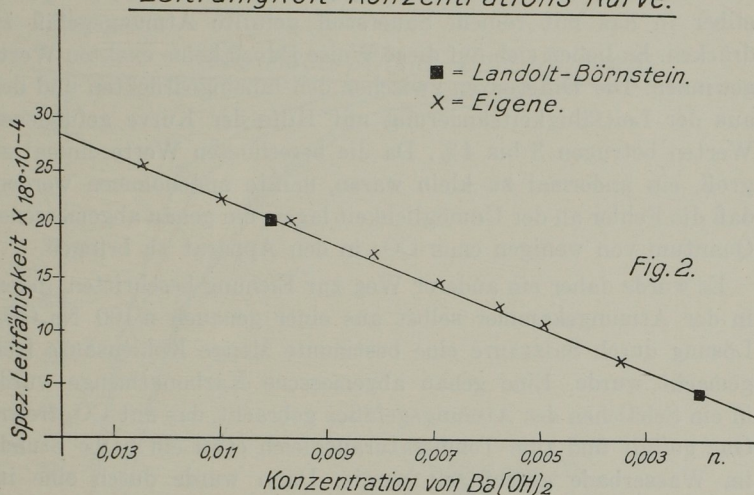


BÖRNSTEIN angegebenen und in dies Gebiet fallenden Leitfähigkeitswerte von Barytlaug (die Kurve verläuft bei diesen Ver-

Leitfähigkeit-Konzentrations-Kurve.



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

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

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

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

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 CO₂-Menge eine der eben beschriebenen Leitfähigkeitskurve für Ba(OH)₂ entsprechende Leitfähigkeitsänderung hervor-

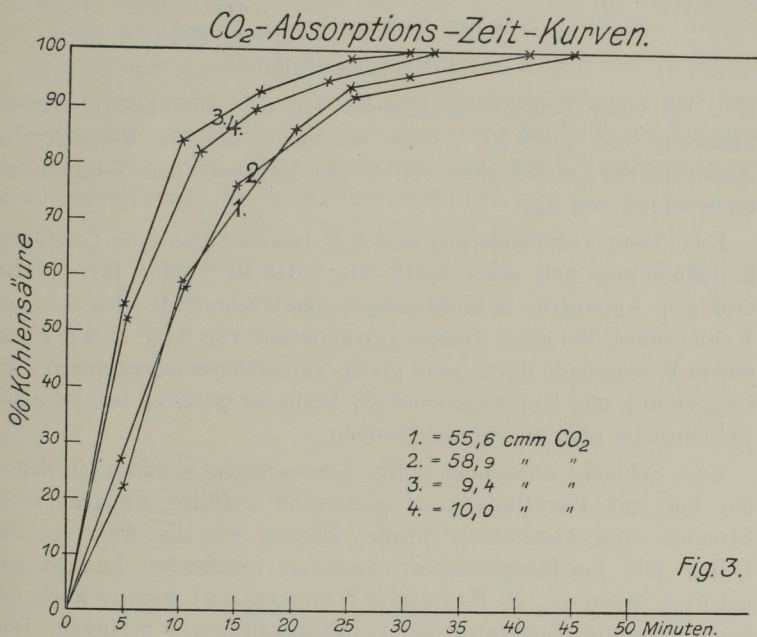
ruft. Zu diesem Zweck war es wegen der, wenn auch nur geringen Löslichkeit von BaCO_3 doch nötig, die Barytlaug, wie oben erwähnt, mit Bariumkarbonat vorher zu sättigen. Zuerst wurde versucht, CO_2 mittels einer Mikropipette durch Heben von Quecksilber in das mit reinem Sauerstoff gefüllte Atmungsgefäß 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 betragen 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 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 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 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 CO_2 58,7 cmm nach der Berechnung, oder
55,6 cmm entwickelter CO_2 55,7 cmm nach der Berechnung, oder
55,6 cmm entwickelter 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 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 CO₂-Mengen.



Eine Erklärung dieser verschiedenen schnellen Absorption gibt vielleicht die Tatsache, daß sich besonders beim Einführen größerer CO₂-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 CO₂-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 O₂-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.