

Der Nachweis des Selens im Knochen- und Zahngewebe.

Von

Th. Gaßmann, Zürich.

(Der Redaktion zugegangen am 24. Mai 1916.)

Selen ist bekanntlich eines der selten vorkommenden Elemente. Sein Vorhandensein als Metall und Metalloid, seine allotropen Modifikationen, seine elektrische Leitfähigkeit, seine Lichtempfindlichkeit lassen ihm einen Platz im Organismus anweisen, der ohne Zweifel für das Studium der Lebensvorgänge von allergößter Bedeutung sein wird. Ebenso wie in der Natur findet sich das Selen im Knochen- und Zahngewebe nur in geringer Menge vor. Zu seiner endgültigen Feststellung bedurfte es deshalb und insbesondere auch der anfänglichen Schwierigkeiten wegen, dasselbe in der Knochenasche zu erkennen, einer bedeutenden Menge von Knochen und Zahnmaterial und ist auch in der Folge die Anhäufung solchen Materials für die weitere Untersuchung von eminentem Vorteil. Ich möchte deshalb an dieser Stelle Herrn Dr. med. G. A. Stoppany, Professor an der zahnärztlichen Schule der Universität Zürich, für seine wertvollen Dienste, die er mir durch Zuwendung von reichlichem Zahnmaterial erwies, meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Ob dieses Element nur im Knochen und Zahngewebe oder auch in den nahe verwandten Organen, wie Haut, Nägeln und Haaren, eventuell auch im Blut eine Rolle spielt, muß vorerst noch untersucht werden.

Einige Schwierigkeit bietet vor der Hand seine quantitative Bestimmung. Dies ist wohl verständlich, wenn wir in Betracht ziehen, daß das zu gewinnende Selen in kaum faßbarer Menge vorhanden ist, außerdem dieses mit einer Reihe von Aschenbestandteilen vermischt ist, die für den Gang der

quantitativen Analyse von nachteiligem Einflusse sein könne. Es ist dies auch der Grund, warum ich heute noch keine Selen-Werte beigelegt habe, ehe und bevor ich eine Methode ausgearbeitet habe, die bequem und sicher die quantitative Bestimmung dieses Elementes vornehmen läßt.

Die Farbe der gut veraschten Knochen- oder Zahnschubstanz ist rein weiß; sie bietet absolut keine Anhaltspunkte, daß ein solches Element darin vorhanden ist. Löst man aber die Asche in Königswasser und verdampft die überschüssige Säure, so fällt dem damit Arbeitenden die gelb-grüne Farbe der Lösung auf, die auf Zugabe von wenig Wasser plötzlich verschwindet. Die nämliche Erscheinung tritt übrigens auch mit dem käuflichen Selen zutage.

Dadurch, daß es mir gelang, den in der Lösung durch Schwefelwasserstoff bewirkten, braunen Selen-Niederschlag in die entsprechende Selensäure H_2SeO_4 , bzw. die selenige Säure H_2SeO_3 , überzuführen, konnte ich mit dieser den für Selen maßgebenden Nachweis: «Reduktion der selenigen Säure mittels Zinnchlorür zu Selen» durchführen.

Der große Vorteil der von mir ausgearbeiteten Methode zur qualitativen Bestimmung des Selens besteht darin, daß mit derselben äußerst geringe Mengen von Selen in jedem Substanzgemisch mit Sicherheit nachgewiesen werden können; sie ist geeignet, besonders für diesbezügliche Untersuchungen auf physiologisch chemischem und medizinischem Gebiet wertvolle Dienste zu leisten.

Experimenteller Teil.

Nachweis des Selens im Knochen- und Zahngewebe.

Erste Versuche, das Selen nachzuweisen, werden am besten mit Zähnen durchgeführt. Bei einiger Übung läßt sich dann das Experiment auch mit dem Knochen vornehmen. Nur soll man darauf Bedacht nehmen, anfangs möglichst fettarme Rippenknochen zu verwenden. Die mit Äther gereinigten und gut gepulverten Zähne oder Knochen werden im Platintigel so lange geglüht, bis die Asche rein weiß erscheint. Etwa 50 g

Asche werden in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure verdampft und die Lösung mit Wasser stark verdünnt. Unter fortwährendem Erwärmen der Lösung wird nunmehr 2—3 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und der langsam sich bildende, äußerst feine, braune Selen-Niederschlag über Nacht stehen gelassen. Der abfiltrierte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag — als Filter verwendet man am besten immer schwedisches Filtrierpapier — wird in wenig Ammoniak und einigen Tropfen Ammonsulfid durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. — Am geeignetesten geht man, da der Niederschlag gering ist und am Filter haftet, so vor, daß man das Filter samt Niederschlag in eine Krystallisierschale bringt, mit etwas Ammoniak und Ammonsulfid überschichtet und erwärmt, bis der Niederschlag sich aufgelöst hat. — Das in Lösung befindliche Selen wird nach dem Entfernen des Filters durch Zugabe eines starken Überschusses von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure unter gleichzeitigem Erwärmen wieder ausgefällt. Der sich hierbei bildende Niederschlag kann zuweilen aus roten Flocken bestehen. Gewöhnlich aber ist er beim Filtrieren, das nach etwa 5 Stunden erfolgt, anfänglich hellgelb, später infolge Einwirkung des Luftsauerstoffes braun. Auch dieser Niederschlag wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen — in der Regel wird hierbei etwas Selen gelöst — und Filter samt Niederschlag in einem Becherglase durch Überschichten mit rauchender Salpetersäure und Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Wird der nunmehr zu entfernende Säureüberschuß vorsichtig bis auf einen kleinen Rest eingedampft, so erhält man nach dem Erkalten des Rückstandes die Selensäure in schönen farblosen Krystallen, anderenfalls bleibt eine weiße, krustenartige Masse zurück. In jedem Falle wird der Rückstand bzw. die Selensäure zur Überführung in die selenige Säure etwa 15 Minuten mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, die Lösung nach dem Erkalten mit einer wässrigen Zinnchlorürlösung versetzt, wobei sich nach einiger Zeit das Selen infolge Reduktion der selenigen Säure als rotbrauner, feiner Niederschlag abscheidet. Sollte der Niederschlag sehr gering sein,

so daß er kaum bemerkt werden kann, dann bringt man denselben auf ein Filter, woselbst er sofort an seiner rotbraunen Farbenwirkung zu erkennen ist.

Zuweilen kann man die Beobachtung machen, daß trotz längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht alles Selen ausgefällt wird, was nach dem Abscheiden der Phosphorsäure und Versetzen des Filtrates mit Ammonsulfid deutlich zum Ausdruck kommt. Der hierbei entstehende Niederschlag ist gelblichweiß, löst sich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und kann mit Natriumhydroxyd wieder ausgefällt werden. Letzterer ist weiß, färbt sich an der Luft wahrscheinlich infolge Aufnahme von Sauerstoff bald braun. Die Überführung des durch Natriumhydroxyd bewirkten Niederschlages in die Selensäure ergibt sich aus dem Vorhergegangenen.
