N-(2-ピリジル)-*N'*-(4-フェニルスルホン酸)-*C*- フェニルホルマザンと金属イオンとの反応*

松島 忠久，川 瀬 晃**

(1970 年 7 月 10 日受理)

水溶性のホルマザン化合物を合成し，その酸解離定数を求めた．この化合物は種々の金属イオンと反応し，青，緑などの呈色をする．この呈色は鋭敏であり，それらの錯体のモル吸光係数は大きいので微量の金属イオンの検出，定量または金属指示薬としての応用が考えられる．これらの錯体の安定度定数を求め，これをもとに金属指示薬として利用可能であることを実例をもって示した．

1 緒 言

著者らはさきに各種のホルマザン化合物を合成し，種の金属イオンとの反応性およびそれらの錯体の有機溶媒への抽出性などを検討し報告したり，その際の試薬設計の方針として，ジコンが金属イオンとの反応において比較的选择性に乏しい点を考え，ジコンの高感度を保ったまま，選択性を高めるためドナー原子として窒素のみを持つ試薬を考えた．この考えのもとに合成した試薬と金属イオンとの反応を検討した結果，新たに適当な選択性を持つ水溶性ホルマザン化合物，*N*-(2-ピリジル)-*N'*-(4-フェニルスルホン酸)-*C*-フェニルホルマザン（以下 PPFS と略記）を合成し，その分析試薬としての性質を調べたので報告する．

2 試薬類と装置

試薬溶液：3の方法により合成した PPFS を水に溶解して $2.0 \times 10^{-4} M$ 溶液とした．

標準金属イオン溶液：それぞれの高純度金属を硝酸あるいは塩酸に溶解したのち，過塩素酸塩に変えこれを水

に溶解した．2価の鉄のみは硫酸第一鉄を水に溶解し，エタノールを加えて析出物をエーテルで洗い，デシケーター中で乾燥したものを使用のつど水に溶解して用いた．いずれの場合も濃度は $10^{-2} M$ とし，EDTA で標定した．必要ならばこれをうすめて使用した．錯体のスペクトル測定，組成の決定，光度法による各種の検討にはこれらの金属イオン溶液を用いた．

錯体の安定度定数を電位差滴定法により決定する際に用いた金属イオン溶液は，それぞれの金属の過塩素酸塩（小宗化学製，特別注文品）をそのまま水に溶解して $10^{-2} M$ とした．これも EDTA を用いて標定した．

緩衝溶液——グリシン-塩酸溶液：グリシン 15 g を水に溶解し 1 l とする．これと 0.2 M 塩酸を適当に混合し，希望の pH とする．グリシン-水酸化ナトリウム溶液：上記グリシン溶液と 0.2 M 水酸化ナトリウム溶液とを混合し pH を調整する．酢酸ナトリウム-ほう砂溶液：酢酸ナトリウム 3 水塩 34 g，ほう砂 12 g を水に溶解し 1 l とする．これと 0.2 M 塩酸あるいは 0.2 M 水酸化ナトリウム溶液とを混合し pH を調整する．

光度計：島津 RS-27 型自記分光光度計．

pH メーター：堀場 P 型および電気化学計器 HG-1 型．

諸定数の計算は小型電子計算機 (NEAC 3100) を用いて行なった．

3 PPFS の合成

ベンズアルデヒド-2-ピリジルヒドラゾン 5.3 g をジオキサン 50 ml，エタノール 50 ml に溶解し 5°C 以下に冷却する．これにスルファニル酸 4.8 g を常法によりジアゾ化し，アルカリ性とした溶液を徐々に加える．冷却したまま 1 夜保ち，酢酸で微酸性としたのち塩析を行ない析出する化合物を熱エタノールに溶解し，多量のエーテルを加えて析出させることにより精製する．この精

* ホルマザンの分析化学的研究 (第 2 報)．前報は川瀬 晃：本誌，16，1364 (1967)

** 金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒 2 丁目

製を2回行ない赤かった針状結晶 0.8 gを得た. この化合物はスルホン基を持つため精製が困難で, きれいな針状結晶であるにもかかわらず, 銅による光度滴定の結果ではナトリウム塩(無水物)として計算して 83.8%の純度を示し, 再結晶による精製をくりかえしてもこれ以上純度が上がらなかった. 再度合成を行なった際にも 83.9%の純度を示した. 一方元素分析の結果は, N, 15.51% (理論値の 82.2%), H, 3.05% (80.3%), C, 48.14% (82.7%) であり, 各元素について一様な低値を与えている. このことより, その内容は明らかでないが不純物は無機物であると考えられるので, 以後の実験ではこの純度のものを用いた.

4 PPFS の性質

PPFS は赤かった色の針状結晶で, ベンゼン, クロロホルム, 四塩化炭素には難溶であるが, 水, エタノール, ジオキサンなどにはよく溶けて赤かった色ないしだいだい色を呈する. イオン交換水中ではやや不安定で徐々に分解するが, 窒素を吹き込んで酸素を除いた水の中では安定である. このため以下の実験では酸素を除いた水を用いて PPFS 溶液を調製し, 使用ののちはそのつど窒素を満たして保存した. 金属イオン溶液, 緩衝溶液なども使用直前に窒素を吹き込んで酸素を除いてから反応を行なわせた. PPFS のアルカリ性水溶液は安定であるが, 酸性水溶液は長時間おくと徐々に分解する.

PPFS 溶液は酸性で黄色, 中性で赤とう色, アルカリ性で赤紫色を呈する. これは水溶液中では次のように2段に解離しているためと考えられる.

種々の pH で測定した吸収スペクトルを Fig. 1 に示す.

また Table I に吸収極大波長とモル吸光係数(の対数値)を示す.

水溶液中での酸解離定数を吸光光度法により求めた. 緩衝溶液は, K_{a2} 測定にはグリシン-塩酸溶液を, K_{a3} 測定にはグリシン-水酸化ナトリウム溶液を用い, 塩化カリウムでイオン強度を 0.1 とし, 温度は $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定した. 測定値より最小二乗法を用いて酸解離定数を算出した. その結果 $pK_{a2} = 4.48 \pm 0.03$ (425 nm), $pK_{a3} =$

Fig. 1 Absorption spectra of PPFS in water

1: pH < 4; 2: pH 5~11; 3: pH > 12; [PPFS] = $2 \times 10^{-5} \text{ M}$; 1 cm cell

Table I Absorption characteristics of PPFS in water

	pH ≈ 2	pH ≈ 6	0.2M NaOH
λ_{max} (nm)	388	405	514
$\log \epsilon$	4.30	4.33	4.67

11.83 ± 0.03 (510 nm) を得た. なお, $-\text{SO}_3\text{Na} \rightleftharpoons -\text{SO}_3^- + \text{Na}^+$ の解離定数を K_{a1} とした.

5 金属イオンとの反応

5.1 呈色反応

PPFS 溶液に金属イオン溶液をほぼ当量量加え, 呈色反応の様子を観察した. この際反応のおそいものについては約 80°C の熱水に5分間浸して発色させた. 20種類の金属イオン (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Pd^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Th^{4+} , U^{4+} , Tl^{3+} , Mn^{2+} , In^{2+}) との反応を試みたが, PPFS と呈色反応をする金属イオンは Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} であった. この結果を Table II に示す. 色の表

Table II Color reaction with metal ions

pH	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
2.95	clear blue	blue	—	green	carmine	—	—	—
6.99	"	deep blue	—	"	"	blue	red	orange
9.86	"	"	violet	"	"	clear blue	"	—

— No reaction

現は工業用色名表（日本色彩社）によった。

これらのうち呈色反応の著しい Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ についてさらに検討を進めた。これらのうちにニッケルおよびコバルトは反応がおそく、反応を促進させるために加温すると、PPFS の分解が起きてしまう。常温で 60 分間放置すると完全に発色し、しかも PPFS の分解は起きないのでそのようにした。銅、亜鉛とはただちに完全に反応する。生成した錯体は 10⁻⁴M 程度まではいずれも水溶性であり、少なくとも 1 日は安定である。

5.2 吸収スペクトルと錯体生成の pH 範囲

錯体の吸収スペクトルを金属イオン過剰および PPFS 過剰に存在する条件で測定した。

金属イオン過剰の場合、25 ml メスフラスコに適当な pH の酢酸ナトリウム-ほう砂緩衝溶液 10 ml と、塩化カリウム水溶液 (1M) 2.5 ml をとり、各金属イオン溶液 (10⁻²M) 4.0 ml, PPFS 溶液 (2×10⁻⁴M) 2.0 ml を加え、水で正確に 25 ml とし、水を対照液として 500～700 nm の吸収スペクトルを測定した。この結果を Fig. 2 に示す。これらの吸収スペクトルは pH を変化させても吸収極大波長が変わらず、錯体の組成が変わらないことを示している。

Fig. 2 Absorption spectra of chelates in the presence of excess of metal ions

1: Zn; 2: Ni; 3: Cu; 4: Co; [PPFS]=1.6×10⁻⁵ M; [Metal]=1.6×10⁻³ M; 2 cm cell

これらの錯体が生成する pH 範囲を検討した結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 pH-absorbance curves of chelates in the presence of excess of metal ions

1: Zn, 623 nm; 2: Ni, 615 nm; 3: Cu 625 nm; 4: Co, 665 nm; [PPFS]=1.6×10⁻⁵ M; [Metal]=1.6×10⁻³ M; 2 cm cell

PPFS 過剰の場合、緩衝溶液 10 ml, 塩化カリウム溶液 2.5 ml, 金属イオン溶液 0.8 ml, PPFS 溶液 4.0 ml を水で 25 ml とした。試薬過剰の場合は一般に過剰の試薬による吸収スペクトルが錯体の吸収スペクトルを妨害するので、それを避けるために対照液には金属イオンと結合せずに残った量と同量の PPFS 溶液を加えたものを用いて測定した²⁾。この結果を Fig. 4 に示す。また錯体が生成する pH 範囲を Fig. 5 に示す。

この場合は pH を変えると金属イオン過剰の場合と異なり、銅錯体は pH の低い範囲では 625 nm のみに吸収極大があり、pH が高くなると 625 nm のほかに 535 nm (この pH 範囲での PPFS の吸収極大は 514 nm である) にも吸収が現われ、625 nm の吸収は肩になってしまう。これは後述するようにそれぞれ 1:1 (金属: PPFS) および 1:2 錯体による吸収スペクトルである。他の金属との錯体は pH を変えても変化しない。Table III に各錯体の吸収極大波長およびモル吸光係数をまとめて示した。

Table III Absorption characteristics of chelates

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
Excess of metal ion	625 (4.28)	623 (4.35)	665 (4.15)	615 (4.30)
Excess of reagent	535 (4.72), 625 (4.38)	602 (4.70)	667 (4.36)	615 (4.69)

 $\lambda_{\max}$ (nm) : (log ϵ)

Fig. 4 Absorption spectra of chelates in the presence of excess of reagent

1: Cu, pH 2~12; 2: Cu, pH > 8; 3: Zn; 4: Ni;
5: Co; [PPFS] = 6.4×10^{-5} M; [Metal] = 6.4×10^{-6} M; 2 cm cell

Fig. 5 pH~absorbance curves of chelates in the presence of excess of reagent

1: Cu, pH 2~12, 625 nm; 2: Cu, pH > 8, 535 nm;
3: Zn, 602 nm; 4: Ni, 615 nm; 5: Co, 667 nm;
[PPFS] = 6.4×10^{-6} M; [Metal] = 6.4×10^{-5} M; 2 cm cell

5.3 錯体の組成

金属イオン過剰, PPFS 過剰それぞれの場合の錯体の組成をモル比法, 連続変化法および複製法²⁾により検討した. 金属イオン過剰の場合は Fig. 3 に示す pH 範囲ですべての錯体が 1:1 の組成であり, PPFS 過剰の場合 Fig. 5 に示す pH 範囲で銅錯体を除いて 1:2 の組成であった. 銅錯体は pH により吸収スペクトルの様子が変わるが, これを連続変化法により調べると Fig. 6 のようになり, 常に 1:1 錯体を生成しており, pH が高くなると 1:1 錯体のほかに 1:2 錯体を生成するこ

Fig. 6 Continuous variation result on Cu-PPFS chelate

(a) pH 5, 625 nm, [Cu]+[PPFS] = 8×10^{-6} M, 2 cm cell; (b) pH 10, 1: 535 nm, 2: 625 nm, [Cu]+[PPFS] = 8×10^{-6} M, 2 cm cell

とがわかる. このことはモル比法, 複製法によっても確かめられた.

5.4 錯体の安定度定数

配位子 H_bA が水溶液中で次のような解離平衡にあると, それぞれの酸解離定数 $k_{a1}, k_{a2}, \dots, k_{ai}$ は式 (1) で与えられる.

以下簡単にするため電荷を省略した.

$$k_{a1} = \frac{[H_{i-1}A][H]}{[H_iA]} \quad \dots\dots\dots (1-1)$$

$$k_{a2} = \frac{[H_{i-2}A][H]}{[H_{i-1}A]} \quad \dots\dots\dots (1-2)$$

$$\vdots$$

$$k_{ai} = \frac{[A][H]}{[HA]} \quad \dots\dots\dots (1-i)$$

1 : n の組成の錯体 MA_n のみが生成する場合, 配位子の全量を $[A]_T$ とすると,

$$[A]_T = \sum_{j=1}^i [H_jA] + [A] + n[MA_n] \quad \dots\dots\dots (2)^*$$

となり, 遊離の配位子 $[A]$ は (3) 式で与えられる.

$$[A] = \frac{[A]_T - n[MA_n]}{P} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\left(\text{ただし, } P = 1 + \sum_{j=1}^i \frac{[H]^j}{k_a'} \text{ で, } k_a = \frac{\prod_{l=1}^i k_{al}}{\prod_{l=1}^{i-j} k_{al}}, k_{a0} = 1 \right)^*$$

一方, 金属の全量 $[M]_T$ は式 (4) で与えられる.

$$[M]_T = [M] + [MA_n] + \sum_{m=1}^{m_2} [MX_{m1}]_m \quad \dots\dots\dots (4)$$

(ただし, $\sum [MX_{m1}]_m$ は補助錯化剤などによる副反応生成物の総量である)

金属イオンと配位子との反応は次のとおりで, それぞれの平衡定数 $K_1, K_2, \dots, K_j$ は式 (5) で, また K_{j+1} はあとの式 (9) で与えられる.

$$K_j = \frac{[MA_n][H]^{n(i+1-j)}}{[M][H_{i+1-j}A]^n} \quad (j=1, 2, \dots, i) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ある波長, pH 範囲での吸光度 A_s の内容は式 (6) のとおりである.

$$A_s = d \left(\sum_{j=1}^i \epsilon_j [H_jA] + \epsilon_A [A] + \epsilon_{MA_n} [MA_n] \right. \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\left. + \epsilon_M [M] + \sum_{m=1}^{m_2} \epsilon_m [MX_{m1}]_m \right) \quad \dots\dots\dots (6)$$

(ただし, $\epsilon_j, \epsilon_A, \dots$ などそれぞれの化学種のモル吸光係数, d はセルの厚さで簡単にするため $d=1.0\text{cm}$ とする)

これらより $[MA_n]$ を求める式 (7) が得られる.

$$[MA_n] = \frac{A_s - \frac{Q}{P} [A]_T - \epsilon_M \{ [M]_T - \sum [MX_{m1}]_m \} - \sum \epsilon_m [MX_{m1}]_m}{\epsilon_{MA_n} - \epsilon_M - n \frac{Q}{P}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\left(\text{ただし, } Q = \sum_{j=1}^i \frac{[H]^j \cdot \epsilon_{i+1-j} + \epsilon_A}{k_a'} \right)$$

この結果を用いて $K_1, \dots, K_j$ を表わす式 (8) が得られる.

$$K_j = \frac{[MA_n] P^n (k_a'')}{([M]_T - [MA_n] - \sum [MX_{m1}]_m) ([A]_T - n[MA_n])^n} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\left(\text{ただし, } k_a'' = \frac{\prod_{l=1}^i k_{al}}{\prod_{l=1}^{i-1} k_{al}}, k_{a0} = 1 \right)$$

反応 $M + nA \rightleftharpoons MA_n$ の安定度定数 $K_{MA_n}^{nA}$ は式 (9) で与えられるので, 平衡定数と組み合わせる式 (10) を得る.

$$K_{MA_n}^{nA} = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n} = K_{j+1} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$K_{MA_n}^{nA} = K_{j+1} = \frac{K_j}{(k_a'')^n} \quad \dots\dots\dots (10)^{**}$$

測定 pH 範囲で MX_{m1} という副反応が起こるかわいなかは, たとえば文献 4) の $\alpha_{M(L)}$ などから調べ, 計算できる. このように配位子による吸収を無視できない波長においても吸光光度法により安定度定数を求める一般的な関係式が得られたので, この方法および電位差滴定法により金属-PPFS 錯体の安定度定数を測定した. その結果を Table IV に示す. 両者の間にはかなりの差があるが, 錯体の濃度は吸光光度法の場合は $2 \times 10^{-6} M$ であり, 電位差滴定法の場合は $10^{-4} M$ であり, 電位差滴定法としてはきわめて低濃度で誤差が大きいと考

* i は配位子の解離段数で配位子が同じであれば, P は $[H]$ のみの関数となる.

** 平衡定数を求める必要がなければ (8) 式の k_a'' を算出せず直接に次式を用いたほうがよい.

$$K_{MA_n}^{nA} = \frac{[MA_n] P^n}{([M]_T - [MA_n] - \sum [MX_{m1}]_m) ([A]_T - n[MA_n])^n}$$

Table IV Equilibrium and stability constants of chelates (30°C, $\mu=0.1$)

	Spectrophotometry			Potentiometry		
	Equilibrium constant		Stability constant $\log K_{MA}^A$	Stability constant		
	K_1	K_2		$\log K_{MA}^A$	$\log K_{MA_2}^A$	$\log K_{MA_2}^{2A}$
Cu	$(1.5_8 \pm 0.3_3) \times 10^{-1}$	$(4.7_7 \pm 0.9_9) \times 10^3$	$15.5_0 \pm 0.2_9$	$12.2_1 \pm 0.1_7$	$7.0_8 \pm 0.4_2$	$19.2_9 \pm 0.4_5$
Co	$(5.2_9 \pm 2.0_6) \times 10^{-2}$	$(1.6_9 \pm 0.6_3) \times 10^3$	$14.6_7 \pm 0.2_6$	$10.4_3 \pm 0.3_5$	$6.8_3 \pm 0.1_2$	$17.4_6 \pm 0.3_7$
Ni	$(2.8_3 \pm 0.5_6) \times 10^{-5}$	$(8.5_4 \pm 0.1_7) \times 10^{-1}$	$11.7_5 \pm 0.0_9$	$12.0_1 \pm 0.1_8$	$7.6_1 \pm 0.4_4$	$19.6_2 \pm 0.4_9$
Zn	$(1.2_4 \pm 0.0_6) \times 10^{-8}$	$(3.8_1 \pm 0.2_6) \times 10^{-4}$	$8.4_1 \pm 0.0_2$	$8.9_2 \pm 0.1_3$	$7.5_2 \pm 0.2_1$	$16.4_4 \pm 0.2_5$

えられる。次に述べる実験結果からもこの事がうかがえる。

6 分析試薬としての応用

これらの錯体はモル吸光係数がかなり大きく、適当な pH 範囲では金属イオンに対する選択性もあると考えられるので、比色試薬として使用することが可能である。また PPFS 自身と錯体との色調の変化も大きいので、光度滴定の際の金属指示薬としての有用性も考えられる。そこでこの点について検討をした。今、ここで求めた酸解離定数、安定度定数などを用い、中川ら³⁾の方法により銅を EDTA で滴定する場合について述べる。pH ≤ 7 では酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 $\{[CH_3COOH] + [CH_3COONa] = 0.1 M\}$, pH ≥ 8 ではアンモニア-塩化アンモニウム緩衝溶液 $\{[NH_3] + [NH_4Cl] = 0.1 M\}$ を用いて銅イオン濃度 $10^{-3} M$, 指示薬 (PPFS) 濃度 $10^{-5} M$ として EDTA 溶液 ($10^{-2} M$) で光度滴定をする場合の滴定曲線と指示薬の変色率 ϕ との関係を、電位差滴定法および吸光光度法により求めた安定度定数を用いて計算した結果を Fig. 7 に示す。これより電位差法により求めた値を用いて計算した場合、pH ≤ 5 では当量点のかなり前から変色ははじまることが予想される。また滴定率 a と変色率との関係を求めたものが Fig. 8 (a) であり、これによると pH 5 でも滴定が可能であると考えられる。実験結果は Fig. 8 (c) のとおりで予想とはかなり異なり、pH 4 ではもちろん、pH 3 でも変色率 0.5 での当量点からの誤差が約 1% におさまる滴定可能である。pH 6, 8 では予想どおりかなり鋭敏に変色し滴定可能である。一方吸光光度法による値を用いて計算したもの {Fig. 7, Fig. 8(b)} からは電位差法の場合と異なり、pH 3 から滴定可能であり pH 7, 8 では当量点のあとでも変色することが予想され、これは実験結果とかなりよい一致を示した。このことから吸光光度法により求めた安定度定数のほうが真の値に近く、電位差法により求めたそれはかなり低い値であると考えられる。またこれら理論曲線は銅のアセタート錯体、アンミン錯体、ヒドロキソ錯体は考慮しているが、

Fig. 7 Titration curves copper and indicator transition

銅、指示薬、酢酸あるいはアンモニアの混合錯体までは考えていないこと、および当量点の前後を通じて錯体の組成を常に 1:1 としていることなどから、それらを考慮すれば理論曲線はさらに実験結果に近づくものと考えられる。

(1968年10月、本会第17年会上において一部発表)

文 献

- 1) 川瀬 晃: 本誌, **16**, 1364 (1967).
- 2) 川瀬 晃: 同上, **12**, 714 (1963).
- 3) 日本化学会編: “実験化学講座”, 続 7 巻, p. 20, 86 (1966), (丸善).
和田弘子, 中川元吉: 日化, **85**, 549 (1964).
- 4) 田中信行, 杉 晴子訳: “錯形成反応”, (1965), (産業図書).

Fig. 8 Indicator transition of the titration of copper using PPFS as an indicator

(a) Calculated from values of potentiometry, 1: pH 4, 2: pH 5, 3: pH 6~8; (b) Calculated from values of spectrophotometry, 1: pH 3, 2: pH 4, 3: pH 5~8; (c) Observed 625 nm, 1: pH 3, 2: pH 4, 3: pH 6.8

Synthesis of *N*-(2-pyridyl)-*N'*-(4-phenylsulfonic acid)-*C*-phenyl formazan and its reactions with metal ions. Tadahisa MATSUSHIMA and Akira KAWASE (National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo)

A water-soluble formazan compound was synthesized. The acid dissociation constant of this compound was $pK_{a2}=4.48$ and $pK_{a3}=11.83$. The color reactions of this reagent with some metal ions were investigated and the stability constants of the complexes were obtained. The compositions of the complexes in the

excess of metals were 1:1 for Cu, Zn, Ni and Co, and those in the excess of the reagent were 1:2 for Zn, Ni and Co, and 1:1 for Cu. Cu also formed a 1:2 complex at $pH>8$. The stability constants were determined by spectrophotometric and potentiometric methods. The values obtained by the former method were $\log K_{CuA}^A=15.50$, $\log K_{ZnA}^A=8.4$, $\log K_{NiA}^A=11.75$ and $\log K_{CoA}^A=14.67$. The reagent was applied as a metal indicator for the photometric titration of Cu with EDTA.

(Received July 10, 1970)