慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	アルコール蒸留の実験条件
Sub Title	Experimental condition of alcohol distillation
Author	向井, 知大(Mukai, Tomohiro) 大橋, 淳史(Ohashi, Atsushi) 大場, 茂(Oba, Shigeru)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2010
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of the natural science). No.47 (2010.) ,p.41- 61
JaLC DOI	
Abstract	慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの1 つとして，アルコール蒸留の実験を平成21年度から開始した。その準備をする過程で，蒸留の実験条件を検討した。これにより，マントルヒーターの電力調節器の扱いに特に注意する必要があることが明らかとなった。また，蒸気の温度，共沸混合物と水素結合との関係，および水銀温度計が太く青く見える仕組みなどについても考察を加えた。
Notes	研究ノート
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20100331-0041

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

Hiyoshi Review of Natural Science
Keio University No. 47, 41-61（2010）

アルコール蒸留の実験条件

向井知大 *・大橋淳史 **・大場茂 *

Experimental Condition of Alcohol Distillation

Tomohiro Mukai, Atsushi Ohashi and Shigeru Ohba

概要

慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの１つとして，アルコール蒸留の実験を平成21年度から開始した。その準備をする過程で，蒸留の実験条件を検討した。これにより，マントルヒーターの電力調節器の扱いに特に注意する必要があることが明らかとなった。また，蒸気の温度，共沸混合物と水素結合との関係，および水銀温度計が太く青く見える仕組みなどについても考察を加えた。

１．はじめに

混合物を加熱して，その中の揮発性成分を蒸発させ，それを冷却して液体として取り出す操作を蒸留という。蒸留の方法は古来から知られていた。事実，紀元前約3500年頃に使われていた原始的な蒸留装置が，メソポタミアから出土している。これは香料を抽出するための壷であったと推定される。[1] また，海の水が気化され，それが冷やされて雨となって地上へ落ちることを，ギリシャ哲学者のアリストテレスが『気象学』で言及している。[2] よく知られているように，蒸留の技術や器具の改良をおし進めたのは，錬金術師たちであった。[1]

お酒やワインなどは，果汁などに含まれる糖分が酵母によって発酵し，アルコールと二酸化炭素に分解されることを利用している。[3] アルコール濃度がある値を超えると，酵母が生育す

* 慶應義塾大学化学教室（〒223-8521　横浜市港北区日吉 4-1-1）：Department of Chemistry, Keio University, Hiyoshi 4-1-1, Kohoku-ku, Yokohama 223-8521, Japan.
** Present Address 愛媛大学教育学部理科教育講座（〒790-8577　松山市文京町 3 番）：Faculty of Education, Ehime University, Bunkyo-cho 3, Matsuyama 790-8577, Japan. [Received Sept. 2, 2009]

る環境ではなくなるため，発酵が止まる。つまり，発酵酒のアルコール濃度はある一定の値を越えることはできない。長期の保存や運搬効率の必要性から，蒸留してアルコール分の高い酒を作ることが古来より行われてきた。これを蒸留酒といい，ブランデー，ウイスキー，焼酎などがこれにあたる。[4] ただし，蒸留をくり返すとアルコール分は高くなるが，発酵原料に由来する独特の風味も失われてしまうことになる。

蒸留の実験は，中学や高校でも化学実験の典型例として教科書にのっている。操作自体は非常に単純である。ただし，その背後には，物質の沸点と分子量との関係，ならびに気液平衡に関する複雑な原理がかくれている。物質の状態変化を分子の運動論的な観点から理解することを目的とした場合，アルコールの蒸留が大学の化学実験のテーマとして適していると我々は考えた。そこで蒸留のための器具を用意して，実験条件を検討するために何度か予備実験を行った。その過程で我々にとって思いがけないことがわかってきた。以上の経緯から，アルコールの蒸留に関して，原理の要点ならびに実験操作上の注意点をまとめておくことにした。

2．蒸留の原理

2－1．蒸気圧

ある温度において，体積一定の容器（真空）の中に特定の物質の液体を十分の量入れた場合，その一部が蒸発して気体となる。しばらくすると，気相と液相との間の平衡（気液平衡）に達する。このときの気体の圧力を，その物質のその温度における蒸気圧という。蒸気圧が大気圧と一致する温度が，その物質の沸点である。

2－2．沸点と分子量との関係

一般に分子量の大きい物質ほど沸点が高い。これは，気体の分子運動論で理解することができる。理想気体を仮定すると，絶対温度T（K）における気体分子の平均運動エネルギーは1モルあたり（3/2）RTである。[5] ここで，Rは気体定数である。つまり，温度が一定であれば物質によらず，気体中の分子の運動エネルギーの平均値は等しい。気体としての状態を保つためには，分子がある程度のスピードを保つ必要がある。よって，分子量が大きいほど，高速で飛ばすのにエネルギーが必要になるので，沸点が高くなる。ただし，水などのように，分子間に水素結合を形成するものは，分子が軽い割には沸点が高くなる。[6] これは水素結合があると，それを断ち切って分子をバラバラにするのにさらにエネルギーが必要になるからである。

2－3．理想溶液

異なる2種類の液体を混合した場合，蒸気圧はどうなるであろうか。今，混じり合う成分1と2があり，成分2の方がより沸点が低い（より蒸気圧が高い）とする。密封容器中にこの2成分の液体を入れ，気液平衡にしたとすると，蒸気圧の全圧Pは成分1と2の分圧の合計で表わされる（図1）。

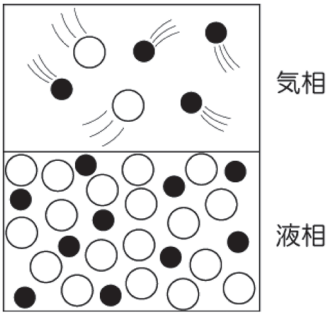


図１．混合溶液の気液平衡。液相から蒸発する分子と，気相から凝縮する分子の数がつり合って，見かけ上変化していないような状態である。成分１（○）に比べて，成分２（●）の方が蒸発しやすい。このため成分２のモル分率は，液相中よりも気相中の方が高くなっている。

$$P = P_1 + P_2 \qquad (1)$$

液相中の成分１と２のモル分率を x_1，x_2（$= 1 - x_1$），気相中の成分１と２のモル分率を y_1，y_2（$= 1 - y_1$）とした場合，理想溶液については次式がなりたつ。

$$P_n = x_n P_n^* \quad (n = 1,\ 2) \qquad (2)$$

ここで，P_1^* と P_2^* は，純粋な成分１と２のそれぞれの蒸気圧である。(2) 式を Raoult（ラウール）の法則という。理想溶液の場合，二成分の液体の混合に伴う体積変化 ΔV_{mix} もエンタルピー変化 ΔH_{mix} もゼロである。[7] これは，同種分子間でも異種分子間でも，これら２分子間に働く相互作用には違いがないことを意味する。理想溶液の挙動を示す例としては，トルエン―ベンゼンの系が知られている。

一定圧力の条件下において，この理想溶液が気液平衡に達している場合，気相中の成分２のモル分率 y_2は，液相中のモル分率 x_2よりも常に大きい。これは，成分２の方が成分１に比べて蒸発しやすいからである。この定圧気液平衡のモル分率と温度の関係を，図２a に模式的に示した。液相線と気相線にはさまれた部分が，気相と液相が共存する領域である。温度 T_1と T_2は，成分１と２のそれぞれ純粋な液体の大気圧下での沸点であり，その間の温度 T（$T_1 < T < T_2$）において，$x_2 < y_2$であることがわかる。液相中の成分２のモル分率 x_2が大きいほど，その混合溶液の沸点 T は低くなる。また，気液平衡に達した蒸気を取り出して凝縮させると，成分２の濃度が前より高い液体が得られる。これが，蒸留によって特定の成分が濃縮できる原理である。気液平衡を１回だけおこなう単蒸留の操作では，濃縮可能な範囲が限定されるが，気液平衡を何段も繰り返すことによって，濃度を順次高めることができる。[8]

2－4. 非理想溶液

分子間の相互作用は同種間と異種分子間とで，実際には相当違う場合がある。これには２つのパターンがある。異種分子間の相互作用が（ア）弱い場合と，（イ）強い場合である。（ア）の場合は，分子が混ざることにより，平均して分子間力が下がるため，純粋な液体に比べて蒸

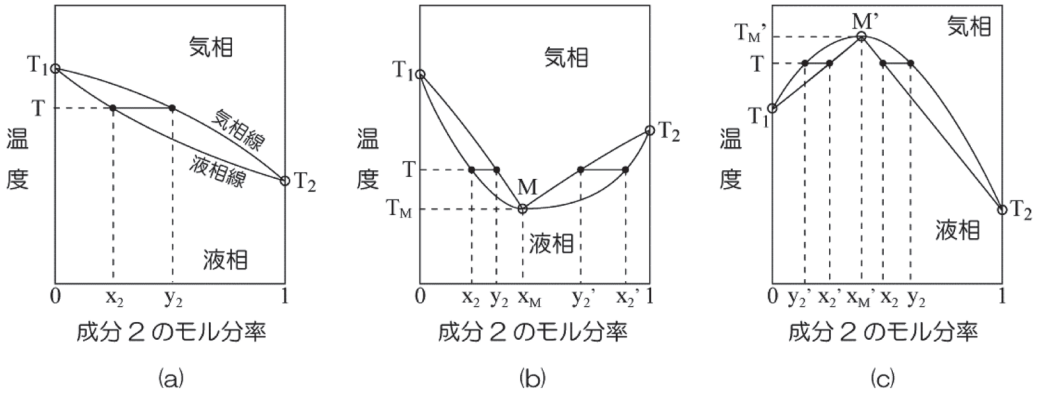


図２．定圧気液平衡，（a）理想溶液，（b）最低共沸系，（c）最高共沸系。成分１と２の混合物が温度Tで気液平衡に達しているとき，液相と気相中での成分２のモル分率がそれぞれx_2，y_2（あるいはx_2'，y_2'）である。M（あるいはM'）は共沸混合物である。

気圧が高くなり，沸点が下がることになる。この様子を図２b に示した。液相線と気相線が点Mで交わっていて，この点におけるモル分率x_Mは気相でも液相でも等しい。この状態の混合物を共沸混合物といい，その沸点T_Mは最小になっている（これを最低共沸系という）。[7] 温度T（$T_M < T < T_1, T_2$）において，気相中のモル分率y_2，y_2'は液相中のモル分率x_2，x_2'に比べて，共沸混合物のモル分率x_Mに近づく。つまり，蒸留をくり返すと次第に沸点が下がり，最終的に共沸混合物が得られる。成分２の割合が共沸混合物よりも少ない領域（$x_2 < x_M$）では，基本的に理想溶液と同様に成分２の方が成分１に比べて蒸発しやすいことが反映して，$x_2 < y_2$の関係が保たれている。ところが，共沸混合物よりも成分２の分率が大きい領域（$x_2' > x_M$）では，本来蒸発しにくい第一成分が，異種分子間の相互作用が弱いために，蒸発しやすくなった効果が表れている。蒸発しやすいために成分１の気相中の比率が液相中よりも大きくなり，また沸点がT_2よりも下がっている。

以上の話は，異種分子間の相互作用が同種分子間に比べて（ア）弱い場合についてであった。（イ）強い場合は，図２c に示すように，共沸混合物の沸点T_M'が最大となる（最高共沸系）。つまり，蒸留をくり返すと次第に沸点が下がり，共沸混合物M'から離れていく。成分２の割合が共沸混合物よりも多い領域（$x_2 > x_M'$）では，理想溶液と同様に$x_2 < y_2$の関係が保たれている。ところが，共沸混合物よりも成分２の分率が小さい領域（$x_2' < x_M'$）では，本来蒸発しやすい第二成分が，異種分子間の相互作用が強いために，蒸発しにくくなった効果が表れている。どのような混合比であれ，蒸発しにくいために沸点がT_1やT_2よりも上がっている。

最低および最高共沸系の例を表１に示した。水とエタノールの混合液は，最低共沸系に属している。図３は，この気液平衡のグラフである。水とエタノールの沸点は，それぞれ100℃と78.3℃である。共沸混合物はエタノールのモル分率が0.90のときで，沸点が78.2℃であり，無水エタノールよりも沸点が0.1°低い。*1これは，先に述べたように，本来蒸発しにくい水分子

表１．共沸混合物の例（沸点のデータは１気圧下，単位℃）[7)]

分類	成分１（沸点）	成分２（沸点）	共沸温度	共沸混合物の組成（第１成分の重量％）
最低共沸系	水（100.0）	エタノール（78.3）	78.2	4.0
	ベンゼン（80.2）	エタノール（78.3）	68.2	68
	トルエン（110.7）	メタノール（64.7）	63.8	31
	アセトン（56.2）	n- ペンタン（36.1）	31.9	21
最高共沸系	水（100.0）	塩酸（-85.0）	108.6	80
	ギ酸（100.8）	水（100.0）	107.2	77
	ヒドラジン（113.1）	水（100.0）	120	72
	クロロホルム（61.2）	アセトン（56.2）	64.4	79

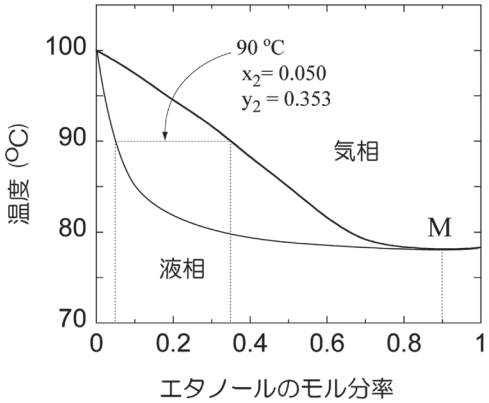


図３．水―エタノールの気液平衡（１気圧下）。[9)] Mは共沸混合物。

表２．水―エタノールの気液平衡（１気圧下）におけるモル分率および濃度換算

温度（℃）	94.3	91.9	90.0	87.3	85.2	81.8	80.6	79.5
モル分率 x_2（*）	0.021	0.033	0.050	0.085	0.125	0.315	0.403	0.556
モル分率 y_2	0.199	0.272	0.353	0.411	0.488	0.571	0.619	0.675
液相 wt%	5.2	8.0	11.9	19.2	26.7	54.0	63.3	76.2
気相 wt%	38.8	48.8	58.2	64.1	70.9	77.3	80.6	84.1
液相アルコール度	6.5	9.9	14.7	23.5	32.3	61.8	70.8	82.3

(*) x_2，y_2はそれぞれエタノールの液相中と気相中のモル分率である。[10)] 重量％濃度は4600/(28＋18/x_2）などにより計算し，アルコール度はゲイ・リュサックの換算表を用いた。

＊１　水―エタノールの共沸混合物に関して，沸点（T_M）は 78.2℃であることは間違いないが，エタノールのモル分率（x_M）については複数のデータが混在している。参考図書 6）と 10）ではそれぞれ，T_M = 78.17℃，x_M = 0.984; T_M = 78.20℃，x_M = 0.986 となっている。その一方で，エタノールの重量％濃度が 96.0％のとき（表 1），それをモル分率に直すと 0.904 であり，これは参考図書 9）で示されている値 x_M = 0.88 とほぼ一致している。

が，異種分子間の相互作用が弱いために，蒸発しやすくなった効果が表れている。表２に，温度とモル分率のデータの一部を示した。例えば，液相でエタノールのモル分率が0.050のとき，それと平衡（１気圧下）にある気相中では0.353となっており，そのときの温度が90℃である。モル分率を重量％濃度に直すと，それぞれ11.9と58.2％である。

３．アルコール水溶液の濃度および燃焼性

3－1．アルコール水溶液の濃度

アルコールの水溶液濃度を表わすのに種々の方式がある（以下では特にことわらない限り，アルコールとはエチルアルコールをさす）。

(1) 質量％濃度：液体の全質量中で，アルコールの質量が占める割合。これは薬品の水溶液の濃度を示すときに通常使われている（温度が変わっても質量％の値は変わらない）。質量％濃度であることを強調するときは wt％と表示する。

(2) 体積％濃度：混合液体をつくるときに，その全体積中でアルコールの体積が占める割合。液体は温度上昇とともに熱膨張するが，水とアルコールとでは膨張の程度が厳密には異なるため，体積％濃度を使うときはどの温度における値か，ということにも気をつける必要がある。体積％濃度であることを強調するときは vol％と表示する。

(3) アルコール度数：酒税法で定めているアルコール濃度の単位で，15℃におけるエタノールの体積％濃度のこと。たとえばアルコールが40度あるいは40％（V/V）と表示されている場合，体積の40％がアルコールで，残りの60％が水であることを意味する。基準の温度として15℃に設定されているのは，酒類の貯蔵に適した温度であり，また一般の取引単位が容量であるため，体積％濃度が使われている。[10] 実用上には1823年にフランスの Gay Lussac（ゲイ・リュサック）が公表した，アルコール水溶液の質量％濃度と体積％濃度および比重の換算表が用いられている。[10] つまり，15℃における水を基準として，15℃のアルコール水溶液の比重を測定することにより，アルコール度数が求まる。ある温度における体積％濃度を15℃における体積％濃度（つまりアルコール度）に換算する表も用意されている。[10] なお，液体の比重を正確に，しかも簡単に測定できるようにゲイ・リュサックが開発した比重ビンが，現在でも実験器具として使われている（図４）。

3－2．アルコール水溶液の密度

25℃における密度は，エチルアルコール0.785，水0.997（g/cm^3）である（表３）。アルコールは水に比べて軽い。このことからアルコール水溶液の密度が低いほど，アルコール濃度が高いことがわかる。図５に，質量％濃度と密度の関係を示した。水溶液の実際の密度は，水と100％エタノールの密度から比例計算により求めた値（直線）から少し高くなっている。このことは，混ざり合ったことにより，溶液全体の体積が少し縮んだことを意味する。事実，水と無水エタノールを混合すると発熱し（$\Delta H_{mix} < 0$），体積が縮む（$\Delta V_{mix} < 0$）ことがわかっ

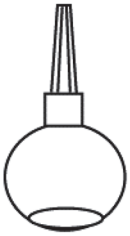


図４．比重びん（ゲイ・リュサック型）

表３．エタノール水溶液の濃度（質量％）と密度ρの関係（25℃）[11)]

質量％	ρ	質量％	ρ	質量％	ρ	質量％	ρ	質量％	ρ
0	0.997	20	0.966	40	0.932	60	0.887	80	0.839
2	0.993	22	0.964	42	0.927	62	0.882	82	0.834
4	0.990	24	0.961	44	0.923	64	0.878	84	0.829
6	0.987	26	0.957	46	0.919	66	0.873	86	0.824
8	0.984	28	0.954	48	0.914	68	0.868	88	0.819
10	0.980	30	0.951	50	0.910	70	0.863	90	0.814
12	0.978	32	0.947	52	0.905	72	0.859	92	0.808
14	0.975	34	0.943	54	0.901	74	0.854	94	0.803
16	0.972	36	0.940	56	0.896	76	0.849	96	0.797
18	0.969	38	0.936	58	0.892	78	0.844	98	0.791
								100	0.785

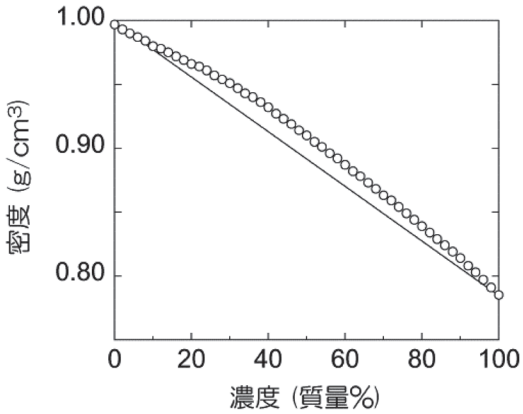


図５．アルコール質量％濃度と密度の関係（25℃）

ている。体積が一番縮むのは，アルコールと水のモル比が1：3のときで，$\Delta V_{mix}/V = -3.6\%$ である。[10)] これは，アルコールに水が加わることにより，アルコール分子間の平均距離が縮まり，ファンデルワールス力による安定化が強まったためと考えられる。

表４．アルコール水溶液の引火点[10)]

アルコール度	20	40	60	80	100
質量％濃度（％）	16.3	33.4	52.2	73.5	100
引火点（℃）	37 ～ 40	28 ～ 30	25 ～ 27	22 ～ 23	15

3－3．アルコール水溶液の燃焼性

有機溶媒の近くで火を使うと蒸気に火がついて，燃え広がってしまうことがある。これを引火という。アルコールなど有機溶媒は一般に蒸発しやすく，またその蒸気は非常に燃えやすいので，取扱いには注意が必要である。可燃性気体を含む空気に点火したとき，燃焼が続くような気体の濃度の範囲を燃焼範囲という。エチルアルコールの燃焼範囲は3.3 ～ 19.0体積％である。[10)] つまり，空気中でのアルコール蒸気の体積％濃度が3.3％よりも高くないと燃焼しない。これは発熱あるいは連鎖反応の発生が不十分なため，燃焼が継続できないからである。可燃性液体の液面上の蒸気濃度が燃焼範囲に達しうる温度を引火点という。溶媒の種類により引火点が異なるが，引火点が低い物質ほど危険性が高いといえる。無水エタノールの引火点は15℃である。つまり，室温が15℃以上では，無水エタノールに火を近づけると，蒸気が燃焼し続けることを意味する。アルコール度が低いほど，液面上の蒸気濃度が不十分なため燃えにくくなる。室温を25℃とすると，質量％濃度が50％以上あれば引火すると予測される（表４）。

４．実験器具の構成

4－1．加熱器具

蒸留の際に用いる加熱器具としては，マントルヒーター（100 ml フラスコ用）が化学実験室に数十台備わっていたので，それを利用することにした。ヒーターのコンセントを電力調節器にさし込み，ダイヤルを回して加熱の強さを調整するタイプのものである。この電力調節器は照明器具用の市販品であり，サイリスタによる位相制御方式のものである（詳細は付録を参照）。加熱の強さをどの程度にすればよいか不明であったので，マントルヒーターの電力特性を調べることにした。

まず，電力調節器のつまみを変えて，マントルヒーターにかかる電圧 V と電流 I を測定した（図６）。ダイヤル目盛りと電力 P（＝ VI）との関係を図７に示す。ダイヤルを回すと，電力は始めは全くないが途中で S 字カーブを描きながら急上昇する。これはダウンライトの明るさ調整つまみを回したときに，途中から急激に明るさが変化することからも，よく知られている電力調節器の特性である。実際の加熱能力を調べるために，100 ml 丸底フラスコに50 ml の蒸留水を入れ，アルミホイルでふたをしながら，それぞれのダイヤル目盛りのときの水温の上昇速度を測定し，有効電力（フラスコ内の液体への１秒あたりの加温エネルギー）を求めた（図７中の白い四角のマーク）。電力が50 W 程度までは，エネルギー変換効率が100％に近いが，

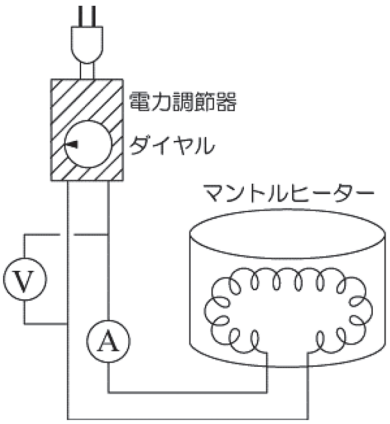


図６．マントルヒーターにかかる電圧と電流の測定

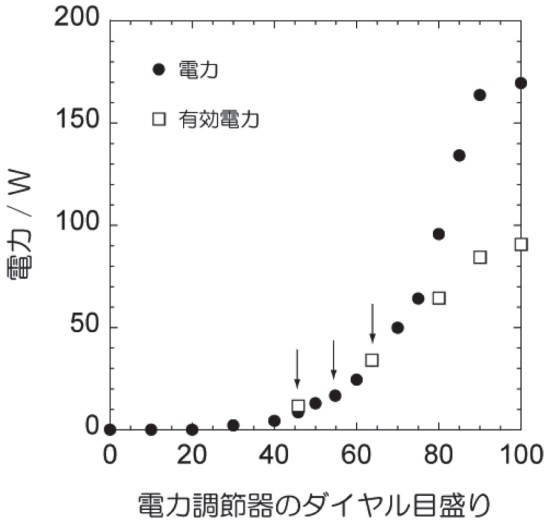


図７．電力調節器のダイヤル目盛りと電力の関係。矢印は左から順に８，16，32 Wのダイヤル位置を示す。

最大電力（180 W）では約半分になっている。つまりダイヤル目盛り70以上では，加熱は強くなるもののエネルギーロスが相当大きくなることがわかった。ダイヤル目盛りそれ自身ではわかりにくいので，以下では対応する電力を示すことにする。

4－2．蒸留器具

既存のマントルヒーターのサイズに合わせて，100 ml 丸底フラスコを使用することにした。枝付フラスコでは枝の部分が破損しやすいし洗浄もしにくい。類似の実験例を参考にして，共摺のガラス器具を用意することにした。[12] 丸底フラスコにト字管（枝つき連結管）をはめ，その上部に水銀温度計を差し込む。また，ト字管の枝部にリービッヒ冷却器とアダプターをつな

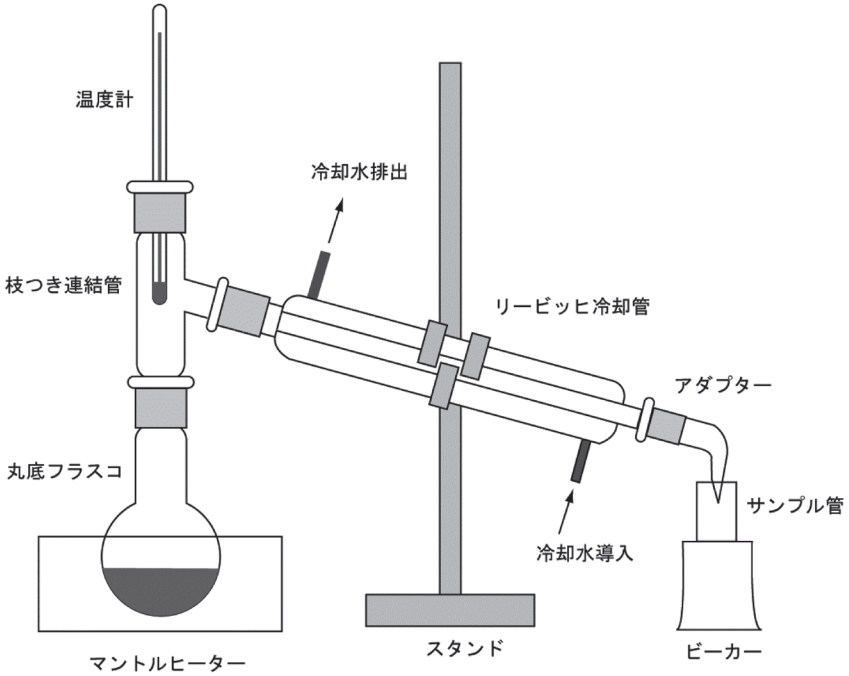


図８．蒸留の実験器具

ぐ（図８）。リービッヒ冷却器の長さは100，150，200 mm の選択肢があったが，組み立て後の全体のバランスと使い勝手の良さを考えて，150 mm のものを選んだ。

実験台の上でアダプターの先端からサンプル管に留出液を受けるのに適当な高さになるように，50 ml ビーカーを伏せて，その上にサンプル管をおくことにした。ただし，マントルヒーターによっては，フラスコのはまる深さが違う。そこで，アダプターの先端が実験台に近づきすぎるような場合には，マントルヒーターの下にスペーサーを入れて，高さ調整をすることにした。これでラボジャッキは用意する必要がなくなった。また，ト字管とリービッヒ冷却器およびアダプターの接続部分をクリップでとめて一体型とし，スタンドにリービッヒ冷却器を自在ばさみで固定して，上下に動かせるようにした。

4－3. 水銀温度計

温度計の表示がそのまま正しい値であるとは限らない。そこで，購入した水銀温度計約30本について，氷水と沸騰水の温度をそれぞれ測定し，精度がどの程度かを調べた。その結果，氷水の測定表示値は -0.8から＋0.5℃の範囲におさまっていたが，沸騰水は98.5から101.0℃の範囲であった。[*2]水銀温度計に関して，通常は最小目盛り，つまり今回の場合は±1°が製造業者

＊２　沸騰水の温度を測定するときに，温度計底部の水銀溜だけでなく水銀柱の部分もどこまでお湯につけるかによって，温度の表示値が違ってくる可能性があるので，同程度の深さになるように注意した。

の努力目標ということなので，現状を受け入れるしかない。もし厳密に温度を議論するのであれば，個々に補正が必要となる。そこで，温度計に番号を書き込んで管理することにした。補正の方法については，以下に述べる。

その温度計を氷水につけたときの温度計の読みをａ，沸騰水の場合の読みをｂとする。温度計の読みがｘのとき，本来の温度ｙは次式で近似的に求めることができる。

$$y = x + (100 - b) \qquad (1)$$

（100－ｂ）が補正項であるが，式（1）の導出は次の通りである。その温度計の１℃の長さは（ｂ－ａ）/100とみなすことができる。本来の温度ｙは，温度計のａからｘまでの長さを１℃あたりの水銀柱の長さで割ればよいから，次式で表わされる。

$$y = (x - a)/[(b - a)/100] = 100(x - a)/(b - a) \qquad (2)$$

蒸留の実験では100℃付近の温度に注目していることから，さらに式を変形すると，

$$y = 100 - 100(b - x)/(b - a) \fallingdotseq 100 - (b - x) \qquad (3)$$

ここで，実際の測定表示値をもとにｂ－ａ≒100という関係を用いた。式（3）を変形すると，式（1）となる。

この補正項（100－ｂ）の値を個々の温度計について求めたが，-1.3から＋1.5の範囲であった。

５．実験

5－1．実験操作

何度が予備実験を行い，実験操作手順を以下のように定めた。

①100 ml 丸底フラスコに赤ワイン（あるいは焼酎）50 ml を入れ，沸騰石を２個加える。この丸底フラスコをマントルヒーターの中に入れ，冷却管セット（枝付き連結管，リービッヒ冷却器，アダプターが組み合わさったもの）と接続する。アダプターから出てくる液を受け取るために，50 ml ビーカーをふせてその上に20 ml サンプル管をセットする。また，リービッヒ冷却器に水を流す。マントルヒーターの電源を入れ，ダイヤルを目盛り55（調節電力16 W）の位置に合わせる。

②沸騰が開始して蒸気の温度が40℃を超えたら（通電開始から約20分後），蒸気の温度を１分おきに読み記録する。また，アダプターから出てきた留出液を約３ml ずつサンプルビンにとり，別々の試験管に順に入れて保存する（合計６分画程度）。また，各分画の取り始めと終わりの時間の区切りも記録する。蒸気温度の記録開始から30分が経過したら，区切りのよいところで蒸留を停止する。

③電子天秤に乗せたサンプルビンにホールピペットを使って，留出液を１ml ずつ入れ，質量をはかる。これで各留出液の密度が求まる。エタノール水溶液の濃度と密度ρの関係（表３）をもとに，エタノールの濃度（質量％）を求める。

④蒸留に使ったワイン（あるいは焼酎）と，留出液をそれぞれルツボに少量とり，火を近づけて燃えるか調べる。以上により，気体の蒸気の温度と留出液のアルコール濃度，および燃焼

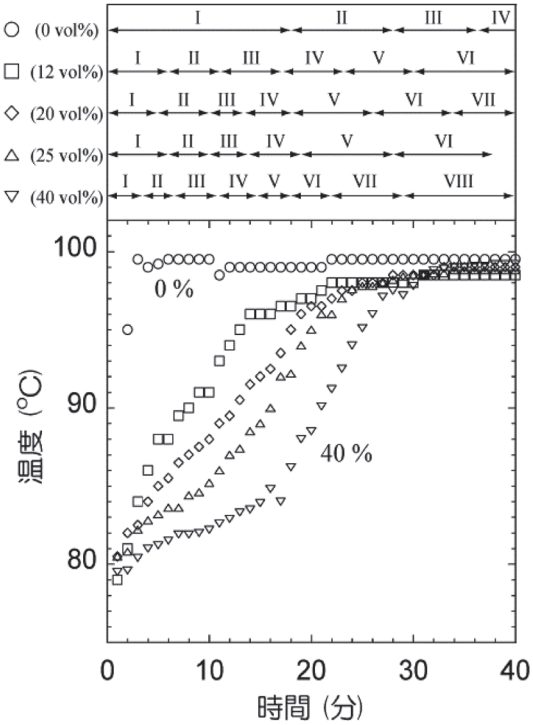


図９．蒸留における蒸気温度の時間変化（アルコール度による違い）。蒸留したものは水，ワイン（12%），焼酎（20と25%），およびウイスキー（40%）であり，ヒーターの調節電力は16 Wとした。ⅠからⅧは留出液（3 ml）の分画を表す。

性に相関があることを確認する。

5−2. 蒸留するアルコール液の濃度

学生実験では，赤ワイン（アルコール12%）と焼酎（20%）のどちらかを選ばせることにした。参考のために焼酎（25%），ウイスキー（40%）および蒸留水（アルコール０%）についてもそれぞれ同じように蒸留を行い，データを収集してみることにした。蒸気温度の時間変化ならびに留出液の分画の様子を図９に，また留出液の密度と燃焼試験の結果を表５に示した。まず，図９からわかることは，アルコール度数が大きいものほど，蒸気温度の上昇がゆるやかなことである。これは，アルコール含有量が高いので，活発にアルコールが蒸発し，またある程度蒸発してもフラスコ内の液のアルコール濃度が急激に低下しないからである。

表５を見ると，使用した原液の種類にかかわらず，留出液No.1の密度は0.82 ～ 0.84 g/mlであり，これはアルコール濃度80 ～ 88 wt%に相当する（表３）。ワインのようにアルコール度が比較的に低くても，たった１回の蒸留で相当濃縮できることがわかる。ただし，ワインの場合，分画が進むと留出液のアルコール濃度は急激に低下し，燃焼試験の結果もそれを反映している。ウイスキーの場合は，留出液がNo.6まで高濃度を保っており，それは蒸気温度が低

表５．室温（約20℃）における留出液の密度（ヒーターの調節電力は16 W）

原液（アルコール体積％濃度）	留出液３ml 毎の密度（g/ml）および燃焼試験結果＊						
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
赤ワイン（12%）	0.84○	0.87○	0.92×	0.96×	0.97×	0.97×	—
焼酎（20%）	0.82○	0.83○	0.85○	0.89×	0.96×	0.97×	—
焼酎（25%）	0.84○	0.85○	0.87○	0.89○	0.94×	0.98×	—
ウイスキー（40%）	0.82○	0.83○	0.83○	0.84○	0.85○	0.86○	0.92○

＊燃焼試験結果は，燃焼が持続した場合が○，すぐ火が消えたかあるいは燃えなかった場合を×で示している。

表６．アルコール水溶液の燃焼試験（18℃）

希釈倍率＊	8/8	8/7	8/6	8/5	8/4	8/3
密度（g/ml）	0.84	0.86	0.89	0.90	0.92	0.94
質量％*	80	72	58	54	46	36
燃焼試験＊	○	○	○	○	△	×

＊希釈倍率とは，消毒用エタノール（濃度約80 vol%）に水を加えて体積を何倍にしたかを示している。質量％濃度は表３を使って密度から求めた値である。燃焼試験結果は，燃焼が持続した場合が○，一旦点火したが消えた場合を△，全く燃えなかった場合を×で示している。

いところで安定していたことと対応している。蒸気の温度が40℃を超えてから30分程度を実験時間の目安としている。これはワインでも焼酎でも第５分画位までである。焼酎の20％と25％を比べると，留出液が可燃から難燃に切り変わるタイミングが，25％焼酎では遅くなっている。実験時間内に留出液のアルコール濃度と燃焼性の変化を確認するには，25％よりも20％焼酎の方が適しているといえる。留出液の分画がどこまで可燃性かは，原液のアルコール度から事前に推定できる。アルコール度 a の液50 ml 中のアルコール量は，熱膨張によるアルコール濃度の変化を無視すると，50a/100＝0.5a（ml）であり，サンプルの分画が１本あたり３ml なので，アルコールの全量は0.5a/3（本）となる。これに a=12，20，25，40を代入すると，それぞれ２，3.3，4.2，6.7本となり，表５の可燃性分画の本数とほぼ一致する。アルコール100％で留出してくるわけではないが，途中から急にアルコール０％になるわけでもないので，それらが相殺されている。

表５を見ると，可燃性の限界は密度が0.89 ～ 0.92 g/ml のとき，つまりアルコール濃度が45 ～ 59 wt％あたりであることがわかる。しかし，限界ははっきりしない。そこで，消毒用エタノールを希釈して燃焼試験をおこなってみた（表６）。これにより，54 wt％では燃えるが，46 wt％では一旦点火するものの火が消えてしまうことが確かめられた。つまり可燃性の限界濃度は50 wt％付近である。この測定を行ったときの室温が18℃であったが，50 wt％の引火点

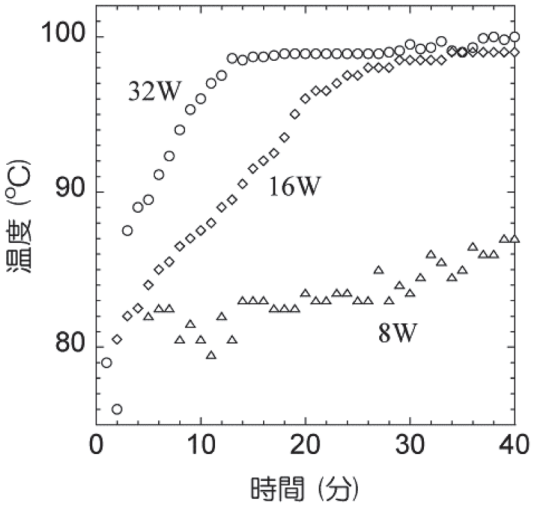


図10．蒸留における蒸気温度の時間変化（加熱による違い）。蒸留したものは焼酎（20%）であり，ヒーターの調節電力は８，16，または32 Wとした。

表７．室温（約20℃）における留出液の密度（原液は焼酎20%）

ヒーターの調節電力（W）	留出液３ml毎の留出にかかった時間および密度（g/ml）			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
8	（18分）0.81	（38分）0.83	（71分）0.83	—
16	（３分）0.82	（５分）0.83	（３分）0.85	（６分）0.89
32	（２分）0.84	（３分）0.85	（３分）0.88	（３分）0.92

は25～27℃である（表４）。これは，ルツボに検査液を入れて，ライターの火を数回近づけることにより，温度が多少上昇してアルコールが蒸発し，点火しやすくなるためと推定される。一旦燃えるとルツボ内が熱くなるため，燃焼が継続しやすくなる。実際に，燃焼試験後のルツボは，手で持てない位に熱くなる。

5－3．加熱の強さ

マントルヒーターによる加熱の強弱が，蒸留の結果にどのように影響するかを調べるために，調節電力が８Wのときと32 Wのときについて実験を行い，16 Wのときと比べることにした。ワインは加熱しすぎると，沸騰して生じた泡が冷却器まで達して流れ出てしまうので，焼酎（アルコール20度）を蒸留することにした。蒸気温度の時間変化を図10に，また留出液の密度と留出にかかった時間を表７に示した。まず，表７からわかることは，加熱が弱い（８W）と留出にやたらと時間がかかることである。ただし，そのかわり留出液の密度が低く，つまりアルコール濃度がやや高くなっている。加熱が強すぎる（32 W）と留出は猛烈に速くなるが，

留出液のアルコール濃度は明らかに低下している。この理由として，加熱が強すぎると，アルコール濃度の異なる蒸気が次々と発生し，それらが冷却器で凝縮されて混ざり，その結果としてアルコール濃度が平均化されるためと推定される。ヒーターの強さとして，16 W 程度が実験に適していることが確かめられた。

6．考察

6－1．アルコール度

本実験では，蒸留する対象を本物の酒類にこだわった。それは実生活との関わりを，わかりやすくするためである。試薬のアルコールを水でうすめて，赤インクで色づけした赤ワインもどきの液体を蒸留させる，というアイデアもある。しかし，たとえワインのアルコール度が低いために留出液の出が悪かろうが，それは焼酎を実験しているグループと比べて違いがわかるので，ありのままを経験することに意義があると思われる。通信課程の夏期スクーリングの実験では，レポートに次のような報告をした学生がいて，感心させられた。「ワインのにおいに着目した。留出液１本目はワイン独特のにおいが強かったが，２～５本目はにおいがかなり減り，ほぼ同じだった。」このように，蒸留によりアルコール濃度を上げることはできるが，香りは失われるということを確認することもできる。

留出液の密度を測定することにより，表３のデータを用いて，室温におけるアルコールの質量％濃度を求めた。ただし，市販の酒類はアルコール度（15℃における体積％濃度）で表示されているため，そのつながりが分かりにくい。そこで，体積％濃度と質量％濃度との関係を考えてみた。15℃における密度は，エチルアルコール0.7935，水0.9991（g/cm^3）である。水とアルコールを混ぜても全体の体積は変わらないと近似すると，体積％濃度が x％のアルコール水溶液100 ml は，アルコール x ml と水（100－ x）ml とからなる。それぞれの質量は0.7935x と0.9991（100－ x）（g）なので，全質量は0.7935x ＋0.9991（100－ x）＝ 99.91－0.2056x である。よって，アルコールの質量％濃度は［0.7935x/（99.91－0.2056x）］×100（％）となる。したがって，アルコール濃度が低いときは（99.91>>0.2056x），アルコール度に0.8を掛けたものが質量％濃度に対応する。

6－2．蒸気の温度

マントルヒーターの電力調節つまみについては，当初は留出の速度や沸騰の強さに応じて，適宜微調整する方針であった。しかし，実際に実験してみると蒸気温度の時間変化のグラフが，ダイヤル調整の影響を直接受けてしまい，温度の時間変化が何を意味するのかわからなくなってしまう。そこで，ヒーターのダイヤルは蒸留の開始から最後まで，基本的に動かさないことにした。ただし，ダイヤルは連続的に回せるため，少しの回転角の違いがかなりの電力の違いとなって表われる。蒸留の実験で標準としたダイヤル目盛り55の位置（調節電力16 W）の周囲で，つまみの回転角が５°違うだけで電力が10％以上違ってくる。

温度計の読みは何を意味するのであろうか。水を蒸留したときのデータ（図９）ではっきりしているように，始めの数分間はト字管の中の空気がフラスコから昇ってくる蒸気によって温まる過程である。程度の差こそあれ，何を蒸留しても最初の部分は，まだ十分に蒸気が充満していないときの装置内の温度である。フラスコからエタノールが優先的に蒸発し，連結管上部で気液平衡に近い状態になると推定される。温度計でこの気液平衡に近い状態の温度を測定しているわけである。

図10を見ると，加熱が弱い場合（８W），留出液分画 No.1のとき（約20分間）に蒸気の温度が79 ～ 81℃を保っている。表２からわかるように79.5℃で気液平衡に達している場合，その気相から得られる留出液の濃度は84 wt％と推定できる。実際は，留出液の密度0.81 g/ml から91 wt％程度なので，だいたい対応している。このときの液相の濃度は表２より76 wt％である。これはフラスコ内の液ではなく，温度計の水銀溜のまわりに凝縮した液を意味する。つまり，気液平衡とはフラスコ内の液ではなく，フラスコ内で発生した蒸気が冷却器との結合部で冷却され凝縮してできた液相と，そのまわりの気相との間の平衡なのである。蒸気が冷却器の方に出て行き，フラスコからはアルコールのより薄い蒸気が昇ってくるため，気液平衡状態のエタノール濃度は順次低下し，温度が次第に高くなっていく。つまり，測定した温度は，そのときの液相の沸点とみなせる。ただし，そのときの蒸気が冷却器で凝縮し留出液としてサンプル管へ出てくるまでには多少時間がかかるため，留出液の分画と温度のデータとには時間差が生じる。蒸留の途中でフラスコ内の液が不規則に沸騰すると，温度計の読みが瞬間的に1°位変動する。これは突発的な気流の発生により，気液平衡が乱れるためと推定される。

6－3. 共沸混合物と水素結合の関係

二種類の液体を混ぜた場合，同種間と異種間とで分子間の相互作用がかなり違うときに，前述したようにある特定の比率で混合したものが共沸混合物になる。水と塩酸とでは異種分子間の相互作用が強い（水と塩酸との間の水素結合が強い）ので最高共沸系となり，水とエタノールでは異種分子間の相互作用が弱い（水とエタノールの間の水素結合が弱い）ので最低共沸系となる（表１）。アルコール（エタノール水溶液）の蒸留に関しては，共沸混合物のアルコール濃度が96 wt％と非常に高いことが幸いしている。これが例えばベンゼン―エタノールの系のように，共沸混合物のアルコール濃度が32 wt％であるとすると，蒸留によってそれ以上に濃いエタノール溶液は得られないことになってしまう。水とエタノールの共沸混合物の割合が，かなりエタノール側に傾いているのはなぜだろうか。これは，水のモル分率が極端に低くないと，水分子間の水素結合の効果が無視できないためと推定される。この共沸混合物よりもアルコール濃度が高くなると，水分が蒸発しやすくなり，蒸留によってかえってアルコール濃度が下がってしまうことになる。

6－4. 水銀温度計が青く見える仕組み

蒸留の実験用に購入した温度計は，水銀柱の部分が青く太く見えるタイプであった。この原

理を知りたくてインターネットで検索してみたが，まったく情報が得られなかった。そうこうしているうちに，予備実験中にたまたま，水銀温度計が破損してしまった。[*3] そこで，この壊れた温度計を利用して，その構造を実体顕微鏡で調べてみることにした。

温度計は二重管式であり，外側のガラス管の中に温度の目盛り板と，水銀柱の入った細いガラス管が入っている。その細いガラス管の断面の顕微鏡写真が図11a であり，その構造を模式的に示したのが図11b である。水銀柱が上下する穴の断面は半月状であり，その半月の弦の部分が形成する平面が鏡となって，ガラス内に埋め込んである青い色素を反射し拡大していることがわかった。細いガラス管の断面全体は角の丸い二等辺三角形になっており，その底辺にあたるところに白板が埋め込んであって，青と白のコントラストで，境目が見やすいように工夫されている。ガラス管のとがった部分がレンズの役割をしている。図12a，b は，この細いガラス管を横から観察したときの顕微鏡写真である。ガラス管を回転させると，見え方が違ってくる。水銀柱の実際の太さは0.3×0.1mm 程度であるが，それがうまく鏡として青い色素部分を反射し，ガラスによって拡大される方向では，1 mm 程度の太さに見える。

7．学生実験への対応

7−1．アルコールパッチテスト

体内のアルコール代謝の酵素活性を調べる方法として，アルコール・パッチテストがある（詳細は付録を参照）。アルコール代謝酵素活性が遺伝的要因で決まることを知っておくことは，学生にとって非常に有意義であろうと我々は考えた。蒸留装置を組み立て，マントルヒーターのスイッチを入れてから沸騰が開始するまでに約20分かかる。そこで，その時間を利用してパッチテストを行うことにした。なお，既に高校などでアルコールパッチテストをやったことがある学生もいた（全体の 1 割程度）。

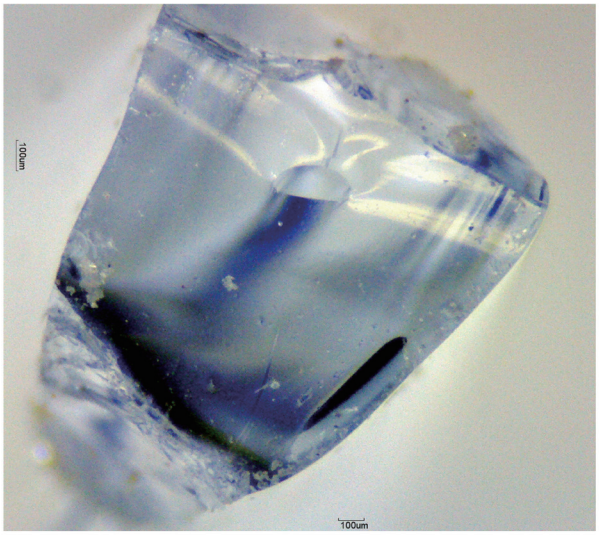
7−2．実験指導上の注意

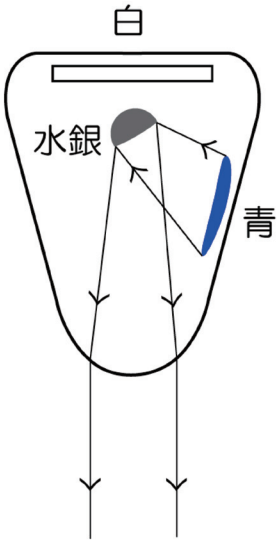
①水銀温度計は破損しないように特に注意する（もし破損した場合にそなえて，水銀回収用のびんを用意しておく）。

②蒸留装置を組み立てるときに，フラスコの底がマントルヒーターに密着していることを確認する。

③ヒーターの電源を入れた後，電力調節つまみの位置を必ず確認する。加熱が強すぎると，焼酎の場合には勢いよく留出液がでてきてしまう。ワインの場合は泡が沸き立ってあふれ出てしまう。また過熱により，水銀温度計が破損する危険性もある。電力調節つまみは，蒸留中は基本的に動かさないようにするが，ワインが泡立つようならば，少し回して加熱を弱める。蒸留が終了したら，必ずヒーターの電源を切る（赤ワインを煮詰めてしまうと残渣が炭化し，

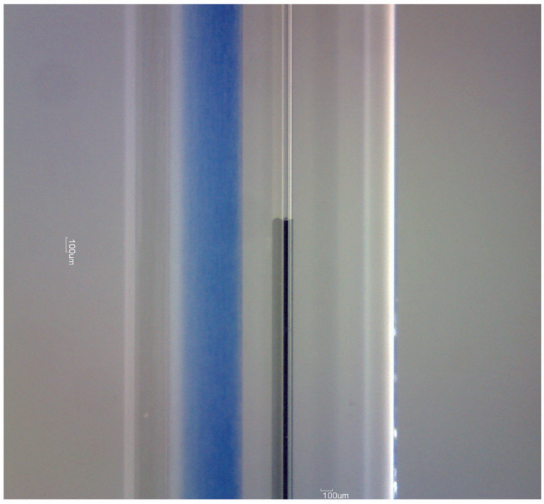
＊3　水銀（特に蒸気）は有害であるので，このような場合はピペットなどで回収し，油を入れたガラスビン中に保存する。





（a）　　（b）

図11. 水銀温度計の内側ガラス管の切断面の（a）実体顕微鏡像と，（b）その模式図および光の反射。写真の中央にある半円形の穴は水銀柱が入っている部分であり，右下の黒く細長い部分は，青色帯の断面である。白色帯も埋め込まれているが，写真ではわかりにくい。



（a）　　(b)

図12. 水銀温度計の内側ガラス管の実体顕微鏡像。ガラス管を回転させると見え方が違ってくる。(a) 青色の帯（左側手前）と白色の帯（右側面）の間に水銀柱がみえる。(b) 青色帯を水銀柱が反射して太く見えている。白色の帯は奥側にあり，背景としてコントラストを強めている。

フラスコから取れなくなる）。

④サンプルビンにはあらかじめマジックで線が引いてあり，そこが 3 ml の目安である。[*4]

⑤ホールピペットを連続して使う場合，共洗いを忘れてはならない。

⑥燃焼試験を行うときに実験室の電気を消す（アルコールの青い炎は明るいとわかりにくいため）。ルツボに入れた留出液は 1 回で点火するとは限らないので，燃えない場合はライターによる着火を数回試す。

謝辞

ここで報告した蒸留の実験は，慶應義塾大学調整費からの助成金を用いて行われた。予備実験に協力してくれた学生諸君に感謝する。

参考文献

（1）「錬金術の歴史」（E.J. ホームヤード著，大沼正則訳，朝倉書店，1996年）pp.28–41。

（2）「新訳ダンネマン　大自然科学史」（安田徳太郎訳編，三省堂，1978年）第 1 巻，pp.368–371。

（3）大橋淳史，福山勝也，大場茂「アルコール発酵の最適温度の測定」慶應義塾大学日吉紀要，自然科学 No.45，pp.1–13（2009年）。

（4）「発酵　ミクロの巨人たちの神秘」（小泉武夫著，中央公論新社，1989年）pp.103–109。

（5）「物理化学」（関一彦著，岩波書店，1996年）pp.106–114；296。

（6）「化学の基礎」（竹内敬人著，岩波書店，1996年）pp.115–126。

（7）「応用物理化学 II　エネルギーと平衡」（蒔田董，原納淑郎，鈴木啓三共編，培風館，1985年）pp.100–133。

（8）「実験化学講座　基礎編 I」（第 5 版，日本化学会編，丸善，2003年）pp.167–175。

（9）「絵とき蒸留技術　基礎のきそ」（大江修造著，日刊工業新聞社，2008年）pp.14–16；217。

(10)「アルコールハンドブック」（第 9 版，アルコール協会・バイオインダストリー協会編，技報堂出版，1997年）pp.6–64。

(11) http://www.alcohol.jp/expert/list/suiyoueki.html
アルコール濃度測定（国際アルコール表）：国際法定計量機関，国際勧告 No.22（1972年）。

(12) http://home.hiroshima-u.ac.jp/tkoike/ssh/exp2.pdf

(13)「作る，できる / 基礎入門電子工作の素」（後閑哲也著，技術評論社，2007年）pp.270–273。

(14) http://www.naramed-u.ac.jp/~bioch/AdvancedCourse.pdf
http://www.hama-med.ac.jp/w1a/health/kyouiku/kisohai/2002_1/2002_1_patti.html

(15)「ハンドブック　アルコールと健康」（アルコール健康医学協会出版物，2005年）pp.38–39。

＊4　ガラスにも書けるマジックが市販されている。それをスタンドに固定し，目的の高さに調節したら，あとはサンプルビンを回して次々と線を引くとよい。

参考

（1）サイリスタによる電力調節

双方向サイリスタをトライアックともいう。電力調節器の回路の基本的な構造を図13a に示した。[13] トライアック（TR）は端子 T_1 と T_2 間にどちら方向にも電流を流せる。ゲート G に電圧が加わると，端子 T_1 と T_2 の両方に導通する。その後，ゲート G および T_1 と T_2 間の電圧が全てゼロになると導通がなくなる。交流電源の周期に合わせて，ゲートへ電圧信号を送るために，コンデンサー（C）とトリガダイオード（D）を用いる。また，ゲートへの信号を出すタイミングを変えるために，可変抵抗（VR）を入れている。交流の波形に対して半周期ごとに制御角 α のところで信号を入れると，その後は波形がゼロの位置にくるまで電気が流れ続ける(図13b)。つまり位相が 0 から角度 α までの部分だけが削られたような波形とすることにより，電力を調節する器具である。生活の中では，ダウンライトの照明調整などに利用されている。

（2）共通スリガラス器具の規格

共通スリガラス器具の S と T を重ねた記号はスタンダード・テーパーを意味しているが，例えば今回使用した100 ml 丸底フラスコの口のサイズは24/40である。前の数字はスリの部分の径（mm），後の数字は長さを表わす。これに対応して連結管の下部は24/40であるが，上部および枝部は15/25であり，冷却器，アダプター，温度計はすべて15/25である。

（3）アルコールパッチテスト

アルコールをしみこませたガーゼを上腕の内側にシールではりつけ，アルコールに触れた皮膚が一定時間内でどの程度赤くなるかを調べる試験である。体内においてアセトアルデヒドをよく分解する体質の人は皮膚がほとんど赤くならないが，アセトアルデヒドを分解しにくい体質の人は赤くなる（表８）。エチルアルコールは体内で酸化されてアセトアルデヒドになる。これがたまってくると赤面を生じたり，悪酔いの原因となる。アセトアルデヒドはさらに酸化されて酢酸となる。その反応を担っているのがアセトアルデヒド脱水素酵素（ALDH）である。アルコールの代謝にかかわる ALDH には２種類（１と２）の型があり，ALDH1はアセトアルデヒドの分解能力が低いが，ALDH2は分解能力が高い。この ALDH2の活性度は人によって違うが，それは遺伝によって決まってくる。[14),15)]

アルコールを飲んだ場合，その代謝は主に肝臓で行われる。その酵素活性を皮膚の反応で検査できるのはなぜだろうか。それは，肝臓以外の細胞も程度の差こそあれ，アルコールやアセトアルデヒドを代謝する能力をもっているからである。皮膚にアルコールをつけると，それが酸化されてアセトアルデヒドができる。そしてアセトアルデヒドが分解されずにたまってくると，毛細血管が拡張するため，皮膚が赤くなる。

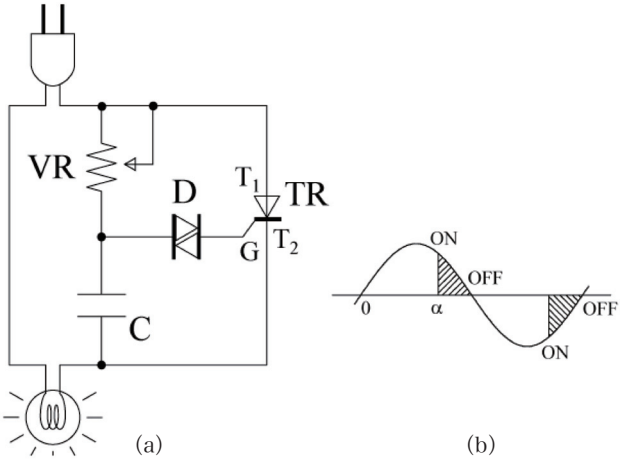


図13．トライアックの（a）回路と，（b）位相制御の原理[13)]

表８.アルコールパッチテストでわかる体質の違い[14)]

パッチテストの結果	赤型（全く飲めないタイプ）	赤型（本当は飲めないタイプ）	白型（飲めるタイプ）
	７分後にパッチをはがした段階で，既に皮膚が赤い	７分後にパッチをはがした時に皮膚は赤くないが，10分後には赤い	７分後にパッチをはがし，さらに10分たっても皮膚が赤くならない
ALDH２の遺伝子	活性な遺伝子をどちらの親からも引き継いでいない	活性な遺伝子を片方の親だけから引き継いでいる	活性な遺伝子を両親から引き継いでいる
アルデヒドの分解能力	アルデヒドの分解能力が非常に弱い	アルデヒドの分解能力がやや弱い	アルデヒドの分解能力が高い
酒を飲んだ場合の赤面や悪酔い	わずかな飲酒量でも，赤面や悪酔いが生じる	飲酒量が多くなると，赤面や悪酔いが生じる	飲酒しても，赤面や悪酔いが生じにくい
日本人の比率	約１割	約３ ～ ４割	５ ～ ６割
飲酒に対する注意	無理に飲むと，急性アルコール中毒に陥る危険性がある		深酒を続けるとアルコール依存症になる