

# 大学生のための基礎有機化学実験（第3報） 蒸留によるウイスキーからのエタノールの分離

戸谷 義明

理科教育講座（化学）

## Basic Organic Experiment for University Students. III. Separation of Ethanol from Whisky by Distillation

Yoshiaki TOYA

*Department of Science Education (Organic Chemistry), Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan*

### Abstract

The contents of basic organic experiment scheduled for sophomores of the science class of the Aichi University of Education were revised. A safer, and more effective method in organic laboratory was investigated, and new experiment to separate ethanol from whisky by distillation was established. An instructional report format of the experiment was also developed. This new laboratory can be performed within 4.5 hours, and detailed in this report.

### 1. はじめに

過去の論文<sup>1)</sup>に述べたように、1989年度以降、本学では、教員養成課程理科の学生を対象に、2年次に高等学校および中学校教員1種免許状取得のための必修科目として、物理化学、無機化学、分析化学、および有機化学の各分野より成る「化学実験」を実施してきた。時間割上、「化学実験」は週1回4.5時間〔270分（135分×2）〕の授業7-8週（計算上では7.5週）で構成することになった。有機化学分野の実験は2-3週分となり、アニリン・トルエン混合液の蒸留による分離と精製、分離したアニリンのアセチル化反応によるアセトアニリドの合成、アセトアニリドの融点測定とガラス細工（3週の場合）を行ってきた。2003年度頃から労働安全衛生法の有機則への対応が始まり、2006年度には有機則で規制されるトルエンを含むアニリン・トルエン混合液の代わりにアニリン・エタノール（以下、EtOHと表記）混合液を使用し、同様の実験結果が得られることも確認した。

有機化学実験の基礎的な内容としては、抽出、減圧濃縮、蒸留、再結晶のような分離精製法、加熱、冷却、還流、攪拌などの合成反応操作、融点、沸点の測定、形状観察のような有機化合物の確認法といったものがあるが、学生実験では少ない授業時間に、いかにこれらの内容を効率的、かつ教育効果が大きいように組み込

むかが重要である。これまでの有機化学分野の実験の内容には、抽出と減圧濃縮という操作はなかったものの、他の分離精製法、合成反応操作法、有機化合物の確認法などが、すべて含まれており、効率的、かつ教育効果が大きい、非常に優れた学生実験法であった。

ところが、2008年度からは改組の関係で、教員養成課程の化学担当教員が5名、さらに2010年度からは定員削減などで4名となり、2008年度以降、有機化学が専門の教員は著者1名になった。有機化学分野の実験担当は1-2週分となり、1週の場合、これまでの内容を実施することは困難になった。とくに2008年度は、本学自然科学棟の耐震工事が行われ、「化学実験」を行っている自然科学棟の化学第一学生実験室のドラフトチャンバーが使用できない状態になり、実験担当も諸般の事情で1週（1回4.5時間）になった。

そこで、ドラフトチャンバーがなくても安全で快適に、1回で実施でき、かつ効果的な実験内容を検討した。2008年度はドラフトチャンバーがあった方が快適なアセトアニリドの合成実験を行わないことにした。さらにカリキュラムの都合上、化学専攻3年次の有機化学学生実験用器具類と2年次の学生実験用の器具類とを完全に独立使用できるように、2007年度に2年次学生実験の蒸留実験用ガラス器具類を学長裁量経費で整備してあったので、それを活用できる蒸留実験を後述するように検討した。学生（2年生は半分ぐらいが

未成年であるが) にとって酒類は非常に身近な飲み物であり、身のまわりのことから、身近なことから結びつけた内容の実験は、受講する学生の興味や関心を喚起し、学習意欲を高め、理解を深めやすいと考えられた。その結果、蒸留によりウイスキーからEtOHを分離し、得られた含水EtOHの密度からEtOHの濃度を決定する実験を開始した。実験は順調に終了したが、次のような、思いもよらなかった重大な事実が明らかになった。

アルコール飲料の度数はEtOHの体積% (v/v) であり、飲料100 mLに含まれる、純粋なEtOHの体積mLになる。飲料中のアルコールの量が直感(見た目)的に分かりやすい。質量% (w/w) ではEtOHと水の密度が異なること、および混合による体積の減少の影響を受けることから、飲料中のアルコールの量を直感しにくい。気液組成相関図は一般に質量% (w/w) またはモル分率 (mol/mol) で表示されており、EtOHと水の気液組成相関図は質量% (w/w) のもの<sup>2, 3)</sup>しか見当たらなかった。含水EtOHの体積% (v/v) と密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) との関係のデータは標準温度15 °Cのもの<sup>4)</sup>しか入手できなかつたが、質量% (w/w) と密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) との関係のデータは25 °Cと30 °Cのもの<sup>5)</sup>が入手でき、20 °Cへの外挿が可能であった。そこで、含水EtOHの密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) と質量% (w/w) の表から質量% (w/w) を求め、体積% (v/v) および体積モル濃度(mol/L) に換算するようにした。ところが、以下のウイスキーの度数[体積% (v/v)] からEtOHの質量% (w/w)、および体積モル濃度(mol/L) を求める課題(高校の化学の内容のはず!)を出したところ、理科専攻の学生にも拘わらず、受講学生の半分以上が正しい計算式を出すことができなかつた。当然、蒸留で得られた含水EtOHの質量% (w/w) から体積モル濃度(mol/L) や度数[体積% (v/v)] を算出することもできなかつた。混合による体積変化についても、完全に忘却してしまっているようであった。

1. 37度 [% (v/v)] のウイスキーに含まれるEtOHの質量%濃度、および体積モル濃度(mol/L) を求める計算式を、それぞれ示せ。ただし15 °Cの37度 [% (v/v)] のウイスキーの密度を0.9559  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、EtOHのモル質量を46.07  $\text{g}/\text{mol}$ 、15 °Cの密度を0.794  $\text{g}/\text{cm}^3$ とする。

$$\begin{aligned} \text{答} & (100 \times 0.37 \times 0.794) / 0.9559 \quad \%(\text{v/v}) \\ & (1000 \times 0.37 \times 0.794) / 46.07 \quad \text{mol/L} \end{aligned}$$

理科教員として必須である化学の基本知識(様々な濃度)を身につけてもらうために、ウイスキーの蒸留実験を2009年度以降も継続する必要に迫られた。そこで、2009-2011年度は実験担当が2週になったこともあ

り、この実験を継続するとともに、試薬アニリン5 gを出発物質とするアセトアニリドの合成実験を実施してきた。以下に、これまでに改良した実験指導法の詳細とともに、実践した結果、レポートから明らかになった問題点、および、その解決策として作成したレポートフォーマットについて報告する。

## 2. 実験法の検討と計画

含水EtOH(グルコース発酵液10-12%、赤ワイン約12%、本みりん約14%、10-30%水性色素着色EtOHなど)の蒸留実験は中学校の教科書にも記述があり、多くの例が報告されている<sup>3, 6, 7)</sup>。今回お酒としてウイスキーを選んだ理由は、以下の通りである。

- 1) 赤ワインのように、ウイスキー自体が少量の不揮発性物質(保存中に樽から溶け出したもの、またはカラメル?などの不揮発性物質)で着色しており、着色しているところから、対照的な無色のEtOHが留出するので、インパクトがあり、効果的である。蒸留が進行するにつれて残液の色が濃くなっていくのも確認できる。
- 2) みりん、赤ワイン、日本酒のような醸造酒(糖、アミノ酸などの水溶性の不揮発性物質を多量に含む)ではなく、蒸留酒(一度蒸留して不揮発性物質が除いてある)であるので、蒸留残渣の粘度上昇や焦げるといった問題<sup>6)</sup>がなく、蒸留後のフラスコの洗浄が容易である。
- 3) 蒸留によりアルコール度数が高く(一般に40%前後)なっているので、密度測定に十分な量の含水EtOHが容易に得られる。ただし、ウイスキー自身が着火するので、着火によりEtOHの確認をする実験には不向きである。
- 4) ウイスキーに、わずかに含まれる特有の香りの成分は主に初留に留出することが確認できる。

実験の計画は以下の通りである。枝付きフラスコの容量が100 mLであるので、ウイスキー60.0 mLを蒸留する。78 °C未満の少量の初留を得た後、文献<sup>6)</sup>に習い、85 °Cまでの留分を本留として回収し、それ以降を後留として得る。各留分は三角フラスコに受け、質量を秤量する。その密度は、質量を0.01 gまで秤量可能な電子天秤を使用し、可変分注器(ピペットマンP-5000)で本留各3.00 mLを量り、これを、質量をテアした10 mLガラスサンプルびんに入れて3.00 mLの質量を量る操作を3回行い、値を平均して密度を求めることにした。これにより、有効数字3ケタが確保できる。密度を表と比較し、EtOHの質量%(有効数字2ケタ)を決定する。

質量%から体積%、体積モル濃度を求めるのは1000 mL(1 L)で計算すると簡単である。密度から1000 mLの質量が求められ、質量%から、その中の

EtOHの質量が求まる。これをEtOHのモル質量で割れば、EtOHの体積モル濃度が求まる。1000 mL中のEtOHの質量をEtOHの密度<sup>8)</sup>で割れば、1000 mL中のEtOHの体積 (mL) が求まり、これを10分の1にすればEtOHの体積%になる。

本留の質量とEtOHの質量%から本留に含まれるEtOHの質量が計算できる。本留に含まれるEtOHの質量とEtOHの密度から本留に含まれるEtOHの体積が求まる。ウイスキー60.0 mLに含まれるEtOH 22 mL ( $60.0 \times 0.37$ ) からのEtOHの回収率が求まる。

本留の質量と密度から本留の体積が計算できる。本留の液体としての回収率は体積 (本留の体積÷ウイスキーの体積60.0 mL)、または質量 [本留の質量÷ウイスキーの質量 ( $60.0 \times 0.956$ )] で計算できる。なお、本留に含まれるEtOHの質量とEtOHの密度から、本留に含まれるEtOHの体積が計算でき、本留の体積から本留のEtOHの度数 (体積%) を求めることもできる。

以上のような検討と計画の結果、次に示すような実験法を開発した。

### 3. 実験方法

受講学生には安全教育と実験ルール説明用マニュアル、蒸留実験マニュアル (本論文の元になったもの)、文献<sup>3)</sup>、含水EtOHの質量% (w/w) と密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) との関係のデータ<sup>5)</sup>、レポートフォーマットを配付した。

以下に示した内容は学生に配付した蒸留実験マニュアルと、ほぼ同じものである。教卓の上に蒸留装置を組み立てておいた (写真1, 図2<sup>1)</sup> 参照)。

実験を行う前に、配付物を用い、有機化学実験用の安全教育と実験ルール、蒸留の原理 (1年次の授業の内容)、様々な濃度に関する復習をしてから実験の説明をした。復習の要点を以下に示す。

- 1) 常温で液体の有機化合物を分離、精製するのに最も普通に用いる方法は蒸留 (または分留) であり、液体の沸点により高沸点用の減圧蒸留と低沸点用の常圧蒸留がある。これにより、液体を相互に分離 (沸点の差を利用した分留) したり、液体を不揮発性の固体から分離したりすることができる。
- 2) 理想溶液の気液組成相関図はRaoultの法則 (各成分の蒸気圧は純粋な各成分の蒸気圧と混合液体中のモル分率の積に等しい) で各成分の蒸気圧の和が大気圧になる温度で液相線、Daltonの法則 [ある温度での蒸気中の各成分のモル分率は、各成分の分圧を、その温度での全蒸気圧 (各成分の分圧の和) で割ったものに等しい] で気相線を示したものになる。蒸発-凝縮を繰り返すことによって2成分が分離できる。
- 3) EtOHと水は、分子間相互作用のため、Raoultの法則に適合する理想溶液にはならない。EtOH 96%

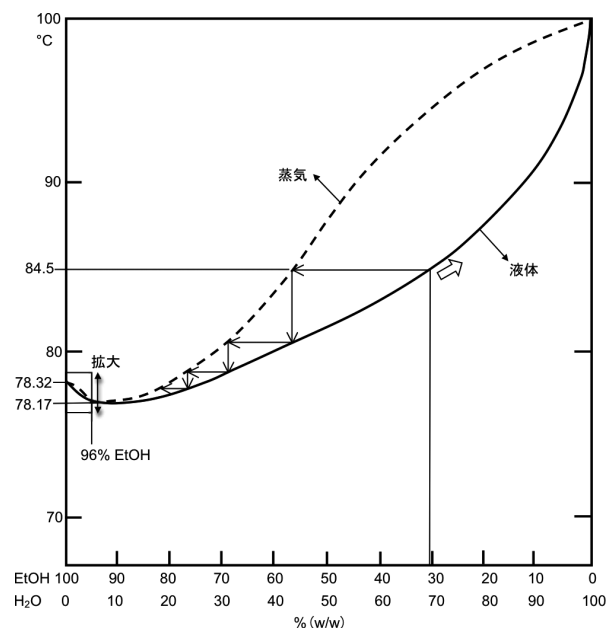


図1 EtOHと水の混液の沸点-組成曲線 (文献<sup>3)</sup>の図を改変)

(w/w)、水4% (w/w) の混合物 [97.5% (v/v)、モル分率0.90]は最低沸点共沸混合物を形成し、純粋なEtOHの沸点 (78.32°C) より低い温度 (78.17°C) で沸騰する<sup>9)</sup> (図1参照)。

- 4) 蒸留を繰り返す、または、どんなに効率のよい分留器を用いても、96%未満の含水EtOHを蒸留して100% EtOHを得ることはできない。最大で96%になる。燃料用のバイオエタノールを製造する際に問題となる。
- 5) 今回の実験では、身近な水とEtOHとの混合物であるウイスキーから、EtOHと水との気液組成相関図を参考にしながら、高回収率で、より高濃度のEtOHを分留により分離する。
- 6) 単蒸留では37% (v/v) [30.5% (w/w)] EtOHは84.5°Cで沸騰する (図1参照)。実際は78°C未満から留出が開始することから、今回の蒸留装置でも、気化液化が数回起こってから留出が起こっているものと考えられる。
- 7) 溶液の濃度を表すものとして、これまでに学習してきたものは質量%濃度、体積モル濃度、質量モル濃度があるが、それ以外に体積%濃度、モル分率などがよく使用される。
- 8) 質量%濃度は、溶質の質量÷溶液の質量×100で示される。簡単に混合物の量を計算でき、濃度を直感的に扱うことができるので、最も身近なもので、溶液中の溶質の濃度を示す多くの場面で使われている。温度変化の影響を受けない。
- 9) 体積モル濃度は、溶液1 Lあたりに含まれる溶質の物質質量でmol/Lで示される。化学反応は特定の物質質量 (粒子数) 比で進行するため、溶液を体積

で量り、特定の比率で混合することにより、溶質を過不足なく反応させることができる。溶液の体積は温度により変化するので、温度変化による影響を受ける。同じ濃度の溶液では同じ体積当たりの溶質の物質量は等しいが、溶媒の物質量は溶液毎に全く異なる。

- 10) 質量モル濃度は、溶液中の溶媒1 kg (溶媒によって物質量は一定) に対する溶質の物質量で示される。高校までの化学では、沸点上昇、および凝固点降下でのみ登場し、なかなか必要性が理解できないようである。これらの現象が溶質の種類によらず、溶媒で決定され、溶質と溶媒の物質量 (粒子数) 比に関係することを理解すれば、納得できるはずである。これも温度変化の影響を受けないのが特徴である。
- 11) 体積%濃度は、溶液100 mL中に存在する溶質の、純粋な溶質としての体積を示したものである。記述のように、アルコール飲料の中のEtOHの量が直感しやすい。温度変化の影響を受けるので、EtOHの場合、標準温度 (15 °C) がある。
- 12) モル分率は溶液中の溶質と溶媒の物質量の和を1としたときの、それぞれの物質量の割合を示したものである。これも温度変化の影響を受けず、相関図などに用いられる。

### ウイスキーの蒸留

1 使用器材 (返却は必ず元の所へ！ガラス器具は洗剤を用い、よく洗って返却せよ！)

以下に1組 (2-3名) 当りに必要な器材の型式と数 (表示のないものは1) を示す。

枝つき丸底フラスコ (Pyrex 100 mL, 枝にシリコンゴム栓No. 3付), 三角フラスコ (100 mL, 1, 50 mL, 2), メスシリンダー (100 mL), リービッチ冷却管 (全長約 50 cm, 冷却水部約 30 cm, 下部にシリコンゴム栓No. 6付), 温度計 (0-200 °C, シリコンゴム栓No. 4付), アダプタ (三商一又直径 30 mm), ムッフ付きクランプ (2), スタンド (2), 三脚, セラミック板 (15 × 15 cm, 石綿付金網の代替品), 黒ゴム管 (ネオプレン管, 外径 9 mm, 内径 6 mm, 長さ 1 m, 蛇口接続用, 排水用各 1, 蛇口接続用にはアズワンチューブコネクタ PP-PD-ML で, 内径 9-10 mm の蛇口に合ったチューブを接続, 写真1参照), ケミカルバンド (写真参照), サンプルびん (スナップバイアル, 10 mL), ガスバーナー, 長柄ライター (1/2), 洗浄用ビニル巻ブラシ大 (瓶洗2号), 洗浄用ビニル巻ブラシ小 (試験管用)。

以上の他、共用として上皿電子天秤 (0.01 g まで秤量可, 2-3), 分注器 (ピペットマン P-5000, 0.00-5.00 mL 可変, 2), 分注器用チップ (2), アルミホイル, 脱脂綿, 沸石 (和光純薬製, 使用後は陶器・ガラスとして廃棄), EtOH回収容器を用意する。

## 2 使用薬品

以下に1組当りに必要な薬品と量, 実験に必要な諸数値を示す。

市販のウイスキー [トリスブラック, 37% (v/v) の EtOH を含む, 密度 0.95 g/cm<sup>3</sup> とする] 約 60 mL (60.0 mL を量ることを目指すが, 正確に3ケタまで量ってあれば, 59.0 mL でも 61.0 mL でもよい。その値で回収率の計算を行う)。ウイスキー, および回収 EtOH の入っている容器のふたは必ず開けたら毎回閉めよ！

## 3 実験操作

- 1) 図2のような蒸留装置を組み立てる (写真1参照)。クランプとムッフの接続に注意する。図1右上のように、必ずムッフがクランプを下から受けて支える向きで使用する。
- 2) 枝つき丸底フラスコ部をはずし、枝の向きを上にして、フラスコの口から、メスシリンダーで3ケタまで正確に量ったウイスキー約 60 mL を注ぎ込む。沸石2個を加えた後、枝つき丸底フラスコを再び装置に組み込み、蒸留を開始する。加熱を開始した時点から時間を計測する。なお、冷却水を流し始めるときは、必ず水道の蛇口を少しずつ開いていくこと！水を多く流さないこと。チョロチョロ流れている程度で十分である。排水用の管をケミカルバンドでホース等に固定し、出口が流しから外れないようにする (写真1参照)。
- 3) 始めは還元炎の見える強めの炎で加熱し、内容物が沸とうし始めたら、炎を弱める。留出が開始した時点の時間と温度計の温度を記録し、以後、後述するように時間と温度計の温度とを記録する。1滴/1秒, または3滴/2秒の速度で留出するように火力を調節する。十分な蒸気が供給され、かつ気-液平衡を乱さず、留出速度が保たれるように次第に火力を強くしていく必要がある。ここが一番難しい。火力が強すぎると、気-液平衡が乱れ、温度が一定にならず、分離の状態が悪くなる。火力が弱いままであると、十分な蒸気が供給されなくなり、温度が下がってしまう。なお、沸石を入れ忘れて加熱してしまった時は、一度冷却した後、沸石を加え、再加熱する。加熱した状態で沸石を加えると、それを核に過飽和状態が破れ、突沸して液が吹き出し、極めて危険である。
- 4) 留出し始めて EtOH の沸点になる前の初留 (○-78 °C 未満, 前留ともいう。○は1滴出始めた時の温度実測値) は、空の質量 (空体) を秤量した三角フラスコ (50 mL) に集める。急激に温度が上昇するので、温度を絶えず監視し、温度計の目盛が 78 °C になった時点で直ちに、三角フラスコを本留のフラスコに交換し、時間を計測する。以後、85 °C になるまで1分ごとに温度と時間とを記録する。EtOH 主留分 (78-85 °C, 本留) は、別の空体を秤量した

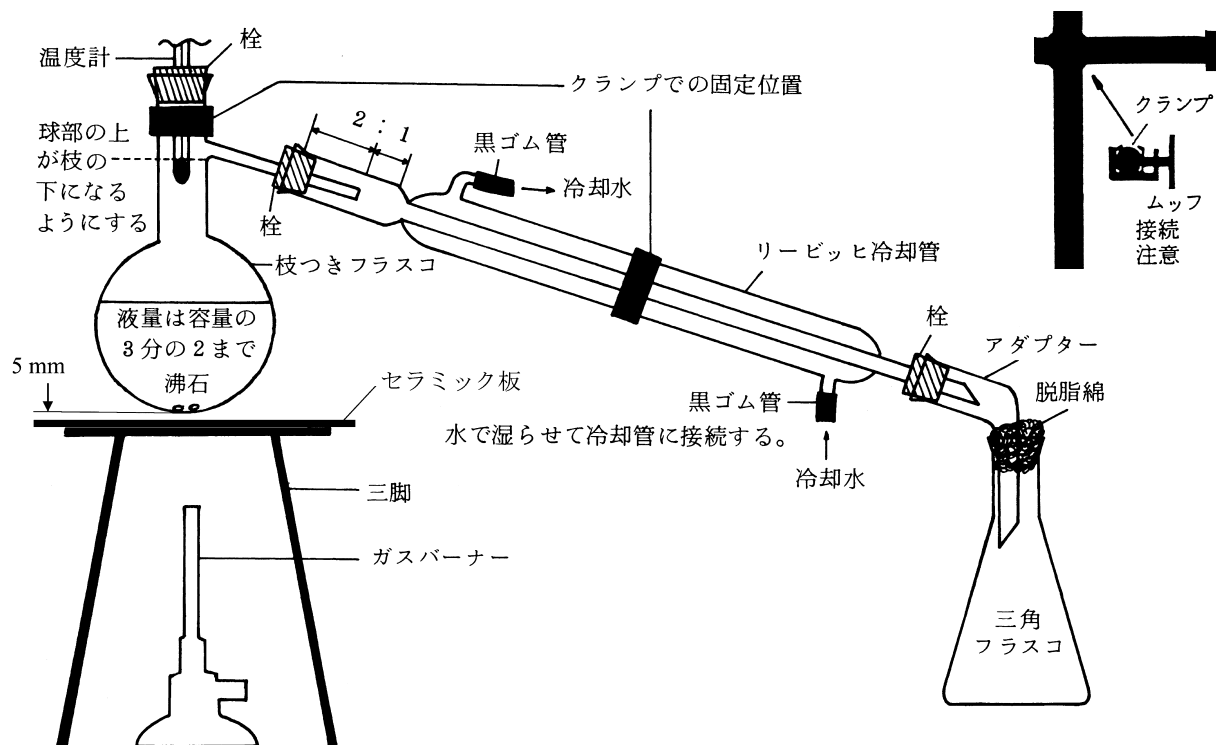


図2 蒸留装置

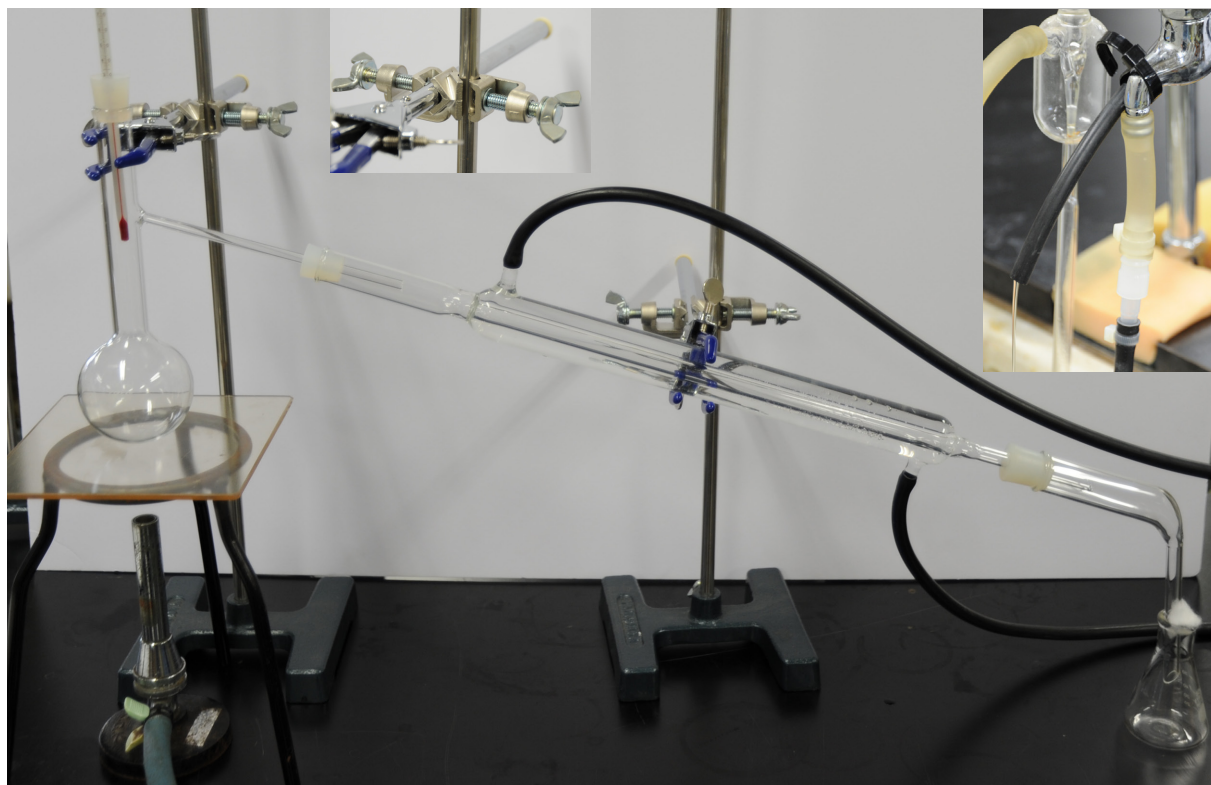


写真1 蒸留装置

三角フラスコ (50 mL) に集める。本留が留出し終わって温度が85℃以上に上昇し始めたら空体を秤量した三角フラスコ (100 mL) に替え、時間を計測する。以後、蒸留を終了するまで2-3分ごとに温度と時間とを記録する。火力を強めていき、水が主成分である後留(85-〇℃, 〇は加熱を止めた

時の温度)を集める。枝つき丸底フラスコ内の液体が、ほとんどなくなり、底から1 cm程度になった時点でバーナーによる加熱を止め、蒸留を終了する。各留分の入った三角フラスコにアルミホイルでふたをして蒸発を防ぐとよい。なお、一般に蒸留は必ず少量の液が残っている状態で止め、フ

ラスコを乾固してはならない。空になるまで蒸留を続けると、場合によっては爆発することがある（空気に曝されたエーテルなどで生成し、蓄積された過酸化合物によるものが有名）。

- 5) 各留分の質量（各空体との差）、沸点範囲、形状、色、臭いを記録する。
- 6) サンプルびんに、分注器（ピペットマンP-5000）で本留各3.00 mL（有効数字3ケタ確保）を入れ、その質量を3回秤量する。分注器の操作は別に指示する。キャップとびんの質量をtear（風袋が差し引かれ、表示が0.00になる）して秤量する。なお、キャップは蒸発を防ぐために、びんの口に乗せるだけでよい。押し込む必要はない。2回目以降は、前回の表示をtearし、サンプルびんに入った本留に追加して秤量する。分注器と天秤の精度を考慮すると、3回の測定値が0.05 g以内に入っていれば、信頼できると考えられる。そうでない場合、分注器を正しく上手に操作できていない可能性が大きい（吸い上げるために親指をゆっくり上げていく操作の際に、液をフィルタまで跳ね上げた、垂直に使用していない、空気を出す際の親指の押しが不十分、または押し過ぎ、チップの排液が不完全、など）。天秤をtearした際に、表示が安定しないときは、エアコンなどの風の影響を受けていないか確認する。
- 7) 3回の測定値の平均値を求める。その値から密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ , 有効数字3ケタ) を計算し、表1の値 (有効数字2ケタ) と比較して本留中のEtOHの質量% (w/w, 有効数字2ケタ) を求める。
- 8) 本留中のEtOHの質量% (w/w, 有効数字2ケタ) から体積モル濃度 ( $\text{mol}/\text{L}$ , 有効数字2ケタ), および体積% (v/v, 有効数字2ケタ) を計算する。本留1000 mLの質量を密度から計算し、これに質量% を乗じ、含まれるEtOHの質量を求める。これをEtOHのモル質量46.07g/molで割れば、体積モル濃度が求まる。含まれるEtOHの質量を室温のEtOHの密度のデータ (30, 25, 20 °Cで、それぞれ0.781, 0.785, 0.789  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) で割れば、本留中1000 mL中のEtOHの体積になり、10で割れば、体積% (v/v, 有効数字2ケタ) になる。
- 9) 37% (v/v) のウイスキー約60 mLに含まれていたEtOHの量 (有効数字2ケタ) と、本留中に含まれるEtOHの量とを比較し、EtOHの回収率 (w/w, またはv/vで計算, 有効数字2ケタ) を求める。質量で行う場合、本留中のEtOHの質量は本留の質量にEtOHの質量% (w/w, 有効数字2ケタ) を乗じれば求まる。ウイスキー約60 mLに含まれていたEtOHの質量は、まずウイスキーの体積 (有効数字3ケタ) に37% (v/v, 有効数字2ケタ) を乗じ、ウイスキー約60 mLに含まれていたEtOHの

体積 (有効数字2ケタ) を求める。これに室温のEtOHの密度のデータを乗ずれば、ウイスキー約60 mLに含まれていたEtOHの質量が求まる。本留中のEtOHの質量をウイスキー約60 mLに含まれていたEtOHの質量で割れば、回収率 (有効数字2ケタ) が算出できる。体積で行う場合、本留中のEtOHの質量を室温のEtOHの密度のデータで割れば、本留中のEtOHの体積 (有効数字2ケタ) が求まる。これをウイスキー約60 mLに含まれていたEtOHの体積 (有効数字2ケタ) で割れば、回収率 (有効数字2ケタ) が算出できる。

- 10) 蒸留による留出物の液体としての質量回収率を求める。各留分の質量の測定値があるので、これらをウイスキー約60 mLの質量で割れば求まる。ウイスキー約60 mLの質量は、ウイスキーの体積に密度0.95  $\text{g}/\text{cm}^3$  を乗ずれば求まる。残液がある状態で蒸留を止めているので、回収率が100%になることはない。質量回収率の総和が100%を越えることがあれば、秤量にミスがある。
- 11) 本留の液体としての体積回収率 (有効数字3ケタ) を求める。本留の体積 (有効数字3ケタ) は本留の質量 (有効数字4ケタ) を密度 (有効数字3ケタ) で割れば求まる。これをウイスキー約60 mLの体積 (有効数字3ケタ) で割れば、本留の液体としての体積回収率 (有効数字3ケタ) が求まる。
- 12) 実験後の各留分は、EtOH主留分の本留はEtOH回収容器へ入れる。容器のふたは開けたら必ず毎回閉めよ！ 初留、後留、およびフラスコの残渣 (残った液) は流しに廃棄してよい。ただし、沸とう石は流しに捨てないで、手で受け、陶器・ガラス容器に廃棄する。

#### レポートに記載が必要な事項

- 1) ウイスキーの形状、色、臭い、使用した量。
- 2) 加熱時間 (横軸) と留出温度 (縦軸) との関係を示すグラフ。留出開始時の加熱時間と温度から線が始まる。
- 3) 初留、本留、後留の留出開始、終了の温度と加熱時間。
- 4) 各留分の質量 (各フラスコ+留分の質量実測値と各フラスコの空体質量実測値も記載)、形状、色、臭い。
- 5) 使用したウイスキーからの、各留分の質量回収率。使用したウイスキーの質量を計算 (計算式も示せ) し、各留分の質量と比較する。
- 6) 枝つきフラスコの残渣の形状、色、臭い。
- 7) 気温。密度から含水EtOHの質量% (w/w) の決定、および計算で使用する、その気温でのEtOHの密度を決定するために必要。
- 8) 本留3.00 mLの質量測定値3回分と平均値、本留の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、本留中のEtOHの質量% (w/w)。

- 9) 本留中のEtOHの体積モル濃度 (mol/L), および体積% (v/v). 計算式も示せ.
- 10) ウイスキーからの本留のEtOHの回収率. 使用したウイスキー中のエタノールの体積, 質量を計算し, 本留中のEtOHの質量と比較する. 計算式も示せ.
- 11) 本留の液体としての体積回収率. 本留の質量から体積を計算し, 使用したウイスキーの体積と比較する. 計算式も示せ.
- 12) 実験結果に関する科学的で論理的な考察 (感想ではない!). 例えば①ウイスキー, 各留分, 残液の色, 香りについて, ②回収率について, ③実験結果がおかしい場合は, その理由.
- 13) 単に書き写しただけでなく, 考察や比較のために引用した文献 (形式に従って記述).

#### 4. 実験結果と改良の検討

これまでの実験で, 以下の結果が得られている.

- 1) 本留として得られた含水EtOHの濃度は70-80% (w/w), EtOHの回収率は40-60%程度であった.
- 2) 加熱開始から約1時間で蒸留は終了する. 従って有機化学実験に関する安全教育とルールの説明, 様々な濃度, 蒸留の原理に関する復習, 蒸留実験の説明を2時間程度行っても1週 (1回4.5時間) で実施可能である.
- 3) 分注器は, サムホイールで目盛を3.00 mLに合わせ, チップを取り付けたものをスタンドに垂直に立てておき (写真2参照), 操作方法とポイントとして, 以下の指示を行った. ①斜めにせず, 必ず垂直に持つのが基本②ハンドグリップを握り, 親指でプッシュボタンを操作する③軽く止まるまでプッシュボタン (上の白い部分) を押す④垂直に

保ったままチップの先端を, 手に持った三角フラスコの液に入れ, 押している指を, ゆっくり上げて止まるまで戻していく⑤チップの先端を液から出し, 分注器を垂直に保ち, 天秤の上の, キャップをはずしたサンプルびんへ, なるべく短距離で移動させる⑥プッシュボタンを, ゆっくりと軽く止まる場所まで押し, さらに, 少し速めにプッシュボタンを数回押してチップから完全に液が押し出されるようにする. 著者が操作の見本を演示したが, ほとんどの学生にとって, 分注器を取り扱うのは初めてであり, 正確に操作することは, 大変難しいようであった. この操作を専門に指導するTAを配置する必要があると思われた.

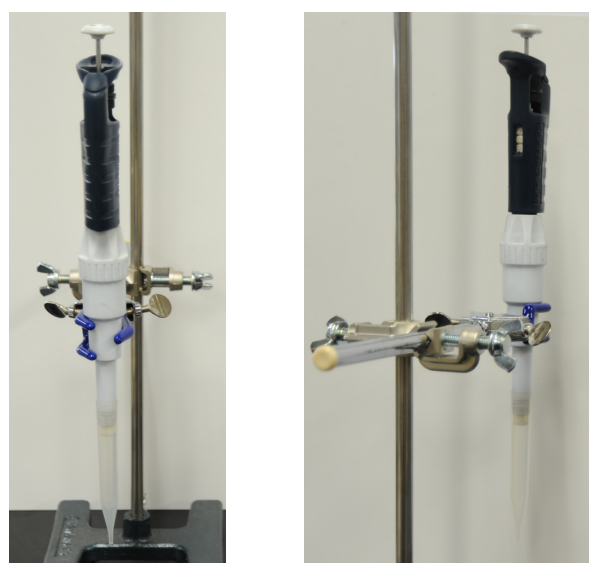


写真2 分注器

- 4) 含水エタノールの温度と密度のデータは文献<sup>5)</sup>のコピーを配付していた. 気温が20℃付近のこと

表1 含水EtOHの温度と密度 (文献<sup>5)</sup>のデータを抜粋, 100% EtOHのデータ<sup>6)</sup>を追加. 赤字の20℃のデータは, 30℃と25℃のデータから外挿したもの)

質量%	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 30℃	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 25℃	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 20℃	質量%	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 30℃	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 25℃	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 20℃
50	0.9058	0.9099	0.9140	76	0.8446	0.8489	0.8532
52	0.9013	0.9053	0.9093	78	0.8397	0.8440	0.8483
54	0.8967	0.9008	0.9049	80	0.8347	0.8391	0.8435
56	0.8921	0.8962	0.9003	82	0.8297	0.8342	0.8387
58	0.8874	0.8916	0.8958	84	0.8247	0.8291	0.8335
60	0.8828	0.8870	0.8912	86	0.8197	0.8241	0.8285
62	0.8781	0.8823	0.8865	88	0.8145	0.8189	0.8233
64	0.8734	0.8776	0.8818	90	0.8092	0.8136	0.8180
66	0.8686	0.8729	0.8772	92	0.8038	0.8082	0.8126
68	0.8639	0.8682	0.8725	94	0.7984	0.8027	0.8070
70	0.8591	0.8634	0.8677	96	0.7927	0.7971	0.8015
72	0.8543	0.8586	0.8629	98	0.7868	0.7912	0.7956
74	0.8494	0.8538	0.8582	100	0.7807	0.7850	0.7892 (0.7893)

が多く、外挿を指示したが、行う学生が少なかった。そこで、文献<sup>5)</sup>のデータを抜粋し、100%のデータ<sup>8)</sup>と外挿した20℃のデータを追加して表1を作成した。100% EtOHのデータと外挿で得た値が、ほぼ一致することが確認できた。

## 6. おわりに

蒸留は、紀元前から行われてきた技術であり、1100年頃には蒸留によりEtOHが得られていたとのことである<sup>10)</sup>。ウイスキー、ブランデー、ウオッカ、ラム酒、焼酎といった蒸留酒やバイオエタノールの製造のみならず、石油の精製、多成分の液体の分離・精製法として、きわめて重要な技術として今日に至っている。この実験が、教員として必要な化学の知識を学生が身につけるのに役立ち、実験により学生が、有機化学が身近で有用であることを実感することを期待する。

## 謝辞

本論文の2年次学生実験の蒸留実験用ガラス器具類の調達は2007年度愛知教育大学学長裁量経費（大学教育研究重点配分経費）などから財政的にご支援いただきました。お礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 戸谷 義明, 中田 尚男, 愛知教育大学研究報告, **40** (自然科学編), 1991, 43-50.
- 2) バーロー, “物理化学 (下) (第3版)”, 東京化学同人, 東京, 1976, p 554.
- 3) フィーザー/ウイリアムソン, “有機化学実験 原書8版”, 丸善, 東京, 2000, pp 65-75. 蒸留の原理はpp 65-70, EtOH-水の気液相関図はp 69.
- 4) (独)産業技術総合研究所 計量標準総合センター アルコール表 <http://www.nmij.jp/library/alcohol/alchol120530.pdf> (旧表)  
<http://www.nmij.jp/library/alcohol/international-alchol.pdf> (国際アルコール表)
- 5) “化学便覧 基礎編 改訂4版”, 丸善, 東京, 1993, II-12.
- 6) 前川 哲也, 化学と教育, **51**(4), 2003, 246-247.
- 7) 広島大学薬学部医薬分子機能科学研究室 理数研究 (化学) 実験実習書, 2003, pp 8-12, 第3章化学実験2.  
<http://home.hiroshima-u.ac.jp/tkoike/ssh/exp2.pdf>
- 8) 社団法人アルコール協会/アルコール水溶液の物性, その他/エタノール水溶液の密度 (温度, 濃度別) <60%~100%>.  
[http://www.alcohol.jp/expert/list/01mitsudo60\\_100.html](http://www.alcohol.jp/expert/list/01mitsudo60_100.html)
- 9) D. R. Lide ed., “CRC Handbook of Chemistry and Physics 75<sup>th</sup> Ed” CRC Press, Florida, 1994, 6-217.
- 10) 科学技術振興機構技術者向けeラーニングサービス/化学工学基礎-蒸留コース/蒸留とは.  
[http://weblearningplaza.jst.go.jp/cgi-bin/user/lesson\\_start.pl?course\\_code=500&lesson\\_code=4468&now\\_course=500](http://weblearningplaza.jst.go.jp/cgi-bin/user/lesson_start.pl?course_code=500&lesson_code=4468&now_course=500)

(2012年9月18日受理)



ウィスキーの蒸留実験レポート  
 (実験日 年 月 日) 共同実験者：①所属  
 実験結果 ②所属

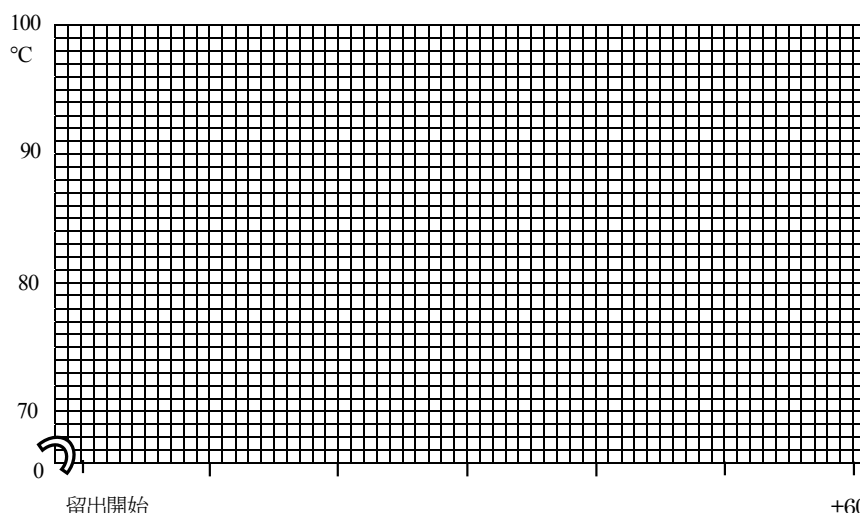
提出者：所属  
 ①所属  
 ②所属

学籍番号  
 学籍番号  
 学籍番号  
 氏名  
 氏名  
 氏名

	形状	色	臭い	フラスコ+ 留分 質量 (小数点以下 2ケタ)	フラスコ 質量 (小数点以下 2ケタ)	使用体積 (小数点以下 1ケタ) 質量 (小数点以下 2ケタ)	留出開始 温度 (小数点以下 1ケタ) 加熱時間 (分秒)	留出終了 温度 (小数点以下 1ケタ) 加熱時間 (分秒)
ウィスキー						mL		
初留								
本留								
後留								
残液								

加熱時間と留出温度との関係のグラフ

使用したウィスキーの質量 (2ケタ)



計算式  
 初留の質量回収率 (2ケタ)  
 計算式  
 本留の質量回収率 (2ケタ)  
 計算式  
 後留の質量回収率 (2ケタ)  
 計算式  
 総回収質量 (小数点以下2ケタ)  
 総回収率 (2ケタ)

留出開始 気温： その気温での 100% EtOH の密度：  
 本留 3.00 mL の質量測定値 (小数点以下2ケタ) 3回分と平均値 (小数点以下3ケタ)

1回目	2回目	3回目	平均値

本留の EtOH の質量% (2ケタ) :

本留中の EtOH の体積モル濃度 (2ケタ), および体積% (2ケタ), 本留を 1000 mL としたときの計算式

ウィスキーからの本留の EtOH の回収率 (2ケタ, A/B)

A : 本留に含まれる EtOH の質量 (2ケタ, 本留の質量と, 質量%からの計算式)

B : 使用したウィスキーに含まれる EtOH の質量 (2ケタ, 体積を求め, EtOH の密度を乗じて質量に変換する計算式)

本留の液体としての体積回収率 (3ケタ, C/D)

D : 使用したウィスキーの体積 (3ケタ)

C : 本留の体積 (3ケタ, 本留の質量を密度で割る計算式)

実験結果に関する考察

引用文献 (著者名, 雑誌名または本の名前, 雑誌の場合巻号, 出版年, 本の場合出版社と所在地, ページ範囲)

レポートフォーマット