

## Zur quantitativen Bestimmung des Selens.

Von

Fritz Wrede.

(Aus dem physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen.)  
(Der Redaktion zugegangen am 15. März 1920.)

Der Mangel an einem zuverlässigen und schnell ausführbaren Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Selens in organischen Substanzen ist oft empfunden worden. H. Meyer<sup>1)</sup> ist der Meinung, daß es eine allgemein anwendbare genaue Methode überhaupt noch nicht gebe.

Nach den bisher geübten Verfahren<sup>1)</sup> wird die Substanz meist mit Salpetersäure im Schießrohr oxydiert und nach Entfernen der Salpetersäure das Selen in elementarer Form abgeschieden und gewogen<sup>2)</sup>. Auch wird die durch Oxydation entstandene selenige Säure in ihr Silbersalz übergeführt und dieses entweder direkt gewogen<sup>3)</sup> oder maßanalytisch bestimmt<sup>4)</sup>.

Die hier beschriebene Methode, die sich in wesentlichen Punkten an die von Pregl für die Bestimmung der Schwefelsäure<sup>5)</sup> anlehnt, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz im Rohr mit Sauerstoff unter Benutzung von Platin als Ka-

<sup>1)</sup> Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen S. 303 (1916); s. a. F. v. Konek und O. Schleifer, Ber. Bd. 51, S. 852 (1918).

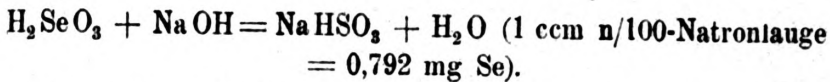
<sup>2)</sup> H. Bauer, Ber. Bd. 48, S. 507 (1915).

<sup>3)</sup> Becker und Meyer, Ber. Bd. 37, S. 2551 (1904).

<sup>4)</sup> Frerichs, Arch. Bd. 240, S. 656 (1902); Chem. Zentralbl. 1903 Bd. I, S. 418; Lyons und Shinn, Am. soc. Bd. 24, S. 1087 (1902); Chem. Zentralbl. 1903 Bd. I, S. 197.

<sup>5)</sup> F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse S. 122 (1917); Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Abderhalden, Bd. 9, S. 723 (1919).

talysator verbrannt wird. Die entstandene selenige Säure wird mit  $n/100$ -Natronlauge titriert. Als Indikator eignet sich Methylorange, gegen das das saure Natriumselenit neutral reagiert.



Versuche, mit anderen Indikatoren auf das neutrale Salz zu titrieren, mißlingen.

Die Methode ist auch brauchbar zur quantitativen Bestimmung von Schwefel neben Selen. Der Schwefel wird dann zu Schwefelsäure oxydiert<sup>1)</sup>, die Gesamtsäure titriert, und danach die Schwefelsäure als Bariumsulfat gravimetrisch bestimmt. Der Wert für Selen ergibt sich aus der Differenz der gefundenen gesamten Säure und der aus dem Bariumsulfat errechneten. Zu bemerken ist, daß bei der Verbrennung keine Selenensäure entsteht.

Enthält die zu analysierende Substanz Stickstoff oder Halogene, so ist die Titration nicht ausführbar. Die selenige Säure kann dann in stark salzsaurer Lösung mit Natriumsulfit reduziert und das Selen gravimetrisch bestimmt werden. Da die Fehlerquelle der älteren Methoden zum Teil darin beruht, daß beim Entfernen der bei der Oxydation benutzten Salpetersäure selenige Säure sich verflüchtigt, wird man auch hier mit der Verbrennungsmethode genauer bestimmen können. Nebenbei ist die Verbrennung schneller ausführbar als die Oxydation im Bombenrohr.

Die Methode hat weiter den Vorteil, daß man, falls die selenige Säure titriert werden kann, nur recht geringe Mengen Substanz (20—60 mg je nach Selengehalt) anzuwenden braucht. Für die meisten Bestimmungen genügt aber das Abwiegen auf einer guten Analysenwaage völlig, wobei allerdings die Zehntelmilligramme genau bestimmt werden müssen. — Eine Selenbestimmung durch Titration kann in 50 Minuten ausgeführt werden.

Als Verbrennungsrohr wird ein sogen. „Perlenrohr“ nach F. Pregl<sup>1)</sup> von etwa 7 mm lichter Weite benutzt. Die Perlen

<sup>1)</sup> F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse S. 107 (1917);

werden vor der Verbrennung mit Wasser benetzt und dienen zum Auffangen der selenigen Säure. Der leere Rohrteil wird wie bei der Schwefelbestimmung nach Pregl mit 1—2 5 cm langen „Sternen“ aus dünnem Platinblech beschickt. In der Mitte zwischen den „Sternen“ und der Öffnung des Rohres liegt das Schiffchen mit der Substanz. Zur Kontrolle der Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes, der direkt aus dem Gasometer entnommen werden kann, dient ein kleiner Blasen-zähler. Es sollen etwa 8—10 ccm Sauerstoff in der Minute eingeleitet werden.

Das zu verwendende destillierte Wasser wird frisch ausgekocht und mit Methylorange kräftig angefärbt. Es wird dann mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge ein Farbton erzeugt, der soeben nicht mehr rein gelb ist. (Es empfiehlt sich, zum Vergleich der Farben — auch bei der Titration selbst — ein Kölbchen von etwa gleicher Größe mit rein gelber, also alkalischer Lösung bereit zu stellen.) Mit diesem neutralen Wasser wird eine Spritzflasche gefüllt.

Zur Bereitung der n/100-Natronlauge verdünnt man n 10-Lauge mit dem Methylorange-Wasser auf das 10fache.

Vor dem ersten Gebrauch wird das Verbrennungsrohr mit Lauge und mit Säure behandelt, dann mit dem Methylorange-Wasser gut ausgespritzt. Das Rohr wird nicht weiter getrocknet, nachdem man überschüssiges Wasser durch Ausblasen entfernt hat. Über das kapillare Ende des Rohres stülpt man ein Erlenmeyer-Kölbchen, in das nachher die selenige Säure gespült wird. Nach Einführen der frisch ausgeglühten Platinsterne und des Schiffchens wird das Rohr über den Platinsternen zur hellen Rotglut erhitzt und die Substanz im Sauerstoffstrom recht langsam verbrannt. Die selenige Säure scheidet sich in glänzenden, weißen Kristallen am Anfang des Perlenrohres ab. Das Auftreten von rotem Selen oder von Kohle ist ein Zeichen dafür, daß man zu schnell verbrannt hat. Wenn alles verbrannt ist, läßt man im Sauerstoffstrom erkalten. Nach Entfernen des Schiffchens und der

Sterne spült man die selenige Säure durch Ausspritzen mit Methylorange-Wasser in das Erlenmeyer-Kölbchen, wobei zuletzt das Waschwasser seine Farbe behalten muß. Hierauf titriert man bis zur reinen Gelbfärbung mit n/100-Natronlauge (Vergleich mit der alkalischen MethylorangeLösung!).

Enthält die Substanz neben Selen Schwefel, so benetzt man durch Ansaugen das Perlenrohr mit neutralem 5%igem Wasserstoffsperoxyd (Schwefelbestimmung nach Pregl). Es wird dann wie sonst verbrannt und titriert, danach die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt, nach einigen Stunden heiß in einen kleinen Goochtiiegel filtriert und gewogen.

Die Platinsterne sind nach jeder Verbrennung zu glühen, event. auch mit Königswasser anzuätzen, da sie durch das Selen oftmals einen leichten Beschlag erhalten, der offenbar ihre katalytische Wirkung vermindert. Entweicht aus der Kapillare des Verbrennungsrohres etwas weißer Rauch, so ist dies das Zeichen einer solchen „Vergiftung“. Trotz dieses Rauches gaben derartige Analysen aber bisher richtige Werte.

#### Analysenbeispiele.

1. Selenisotrehalose  $C_{12}H_{22}O_{10}$  Se. 31,5 mg : 7,75 n/100-NaOH = 19,49 Se. Ber. 19,54 Se.
2. Octaacetylselenisotrehalose  $C_{28}H_{38}O_{18}$  Se. 52,2 mg : 7,05 n/100-NaOH = 10,70 Se. Ber. 10,68 Se.;
3. Triselenoformaldehyd  $(CH_2Se)_3$ ). 29,32 mg : 31,4 n/100-NaOH = 84,82 Se. Ber. 84,98 Se.
4. Lacton der Diphenyl-selenoxyd-di-o-carbonsäure  $C_{14}H_8O_4$  Se.<sup>2)</sup> 32,2 mg : 10,0 n/100-NaOH = 24,60 Se. Ber. 24,81 Se.
5. 11,98 mg Sulfonal + 62,6 mg Selenisotrehalose : 36,1 n/100-NaOH + 24,4 mg  $BaSO_4$ . Gef. 27,98 S, 19,22 Se; Ber. 28,10 S, 19,54 Se.
6. 34,2 mg Selenisotrehalose + 38,0 mg Thioisotrehalose : 29,4 n/100-NaOH + 24,5 mg  $BaSO_4$ . Gef. 8,86 S, 19,45 Se; Ber. 8,95 S, 19,54 Se.

<sup>1)</sup> Dieser Körper, der noch nicht beschrieben ist, wurde mir — ebenso wie der folgende — von Herrn Dr. Schoeller-Tübingen überlassen, wofür ich ihm auch hier danken möchte.

<sup>2)</sup> Lesser und Weiß, Ber. Bd. 46, S. 2649 (1913); Ber. Bd. 47, S. 2510 u. 2515 (1914). Die Selenbestimmungen gaben dort zu hohe Werte.