

Ueber die Absorptiometrie in ihrer Anwendung auf die Zustände der Kohlensäure im Blute.

Von

S. Setschenow in Odessa.

(Nebst Tafel I.)

Seitdem man die Erfahrung gemacht hat, dass die rothen Blutkörperchen durch die Entgasung des Blutes sich theilweise auflösen, ist das directe von Lothar Meyer¹⁾ und Fernet²⁾ angebahnte Verfahren, die Absorptionsverhältnisse der respiratorischen Gase im Blute zu studiren, aus der Lehre über diesen Gegenstand verbannt worden. Ein solches Verhalten der Physiologen gegen die Absorptiometrie scheint mir jedoch sogar vom allgemeinen Standpunkte aus kaum gerechtfertigt zu sein, da die Zustände der in den Flüssigkeiten absorbirten Gase aus den ihren Eintritt in die Flüssigkeit begleitenden Erscheinungen bekanntlich besser, oder wenigstens leichter und genauer, als aus den ihren Austritt charakterisirenden erkannt werden können, und man in Folge dessen früher oder später dennoch zur Absorptiometrie zurückzukehren gezwungen sein wird. Ein solches Verhalten scheint mir umsoweniger gerechtfertigt, als man in den letzten Jahren eine Reihe von Stoffen aus dem Blute zu isoliren gelernt hat, von denen einigen eine in dem respiratorischen Austausch der CO₂ nicht unwichtige Rolle zugeschrieben wird. Absorptiometrische Versuche sind mit diesen Stoffen nicht nur möglich, sie würden sogar für manche mit diesen Stoffen in der letzten Zeit verbundene Fragen von entscheidender Bedeutung sein; und dennoch liegen bis jetzt in dieser Richtung statt systematisch durchgeführter directer Versuche nur vereinzelte

1) Die Gase des Blutes, Zeitschr. f. rat. Med., n. F. Bd. VIII, 1857.

2) Du rôle des princ. élém. du sang dans la resp., Ann. des sc. nat., quatr. sér., 1857.

indirecte Beobachtungen vor. Uebrigens verhehle ich mir die Schwierigkeiten nicht, von denen die Anwendung der Absorptiometrie grade auf das Studium der Absorptionsverhältnisse der CO_2 im Blute umgeben ist; ist ja auch die vorliegende Untersuchung als ein vorbereitendes Studium zu betrachten, dessen Zweck nicht sowohl in der endgültigen Entscheidung der Fragen, als vielmehr in der Beseitigung der sie umgebenden Schwierigkeiten besteht.

I.

Mein Absorptiometer, welches ebenso wie das Fernet'sche nach dem Typus des Lothar Meyer'schen construiert ist, weicht von beiden in folgenden Einzelheiten ab (Tafel I): Sowohl die Röhren des Manometers (der bekannten Regnault'schen Form) A und B als der Flüssigkeitsrecipient G sind und bleiben während der ganzen Dauer des Versuches von Wassersäulen C und H umgeben, deren Temperaturen jeden Augenblick regulirt werden können; hierzu trägt einerseits die obere Decke des die Wassersäule H einschliessenden Glascyinders eine mit Kork verschliessbare Oeffnung, durch welche sowohl das hinzuzufügende Wasser als die zum Mischen des Wassers von mir gebrauchte Gänsefeder eingeführt werden können; andererseits besitzt der Boden des Cylinders eine mit einer Meyer'schen Klemme verschliessbare Abflussröhre. Letztere Vorrichtung ist natürlich auch dem die Manometerröhren umgebenden viereckigen Kasten beigegeben, welcher oben offen ist und in dessen vordere resp. hintere Wand zwei Glasscheiben wasserdicht eingefügt sind.

Das Gasrohr B ist mit dem Recipienten G durch eine metallene (aus Neusilber) Capillarröhre F von 59 Cm. Länge verbunden. Diese Länge zusammen mit der Biegsamkeit des Rohres gestattete alle im Verlaufe des Versuches nöthige Manipulationen mit dem Recipienten (das Bringen desselben in die horizontale Lage zum Schütteln der Flüssigkeit mit dem Gase, die Umdrehung des Recipienten nach oben bei Füllung des Apparates mit CO_2 u. s. w.), ohne die Empfindlichkeit des Apparates zu gefährden (siehe unten). Zum Zwecke des Einkittens der Röhre F in B und G wurden die freien Enden derselben in zwei durchbohrte

Stahlcylinder metallisch eingeschmolzen und erst diese in die offenen Enden von B und G eingekittet. Es war mir dadurch möglich, bei Calibrirung sowohl des Rohres B als des Recipienten G das Quecksilber in beiden genau bis zu den Enden von F hinaufsteigen zu lassen.

Der dritte Punkt, worin mein Apparat von dem Lothar-Meyer'schen abweicht, nämlich der Kautschukverschluss am unteren Ende des Recipienten in k, bietet die schwächste Seite meines Absorptimeters dar, welche ich aber wegen localer Verhältnisse ¹⁾ leider nicht umgehen konnte. Sonst hat das Offenlassen des unteren Endes des Recipienten eine Reihe von unschätzbaren Vortheilen, indem dadurch 1. die Anwendung weiterer Hähne auf dem Wege des Gases von B bis G unnöthig wird, 2. die Füllung des Apparates mit CO₂ vollkommener als sonst geschehen kann, und 3. die Operation des Waschens des Apparates beträchtlich erleichtert wird.

Es gehört endlich zum Absorptimeter noch das unzertrennbar mit dem Recipienten verbundene Saugrohr L, welches zum Füllen des letzteren mit der zu untersuchenden Flüssigkeit dient. Die übrigen Theile des Apparates werde ich später erwähnen; jetzt will ich aber die Füllung desselben mit CO₂ beschreiben.

Hierzu müssen erst die Manometerröhren bis zur halben Höhe von B mit Quecksilber gefüllt werden. Man setzt das obere Ende von A in Verbindung mit einer kräftigen Luftpumpe, deren Züge bei geöffneter Klemme k und bei dem auf die Communication der Manometerröhren gestellten Hahn D das Quecksilber von B in A auf die gewünschte Höhe (letzteres wird später verständlich) überführen. Ist dieses geschehen und das im Rohre B übriggebliebene Quecksilber von demselben durch entsprechende Drehung des Hahnes D ausgelassen (wodurch die Quecksilbersäule in A von dem Rohre B abgesperrt wird), so wird der mit dem Gefässe M noch nicht verbundene Recipient G in eine über das Rohr B lothrechte Stellung gebracht, in derselben fixirt, und das untere Ende des Rohres B (in E) mit dem Abflussrohre des den Kohlensäurestrom erzeugenden Apparates

1, Ich konnte mir nämlich bis jetzt keinen einzigen Hahn anschaffen, welchen man für die Dauer des Versuches als vollkommen luftdicht schliessend betrachten könnte.

verbunden. Da die Probeversuche mir ergeben haben, dass nach Ablauf einer zweistündigen Durchleitung des sich ununterbrochen entwickelnden Gases, wobei die Luft aus dem Apparate bis auf die Spuren vertrieben wird, die Reinheit des Gases mit weiterer Durchleitung nicht mehr merklich zunimmt, so dauerte bei mir gewöhnlich diese Operation ungefähr $2\frac{1}{2}$ Stunden. Will man dieselbe unterbrechen, so muss zuvor die Klemme k, dann das untere Ende des Rohres B (durch den Hahn D) geschlossen und erst dann das Abflussrohr des CO_2 -Stromes von E abgezogen werden. Hierauf wird bei unverändert bleibender Lage des Recipienten erst der Hahn D auf die Communication der Manometerröhren gestellt, wodurch das Quecksilber von A in B überzufließen anfängt, dann die Klemme k vorsichtig gelüftet. Man lässt auf diese Weise die CO_2 so lange ausströmen, bis das Quecksilber in B ungefähr bis zur halben Höhe dieses Rohres gestiegen ist, wobei das Quecksilberniveau im Rohre A natürlich etwas höher stehen bleiben muss. Nun wird der Recipient in die in Fig. 1 gezeichnete Lage zurückgebracht, die Temperatur des Wassers regulirt und das anfängliche sich bis zur Klemme k erstreckende CO_2 -Volum abgelesen.

Hierauf folgt die Operation des Entgasens der zu untersuchenden Flüssigkeit und das Ueberführen derselben in den Recipient G. Zu dem Ende wird auf das Saugrohr L erst der zum Verschluss des Gefässes M dreifach durchbohrte Kautschukpfropf, dann das Gefäss selbst (M) mit der darin enthaltenen Flüssigkeit aufgeschoben; hierauf hat man nur den in M oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Luftraum mit einer arbeitenden Luftpumpe in Verbindung zu setzen (unter den Gliedern, welche dieses bewerkstelligen, ist P mit Chlorcalciumstücken gefüllt) und das Gefäss M zu erwärmen, um die Flüssigkeit zu entgasen. Ist diese Operation zu Ende, so darf die Arbeit der Luftpumpe noch so lange nicht unterbrochen werden, bis man die Flüssigkeit in M (durch Erkalten und vorsichtiges Schütteln des Gefässes) auf die Temperatur des Recipienten resp. des Manometers zurückgebracht hat. Erst dann geschieht das Ueberführen der Flüssigkeit in den Recipient G. Letztere Operation kann auf dreifache Weise bewerkstelligt werden (in allen Fällen muss zuvor Luft in M eingelassen, hierauf die Klemme R zugesperrt werden): entweder durch das Ansaugen der Luft an dem oberen Ende

von A (natürlich mit der Luftpumpe), oder wenn man den Versuch mit niedrigerem Druck anfangen will, durch das Ablassen des Quecksilbers aus B, oder endlich durch Verbindung beider Verfahrensweisen, von denen die letztere eine sehr feine Regulirung des Flüssigkeitsniveau in G möglich macht. Jedenfalls muss aber das Rohr B vorerst so viel Quecksilber enthalten, als es zur Füllung des Recipienten bis zu den Theilstrichen seines Halses erforderlich ist; und dieses ist der Grund, warum ich bei den vorhandenen Dimensionen meines Apparates die anfänglichen CO_2 -Volumina nicht über die durch diesen Umstand bedingte Grenze hinausdehnen konnte. Die Operation der Füllung des Recipienten mit der Flüssigkeit nimmt nur wenige Minuten in Anspruch und wird durch die Schliessung erst des Rohres B, dann der Klemme k mit nachheriger Trennung des Recipienten von M beschlossen. Die Gründe, warum ich dem Recipienten die zweikugelige Gestalt gegeben habe, werden sogleich verständlich, sowie man die untere Kugel desselben bis zu einem der Theilstriche des Halses mit Flüssigkeit gefüllt und in eine horizontale Lage zum Zwecke des Schüttelns gebracht denkt. Die untere Abtheilung ist kugelig, um eine möglichst grosse Flüssigkeitsmasse anwenden zu können, ohne die Dimensionen des Apparates unnöthig zu vergrössern; der Hals gestattet ein sehr scharfes Ablesen der Flüssigkeitsvolumina, die obere Kugel dient zur Aufnahme des mit der Flüssigkeit zu schüttelnden Gases.

Dem Schütteln der Flüssigkeit mit dem Gase geht das Einwickeln des Cylinders H in ein mehrfach zusammengelegtes Handtuch und das Lösen des Hahnes D auf die Communication der Manometerröhre voraus.

Mit der Aufzählung der dieser Methode speciell anhaftenden Fehlerquellen ¹⁾ ebenso wie mit deren Schätzung werde ich mich nicht lange aufhalten, denn die später zu beschreibenden Leistungen des Apparates werden hoffentlich den Leser sowohl von der Zuverlässigkeit der Angaben des Apparates, als von der hohen Empfindlichkeit der Methode tief überzeugen. Hier sei nur no-

1) Ich abstrahire hierbei von den jeder volumetrischen Gasbestimmung eigenen Beobachtungsfehler, da sie in meinen Versuchen, dank dem Besitz eines vollkommen zuverlässigen Barometers, ebensolcher Thermometer und eines guten Ablesungsrohres, nicht grösser als in denjenigen anderer Forscher auf diesem Gebiete waren.

tirt, dass ich alle in die Augen springenden Fehlerquellen der Methode möglichst zu verkleinern suchte, und zwar: 1. diejenigen, welche das Rohr F in Folge seines capillaren Lumens und der Veränderlichkeit der Temperatur seiner Wände mit sich bringt — durch möglichste Verkürzung desselben; 2. die Grössenschwankungen der Gasvolumina in Folge der Ausdehnbarkeit des Kautschuks in k — durch möglichste Verkleinerung der dem Drucke ausgesetzten Kautschukfläche; 3. die Nichtbetheiligung der kleinen Flüssigkeitssäule i an der Absorption in Folge ihrer Unbeweglichkeit beim Schütteln des Recipienten — durch die Anwendung an diesem Orte eines capillaren Röhrchens; endlich 4. die Berührung der Flüssigkeitsoberfläche während der Operation des Ueberführens derselben in G — durch die Verlängerung des Gefässes M und durch die Verkürzung der Operationsdauer. Was die Grösse dieser Fehlerquellen anbelangt, so konnten natürlich nur die ad 1. und 2. zugehörigen bestimmt werden.

Die Fehlergrösse in Folge der Temperaturschwankungen des im Rohre F eingeschlossenen Luftvolumen ist überhaupt sehr gering, da der Hohlraum dieses Rohres (mit Wasser nach Gewicht bestimmt) nur 0,45 Ccm. erreicht, während das kleinste überhaupt in meinen Versuchen vorkommende totale Gasvolumen über 50 Ccm. beträgt. Ausserdem sind alle meine Versuche, mit Ausnahme der ersten, absichtlich bei einer solchen Temperatur ($15,2^{\circ}$ C.) angestellt worden, welche am leichtesten in dem Versuchszimmer unterhalten werden konnte. Die Widerstände im Rohre F (zur Ausgleichung des Druckes zwischen B und G) erwiesen sich aus Probeversuchen ebenfalls als sehr klein; eine durch Berührung des Cylinders H mit der Hand bewirkte Temperaturerhöhung seines Wassers um $0,1^{\circ}$ C. giebt sich durch eine vollkommen merkbare des Hg-Niveau in B kund; eine Verdünnung der Luft in dem Recipienten um 15 Wassermillimeter wird ebenfalls durch das Hg-Niveau angezeigt. Um die Fehlergrösse in Folge der Ausdehnbarkeit des Kautschuks annähernd zu bestimmen, wurde ein und dasselbe Luftvolumen (hierbei war der Recipient bis zu einem Theilstrich des Halses mit Hg gefüllt) unter zwei verschiedenen Druckhöhen nass gemessen ¹⁾. Für

1) Vorher war natürlich der Hohlraum aller drei Theile des Absorptionsmeters, und zwar direct, bestimmt.

einen Druckunterschied von 200 Mm. Hg., welcher in meinen Versuchen nur selten übertroffen wird, fielen die Differenzen in den Zehnteln meiner Calibrirungstabelle aus, worin die Einheit 0,1 Ccm. entspricht.

Weitere Proben, die mein Apparat auszustehen hatte, bestanden in den Versuchen mit der Absorption der CO_2 in Wasser und CNa_2O_3 Lösungen. Uebrigens galten für mich von vornherein beide Versuchsreihen mehr als sich selbst controlirende Proben auf die Zuverlässigkeit der Methode; sie hatten auch principiell eine sehr wichtige Bedeutung, seitdem die Gültigkeit des Dalton-Bunsen'schen Gesetzes grade in Bezug auf CO_2 und H_2O von einigen Forschern angezweifelt worden ist ¹⁾. Die Abweichungen der CO_2 -Absorption in Wasser von diesem Gesetze sind zwar nach den Angaben von Luginin und Khanikof für denjenigen Druckintervall, den ich in meinen Versuchen zu erwarten hatte, noch sehr klein, dennoch war es für mich unbedingt nothwendig, die Empfindlichkeit meines Apparates grade in dieser Richtung (nach der Untersuchung von Luginin und Khanikof nehmen nämlich die Lösungscoefficienten mit dem Drucke an Grösse zu) zu prüfen, um seine numerischen Angaben in Bezug auf die chemische Bindung des CO_2 durch alkalische Flüssigkeiten schätzen zu können.

In den Versuchen, welche in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt sind, wurde jedesmal frisch destillirtes Wasser angewandt. Die Gasvolumina sind sowohl in diesen als in allen später zu beschreibenden Versuchen auf 0° und 1 M. Dr. zurückgeführt; die Lösungscoefficienten sind aber im Bunsen'schen Sinne zu verstehen, d. h. als solche Absorptionsgrössen, welche auf die Volumeinheit der Flüssigkeit und denjenigen Druck bezogen sind, auf welchen das Gasvolumen reducirt ist. Die Zahlen der vorletzten Spalte sind nach dem Dalton'schen Gesetze aus den ersten Absorptionsgrössen berechnet, um zu zeigen, inwieweit die direct erhaltenen diesem Gesetze entsprechen.

1) Expériences pour vérifier la loi de Henry et Dalton sur l'absorption des gaz par les liquides par N. de Khanikof et V. de Louguine. Ann. de Chim. et de Phys. Quatr. Série. — T. XI. 1867.

Tabelle I.

Nr. d. Vers.	H ₂ O-Vol.	Temperatur C. °	D r u c k	Tot. Absorptions- grösse d. CO ₂	$a_1 \frac{p_m}{p_1}$	Lösungscoefficient (Mittelwerth)
1	322,0	17,1 °	$p_1 = 767,0$	237,8	282,5	0,9619
			$p_2 = 918,8$	282,21		
2	366,5	15,2 °	$p_1 = 721,1$	$a_1 = 267,29$	$a_1 \frac{p_3}{p_1} =$ $= 323,95$	1,0090
			$p_2 = 804,9$	$a_2 = 297,06$		
			$p_3 = 874,5$	$a_3 = 323,37$		
3	370,5	15,2 °	$p_1 = 718,5$	$a_1 = 268,74$	$a_1 \frac{p_3}{p_1} =$ $= 327,32$	1,0090
			$p_2 = 814,4$	$a_2 = 304,38$		
			$p_3 = 875,2$	$a_3 = 326,71$		

Bedenkt man, dass die Einheit meiner Calibrirungstabelle 0,1 Ccm. entspricht, so weichen die Zahlen in allen Versuchen nur um die Hundertstel 1 Ccm. von den durch das Gesetz verlangten ab — eine Abweichung, welche in den Fehlergrenzen der Methode liegt.

Ich enthalte mich einstweilen von der Beurtheilung des Umstandes, warum meine Absorptionscoefficienten grösser als die entsprechenden Bunsen'schen und kleiner als die Luginin'schen ausgefallen sind; diese Frage würde mich zu weit von meinem Ziele führen; hier sei nur notirt, dass für den Druckintervall 720—900 Mm. das Dalton-Bunsen'sche Gesetz in Bezug auf CO₂ und H₂O so gut als absolut gültig ist.

Ganz dasselbe Verhalten gegen CO₂ zeigen wässrige Lösungen von NaCl, desjenigen Salzes, welches dem Gewichte nach den ersten Platz unter den mineralischen Bestandtheilen des Serum einnimmt. Als Beispiel führe ich einen Versuch mit 5procentiger Kochsalzlösung an.

Tabelle II.

Nr. d. Vers.	Vol. d. Flüssig- keit	Temperatur	D r u c k	Absorptionsgrösse	$a_1 \frac{p_2}{p_1}$	Differenz in Ccm.	Lösungs- coëffie.
4	370,0	15,2 °	$p_1 = 743,3$	$a_1 = 223,38$	264,0	0,076	0,8122
			$p_2 = 878,5$	$a_2 = 263,24$			

Versuche mit CNa_2O_3 Lösungen galten für mich, wie oben gesagt, zunächst als Proben auf die Angaben meines Absorptiometers, insofern die aus den numerischen Datis solcher Versuche ableitbaren Mengen der chemisch gebundenen CO_2 nach Fernet (l. c.) ganz genau der für die Umwandlung von CNa_2O_3 in CHNaO_3 erforderlichen Kohlensäuremenge entsprechen, und folglich diese Grösse sich durch die Anwendung einer Lösung von bekannter Concentration vorauss bestimmen lässt. Ausserdem war es für mich in practischer Hinsicht sehr wichtig, diejenige Concentrationsgrenze (natürlich für meinen Apparat) der Lösungen zu bestimmen, bei welchen mein Apparat nicht mehr im Stande ist als Anzeiger der chemischen Bindung eines Theiles von CO_2 zu dienen. Solche Bestimmungen waren für mich deshalb wichtig, weil ich, wie der Leser später sehen wird, mit wässerigen Blut- und Serumlösungen zu arbeiten hatte. Aus diesem Grunde zerfielen die bezüglichen Versuche in zwei Reihen, entsprechend dem Concentrationsgrad der angewandten Lösungen.

Ich muss offen gestehen, dass ich keine Ahnung von den Resultaten dieser Versuche gehabt habe; auch wurden sie alle ohne Ausnahme ausgeführt, ehe ich sie auszurechnen und die Ergebnisse derselben untereinander zu vergleichen anfang. Die numerischen Data dieser Versuche sind in den zwei nächstfolgenden Tabellen zusammengestellt; bevor ich aber zur Deutung derselben übergehe, will ich die technische Seite dieser Versuche beschreiben.

Ein durch Glühen des zweimal umkrystallisirten doppelt-kohlensauren Natron (Natr. bicarb. puriss. vom Thromsdorf bezogen) bereitetes Salz erwies sich bei Prüfung desselben mit zehntelnormaler Oxalsäurelösung als rein, wurde hierauf in dem einer zehntelnormalen CNa_2O_3 -Lösung entsprechenden Wasservolum aufgelöst und zu allen Versuchen, in verschiedenen Proportionen mit Wasser gemischt, angewandt. Da die Lösungen vor ihrem Ueberführen in den Recipienten in Folge der Operation des Entgasens Wasserverluste erleiden, so war es jedesmal nöthig, die Concentrationsstärke der für den Versuch wirklich gebrauchten Lösung an jenem Theile derselben, und zwar durch Titrirung, festzustellen, welcher in dem Gefässe M nach dem Ueberführen der Flüssigkeit übrig geblieben ist. Als Beispiel mögen die Data des Versuches 5 dienen. Es wurden zu demselben

20 Ccm. Zehntelnormallösung von CNa_2O_3 mit 60 Ccm. Wasser in M gemischt und 37,15 Ccm. (371,5 Vol. nach der Calibrirungstabelle) davon, nach Entgasung der Flüssigkeit in den Recipienten überführt. Die Titrirung der im Gefässe M übrig gebliebenen Lösung ergab für das Volumen 371,5 0,0524 Gr. CNa_2O_3 ; diese Menge erfordert zur Umwandlung des CNa_2O_3 in CHNaO_3 $0,0524 \times \frac{22}{53} = 0,02175$ Gr. CO_2 ; letzterem Gewichte entspricht ein Volumen (bei 0° und 760 Mm. Dr.)

$$0,02175 \times 508,48 = 11,05 \text{ Ccm. CO}_2.$$

Auf dieselbe Weise liess sich im Versuche 6 das durch die Titrirung verlangte Volumen der chemisch gebundenen CO_2 zu 11,18 Ccm. bestimmen.

Die entsprechenden Grössen für weitere Versuche anzuführen, wäre, wie wir später sehen werden, vollkommen überflüssig. Jetzt will ich aber nur noch die Ausrechnungsweise des chemisch gebundenen und des aufgelösten Theiles des CO_2 mit ein Paar Worten erwähnen. Dieses geschah nach dem von Fernet formulirten Principe, dass die Differenzen der aufgenommenen Kohlensäuremengen den entsprechenden Druckdifferenzen proportional sein müssen, durch die Bildung entsprechender Grössen (Quotienten aus den Differenzen der totalen Absorptionsgrössen auf die Differenzen der entsprechenden Pressungen). Sie sind in der vorletzten Spalte der Tabellen angeführt, während die letzte die nach diesen Grössen berechneten Lösungscoefficienten enthält ¹⁾.

Tabelle III.
100 Ccm. Lös. enth. 0,141 Gr. CNa_2O_3 .

Nr.	V.	T.	P.	a	Q	α
5	371,5 enth. 0,0524 CNa_2O_3	15,2°	687,4	331,37	0,36905	0,9934
			762,7	359,16	0,39477	1,0623
			833,5	387,11		
6	374,5 enth. 0,053 CNa_2O_3	15,2°	685,1	333,34		
			732,0	350,37	0,3631	0,9695
			789,1	371,82	0,3756	1,0029
			817,8	383,62	0,41115	1,0988
			841,8	392,57	0,3729	0,9956

1) In allen Tabellen bezeichnet V das Volum der Flüssigkeit, T die Temperatur, P den Druck, a die totalen Absorptionsgrössen, Q den oben erwähnten Quotienten, α den Lösungscoefficienten.

Tabelle IV.

100 Ccm. Lös. enth. 0,07 Gr. CNa_2O_3

Nr.	V.	T.	P.	a	Q.	α
7	370,0	15,2°	719,3	297,34	0,3905	1,054
			762,5	314,21	0,3923	1,0602
			792,7	326,06	0,3924	1,0605
			832,5	341,68	0,4003	1,0818
			862,0	353,49		
8	373,5	15,2°	703,7	299,30	0,3948	1,0570
			765,8	323,82		
			851,9	357,91	0,3959	1,0590
9	374,0	15,2°	687,9	291,15	0,3863	1,0329
			730,2	307,49	0,3975	1,0628
			845,0	353,13		

Beim ersten Anblick der numerischen Data beider Tabellen sieht man lauter Abweichungen vom Fernet'schen Gesetze, und zwar bleiben die Quotienten Q, resp. die Lösungscoefficienten, weder constant noch niedriger als die entsprechenden Grössen für das Wasser, wie sie eigentlich sein sollten. Aber auch die Resultate beider Versuchsreihen stimmen insofern nicht überein, als der durch die Quotienten angezeigte Gang der Erscheinungen in der zweiten Versuchsreihe ein ziemlich regelmässiger ist, während im Versuche 6 eine bedeutende Abweichung von solcher Regelmässigkeit vorkommt. Ich muss gestehen, dass in Anbetracht jener Präcision, mit welcher das Gesetz der CO_2 -Absorption durch CNa_2O_3 -Lösungen formulirt ist, man sich unwillkürlich geneigt fühlen kann, die Zuverlässigkeit meiner Zahlen zu bezweifeln; dennoch giebt es glücklicherweise ein einfaches summarisches Mittel, sich von ihrer Richtigkeit zu überzeugen. Man wähle hierfür von beiden Versuchsreihen zu zwei solche Absorptionsgrössen aus, welche annähernd gleichen Volumina der Lösung und annähernd gleichen Druckhöhen entsprechen, und vergleiche ihre numerischen Werthe untereinander, wie in der nächstfolgenden Tabelle gethan ist.

Tabelle V.

Nr. d.Vers.	Vol. d. Flüssigkeit	Druckhöhe	Absorptionsgrösse	Differenz
{ 6	374,5	685,1	333,34	42,19
{ 9	374,0	687,9	291,15	
{ 6	374,5	732,0	350,37	42,88
{ 9	374,0	730,2	307,49	
{ 5	371,5	762,7	359,16	44,95
{ 7	370,0	762,5	314,21	
{ 6	374,5	789,1	371,82	45,76
{ 7	370,0	792,7	326,06	
{ 5	371,5	833,5	387,11	45,43
{ 7	370,0	832,5	341,68	

Die annähernde Constanz der Differenzen zwischen den Absorptionsgrössen beider Versuchsreihen kann offenbar keine zufällige sein und der mittlere Zahlenwerth dieser Differenzen muss sicher eine bestimmte Bedeutung haben. Er hat sie ja auch. Die Concentration der Lösung in der zweiten Versuchsreihe ist genau zwei Mal schwächer als die der ersten Reihe; wir haben aber oben gesehen, dass die für die Umwandlung der in den Versuchen 5 und 6 genommenen Mengen von CNa_2O_3 in Bicarbonat erforderlichen Volumina CO_2 11,05 und 11,18 Ccm., bei 0° und 760 Mm., oder durchschnittlich 8,4 Ccm. bei 0° und 1000 Mm. betragen; die Hälfte davon, 4,2 Ccm. bei 0° und 1000 Mm., oder die Zahl 42 (in den Einheiten meiner Tabelle) entspricht nun ganz nahe der Zahlendifferenz der totalen Absorptionsgrössen. Mit anderen Worten:

die Differenzen in den totalen Absorptionsgrössen beider Versuchsreihen sind hauptsächlich durch die Verschiedenheit der absoluten Mengen von CNa_2O_3 in Lösungen, und zwar im Sinne der Umwandlung dieses Salzes in Bicarbonat bedingt (a)

Zugleich damit ergibt sich aber, dass das andere (ausser Druck und Temperatur) die absoluten Grössen der CO_2 -Absorption bedingende Moment in beiden Versuchsreihen constant bleibt. Dieses Moment kann augenscheinlich nur in der absoluten Grösse der Flüssigkeitsmasse gesucht werden, welche in der That in beiden Versuchsreihen beinahe unveränderlich ist. . . (b)

Diese Resultate, indem sie jeden weiteren Zweifel an der Richtigkeit meiner Zahlen unmöglich machen ¹⁾, zeigen ohne Weiteres, dass ungeachtet der bedeutenden Abweichungen ihrer Angaben von den Erfordernissen des Fernet'schen Gesetzes hinter denselben dennoch ein diesem Gesetze entsprechender Gang der Erscheinungen verborgen sein muss. Um diesen aufzufinden verglich ich zuerst die numerischen Data meiner Versuche mit denen von Fernet (l. c. S. 157 u. 158).

In einer Hinsicht stimmen sie vollkommen überein: so wie in meinen Versuchen wachsen auch bei Fernet die Quotienten Q mit dem Ansteigen des Druckes an; da er aber in allen seinen Versuchen den Druck zuerst zu-, dann abnehmen liess, in meinen Versuchen dagegen der Druck stetig wächst; da andererseits die Absorptionsgrössen bei ihm viel langsamer als bei mir mit dem Drucke anwachsen, so erklärt sich leicht, warum seine Quotienten Q sich so wenig voneinander unterscheiden; wie er ferner dazu gekommen ist, diese Schwankungen als Beobachtungsfehler anzusehen, und endlich, wie es geschehen konnte, dass er den Werth seines Lösungscoefficienten durchschnittlich kleiner als die entsprechende Grösse für das Wasser fand. Kurz, die Versuche von Fernet zeigen denselben Gang der Erscheinungen wie die meinigen an, nur in einem bedeutend kleineren Maassstabe. Zu diesem Punkt angelangt, war es schon natürlich sich die Frage zu stellen, ob nicht dieser quantitative Unterschied auf die Verschiedenheit der Lösungsconcentration in den Versuchen zurückzuführen sei: bei Fernet enthält ja die schwächste Lösung (Série C.) 0,8 pCt. CNa_2O_3 , während bei mir die stärkste nur 0,141 pCt. enthält. Eine Anzeige, dass dem so sein kann, ist in meinen Versuchen vorhanden; vergleicht man nämlich die Quotienten Q beider Tabellen untereinander, so erweisen sich die der letzteren durchschnittlich grösser als die der ersteren; zieht man andererseits in Betracht, dass die Producte aus diesen Grössen in die Druckhöhen die diesen letzteren entsprechenden Lösungsmengen der CO_2 darstellen müssen, so ist ohne weiteres klar, dass die Quotienten Q bis zu einer gewissen Grenze mit dem Steigen der Concentration der CNa_2O_3 -Lösung

1) Das Anwachsen der Differenzen mit dem Anwachsen des Druckes werde ich später besprechen.

abnehmen müssen und umgekehrt. Hätten wir in der That eine so schwache Lösung von CNa_2O_3 gehabt, dass die Menge der für die Bildung des Bicarbonats erforderlichen CO_2 verschwindend klein wäre, so sollte das Product aus den Quotienten Q eines solchen Versuches auf die beliebige Druckhöhe die diesem Drucke entsprechende Absorptionsgrösse ergeben, weil die Absorption der CO_2 in diesem Falle dem Dalton-Bunsen'schen Gesetze folgen müsste; wäre dagegen die Concentration der CNa_2O_3 -Lösung grösser, so müsste dasselbe Product augenscheinlich kleiner als die totale Absorptionsgrösse sein, und zwar grade um das für die Bildung des Bicarbonats erforderliche CO_2 -Volumen. Von diesem Standpunkte aus ist nun aber ohne weiteres klar, dass die Quotienten Q resp. die Lösungscoefficienten in den Versuchen von Fernet kleiner als die meinigen ausfallen sollten.

Seit diesem Augenblicke zweifelte ich nicht mehr, dass die Abweichungen meiner Zahlenangaben von dem Fernet'schen Gesetze in der Concentration der Flüssigkeit zu suchen seien. (c)

Jedoch liess ich mich noch lange irre leiten, indem ich an einer der Folgerungen des Fernet'schen Gesetzes festhielt, dass nämlich die Umwandlung des CNa_2O_3 in Bicarbonat schon nach Beendigung der ersten Absorption vollendet ist und das Abweichende in meinen Resultaten erst durch die verhältnissmässige Kleinheit der chemisch gebundenen Volumina CO_2 , dann durch die Fähigkeit des CNa_2O_3 mehr CO_2 zu binden als es für die Bildung von Bicarbonat erforderlich ist, zu erklären suchte. Erst als ich mich von dem Zwange der oben erwähnten Idee losmachte, wurden mir sowohl alle Einzelheiten meiner Versuche wie auch ihr Verhalten zu dem Fernet'schen Gesetze vollkommen klar.

Um dem Leser die weitere unnöthige Mühe zu ersparen, will ich sogleich die Grundanschauung auseinandersetzen, welche alles zu erklären im Stande ist.

Es seien 2 Volumina A und B einer und derselben CNa_2O_3 -Lösung gegeben, von denen A in Vergleich mit B sehr klein wäre. Würde in beide, bei unveränderlicher Temperatur und unter einem von Null an allmählig anschwellenden Druck CO_2 eingepresst, so müsste endlich ein Zeitpunkt kommen, wo CNa_2O_3 in beiden Flüssigkeiten sich in Bicarbonat umgewandelt hätte.

In diesem Augenblicke sei das weitere Einpressen von CO_2 unterbrochen und die Flüssigkeiten von der umgebenden Atmosphäre isolirt. Der Zustand der CO_2 in beiden wird unter diesen Verhältnissen stationär bleiben, und zwar aus dem Grunde, weil die Spannung des in CNa_2O_3 eingepressten Atoms CO_2 und die des in der Flüssigkeit aufgelösten Gases einander Gleichgewicht halten. Dieses Gleichgewicht wird natürlich nicht im mindesten beeinträchtigt, wenn man sich beide Volumina als zusammengeflossen denkt. Man denke sich aber, dass das hinzuaddirende Volumen B aus reinem Wasser bestände, welches genau unter demselben Druck mit CO_2 gesättigt wäre, unter welchem die Flüssigkeit des Volumen A steht. Nun kann der Zustand der CO_2 in dem Mischvolumen unmöglich unverändert bleiben, obgleich in der Spannung der CO_2 in der Flüssigkeit durch das Hinzuzugabe des Wassers eigentlich nichts geändert ist. Es ist in der That leicht einzusehen, dass das Zusammenmischen der Bicarbonatlösung mit Wasser zwei diametral entgegengesetzte Erfolge in beiden Flüssigkeiten hervorbringen muss. In A wird, in Folge des Wasserzusatzes, die Lösungsfähigkeit für CO_2 erhöht, und zwar desto stärker, je grösser das Volum B in Vergleich mit A ist; im Volum B dagegen wird die Lösungsfähigkeit des Wassers für CO_2 durch Zusatz von Bicarbonatlösung erniedrigt, und zwar um so weniger, je kleiner das Volum A in Vergleich mit B ist. Sind diese Erfolge nicht gleich, nimmt z. B. der erstere die Oberhand, wie es in dem Falle vorkommen muss, wenn B bedeutend grösser als A ist, so bewirkt das Hinzusetzen von B zu A eine Steigerung der Lösungsfähigkeit der Mischflüssigkeit unter vorhandenem Druck für CO_2 , wodurch ein Theil der letzteren vom Bicarbonat in die Flüssigkeit übergehen muss, und zwar ein um so grösserer, je mehr Wasser hinzugesetzt worden ist. Mit anderen Worten, kann unter einem gegebenen CO_2 -Druck das Bicarbonat in einer wässerigen Lösung um so weniger als solches bestehen, je schwächer seine Lösung ist.

In die theoretische Sprache übersetzt würde diese Erscheinung so lauten: in einer wässerigen Lösung von CNa_2O_3 üben auf die darin eingepresste CO_2 sowohl das Wasser als CNa_2O_3 eine Anziehung aus, deren Grösse nicht blos von den Affinitäten beider Substanzen zu CO_2 ,

sondern auch von ihren relativen Massen abhängig ist; wird, alles Uebrige gleichgesetzt, die eine von den Massen stark veränderlich, so kann der Zustand der CO_2 zwischen beiden nicht mehr stationär bleiben — ein Theil des Gases wird auf die Seite der sich vergrössernden Masse hinübergezogen.

Mit Hülfe dieses Gesetzes lassen sich nun alle Ergebnisse beider Versuchsreihen erklären.

1. Unter gegebenen Bedingungen des Druckes und der Temperatur ist in den Versuchen 5 und 6 der Umwandlungspunkt von CNa_2O_3 in Bicarbonat nach Beendigung der ersten Absorption noch nicht erreicht.

Dieses ergibt sich unmittelbar, so wie man mit Hülfe der den ersten Druckintervallen entsprechenden Quotienten Q die chemischen Absorptionsgrössen berechnet und sie mit den aus der Titrirung erhaltenen zusammenstellt. Letztere sind, wie wir oben gesehen haben:

im Versuche 5 — — 11,05 Ccm. bei 0° und 760 Mm.

„ „ 6 — — 11,18 „ „ „ „ „ „

Dagegen die mittelst des Quotienten Q aus den Absorptionsgrössen berechneten:

im Vers. 5: — — 331,37 — $0,36905 \times 687,4 = 77,69$ Vol. CO_2 , oder 7,77 Ccm. bei 0° und 1 M. Dr. oder 10,2 Ccm. bei 0° u. 760 Mm.

im Vers. 6: — — 333,34 — $0,3631 \times 685,1 = 84,5$ Vol. CO_2 , oder 8,45 Ccm. bei 0° und 1 M. Dr. oder 11,11 Ccm. bei 0° u. 760 Mm.

2. Mit dem Ansteigen des Druckes wachsen die chemischen Absorptionsgrössen, indem sie sich dem Umwandlungspunkt des CNa_2O_3 im Bicarbonat nähern, und dadurch erklärt sich sowohl das Anwachsen der Lösungscoefficienten α als der Grund, warum dieselben grösser als die entsprechenden Grössen für das Wasser ausfallen.

3. Im Versuche 5 ist der soeben erwähnte Punkt auch mit der letzten Absorption noch nicht erreicht; dagegen

4. im Versuche 6 muss er auf den Druckintervall 817,8—841,8 gefallen sein.

Der Beweis ad 3. liegt im Folgenden: berechnet man die chemische Absorptionsgrösse mittelst des Quotienten des ersten Druckintervalls aus der letzten totalen Absorptionsgrösse, so ergibt sich die Zahl 10,4 Ccm., welche zwar grösser als die

vorige ist, dennoch die aus der Titrirung sich ergebende noch nicht erreicht.

Der Satz 4. ergibt sich dagegen aus folgender Betrachtung: So lange die Bildung des Bicarbonates mit dem steigenden Druck noch nicht vollendet ist, müssen die Lösungscoefficienten, wie wir gesehen haben, stetig anwachsen und hierbei höher als die entsprechenden Grössen für das Wasser ausfallen; so wie aber dieser Punkt erreicht ist, kann weitere Steigerung des Druckes die CO_2 nur in die Flüssigkeit, und zwar nicht ins reine Wasser, sondern in die Lösung von Bicarbonat, deren Lösungscoefficient kleiner als das des Wassers ist, hineintreiben. In Folge dieses muss grade zu diesem Zeitpunkt der Lösungscoefficient eine plötzliche Schwankung nach unten erleiden.

Ich besitze ausserdem einen Versuch (wegen der Dimensionen meines Apparates leider nur einen einzigen), welcher dasselbe direct beweist. Aus den oben entwickelten theoretischen Betrachtungen der Absorptionsverhältnisse der CO_2 durch alkalische Flüssigkeiten ergibt sich von selbst, dass unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes die Umwandlung des CNa_2O_3 in CNaHO_3 desto eher eintreten muss, je concentrirter die Lösung ist, und folglich, dass man im letzteren Falle die im Versuche 6 vorkommende Schwankung des Lösungscoefficienten bei einem niedrigeren Druck erwarten kann. Dieses trifft sich nun ganz genau in dem gleich anzuführenden Versuche 10, wo die Concentration der Lösung zwei Mal stärker ist als in den Versuchen 5 und 6.

Tabelle VI.

Nr.	V.	T.	P.	a	Q.	α
10	368,5	15,2°	643,8	383,25	0,3820	1,0211
			726,7	414,92	0,3525	0,9815
			799,0	440,41		

Hier muss der Umwandlungspunkt auf den Druckintervall 726,7—799,0 gefallen sein, und zwar der letzteren Druckhöhe näher als der ersten liegen, weil die mittelst des Quotienten $0,3525$ berechnete chemische Absorptionsgrösse ($440,41 - 0,3525 \times 799,0 = 158,7$) zu klein ist in Vergleich mit der durch die

Concentration der Flüssigkeit verlangten, welche wenigstens 160 betragen muss.

5. Da die Temperatur und die Grenzpressungen in beiden Versuchsreihen gleich sind, die Lösungen der zweiten Reihe aber bedeutend weniger concentrirt, so kann hier von einer Erreichung des Bildungspunktes von Bicarbonat überhaupt keine Rede sein; ausserdem müssen die aus den Versuchsdata für die chemische Bindung sich ergebenden Zahlen natürlich kleiner als die entsprechenden Grössen in den Versuchen 5 und 6 ausfallen.

Beides ergibt sich unmittelbar aus den Zahlen der nächstfolgenden Tabelle, wo die mittelst der ersten Quotienten Q für jede erste und letzte Absorption ausgerechneten Grössen der chemischen Bindung (unter dem Zeichen A E) und daneben das für die Bildung des Bicarbonats erforderliche durchschnittliche CO_2 -Volumen (unter dem Zeichen T V) angegeben wird.

Tabelle VII.

Nr.	A E	T V
7	A — 16,4 E — 16,8	42,0
8	A — 21,5 E — 21,6	
9	A — 25,4 E — 26,7	

6. Auf Grund des in 5. Gesagten lässt sich schon a priori erwarten, dass der allgemeine Character der Erscheinungen in den Versuchen der zweiten Reihe in einem mit dem Ansteigen des Druckes stetigen Anwachsen der Lösungscoefficienten bestehen muss, und dieses ist auch wirklich der Fall.

7. Was endlich das Anwachsen mit dem Drucke der Differenzen zwischen den totalen Absorptionsgrössen beider Reihen anbelangt, so erklärt sich dieses ganz einfach aus dem Umstande, dass das Anwachsen der Absorptionsgrössen für einen und denselben Druckintervall in der ersten Versuchsreihe schneller als in der zweiten erfolgt.

Somit sind in der That alle Einzelheiten meiner Versuche erklärt, und nun brauche ich nur noch das Verhalten derselben zu dem Fernet'schen Gesetze mit einigen Worten zu berühren.

Die bekannte Form, welche Fernet seinem Gesetze gegeben hat, ist vollkommen richtig, bezieht sich jedoch nur auf einen speciellen Fall, indem sie sowohl die Druckverhältnisse als die Concentration der Flüssigkeit beim Process der Bicarbonatbildung unberücksichtigt lässt.

Bleibt die chemische Bindung der CO_2 durch CNa_2O_3 -Lösungen unter allen Verhältnissen des steigenden Druckes auf der Stufe des Bicarbonats stehen, was erst künftige Versuche zu entscheiden haben, so muss das Gesetz folgendermassen formulirt werden:

1. Die totalen Mengen der durch die CNa_2O_3 -Lösungen absorbirten CO_2 richten sich, abgesehen von der Temperatur der Flüssigkeit: a) nach der absoluten Menge der chemisch bindenden Substanz im Sinne ihrer Umwandlung in Bicarbonat; b) nach der absoluten Masse der Salzlösung, und c) nach dem Lösungsgrade der Kohlensäure in der letzteren.

2. Die Vertheilung der CO_2 zwischen der chemisch bindenden Substanz und der dieselbe auflösenden Flüssigkeit hängt aber sowohl vom CO_2 -Druck, als von der Concentration der Lösung ab. Nimmt bei constant bleibender Concentration der Flüssigkeit der Druck allmähig ab, so vermindert sich endlich auch die Menge der (unabhängig vom Druck!) chemisch gebundenen CO_2 ; geschieht das Umgekehrte, vermindert sich bei gegebenem Druck die Concentration der Lösung, so nimmt der chemisch gebundene Theil der CO_2 ebenfalls ab.

Durch die erste Hälfte dieses Gesetzes wird der Umstand erklärt, warum sich die totalen Absorptionsgrössen in beiden Versuchsreihen nur um die absolute Menge CO_2 unterscheiden, welche zur Umwandlung des angewandten CNa_2O_3 in Bicarbonat nöthig ist.

Diesen Theil meiner Untersuchung will ich mit einigen Bemerkungen schliessen, welche für uns später von grosser practischer Wichtigkeit sein werden.

Es sei eine schwach alkalische Flüssigkeit von unbestimmter Zusammensetzung gegeben und man wolle sich am einfachsten und kürzesten überzeugen, ob die Absorptionsverhältnisse der CO_2 durch dieselbe den Erscheinungen der CO_2 -Absorption durch

schwache CNa_2O_3 -Lösungen entsprechen oder nicht. Der kürzeste Weg hierfür wäre der Folgende: man muss mit der Flüssigkeit zwei parallele absorptiometrische Versuche bei einer und derselben Temperatur unter nahe gleichen Grenzwerten des Druckes und bei möglichst gleichen Volumina der Flüssigkeit anstellen; hierbei muss die Concentration der Flüssigkeit verschieden sein und das Verhältniss der Concentration bekannt. Die einfache Zusammenstellung der totalen Absorptionsgrössen wird dann die absolute Menge der auf CNa_2O_3 reducirten chemisch bindenden Substanz ergeben. Damit aber aus diesen Versuchen noch der Schluss gezogen werden könnte, ob die Erscheinungen der CO_2 -Absorption dem Falle einer stärkeren oder schwächeren Concentration der CNa_2O_3 -Lösungen im Sinne obiger Versuche entsprechen, genügt es beide Versuche nur für zwei Druckhöhen anzustellen, wenn sie nur weit genug voneinander abstehen. Erweist sich unter diesen Bedingungen das für die stärkere Lösung nach bekannter Regel berechnete Lösungscoefficient kleiner als das des Wassers, in der schwächeren Lösung dagegen umgekehrt, so verhalten sich die Lösungen wie eine von den Fernet'schen zu einer von den meinigen. Durch die Vergrösserung des Druckintervalls ist man zugleich in Stand gesetzt, sehr kleine Abweichungen der CO_2 -Absorption von dem Dalton-Bunsen'schen Gesetze aufzufinden, indem man die erste totale Absorptionsgrösse mit dem Quotient aus den Druckhöhen multiplicirt (hierbei geht ja die letzte Druckhöhe in den Zähler des Quotienten über).

II.

Die zweite Hälfte meiner Untersuchung zerfällt in zwei Theile: in dem ersten suche ich zu zeigen, inwiefern man die Erfahrungen des vorigen Capitels auf das Blut als schwach alkalische Flüssigkeit übertragen darf und welche Schlüsse hieraus zu ziehen sind; in dem zweiten behandle ich die Frage, welche Elemente des Blutes an der chemischen Bindung der CO_2 Theil nehmen. Alle meine hierauf bezüglichen Versuche wurden an Hundeblut angestellt.

Die erste von den beiden Fragen wird in erster Linie durch werthvolle Versuche von Zantz¹⁾ bejahend beantwortet. Dieser

1) Beitr. z. Phys. d. Blutes. Inaug.-Diss. Bonn 1868 (pag. 34—37).

Forscher (l. c. S. 34—37) hat bekanntlich gefunden, dass wenn man das Blut mit CO_2 unter steigendem Partiardruck der letzteren sättigt, der chemisch gebundene Theil dieses Gases nicht constant bleibt, sondern mit dem Drucke zunimmt. Er glaubte zwar hieraus schliessen zu müssen, dass es sich hier um die Wirkung eines besonderen Körpers handelt, welcher im Stande ist CO_2 nach variablen Verhältnissen zu binden, wäre jedoch kaum zu demselben Schlusse gekommen, wenn ihm die im vorigen Capitel dargelegten Erfahrungen schon bekannt wären. Die Thatsachen von Zuntz erklären sich viel leichter und viel natürlicher aus der Annahme, dass in seinen Versuchen die chemischen Affinitäten des Blutes zu CO_2 nicht gesättigt waren und dass in Folge dessen der chemisch gebundene Theil der CO_2 mit dem Steigen des Druckes ebenfalls zunahm. Der etwas höhere Alkalescenzgrad des Blutes in Vergleich mit meinen Lösungen im Versuche 5 und 6 kann dieser Annahme offenbar nicht im Wege stehen, weil dafür die Versuche von Zuntz unter viel niedrigeren Werthen von CO_2 -Druck angestellt worden sind als die meinigen. Berücksichtigt man in der That seine Erfahrung, dass der von Blut chemisch gebundene Theil der CO_2 von der Temperatur beinahe unabhängig erscheint, so zeigen seine Bestimmungen auf S. 37 ohne Weiteres, dass die ganze im lebenden Blut vorkommende CO_2 -Menge (40 pCt.) einer Sättigung desselben mit CO_2 nur unter 67,5 Mm. Druck entspricht ¹⁾. Kann man unter solchen Bedingungen einen Augenblick daran zweifeln, dass die chemischen Affinitäten des lebenden Blutes durch die in demselben vorhandene CO_2 -Menge noch bei Weitem nicht gesättigt sein können? — Hieraus würde aber folgen, dass die Zustände der CO_2 im Blute denjenigen in den alkalischen Lösungen meiner zweiten Versuchsreihe näher, als den entsprechenden Zuständen in Versuch 5 und 6 stehen müssen. (a)

Meine eigenen Versuche können diesen Schluss insofern bekräftigen, als sie 1. für das Serum (mit defibrinirtem Blute habe

1) Dieses Resultat kommt im Leben natürlich auf eine andere Weise zu Stande: es wird dadurch hervorgebracht, dass die vom Blute umspülten Gewebe demselben bei seinem Vorbeifiessen nur so viel CO_2 abgeben, dass die absorbirte Menge des Gases einer Sättigung des Blutes mit CO_2 nur unter 67,5 Mm. Druck entspricht.

ich solche Versuche nicht angestellt) am klarsten darthun, dass die chemische Bindung der CO_2 mit dem Alkalescenzgrad der Flüssigkeit Hand in Hand geht, und 2. dass die Absorptionsverhältnisse der CO_2 im Serum den im vorigen Capitel besprochenen Erscheinungen vollkommen ähnlich aussehen.

Ad 1. führe ich als Beispiel zwei Versuche an, in denen die zu dem Serum zugesetzte Menge von Wasser + Säure zwei Volumina des angewandten Serum betragen.

Tabelle VIII.

Nr.	V.	T.	P.	a	$a_1 \frac{p_2}{p_1}$	Bedingung der Versuche.
11	323,6	15,2°	737,8	253,03	296,04	Ser. + 2 Th H_2O
			863,2	293,06		
	323,6	15,2°	738,6	254,0	296,16	Ser. + H_2O + $\bar{\text{A}}$.
			861,3	297,8		Neutralisirung vollständig.
12	323,6	15,2°	740,0	254,52	294,73	Ser. + H_2O + $\bar{\text{A}}$.
			856,7	296,18		Neutralisirung vollständig.
	323,6	15,2°	731,3	254,11	297,3	Ser. + H_2O + Ox .
			855,4	293,35		Neutralisirung vollständig.

Die vollständige Deutung der Zahlen dieser Tabelle wird erst später möglich; hier begnüge ich mich nur darauf hinzuweisen, dass nach einer vollständigen Neutralisirung des Serum alle absorptiometrischen Zeichen der chemischen Bindung von CO_2 verschwinden, bei unvollständiger Neutralisirung dagegen nicht.

Die Frage, ob das Serum die Kohlensäure nach Art einer schwachen alkalischen Flüssigkeit bindet, löste sich auf ganz unerwartete Weise sehr einfach. Ich vermuthete nämlich, mit Rücksicht auf die Zahlen von Zuntz für den Alkalescenzgrad des Serum (l. c. S. 26), dass diese Flüssigkeit für den in meinen Versuchen üblichen Druckintervall (680—850) kein Anwachsen der chemischen Absorption zeigen wird, wodurch ich gezwungen sein würde, entweder unter sehr niedrigen Werthen von Druck zu arbeiten, was die Dimensionen meines Apparates nicht zulassen, oder das Serum mit Wasser zu verdünnen, was viele

Complicationen in die Deutung der Resultate einführt (hierüber s. unten). Glücklicherweise erwiesen sich meine Erwartungen als unbegründet; von drei Versuchen mit unverdünntem Serum, von denen der erste wegen einer grossen Beimischung der Blutkörperchen zu der Flüssigkeit zu verwerfen war, bekam ich in zwei Fällen klare Anzeigen des Anwachsens der chemischen Absorptionsgrösse für den Druckintervall 670—820 Mm. Beide Versuche sind in der nächstfolgenden Tabelle angeführt.

Tabelle IX.

Nr.	V.	T.	P.	a	$a_1 \frac{p_2}{p_1}$	Q.	α	Serum unverdünnt.
13	367,5	15,2°	675,4	300,5	366,9	0,3920	1,066	
			824,9	359,1				
14	381,5	14,2°	671,0	313,64	384,8	0,3833	1,004	
			823,6	372,14				

Im Versuche 14 ist der berechnete Lösungscoefficient α zwar ein wenig kleiner als der des Wassers für dieselbe Temperatur, jedoch ist er gewiss höher als der wahre Lösungscoefficient des Serum, weil dieses, ausser Eiweisstoffe, noch mineralische Bestandtheile enthält, welche die letzte Grösse nicht unbedeutend erniedrigen müssen.

Somit kann in Bezug auf jenen Theil der CO_2 , welcher im Serum des lebenden Blutes enthalten ist, fest behauptet werden, dass er in demselben der grössten Menge nach im aufgelösten Zustande vorkommt.

In welchem Zustande kommt aber CO_2 in den Blutkörperchen vor?

Dass sie in diesen Gebilden unter normalen Verhältnissen enthalten ist, beweisen die Versuche von Al. Schmidt¹⁾ und von Zuntz²⁾; man weiss ferner³⁾, dass die Stoffe, welche in den Blutkörperchen enthalten sind, CO_2 in viel bedeutenderer

1) Ueber d. CO_2 in den Blutkörperchen, Arbeit. aus dem Ludwig'schen Inst. Leipz. 1868.

2) Vertheilung d. CO_2 im Blut; Centralbl. f. med. Wiss. 1867, Nr. 34.

3) Zuntz, ebendasselbst.

Menge als das Serum binden. Ueber die Art und Weise aber, wie sie dasselbe thun, liegen keine Versuche vor.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, die letzte Frage vollständig zu entscheiden, jedoch bin ich im Besitze solcher That-sachen, welche dieselbe wenigstens aufzuklären im Stande sind und uns erlauben werden, eine, wie ich glaube, nicht unplausible Hypothese über die Rolle der Blutkörperchen im respiratorischen Kreislauf der Kohlensäure aufzustellen.

Zu dem Zwecke waren von mir folgende absorptiometrische Bestimmungen ausgeführt:

1. an den wässerigen Lösungen der Blutcoagula;
2. an den wässerigen Lösungen von Hämoglobinkrystallen;
3. an künstlichen Mischungen des Serum mit Hämoglobin-krystallen, und
4. am unverdünnten Blute.

Die Zusammenstellung der zwei ersten Versuchsreihen unter-einander ergab, welche Stoffe in den Blutkörperchen die Haupt-rolle bei der Bindung von CO_2 spielen, und auf welche Weise sie dasselbe thun; während die Zusammenstellung dieser Ver-suche mit denen der dritten und vierten Reihe zur Aufklärung der Frage diente, inwiefern die Absorptionsercheinungen durch den gelösten Zustand der Blutkörperchen beeinflusst werden. Ehe ich jedoch die Zahlenangaben aller Versuche anführe, habe ich noch der Bedingungen einiger von ihnen zu erwähnen. Lö-sungen von Blutcoagula wurden von dem im Wasser nicht auf-gelösten Theile derselben durch Papier abfiltrirt. Die Volum-änderungen der Flüssigkeit nach geschehener erster Absorption, in Folge des Niederfallens von Paraglobulin wurden wegen ihrer Kleinheit (s. hierüber die später zu beschreibenden Versuche mit verdünntem Serum) vernachlässigt. Die mittelst Aether bereiteten Hämoglobinkrystalle wurden nach Abgiessen der Flüssigkeit zwei Mal mit dreifachen Volumina eiskalten wässerigen Alkohols aus-gewaschen ¹⁾.

1) Nach den Angaben von Al. Schmidt, „Neue Unters. über die Faserstoffgerinnung“, Pflüger's Arch. H. VIII u. IX, 1872.

Tabelle X.

Blutcoagula + 3 Th. Wasser (nach Gewicht).								
Nr.	V.	T.	P.	a	$a_1 \frac{p_2}{p_1}$	Q.	α	Bes. Bemerk.
15	364,5	15,2°	677,7 828,8	316,7 376,7	387,3	0,39708	1,0893	
16	366,5	15,2°	671,4 822,5	321,72 383,46	394,0	0,4086	1,114	Das Coagulum ist fester als im vorigen Versuch.
17	365,5	15,2°	682,9 839,5	324,57 383,08	398,59	0,3735	1,021	
Blutcoagula + weniger Wasser als Serum abgegossen.								
18	371,5	15,2°	662,5 800,9	365,36 422,75	441,35	0,4146	1,116	
Hämoglobinlösungen.								
19	365,0	15,2°	729,9 840,4	285,0 329,2	328,17	Kein Q, weil d. Absorpt. d. Druck. prop. ist.	1,069 ¹⁾	Der Farbe nach entspr. d. Lösung ungef. einer Verdünnung d. Blut. mit 6 Vol. Wasser.
20	366,5	15,2°	702,0 846,5	290,58 343,65	350,17	0,3672	1,001	Die Concentration ein wenig stärker als im vorigen Versuch.
21	368,5	15,2°	656,4 801,6	366,43 424,32	447,41	0,3987	1,116	Die Lösung enthält bedeut. mehr Hämoglobin als unverd. Blut.

Ein Blick auf diese Tabelle ist genügend um in dem Hämoglobin denjenigen Bestandtheil der Blutkörperchen aufzufinden, dem sie in dem aufgelösten Zustande ihren absorptimetrischen Charakter verdanken. Dieser besteht in der That, sowohl in Blutcoagula- als Hämoglobinlösungen, in einer chemischen Bindung von CO₂ mit dem Anwachsen der chemischen Absorptionsgrösse mit dem Drucke. Jedoch bieten die Versuche in letzterer

1) Dieses α ist auf die gewöhnliche Weise ausgerechnet, da die Absorption dem Drucke proportional ist.

Beziehung eine merkwürdige Abweichung von unserem Gesetz der CO_2 -Absorption durch alkalische Flüssigkeiten. Dieses Gesetz verlangt nämlich eine Erniedrigung des Lösungscoefficienten mit der Steigerung der Concentration der Flüssigkeit, welche die chemisch bindende Substanz enthält; hier sieht man aber entschieden das Entgegengesetzte: ein Anwachsen des Lösungscoefficienten mit der Concentration. Wie ist nun dieses zu erklären?

Diese Frage lässt sich durch folgende Annahme lösen: Die chemische Bindung der Kohlensäure durch Hämoglobinlösungen ist zwischen den beobachteten Grenzwerten des Druckes von diesem abhängig; sie ist jedoch mit einer Zersetzung der bindenden Substanz verbunden, wobei in letzterer neue chemische Affinitäten auftreten. (b)

Da einerseits die Zersetzung des Hämoglobins durch CO_2 eine bekannte Thatsache ist, andererseits das Factum, dass dieses vermittelt einer chemischen Action zu Stande kommt, durch die Zahlen der Tabelle X direct angezeigt wird, so habe ich nur noch zu beweisen, dass 1. die Zersetzung des Hämoglobins vom CO_2 -Drucke abhängig ist, und 2. dass sie mit einem Freiwerden neuer Affinitäten zu CO_2 verbunden ist.

Leitet man durch das mit Wasser verdünnte Blut einen Strom von CO_2 durch, so kann man bei einiger Uebung nach der Färbung des Schaumes den Zeitpunkt erkennen, wenn aller Sauerstoff vertrieben ist: das Blut hat alsdann, in dünnen Schichten betrachtet, die Färbung von Rothwein. Wird die Durchleitung des Gases weiter und weiter fortgesetzt, so nimmt endlich das Blut bräunliche Farbentöne an. Diese auf eine massenhafte Zersetzung des Hämoglobins hindeutende Farbenänderung, welche übrigens den mittelst anderer Säuren hervorgebrachten vollkommen ähnlich ist, kann nun in einem viel stärkeren Grade hervorgerufen werden, so wie man das verdünnte Blut mit der bis zu zwei Atmosphären comprimierten CO_2 schüttelt ¹⁾. Das Blut

1) Ich habe dieses bewerkstelligt mit Hilfe einer gewöhnlichen Luftpumppe und eines dreifach durchbohrten Hahnes, welcher mir gestattete, den CO_2 -Strom während der Compression des Gases in einen mit Quecksilber verschlossenen Nebenzweig abzuleiten, wodurch es möglich wurde, die Entwicklung des Gases ununterbrochen zu erhalten.

in dünner Schicht bekommt alsdann eine bierähnliche Färbung, welche jedoch durch die Entgasung der Flüssigkeit bis zum völligen Verschwinden gebracht werden kann.

Somit nimmt, nach den Farbenänderungen der Flüssigkeit zu urtheilen, die Zersetzung derselben mit dem Kohlensäure-
druck zu.

Was das Freiwerden der chemischen Affinitäten im Hämoglobin in Folge seiner Zersetzung anbelangt, so habe ich hierfür directe Beweise. Als solche betrachte ich zunächst einen paari-
gen Versuch mit einer und derselben Blutcoagulumlösung, welche in der ersten Versuchshälfte auf ihr Verhalten gegen CO_2 direct, in der zweiten dagegen nach vorheriger Sättigung mit CO_2 und Entfernung des Niederschlages geprüft worden ist. Die totale Absorptionsgrösse fiel nämlich in der zweiten Hälfte bedeutend grösser als in der ersten aus, und zwar fiel diese Vergrösserung fasst ausschliesslich auf die erste Absorptionsgrösse. Die Zahlenwerthe dieses Versuches, dessen erste Hälfte im Versuche 16 angeführt worden ist, sind in der Tabelle XI zusammengestellt.

Tabelle XI.

Nr.	V.	T.	P.	a	Q.	"	Chem. Absorptions- grösse.
16	366,5	15,2°	671,4	321,72	0,4086	1,114	47,4
			822,5	383,46			
22	364,5	15,2°	662,7	327,23	0,3792	1,040	75,9
			811,8	383,78			

Aehnliche Versuche habe ich noch am verdünnten defibrinirten Blute (Blut + 3 Vol. Wasser) und zwar in folgender Form angestellt: eine Portion des Blutes wurde vor dem Versuche mit CO_2 bei vorhandenem Barometerdruck und 0° , die andere bei gewöhnlicher Temperatur mit comprimierter CO_2 behandelt und beide Portionen bis zur Absetzung des Niederschlages in Ruhe (natürlich von der Luft abgesperrt) gelassen. Am nächsten Tage wurde die Flüssigkeit mit Ausschluss des Niederschlages untersucht und ich erhielt folgende Zahlen.

Tabelle XII.

Nr.	V.	T.	P.	a	Q.	α	Beding. d. Vers.
23	366,5	15,1°	747,0 858,7	319,37 375,41	0,5017	1,379	Bei vorhandenem Barometerdruck.
24	368,5	15,2°	714,3 843,0	322,88 368,94	0,3578	0,9709	Mit comprimierter CO ₂ behandelt.

Bedenkt man, dass die Flüssigkeit des Versuches 24 viel weniger unzersetzten Hämoglobin als die des Versuches 23 enthalten muss, so ist ohne Weiteres klar, dass der hohe Zahlenwerth der ersten Absorptionsgrösse im Vers. 24 eine stärkere chemische Bindung der CO₂ durch die entsprechende Flüssigkeit anzeigt. Ebenso leicht erklärt sich daraus der Umstand, warum das Anwachsen der chemischen Absorptionsgrösse im Versuche 24 viel geringer als im Versuche 23 ist.

Aehnliches lässt sich zuweilen am verdünnten defibrinirten Blute beobachten, wenn man die Absorptionsverhältnisse der mit CO₂ vorher behandelten Portion mit denen zusammenstellt, welche an dem Blute ohne vorherige Behandlung mit CO₂ erhalten werden. Als Beispiel mögen die Versuche der Tabelle XIII dienen.

Tabelle XIII.

Nr.	V.	T.	P.	a	Q.	α	Beding. d. Vers.
25	323,8	15,2°	734,9	263,36	0,3405	1,051	Ohne vorherige Be- handlung mit CO ₂
			853,2	303,64			
	323,8	15,2°	728,2	266,48	0,3501	1,081	Nach Behandlung mit CO ₂
			847,7	308,32			
26	323,6	15,3°	710,2	275,55	0,3605	1,114	Ohne vorherige Be- handlung mit CO ₂
			838,0	321,62			
	322,0	15,2°	719,8	275,14	0,3372	1,047	Nach Behandlung mit CO ₂
			859,1	322,12			

Somit halte ich den oben ausgesprochenen Satz für bewiesen.

Nun komme ich zu jener Klippe, welche die Physiologen bis jetzt veranlasste, absorptiometrische Versuche zu umgehen, zu der Frage nämlich, inwiefern die Absorptionsverhältnisse der CO_2 durch den gelösten Zustand der Blutkörperchen geändert werden. Um diese Frage zu entscheiden stelle ich folgende absorptiometrische Bestimmungen zusammen:

1. Versuche an defibrinirtem Blute mit Versuchen an demselben Blute nach vorherigem Auflösen der Blutkörperchen mittelst Aether; zur besseren Beleuchtung ihrer Unterschiede werde ich hierzu die früheren Versuche 18 und 21 mit concentrirter Bluteoagulium- und Hämoglobinlösung beifügen.

2. Versuche am bluthaltigen unverdünnten Serum mit Versuchen an künstlichen Gemischen des von Paraglobulin befreiten Serum mit Hämoglobinkrystallen.

Tabelle XIV.

Nr.	V.	T.	P.	a	$a_1 \frac{p_2}{p_1}$	α	Beding. d. Versuch.
27	325,2	15,6°	639,0 771,1	413,48 443,92	498,65	0,7078	Defibrinirtes Blut.
28	326,0	15,6°	633,5 769,7	376,26 433,21	457,15	1,282	Dasselbe Blut mit Aether behandelt.
18	371,5	15,2°	662,5 800,9	365,36 422,75	441,35	1,116	Bluteoaguliumlösung.
21	368,5	15,2°	656,4 801,6	366,43 424,32	447,41	1,116	Hämoglobinlösung.
29	325,2	15,3°	721,1 847,9	270,09 300,34	317,62	0,7334	Bluthaltiges Serum unverdünnt.
30	371,5	15,2°	732,6 858,3	288,7 330,97	333,7	0,9833	Paraglobulinfreies mit 2 Vol. H_2O verd. Serum.
31	358,5	15,2°	747,7 858,2	309,89 349,51	345,6	1,000	Dasselbe Serum + Hämoglobinkrystalle.

Vergleicht man die Zahlenwerthe der Versuche 27 und 28 untereinander, so erweisen sich die Unterschiede in der Absorption zwischen normalem (relativ) und aufgelöstem Blut in der That auffallend: während die zweiten Absorptionsgrößen ziemlich nahe aneinander stehen, überwiegt die erste Absorptionsgrösse des normalen Blutes bedeutend die entsprechende Grösse des

Versuches 28; und grade dadurch geschieht es, dass die absorptiometrischen Zeichen der chemischen Bindung von CO_2 im Versuche 27 so stark ausgesprochen sind (die Kleinheit von α). Stellt man dagegen den Versuch 28 mit den zwei nachfolgenden uns schon bekannten zusammen, so sind zwar Unterschiede zwischen denselben vorhanden, diese sind aber rein quantitativer Natur, als wäre nämlich die Hämoglobinlösung im Versuche 28 nur stärker als in den nachfolgenden, womit übrigens auch der Umstand übereinstimmt, dass α , als Anzeiger der chemischen Zersetzung des Hämoglobins, im Versuche 28 grösser als in den nachfolgenden ist. Somit haben wir uns nur mit den zwei ersten Versuchen zu beschäftigen.

Die Unterschiede zwischen denselben lassen sich auf zweifache Weise erklären: 1. durch die Annahme, dass die chemische Natur der Blutkörperchen eine tiefe Aenderung in Folge ihrer Auflösung erleidet, oder 2. auf Grund des oben formulirten Satzes (b). Die Entwicklung der ersten Annahme ist zur Zeit unmöglich, da sie ungeheuer complexe Verhältnisse zu erklären hätte, nämlich eine starke chemische Bindung von CO_2 ohne Zersetzbarkeit des bindenden Körpers im Gegensatz zu einer schwächeren chemischen Bindung, welche aber mit Zersetzbarkeit des Körpers verbunden ist. Ausserdem kann diese Hypothese die Aenderungen solcher rein physikalischer Momente wie der Concentrationsgrad und die Vergrösserung der Oberfläche, welche die Auflösung der Blutkörperchen mit sich bringt, nicht verwerthen, obgleich diese Momente unmöglich ohne Einfluss bleiben können. Endlich hat sie auch directe Versuche von Stricker gegen sich, nach welchen man unter dem Mikroskop die Bildung von Niederschlägen im Inneren der Blutkörperchen unter der Einwirkung von CO_2 direct beobachten kann. Die zweite Erklärungsweise stellt dagegen nichts weiter als eine Specialisirung des Satzes (b) mit Rücksicht auf die Aenderungen der physikalischen Zustände des Hämoglobins in Folge der Auflösung der Blutkörperchen dar.

In der That haben wir oben die Bindung der CO_2 durch Hämoglobinlösungen als einen Process charakterisirt, dessen Intensität sowohl mit dem Drucke als mit der Concentration der Lösung zunimmt. Bedenkt man, dass diese Formel für sehr concentrirte Hämoglobinlösungen und für ziemlich hohe Grenz-

werthe des Druckes gilt (680—850), so folgt hieraus unmittelbar, dass sogar starke Hämoglobinlösungen in Bezug auf die CO_2 -Absorption und namentlich in Bezug auf das Anwachsen der chemischen Absorptionsgrösse mit dem Druck sehr schwachen alkalischen Lösungen gleichzustellen sind. Von diesem Standpunkte aus wird nun Jedem ohne weiteres begreiflich, dass die Blutkörperchen in nicht aufgelöstem Zustande als viel stärkere Lösungen des Hämoglobins in Vergleich mit dem Falle ihres Aufgelöstseins zu betrachten sind und dass sie, unserer Ansicht zu Folge, bei gegebenem Druck ein viel grösseres Quantum von CO_2 absorbiren müssen. Hieraus erklärt sich ganz ungezwungen, warum die erste Absorptionsgrösse im normalen Blute viel höher ausfällt, als in demselben Blute mit aufgelösten Blutkörperchen. Was aber die annähernde Gleichheit der zweiten Absorptionsgrösse in beiden Blutarten anbetrifft, so erklärt sie sich daraus, dass im Blute mit aufgelösten Blutkörperchen die Zersetzungsoberfläche des Hämoglobins bedeutend grösser ist, ein Moment, welches bei ansteigendem Drucke die Gegenwirkung der geringeren Concentration zu compensiren strebt.

Mit anderen Worten, die Veränderungen in Bezug auf die CO_2 -Absorption, welche die Auflösung der Blutkörperchen mit sich führt, setzen sich aus zwei entgegengewirkenden Momenten zusammen: aus einer Verminderung der chemischen Absorptionsgrösse in Folge der Verminderung der Concentration der Hämoglobinlösung und aus einer Verstärkung der Absorption in Folge der Vergrösserung der Zersetzungsoberfläche des Hämoglobins. Das erste Moment nimmt bei niedrigen Werthen des Druckes die Oberhand, das zweite — umgekehrt. (c)

Diese Erklärungsweise enthält, wie leicht einzusehen ist, absolut nichts neues gegen die Formel (b) und somit haben beide einen und denselben Wahrscheinlichkeitsgrad. Um jedoch den Leser mit der Idee vertrauter zu machen, dass sogar starke Hämoglobinlösungen nach Art schwacher alkalischer Lösungen CO_2 binden müssen, führe ich noch einige absorptiometrische Bestimmungen mit verdünntem Blut verschiedener Concentrationen an.

Tabelle XV.

Nr.	V.	T.	P.	a	$a_1 \frac{p_2}{p_1}$	α	Beding. d. Versuch.
27	325,2	15,6°	639,0 771,1	413,48 443,92	498,65	0,7078	Blut unverdünnt.
32	323,6	15,2°	696,1 824,2	299,23 343,00	354,28	1,055	Blut + 3 Vol. Wasser.
33	322,0	18,1°	713,9 796,9 864,5	233,3 259,05 281,11	260,36 282,29	1,014	Blut + 7 Vol. Wasser.

Bedenkt man, dass das Absorptionscoefficient des Wassers bei 15,2° mehr wie 1,0 beträgt, so kann das rasche Abfallen der ersten Absorptionsgrösse im Versuche 32 in Vergleich mit der entsprechenden Grösse des Versuches 27 nur dadurch erklärt werden, dass die Bindung der CO₂ durch Hämoglobin von der Concentration der Flüssigkeit im höchsten Grade abhängig ist.

Ich muss noch daran erinnern, dass sogar das unter der Einwirkung comprimierter CO₂ zersetzte Hämoglobin durch Evacuierung des Gases in kurzer Zeit wieder hergestellt wird, was wiederum darauf hindeutet, dass die Fixation der CO₂ durch Hämoglobin sogar unter starkem Druck locker ist.

Auf Grund des bis jetzt Gewonnenen lässt sich die Frage über die Zustände der CO₂ im normalen Blute auf folgende Weise beantworten.

Der grösste Theil von CO₂ im Serum befindet sich in rein aufgelöstem Zustande; der auf die Blutkörperchen ankommende Theil derselben ist zwar durch chemische Kräfte an das Hämoglobin gebunden, jedoch so schwach, dass dieser Zustand einem aufgelöstsein des Gases vollkommen gleich kommt, insofern als mit der Abnahme des CO₂-Druckes der Gehalt des Hämoglobins an CO₂ sehr bedeutend abnehmen muss. (d)

Es ergibt sich hieraus, dass die in die Lunge ausgeathmete CO₂ sowohl von dem Serum als von den Blutkörperchen stammen muss; und zwar geschieht das Austreten derselben auf dem Wege der Diffusion, wobei das Eintreten des Sauerstoffs in die Blutkörperchen nur als ein Moment zu betrachten ist, welches den CO₂-Druck in denselben vermindert. . . . (e)

Ob hierbei der Sauerstoff noch einen chemischen Antheil an der Restitution des zersetzten Hämoglobins nimmt, lasse ich dahingestellt.

Diesen Theil meiner Untersuchung will ich mit der Betrachtung schliessen, in wiefern die Vertheilung der CO_2 im Serum zwischen der chemisch bindenden Substanz des letzteren und der Flüssigkeit von den Blutkörperchen beeinflusst wird. Betrachtet man den Zustand der CO_2 in den Blutkörperchen als eine von dem CO_2 -Drucke im höchsten Grade abhängige Grösse, mit anderen Worten als eine reine Auflösung des Gases, so muss weiter angenommen werden, dass unter gegebenen Verhältnissen des CO_2 -Druckes die Spannung dieses Gases in den Blutkörperchen und desjenigen Theiles von CO_2 , welches im Serum aufgelöst ist, einander Gleichgewicht halten. Unter diesen Verhältnissen können die Blutkörperchen in Bezug auf die CO_2 -Vertheilung als integrirende Bestandtheile der Flüssigkeit und zudem solche, welche die Concentration der letzteren sehr rasch umändern können, betrachtet werden. Man stelle sich hiernach zwei gleiche Volumina Blut vor, von denen in dem einen A zweimal so viel Blutkörperchen enthalten ist, als in dem anderen B; das Plasma sei aber in beiden absolut gleich concentrirt. Unter diesen Verhältnissen kommt in A eine absolut kleinere Menge von chemisch bindender Substanz des Plasma auf das ganze Volumen der Flüssigkeit als in B; mit anderen Worten, die Lösung der chemisch bindenden Substanz des Serum wird in A schwächer als in B sein. Die Anhäufung der Blutkörperchen in dem Blute muss somit nach Art einer Verdünnung der alkalischen Lösung wirken; es muss der unabhängig vom Drucke fixirte Theil der Kohlensäure in der Flüssigkeit abnehmen, der aufgelöste dagegen zunehmen. Andererseits bringt aber die Anhäufung der Blutkörperchen eine Verdichtung der Flüssigkeit mit, wodurch die Absorptionsfähigkeit derselben zu CO_2 vermindert wird. Dieser Umstand muss, wie man sich auszudrücken pflegt, die CO_2 -Spannung in der Flüssigkeit (die Blutkörperchen natürlich mitgerechnet) erhöhen.

Von diesem Standpunkte aus erklären sich die Erscheinungen der bekannten CO_2 -ausstreibenden Wirkung sowohl der Blutkörperchen (hierunter meine ich natürlich nicht die von Pflüger beobachtete zersetzende Wirkung derselben auf die neutralen

kohlensauen Alkalien, welche auf die Bildung einer Säure hindeuten, sondern habe die Schöffers'sche Beobachtung im Auge) als des Globulins der Linse, welche von Sertoli¹⁾ beobachtet wurde. In beiden Fällen wirkt der Zusatz wie eine Verdichtung der Flüssigkeit, und zwar so stark, dass das diesem Einfluss entgegenwirkende Moment der Volumvergrößerung der Flüssigkeit vom ersten übertroffen wird. Ganz dasselbe würde, glaube ich, der Zusatz eines beliebigen indifferenten Salzes zu dem Serum hervorbringen.

Ob die soeben auseinandergesetzte Idee über die Regulirung der CO₂-Spannung durch die mehr oder minder grosse Anhäufung von Blutkörperchen im Leben verwirklicht ist, wage ich nicht zu behaupten; jedoch kann ich mich kaum der Vermuthung enthalten, dass in Folge der grossen Differenzen in der Länge der Wege des grossen und des kleinen Kreislaufs, sowie in den treibenden Kräften der beiden, das Blut in den Lungencapillaren langsamer als in den Capillaren des grossen Kreislaufs fließen muss, und dass hierdurch in den Lungencapillaren eine grössere Anhäufung der Blutkörperchen stattfinden kann.

In dem letzten Theile meiner Untersuchung habe ich nur noch die Frage zu behandeln, welche Stoffe des Serum die CO₂ chemisch binden, da diese Frage in Bezug auf die Blutkörperchen schon oben gelöst war. Diese neue Frage wurde jedoch von mir nicht in ihrem ganzen Umfange, sondern nur in den Grenzen einer absorptiomerischen Prüfung des Gedankens von Donders berührt, ob nicht vielleicht das Paraglobulin des Serum die CO₂ chemisch bindet. Um dieses Ziel zu erreichen musste ich entweder das künstlich bereitete Paraglobulin auf seine Absorptionsverhältnisse prüfen oder dieselben vergleichend an einem paraglobulinhaltigen und paraglobulinlosen Serum bestimmen. Der erste Weg, als ein directer, war vorzuziehen, umsomehr als man hierdurch Versuche mit verdünntem Serum umgehen konnte. Leider stellte sich beim ersten Schritt in dieser Richtung die Unmöglichkeit heraus auf diesem Wege zum Ziel zu kommen, und zwar aus folgendem Grunde: die Paraglobulinniederschläge

1) Med.-Chem. Unters. a. d. Laborat. v. Hoppe-Seyler. Berl. 1868.

lösen sich nämlich in dem von Gasen befreiten Wasser nicht auf; löst man sie aber mittelst eines gegen CO_2 indifferenten Salzes, z. B. ClNa , so bekommt man keine chemische Bindung mehr zu sehen. Dieses kommt wahrscheinlich daher, weil die Menge des zur Auflösung erforderlichen Salzes ziemlich gross ist und das Salz entweder die Natur des Paraglobulins ändert oder durch ihren den Lösungscoefficient erniedrigenden Einfluss wirkt. Als Beispiel führe ich einen Versuch an.

Tabelle XVI.

Paraglobulin + ClNa + Wasser.						
Nr.	V.	T.	P.	a	$a_1 \frac{p_2}{p_1}$	α
34	366,5	15,2°	732,4	276,79	326,88	1,031
			865,1	326,97		

Es blieb mir somit nichts mehr übrig als den zweiten Weg einzuschlagen.

Da jedoch die Verdünnung des Serum mit Wasser die Absorptionsverhältnisse in mannigfacher Weise complicirt, muss man zuerst alle die Versuche complicirenden Umstände in Betracht ziehen. Fast man die Thatsache ins Auge, dass CO_2 in unverdünntem Serum keinen oder wenigstens einen sehr geringen, im verdünnten dagegen einen sehr voluminösen Niederschlag bildet, so entsteht zunächst die Frage, ob man überhaupt die am verdünnten Serum gewonnenen Erfahrungen auf das unverdünnte übertragen darf. Diese Frage lässt sich leider zur Zeit nicht beantworten, denn obgleich einige von den Bedingungen bekannt sind, welche das Ausfallen des Paraglobulins im unverdünnten Serum verhindern (nämlich die Gegenwart alkalischer Salze), giebt es andere ¹⁾, ihrer Natur nach vollkommen unbekannte, welche ebenfalls einen Antheil an diesem Processe haben. Somit kann unsere Frage auf diesem Wege nur bedingt entschieden werden. Die anderen complicirenden Umstände, welche die Verdünnung des Serum mit sich bringt, sind untergeordneter Natur. Man hat nämlich dabei mit der Schwierigkeit zu kämpfen, welche daraus entsteht, dass je weniger das Serum verdünnt ist, desto

1) Al. Schmidt, Neue Unters. über d. Faserstoffgerinnung. Pflüger's Archiv 1872.

mehr Paraglobulin in der Lösung zurückbleibt; je mehr andererseits das Serum verdünnt ist, desto geringer müssen die absorptiometrischen Zeichen der chemischen Bindung von CO_2 ausfallen, wenn diese noch vorhanden ist. Die zweite Schwierigkeit besteht darin, dass in dem paraglobulinhaltigen verdünnten Serum sich nach CO_2 -Absorption Niederschläge bilden, welche das Volum der Flüssigkeit vermindern. Die Tragweite der ersten Schwierigkeit konnte erst durch Versuche selbst bestimmt werden, während die Bestimmung der zweiten durch Vorversuche möglich war. Von letzteren führe ich als ein besonders beweisendes Beispiel eine paarige absorptiometrische Bestimmung an solchem verdünnten Serum an, in welchem sich in Folge von Verdünnung mit Wasser ein voluminöser Niederschlag gebildet hatte und die Absorption der CO_2 nach dem Dalton'schen Gesetze geschah.

Tabelle XVII.

Serum + 2 Vol. Wasser.						
Nr.	V.	T.	P.	a	$a_1 \frac{p_2}{p_1}$	Beding. d. Vers.
35	329,22	15,2°	743,8	258,59	298,41	Mit Niederschlag.
			852,5	299,36		
	322,8	15,2°	739,0	255,67	299,64	Dasselbe Serum vom Niederschlag abfiltrirt.
			866,3	298,31		

Auf Grund dieser Versuche konnte ich also die zweite Schwierigkeit mit Ruhe vernachlässigen.

Nun führe ich die in der nächstfolgenden Tabelle zusammengestellten vergleichenden Versuche an.

Tabelle XVIII.

Serum + 2 Vol. Wasser.							
Nr.	V.	T.	P.	a	$a_1 \frac{p_2}{p_1}$	α	Beding. d. Vers.
36	322,8	15,2°	738,4	262,88	315,45	0,807	Mit Paraglobulin.
			886,4	301,99			
	323,6	15,2°	747,0	243,01	281,4	0,933	Ohne Paraglobulin.
			865,1	278,7			
	326,8	15,2°	748,4	257,07	302,31	0,997	Paraglobulin nicht voll- ständig entfernt.
			880,1	300,01			

Serum + 2 Vol. Wasser.							
Nr.	V.	T.	P.	a	$a_1 \frac{p_2}{p_1}$	α	Beding. d. Vers.
37	329,2	15,2°	743,8	258,59	298,41	1,079	Mit Paraglobulin.
			858,5	299,36			
	322,0	15,2°	752,5	253,16	294,42	0,989	Ohne Paraglobulin.
			875,1	292,18			
38	366,5	15,2°	747,6	291,9	335,97	1,120	Mit Paraglobulin.
			860,4	338,22			
	371,5	15,2°	748,3	295,21	342,14	0,818	Ohne Paraglobulin.
			867,5	332,66			
Serum + 3 Vol. Wasser.							
39	320,4	15,2°	754,0	229,32	266,92	0,806	Mit Paraglobulin.
			877,7	261,30			
	321,0	15,2°	743,5	237,14	277,45	0,866	Ohne Paraglobulin.
			870,0	272,31			

Beim ersten Blick auf die Zahlen der Tabelle XVIII wird man durch die Nichtübereinstimmung der Resultate so zu sagen verwirrt: in einem Falle (Vers. 36 u. 37) bewirkt die Behandlung des Serum mit CO_2 eine entschiedene Abnahme der chemischen Absorptionsgrösse, während in den anderen (Vers. 39) das Entgegengesetzte stattfindet. Erinnert man sich jedoch an die Erfahrungen, welche wir in Bezug auf die CO_2 -Absorption durch Hämoglobinlösungen gemacht haben, und zieht andererseits die Thatsache in Betracht, dass vielleicht das Ausfallen des Paraglobulins im verdünnten Serum auf die Spaltung eines Körpers hindeutet, so kann man das Schwankende in den angeführten Versuchen leicht begreiflich machen. Ehe ich jedoch zu der Verwerthung der Resultate in diesem Sinne übergehe, will ich noch der grösseren Klarheit wegen einige Versuchsergebnisse zusammenstellen, die uns zeigen können, welche Aenderungen in Absorptionsverhältnissen der Kohlensäure zu Stande kommen, wenn das Serum mit Wasser verdünnt wird.

Tabelle XIX.

Serum unverdünnt.							
Nr.	V.	T.	P.	a	$a_1 \frac{p_2}{p_1}$	α	Bes. Bemerkungen.
13	367,5	15,2°	675,4 824,9	300,5 359,1	366,9	1,066	
14	381,5	15,2°	671,0 823,6	313,64 372,14	384,8	1,004	
Serum + 2 Vol. Wasser.							
11 (u. Hälfte)	323,6	15,2°	737,8 863,2	253,03 293,06	296,04	0,9864	
40	363,5	15,2°	737,4 856,1	285,75 330,40	331,7	1,034	
38 (u. Hälfte)	366,5	15,2°	747,6 860,4	291,9 338,22	335,97	1,065 1,072	Bindet mehr als nach d. Dalton'schen Gesetz ¹⁾ .
41	329,22	15,2°	743,8 858,5	258,59 299,36	298,41	1,059	ditto.
Serum + 3 Vol. Wasser.							
42	364,5	15,2°	712,2 854,4	275,8 330,4	330,9	1,062	Erfolgt nach dem Dalton'schen Gesetz.
43	366,5	15,2°	710,0 856,7	275,0 333,7	331,6	1,056 1,062	Bindet mehr als nach d. Dalton'schen Gesetz.

Zur Erläuterung aller durch beide letzte Tabellen angezeigten Thatsachen genügen folgende Annahmen:

1. Das Serum enthält zwei Arten chemisch bindender Stoffe, von denen der eine durch Behandlung des Serum mit CO_2 nicht beeinflusst wird, während der andere in Folge ihrer Einwirkung sich spaltet, analog dem Hämoglobin, unter einem Freiwerden neuer chemischer Affinitäten.

2. Der auf diese Weise sich bildende mit chemischen Affinitäten begabte Körper wird unter uns noch unbekannten Bedingungen in mehr oder weniger grosser Menge niedrigerissen. (Dieser Körper könnte Paraglobulin sein.)

1) In den Fällen, wo die Bindung der CO_2 scheinbar dem Drucke proportional ist, sind α auf die gewöhnliche Weise ausgerechnet.

Von diesem Standpunkte aus lassen sich in der That alle Einzelheiten der Versuche erklären; und zwar sowohl die Erhöhungen der chemischen Absorptionsgrösse nach vorheriger Behandlung des Serum mit CO_2 (Vers. 39) als die entgegengesetzten Erfolge (Vers. 37); sowohl das raschere Anwachsen der Absorptionsgrössen, als es nach dem Dalton'schen Gesetze der Fall sein sollte, als die hohen Werthe der Lösungscoëfficienten. Bedenkt man in der That, was für eine schwache alkalische Lösung das Serum darbietet, so kann man sich die hohen Werthe der Lösungscoëfficienten in den vier letzten Versuchen nur durch die Annahme erklären, dass hierbei eine chemische Bindung von Kohlensäure im Spiele ist, obgleich dem äussern Aussehen nach die Erscheinungen fast wie nach dem Dalton-Bunsen'schen Gesetze geschehen.

In Anbetracht dieser gewichtigen Thatsachen, welche bei einer einigermaßen aufmerksamen Durchmusterung der Tabellen XVIII und XIX sich unmittelbar ergeben, halte ich weitläufigere Auseinandersetzungen für überflüssig und schliesse die Abhandlung mit der Bemerkung, dass sogar im Falle es möglich wäre die letzteren Erfahrungen am verdünnten Serum auf das unverdünnte zu übertragen, diese Uebertragung unsere Auffassung des Serum als einer schwachen alkalischen Flüssigkeit nicht im mindesten beeinträchtigen würde, da die im unverdünnten Serum der Paraglobulinbildung entsprechende Spaltung ausserordentlich gering sein muss.

Odessa, den 20. Mai 1873.

