

Findet sich Selen im pflanzlichen und tierischen Organismus?

Von
R. Fritsch.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgenössischen technischen Hochschule in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 14. August 1918.)

Aus der in der gleichen Nummer dieser Zeitschrift von E. Winterstein publizierten Untersuchung ergibt sich, daß das Jod nur selten in pflanzlichen Organen vorkommt; stets aber wurden nur minimale Mengen dieses Elementes vorgefunden, sodaß man wohl behaupten darf, daß das Jod für die Pflanze entbehrlich ist.

Bei den vielen pflanzlichen Untersuchungen, die in unserem Laboratorium ausgeführt wurden, ist man niemals auf Selen gestoßen, auch ist von anderer Seite niemals beobachtet worden, daß dieses Element in Objekten tierischer oder pflanzlicher Herkunft vorkommt.

In dieser Zeitschrift hat Th. Gaßmann¹⁾ zwei Arbeiten über das Vorkommen und die quantitative Bestimmung des Selens in pflanzlichen und tierischen Objekten publiziert.

Nach seinen Untersuchungen soll es im Schrotmehl, Gemüsearten, gelben Rüben, Salat, Spinat und Kartoffeln vorkommen.²⁾ Er sagt wörtlich Folgendes:²⁾ «Alle aber, und das ist das wichtigste, führen das Selen im Pflanzenkörper mit sich.» «Das Selen ist überhaupt als sicherer Bestandteil dem Menschen-, Tier- und Pflanzenorganismus zuzuzählen». Und

¹⁾ Der Nachweis des Selens im Knochen- und Zahngewebe. Diese Zeitschr., Bd. 97, S. 307 (1916).

²⁾ Die quantitative Bestimmung des Selens im Knochen- und Zahngewebe und im Harn. Diese Zeitschr., Bd. 98, S. 182 (1917).

«Die hohe Bedeutung, die ich jetzt schon der Anwesenheit des Selen 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.»

Die von Gaßmann angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung des Selen mußte von vornherein als gänzlich unbrauchbar bezeichnet werden.¹⁾

Behufs quantitativer Bestimmung des Selen soll durch Behandeln der zu untersuchenden Objekte mit Salzsäure, darauffolgender Oxydation mit Königswasser, Selensäure entstehen;²⁾ diese wird mit Silbernitrat gefällt, das Silberselenat auf dem Gebläse geglüht, der Rückstand mit Salpetersäure oxydiert und nach dem Erwärmen das Selen zur Abscheidung gebracht und auf einem Filter gesammelt.³⁾

Wir haben diese Angaben nachgeprüft und fanden folgendes:

1. Selensäure wird durch Silbernitrat nur unvollständig gefällt.

2. Beim Glühen von Silberselenat auch nur über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner entweicht Selen, wovon man sich überzeugen kann, wenn man in der Nähe des Deckels ein kleines Flämmchen hält, wobei sofort die charakteristische Kornblumenfärbung auftritt.

Bei einem Versuche wurden nach Glühen von 0,22 g reinem, vollständig trockenem Silberselenat über dem Bunsenbrenner nur 0,1176 g wiedergefunden. Der Rückstand besteht zum größten Teil aus Silber. Als derselbe in konzentrierter Salpetersäure gelöst wurde, fand man nach Entfernen des Silbers mit Salzsäure und Behandeln mit schwefeliger Säure nur noch ganz geringe Mengen von Selen vor.

3. Beim Behandeln des Glührückstandes mit Salpetersäure löst sich nicht nur das Silber auf, sondern auch ein Teil des darin eventuell noch enthaltenen Selen.

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 98, S. 182.

²⁾ Diese Zeitschr., Bd. 98, S. 183, 184.

³⁾ Diese Zeitschr., Bd. 98, S. 185.

4. Die Angabe, daß Selensäure durch Behandeln mit Salzsäure und Reduktion mit schwefeliger Säure nicht vollständig reduziert wird, ist unzutreffend.¹⁾

Wie Gaßmann daher bei den von ihm ausgeführten quantitativen Bestimmungen so gut übereinstimmende Zahlen finden konnte, ist unerklärlich.

In der Arbeit vermißt man aber auch den sicheren qualitativen Nachweis des Selens.

Immerhin aber wäre es denkbar, daß das Selen sich, wie das Jod, zuweilen in Pflanzen vorfindet. Es wurden daher eine große Anzahl Versuche angestellt, um diese Frage zu prüfen.

Um allen Einwänden zu begegnen, wurde genau nach den Angaben Gaßmanns verfahren, obgleich man sich sagen mußte, daß das Verfahren höchst unzulänglich war. Beim Behandeln von pflanzlichen Objekten mit Salzsäure entstehen so viel Huminsubstanzen, daß das Selen wohl von diesen zurückgehalten werden könnte.

Richtiger ist es entschieden, wenn man das Untersuchungsmaterial sorgfältig verbrennt und, durch geeignete Behandlung der Asche, das Selen in Selenige- bzw. in Selensäure überführt.

Selenigeschwefelsäurelösung gibt mit einigen Alkaloiden intensive Farbenreaktionen, nämlich mit:

Codein: grün bis blaugüne Färbung;

Colchicin: intensive Gelbfärbung;

Veratrin: je nach Versuchsbedingungen rote, kirschrote bis blau-rote Färbung.

Außerdem fanden wir, daß Selensäure durch Kochen mit Hydrazinsulfat langsam zu Selen reduziert wird.

Wir benützten diese Erscheinungen zum Nachweis von Selen.

Mit Hilfe der Codeinreaktion lassen sich mit absoluter Sicherheit noch 0,02 mg Selen nachweisen, wenn man diese kleine Menge zu einer größeren Masse von Salzen hinzufügt.

Zu Beginn unserer Untersuchungen überzeugten wir uns durch blinde Versuche, daß die angewandten Reagentien völlig selenfrei waren.

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 98, S. 184.

Über den von uns eingeschlagenen Weg ist folgendes anzuführen.

Fein gemahlenes, bei 50° getrocknetes Pflanzenmaterial, welches noch einen zwischen 6—9% schwankenden Wassergehalt hatte, wurde mit einer Lösung von 10 g Natriumnitrat und 20 g Natriumcarbonat in 100 ccm Wasser gut durchgemischt und in einem Platintiegel oder, bei größeren Mengen, in einer Nickelschale bzw. in einer Silberschale vorsichtig eingeäschert, ohne stark zu glühen. Nach dem Erkalten wurde wiederholt mit heißem Wasser ausgezogen, der kohlige Rückstand getrocknet und unter Zusatz von etwas fester Soda und Kaliumnitrat vollständig verascht, der Rückstand in Wasser gelöst, beide Lösungen vereinigt und unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure mehrmals zur Trockene eingedampft, um die Salpetersäure vollständig zu entfernen und die vorhandene Selensäure in Selenige-Säure überzuführen. Die Salze wurden in 300—400 ccm Wasser gelöst und unter Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei in allen Fällen ein Niederschlag auftrat, der bei Anwendung eines Platintiegels zum Einäschern zum Teil Platinsulfid, beim Gebrauch eines Silbertiegels Silbersulfid enthielt. (Da das gebildete Silberchlorid sich in der großen Menge des entstandenen Natriumchlorids auflöste.)

Die entstandene braune Fällung wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und das Filter unter Zusatz von Salpeter-Soda sorgfältig verbrannt, die Asche in Wasser gelöst und mit konzentrierter Salzsäure wiederholt eingedunstet, sodann mit konzentrierter H_2SO_4 erwärmt, bis alle Salzsäure wieder entfernt war.

Ca. $\frac{2}{3}$ der Masse prüften wir direkt mit Codein, bzw. Colchicin; den Rest nach Zusatz von 0,01—0,02 mg Selen in Form von Seleniger-Säure. In letzteren Fällen, niemals aber ohne Zusatz von Seleniger-Säure, trat mit Codein eine tief-grüne bis blau-grüne, mit Colchicin eine intensive Gelbfärbung auf.

Wir haben uns aber auch überzeugt, daß man ganz kleine Mengen von Selen, die man pflanzlichen Objekten hinzufügt, nach dem angegebenen Verfahren wiederfindet. Bei einer Reihe

von Versuchen veraschten wir 30—50 g Pflanzenmaterial unter Zusatz von 2—0,5 mg Seleniger-Säure und verfahren wie angegeben; wir konnten dann mit Hilfe der angegebenen Alkaloide das Selen wieder auffinden, in manchen Fällen auch mit Hilfe von schwefeliger Säure als Selen abscheiden, wobei schätzungsweise die angewandte Menge des zugesetzten Selens wiedergefunden wurde.

Auf diese Weise wurden mit ganz geringen Abänderungen 35 Versuche mit Spinat, Getreide, Klee, Kartoffeln, Knochen ausgeführt.

Es konnte mit bestem Willen in keinem der vielfach untersuchten Materialien Selen aufgefunden werden; selbst bei Anwendung von großen Mengen Untersuchungsmaterial.

Das gleiche Resultat wurde erzielt, als wir ganz genau nach den Angaben von Gaßmann verfahren.

Es wäre immerhin denkbar, daß das Selen in so minimalen Mengen in der Pflanze vorkommt, daß es sich des Nachweises entzieht.

Um zu prüfen, ob das Selen im Stoffwechsel des tierischen Organismus eine Rolle spielt, wurden 10 verschiedene Harnproben, herrührend von 3 verschiedenen Versuchspersonen, unter Zusatz von Soda eingedunstet, dann mit Salpeter und Soda verbrannt und die Asche genau wie angegeben auf Selen untersucht.

Gaßmann findet in 200 ccm Harn 0,0016—0,0024 g Selen.

Wir verwendeten für unsere Versuche mindestens 1 Liter; jeder Versuch wurde 2—3 mal wiederholt; es wurde in keinem Falle mit Hilfe der Codeinprobe (etc.) Selen aufgefunden. Wohl aber fanden wir das Selen wieder, als wir zu einem Liter 2—3 mg Selenigsäure-Anhydrid hinzufügten.

Bei einer anderen Versuchsprobe wurde der Harn buchstäblich nach Gaßmanns¹⁾ Angaben untersucht; Selen wurde nicht aufgefunden.

Auch in Knochen konnten wir kein Selen auffinden; fügte man den Knochen aber kleine Mengen Selen zu, so wurde es nach unserem Verfahren wieder gefunden.

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 98, S. 185.

Zuletzt wurde noch 1 Liter Harn nach Gaßmann mit und ohne Zusatz von 3 mg Se behandelt; da wo wir es hinzugefügt hatten, wurde es wieder gefunden.

Es erledigt sich somit auch die Angabe über das Vorkommen von Selen im Regenwasser und Eis.¹⁾

Die Angaben über Selendioxalsäure können hier füglich übergangen werden. In dieser Arbeit wird z. B. behauptet, daß man die Selenige-Säure von der Oxalsäure mit Hilfe von Alkohol trennt, wobei letztere eine unlösliche Oxoniumverbindung bilden soll. Seite 212 Zeile 6 von oben enthält einen auffallenden Widerspruch. Es ist daher unerklärlich, auf welche Weise die genauen Analysenzahlen erhalten wurden. Auf Grund der zahlreichen Versuche an verschiedenen pflanzlichen Objekten muß die in der Überschrift gestellte Frage folgendermaßen beantwortet werden: Selen findet sich im pflanzlichen Organismus entweder gar nicht oder nur zuweilen in so geringen Mengen, daß der Nachweis nicht gelingt. Jedenfalls aber darf behauptet werden, daß das Selen für die Pflanze ebenso entbehrlich ist wie das Jod.

Da das Selen auch von uns niemals im Harn aufgefunden werden konnte, so spielt es auch im normalen Stoffwechsel des tierischen Organismus keine Rolle.

¹⁾ Helvetica Chimica Acta Volumen I. Fasciculus Primus.