

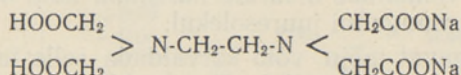
## KALTSIUMI JA RAUA MÄÄRAMINE TURVASMULDADDES KOMPLEKSOON III-GA

K. ILMOJA, V. JAASKA, A. TUULMETS

Viimasel ajal on analüütilises keemias laialdaselt kasutamisel 1945. aastal G. Schwarzenbach'i poolt keemilisse analüüsi toodud kompleksioonid — ühendid, mis moodustavad paljude metallidega püsivaid kompleksühendeid. Nii kasutatakse kompleksioone mahtanalüüsis, kaalanalüüsis, kolorimeetrias ja polarograafias.

Kõige laiemat rakendamist on seni leidnud kompleksioon III, mida tuntakse ka triioon-B jt. nimetuste all.

Kompleksoon III on etüleendiamiintetraäädikhappedinaatriumsool, valemiga



Kompleksoon III-nda rakendamisega on osutunud võimalikuks 15 katiooni ja mõnede anioonide mahtanalüütiline määramine [3].

Metallidega reageerides moodustab kompleksioon III peaaegu momentaanselt väga vähe dissotsieerunud kompleksühendeid. Katioone sisaldavat lahust kompleksioon III-ga tiitrides seotakse katioonid ekvivalentpunktis täielikult kompleksioonkompleksi. Ekvivalentpunkti kindlakstegemiseks kasutatakse indikaatoreid, mis moodustavad määratava katiooniga intensiivselt värvunud komplekse. Viimased on vähempüsivad kui vastava metalli kompleks kompleksioon III-ga. Kompleksoon III seob endaga ka indikaatorkompleksis leiduva metalli iooni. Ekvivalentpunktis vabaneb indikaator, mille värvus on erinev indikaatorkompleksi värvusest. Toimub terav värvuse üleminek.

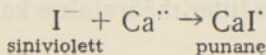
Erinevate metallide kompleksid kompleksioon III-ga on erineva püsivusega, viimane sõltub tugevasti keskkonna pH-st. See võimaldab paljudes uuritavates ainetes ühest ja samast lahusest ilma eraldamiseta tiitrida mitut katiooni, varieerides pH-d ja kasutades segavate katioonide eemaldamiseks reaktiive, mis kas sadestavad määramist takistavad ioonid või viivad nad vähedissotsieerunud kompleksühenditesse.

ENSV TA Zooloogia ja Botaanika Instituudi laboratooriumis kasutatakse juba rida aastaid kompleksioon III-t looduslike vete analüüsimisel. Kirjanduses puudub turvasmuldade kompleksomeetrilise analüüsi meetodika. Vee analüüsi meetodika rakendamine turvasmuldadele ei osutunud võimalikuks, selletõttu oli vajalik käesoleva uurimuse teostamine.

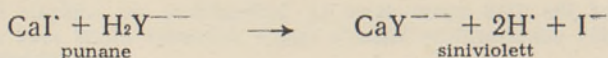
### Kaltsiumi määramine

Kaltsium moodustab kompleksioon III-ga värvitu, vees hästi lahustuva kompleksühendi, mis on eriti püsiv leeliseses keskkonnas.

Kõige laiemalt kasutatakse kaltsiumi määramisel ekvivalentpunkti kindlakstegemiseks mureksiidi (purpurhappeammooniumsoola) [2, 8, 12]. Purpurhappe anioon I<sup>-</sup>, mis leeliseses keskkonnas on siniviolett, reageerib kaltsiumi iooniga, moodustades punase kompleksühendi [2]:



Mureksiidi kompleks kaltsiumiga on vähem püsiv kui kompleksoon III-nda kompleks kaltsiumiga. Kompleksooniga tiitrimisel tõrjub kompleksoon III kaltsiumi ioonid mureksiidkompleksist välja. Ekvivalentpunktis seotakse kõik kaltsiumi ioonid kompleksoonkompleksi, kusjuures vabaneb indikaator [7].



Segavatest katioonidest tulevad kaltsiumi määramisel turvasmuldades kõne alla peamiselt raud ja mangaan.

Raua, samuti kolme ja neljavalentse mangaani ioonid takistavad indikaatori värvuse ülemineku jälgimist, sadenedes leeliseses keskkonnas hüdroksüüdidenä välja.

Segavate katioonide kõrvaldamiseks on järgmised võimalused:

1) Siduda segavad ioonid kompleksi Na-dietüülditiokarbamaadiga ning ekstraheerida isoamüülalkoholiga [6].

2) Siduda segavad ioonid kompleksi KCN abil, taandades raua eelnevalt kahevalentseks askorbiinhappe või hüdroksüülamiinhüdrokloriidiga [12].

3) Sadestada raud ja alumiinium ammooniumhüdroksüüdiga kahekordselt  $\text{R}_2\text{O}_3$ -na.

4) Siduda raud, alumiinium ja mangaan kompleksi trietanoolamiini abil [11]. See meetod võimaldab määrata kaltsiumi kuni 50 mg raua, 50 mg alumiiniumi ja 3 mg mangaani juuresolekul.

5) Mangaani segavat mõju võib kõrvaldada selle taandamisega kahevalentseks iooniks hüdroksüülamiini või askorbiinhappe abil [12].

Käesolevas töös kasutati segavate ionide kõrvaldamiseks sadestamist ammooniumhüdroksüüdiga ja trietanoolamiini.

Kahekordne sadestamine ammooniumhüdroksüüdiga  $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -na on aegaviitev ja tülikas. Lahusesse koguneb palju ammooniumi ioone, mis avaldavad puhverdavat mõju. Kaltsiumi määramiseks vajaliku keskkonnareaktiooni (pH 12) saamiseks tuleb lisada suured hulgid leelist.

Segavate ionide mõju kõrvaldamisel osutus paremaks trietanoolamiin.

Kolmevalentse raua trietanoolkompleks on nõrkollase kuni kollase värvusega, sõltudes raua kontsentratsioonist. Ekvivalentpunktis vabanenud indikaatori värvuse toon sõltub raudtrietanoolamiinkompleksi intensiivsusest ja magneesiumhüdroksüüdi sademe hulgast. Üldiselt on magneesiumhüdroksüüdi segav toime turvasmuldade proovides väike.

Mureksiidindikaatori ülemineku täpne jälgimine on võimalik ainult paevalgusel. Elektrivalgusel töötamiseks soovib Knight [12] segaindikaatorit: 0,2 g mureksiidi ja 0,5 g naftoolroheline-B segu.

Indikaatori värvuse ülemineku paremaks jälgimiseks on soovitatav kasutada võrdluslahusena sama proovi ületitritud lahust.

Töötati välja järgmine kaltsiumi määramise juhend.

5—8 g madal soo- või 12—15 g rabaturvasmulda tuhastatakse  $500^\circ\text{C}$  juures, lahustatakse väheses hulgas kontsenteeritud  $\text{HCl}$ -s ja lahuse maht viiakse 250 ml-ni.

5—25 ml nimetatud tuhalahust (olenevalt kaltsiumi kontsentratsioonist) pipeteeritakse 250 ml-sse koonilisse kolbi, lisatakse 2 ml trietanoolamiini lahust, 10 ml  $\text{NaOH}$ -lahust ja täiendatakse kogu lahuse maht destilleeritud veega umbes 100 ml-ni. Lisatakse 10—15 tilka mureksiidindikaatorit ja tiitritakse 0,01 M kompleksoon III-ga lilla värvuseni, kasutades võrdluslahust.

Kompleksoon III-nda täpne tiiter määratakse kaltsiumi standardlahusega sama juhendi järgi.

Tabel 1

Kaltsiumi kompleksomeetrilise ja oksalaat-permanganomeetrilise määramise meetodite võrdlus

Turvas- mulla proovi nr.	Tiitrimiseks kulunud 0,01 M kompleksoon III-t			CaO (%)	
	ml arv	diferents ml	keskm. ml	komplekso- meetriliselt	oksalaat- permangano- meetriliselt
19	14,27 14,33 14,31	-0,03 +0,03 +0,01	14,30	6,17	6,21
21	14,93 15,07 14,98	-0,05 +0,08 -0,01	14,99	5,97	5,96
25	13,18 13,29 13,32	-0,08 +0,03 +0,06	13,26	5,25	5,27
67	7,72 7,63 7,60	+0,07 -0,02 -0,05	7,65	2,98	3,02
105	7,05 6,94 7,01	+0,05 -0,06 +0,01	7,00	3,56	3,48
97	14,28 14,40 14,37	-0,07 +0,05 +0,02	14,35	0,42	0,43
99	3,20 3,26 3,16	-0,01 +0,05 -0,05	3,21	0,31	0,31
100	4,26 4,38 4,29	-0,05 +0,07 -0,02	4,31	0,21	0,21
91	6,27 6,20 6,25	+0,03 -0,04 +0,01	6,24	0,13	0,14
3	22,45 22,41 22,36	+0,04 ±0,00 -0,05	22,41	5,40	5,46
2	14,00 13,91 14,04	+0,02 -0,07 +0,06	13,98	3,96	4,02
6	14,55 14,50 14,54	+0,02 -0,03 +0,01	14,53	3,88	3,92

## REAKTIIVID

## 1) Kompleksoon III-nda 0,01 M tiiterlahus.

37,21 g kompleksoon III-t lahustatakse destilleeritud vees ja valatakse 1000 ml-ses mõõtkolvis märgini; saadakse 0,1 M lahus. Töötamiseks lahjendatakse lahust 10 korda. Tiiter määratakse kaltsiumi standardlahuse järgi. Tiiterlahuse säilitamise pudelid on soovitatav eelnevalt läbi loksutada kompleksoon III-nda leeliselahusega, mis väldib reaktiivil hilisemat saastumist klaasist lahustuvate kaltsiumi ionide poolt. Selliselt töödeldud nõudes säilib lahuse tiiter ühe kuu vältel muutumatuna.

## 2) Kaltsiumi standardlahus.

1,7848 g  $\text{CaCO}_3$  lahustatakse 10 ml-s 15%-lises  $\text{HCl}$ -s ja lahjendatakse destilleeritud veega 1000 ml mõõtkolvis märgini. 1 ml lahust sisaldab 1,00 mg  $\text{CaO}$ .

## 3) Trietanoolamiini 10%-line vesilahus.

4)  $\text{NaOH}$  10%-line vesilahus.

## 5) Mureksiidindikaator.

Mureksiid laguneb kergesti õhuhapniku käes, mistõttu tuleb indikaatorlahus iga päev uuesti valmistada. Selleks loksutatakse umbes 0,2 g mureksiidi väheste (25 ml) destilleeritud veega ja lastakse lahustumata värvaine settida. Tiitrimisel kasutatakse sademe pealt dekanteeritud lahust.

Indikaatorina võib kasutada ka mureksiidi tahket segu  $\text{NaCl}$ -ga (1:100), mis on püsiv, kuid sel juhul on indikaatori täpne doseerimine takistatud.

Võrdlevad andmed kaltsiumi määramisel turvasmullaproovides kompleksomeetrilise ja mahtanalüütilise permanganomeetrilise meetodiga on antud tabelis 1.

## Raua määramine

Schwarzenbachi [12] järgi moodustab kompleksoon III, sõltuvalt pH-st, rauaga järgmisi komplekse:

pH	Kompleks	pK
1,5—4	$(\text{FeY})^-$	$7,9 \cdot 10^{-25}$
5—6	$(\text{FeYOH})^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
6—9	$(\text{FeY}(\text{OH})_2)^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
10	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Lp} = 3,8 \cdot 10^{-38}$

Siit nähtub, et kasulikum on tiitrida raua kompleksooniga hapus keskkonnas (pH 1,5—4 juures), sest sel juhul on vastav kompleks rauaga püsivam ja indikaatorkompleksi asendumine kompleksoonkompleksiga toimub kergemini. Leeliseses keskkonnas ei ole raua tiitrimine võimalik tema väljasadenemise tõttu hüdroksüüdina. Et raua kompleks kompleksooniga pH 1,5—4 puhul on püsivam kui teiste katioonide vastavad kompleksid, siis võib raua tiitrida ka teiste katioonide juuresolekul. Kirjanduse andmeil [4, 5] ei sega raua tiitrimist  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .  $\text{Cu}^{2+}$  hakkab segama alates 2 mg-st,  $\text{Zn}^{2+}$  alates 60 mg-st.

Ekvivalentpunkti määramiseks on indikaatoritena kasutatud sulfosalitsüülhapet [4, 7, 9], salitsüülhapet [5], tirooni (dikaalium — 1,2 — dihüdroksübenso — 3,5 — disulfaat) [5] ja rodaniidi [1, 10].

Käesoleva töö autorid katsetasid indikaatoritena raua tiitrimisel kaaliumrodaniidi ja sulfosalitsüülhapet.

Rodaniidindikaatori positiivseteks omadusteks on tema spetsiifilisus ja

tundlikkus  $\text{Fe}^{+++}$  ionide suhtes. Mainitud indikaatoril esineb ka terve rida olulisi puudusi. Ekvivalentpunktis toimub värvuse järkjärguline ja aeglane üleminek punasest kollaseks või oranžiks, olenevalt raua kontsentratsioonist, kusjuures lõpp-punkt on raskesti märgatav. Ekvivalentpunkti täpsemaks kindlakstegemiseks lisatakse orgaanilist solvendi isoamüülalkoholi või isoamüülalkoholi ja eetri segu (1:1). Sel juhul ekstraheeritakse raua rodaniid-kompleksi viimased jäljed solvendi kihti ning värvuse üleminek on täpsemalt jälgitav. Orgaanilise solvendi kasutamise puuduseks on see, et ta aeglustab veelgi reaktsiooni ja ühtlasi tiitrimist. Puuduseks on ka rodaniidi taandav mõju  $\text{Fe}^{+++}$  suhtes, mille vältimiseks tuleb lisada oksüdeerijat.

Rodaniidindikaatorist paremini saab raua kompleksomeetrilisel tiitrimisel kasutada sulfosalitsüülhapeindikaatorit, mille mõjul toimub värvuse üleminek kiiremini ja on paremini jälgitav. Samuti ei ole sulfosalitsüülhapeindikaatoril taandavat toimet  $\text{Fe}^{+++}$  suhtes. Indikaatoril on happelises keskkonnas mõju  $\text{Fe}^{+++}$  ionidele.

Keskkonna happesuse tõstmine vähendab järsult tiitrimise tulemusi. Soovitatav pH tiitrimisel on 1,4—1,6 [1] või 2 [5, 7].

Paljud autorid kuumutavad tiitritavat lahust tiitrimise kiirendamiseks ja värvuse teravamaks üleminekuks ekvivalentpunktis. Käesoleva töö teostamisel leiti, et ka külmalt tiitrimine annab häid tulemusi, kui aeglustada tiitrimist vahetult enne ekvivalentpunkti jõudmist. Suuremate rauahulkade (rohkem kui 25 mg) puhul ei ole indikaatori värvuse üleminek hästi jälgitav.

Töötati välja järgmine r a u a m ä ä r a m i s e j u h e n d.

Võetakse 5—25 ml turvasmulla tuhest valmistatud soolhappelist lahust (vrd. kaltsiumi määramise juhend), millele lisatakse tilkhaaval NaOH-lahust, kuni kollase rauahüdroksüüdi tekkimiseni (värvuse üleminekut võib jälgida ka kongo paberil). Lahuse maht viiakse destilleeritud vee lisandamisega umbes 50 ml-ni; lisatakse veel 1 tilk kontsentreeritud HCl ja 3 tilka sulfosalitsüülhapeindikaatorit ning tiitritakse 0,01 M kompleksoon III-ga, kuni värvus läheb üle punasest kollaseks.

## REAKTIIVID

1) Kompleksoon III-nda 0,01 M tiiterlahus (vrd. lk. 42).

2) Raua standardlahus.

6,039 g  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  lahustatakse 1000 ml-lises mõõtkolvis  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ga hapustatud destilleeritud vees ja täidetakse destilleeritud veega märgini. 1 ml lahust sisaldab 1,00 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

3) NaOH 10%-line vesilahus.

4) HCl (konts.).

5) Sulfosalitsüülhapeindikaatori 20%-line vesilahus.

6) Kongo paber.

Kompleksomeetrilise meetodi võrdluseks kasutati jodomeetrilist meetodit ja rabaturvasmuldade puhul kolorimeetrilist sulfosalitsüülhappemeetodit. Tulemused on kokku võetud tabelis 2.

ENSV TA Zooloogia ja Botaanika Instituudi laboratooriumis tehtud eelkatsed näitavad, et turvasmuldades on peale raua ja kaltsiumi võimalik kompleksoon III-nda abil määrata veel magneesiumi ja alumiiniumi. Täpne meetodika selleks on väljatöötamisel.

Tabel 2

Raua sulfosalitsüülhappe kompleksomeetrilise ja jodomeetrilise või kolorimeetrilise määramise meetodite võrdlus

Turvas- mulla proovi nr.	Tiitrimiseks kulunud 0,01 M kompleksoon III-t			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> turvasmullas (%)	
	ml arv	diferents ml	keskm. ml	komplekso- meetriliselt	jodomeetrili- liselt
17	8,45	—0,03	8,48	1,77	1,82
	8,50	+0,02			
	8,50	+0,02			
21	11,38	—0,02	11,40	2,59	2,62
	11,42	+0,02			
	—	—			
26	8,16	—0,03	8,19	1,84	1,88
	8,23	+0,04			
	8,19	±0,00			
67	17,18	—0,02	17,20	3,90	3,85
	17,23	+0,03			
	17,20	±0,00			
68	7,75	—0,01	7,76	1,68	1,68
	7,80	+0,04			
	7,73	—0,03			
79	15,45	±0,00	15,45	3,55	3,55
	15,43	—0,02			
	15,48	+0,03			
106	5,72	—0,02	5,74	1,26	1,27
	5,75	+0,01			
	5,76	+0,02			
91	5,25	±0,00	5,25	0,16	0,17
	5,29	+0,04			
	5,22	—0,03			
93	1,56	+0,05	1,51	0,09	0,09
	1,51	±0,00			
	1,47	—0,03			
95	5,50	—0,02	5,52	0,31	0,31
	5,55	+0,03			
	5,52	±0,00			
97	3,92	—0,02	3,94	0,11	0,11
	3,98	+0,04			
	3,93	—0,01			
98	5,90	—0,01	5,91	0,27	0,26
	5,94	+0,04			
	5,88	—0,03			

kolorimeetri-  
line sulfosalit-  
süülhape

## Коккуvõte

Käesoleva probleemi uurimisel töötati välja meetodid kaltsiumi ja raua kompleksomeetriliseks määramiseks turvasmuldades.

Kuna määramised toimuvad otseselt alglahusest, ületavad need meetodid kiiruse ja lihtsuse poolest mitmekordselt vastavad klassikalised mahtanalüütilised meetodid.

Kompleksomeetriliste meetodite täpsus on mõnevõrra väiksem, võrreldes teiste kaltsiumi ja raua määramisel seni kasutatud meetoditega, kuid nad on täiesti küllalised massanalüüsideks.

## KIRJANDUS

1. Башкирцева А. А. и Якимец К. Б., Применение трилона Б для определения железа в природных водах. Завод. лабор., т. 21, 1955, № 5, lk. 533.
2. Пршибил Р. (Přibil, R.), Комплексоны в химическом анализе. Москва, 1955.
3. Синякова С. И., Комплексоны и их значение в аналитической химии. Журн. анал. хим., т. 10, 1955, № 3.
4. Усатенко Ю. И. и Михайлова Л. И., Определение железа в железных рудках и агломерате при помощи трилона Б. Завод. лабор., т. 21, 1955, № 10, lk. 1149.
5. Cheng, K. L., Bray, R. H., Kurtz, T., Determination of Total Iron in Soils by EDTA Titration. Analytical Chem., vol. 25, 1953, lk. 347.
6. Cheng, K. L., Melsted, S. W., Bray, R. H., Removing Interfering Metals in the Versenate Determination of Calcium and Magnesium Soil. Sci., vol. 75, 1953, lk. 37.
7. Flaschka, H., Mikrochemische Titration mit Ac. DTE Mikrochemie, 39, 1952, lk. 38.
8. Flaschka, H., Über die Verwendung Komplexon in der Massanalyse. Fortschritte der Chem. Forschung, 3. Band, 2. Heft, 1955, lk. 254—300.
9. Flaschka, H. u. Abdine, H., Zur komplexometrischen Titration von Aluminium und Eisen und der Summe beider. Zeitschrift Anal. Chem., 152, 1, 1956, lk. 77.
10. Lydersen, D. u. Gjens, O., Titration von Eisen III Salz mit Versenat. Zeitschrift für Anal. Chem., 138, 1953, lk. 249—256.
11. Přibil, R., Kompleksometrické titrace (chelatometrie) IV stineni heiniku, zezeza a manganu pri titraci na murexid. Chem. listy, 47, 9, 1953; Реф. Журн. Хим. Реферат. 29315 (1954).
12. Schwarzenbach, G., Die komplexometrische Titration. Stuttgart, 1955.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Zooloogia ja Botaanika Instituut

Saabus toimetusse  
1. VII 1957

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И ЖЕЛЕЗА В ТОРФЯНЫХ ПОЧВАХ КОМПЛЕКСОМ III (ТРИЛОМ Б)

К. А. Ильмоя, В. Э. Яаска, А. В. Туулметс

### Резюме

В настоящем исследовании разработан метод определения кальция и железа путем титрования комплексом III. При определении кальция с помощью мурексидиндикатора для устранения влияний вредных ионов наилучшим оказалось применение триэтанолamina.

При определении железа титрованием комплексом хорошие результаты получены при наличии индикатора (сульфосалициловая кислота) без нагревания. При малых количествах железа (менее 25 мг) и медленном титровании перед концом переход окраски от красной до желтой особенно резок.

## Методика определения

5—15 г торфяной почвы озоляют при температуре 500°C. Зола растворяют в нескольких миллилитрах концентрированной HCl и объем раствора доводят до 250 мл.

Для определения кальция наливают пипеткой 5—25 мл раствора в 250-миллилитровую коническую колбу, прибавляют 2 мл 10%-го раствора триэаноламина, 10 мл 10%-го раствора NaOH и доводят объем приблизительно до 100 мл. Затем добавляют 10—15 капель мурексидиндикатора (насыщенный водный раствор мурексида) и титруют 0,01 М комплексом III до фиолетовой окраски, применяя для сравнения перетитрованный раствор той же пробы. Сравнительные данные по определению кальция комплексометрическим методом и обычным оксалат-перманганатным методом приведены в табл. 1.

Для определения железа берут пипеткой 5—25 мл раствора золы, к нему добавляют по каплям 10%-го раствора NaOH, пока появится слабый осадок гидроокиси железа или до перехода окраски на бумаге конго. Затем добавляют одну каплю концентрированной HCl и три капли 20%-го раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,01 М раствором комплексона III до перехода окраски от красной до желтой. Сравнительные данные по определению железа комплексометрическим и иодометрическим методом приведены в табл. 2.

Институт зоологии и ботаники  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
1 VII 1957

# **DIE BESTIMMUNG DES KALZIUM- UND EISENGEHALTS IN TORFBÖDEN VERMITTELST KOMPLEXON III**

K. Ilmoja, V. Jaaska, A. Tuulmets

## *Zusammenfassung*

Die vorliegende Arbeit untersucht die Möglichkeit, den Kalzium- und Eisengehalt in Torfböden mittels Komplexon III zu bestimmen.

Beim Titrieren des Kalziums mit Komplexon III unter Zusatz von Murexid-Indikator diente Triethanolamin als das beste Maskierungsmittel der störenden Ionen.

Bei der Bestimmung des Eisengehalts ergab kaltes Titrieren mit Komplexon III unter Zusatz von Sulfosalicylsäure gute Resultate. Der Farbenübergang des Indikators war bei geringen Eisenkonzentrationen (weniger als 25 mg) besonders scharf.

Für komplexometrische Bestimmungen werden folgende Vorschriften gegeben:

5—15 g Torfboden wird bei 500° C verascht, in einer kleinen Menge konzentrierter HCl aufgelöst und mit destilliertem Wasser auf 250 ccm ergänzt.

Zur Bestimmung des Kalziums wird von der Aschenlösung 5—25 ccm genommen, mit 10 ccm 10%-iger NaOH und 2 ccm 10%-iger Triethanolaminlösung versetzt, mit destilliertem Wasser auf ca. 100 ccm ergänzt und unter Zusatz von 10—15 Tropfen Murexid-Indikator mit 0,01 M Komplexon III bis zur Violettfärbung titriert.

Zur Bestimmung des Eisens wird 5—25 ccm Aschenlösung genommen und 10%-ige NaOH tropfenweise hinzugefügt, bis zur Ausscheidung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oder bis zum Farbumschlag des Kongopapiers. Nach Zugabe von 1 Tropfen konzentrierter HCl zur Auflösung des  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und von 3 Tropfen 20%-iger Sulfosalicylsäure-Wasserlösung wird die Lösung mit 0,01 M Komplexon III bis zum Farbwechsel von rot zu gelb titriert.

Angaben über die Vergleichsbestimmungen finden sich in Tab. 1 und 2.

Institut für Zoologie und Botanik  
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen  
am 1. Juli 1957