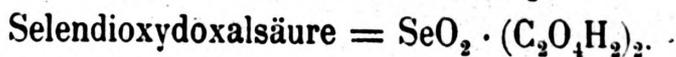


Über eine Selendioxydoxalsäureverbindung, ihre Darstellung und theoretische Bedeutung.



Von

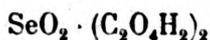
Th. Gaßmann, Zürich.

(Der Redaktion zugegangen am 27. Juni 1917.)

Die seinerzeit durchgeführte chemische Untersuchung von Knochen und Zähnen hat insofern eine Nachprüfung erfahren, als ich nachträglich noch ein Element, das Selen,¹⁾ im Knochen- und Zahngewebe nachweisen konnte, das nunmehr überhaupt als sicherer Bestandteil dem Menschen-, Tier- und Pflanzenorganismus zuzuzählen ist. Überraschenderweise hat es sich dabei ergeben, daß das Selen bei der quantitativen Bestimmung des Kalkes in der Knochen- und Zahnasche dem Calciumoxalatniederschlag — Ausfällung des Kalkes als Calciumoxalat und Überführung desselben in CaO — wahrscheinlich in Form einer Oxalsäureverbindung beigemischt war. Letzterer Umstand veranlaßte mich sodann, die Möglichkeit ins Auge zu fassen, die in Frage kommende Selendioxydoxalsäureverbindung synthetisch darzustellen. Die hohe Bedeutung, die ich jetzt schon der Anwesenheit des Selens im Organismus beimesse, tritt erst dann prägnant zutage, wenn meine Arbeiten über die Herausschälung der dem Selen zustehenden chemischen Verbindung, die im Lebensprozeß des Menschen, des Tieres und der Pflanze eine wichtige Rolle spielt, abgeschlossen sind. Daß dies nicht mit einem Schlage gelingt, ist zu erwarten. Hingegen ist es möglich, bis dahin die Darstellung von Selenverbindungen in die Wege zu leiten und an der Hand derer vorerst die Eigenschaften des Selens in seinen

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 97, S. 307—310 (1916); Bd. 98, S. 182—190 (1917).

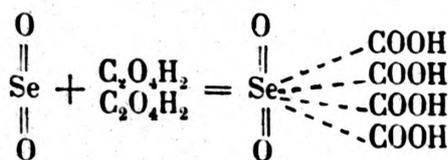
Verbindungen kennen zu lernen. Selen als solches ist ein merkwürdiges, ja vielseitiges Element, so daß seine Verbindungsformen ohne Zweifel zum Teil wenigstens seine chemischen und physikalischen Eigenschaften wieder erkennen lassen. Wie oben angedeutet, gelang es mir, eine Selendioxydoxalsäureverbindung



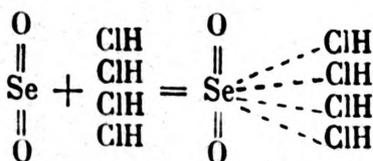
darzustellen, die ich als Verbindung höherer Ordnung, als Anlagerungsverbindung anspreche.

Folgen wir der Lehre von A. Werner¹⁾ über die Verbindungen höherer Ordnung, insbesondere über die Anlagerungsverbindungen, so ist die Annahme berechtigt, daß die Selendioxydoxalsäure $\text{SeO}_2 \cdot (\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)_2$ durch Anlagerung von Oxalsäure an Selendioxyd entstanden ist, d. h., das Selen als Zentralatom hat noch die Fähigkeit, anderweitige Radikale koordinativ an sich zu ketten.

In Formeln geschrieben dürfte dies folgendem Vorgang entsprechen:



Als analoge Verbindung dürfte die von Ditte²⁾ dargestellte Selendioxydchlorwasserstoffsäure $\text{SeO}_2 \cdot 4\text{ClH}$ aufzufassen sein. Nach der von mir oben aufgestellten Formel für die Selendioxydoxalsäure würde das Strukturbild für die Selendioxydchlorwasserstoffsäure folgendermaßen zu gestalten sein:



Beide Selendioxydverbindungen charakterisieren sich durch ihren ganzen Habitus, durch ihr Bindungsvermögen, jene durch

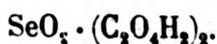
¹⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.

²⁾ Ditte, Ber., Bd. 9, S. 1130 u. 1432 (1876); Ann. Chim. Phys. (5), Bd. 10, S. 82 (1877).

2 zweiwertige $\begin{pmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{pmatrix}$, diese durch 4 einwertige Radikale (HCl) so gleichartig, so daß über ihre Analogie kaum ein Zweifel aufkommen kann. Die Eigenschaft des Selen in seiner Oxydform für die Bildung von Anlagerungsverbindungen in hohem Maße befähigt zu sein, ist sehr beachtenswert. Sie wird auch im Organismus auf Grund meiner bis anhin gemachten Forschungsergebnisse eine Rolle spielen und die demnächst in die Wege zu leitenden Betrachtungen über das Konstitutionsbild der dem Organismus zustehenden Selenverbindung wesentlich erleichtern und in hervorragender Weise zu ihrer Identifizierung beitragen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Selenioxydoxalsäure.



2 g weißes Selenioxyd werden in einem Becherglas in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte gelöst und auf dem Wasserbade annähernd zur Trockne eingedampft. Der erkaltete Rückstand wird mit wenigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, mit 25 ccm Kaliumoxalatlösung (1 : 3) aufgenommen, wiederholt umgeschwenkt, wobei sich erst nach einiger Zeit die gewünschte Selenioxydoxalsäure aus der klaren Lösung als feiner, blättchenartiger, weißer Niederschlag abscheidet. Letzterer wird nach 6 Stunden auf ein Filter gebracht, abgesogen und mit Äther gut ausgewaschen. Die auf dem Filter bleibende weiße, sich etwas zusammenballende Masse wird auf eine Tonplatte gebracht und neben Natronkalk im Exsikkator getrocknet, wobei sich mehr und mehr weiße Kryställchen in Form glänzender Blättchen von der Masse abheben. Der Lichtempfindlichkeit wegen muß das Salz vor der Einwirkung des Lichtes geschützt werden. Sowohl in der Kälte als auch in der Wärme ist das Salz mit saurer Reaktion in Wasser löslich, und zersetzt sich längere Zeit hindurch nicht. In absolutem Alkohol findet Zersetzung statt, indem Selenioxyd gelöst wird und die Oxalsäure in fester Form zurückbleibt.

Die Ausführung der Analyse stößt auf etwelche Schwierigkeiten, so vornehmlich die Bestimmung der Oxalsäure. Versucht man in der wässerigen Lösung der Selendioxydoxalsäure die Oxalsäure mittels wässriger Calciumchloridlösung bei Zugabe von Essigsäure als Calciumoxalat auszufällen, so resultiert kein Calciumoxalat, sondern es bildet sich ein Niederschlag, der stetsfort neben Calciumoxalat noch Selendioxyd enthält. Der Oxalsäuregehalt ist also in diesem Falle auf gewöhnlichem Wege nicht zu ermitteln, hingegen gelang die Bestimmung desselben auf folgende Weise:

Man überschichtet die für die Analyse bestimmte Selendioxydoxalsäuremenge mit einer genügenden Menge absolutem Alkohol und überläßt, um Selendioxyd und Oxalsäure von einander zu trennen, die Selendioxydoxalsäure etwa 1 Stunde unter gleichzeitigem wiederholtem Rühren der Einwirkung des Alkohols. Die Oxalsäure bleibt ungelöst zurück,¹⁾ wird abfiltriert, mit absolutem Alkohol gut ausgewaschen und sodann in heißem Wasser auf dem Filter gelöst. In der in einem angewärmten Becherglase aufgefangenen und durch wiederholtes Nachwaschen des Filters mit heißem Wasser dargestellten Oxalsäurelösung wird auf vorherige Zugabe von etwas Essigsäure die Oxalsäure mittels wässriger Calciumchloridlösung als Calciumoxalat gefällt und als Calciumcarbonat bezw. CaO bestimmt.

Den Gehalt an Selendioxyd erhält man in der Weise, daß die angewandte Selendioxydoxalsäuremenge gelinde in einem Porzellantiegel erhitzt und hernach geglüht wird, bis die Masse rein weiß erscheint; alsdann wird nach dem Erkalten des Tiegels letztere mit einem Tropfen Salpetersäure befeuchtet und nunmehr anfänglich bei bedecktem Tiegel ganz schwach bis zum konstanten Gewicht geglüht. Der rein weiße Rückstand ist alsdann das gewünschte Selendioxyd. Die Zugabe von Salpetersäure hat den Zweck, die letzten Reste organischer Gebilde zu zerstören, da nur bei einseitigem Glühen der Selendioxydoxalsäure die organischen Bestandteile niemals voll-

¹⁾ Es ist möglich, daß die Unlöslichkeit der Oxalsäure in Alkohol in diesem Falle mit der Bildung eines Oxoniumsalzes — Oxalsäure-Alkohol — im Zusammenhang steht.

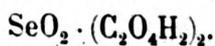
ständig entfernt werden können, hingegen muß von diesem Zeitpunkt an das Glühen nur noch schwach betrieben werden, da sonst Verluste von Selendioxyd in die Erscheinung treten können.

Analyse des lufttrockenen Salzes.

0,1034 g Selendioxyoxalsäure gaben 0,039 g SeO_2 = 37,71% SeO_2
 0,1015 „ „ „ 0,0386 „ CaO = 61,2 % $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Berechnet:	Gefunden:
38,17% SeO_2	37,71% SeO_2
61,83% $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	61,2 % $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$

Über den Einfluß der Wärme und des Lichtes auf Selendioxydoxalsäure.



Erwärmt man die ursprünglich weiße Selendioxydoxalsäure im Trockenschrank auf 90° während einer Stunde, so färbt sie sich blaßrot, ohne daß das Gewicht der angewandten Substanzmenge sich verändert hätte oder daß beim Erkalten die Farbenveränderung wieder zurückgegangen wäre. Da Selendioxydoxalsäure wasserfrei ist, so kann dies wahrscheinlich auf einer Veränderung im Molekülbau, auf einer Umlagerung in valenzchemischem Sinne beruhen.

Ähnliche Farbenveränderungen, nur noch viel intensiver, treten bei der Einwirkung des Lichtes auf Selendioxydoxalsäure zutage. Setzt man Selendioxydoxalsäure etwa 20 bis 30 Tage der Lichtwirkung (Tageslicht) aus, so färbt sich dieselbe gelb mit Stich ins bräunliche, um dann beim Erwärmen im Trockenschrank auf 90° während einer Stunde in eine dunkel rotbraune Farbe überzugehen. Daß etwa die durch Wärme erzeugte blaßrote oder die durch Licht und Wärme hervorgebrachte Farbe von reduziertem Selen herrühre, ist ausgeschlossen, was auf Grund der Lösungsverhältnisse der Selendioxydoxalsäure in Alkohol und ihrer Zersetzungsprodukte in Wasser leicht nachgewiesen werden kann. Berücksichtigen wir ferner, daß das Selendioxyd durch Licht und Wärme nicht verändert wird, was übrigens schon Berzelius berichtet, so sind wir um so mehr überzeugt, daß die Bedingungen,

unter denen die soeben erwähnten Farbenveränderungen eintreten, nicht etwa nur auf die Anwesenheit des Selens im Molekül zurückzuführen sind, sondern vornehmlich auf Grund der Konstitutionsformel, wie sie Verbindungen höherer Ordnung zukommt, zu erklären sind. Auf diese durch Wärme und Licht erfolgten Farbennüancierungen an vorliegendem Selensalz sei vor der Hand nur aufmerksam gemacht, ihre weiteren Ergebnisse, ebenso die Darstellung einiger Salze der Selendioxyoxalsäure, da sie auch für physiologische Verhältnisse Interesse bieten, werden in einer späteren Arbeit bekannt gegeben werden.
