627 (1927).

- J. W. H. Lugg: *Biochem. J.*, **31**, 1422 (1937).
 2) W. Vaubel: *Z. angew. Chem.*, **1900**, 1125;
Chem. Zentr., **71**, 1214 (1900).

☆

Mechanism of the Millon reaction. Zenzo TAMURA, Yoichi IITAKA and Yasumasa KIDO (Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo)

The mechanism of the Millon reaction with *p*-cresol was investigated using the Hopkins-Cole reagent. As shown in Fig. 1, typical coloration was obtained with higher concentration of mercuric sulfate. 2-Chloromercuri-4-methylphenol(I), an assumed intermediate, colored blood red immediately on the treatment with sodium nitrite in sulfuric acid, and from the reaction mixture, brownish prisms (Fig. I, d. p. 172°C) were obtained.

From the color reaction mixture of *p*-cresol, besides Fig. I, dark reddish violet prisms (Fig. II) and brownish red powders (Fig. III) were isolated. The constitutions of Fig. I were confirmed to be I and 2-nitroso-4-methylphenol(II) and those of Fig. II were II and mercuric ion. The structure of Fig. I was determined as formula III by X-ray diffraction studies, consequently, Fig. II was assumed as formula IV.

These results indicate that the Millon reaction proceeds through the mercuriation at the *o*-position of phenolic hydroxyl group, which is followed by the substitution of the mercury atom by attacking NO⁺, and the coordination of resulted nitrosophenol to either organic or inorganic mercury gives colored substances.

Among 70 kinds of phenols tested, not only 2, 6- and 3, 5- but also 2, 5-disubstituted phenols, polyphenols, aminophenols and nitrophenols were found inactive or scarcely reactive. In the case of *m*-xylenol, such inactivity was proved to be caused by the steric hindrance of its methyl groups.

(Received June 25, 1966)

高分子量アミンによるスルホン 基を有する水溶性有機金属キレ ートの溶媒抽出

石橋 信彦, 小原 人司*

著者らは高分子量アミンによる酸の抽出を検討してきたが、スルホン基を有する水溶性の有機試薬およびこれと金属イオンとの錯体が上記アミンや第四級アンモニウ

* 九州大学工学部工業分析化学教室：福岡市箱崎

ム塩の存在で低誘電率の有機溶媒に抽出可能であり、生成錯体の分離濃縮ならびに分析感度の向上を期待しうることを知った。これについて二、三の実験例を簡単に報告する。

従来、この種の水溶性錯体の抽出はブタノールなどの比較的極性の高い溶媒を用いて二、三行なわれてきたが、以下に示すようなジクロロエタンやトルエンなど極性の低い溶媒への抽出はほとんど行なわれていない。

1 第四級アンモニウム塩による Mo(VI)-Alizarin S キレートの抽出

弱酸性領域で生成した Mo(VI)-Alizarin S 錯体を第四級アンモニウム塩の tetradecyl dimethyl benzyl ammonium chloride で有機溶媒に抽出した。その抽出錯体の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Absorption spectra of Mo(VI)-Alizarin S chelate extracted into 1,2-dichloroethane with tetradecyl-dimethyl-benzyl ammonium chloride

I: Complex II: Reagent blank (Alizarin S)
 III: I-II
 Reference: 1,2-Dichloroethane

抽出条件は次のとおりである。2.5×10⁻⁷ mol のモリブデン (VI) を含む溶液に 2.5×10⁻³M-Alizarin S 1.5 ml と pH 5.1~5.7 の緩衝溶液 (酢酸-酢酸ナトリウム) を加え錯体を生成させる。次に、2.5×10⁻²M-Zephiramine 溶液 3.5 ml を添加し、じゅうぶん混合する。1,2-ジクロロエタン 10 ml および飽和塩化カリウム溶液 0.5 ml を順次加えたのち、振とう器で 10 分間

振り混ぜて錯体を有機相に抽出する。相分離後、有機相の吸収スペクトルを測定する。

Fig. 1 に示したように、抽出された錯体は $525\text{ m}\mu$ 付近に吸収極大波長を有し、水溶液相におけるそれと比べて長波長側にシフトしている。抽出錯体の吸光度値はモリブデン濃度 $0.1\sim 2.5\text{ }\mu\text{g/ml}$ (有機相) でベールの法則に従う。分子吸光係数は約 22500 である。一方、水溶液中における $\text{Mo(VI)}\text{-Alizarin S}$ 錯体のそれは $\epsilon_{490\text{ m}\mu} : 8000$ である。妨害イオンのマスキング剤として EDTA やフッ化ナトリウムなどを共存させて抽出することにより、実用分析法としてじゅうぶん応用可能である。

2 高分子量アミンによる $\text{Co(III)}\text{-}\beta\text{-nitroso-}\alpha\text{-naphthol-4-sulfonic acid}$ キレートの抽出

酸性度のより高い溶液からのキレートの抽出には高分子量のアミンも使用しうる。その 1 例として Amberlite LA-2 のトルエン溶液による $\text{Co(III)}\text{-}\beta\text{-nitroso-}\alpha\text{-naphthol-4-sulfonic acid}$ キレートの抽出について述べる。

中性付近で錯体を生成させたのち、硝酸などを加えて pH 0~3 に調節する。これに 0.05 M Amberlite LA-2 の硝酸塩のトルエン溶液を加えて 2~3 分間振り混ぜて錯体を抽出する。その結果、抽出錯体の吸収極大波長は $530\text{ m}\mu$ および $570\text{ m}\mu$ で、水溶液相におけるそれとほとんど変わらないが、分子吸光係数 $\epsilon_{530\text{ m}\mu}$ は 17600 (有機相) で、水溶液相の分子吸光係数 ($\epsilon_{530\text{ m}\mu} : 14500$) に比べてやや増加する。抽出錯体の吸収強度は共存する無

機酸の種類にはほとんど無関係で、pH 0~3 で一定値を与える。

高分子量アミンまたは第四級アンモニウム塩による抽出可能な錯体は以上の 2 例にとどまらない。すでに Tiron (pyrocatechol-3,5-disulfonic acid) とチタン (IV) および鉄 (III) との錯体も抽出可能なことを認めた。このような抽出の結果、錯体の濃縮による分析感度の向上を期待しうることはもちろんであるが、アミンとの相互作用を含めて、生成錯体を有機溶媒に抽出することにより分子吸光係数の増大も認められる。今後、各種の水溶性金属キレートについて、分析法としての抽出条件や抽出機構を検討する予定である。

☆

Solvent extraction of metal chelates containing SO_3H group with high molecular weight amines.
Nobuhiko ISHIBASHI and Hitoshi KOHARA (Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

The solvent extraction of some metal chelates containing SO_3H group with high molecular weight amines was investigated to increase the sensitivity and the selectivity in the determination of metals. Cobalt(III) chelate of 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and molybdenum(VI) chelate of Alizarin S were extracted into organic phases with TOA- HNO_3 and tetradecyldimethylbenzyl-ammonium chloride, respectively. Toluene for the former complex and 1,2-dichloroethane for the latter were used as organic solvents. The extraction of the molybdenum complex gives a considerable increase in the sensitivity. Titanium and iron complexes of pyrocatechol-3,4-disulfonic acid were also extractable into toluene with TOA.

(Received July 7, 1966)