90% 之純甘油爲止。於是其比重可達 1.240-1.242，與商業上之 28°Bé 粗製皂化甘油相同，味甜，呈黃色以至深棕色不等。如加鹼性乙酸鉛，即有沉澱物生成。用木炭漂練之，可成精製甘油。本甘油含有 3% 以下之灰分，其大半爲鈣、鎂或鋅等之硫酸鹽，間有少量有機雜質。

本甘油之價值，以純甘油、灰分及有機雜質之含量之多寡而定。其純甘油之含量測定，大多採用醋酸法。他如重鉻酸鹽法，雖亦可應用，但未按精製法除去其所含之有機雜質時，所得之結果，常較前法爲高，有如下第四表所示：



第八圖 Wetzelschleudermaschine

第四表 磷酯法及重鉻酸鹽法測定粗製皂化甘油中純甘油百分數之比較表 (Lawkowitz 氏)

試樣號數	甘油之含量		重鉻酸鹽法 (以硫酸銅精製者)
	醋	酯	
1	89.91; 90.75; 90.43		93.68; 94.21; 94.71; 94.30
2	90.69; 90.74		92.70; 93.08
3	94.02; 94.12		97.21; 97.94
4	8.23; 85.42		86.72; 86.41

其灰分之含量，可取粗製皂化甘油數克放於鉑皿中，加熱使成灰燼，乃秤其餘剩物即得。

本甘油所含之有機雜質，為未除去之脂肪酸或其他之有機物。脂肪酸可以一分粗製皂化甘油，用水三分稀釋後，乃加強鹽酸以測定之。如有混濁性之發現，即示含有脂肪酸之證。此種有機質之含量測定法，可取粗製皂化甘油數克於 160°C. 溫度下漸次蒸發，乃秤其餘剩物。次復燒之成灰，重秤之。如是由其餘剩物之重量，減去灰之重量，即得其所含有有機雜質之重量。有機雜質之含量，可示其甘油製造工作之是否適當也。粗製皂化甘油之有機雜質之含量，普通在 1% 以下。

又本甘油之含砷與否，可以 Gutzeit 氏法檢定之。法取粗製甘油試樣 2cc. 盛於高試管內，加少許不含砷之鋅及純稀硫酸數 cc. 次將該試管之口，用二三層濾紙覆着，其內層先以 50% 硝酸銀溶液潤溼。如試樣中含有砷素，則有氫化砷 (arsenitetted hydrogen) 發生。約十分鐘後，去濾紙而觀察之。若其內層呈現深黃色之污點，即示含有多量之砷；呈現淡黃色之污點，則示含有少量之砷。此種黃色化合物，為 $AsAg_3(AgNO_3)_3$ 之重鹽，可為三分子之水分解而成 $As(OH)_3 + 3HNO_3 + 6Ag$ 。故於試驗溶液中如有大量水汽發生時，濾紙上之黃色污點，消滅甚速而漸次變黑，因有金屬銀之生成也。又本法不宜用鹽酸，蓋此溶液熱時，有時有氯化氫氣體通出而生成氯化銀，致濾紙上之黃色污點，不易分別。Poleck 與 Thumml 氏以為本試驗之靈敏限度 (limit of sensitivity) 為 0.005 mg. 之三氧化砷；Beckurts 氏以為本試驗之靈敏限度為 0.002 mg. 之三氧化砷。但 Filtzinger 氏以為如有 0.001-0.0001 mg. 砷酸之存在，即有淡黃色污點之產生。(在 Marsh 氏試驗器中，即有更少量之砷，亦可測定；但此種準確程度，於檢驗甘油並不需要。)

本試驗之靈感性甚高，須同時作一空白試驗。但硝酸銀似太易受感應，故有時用濃氯化汞溶液以代之。於十分鐘後，如無黑色之發現，則該甘油試樣，可作為不含砷論。若用氯化汞，則須用鹽酸以代硫酸。在本反應所生黃色物之成分，為 $AsH(HgCl_2)$ 。其靈敏之限度，據 Flückiger 氏之意見，謂係 0.002 mg. 之三氧化砷。

試樣中如含有硫化物，則有硫化氫發生，致其濾紙上，亦有黃色污點之發生。如欲避免此種錯誤，可加高錳酸鉀溶液或碘等，使硫化物先氧化為硫酸鹽。但 Lewkowitzsch 氏將甘油試樣於未行 Gutzeit 氏試驗前，用乙酸鉛溶液潤溼之濾紙，以測定硫化物之存在與否。如甘油試樣中，同時含有硫化物與砷，可於氣體未與濾紙接觸前，先通過乙酸鉛溶液，但其器械甚為複雜。

至由複分解法製皂所得之甜水，亦可按上法處理。其所製成之粗製皂化甘油，如原料油脂尚優良，則品質亦屬優美。但普通製皂，均用低級之油脂，故由此所產之粗製皂化甘油，含有高成分之灰，尤含有多量之有機雜質；且儲藏多日，易於發酵，因低級油脂中所含雜質，不易為石灰所消滅。

二 粗製蒸餾甘油

本甘油，乃由酸皂化法分出之酸性甜水內收回之者。其所以名爲粗製蒸餾甘油者，因此法所得之脂肪酸，必行蒸餾，方可供製洋燭之原料。此稀甘油溶液，可按上節所述之方法處理；但因酸皂化法所用之硫酸甚多，致用石灰中和後，有大量之鹽類遺剩於溶液中。故此種甘油溶液之濃縮達比重 1.240 時，有硫酸鈣澱積於蒸發器之加熱面上，成爲硬塊，應即除去；否則將減低其水蒸氣之蒸發效能。如第七圖所示之管式蒸發器 B，即不能用以濃縮此種稀甘油溶液。因其所用之蒸發器，在加熱面之部份必須有繼續刮除澱積物之構造，俾無澱積之虞。通常用如第四圖所示之蒸發器。

粗製蒸餾甘油，含有多量之硫酸鈣，而純甘油之溶解硫酸鈣之能力，以其所含有機雜質量而增加。故其灰分，自 2-3% 不等。其所含之有機雜質，亦有達 2% 者，較之粗製皂化甘油所含者爲大。至此種甘油之顏色爲深黃，味含收斂性。如於手間摩擦，發生不良之臭味。加鹼性乙酸鉛溶液，即有大量之沉澱物生成；加濃鹽酸，呈混濁狀，乃示有脂肪酸的存在。

本甘油之比重爲 1.240-1.242，與粗製甘油同，通常含有 84-86% 之純甘油，商業上稱爲

28°Bé之蒸餾甘油。

其中所含之純甘油，可以醋酸法測定之，但不能用重鉻酸鹽法。因二者所得之結果，相差甚大，緣粗製蒸餾甘油含有較多之有機雜質也。是可以第五表示之：

第五表 醋酸法及重鉻酸鹽法測定粗製蒸餾甘油中純甘油百分數之比較表 (Lewkowitch 氏)

試樣號數	甘油之含量		以重鉻酸鹽法 (以硫酸銅精製者)	計
	醋酸法	重鉻酸鹽法		
1	86.26; 86.16; 86.22	89.70; 89.22		
2	83.51; 83.68	89.44; 89.73		
3	8.31; 82.98	83.2; 83.56; 83.52		

其所含之灰分及砷，亦可按上粗製皂化甘油節中所示之方法測定之。其所含之有機雜質，宜按萬國標準方法測定，見後第九章。

三 Twitchell 氏粗製甘油

本甘油係由 Twitchell 氏皂化法之酸性甜水溶液中取得。該甜水溶液，先加石灰或碳酸鋇，

以完全沉澱其所溶之硫酸。次將澄清溶液，按上粗製皂化甘油節中所述的方法濃縮，使比重約達 1.24 或 1.21 以上爲止。此種甘油之品質，依油脂原料之品質而異。凡油脂品級之優良者，則所產之 Twitchell 氏粗製甘油亦尙佳；但終因其含有多量之灰分及不良之臭味，售價並不甚高。據 Lewkowitsch 氏分析之結果，上等者有如第六表所示：

第六表 上等 Twitchell 氏粗製甘油之分析結果 (Lewkowitsch 氏)

比	重
純	1.2390
甘	84.8%
油	
灰	0.52%

但洋燭工業中，大半用低級之油脂，因其含有多量游離脂肪酸，可以降低成本。故由此種低級油脂製得之 Twitchell 氏粗製甘油，含有大量之有機雜質，不能用製炸藥甘油 (dynamite glycerin)。

四 發酵粗製甘油

第四章 由甜水以製粗製甘油

由發酵法所得之甜水，含有多量之硬脂及其他有機雜質。故除通常之處理方法外，宜濾過焦炭，以吸取其中所含之硬脂及有機雜質；但仍有一部份存於濾液中，致製得之發酵粗製甘油，色甚深，並有不良之臭味。其純甘油之含量為 52.6-61.8%。在發酵法之幼稚時代，所得發酵粗製甘油，實際上毫無用處。據 Lewkowitsch 氏分析之結果，約含有 2.5% 以上之灰分及 3% 以上之有機雜質。俟後漸次改進其方法，灰分與有機雜質成分乃形減低。如由精製種子油製得之發酵粗製甘油，經 Lewkowitsch 氏分析之結果，其灰分為 0.49%，有機雜質為 1.54%。

第五章 蒸餾甘油與炸藥甘油

粗製甘油，常含有礦物雜質，如食鹽、硫酸鈉、碳酸鈉、苛性鈉、乙酸鈉等。此外又含有揮發性雜質，如脂肪酸、氮、胺類、丙二醇 [1,3] (trimethylene glycol)、硫化物等，及不揮發性有機雜質，如硬脂、樹脂類似物、多丙三醇 (polyglycerols) 等。故由粗製甘油，分去上述之雜質，以製純甘油，應用蒸餾工程。所得產物，稱為蒸餾甘油。蒸餾工程分蒸餾與分凝作用 (fractional condensation) 二部。粗製甘油經慎重之蒸餾，可使其中所含之不揮發性雜質，均遺剩於蒸餾鍋中；同時調整冷凝器之溫度，則甘油可較其他揮發性雜質先行冷凝而出。

粗製甘油，有時祇須蒸餾一次，即可得美滿之蒸餾甘油；但間有須再行蒸餾一次者。是以工作技能之高下而有差別。

至粗製甘油經蒸餾而得蒸餾甘油之產量，與操作者之技能亦有密切之關係。如蒸餾不當，所

受之損失自 15-40% 不等。其損失之甘油，大部份成爲揮發性酸、丙烯酸 (acrolein) 與多丙三醇等；後者大半遺剩於蒸餾鍋中之餘剩物內。

蒸餾甘油，含有少量之灰分，易與粗製甘油相區別。又蒸餾甘油中，加以乙酸鉛溶液，不似粗製甘油之有沉澱物生成。商業上蒸餾甘油之色，自黃至白不等。其純甘油之含量，並無一定，故其比重，自 1.220-1.260。至其含量之約計數，可按比重表（見第七表）求得；而準確之測定，可用醋酸法或重鉻酸鹽法。

純甘油之沸點爲 290°C ，而粗製甘油因有雜質存在之故，有較高之沸點。甘油加熱至 290°C 時，一部份分解爲多丙三醇及丙烯酸，其含有雜質者尤易分解。故化學家，曾用水蒸氣蒸餾法以蒸餾粗製甘油，俾純甘油得於較低之溫度下蒸餾而出，但仍有少量甘油起分解之弊。未幾，乃用真空蒸餾法，以蒸餾粗製甘油，於是甘油之沸點可更形減低，蒸餾亦得迅速，而甘油無分解之虞。茲將粗製甘油之普通蒸餾法，水蒸氣蒸餾法及真空蒸餾法，分述如次，以供參考。

第七表 甘油水溶液之比重表

純 甘 油 計	Lanz 氏		Strohmer 氏		Gerlach 氏		Nicol 氏
	12°-14°C. 之比重 [20°C. 之水 = 1]	17.5°C. 之比重 [17.5°C. 之水 = 1]	15°C. 之比重 [15°C. 之水 = 1]	20°C. 之比重 [20°C. 之水 = 1]	20°C. 之比重 [20°C. 之水 = 1]		
100	1.2691	1.262	1.2653	1.2620	1.26348		
99	1.2664	1.259	1.2628	1.2594	1.26091		
98	1.2637	1.257	1.2602	1.2568	1.25832		
97	1.2610	1.254	1.2577	1.2542	1.25572		
96	1.2584	1.252	1.2552	1.2516	1.25312		
95	1.2557	1.249	1.2526	1.2480	1.25052		
94	1.2531	1.246	1.2501	1.2464	1.24790		
93	1.2504	1.244	1.2476	2.2438	1.24528		
92	1.2478	1.241	1.2451	1.2412	1.24259		
91	1.2451	1.239	1.2425	1.2386	1.23980		
90	1.2425	1.236	1.2400	1.2360	1.23720		

甘油工業

四四

以純 %甘油 計油	Lenz 氏	Strohmer 氏	Gerlach 氏		Nicol 氏
	12°—14°C.之比重 120°C.之水=1	17.5°C.之比重 17.5°C.之水=1	15°C.之比重 15°C.之水=1	20°C.之比重 20°C.之水=1	30°C.之比重 20°C.之水=1
89	1.2398	1.283	1.2973	1.2833	1.23449
88	1.2372	1.281	1.2346	1.2808	1.23178
87	1.2345	1.228	1.2319	1.2279	1.22907
86	1.2318	1.226	1.2292	1.2252	1.22636
85	1.2292	1.223	1.2265	1.2225	1.22365
84	1.2265	1.220	1.2238	1.2198	1.22094
83	1.2238	1.218	1.2211	1.2171	1.21823
82	1.2212	1.215	1.2184	1.2144	1.21552
81	1.2185	1.213	1.2157	1.2117	1.21281
80	1.2159	1.210	1.2130	1.2090	1.21010
79	1.2122	1.207	1.2102	1.2063	1.20789
78	1.2106	1.204	1.2074	1.2036	1.20468

77	1.2079	1.202	1.2046	1.2009	1.20197
76	1.2042	1.199	1.2018	1.1982	1.19925
75	1.2016	1.196	1.1990	1.1955	1.19653
74	1.1939	1.193	1.1962	1.1928	1.19381
73	1.1973	1.190	1.1934	1.1901	1.19109
72	1.1945	1.188	1.1906	1.1874	1.18837
71	1.1918	1.185	1.1878	1.1847	1.18565
70	1.1189	1.182	1.1850	1.1820	1.18293
69	1.1858	1.179	1.18020
68	1.1828	1.176	1.17747
67	1.1795	1.173	1.17474
66	1.1764	1.170	1.17201
65	1.1733	1.167	1.1711	1.1685	1.16928
64	1.1702	1.163	1.16654

甘油工業

四六

以純 %甘 計油	Lenz 氏	Strohmer 氏	Gerlach 氏		Nicol 氏
	12°C.之比重 12°C.之水=1	17.5°C.之比重 17.5°C.之水=1	15°C.之比重 15°C.之水=1	20°C.之比重 20°C.之水=1	20°C.之比重 20°C.之水=1
63	1.1671	1.160	1.16380
62	1.1640	1.157	1.16107
61	1.1610	1.154	1.15834
60	1.1582	1.151	1.1570	1.1550	1.15561
59	1.1556	1.149	1.15288
58	1.1530	1.146	1.15015
57	1.1505	1.144	1.14742
56	1.1480	1.142	1.14469
55	1.1455	1.140	1.1430	1.1413	1.14186
54	1.1430	1.137	1.13923
53	1.1403	1.135	1.13650
52	1.1375	1.133	1.13377

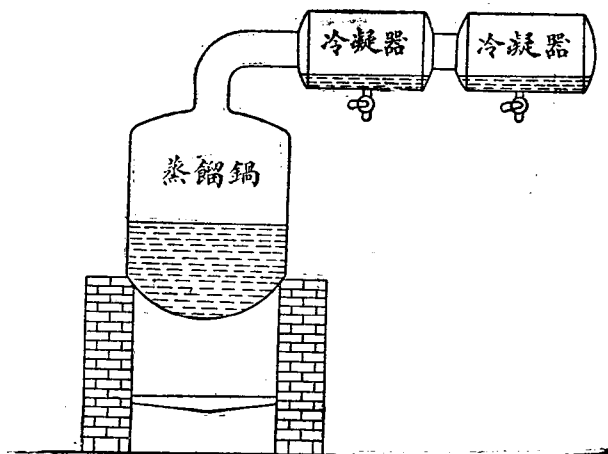
51	1.1348	1.130	1.13104
50	1.1320	1.128	1.1290	1.1280	1.12831
45	1.1183	1.1155	1.1145	1.11489
40	1.1045	1.1020	1.1010	1.10118
35	1.0907	1.0885	1.0875	1.08786
30	1.0771	1.0750	1.0740	1.07489
25	1.0635	1.0620	1.0610	1.06166
20	1.0498	1.0490	1.0480	1.04884
15	1.0374	1.03622
10	1.0245	1.0245	1.0235	1.02391
5	1.0123	1.01184
0	1.0000	1.0000	1.0000	1.00000

一 普通蒸餾法

本法之用器，有如第九圖所示，為一直接火加熱之蒸餾鍋，以管與冷凝器相連接。粗製甘油，放於蒸餾鍋中，加熱須達其在空氣中之沸點溫度（約 $290^{\circ}\text{C}.$ ）時，方行汽化，故甘油有一部份之分解，致產量甚低，成本過大，不適於用。

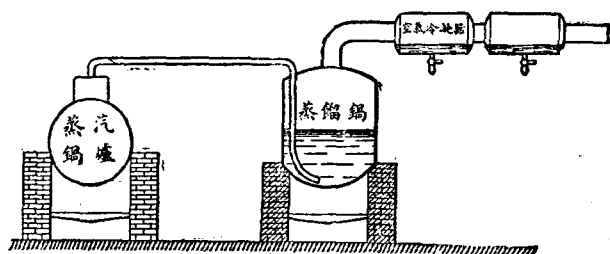
二 水蒸氣蒸餾法

粗製甘油，應用本法以蒸餾時，因甘油蒸出時之溫度可以減低，甘油不致發生分解之弊。最早應用之水蒸氣蒸餾器，有如第十圖所示。該器有一玻璃管，由鍋爐導水蒸氣，達儲有甘油之蒸餾鍋之底部，使甘油得於其沸點下汽化。其水蒸氣與甘油之混合物，通過空氣冷凝器後，大部份之甘油，雖即凝結，

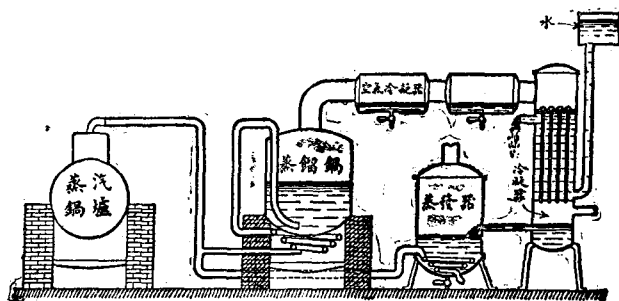


第九圖 粗製甘油之普通蒸餾器

但仍有一部份之甘油，與水蒸氣一同導出至空閘。即甘油與水蒸氣二種汽體混和後，不能令甘油完全由水蒸氣中凝結而出。乃設法使甘油與水蒸氣一同凝結，而後蒸發其水分。如第十一圖所示，為其較改進者，水冷凝器與空氣冷凝器，列成串聯，並設有蒸發器；該蒸發器，即用以蒸發與甘油一同凝結之水分。此外又加設一過熱器 (superheater) 於水蒸氣



第十圖 水蒸氣蒸餾器之一



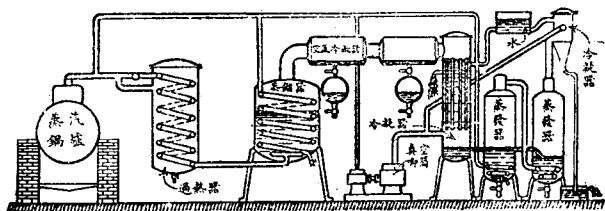
第十一圖 水蒸氣蒸餾器之二

流未通入蒸餾鍋前，可於此過熱。惜乎本法所費燃料太多，不合經濟。

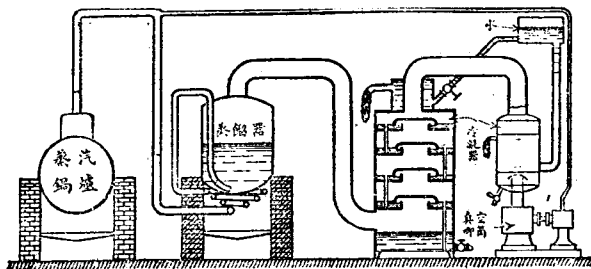
三 真空蒸餾法

粗製甘油於真空中蒸餾時，得減低其汽化之溫度，則甘油不致分解，而其產量可增高。至真空蒸餾法，通常用真空唧筒。其甘油溶液，於雙效式之蒸發器中濃縮，又得節省水蒸氣。茲舉其重要之方法如次：

(1) Jobbins 與 Van Ruymberke 氏法 本法之用器，有如下第十二圖所示。蒸餾鍋下不用直接



第十二圖 Jobbins 與 Van Ruymberke 氏真空蒸餾器



第十三圖 Heckmann 氏真空蒸餾器

火加熱，而改代以水蒸氣加熱線圈；後者可令水蒸氣過熱，並得汽化甘油。所用之燃料，亦較爲節省。

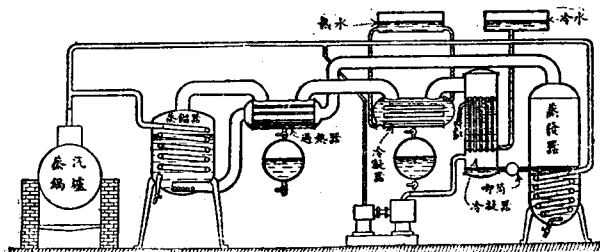
(c) Heckmann 氏法 本法之用器，有如第十三圖所示。其所用之燃料，較 Jobbins 與 Van Ruymerke 氏法爲省；因該器內僅有少許之甘油水，尙須再行蒸發。其中不設空氣冷凝器；而設一特種之冷凝器，用以凝結甘油；後者有一鉛直串聯之環形盤位於圓筒內。盤之中央孔位，倒設有盆似之蓋，但足可使汽體流過；該蓋之邊，在盤邊水準之下。

盤中液體之水準，須用過溢管 (overflow pipe)，保持在蓋邊之上；該過溢管，於液體達過溢水準時，可任液體由較高之盤流至較低之盤中。在凝結甘油用之冷凝器上，又設有甘油水之小冷凝器，以凝結由甘油冷凝器通出之一小部份汽體。其全部之組織，乃使由蒸餾鍋通出之甘油汽與水蒸氣，必須起泡通過盤內之甘油與水混合液，以蒸發其水分，而甘油凝結。

其頂部之甘油水冷凝器，可供給盤中之水，其量與冷凝器中所凝結之甘油相差無幾。至在甘油水冷凝器中尙不凝結之汽體，可於另一普通冷凝器中凝結之。據 Heckmann 氏之研究，以爲該汽體中，僅含有極微量之甘油，可以棄去。

(c) Garrigue 氏法 本法之用器，如第十四圖所示，其對於水蒸氣之過熱及甘油之凝結，均甚經濟。過熱器之熱力供給，爲由蒸餾鍋通出之熱汽；該熱汽通過加熱器中諸管件之周圍。加熱器內之諸管件中，可通過供給蒸餾鍋所需之水蒸氣；該水蒸氣係甘油水在蒸發器中蒸發時所成之汽，故燃料甚節省。

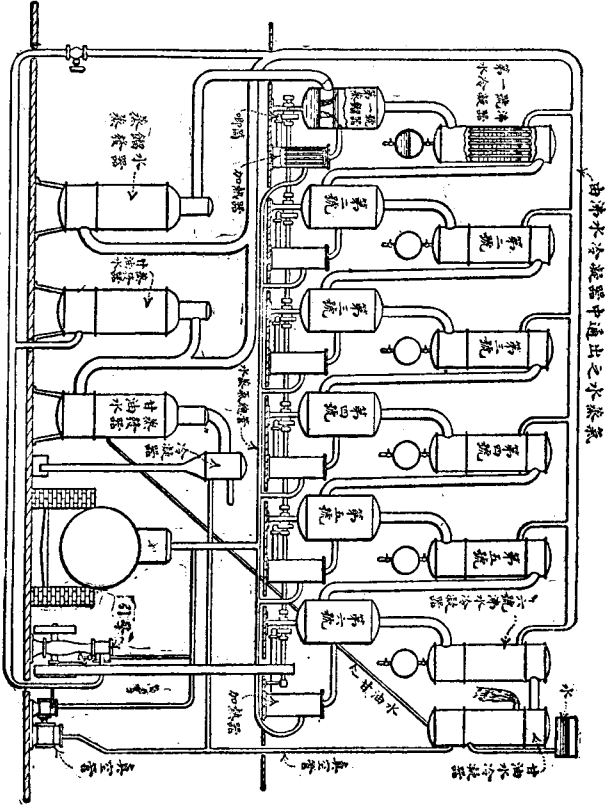
(4) Wood 氏法 本法之用器，爲多效式，如第十五圖所示。其對於燃料甚省，因僅用一水蒸氣流，得漸次通入許多蒸餾鍋及冷凝器。所有之蒸餾鍋，與水蒸氣流成爲串聯，即水蒸氣由第一蒸餾鍋之射出口，流過設有交替冷凝器之串聯蒸餾鍋；冷凝器保持有一種溫度，可使甘油於水蒸氣中凝結，而不致凝結水蒸氣。在第一蒸餾鍋中所汽化之甘油，與水蒸氣一同流入第二排之冷凝器，於是甘油凝結，而水蒸氣復通過第二蒸餾鍋。



第十四圖 Garrigue 氏真空蒸餾器

第五章 蒸餾甘油與炸藥甘油

第十五圖 Wood 氏多效式真空蒸餾器



其冷凝器中，用低壓下煮沸之水爲冷卻劑，以保持其較高之冷凝溫度。由此甘油冷凝器中沸水所產生之水蒸氣，可用以蒸發甘油水與水；後者乃爲蒸餾鍋中水蒸氣之來源。該水蒸氣流，係由盛有蒸餾水之蒸發器所發生，不致附帶雜質至蒸餾鍋。甘油汽化時所吸收之熱力，可於甘油在沸水冷凝器中凝結時收回之。如此輸送之熱力，已足可供給蒸餾鍋及甘油水蒸發器所需之一切水蒸氣。至對於利用引擎所洩出之水蒸氣，毫無問題；因所能蒸發之甘油水，較在冷水冷凝器或串聯中之最末冷凝器中凝結者爲多。

蒸餾鍋與冷凝器排列成串聯，與單獨之水蒸氣相平行，得自由流動，毫無妨礙。由蒸餾鍋通水蒸氣流達該串聯之另一蒸餾鍋，及由水蒸氣射出口射出之水蒸氣與甘油之混合，於本系中，均不成問題；因克服各蒸餾鍋中甘油之液體靜壓力 (Hydrostatic pressure) 而有高反壓力 (Back pressure) 生成之故。但該串聯中之第一蒸餾鍋，真空程度較低，故工作不甚優良，蓋真空之程度愈低，則蒸餾溫度愈高，而高蒸餾溫度，爲甘油分解之一大原因。在本系中，不將水蒸氣向下壓入甘油，而將甘油抽上，然後噴下達水蒸氣，故對於水蒸氣流，無反壓力之發生。

本系對於水蒸氣之節省，可參閱第十五圖由鍋爐至冷水冷凝器之熱力路線，即可了解。當水蒸氣離鍋爐後，通達水蒸氣總管，一部份供引擎與真空唧筒工作之用；但大部份之水蒸氣流，分別通達六個蒸餾鍋之加熱器。於是甘油受熱力而汽化，成爲水蒸氣及甘油汽，通至甘油冷凝器，乃由此處之沸水轉化而爲水蒸氣。

其沸水冷凝器之六水蒸氣流，然後合成爲一，及達到蒸發器時，則復行分開，其大部份達蒸餾水蒸發器，而小部份與甘油水之第一效應蒸發器之熱力流相併合；後者容納有引擎之排氣 (exhaust) 熱力。次乃通至甘油水之第二效應蒸發器，與汽體一同流入注射冷凝器 (jet condenser)。至回達蒸餾水蒸發器之熱力流，通過該蒸發器後復通至蒸餾鍋；但此時不分成各流，而僅爲單獨之熱力流，次第通過各蒸餾鍋及冷凝器，末達甘油水冷凝器之冷水。

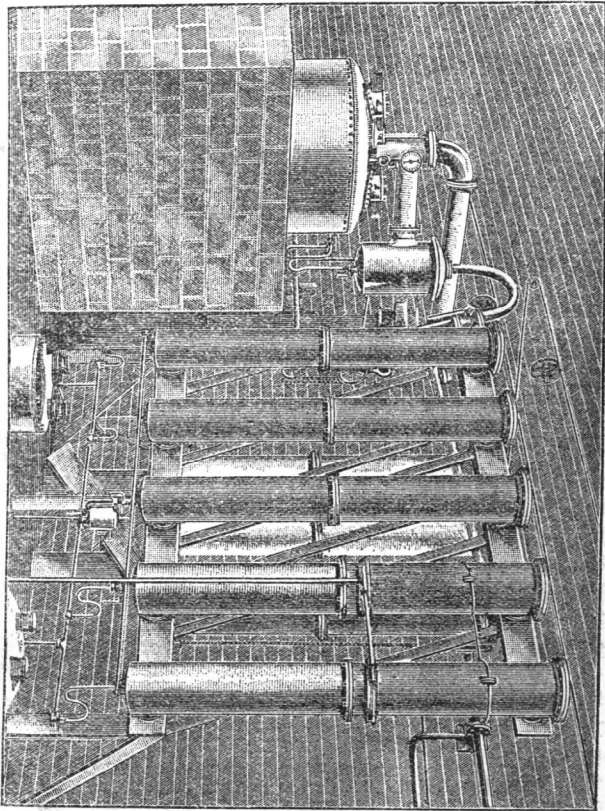
在本法中，所可注意者，甘油不於蒸餾鍋下直接加熱或設閉水蒸氣線圈於鍋內，而以離心唧筒將甘油由蒸餾鍋之底部抽上，通過具有無數小管爲高壓水蒸氣所包圍之加熱器。其加熱器，有極大之加熱面，故蒸餾之速度甚高，非設有閉水蒸氣線圈者所能達到。甘油通過加熱器之流率

(rate of flow) 有賴於離心唧筒之速率，可調整至最適宜之情形。加熱器中所保持之水蒸氣壓力，可以決定加熱面之溫度。此三種情形，有極大限度之變遷，故無論需何種之蒸餾溫度，均可獲得。對於加熱器中管件之被鹽類或有機雜質所阻塞之事，毫無問題，因有水蒸氣流，可以阻止固體物之澱積。本法粗製甘油之用量，以可充滿接管與加熱器為適度。但在舊法中，蒸餾鍋內必儲有大量之粗製甘油，以收線圈完全加熱之效，故蒸餾鍋中幾被完全充滿；同時須延長甘油與水蒸氣接觸之時間，方可令其完全汽化。

又本法僅有一水蒸氣之供給線，可供串聯之六個蒸餾鍋之應用，而各蒸餾鍋之效應又完全相同，故現代多採用之。其尤堪注目者，乃利用熱甘油以使水蒸氣過熱。

(19) Thorpe 氏法 本法之用器，如第十六圖所示，最便於蒸餾肥皂廢液甘油之用。其蒸餾鍋，有一種特別設備，使於鹽類析出後，即可將其卸除。鍋中盛粗製甘油，用過熱水蒸氣加熱，於是該水蒸氣，帶甘油汽直達冷凝管 (condensing column) 之儲蓄池 (battery) 內。在冷凝管之儲蓄池與蒸餾鍋之間，設有一截液器 (catch box)，可凝結其最濃部份而收納之。此外尚有少量食鹽

第十六圖 Thorpe 氏真空蒸餾器



與水蒸氣一同帶出，亦同時澱積於截液器。冷凝管儲蓄池之末端，有一接管，與真空唧筒相接，使蒸餾工程得於真空中進行。至甘油汽，含有不同量之水分，於各冷凝管中凝結。在第一冷凝管中，僅有少量之水分凝結，故其中之甘油，比重可達 1.5。其第二冷凝管之甘油較稀，如此，則最末冷凝管中之甘油愈稀，而其逸出之汽中，幾不復含有揮發性之甘油。所得之蒸餾物，於真空中取出，可按其比重，而定等級。

四 炸藥甘油必備之特性

蒸餾甘油之有 1.260-1.263 比重者，稱為炸藥甘油 (dynamite glycerin)。為避免製造炸藥工人之危險起見，該甘油必須具有下列之性質：

(1) 比重 炸藥甘油之比重，於 15.5°C. 時，不可在 1.261 之下。此種比重之檢驗，甚為重要；蓋由重鉻酸鹽法或醋酸法所求得之純甘油含量，因有丙二醇 (1,3-) 之存在，較確實之甘油含量為高。Bartan 氏以為須將甘油加熱達 225-230°C. 約一小時後，乃復定其比重。此第二比重值，名為固定比重 (permanent specific gravity)。凡甘油中所含碳氫化合物之由骨油脂 (bone

(fat) 取得者，均因此而揮發。至求得之固定比重，常較試樣之原有比重為高，因有一部份之水分揮發，而丙二醇 (1,3) (沸點為 214-217°C.) 亦有所逸出。

(2) 石灰、鎂氧及鋁氧 炸藥甘油之中，均不可含有之。

(3) 氯 炸藥甘油中，僅可含極微量之氯。如以硝酸銀溶液試之，不可呈乳色。據 Lowkowitzsch 氏之試驗，以為食鹽之含量處於 0.025-0.01% 之間時，加硝酸銀溶液，已可呈乳色。至其食鹽之含量測定，則不需要。

(4) 砷 炸藥甘油中，僅可含極微量之砷。當稍加氨水使適呈鹼性時，再加硝酸銀溶液，不得有黃色之沉澱物。惟此沉澱物，可溶於氨水，故後者不可多加。其更精密之測驗，可應用 Girskait 法 (見第四章第 35 頁)。

(5) 有機雜質 炸藥甘油稀釋後，加硝酸銀溶液數滴，於十分鐘內，不可呈棕色或黑色。

(6) 總餘剩物 法先準確秤取試樣 3.5g，放於鉑製蒸發皿，用文火加熱，使純甘油漸次蒸發。及純甘油蒸去後，乃稍增高溫度，使成含碳餘剩物。於是復增高其溫度，使適可碳化其有機物，而

不致使食鹽汽化。冷後以水浸漬其焦炭物，乃濾清之；濾液置於鉑蒸發皿，於水浴上又蒸發之。其餘剩物呈白色，可加熱而重行秤重；但不可過 400°C ，以避免鹽類因發生汽化而受損失。本餘剩物中，主為食鹽，次為碳酸鈉或硫酸鈉。至漏斗中之碳，可先行煨燒，如有灰分，應秤其重量，而加於上得之餘剩物，即得總餘剩物量。此總餘剩物，在炸藥甘油之分量不可超過 0.25% 以上。

(7) 游離酸 炸藥甘油對於石蕊試紙，不可呈酸性，尤不可含有游離脂肪酸。對於揮發性脂肪酸，可滴甘油於手背上，輕輕擦入皮膚以試之，須無丙烯醛或丁酸之嗅氣。或取甘油與乙醇及濃硫酸共混和，於火焰上加熱，如有丁酸之存在，則可嗅得丁酸乙酯之蘋果香味。

炸藥甘油中通入硝酸烟，不可結皮，此乃不含油酸 (oleic acid) 之證。又炸藥甘油一分，以二分水稀釋後，加鹽酸不可呈混濁性，此證無不溶於水之脂肪酸之存在。

(8) 硝化及分離檢驗法 甘油試樣，對於上列各檢驗，雖已美滿，但有時仍不適於製硝化甘油。故炸藥甘油必須復經硝化及分離之檢驗法，及認為美滿而後可。

先秤取 375g 含有一分（以重量計）硝酸（比重為 1.5 ）與一分硫酸（比重為 1.845 ）

之常溫混合液，放於 500°C . 之燒杯內，乃插入溫度計，以觀察其溫度，並間作攪拌器。該燒杯浸於儲有冷水或冰之容器內；容器之底部，盤繞有粗橡皮管（直徑 $\frac{3}{4}$ 英寸），俾冷水可不絕由此通入。其最要者，如水龍頭近該容器，則橡皮管之一端必須緊縛於水龍頭上，否則恐橡皮管因水之壓力而脫落時，致有水滴濺入酸中，溫度因之增高，不免有爆炸之虞。故 *Lewkowitzsch* 氏主張用薄燒杯，於溫度升高將達危險點時，得易於破碎，而混合酸與硝化甘油，可流入多量之水中，不致有爆炸之危險。

當酸之溫度降至 $12-15^{\circ}\text{C}$. 時，乃秤取 50g . 之甘油試樣，放於有嘴之燒杯內，漸次滴入酸中。該液體以溫度計不絕攪拌，並於每滴甘油加入時，觀察其溫度，使不超過 30°C . 於溫度未降至 25°C . 前，不可再加一滴甘油。

甘油按上法加入後，復攪拌之，及溫度降至 15°C . 為止。次移盛於完全乾燥之分液漏斗；該分液漏斗，最好先以濃硫酸洗過。

若為上等之炸藥甘油，則生成之硝化甘油，於數分鐘內即升至頂部，為油層而分出，稍呈混濁。

如分爲二層之所費時間愈短，則甘油之品質愈佳；否則分層遲緩，或硝化甘油層中有團結成塊之物質，以致妨害其分層線者，則此甘油不可用製炸藥。

爲避免危險起見，此種檢驗可將甘油之用量減少至 15g，但不可再行減少；否則殊不可靠。

關於硝化甘油產量之含量測定，亦可於行硝化檢驗時行之。此時所用之甘油試樣，必須準確秤取。法將原盛甘油之燒杯，於甘油滴入酸液後，再行秤重，或以酸與硝化甘油之混合液洗滌原盛甘油之燒杯一次，而尤以前法爲最妥。當硝化甘油分離後，慎分去酸層，並稍振動硝化甘油，使黏於容器上之酸滴，均可收集。酸液既分去後，乃先以 35-40°C. 之水洗滌硝化甘油，次以 20% 之碳酸鈉溶液洗滌 1-2 次，末復用水洗滌。然後將硝化甘油移盛於滴定管，其中所附着之水，均上升至頂部。乃記錄硝化甘油之容積，其毫升數，乘以 1.6（純粹硝化甘油之比重），即爲硝化甘油之重量。或於分去水分後，加鹽類於硝化甘油中，濾清，以除去其所含之濕氣，而後秤之亦可。

本法所得之結果，本係約計，因硝化甘油可稍溶於水也。但對於商業上之估價，已甚美滿。其硝化甘油之產量，須超過 210%。至洗滌液中之硝化甘油量，可不計數。由甘油製硝化甘油之理論

產量爲 246.7%。

此外由本檢驗所得之硝化甘油，必須設法毀滅。法將充量之乾燥木屑，平鋪於廣場中，乃任硝化甘油由分液漏斗漸次滴下，成爲羊腸軌線。次以着火之火柴，接觸該羊腸軌線之一端，則硝化甘油即刻燒去。至廢酸液，亦可按同法毀滅之。

第六章 化學純粹甘油

蒸餾甘油，仍含有雜質，其量雖微，已足妨礙供醫藥及食料之用，故須經第二次之蒸餾。若第二次蒸餾慎重施行，則蒸餾物濃縮後，以焦炭處理，可得商業上之化學純粹甘油。

昔時製化學純粹甘油，有一部份係任其結晶，乃於離心機中除去雜質而得。惟其品質不及重行蒸餾之者，而成本又昂，故近代已不復採用。

化學純粹甘油，商業上分爲三種：一有 1.24 之比重，一有 1.25 之比重，一有 1.26 之比重。其中雖仍含有極微量之雜質，已幾完全爲純甘油，係無色無嗅之液體，有甜味。藥典上所規定之甘油，爲商業上甘油之最純者，僅含少量之水分，其純甘油之含量應在 95% 以上，比重於 25°C. 時不得在 1.249 以下。

化學純粹甘油之估價，可按其有機雜質及灰分之含量而定。茲舉 Lewkowsisch 氏檢定之

結果列表如次：

第八表 商業上化學純粹甘油之有機餘利物及灰分之含量表 (Lawkowitzsch 氏)

甘油試樣號數	於 160°C. 之 餘 剩 物		灰		分 有 機 餘 剩 物	
	以 % 計	以 % 計	以 % 計	以 % 計	以 % 計	以 % 計
1	0.08033	0.09603	0.0243			
2	0.0276	0.00800	0.0246			
3	0.0877	0.005	0.0327			
4	0.0498	0.0138	0.0360			
5	0.0452	0.0081	0.0371			
6	0.0509	0.0066	0.0443			
7	0.0856	0.0139	0.0517			
8	0.0748	0.0140	0.0788			
9	0.0905	0.0154	0.0751			
10	0.1047	0.0190	0.0857			

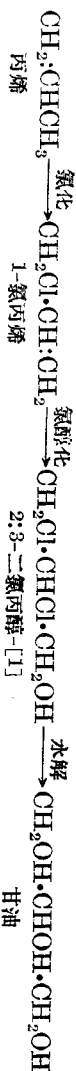
11	0.1236	0.0305	0.0931
12	0.1621	0.0183	0.1438
13	0.8060	0.2990	0.5970

上表前列六種試樣，可稱上等之化學純粹甘油。次列四者（7-10）屬於低級之化學純粹甘油，不甚適於藥用。11與12二種，為蒸餾甘油。其最末者，用製炸藥，亦不適宜。

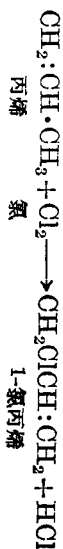
此外對於檢定化學純粹甘油之最重要試驗，為砷之檢驗。凡化學純粹甘油，不可含微量之砷。可以 Grubbe 法（見第四章第 35 頁）定之。甘油中如含有砷，於精製時不易除去，因砷酸溶於甘油，生成亞砷酸甘油酯 [Styeryl arsenite, $AsO_3(C_3H_5)_2$]，與甘油可一同蒸餾而出。故市上純之甘油，如含有砷，不可供藥用及食料。

第七章 合成甘油

合成甘油是近年來才成功的，用價格低的原料丙烯、氯和氫氧化鈉所合成的高純度的甘油。丙烯由熱裂石油所產生，通過氯化、氯醇化並水解依下列反應進行而成：

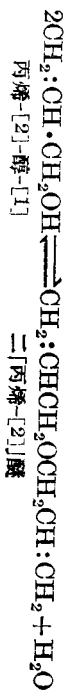
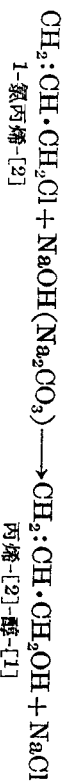


首先合成 1-氯丙烯 [2]，將丙烯預熱到攝氏四〇〇度，與導入的氯壓入鋼筒外面充分絕緣的反應器，使作用成 1-氯丙烯 [2]。在高溫下氯化很快，並放出大量的熱，溫度增高到攝氏五〇〇—五三〇度。其反應：

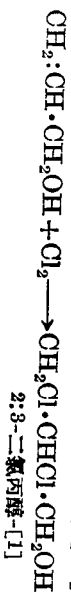


丙烯和氯的比率為六比一，其產率約為百分之八〇餘，副產品有 1:2-二氯甲烷和 1:3-二氯丙烯^[2]。

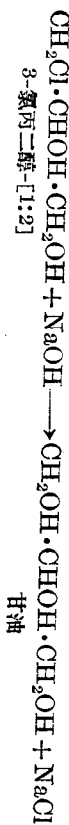
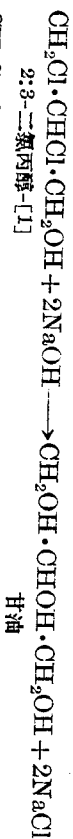
其次用鹼或酸使 1-氯丙烯^[2]水解成丙烯^[2]-醇^[1]，即將 1-氯丙烯^[2]及少量的鹼在壓熱器（壓力每方吋二〇〇磅）溫度熱到攝氏一五〇——一六〇，同時攪拌。在作用時並用封在器內的電極測其 p_H 值。當反應進行中隨時把百分之五的氫氧化鈉溶液壓入器內，以保持 p_H 值在八——十一。產率達到百分之九〇——九五。這裏濃度的影響比較複雜，濃度越高，反應速度愈小，就是 1-氯丙烯^[2]-醇^[1]的產量愈少，而未起作用的 1-氯丙烯^[2]和副產品 1:2-丙烯^[2]-醚愈多。濃度愈低，這個情況就改變，但也不宜過分太低，一般水解的液媒，採用 5% 氫氧化鈉溶液。同時 p_H 值越大，1:2-丙烯^[2]-醚的產量愈少。其反應式如次：



再次使丙烯 [2]-醇 [1] 在水溶液受氯的作用，溫度為攝氏一五—二五度，進行氯醇化：



這反應產物很易用萃取法並蒸餾收回，產率可達百分之九一—九五。生成的溶液，用 10% 氯氧化鈉溶液和 1% 碳酸鈉溶液，在攝氏一五〇度共作用，即水解生產甘油。其產率可達百分之九二。其反應是：



上面所得到的甘油是稀溶液，含有甘油和食鹽，須在多效蒸發器濃縮，在澄清池去除食鹽，澄清液再經蒸發濃縮，並脫鹽，最後經高度真空蒸餾，濃縮為粗製甘油。粗製甘油用二甲苯萃取，再經真空蒸餾，即得在百分之九九以上高純度的甘油。

第八章 甘油之用途

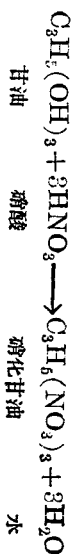
甘油學名丙三醇，分子式為 $C_3H_8(OH)_3$ 。純粹者係結晶性物質，在 $17^\circ C$ 熔解。然通常製得者，為比重約 1.26 之稠厚糖漿狀液體，呈中性，味甜，富潤澤性，不易固結，蓋有水及微量他種雜質存在之故。甘油於 760mm. 壓力下，沸點為 $290^\circ C$ 。稍有分解；但於減壓下蒸餾則否。甘油與水，可任意混和，混和時其容積縮小，而溫度增大。甘油與乙醇，亦可任意混和，尤易溶於乙醇與醚之混液，但難溶於醚（1:5000）。不溶於三氯甲烷，輕石油，二硫化碳，苯及油脂。甘油受硝酸之作用，可轉化為硝化甘油（nitroglycerin），商業上大量用製炸藥。其在醫藥、油墨、煙草及化粧品工業上，亦大量需用。茲將分述如次，惟所述者，亦不過示其用途之一端。

一 甘油與炸藥

炸藥爆發之作用，僅為氮之一種變化；蓋氮為極活潑之原素，易與其化合物相分離。當硝化物

偶受激動，遂向四方發射。如其中混有甘油，更難於制壓，緣甘油中之碳氫二原素復與其硝基之氧相化合，熱量愈聚愈多，待其爆炸，遂成巨災。故現代炸藥工業上之最重要者，大多均含有一部份之硝化甘油。

硝化甘油 甘油受硝酸之硝化作用，遂成硝化甘油，反應如次式所示：



但此反應進行之際，須有硫酸之存在，吸去其生成之水，以保持硝酸之濃度。故製造硝化甘油需用之原料，為硝酸，硫酸與甘油。甘油可用普通商品，比重 1.262 者，即適含有 99% 之甘油與 1% 之水。製法甚簡單，酸先混和，次加甘油，並攪拌之，同時須注意維持其低溫靜置，硝化甘油遂由混合酸分離而出，因其比重較混合酸為輕，浮於頂端。分取之，先用水洗除其附着之酸，次用碳酸鈉溶液（不超過 1%）俾其中和。乃用清潔之水復洗除其鹼，不得有所遺留即成。至於原料之用量，甘油一分，可用硝酸 2.8—3 分及硫酸 4.6—4.8 分。硝化甘油之產量，因硝酸多加而增高，但理論產

量，通常不易達到。

炸藥 (dynamite) 硝化甘油爲重油狀液體，單獨供用，甚感不便。爲便於應用，常加以有細孔之物質。是種物質，如矽藻土可吸收其三倍重量之硝化甘油。將其裝入石蠟紙彈丸內，卽成炸藥。商品名 75% 炸藥，或第一號爆炸藥 (No. 1 Giant powder) 是爲諾貝爾 (Nobel) 氏所發明。

矽藻土炸藥現在棄而不用，因其含有 23% 或以上之重量之不活動性物質，而影響其爆炸之強度。於是選用其他吸收劑以改進其原來之炸藥。至炸藥現在最常用者，含有 75% 之木漿 (間有一部份爲硝化者)，33% 之硝化甘油及 55% 之硝酸鈉或硝酸銨。用以吸收硝化甘油之木漿，對於爆炸雖亦屬不活動性物；惟其成分不似矽藻土，而含有碳與氫原素，於適當情況時，得與氧接合而發生爆炸。故又加硝酸鈉以供給此適當之情況，如用硝酸銨尤爲適宜。誠如黑火藥中之硝酸鉀，有氧載波 (oxygen carrier) 之功效。

炸藥通常按其硝化甘油之含量而分類。如 50% 炸藥，其強度與含有 50% 硝化甘油

之矽藻土炸藥相同。

一 爆炸膠 (blasting gelatine) 爲硝化甘油與硝基纖維素混合而成之一種炸藥。取約九分硝化甘油與一分硝基纖維素共混和，則成澄清膠似之物，此物不含不活動性物，而爲極猛烈之炸藥。本品之名爲爆炸膠者，因有膠似之性質之故，並非含有白明膠 (gelatine) 也。其爆炸之猛烈，尤大於硝化甘油與無烟火藥，是亦爲瑞士化學家諾貝爾氏所發明。

二 甘油與醫藥

甘油在醫藥上之用途甚廣，常製成各種化合物以供軟化，防腐或補品之用。茲舉例一二則如次，以供參考：

硼酸甘油 (glycerine of boric acid) 爲 50% 硼酸甘油酯 (glyceryl borate) 之甘油溶液。先將硼酸溶於甘油，保持 140—150°C. 之溫度，繼續加熱，及得一定之重量，加等重量之甘油即成。有防腐及脫水之功。

甘油磷酸鈣 (calcium glycerophosphate) 爲冰磷酸徐徐溶於等重量之純甘油之後，於

110°C. 加熱數小時，則成甘油磷酸 (glycerophosphoric acid)



甘油 磷酸 甘油磷酸 水

乃溶於冷水，用石灰乳中和之，即成鈣鹽：



甘油磷酸 石灰乳 甘油磷酸鈣 水

其溶液於真空中濃縮之，成爲粒狀之產品，可用爲神經補藥，並治缺鈣骨症。

三 甘油與樹脂

甘油偕隣苯二甲酸 (phthalic acid) 共熱之，則起縮合作用，先成液體。如繼續加熱，則聚合爲樹脂體，能稍溶於水，具可爲熱力改變之性質。經烘乾後，轉化爲硬而不易熔解之樹脂，又不溶於水。隣苯二甲酸若有一部份爲丁二酸 (succinic acid) 所取代，則可得較軟之樹脂。若與乾燥油混合，得成爲可爲氧改變之樹脂 (oxygen convertible resins) 或稱 glyptal 樹脂。是可溶於乾

燥油及粗揮發油溶劑，製成假漆；又可用於噴漆。此外製成電木，可塑日用品。

四 甘油之其他用途

甘油無揮發性，又有吸溼性，故在油墨工業上，常供製橡皮印所用之墨水。在煙草工業中，常用甘油爲煙草之防腐劑，因其可吸收空中之水分，則煙草不致因受潮濕而發霉也。甘油又常用爲食品之潤溼劑與保藏劑，化粧品上用爲皮膚潤澤劑，近代又用之爲小城市中煤氣之乾燥劑。他如絕對乙醇之製造，可用甘油以爲脫水劑；放於汽車之放熱器，可以降低水之冰點，俾於冬季，不致有凝凍之弊。

第九章 粗製甘油之萬國標準檢定法

二十年來，甘油因用途之浩大，在商業上，遂佔有重要之地位。惜乎缺少標準之分析方法，致所得之結果，均不相合。故於一九一一年，美、法、德、英、諸國，組一委員會，規定粗製甘油之標準檢定方法，名爲萬國標準檢定法。茲將其報告書，述之如次：

一 試樣之採取

粗製甘油，不免含有懸置物 (suspended matter) 或靜置後有鹽類之澱積。故採取其試樣之最美滿方法，乃將其放於鼓形桶 (drum) 內，於鹽類未析出前，即用標準之採樣器 (sampler) 採取之；此時所用之採樣器，爲分區式 (sectional sampler)。至各鼓形桶，須先加密封，並標以號數而記錄之。如見有鹽類或其他懸置物之存在，則採樣者須特別注意，並與粗製甘油之溫度，一同註明於報告書中；而必由各桶逐一採取試樣。凡有鹽類或其他雜質澱積之粗製甘油，雖不能由桶

中準確採取其試樣，惟亦可用分區式採樣器，採取其鉛直之全部 (complete vertical section)，包括一切澱積物，而得一大略之試樣。

二 分析法

(1) 游離苛性鹼之測定 秤取 20g. 試樣，放於 100cc. 之量瓶內，以約 50cc. 新鮮煮沸之蒸餾水稀釋之。次加過量之中性氯化鋇溶液及 1cc. 之酚酞溶液，並加水使達 100cc. 之容積混和。然後任其沉澱物下沉，取 50cc. 濾清之溶液，而以 $N/1$ 酸溶液滴定之。乃計算游離苛性鹼之百分數（以氧化鈉計）。

(2) 灰分及總鹼度之測定 秤取 2-5g. 試樣，放於鉑皿中，用發光 Argand 燈或有低火焰溫度之熱源，燒去純甘油；但溫度不可過高，以避免揮發及硫化物之生成。當其燒焦程度，於加水後，不復因有可溶性有機雜質之存在而呈色時，乃以熱蒸餾水浸漬，並濾清之。其餘剩物經洗滌後，復於鉑皿燃燒。所得之濾液及洗滌液，亦一同放於鉑皿中，蒸乾，徐徐燃燒使不溶解，然後秤得其灰分。次復溶灰於蒸餾水中，用冷甲基橙 (methyl orange) 試液或熱石蕊試液為指示劑，以滴定其

總鹼度。

(3) 碳酸鹼之測定 取 10g 試樣，先以 50cc 蒸餾水稀釋之，次加充分之 $N/1$ 酸，以中和 (2) 中所測定之總鹼度，而於逆流冷凝器下煮沸約 15—20 分鐘。乃以無二氧化碳之蒸餾水洗滌其蒸餾管，而以 $N/1$ 氫氧化鈉溶液滴定之(用酚酞為指示劑)，然後計算氧化鈉之百分數。由此減去 (2) 中所得之游離苛性鹼百分數(以氧化鈉計)即為碳酸鹼之百分數(以氧化鈉計)。

(4) 與有機酸相合之鹼之測定 由 (2) 中所得之總鹼度百分數(以氧化鈉計)減去 (1) 及 (3) 中所得之游離苛性鹼百分數(以氧化鈉計)與碳酸鹼百分數(以氧化鈉計)即為與有機酸相合之鹼之百分數。

(5) 酸度之測定 取 10g 試樣，以 50cc 之不含二氧化碳之蒸餾水稀釋後，乃用 $N/1$ 氫氧化鈉溶液滴定之(以酚酞溶液為指示劑)，並以中和每 100g 試樣所需之氧化鈉量表示之。

(6) 160°C. 溫度時總餘剩物之測定 對於此種測定，試樣中須加少許碳酸鈉，使呈微鹼

性，但不可過 0.2% 氧化鈉之當量，以避免有機酸之損失。且爲阻止生成多丙三醇起見，決不可用較上爲濃之鹼性。

甘油之製備 秤取 10g. 試樣，放於 100cc. 之量瓶內，用水稀釋。次加計算量之 $N/1$ 鹽酸或碳酸鈉，期得所需之鹼度。然後用水充滿達 100cc. 混和之，並取出 10cc. 放於秤過之培養皿或直徑 2.5 英寸及深 0.5 英寸之平底皿。若試樣含多量之有機餘剩物，可取較少量之溶液以備蒸發，則所得之有機餘剩物之重量，可使其不超過 30-40mg.

甘油之蒸發 培養皿或平底皿，放於水浴或 160°C. 烘箱之頂上蒸發，及水分大半已蒸去乃止。次將該皿移置於 12 英寸立方之容積之烘箱中，其底有 3/4 英寸厚之鐵板，以分播其熱力。在該箱中部之架上，鋪有石棉板，培養皿或平底皿，即置於其上。

烘箱之門若關閉時，其溫度應調整至 160°C. 則稍啓其門，亦可得 130°-140°C. 間之溫度，而大半之甘油，可於此溫度下蒸發。及僅有少許之汽由皿中出時，即可移去，任其冷卻。

次加 0.5ml 毫升之水於皿內，並旋轉振動，俾餘剩物均成溶液。乃復置該皿於水浴或 160°C.

烘箱之頂上，以蒸發其過剩之水分，及該皿置於 160°C. 烘箱內不復濺出其餘剩物乃止。其所費之時間，不能規定，且又不甚重要，通常約需 2—3 小時。但此後時間，必須規定。該皿置於烘箱內，並保持其 160°C. 溫度，經一小時取出，冷卻後用水加於其餘剩物，復按上法行蒸發。所得之餘剩物，於烘箱中又烘一小時，乃取出放於濃硫酸之乾燥器內，任其冷卻。然後秤其重量。次復按上法加水於餘剩物，及每小時僅有 1—1.5mg. 恆量之損失乃止。

總餘剩物之重量之校正 試樣如呈酸性，則所加之鹼，對於總餘剩物之重量，有所增加，宜校正之。1 毫升之 N/1 鹼溶液，乃示須加 0.0225g. 之餘剩物之重量。試樣如呈鹼性，則所加之鹽酸，對於總餘剩物之重量，亦有增加，是可由所得之總餘剩物之重量，減去轉化氫氧化鈉與碳酸鈉為氯化鈉所增加之重量，以校正之。至校正後之總餘剩物之重量，乘以 100，即為 160°C. 溫度時總餘剩物之百分數。

總餘剩物，須加保存，以備測定無揮發性之可乙醯化雜質之用。

(7) 有機餘剩物之測定 由 160°C. 溫度時之總餘剩物，減去灰分，即為有機餘剩物（注

意——有機酸之鹼性鹽類於燃燒時，即轉化為碳酸鹽，而如此所得之碳酸基，不包括於有機餘剩物中。

(8) 溼氣之測定 本試驗根據甘油放於硫酸或磷酸酐之乾燥器中，於真空下，其所含之水分可盡行除去之原理而成。法取 10.00 不含可溶於酸之雜質之粗石棉（預先於水烘箱中乾燥）放於 15°C . 有玻塞之小秤量瓶。該秤量瓶，放於有濃硫酸之真空乾燥器內，其壓力約為 $1-2\text{mm}$. 及其重量不復更變，乃滴 1.00 試樣於石棉上，使其吸收；復秤之。重將秤量瓶置於乾燥器內，其壓力為 $1-2\text{mm}$. 及重量不變為止。在 15°C . 時，約須經 48 小時之久，方可使其重量不變。於較低之溫度，此種試驗之時間，更須延長。

至乾燥器之硫酸，須常行更換。

三 試樣中純甘油之含量測定法

(甲) 醋酯法 本法為英、美、法、德諸國代表會所決定，可用以測定粗製甘油中純甘油之含量。但粗製甘油之用法以測定其純甘油之含量者，水之含量不可超過 50% 以上。其所需之試藥

如次：

(1) 最佳之乙酸酐 本品必須經慎重之選擇。其上等者，用 7.5cc 行空白試驗時，不得需用 0.1cc 之 $N/1$ 氫氧化鈉溶液，以皂化其雜質。且於空白溶液蒸解時，祇可稍呈淡色。

(2) 純粹之熔解乙酸鈉 市上所售之純粹乙酸鈉，再於鉑皿或鎳皿中加熱令其完全熔解，但不可燒焦。乃迅即磨成粉末，藏於有塞瓶或乾燥器內。其最要者，乙酸鈉不得含有水分也。

(3) 中和用之約 $N/1$ 氫氧化鈉溶液（不含碳酸鹽） 先將純粹之氫氧化鈉，溶於等重量之水中（最好用不含二氧化碳之水），任其澄清，或以石棉或濾紙濾清之。次將澄清溶液，用不含二氧化碳之水稀釋之，使有約 $N/1$ 之強度。

(4) 不含碳酸鹽之 $N/1$ 氫氧化鈉溶液 按上法製備後，復慎重滴定之。
氫氧化鈉溶液，有時經煮沸後，濃度減低，則不可供用。

(5) $N/1$ 酸 慎重滴定。

(6) 酚酞溶液 為 0.5% 之酚酞乙醇溶液，須呈中性。

方法 迅速秤取 1.25-1.5g. 試樣，放於約 120cc. 之清潔乾燥狹口燒瓶（最好係圓底）內。先加約 3g. 無水乙酸鈉，次加 7.5cc. 乙酸酐，該燒瓶乃與垂直之 Liebig 氏冷凝器相連接。爲便利起見，該冷凝器之內管，長不可過 50cm.，內直徑不可過 9-10mm.。

燒瓶與冷凝器，用毛玻璃接管或橡皮塞連接之。若用橡皮塞，則必須先以熱乙酸酐汽處理之。法先將燒瓶中之物煮沸一小時，並阻止鹽類乾燥於燒瓶之邊上。次待燒瓶稍冷，乃由冷凝管加入不含二氧化碳之蒸餾水，復加熱達 80°C.，並時時注意燒瓶與冷凝器之連接，不可任其鬆弛。其冷卻之宗旨，乃於加水時，俾其蒸汽不致突由燒瓶衝出，而燒瓶亦不致因受驟冷而損壞。如於燒瓶中物未凝固前加水，可省卻時間；但燒瓶中物凝固後，於第二日再繼續試驗，亦屬無妨。除有黑色毛點示試樣中含有有機雜質外，其加熱不可過 80°C. 及溶液完成爲止。燒瓶宜時時轉動，則溶液完成較速。次乃令燒瓶及其內容物冷卻，但不鬆弛其與冷凝器之連接。當已冷卻後，乃洗滌冷凝管之內部，卸除燒瓶，又復洗橡皮管或毛玻璃接管。所得之洗液，傾於燒瓶中，而以酸洗過之濾紙濾清其內容物，導入 1000cc. Jena 燒瓶內。復以不含二氧化碳之冷蒸餾水洗滌之。然後加 2cc. 酚

酞溶液(6)及氫氧化鈉溶液(3)或(4),及呈極淡粉紅與黃色之混合色乃止。此種中和作用,須慎重行之;法將鹼溶液由燒瓶之邊加入,及鹼溶液加入混合液時,其所產生之紅色,消滅已甚遲緩,乃示將近中和之點,可用不含二氧化碳之水洗滌燒瓶之四周,次復徐徐滴加鹼液,於每滴鹼液加入後,即行振搖,及呈極淡之粉紅與黃色之混合色爲止。

次由量管加入 50cc. 或較計算量稍過剩之 $N/1$ 氫氧化鈉溶液(4),並慎重記錄其準確之容積。然後該燒瓶口上復配一玻璃管,暫作冷凝器,而沸煮十五分鐘,令其迅速冷卻後,以 $N/1$ 酸(5)滴定其過剩之氫氧化鈉,及呈極淡粉紅與黃色之混合色,乃得終點。惟既達終點後,如稍加酞酞溶液(6),仍可回復其粉紅色;但此可不計,而記錄其第一次之終點,已足準確。

由耗費之 $N/1$ 氫氧化鈉溶液,按下述之空白試驗經校正後,乃計算其純甘油含量之百分數。

1cc. 之 $N/1$ 氫氧化鈉溶液 = 0.03069g. 之純甘油

至 $N/1$ 溶液之膨脹係數 (coefficient of expansion) 對於每 1°C . 每 1cc. 約爲 0.00033, 亦可校正。

空白試驗 乙酸酐與乙酸钠，有時含有雜質，不免影響所得之結果。故須用分析時同量之乙酸酐與乙酸钠，作一空白試驗。於中和乙酸後，不必加 5cc. 以上之 $N/1$ 氫氧化鈉溶液 (4)，因於純甘油之含量測定中，三醋酸 (triacetin) 之皂化後，通常有過剩之鹼存在。

可乙酰化雜質之純甘油值之測定 取 160°C . 時之總餘剩物，溶於 1.2cc. 水中，洗入 120 cc. 之清潔乙醚化燒瓶，蒸發去其水分。次加無水乙酸钠，乃如上所述之純甘油含量測定法進行之。由其結果，計算為純甘油。

乙酸酐之分析 取 2cc. 乙酸酐，投於盛有水 10-200cc. 之秤過之有塞瓶內，閉其塞，秤靜置數小時，間加振動，及乙酸酐完全水解為止。然後稀釋至約 200cc. 加酚酞溶液，以 $N/1$ 氫氧化鈉溶液滴定之。此為游離乙酸及由乙酸酐所生成之乙酸之總酸度。

量取乙酸酐約 2cc. 放於容有新鮮蒸餾苯胺 10-20cc. 之有塞秤量瓶內，即閉其塞，混和，冷卻後秤重。次將其內容物洗入 200cc. 之冷水中，按上法滴定其酸度。此酸度為原生成之乙酸及由乙酸酐所生成乙酸之一半之和（其另一半，製成乙醚苯胺）。如由第一結果，減去第二結果後

(1)二者均按 100g. 計算) 再行加倍, 即為 100g. 乙酸酐所需之 N/1 氫氧化鈉溶液之 cc. 數。
1cc. 之 N/1 氫氧化鈉溶液, 等於 0.0510g. 之乙酸酐。

(乙)重鉻酸鹽法 本法亦可供測定粗製甘油中純甘油含量之用, 其所需之試藥如次:

(1)純粹重鉻酸鉀先行磨成粉末, 於 110-120°C. 在無塵土或有機汽之空氣中乾燥之。此可作為標準。

(2)稀重鉻酸鉀溶液 取(1)所製備之重鉻酸鉀 7.4564g. 溶於蒸餾水中, 並於 15.5°C. 稀釋其溶液為 1000cc.

(3)硫酸銨亞鐵 此可用下法定其標準: 先溶 3.728g. 重鉻酸鉀(1)於 50cc. 水中, 加 50cc. 50% (以容積計) 硫酸。次於此冷而不稀釋之溶液中, 由秤量瓶加入稍過量之硫酸銨亞鐵, 而以稀重鉻酸鉀溶液(2)滴定之。其亞鐵鹽之值, 以重鉻酸鹽計。

(4)碳酸銀 此可按每次試驗之需要量而製備之。取 140cc. 0.5% 硫酸銀溶液, 加約 4.9 cc. N/1 碳酸鈉溶液(應較 N/1 碳酸鈉之計算量為稍少, 否則過剩之碳酸鹼, 有礙其迅速之沉

清，俾其沉澱而得。澄清後，傾去溶液，復以傾瀉法洗滌該碳酸銀沉澱物一次。

(5) 鹼性乙酸鉛溶液 純粹之 10% 乙酸鉛溶液，與過量之密陀僧，共煮沸一小時，並保持其不變之容積，而於熱時濾清。對於漸次生成之沉澱物，可以不計。並保持本品，不使與二氧化碳相接觸。

(6) 亞鐵氰化鉀溶液 為含有約 0.1% 亞鐵氰化鉀之稀溶液。

方法 秤取試樣 20g，以水 250cc 稀釋後，取其 25cc，加碳酸銀 (4) 靜置約十分鐘，間加振盪。次加稍過量（最多約 5cc）之鹼性乙酸鉛溶液 (5)，任其靜置數分鐘後，以蒸餾水稀釋至 100cc，復加水 0.15cc，以補足沉澱物所佔之容積。然後混和，以空氣乾燥之漏斗濾清，導入狹口瓶，棄去最初濾出之 10cc。如仍不清澄，可重行濾清。取少許鹼性乙酸鉛，試驗其一部份之濾液，待無沉澱物生成即可。（普通之試樣，用鹼性乙酸鉛溶液 (5) 5cc 已足。）粗製甘油有時須用更多之鹼性乙酸鉛溶液 (5)，則可取稀甘油溶液 25cc，以 6cc 鹼性乙酸鉛溶液精製之；但必須慎重，使鹼性乙酸鉛溶液無過量之弊。量取 25cc 澄清濾液，導入燒瓶或燒杯（先以重鉻酸鉀及硫酸

洗淨)加12滴硫酸(1:4),俾其過剩之鉛轉化為硫酸鹽而沉澱。次加3.7282g.重鉻酸鉀粉末(1)以25cc.水洗下,任其靜置,間加振盪,及重鉻酸鉀均溶解乃止(無還原作用之產生)。

然後加50% (以容積計)硫酸50cc.,將該燒瓶或燒杯浸於沸水中約二小時,並保持無塵土及有機汽(如乙醇等)之侵入,及滴定完成為止。次由秤量瓶加入稍過量之硫酸銨亞鐵(3),以亞鐵氰化鉀溶液(6)為指示劑,於瓷板上作點試驗(spot test),而以稀重鉻酸鉀溶液(2)滴定之。乃由還原之重鉻酸鉀量,計算純甘油之百分數。

1g.之純甘油 = 7.4568g.之重鉻酸鉀

1g.之重鉻酸鉀 = 0.1341g.之純甘油

注意 (1)氧化混合物中酸之濃度及氧化之時間,均須按上法所規定者慎重行之。

(2)當重鉻酸鉀於未加入甘油溶液之前,必須先以硫酸沉澱其稍過量之鉛,有如上法所規定。

(3)粗製甘油之不含氯化物者,其碳酸銀之用量,可減至五分之一,而鹼性乙酸鉛溶液之用

量，可減至 0.1cc。

(4) 有時最好加少量之硫酸鉀，以期得澄清之濾液。

編者按：——如用本法直接測定肥皂廢液中純甘油之含量，可先將肥皂廢液稀釋。如其中含有多量之肥皂，可加硫酸使成酸性，乃濾去脂肪酸等物。其濾液中加乙酸鉛再濾清，乃按上法測定之。

(丙) 關於計算純甘油確實含量之要則：

(1) 按上述醋酸法測定試樣中所含純甘油之百分數，其結果將包括可乙醚化之雜質。

(2) 測定 160°C. 時之總餘剩物。

(3) 測定(2)中總餘剩物之醋酸值，並以純甘油計之。

(4) 由(1)所得之百分數，減去(3)之結果，即可作為純甘油之確實含量。若有揮發性之可乙醚化雜質之存在，則仍包括於此數字內。

第十章 過碘酸快速測定甘油法

採用重鉻酸法測定甘油，試樣須經過淨化，使分析上增加困難，需時就很長。最近（一九五二年）在蘇聯採用過碘酸法，積了極有價值的比較資料，我們應該學習的。

用二種方法得到對比的分析結果，平均算術誤差極小：

號碼	甘油含量%		誤差
	重鉻酸法	過碘酸法	
一	九八·〇五	九七·七六	一〇·二九
二	九八·六三	九八·三六	一〇·二七
三	九八·四九	九八·六二	一〇·一三
四	九八·三五	九八·三四	一〇·〇一
五	九八·九四	九九·一〇	一〇·一六
六	九八·五九	九八·九三	一〇·三四
平均算術誤差±〇·〇五			
號碼	甘油含量%		誤差
	重鉻酸法	過碘酸法	
七	九九·〇四	九九·二〇	一〇·一六
八	九八·六三	九八·六四	一〇·〇一
九	九七·三五	九七·三八	一〇·〇三
一〇	九八·五四	九八·七九	一〇·二五
一一	九八·二一	九八·五三	一〇·三二
一二	九八·〇三	九七·八三	一〇·二〇
平均方根誤差±〇·二一			

用已知濃度的甘油溶液，也證實過碘酸法所得的分析結果，是準確和可靠的。

號碼	次序	甘油(克)		計	算	的	分	析	的	誤	差
		甘油(克)	蒸餾水(克)								
一	九四·五七%	二·一五七八	七·八〇七一	二〇·四七	二〇·五一	十〇·〇四					
二	三·八七三九	三·八七三九	五·八〇九五	三七·八三	三七·六五	一〇〇·一八					
三	六·一三五九	四·〇三一〇	五七·〇七	五六·八〇	一〇〇·二七						

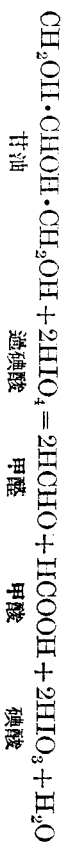
且從大量的分析資料，也說明過碘酸法在生產管制和分析上是適用的，其典型資料如次：

號碼	次序	種類	甘油含量%		試料 I、II 平均數	對平均數	誤差
			試料 I	試料 II			
一	純粹	油	九四·四六	九四·六八	九四·五七	〇·一一	
二	解甘	油	八六·〇三	八六·二四	八六·一四	〇·一一	
三	酸水	水	一九·八一	一九·七八	一九·八〇	〇·〇二	
四	甜水	水	一二·八一	一二·八八	一二·八五	〇·〇二	
五	沉澱	渣	三·六〇	三·六一	三·六一	〇·〇一	
六	沉澱	渣	二·四九	二·四九	二·四九	〇·〇〇	

在試料含有大量雜質，例如分析沉澱渣時可不洗出其甘油，存有乙醇也不必預先蒸除，就可直接或稀釋到必要的體積進行測定。所以過碘酸法測定甘油祇要二〇—二五分鐘，而重鉻酸法就需要四小時。

一 分析方法

是使試料中的甘油產生氧化，再測定其氧化劑的剩餘量，用碘滴定。過碘酸和甘油的反應是：



用碘滴定法測定剩餘的氧化劑，在加硼酸的弱酸溶液或在加無機酸的強酸溶液內進行。這二種方法的結果都是準確的。

試料約〇·四克稱準後放入五〇〇毫升量瓶，用蒸餾水稀釋至刻度。用吸移管吸取二五毫升，加過碘酸溶液二五毫升，經過一〇分鐘，加一〇%碘化鉀溶液二〇毫升，二〇%鹽酸二〇毫升和蒸餾水一〇〇毫升。其游離之碘用〇·一規度或〇·〇五規度硫代硫酸鈉滴定，在近終點時加澱粉，同時做一空白試驗，取蒸餾水二五毫升代替甘油試料的溶液。

分析結果用下列公式計算：

$$G = \frac{(a-b) \times 0.0023024 \times 20 \times 100}{c} = 4.6048 \cdot \frac{a-b}{c}$$

式中G代表甘油含量的百分比，a代表空白試驗中所消耗○·一規度硫代硫酸鈉的毫升數，b代表試料試驗中所消耗的○·一規度硫代硫酸鈉的毫升數，c代表試料重量(克)，○·○○11三○二四是○·一規度甘油的滴定度，二○是沖淡倍數。

二 過碘酸溶液的製備

是將仲過碘酸二氫鈉 $N_{2a}H_2IO_6$ 七克、或偏過碘酸鉀 KIO_4 五·二克溶於一規度硫酸一〇〇毫升內，再沖淡至一升。

三 過碘酸鹽的實驗室製法

(1) 偏過碘酸鉀是碘酸鉀 KIO_3 四·一四克溶於熱的氫氧化鉀溶液，用純高硫酸鉀 $K_2S_2O_8$ 二七〇克氧化之。冷卻後除去析出的硫酸鉀，溶液用二五%硫酸中和(加甲基橙)析出的就是偏

過碘酸鉀鹽。洗淨、乾燥、得鉀鹽約二〇〇克，重結晶一次，除盡雜質。(二)仲過碘酸二氫鈉是氯通入碘酸鉀二一四克和純氫氧化鈉二〇〇克溶於蒸餾水一三〇〇毫升的溶液而成，溶液的溫度是攝氏八〇度。鈉鹽在氯初通入時即開始析出，氯須繼續通三—四小時，及溶液呈微黃色時爲度，再加氫氧化鉀四〇克。冷卻後濾取沉澱，用蒸餾水洗淨，乾燥後得二九〇克。

附表

一 甘油水溶液的比重

百分 率油	在 12°—14°C 的 水在 12°C = 1 的比重	在 15°C 的 水在 15°C = 1 的比重	在 20°C 的 水在 20°C = 1 的比重
100	1.2691	1.2653	1.2620
99	1.2664	1.2628	1.2594
98	1.2637	1.2602	1.2568
97	1.2610	1.2577	1.2542
96	1.2584	1.2552	1.2516
95	1.2557	1.2526	1.2490
94	1.2531	1.2501	1.2464
93	1.2504	1.2476	1.2438
92	1.2478	1.2451	1.2412

百分率油	在 12° — 14°C 的 比重 水在 12°C = 1	在 15°C 的 比重 水在 15°C = 1	在 20°C 的 比重 水在 20°C = 1
91	1.2451	1.2425	1.2386
90	1.2425	1.2400	1.2360
89	1.2398	1.2373	1.2333
88	1.2372	1.2346	1.2306
87	1.2345	1.2319	1.2279
86	1.2318	1.2292	1.2252
85	1.2292	1.2265	1.2225
84	1.2265	1.2238	1.2198
83	1.2238	1.2211	1.2171
82	1.2212	1.2184	1.2144
81	1.2185	1.2157	1.2117
80	1.2158	1.2130	1.2090

79	1.2122	1.2102	1.2063
78	1.2106	1.2074	1.2036
77	1.2079	1.2046	1.2009
76	1.2042	1.2018	1.1982
75	1.2016	1.1990	1.1955
74	1.1999	1.1962	1.1928
73	1.1973	1.1934	1.1901
72	1.1945	1.1906	1.1874
71	1.1918	1.1878	1.1847
70	1.1889	1.1850	1.1820
69	1.1858	—	—
68	1.1826	—	—
67	1.1795	—	—
66	1.1764	—	—

百分油	在 12°—14°C 的比重 水在 12°C 中	在 15°C 的比重 水在 15°C 中	在 20°C 的比重 水在 20°C 中
63	1.1733	1.1711	1.1685
64	1.1702	—	—
63	1.1671	—	—
62	1.1640	—	—
61	1.1610	—	—
60	1.1582	1.1570	1.1550
59	1.1556	—	—
58	1.1530	—	—
57	1.1505	—	—
56	1.1480	—	—
55	1.1455	1.1430	1.1415
54	1.1430	—	—

53	1.1403	—	—
52	1.1375	—	—
51	1.1348	—	—
50	1.1320	1.1290	1.1280
45	1.1183	1.1155	1.1145
40	1.1045	1.1020	1.1010
35	1.0907	1.0885	1.0875
30	1.0771	1.0750	1.0740
25	1.0635	1.0620	1.0610
20	1.0498	1.0490	1.0480
15	1.0374	—	—
10	1.0245	1.0245	1.0235
5	1.0123	—	—
0	1.0000	1.0000	1.0000

第十章 附表一 甘油水溶液的比重

二 甘油溶液的粘度 (Archbutt 和 Dealey)

比 重 20°C	粘 度 20°C (η)	粘 度 的 對 數	差
1.000	0.01028	2.01183	—
1.001	.01040	2.01703	520
1.002	.01053	2.02223	520
1.003	.01065	2.02744	521
1.004	.01078	2.03265	521
1.005	.01091	2.03786	521
1.006	.01104	2.04307	521
1.007	.01118	2.04829	522
1.008	.01131	2.05351	522
1.009	.01145	2.05873	522
1.010	.01159	2.06395	522

比 重 20°C	粘 度 20°C (η)	粘 度 的 對 數	差
1.011	0.01173	2.06918	523
1.012	.01187	2.07441	523
1.013	.01201	2.07964	523
1.014	.01216	2.08488	524
1.015	.01231	2.09012	524
1.016	.01246	2.09536	524
1.017	.01261	2.10061	525
1.018	.01276	2.10586	525
1.019	.01292	2.11112	526
1.020	.01307	2.11638	526
1.021	.01323	2.12165	527

1.022	0.01339	2.12692	527
1.023	.01356	2.13220	528
1.024	.01372	2.13748	528
1.025	.01389	2.14277	529
1.026	.01406	2.14806	529
1.027	.01424	2.15336	530
1.028	.01441	2.15866	530
1.029	.01459	2.16397	531
1.030	.01477	2.16928	531
1.031	.01495	2.17460	532
1.032	.01513	2.17992	532
1.033	.01532	2.18525	533
1.034	.01551	2.19058	533
1.035	.01570	2.19592	534

1.036	0.01590	2.20127	535
1.037	.01609	2.20663	536
1.038	.01629	2.21200	537
1.039	.01650	2.21738	538
1.040	.01670	2.22277	539
1.041	.01691	2.22817	540
1.042	.01712	2.23358	541
1.043	.01734	2.23900	542
1.044	.01756	2.24443	543
1.045	.01778	2.24987	544
1.046	.01800	2.25532	545
1.047	.01823	2.26078	546
1.048	.01846	2.26625	547
1.049	.01870	2.27173	548

比重 20°C	粘度 20°C (η)	粘度的 對數	差
1.050	0.01893	2.27722	549
1.051	.01917	2.28272	550
1.052	.01942	2.28823	551
1.053	.01967	2.29375	552
1.054	.01992	2.29928	553
1.055	.02018	2.30482	554
1.056	.02044	2.31037	555
1.057	.02070	2.31593	556
1.058	.02097	2.32150	557
1.059	.02124	2.32708	558
1.060	.02151	2.33267	559
1.061	.02179	2.33827	560

比重 20°C	粘度 20°C (η)	粘度的 對數	差
1.062	0.02207	2.34389	562
1.063	.02236	2.34953	564
1.064	.02265	2.35519	566
1.065	.02296	2.36087	568
1.066	.02326	2.36657	570
1.067	.02357	2.37229	572
1.068	.02388	2.37803	574
1.069	.02420	2.38379	576
1.070	.02452	2.38957	578
1.071	.02485	2.39537	580
1.072	.02519	2.40119	582
1.073	.02553	2.40703	584

1.074	0.02588	2.41239	586
1.075	.02623	2.41877	588
1.076	.02659	2.42487	590
1.077	.02695	2.43059	592
1.078	.02732	2.43653	594
1.079	.02770	2.44249	596
1.080	.02809	2.44847	598
1.081	.02848	2.45447	600
1.082	.02887	2.46049	602
1.083	.02928	2.46653	604
1.084	.02969	2.47259	606
1.085	.03011	2.47867	608
1.086	.03053	2.48478	611
1.087	.03097	2.49092	614

1.088	0.03141	2.49709	617
1.089	.03186	2.50329	620
1.090	.03232	2.50952	623
1.091	.03279	2.51578	626
1.092	.03327	2.52207	629
1.093	.03376	2.52839	632
1.094	.03426	2.53474	635
1.095	.03476	2.54112	638
1.096	.03528	2.54753	641
1.097	.03581	2.55397	644
1.098	.03635	2.56044	647
1.099	.03689	2.56694	650
1.100	.03745	2.57347	653
1.101	.03802	2.58003	656

比 重 20°C	粘 度 20°C (η)	粘 度 的 對 數	差
1.102	0.03860	2.58662	659
1.103	.03920	2.59342	662
1.104	.03980	2.59989	665
1.105	.04042	2.60657	668
1.106	.04105	2.61329	672
1.107	.04169	2.62005	676
1.108	.04235	2.62685	680
1.109	.04302	2.63369	684
1.110	.04371	2.64057	688
1.111	.04441	2.64749	692
1.112	.04513	2.65445	696
1.113	.04586	2.66146	701

比 重 20°C	粘 度 20°C (η)	粘 度 的 對 數	差
1.114	0.04662	2.66852	706
1.115	.04738	2.67563	711
1.116	.04817	2.68279	716
1.117	.04898	2.69000	721
1.118	.04980	2.69726	726
1.119	.05065	2.70457	731
1.120	.05152	2.71193	736
1.121	.05246	2.71935	742
1.122	.05341	2.72683	748
1.123	.05425	2.73437	754
1.124	.05520	2.74197	760
1.125	.05619	2.74963	766

1.126	0.05719	2.75735	772
1.127	.05823	2.76513	778
1.128	.05929	2.77298	785
1.129	.06038	2.78090	792
1.130	.06150	2.78889	799
1.181	.06265	2.79695	806
1.182	.06384	2.80508	813
1.183	.06506	2.81328	820
1.184	.06631	2.82156	828
1.185	.06760	2.82992	836
1.186	.06892	2.83836	844
1.187	.07029	2.84688	852
1.188	.07169	2.85548	860
1.189	.07314	2.86416	868

1.139	0.07314	2.86416	866
1.140	.07463	2.87292	876
1.141	.07617	2.88177	885
1.142	.07775	2.89071	894
1.143	.07939	2.89974	903
1.144	.08107	2.90886	912
1.145	.08281	2.91807	921
1.146	.08460	2.92737	930
1.147	.08645	2.93676	939
1.148	.08836	2.94625	949
1.149	.09033	2.95584	959
1.150	.09237	2.96553	969
1.151	.09448	2.97532	979
1.152	.09665	2.98521	989

比重 20°C	粘度 20°C (η)	粘度的 對數	差
1.153	0.09890	2.99520	999
1.154	.1012	T.00529	1009
1.155	.1036	T.01548	1019
1.156	.1061	T.02578	1030
1.157	.1087	T.03619	1041
1.158	.1114	T.04671	1052
1.159	.1141	T.05743	1063
1.160	.1170	T.06808	1074
1.161	.1199	T.07893	1085
1.162	.1230	T.08989	1096
1.163	.1262	T.10096	1107
1.164	.1295	T.11215	1119

比重 20°C	粘度 20°C (η)	粘度的 對數	差
1.165	0.1329	T.12246	1131
1.166	.1364	T.13489	1143
1.167	.1404	T.14644	1155
1.168	.1439	T.15811	1167
1.169	.1479	T.16990	1179
1.170	.1520	T.18181	1191
1.171	.1563	T.19384	1203
1.172	.1607	T.20600	1216
1.173	.1653	T.21829	1229
1.174	.1701	T.23071	1242
1.175	.1751	T.24326	1255
1.176	.1803	T.25594	1268

1.177	0.1857	T. 26875	1281	1.191	0.2900	T. 46243	1477
1.178	.1913	T. 28169	1294	1.192	.3002	T. 47738	1492
1.179	.1917	T. 29476	1307	1.193	.3108	T. 49245	1507
1.180	.2032	T. 30796	1320	1.194	.3219	T. 50767	1522
1.181	.2096	T. 32130	1334	1.195	.3335	T. 52304	1537
1.182	.2162	T. 33478	1348	1.196	.3456	T. 53856	1552
1.183	.2231	T. 34840	1362	1.197	.3583	T. 55424	1568
1.184	.2302	T. 36216	1376	1.198	.3716	T. 57008	1584
1.185	.2377	T. 37606	1390	1.199	.3856	T. 58608	1600
1.186	.2455	T. 39010	1404	1.200	.4002	T. 60224	1616
1.187	.2537	T. 40428	1418	1.201	.4155	T. 61857	1633
1.188	.2622	T. 41860	1432	1.202	.4316	T. 63507	1650
1.189	.2717	T. 43307	1441	1.203	.4485	T. 65174	1664
1.190	.2803	T. 44769	1442	1.204	.4662	T. 66858	1684

第十章 附表二 甘油溶液的粘度 (Arrhenius 和 Deeley)

比 重 20°C 20°C	粘 度 20°C (η)	粘 度 的 對 數	差	比 重 20°C 20°C	粘 度 20°C (η)	粘 度 的 對 數	差
1.205	0.4848	I.68659	1701	1.217	0.8021	I.90421	1933
1.206	.5044	I.70277	1718	1.218	.8390	I.92376	1955
1.207	.5250	I.72013	1736	1.219	.8781	I.94354	1978
1.208	.5406	I.73767	1754	1.220	.9195	I.96356	2002
1.209	.5695	I.75539	1772	1.221	.9653	I.98383	2027
1.210	.5933	I.77330	1791	1.222	1.010	.00436	2053
1.211	.6186	I.79140	1810	1.223	1.060	.02516	2080
1.212	.6452	I.80969	1829	1.224	1.112	.04624	2108
1.213	.6733	I.82818	1849	1.225	1.163	.06761	2137
1.214	.7029	I.84687	1869	1.226	1.228	.08928	2167
1.215	.7341	I.86577	1890	1.227	1.292	.11126	2198
1.216	.7672	I.88488	1911	1.228	1.360	.13356	2230

1.229	1.433	.15619	2263	1.243	3.259	.51306	2818
1.230	1.511	.17916	2297	1.244	3.431	.54164	2858
1.231	1.594	.20248	2332	1.245	3.721	.57061	2897
1.232	1.683	.22616	2368	1.246	3.381	.59996	2935
1.233	1.779	.25021	2405	1.247	4.263	.62989	2937
1.234	1.882	.27464	2443	1.248	4.569	.65979	3010
1.235	1.993	.29946	2482	1.249	4.901	.69025	3046
1.236	2.112	.32468	2522	1.250	5.261	.72107	3082
1.237	2.240	.35031	2563	1.251	5.653	.75224	3117
1.238	2.379	.37636	2605	1.252	6.078	.78375	3151
1.239	2.528	.40284	2648	1.253	6.540	.81580	3185
1.240	2.690	.42976	2692	1.254	7.043	.84778	3218
1.241	2.865	.45711	2735	1.255	7.591	.88029	3251
1.242	3.054	.48488	2777	1.256	8.187	.91313	3284

比 重 20°C	粘 度 20°C (η)	粘 度 的 對 數	差
1.257	8.837	.94630	3317
1.258	9.546	.97980	3350
1.259	10.32	1.01363	3383

比 重 20°C	粘 度 20°C (η)	粘 度 的 對 數	差
1.260	11.16	1.04779	3416
1.261	12.09	1.08228	3449
1.262	13.10	1.11710	3482