

Zur Mikrobestimmung des Selens in organischen Verbindungen.

Von Sumio UMEZAWA.

(Eingegangen am 20. März, 1939.)

Wrede⁽¹⁾ hat das Selen in organischen Verbindungen, wie bei der Schwefelbestimmung nach Pregl, unter Benutzung von Perlenrohr und Platinkontaktsternen bestimmt und dabei wurde die entstandene selenige Säure mit Alkali titriert. Enthält aber die Substanz Stickstoff oder Halogene, so ist die massanalytische Methode nicht ausführbar.

Danach haben Drew und Porter⁽²⁾ die Substanz im Cariusrörchen mit Salpetersäure oxydiert, die selenige Säure in salzsaurer Lösung mit Schwefeldioxyd reduziert, und das Selen in elementarer Form gewogen. Doch scheint hier, dass der Gebrauch konzentrierter Salpetersäure bei der Oxydation im Bombenrörchen und die Fällung des Selens mit Schwefeldioxyd möglichst vermieden werden soll.

In vorliegender Mitteilung empfehle ich eine allgemein ausführbare Methode, die für die Selenbestimmungen von Halogen- und Nitroderivaten des Selenophens⁽³⁾ und der Selenophthene⁽⁴⁾ verwendet wird. Ich habe Spiralenrohr nach Pregl benutzt, die selenige Säure in stark salzsaurer Lösung mit Natriumsulfit reduziert, und das Selen gravimetrisch bestimmt.

Ausführung. Man verfährt im allgemeinen folgendermassen. Man wägt die Substanz, so dass sie 3–5 mg. Selen enthält.⁽⁵⁾ Die Spirale⁽⁶⁾ wird zuerst vor der Verbrennung mit reinem Wasser benetzt, um die selenige Säure aufzufangen. Die Platinkontaktsterne werden in den leeren Rohranteil eingeführt. Zuerst substituiert man die Luft im Rohre durch Sauerstoff in 3–5 Minuten und bringt dann die im Platinschiffchen abgewogene Substanz in das Rohr ein. Hierauf vollzieht man sehr langsam die Verbrennung im Sauerstoffstrom. (40–50 Blasen in 1 Minute).⁽⁷⁾ Nach beendet Verbrunnung verlöscht man die Flammen und lässt im Sauerstoffstrom erkalten. Man entfernt den Kautschukstopfen und zieht das Schiffchen und die beiden Platinkontakte aus dem Rohre. Dann spannt man das Spiralenrohr unter einem spitzen Winkel gegen die Vertikale so ein, dass die Spitze des Spiralenrohres im Inneren des weiten Reagensglases⁽⁸⁾ endet, und wäscht vorsichtig den Spiralenan-

(1) F. Wrede, *Z. physiol. Chem.*, **109** (1920), 272; H. Meyer, "Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen," V. Aufl., 205.

(2) H.D.K. Drew und C.R. Porter, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 2091.

(3) H. Suginome und S. Umezawa, dies Bulletin, **11** (1936), 157; S. Umezawa, dies Bulletin, **11** (1936), 777.

(4) Noch nicht veröffentlicht.

(5) Für die Abwägung von flüchtigen Flüssigkeiten verwendet man Capillaren. Siehe F. Pregl, "Die quantitative organische Mikroanalyse," IV. Aufl., 62, (1935).

(6) Siehe F. Pregl, *loc. cit.*, 115.

(7) Verwendet wurde ein Blasenzähler von gleicher Grösse wie der von F. Pregl (*loc. cit.*, 26.) bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung benutzte.

(8) F. Pregl, *loc. cit.*, 119.

teil mit destilliertem Wasser dreimal. Zu der gesammten Flüssigkeit von etwa 30 c.c. versetzt man 7 c.c. reiner konzentrierter Salzsäure und erhitzt 5 Minuten im siedenden Wasserbade. Zu der abgekühlten Lösung fügt man dann 3 c.c. gesättigte Natriumsulfitlösung⁽⁹⁾ hinzu, wobei sich das Selen zuerst als amorphe rote Modifikation abscheidet. Durch Erhitzen aufs neue im siedenden Wasserbade während 30–40 Minuten ballt sich die schwarze Selenmodifikation und ist nach einstündigem Stehenlassen filtrierbar. Für die Filtration habe ich wie Drew und Porter das Filterröhren nach Pregl benutzt und sie mit Hilfe eines Hebers, ebenso wie bei der Halogenbestimmung nach Pregl, durchgeführt. Nach beendeter Filtration wäscht man das Innere des Filterröhrens mit destilliertem Wasser und dann mit Alkohol dreimal. Nun wird im Regenerierungsblock 10 Minuten auf 105–110° getrocknet und nach Ablauf von 20 Minuten nach dem Abwischen gewogen.

Berechnung der Analyse: $\log \% \text{ Se} = \log (\text{gef. Selen}) + (1 - \log \text{Substanz})$

Beispiele.

Nr.	Substanz in mg.		Gef. Se mg.	Gef. Se %	Fehler in %
1	Selenophen	C ₄ H ₄ Se	4.848	2.909	60.01
2	Monochlorselenophen	C ₄ H ₃ ClSe	11.421	5.420	47.46
3	Tetrabromselenophen	C ₄ Br ₄ Se	29.251	5.172	17.68
4	β-Nitroselenophen	C ₄ H ₃ O ₂ NSe	8.895	4.008	45.06
5	Monobromdinitroselenophen	C ₄ HO ₂ N ₂ BrSe	15.816	4.137	26.22

Bei dem beschriebenen Verfahren ist es wichtig die Substanz, die 3–5 mg. Selen enthält, zu wägen. Die Anwesenheit von Halogenen oder Stickstoff (!) beeinträchtigt nicht dieses Verfahren.

Es sei mir erlaubt, Herrn Prof. H. Suginome für seine Ratschläge zu dieser Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen.

*Chemisches Institut
der Kaiserlichen Hokkaido-Universität,
Sapporo.*

(9) Reines Präparat von Merck wurde verwendet.