

# Mikrorespirationsapparat zur gleichzeitigen Bestimmung von $O_2$ und $CO_2$ .

Von J. Frhrn. v. Ledebur.

(Aus d. physiolog. Institut d. Universität Breslau, Vorst. Prof. WINTERSTEIN.)

(Eingelangt am 22. Mai 1929.)

Die für die Atmungsmessung überlebender Organe benutzten Mikrorespirationsapparate ähneln sich, was die Messung des geatmeten Sauerstoffes betrifft. Als Grundprinzip kommt eigentlich nur die volumetrische Gasmessung dabei in Betracht. Die für diese Zwecke fast ausschließlich benutzten Apparate, das THUNBERG-WINTERSTEIN'sche Mikrorespirometer<sup>1)</sup> und der WARBURG'sche Apparat<sup>2)</sup>, unterscheiden sich nur durch die Art und Weise der Kompensierung von Temperatur und Barometerstandsänderungen während des Versuches. Die mit beiden erzielbare Genauigkeit beträgt maximal etwa 0,5 bis 0,2 cmm  $O_2$ .

Anders ist es bei der Bestimmung der Kohlensäure. Hier ist die Zahl der beschriebenen Apparate fast ebenso groß wie die Zahl der dabei verwendeten Prinzipien. Diese Tatsache und die verhältnismäßig große Zahl der beschriebenen Methoden zeigen schon, daß es nicht ganz leicht ist, Kohlensäure mit ausreichender Genauigkeit und mit verhältnismäßig einfachen Methoden zu bestimmen.

TASHIRO<sup>3)</sup> beobachtete bei seinem Biometer mit der Lupe die Trübung, die ein  $CO_2$ haltiges Gasgemisch in einem Tröpfchen  $Ba(OH)_2$  durch ausfallendes Karbonat hervorruft, und konnte so  $CO_2$ -Mengen bis zu  $1 \cdot 10^{-7}$  g (also etwa = 0,05 cmm) bestimmen. Ob diese allerdings überraschende Genauigkeit mit dieser Methode zu erreichen ist, wird von manchen Seiten angezweifelt. Dabei ist aber zu beachten, daß die von TASHIRO angestellten Kontrollversuche gut übereinstimmten und auch die mit dieser Methode gefundenen Resultate in gutem Einklang mit Ergebnissen stehen, die mit anderen Methoden gefunden wurden. — Die Kohlensäure

<sup>1)</sup> WINTERSTEIN. Ztschr. biol. Techn. u. Meth. III. 246 (1913).

<sup>2)</sup> WARBURG. Biochem. Ztschr. 142. 317 (1923); Biochem. Ztschr. 152 51 (1924).

<sup>3)</sup> TASHIRO. Amer. J. Physiol. 32. 137 (1913).

als Säure wurde von HAAS<sup>4)</sup>, MOORE<sup>5)</sup>, OSTERHOUT<sup>6)</sup>, IRWIN<sup>7)</sup> und später von PARKER<sup>8)</sup> mit Hilfe einer Indikatormethode bestimmt, indem die Zeit zwischen dem Farbumschlag von pH 7,8 bis zu pH 7,4 der Indikatorlösung (Phenolsulphthalein) gemessen wurde.

Während bei HAAS und MOORE das atmende Gewebe in der mit dem Indikator versehenen Ringerlösung sich befand, so daß also auch andere ausgeschiedene fixe Säuren an dem Farbumschlag beteiligt sein konnten, befand sich bei den letzteren Autoren das atmende Gewebe außerhalb der Flüssigkeit. Die gebildete Kohlensäure wurde durch Durchperlenlassen (OSTERHOUT, IRWIN) oder durch Schütteln (PARKER) in der darunter befindlichen 0,0001 n Natriumbikarbonatlösung, die den Indikator enthielt, zur Absorption gebracht. PARKER gibt an, mit dieser etwas veränderten Methode eine Genauigkeit von 0,001 mg (also etwa 0,5 cmm) CO<sub>2</sub> erreicht zu haben. In seiner letzten Arbeit<sup>9)</sup> mußte von PARKER die früher angegebene Berechnung der Kohlensäure aus dem Farbumschlag fallengelassen und die früher berechneten Werte mußten auf Grund von direkten Messungen experimentell eingeführter CO<sub>2</sub>-Mengen auf ein Viertel ihres Wertes reduziert werden. Da eine Erklärung für diese Abweichung von der Berechnung nicht vorliegt, ferner die genaue Beurteilung des Farbumschlages auf ziemlich erhebliche Schwierigkeiten stößt, scheint es fraglich, ob man mit dieser Methode die angegebene Genauigkeit zuverlässig erreichen kann, zum mindesten ist uns dies in eigenen Versuchen nicht gelungen.

Auch mit den oben erwähnten volumetrischen Mikrorespirationsapparaten kann die Kohlensäure gemessen werden.

So bestimmte GERARD<sup>10)</sup> die Kohlensäure in einer etwas modifizierten WARBURG'schen Apparatur manometrisch, indem er die während des Versuches gebildete und an Kalilauge gebundene Kohlensäure nach dem Versuch durch HCl austrieb. Eine sehr

<sup>4)</sup> HAAS. Science. 44. 105 (1916).

<sup>5)</sup> MOORE. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 15 (1917); Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 16 (1918); J. Gen. Physiol. 1. 613 (1919).

<sup>6)</sup> OSTERHOUT. J. Gen. Physiol. 1. 17.

<sup>7)</sup> IRWIN. J. Gen. Physiol. 3. 689 (1920/21).

<sup>8)</sup> PARKER. J. Gen. Physiol. 7. 641 (1925).

<sup>9)</sup> PARKER. Amer. J. Physiol. 86. 440 (1928).

<sup>10)</sup> GERARD. Amer. J. Physiol. 82. 381 (1927).

große Genauigkeit ist dabei nur schwer zu erreichen wegen der Schwierigkeit der exakten Austreibung aus der Lauge, außerdem besteht aber die Umständlichkeit, daß immer in einem Kontrollgefäß vor dem Versuch die praeformierte Kohlensäure aus der Kalilauge ausgetrieben und gemessen werden muß.

Ferner kann die Kohlensäure volumetrisch durch Berechnung bestimmt werden, indem zuerst die O<sub>2</sub>-Atmung, dann nach Weglassen der die CO<sub>2</sub> absorbierenden Kalilauge die Differenz zwischen CO<sub>2</sub>-Abgabe und O<sub>2</sub>-Aufnahme gemessen wird, und aus beiden dann die gebildete Kohlensäure berechnet wird.

Mikrotitrimetrische Methoden der CO<sub>2</sub>-Bestimmung, wobei eine Bindung der Kohlensäure an Bariumhydroxydlösungen von bestimmter Konzentration und Rücktitration derselben mit verdünnten Normalsäuren stattfindet, sind von KROGH-REHBERG<sup>11)</sup> (modifiziert von RAFFEL<sup>12)</sup> und von v. LEDEBUR<sup>13)</sup> angegeben worden. Die gebildete CO<sub>2</sub> wird dabei dauernd durch einen CO<sub>2</sub>-freien Gasstrom aus dem Atmungsgefäß durch Barytlauge geleitet. Die dabei erreichte Genauigkeit betrug bei RAFFEL 1,1 bis 5,5 cmm CO<sub>2</sub> bei Mengen von 0,1 bis 0,5 ccm CO<sub>2</sub>, bei v. LEDEBUR etwa 1,0 cmm CO<sub>2</sub>.

Alle die bisher beschriebenen Methoden mit ihrer mehr oder weniger großen Genauigkeit und Zuverlässigkeit haben den großen Nachteil, daß die gebildete CO<sub>2</sub> nicht gleichzeitig mit dem verbrauchten O<sub>2</sub> gemessen werden kann, was für sehr viele Gaswechselunternehmungen von großer Wichtigkeit ist. In neuerer Zeit sind nun einige Apparate angegeben worden, die die gleichzeitige CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Messung gestatten.

SLATER<sup>14)</sup> bestimmte den verbrauchten O<sub>2</sub> volumetrisch, die CO<sub>2</sub> elektrisch mit Hilfe eines Katharometers, dessen Prinzip (vgl. DAYNES<sup>15)</sup>) darauf beruht, daß sich der, mit der WHEATSTONEschen Brücke gemessene, elektrische Widerstand einer Platinspirale durch Veränderungen der umgebenden Atmosphäre verändert. Ein Wechsel von 0,01% CO<sub>2</sub> ist dabei noch sehr leicht feststellbar. (Die Grenze ist etwa 0,001%.) Bei einem Volumen der Respirationkammer von 10 ccm würde das eine Genauigkeit von 1,0 cmm

<sup>11)</sup> KROGH-REHBERG. Skan. Arch. 49. 167 (1926).

<sup>12)</sup> RAFFEL. J. of Biol. Chem. 74. 839 (1927).

<sup>13)</sup> v. LEDEBUR. Pflüger. Arch. 217. 235 (1927).

<sup>14)</sup> SLATER. J. of scient. Instr. III. 177 (1926).

<sup>15)</sup> DAYNES. Proc. of the Royal Soc. of L. A. XCVII. (1920.)

(Grenze etwa 0,1 mm)  $\text{CO}_2$  entsprechen. Die für die Ablesungen nötige Temperaturkonstanz beträgt  $0,2^\circ$ .

Die in der Technik schon bekannte Methode der  $\text{CO}_2$ -Bestimmung durch Absorption in  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und Messung der Leitfähigkeitsänderung dieser Lösung (vgl. CAIN und MAXWELL<sup>16)</sup> wurde von SPOEHR und MC. GEE<sup>17)</sup> in die biologischen Arbeitsmethoden eingeführt und von RAYMOND und WINEGARDEN<sup>18)</sup> und von FENN<sup>19)</sup> dann weiter ausgearbeitet.

Letzterer<sup>20)</sup> verband dann später die Leitfähigkeitsmethode mit der  $\text{O}_2$ -Bestimmung in einem modifizierten THUNBERG-WINTERSTEIN'schen Mikrospirometer, indem er die Kalilauge der Respirationsskammer durch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ersetzte und deren Leitfähigkeitsänderung maß.

Die Empfindlichkeit der  $\text{O}_2$ -Messung vergrößerte er durch Verengung der das Atmungs- und das Ausgleichsgefäß verbindenden Indexkapillare bis zu einer Genauigkeit von 0,03 mm. Nach unseren Erfahrungen an dem WINTERSTEIN'schen Spirometer muß die Möglichkeit einer Vergrößerung der Genauigkeit auf diese Weise bezweifelt werden. Die unerklärlichen Eigenwanderungen des Indextropfens, die auch bei den gewöhnlichen Apparaten mit einer Indexkapillaren von etwa 1 mm Durchmesser vorhanden sind, aber dort in die Fehlerbreite der Apparatur fallen, werden durch Verengung der Kapillaren so verstärkt, daß sich keine wesentliche Verfeinerung der Methode damit erzielen ließ. Die Genauigkeit der  $\text{CO}_2$ -Bestimmung wird von FENN mit 0,044 mm angegeben; allerdings soll dazu eine Temperaturkonstanz von  $0,001^\circ$  erforderlich sein, über deren Erzielung keine genauen Angaben gemacht werden.

Es schien uns daher wichtig, einen Mikrorespirationsapparat zur gleichzeitigen Ablesung von  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  zu konstruieren mit einer nach unseren Erfahrungen zuverlässig erreichbaren Genauigkeit von allerdings nur 0,5 bis 1,0 mm, die wohl für die meisten Mikrogaswechseluntersuchungen ausreicht. Dabei hielten wir es für nötig, die Grundlagen der Leitfähigkeitsbestimmung der Kohlensäure einer experimentellen Nachprüfung zu unterziehen.

<sup>16)</sup> CAIN, MAXWELL. J. of Industr. a. Engin. Chem. 11. 852 (1919).

<sup>17)</sup> SPOEHR u. MC. GEE. J. of Industr. a. Engin. Chem. 16. 128 (1924).

<sup>18)</sup> RAYMOND, WINEGARDEN. J. of biol. Chem. 74. 189 (1927).

<sup>19)</sup> FENN. Proc. of the Soc. f. exp. biol. a. med. 23. 714 (1926).

<sup>20)</sup> FENN. Amer. J. of Physiol. 84. 110 (1928).

Ausgegangen wurde beim Bau der Apparatur von einem WINTERSTEIN'schen Mikrorespirationsapparat<sup>21)</sup>, aus Atmungskammer und Kompensationsgefäß, beide durch die Indexkapillare verbunden, und dem an der Seite des Atmungsgefäßes sich befindenden Manometer bestehend. Dieses Atmungsgefäß besaß etwa einen Rauminhalt von 20 ccm. Für die CO<sub>2</sub>-Messung wurde es folgendermaßen geändert:

Die Elektroden wurden nicht in dem Boden des Gefäßes eingeschmolzen, da eine Reinigung des Apparats ohne Verschiebung der Elektroden und infolgedessen ohne Veränderung der Widerstandskapazität des Gefäßes sonst nicht möglich gewesen wäre. Sie wurden vielmehr mittels langer Glasstäbe an dem Glasstopfen des Gefäßes befestigt. Die Elektroden bestanden zum Schutze gegen auch noch so kleine Verschiebungen gegeneinander aus 1 mm dickem Platinblech und waren direkt (ohne Drahtverbindung) in den Halteglasstäben eingeschmolzen. Sie hatten rechteckige Form (10×5 mm) und waren so gebogen, daß sie der zylindrischen Wandung des Leitfähigkeitsgefäßes fast anlagen. Dieses war ein kleiner, becherförmiger Ansatz von 12 mm Höhe und 20 mm Durchmesser unten am Atmungsgefäß, der, wie die gesamte Apparatur aus Jenaer Glas, wegen dessen geringer Abgabe von löslichen Stoffen bestand und zur Aufnahme der Barytlauge diente. Die Elektroden saßen bei fest eingedrehtem Schliß dicht über dem Boden dieses Bechers, der mit 3 ccm der Barytlauge gerade gefüllt war. Es wurde so erreicht, daß die Lauge eine möglichst große Oberfläche für die CO<sub>2</sub>-Absorption besaß, andererseits die Elektroden noch von einer Laugenschicht von mehr als 5 mm Höhe bedeckt waren. Bei geringerer Höhe der bedeckenden Flüssigkeitsschicht genügte nämlich schon ein geringes Schrägstellen oder Schütteln des Apparats, um den Widerstand zwischen den Elektroden merklich zu ändern (infolge der Veränderung der Stromlinien oberhalb der Elektroden).

Die Elektroden wurden nur ganz wenig platiniiert, wie es gerade für ein deutliches Tonminimum nötig war. Stärkere Platinierung war wegen der Gefahr der Adsorption, die besonders bei so stark verdünnten Laugen eine nicht unbeträchtliche Rolle spielt, nicht möglich.

Der ganze Mikrorespirationsapparat wurde dauernd in einem

---

<sup>21)</sup> WINTERSTEIN. S. o.

Wasserbade geschüttelt. Die Temperatur wurde auf  $18^{\circ}$  C mit einer Genauigkeit von  $0,05^{\circ}$  gehalten, und zwar durch eine zweifache Regulation, nämlich einen großen Toluol-Gasregulator für die Heizung und einen Toluol-Wasserregulator (in OSTWALD-LUTHER<sup>22</sup>) angegeben), der eine Kühlung des Wasserbades durch kaltes Leitungswasser regulierte, da während eines großen Teiles des Tages die Zimmertemperatur höher als  $18^{\circ}$  war.

### Messung der Leitfähigkeit.

Die Messung geschah mit Hilfe einer KOHLRAUSCH-Brücke durch Bestimmung des Tonminimums mit dem Telephon. Die dabei verwendeten Abänderungen der Schaltung seien in folgendem beschrieben.

Als Wechselstromquelle wurde wegen seiner Unzuverlässigkeit und des störenden Geräusches kein Induktorium, sondern eine einfache Glimmlampenschaltung verwendet. (Für die Unterstützung beim Aufstellen dieses Schaltungsschemas bin ich Herrn Privatdozent Dr. Ing. BÜGE vom Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Breslau zu großem Dank verpflichtet.)

Parallel zu einer Glimmlampe Gl, deren im Gewinde befindlicher Vorschaltwiderstand entfernt worden war, wurde ein Kondensator K von etwa  $0,5$  Mikrofarad geschaltet. Nach Zwischenschaltung einer Verstärkerröhre R (Tel. R. E. 352), die als durch verschiedene starke Heizung variabler Widerstand diente, wurde die Glimmlampe an das Gleichstrom-Stadtnetz von  $220$  Volt angeschlossen. Durch Variation des Kondensators oder der Röhrenheizung konnte eine beliebige Schwingungszahl der Kondensatorentladungen durch die Glimmlampe erreicht werden. Die Koppelung an die Brücke geschah mittels eines Induktionsapparats, dessen sekundäre Spule  $S_2$  in den Glimmlampenkreis, die primäre  $S_1$  in den Brückenkreis geschaltet wurde.

Zur Verstärkung diente ein Zweiröhren-Niederfrequenzverstärker V (Siemens-Halske R f v l), dessen Gitterspannung mit dem 0-Pol verbunden war. Zur Ausgleichung der Blindkapazitäten in den Brückenweigen, die für ein gutes Tonminimum äußerst störend sein können, wurden parallel zu dem Vergleichswiderstandskasten R ein Drehkondensator  $C_1$  von  $1000$  cm und parallel zu dem Widerstandsgefäß W ein Blockkondensator  $C_2$  von

<sup>22</sup>) OSTWALD-LUTHER. Phys.-Chem. Messungen. 4. Aufl. S. 132.

1000 cm geschaltet. Durch kleine Veränderungen dieser Ausgleichskapazitäten konnte ein äußerst scharfes Tonminimum erreicht werden. Fig. 1 zeigt ein Schaltungsschema dieser Leitfähigkeitsapparatur.

Schema der Leitfähigkeitsbestimmung.

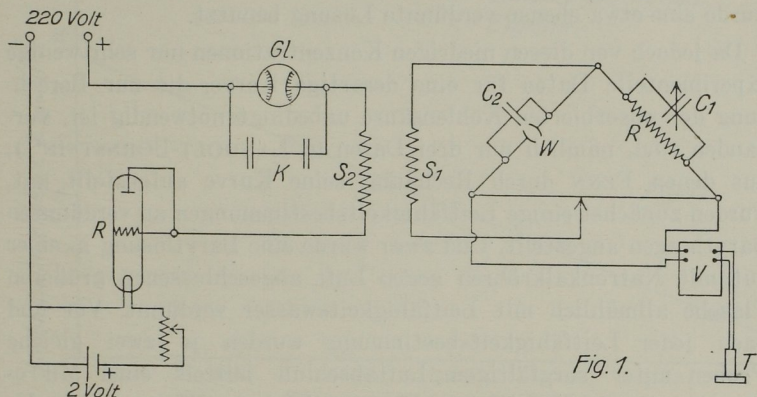


Fig. 1.

Die zur Absorption benutzte Barytlauge wurde in einer größeren, gut ausparaffinierten Vorratsflasche aufbewahrt. Sie wurde aus analysenreinem Bariumhydrat und Leitfähigkeitswasser hergestellt. Durch Einleiten von ein wenig gut gewaschener Kohlen-säure wurde sie mit Bariumkarbonat gesättigt. Durch Sauerstoff-überdruck konnte aus der Vorratsflasche eine Normalpipette ge-füllt werden, deren Inhalt dann sorgfältig in das Leitfähigkeits-gefäß gelassen wurde. Es wurden bei den Versuchen immer 3 cm Barytlauge verwendet.

Da die Widerstandsänderung einer Barytlauge nicht linear mit der Konzentrationsänderung verläuft, und da die Genauigkeit der Ablesung am größten ist bei großen Widerstandsänderungen, können für eine Mikro-Kohlensäuremessung durch Leitfähigkeit nur solche Barytkonzentrationen benutzt werden, die bei einem gegebenen Konzentrationswechsel einen möglichst großen Wider-standswechsel ergeben. Die von CAIN und MAXWELL<sup>23)</sup> aufgestellte Widerstandskonzentrationskurve von Ba(OH)<sub>2</sub> beginnt etwa bei einer Konzentration von 0,1 n steil zu werden, und zwar wächst die Steilheit mit der Verdünnung, das heißt mit zunehmender Ver-

<sup>23)</sup> CAIN-MAXWELL. S. o.

dünnung nimmt bei einem gleich groß bleibenden Konzentrationswechsel die Änderung des Widerstandes beträchtlich zu. Von SPOEHR und MC. GEE<sup>24)</sup> wurden daher Konzentrationen von 0,1 bis 0,9 n benutzt. RAYMOND und WINEGARDEN<sup>25)</sup> gebrauchten eine Konzentration von 0,065 bis 0,12 n, und FENN<sup>26)</sup> schließlich eine solche von etwa 0,012 n. In den vorliegenden Bestimmungen wurde eine etwa ebenso verdünnte Lösung benutzt.

Da jedoch von diesen niedrigen Konzentrationen nur sehr wenige experimentelle Daten für eine derartige Kurve, die zur Berechnung der absorbierten Kohlensäure unbedingt notwendig ist, vorhanden sind, nämlich nur drei Daten in LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>27)</sup>, aus denen FENN durch Rechnung seine Kurve aufgestellt hat, wurden zunächst einige Leitfähigkeitsbestimmungen an verdünnten Barytlaugen angestellt. Und zwar wurde eine Barytlösung in einer gut mit Natronkalkröhren gegen Luft abgeschlossenen größeren Flasche allmählich mit Leitfähigkeitswasser verdünnt. Vor und nach jeder Leitfähigkeitsbestimmung wurden je zwei gleiche Proben unter sorgfältigem Luftabschluß mittels einer Mikrobürette mit  $n$  50 HCl titriert. Die so gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

### Spezifische Leitfähigkeit verschiedener $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Konzentrationen.

n	$\kappa \cdot 10^{-4}$
0,0124	25,41
0,0109	22,46
0,00968	20,07
0,00809	17,33
0,00685	14,45
0,00576	12,25
0,00495	10,64

Die Temperatur betrug bei diesen Versuchen  $18,40^\circ \text{C}$  und nicht  $18,00$ , wie sich leider erst hinterher bei Vergleichung des benutzten Thermometers mit einem Normalthermometer ergab. Die Werte sind daher alle etwas zu hoch. Verbindet man nun die im LANDOLT-

<sup>24)</sup> SPOEHR u. MC. GEE. S. o.

<sup>25)</sup> RAYMOND u. WINEGARDEN. S. o.

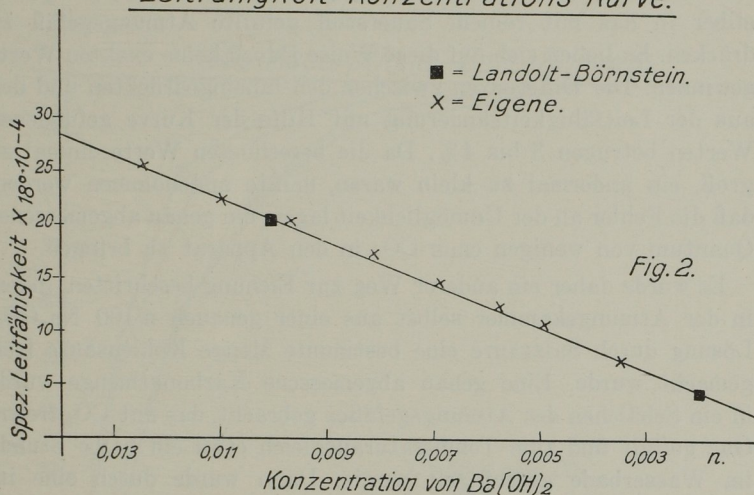
<sup>26)</sup> FENN. S. o.

<sup>27)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN. Phys. Chem. Tab. 1. Erg.-Bd. S. 603.



BÖRNSTEIN angegebenen und in dies Gebiet fallenden Leitfähigkeitswerte von Barytlaug (die Kurve verläuft bei diesen Ver-

Leitfähigkeit-Konzentrations-Kurve.



dünnungsgraden und in diesem kurzen Intervall annähernd gerade), und zwar für

$$n = 0,002 \dots \dots \dots \cdot x_{18^\circ} = 4,3 \cdot 10^{-4}$$

$$n = 0,001 \dots \dots \dots \cdot x_{18^\circ} = 20,7 \cdot 10^{-4}$$

$$n = 0,05 \dots \dots \dots \cdot x_{18^\circ} = 95,6 \cdot 10^{-4}$$

und trägt die oben gefundenen Werte ein, so fallen sie annähernd auf diese gerade Verbindungslinie (s. Fig. 2). Wegen der zu hohen Temperatur bei den Versuchen liegen sie alle etwas zu hoch.

Diese Kurve wurde dann zur Berechnung der absorbierten Kohlensäure aus den abgelesenen Leitfähigkeitsänderungen der im Apparat befindlichen 3 ccm Barytlaug benutzt.

**Eichung der Apparat.**

Es wurde nun untersucht, ob eine bestimmte, in den Apparat eingeführte CO<sub>2</sub>-Menge eine der eben beschriebenen Leitfähigkeitskurve für Ba(OH)<sub>2</sub> entsprechende Leitfähigkeitsänderung hervor-

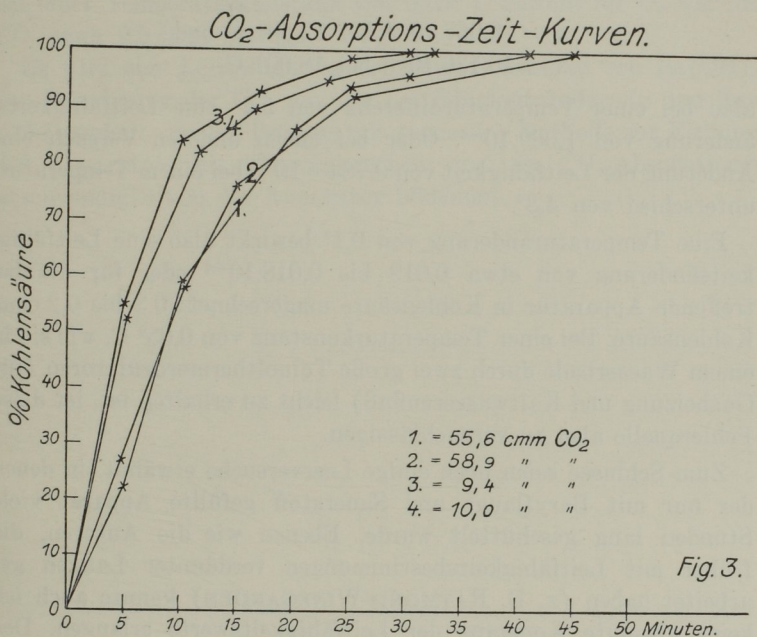
ruft. Zu diesem Zweck war es wegen der, wenn auch nur geringen Löslichkeit von  $\text{BaCO}_3$  doch nötig, die Barytlaug, wie oben erwähnt, mit Bariumkarbonat vorher zu sättigen. Zuerst wurde versucht,  $\text{CO}_2$  mittels einer Mikropipette durch Heben von Quecksilber in das mit reinem Sauerstoff gefüllte Atmungsgefäß zu drücken. Es ließen sich auf diese Weise jedoch keine exakten Werte gewinnen. Die Differenzen zwischen den hineingedrückten und den aus der Leitfähigkeitsänderung mit Hilfe der Kurve gefundenen Werten betrugen 3 bis 4%. Da die berechneten Werte einmal zu groß, ein andermal zu klein waren, mußte angenommen werden, daß die Fehler an der Unmöglichkeit lagen, ein genau abgemessenes Quantum von wenigen cmm  $\text{CO}_2$  in den Apparat zu bringen.

Es wurde daher ein anderer Weg zur Eichung beschritten, indem in der Atmungskammer selbst aus einer genauen  $n/100 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung durch Salzsäure eine bestimmte Menge Kohlensäure freigemacht wurde. Eine genau abgemessene Karbonatmenge wurde in ein Schälchen des Atmungsgefäßes gebracht, das mit  $\text{CO}_2$ -freiem Gas gefüllt und zum Temperatenausgleich etwa ein halbe Stunde im Wasserbade geschüttelt wurde. Dann wurde durch eine im Stopfen befindliche Öffnung, die durch Drehen des Schliffes freigegeben werden konnte, mit einer feinen, etwas abgebogenen Pipette ein Tropfen  $\text{HCl}$  in das Schälchen gebracht und der Apparat nach Verschuß des Stopfen-Loches wieder geschüttelt. Es konnte so festgestellt werden, daß die Leitfähigkeitsänderung durch die freigemachte Kohlensäuremenge gut mit der auf der Kurve berechneten übereinstimmte. So entsprachen

58,9 cmm entwickelter  $\text{CO}_2$  58,7 cmm nach der Berechnung, oder  
55,6 cmm entwickelter  $\text{CO}_2$  55,7 cmm nach der Berechnung, oder  
55,6 cmm entwickelter  $\text{CO}_2$  55,5 cmm nach der Berechnung.

Diese Eichungsversuche ermöglichten es ferner durch alle fünf Minuten erfolgende Ablesungen, die Absorptionsgeschwindigkeit der Kohlensäure durch die doch recht schwache Barytlaug zu bestimmen. Es stellte sich dabei heraus, daß diese Geschwindigkeit bei gleichbleibendem Schütteln des Apparats (etwa 50- bis 70mal in einer Minute) je nach der im Apparat befindlichen Kohlensäuremenge variierte. Bei kleineren  $\text{CO}_2$ -Mengen von 9 bis 20 cmm war in 20 Minuten 92 bis 95%, in 30 Minuten 99 bis 100% absorbiert. Bei größeren Kohlensäuremengen von 50 und mehr cmm dauerte es etwas länger, hier waren nach 20 Minuten

etwa 85%, nach 30 Minuten 92 bis 95% und erst nach 40 Minuten 99 bis 100% absorbiert. Die Fig. 3 zeigt den verschiedenen Verlauf derartiger Absorptionszeitkurven von verschiedenen  $CO_2$ -Mengen.



Eine Erklärung dieser verschiedenen schnellen Absorption gibt vielleicht die Tatsache, daß sich besonders beim Einführen größerer  $CO_2$ -Mengen auf der Barytlaug eine zusammenhängende Schicht von Bariumkarbonat bildete, die erst nach längerem Schütteln zu Boden sank und eine Verzögerung der Absorption bewirken konnte.

Bei Atmungsversuchen an überlebenden Organen spielt diese langsame Absorption keine besonders ungünstige Rolle, denn es werden dabei nicht plötzlich, sondern dauernd kleine  $CO_2$ -Mengen abgegeben. Trotzdem ist es wohl nicht angebracht, öftere Ablesungen als alle halbe Stunde zu machen, besonders nach Veränderung der Versuchsbedingungen. Und zwar sowohl Ablesungen des Sauerstoffes wie der Kohlensäure, denn auch die  $O_2$ -Ablesungen werden ja durch die Unvollständigkeit der Kohlensäureabsorption beeinflusst.

Der Einfluß von Temperaturänderungen auf die Leitfähigkeit und damit auf die Genauigkeit der Apparatur wurde in der Weise geprüft, daß der Widerstand in ein und derselben Barytlösung bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Es ergab sich so z. B. eine spezifische Leitfähigkeit

$$\begin{aligned}x &= 9,067 \cdot 10^{-4} \text{ bei } 12,60^\circ \text{ C und} \\x &= 10,136 \cdot 10^{-4} \text{ bei } 18,00^\circ \text{ C}\end{aligned}$$

also bei einer Temperaturdifferenz von  $5,4^\circ$  eine Leitfähigkeitsänderung von  $1,069 \cdot 10^{-4}$ . Oder bei einem anderen Versuch eine Änderung der Leitfähigkeit von  $0,784 \cdot 10^{-4}$  bei einem Temperaturunterschied von  $4,3^\circ$ .

Eine Temperaturänderung von  $0,1^\circ$  bewirkt also eine Leitfähigkeitsänderung von etwa  $0,019$  bis  $0,018 \cdot 10^{-4}$  oder für die betreffende Apparatur in Kohlensäure umgerechnet:  $0,3$  bis  $0,2$  mm Kohlensäure. Bei einer Temperaturkonstanz von  $0,05^\circ \text{ C}$ , wie sie in einem Wasserbade durch zwei große Toluolthermoregulatoren (für Gasheizung und Kaltwasserzuluß) leicht zu erhalten ist, ist diese Fehlerquelle also zu vernachlässigen.

Zum Schlusse seien noch einige Leerversuche erwähnt, in denen der nur mit Barytlaug und Sauerstoff gefüllte Apparat viele Stunden lang geschüttelt wurde. Ebenso wie die Autoren, die früher mit Leitfähigkeitsbestimmungen verdünnter Laugen gearbeitet haben (z. B. RAYMOND-WINEGARDEN) konnte auch ich keine absolute Konstanz der Leitfähigkeitswerte erlangen. Der Widerstand der Lösung nimmt ganz allmählich zu; eine Erklärung dafür habe ich nicht finden können.

Dieses Absinken der Leitfähigkeit betrug z. B.

- 1.) in  $7\frac{1}{2}$  Stunden . . .  $x_{18^\circ} = 0,035 \cdot 10^{-4}$
- 2.) in 20 Stunden . . .  $x_{18^\circ} = 0,054 \cdot 10^{-4}$
- 3.) in 21 Stunden . . .  $x_{18^\circ} = 0,055 \cdot 10^{-4}$

In Kohlensäure umgerechnet würde dies in einer Stunde einen Fehler von  $0,1$  bis  $0,05$  mm Kohlensäure ausmachen, mithin also in die Fehlerbreite der Apparatur fallen, und zu vernachlässigen sein.

### Zusammenfassung.

Es wird ein Mikrorespirationsapparat zur gleichzeitigen Messung von Sauerstoff (volumetrisch) und Kohlensäure (durch Leitfähigkeitsbestimmung von  $Ba(OH)_2$ ) beschrieben, dessen Genauigkeit bei einer Temperaturkonstanz von  $0,05^\circ C$  sowohl für  $O_2$  wie für  $CO_2$  etwa 0,5 mm beträgt.

Es wird eine Leitfähigkeits-Konzentrationskurve von  $Ba(OH)_2$  zur Berechnung der  $CO_2$  aus der Leitfähigkeitsänderung und ihre Abhängigkeit von der Temperatur sowie eine Methode zur Eichung der Apparatur mit  $CO_2$  angegeben und die  $CO_2$ -Absorptionsgeschwindigkeit in der Apparatur bestimmt.

---