

Zum Nachweis des Selens im Menschen-, Tier- und Pflanzenorganismus.

Von

Th. Gaßmann, Zürich.

(Der Redaktion zugegangen am 2. August 1919.)

Der Umstand, daß mir erst anfangs Juli 1919 die Veröffentlichung¹⁾ des Aufsatzes „Findet sich Selen im pflanzlichen und tierischen Organismus?“ von R. Fritsch, Assistent bei Herrn Professor Dr. E. Winterstein, zur Kenntnis gekommen ist, brachte es mit sich, daß ich die Korrektur und Widerlegung desselben anscheinend spät der Redaktion übergeben konnte.

Selen ist in der Knochen- und Zahnasche, ebenso in der Pflanzenasche in oxydischer, komplexer Form²⁾ vorhanden, in einer Form, die das Selen nicht auf dem einfachen Wege durch Bildung der selenigen Säure und Reduktion dieser Verbindung mittels Zinnchlorür oder Schwefeldioxyd zu Selen nachweisen läßt. Um dies zu erreichen, muß vorerst der oxydische Selenkomplex aus der Asche herausgeschält und sodann, wie ich in folgendem in gedrängter Kürze dartue, etappenweise verarbeitet werden.

Werden 5 g rein weiße Knochen- oder Zahnasche, ebenso Pflanzenasche 2 Tage mit absolutem Alkohol digeriert, so enthält der gut filtrierte, klare, alkoholische Auszug den auf-

¹⁾ Diese Zeitschr. Bd. 104, Heft 1 (1918).

²⁾ Nach meinen bisher gemachten Beobachtungen ist es möglich, daß dem Selenkomplex vor der Veraschung der Substanz die Formel $\begin{pmatrix} \text{SeO} \\ \text{SeO} \end{pmatrix} \text{Se}$ zukommt, wobei letztere auf Grund von Analysen mit einer organischen Komponente, dem Lecithin, in Verbindung stehen dürfte.

gelösten Selenkomplex und das Magnesium. Der beim Verdampfen der alkoholischen Lösung im Porzellantiegel verbleibende sirupartige, bräunlichgelbe Rückstand wird gelinde erhitzt, bis er bräunliche Farbe angenommen hat, und sodann in Königswasser gelöst. Durch Behandeln dieser Lösung — der Überschuß von Säure wird selbstredend entfernt — mit Schwefelwasserstoff wird der Selenkomplex unter Bildung eines gelben Niederschlags vom Magnesium getrennt. Oxydiert¹⁾ man diesen gelben Niederschlag mit starker, rauchender Salpetersäure und fällt die dadurch gebildete Selensäure, die noch in Verbindung mit einer oxydischen Form des Selens steht, mit Silbernitratlösung, so scheidet sich sofort ein voluminöser, weißgrauer Niederschlag ab, dessen Abbau als Endprodukt braunes Selenoxyd ergibt. Letzteres kann, wenn es mit Wasser so lange ausgewaschen wird, bis im Filtrat kein Silber mehr nachgewiesen werden kann, nach 2 Methoden zu Selen reduziert werden.

1. Filter samt Selenoxydniederschlag werden im Porzellantiegel verascht, der Rückstand mit 10 ccm Wasser gelinde erwärmt und filtriert. Die klare Lösung enthält das Selenoxyd, das beim Verdampfen der Flüssigkeit als weiße, kristalline Masse zurückbleibt. Mischt man dieser etwas metallisches Natrium bei, so tritt nach einiger Zeit besonders beim Erwärmen eine äußerst fein verteilte schwarze, auch etwa rotbraune Abscheidung von Selen in die Erscheinung.

(In analoger Weise läßt sich auch das braune Selenoxyd reduzieren, insofern sämtliches Silbernitrat durch Dekantieren entfernt worden ist.)

2. Das braune Selenoxyd wird auf dem Filter durch Erhitzen in Königswasser gelöst und die Lösung vollständig

¹⁾ Der Analysengang ist von hier ab bis zur Selen- bzw. Selenoxydabscheidung derselbe, wie ich ihn bereits Diese Zeitschr. Bd. 98, S. 183, 184 beschrieben habe und wie er demnächst in einer zur Drucklegung aufgelegten Arbeit erscheinen wird. Neu ist dabei nur, daß die am Schlusse der Analyse dargestellte salpetersaure Lösung zwecks vollständiger Abscheidung des SeO unter Zugabe einiger Tropfen Silbernitratlösung bis zum Kochen erhitzt wird.

eingedampft. Der schwach bräunlich aussehende Rückstand wird mit wenig Wasser gelinde erwärmt und im Reagensglas unter Zugabe von wenig Natriumhydroxyd bis zum Kochen erhitzt. Die hier zu Tage tretende Selenabscheidung, ebenfalls von schwarzer, auch etwa rotbrauner Farbe, ist erst nach 24 Stunden infolge ihrer äußerst feinen Verteilung deutlich bemerkbar.

Beide Reduktionsmethoden eignen sich, da hierbei zu sehr mit Verlusten zu rechnen ist, nur für die qualitative Bestimmung des Selens.

Für die quantitative Bestimmung kommt das Selenoxyd in Betracht.

Unterzieht man die einzelnen Phasen der Analyse einer eingehenden Beurteilung, so gelangt man zu der Überzeugung, daß sie auf Grund von Literaturangaben bekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Selens und seinen Verbindungsformen entsprechen.

Als solche sind zu nennen:

1. Die Löslichkeit des Selens bzw. des oxydischen Selenkomplexes in Alkohol (ein bekanntes Verhalten des Selens, ebenso des Selendioxydes gegenüber Alkohol).
2. Der sirupartige, bräunlichgelbe eingedampfte Rückstand des in Alkohol gelösten Selenkomplexes entspricht Vorgängen, wie man sie beim Selendioxyd wiederfindet.
3. Der durch Behandeln dieses in Königswasser gelösten braunen Rückstandes mit Schwefelwasserstoff erhaltene gelbe Niederschlag ist charakteristisch für den Nachweis des Selens. Im Zusammenhang damit dürfte die Bildung einer selenigen Säure stehen, die indes noch in Verbindung mit einer oxydischen Form des Selens sich befindet. (Ihre nähere Untersuchung ist im Gange.)
4. In analogem Sinne ist auch die Bildung der Selensäure aufzufassen.

Sie tritt nicht als gewöhnliche Selensäure auf, sondern in Verbindung mit einer oxydischen Form des Selens, wo-

durch die leichte Fällung derselben mit Silbernitrat ermöglicht wird und eine Verflüchtigung von Selen beim Glühen des Silberniederschlags nicht in Betracht kommen kann.

Dies hat Fritsch vollständig übersehen, d. h. einer Kritik Raum gegeben, die eigentlich als gegenstandslos zu bezeichnen ist. Auch dann noch, wenn im vorliegenden Falle nur Selensäure bzw. Silberselenat vorläge, so wäre die Behauptung von Fritsch, daß solche Salze beim Glühen sich zersetzen und nur Spuren von Selen zurücklassen, auf Grund von Literaturangaben unzutreffend. Nach diesen¹⁾ ertragen im Gegensatz zu Fritsch die Selenate meistens die Glühhitze ohne Zersetzung.

Die von Fritsch angehobene Kritik²⁾ meiner Selendioxyd-oxalsäure³⁾ kann ich füglich übergehen, da Fritsch keine experimentelle Nachprüfung derselben vorgenommen hat; seine Erwägungen sind somit nur theoretischer Natur, die aber im direkten Widerspruch zum Experiment stehen.

Meine frühere Methode zur Bestimmung des Selens in der Asche hatte den Nachteil, daß sie zu ihrer Durchführung ein großes Untersuchungsmaterial (50 g) — für Pflanzenaschen eine außerordentlich mühsam zu erreichende Menge — benötigte, wobei trotzdem die Ausbeute an Selen äußerst gering war. Diese Nachteile habe ich nunmehr beseitigen können, wodurch eine wesentliche Verbesserung meiner früheren Methode eingetreten ist.

¹⁾ Gmelin-Kraut's-Handbuch der anorg. Chemie Bd. 1 Abt. I, S. 780 (1907).

²⁾ Diese Zeitschr. Bd. 104, Heft 1, S. 64 (1918).

³⁾ Diese Zeitschr. Bd. 100, Heft 3 und 4, S. 209 (1917).