

# Messungen der Exhalation von Kohlendioxyd aus Kohlensäurewässern.

Ein Beitrag zur Badeklimaforschung und zur Frage „Die Gasausscheidung aus gashältigen Flüssigkeiten.“\*<sup>1</sup>

Von W. Kosmath, Baden bei Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Nov. 1946.)

## 1. Einleitung.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von Messungen der Exhalation von Kohlendioxyd aus der freien ruhigen Wasseroberfläche verschieden konzentrierter gegenüber der „optimalen Sättigung“<sup>2</sup> ungesättigter chemisch reiner CO<sub>2</sub>-Wässer in einem Konzentrationsbereich von 100 bis 800 mg/l bei einer Wassertemperatur von 21<sup>0</sup>C und 35<sup>0</sup>C unter dem herrschenden Luftdruck mitgeteilt. Die optimalen Sättigungswerte für CO<sub>2</sub> bei den angegebenen Wassertemperaturen betragen: 1640 mg/l bei 21<sup>0</sup>C und 1105 mg/l bei 35<sup>0</sup>C. Bei den vorliegenden Messungen ist die CO<sub>2</sub>-Ausscheidung aus den CO<sub>2</sub>-Wässern ohne Bläschenbildung vor sich gegangen. Diese Untersuchungen sind im August 1943 im Moorforschungsinstitut in Franzensbad (Direktor W. Benade †) durchgeführt worden.

Ist  $m$  der Zahlenwert der CO<sub>2</sub>-Masse, die in  $z$  Zeiteinheiten aus  $f$  Flächeneinheiten bei gleichbleibender Wassertemperatur und gleichbleibender Wasser-CO<sub>2</sub>-Konzentration vom Wasser abgegeben wird, so besteht zwischen den Zahlenwerten dieser Größen die Gleichung

$$m = \varepsilon \cdot f \cdot z \quad (1)$$

Diese Gleichung besagt, daß die Größe  $\varepsilon$ , die den Namen „CO<sub>2</sub>-Exhalation“ führt, numerisch gleich der CO<sub>2</sub>-Masse ist, die in der Zeit-

\* In memoriam *Wilhelm Benade*, dem bahnbrechenden Forscher und Begründer der modernen medizinisch-naturwissenschaftlichen Peloidforschung.

<sup>1</sup> Frühere Mitt.: *W. Kosmath*, S. B. Akad. Wiss. Wien, Abt. II b **152**, 11 (1943); *Mh. Chem.* **74**, 189 (1943); *Balneologe* **10**, 252 (1943); *Balneologe*, Art. 584.

<sup>2</sup> Der Begriff „optimale Sättigung“ ist identisch mit  $q \cdot 10^4$  (*E. Wollmann*; *Balneologe* **9**, 145, 173 [1942].)

einheit aus der Flächeneinheit ausgeschieden wird, oder anders ausgedrückt, daß  $\varepsilon$  durch die  $\text{CO}_2$ -Masse gemessen wird, die von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit exhaliert wird.

$\text{CO}_2$ -Exhalationswerte sind nicht nur für die Badeklimaforschung von Bedeutung, weil man dadurch einen quantitativen Beitrag zur Erklärung der in den Badeklimaten der Kohlensäurebäder festgestellten Luft- $\text{CO}_2$ -Konzentrationen aus den  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen der Heilwässer erhält, sondern auch zur Erklärung der  $\text{CO}_2$ -Verluste beim gewöhnlichen Trinken  $\text{CO}_2$ -hältiger Wässer nach dem derzeit in den Heilbädern bei den Trinkkuren noch allgemein üblichen Verfahren.

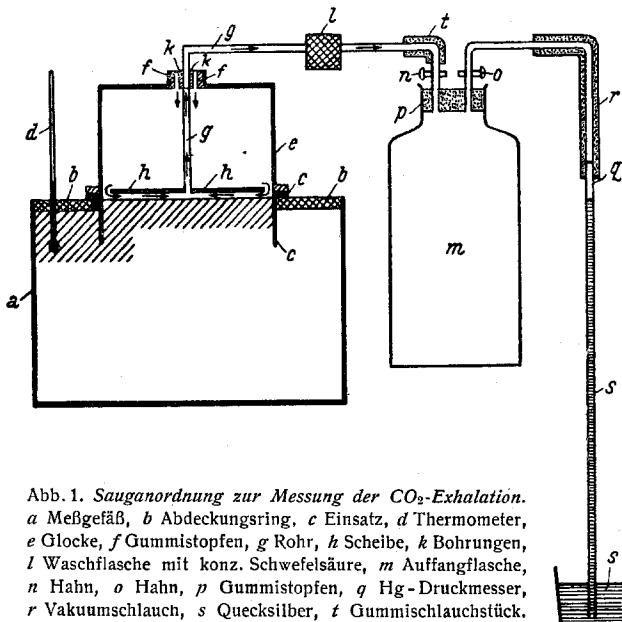


Abb. 1. Sauganordnung zur Messung der  $\text{CO}_2$ -Exhalation.

a Meßgefäß, b Abdeckungsring, c Einsatz, d Thermometer,  
e Glocke, f Gummistopfen, g Rohr, h Scheibe, k Bohrungen,  
l Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, m Auffangflasche,  
n Hahn, o Hahn, p Gummistopfen, q Hg-Druckmesser,  
r Vakuumschlauch, s Quecksilber, t Gummischlauchstück.

## 2. Methode.

Die vorliegenden Untersuchungen sind nach den gleichen Gesichtspunkten der seinerzeitigen  $\text{H}_2\text{S}$ -Exhalationsmessungen aus  $\text{H}_2\text{S}$ -Wässern vom Standpunkt der Badeklimaforschung aus durchgeführt worden. Zur Messung der  $\text{CO}_2$ -Exhalation ist eine Apparatur benutzt worden, welche der in der Arbeit „Messungen der Exhalation von Schwefelwasserstoff aus Schwefelwasserstoffwässern“ beschriebenen „Apparatur zur Messung der  $\text{H}_2\text{S}$ -Exhalation“ entspricht. Vor jeder Messung ist dieser Exhalationsapparat mit 10 l frisch hergestelltem  $\text{CO}_2$ -Wasser gewünschter Konzentration gefüllt worden. Dieses erhält man dadurch, daß man entsprechend lang  $\text{CO}_2$  aus einem Kippapparat nach Reinigung und Trocknung durch destilliertes Wasser langsam hindurchströmen läßt.

An den „Exhalationsapparat“ ist ein 4,5 l fassendes evakuiertes Glasgefäß *m* angeschlossen (Abb. 1), in das während des Exhalationsversuches die über die freie exhalierende Wasseroberfläche von 2,00 dm<sup>2</sup> hinwegströmende Luft, die das exhalierte CO<sub>2</sub> aus dem Exhalationsapparat mitführt, aufgefangen wird. (*r*, *q*, *s*) ist ein Hg-Gasdruckmesser und *l* eine kleine Waschflasche mit chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure. Aus der Beobachtung des zeitlichen Absinkens des Hg-Meniskus im Steigrohr (*q*, *s*) des Druckmessers (*r*, *q*, *s*) und des Aufsteigens der Luftblasen in der Schwefelsäure (*l*) gelingt es leicht, durch Regulierung des Hahnes (*n*) auf die Strömungsgeschwindigkeit von 0,2 l/min einzustellen. Bei einer so geringen Strömungsgeschwindigkeit ist eine Saugwirkung des Luftstromes auf die freie exhalierende Wasseroberfläche nicht zu befürchten. Ein Exhalationsversuch dauert 20 Minuten.

Die Zimmerluft, die während des Versuches in den Exhalationsapparat einströmt, enthält Kohlensäure. Damit der CO<sub>2</sub>-Gehalt derselben während der Exhalationsmessungen möglichst klein wird, ist stets vor Beginn der Messungen der Arbeitsraum, in dem diese Versuche durchgeführt worden sind, gründlichst gelüftet worden. Ferner sind alle Manipulationen, bei denen ein Entweichen größerer CO<sub>2</sub>-Mengen möglich war, in abliegenden Nebenräumen vorgenommen worden. Um diesen Zimmerlufteffekt bei den Exhalationsmessungen zu erfassen, ist es bei kleinen Wasser-CO<sub>2</sub>-Konzentrationen erforderlich, gleichzeitig parallel unter den gleichen Versuchsbedingungen Zimmerluftproben an der Stelle des Einströmens der Zimmerluft in den Exhalationsapparat abzusaugen. Um den reinen Exhalationseffekt zu erhalten, muß der Zimmerlufteffekt von dem gemessenen Gesamteffekt abgezogen werden. Bei größeren Wasser-CO<sub>2</sub>-Konzentrationen ist der Zimmerlufteffekt gegenüber dem Exhalationseffekt so klein, daß jener nicht mehr berücksichtigt werden muß.

Da die Auffanggefäß (*m*) 4,5 l fassen und beim Saugversuch in 20 Minuten bei einer Sauggeschwindigkeit von 0,2 l/min nur 4 l Luft darin eingesaugt werden, so liegt das zeitliche Ende des Exhalationsversuches sowie des Ansaugens der Zimmerluft vor dem Zeitpunkt des Erreichens eines Druckausgleiches in dem Auffanggefäß (*m*). Im Endpunkt des Versuches werden die Auffanggefäß, in denen somit Unterdruck herrscht, geschlossen, von den Saugleitung abgeschaltet und in jene mittels einer Pipette ein bekanntes

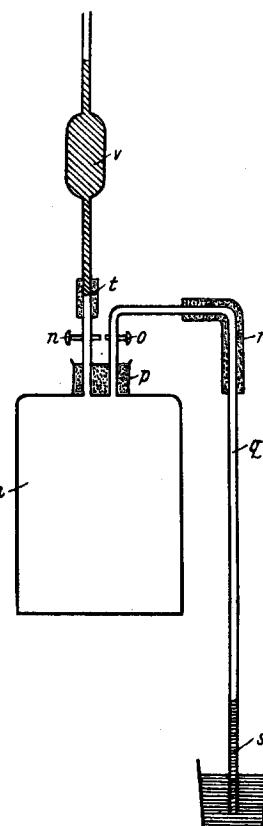


Abb. 2. Anordnung zur Einsaugung der Barytlösung in die Auffangflasche.  
*m* Auffangflasche, *n* Hahn,  
*o* Hahn, *p* Gummistopfen,  
*q* Hg-Druckmesser, *r* Vakuumschlauch, *s* Quecksilber,  
*t* Gummischlauchstück, *v* Pipette.

Volumen, 50 oder 100 ccm einer Barytlösung bekannter Konzentration (0,1 bzw. 0,05 normal) eingesaugt, dadurch, daß der Hahn (*n*) (Abb. 2) geöffnet wird, nachdem man zuvor die gefüllte Pipette (*v*) in den Rohrabsatz (*t*) eingesetzt hat.

Die Füllung der Pipette (*v*) mit der  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung sowie die weitere chemische Verarbeitung der aufgefangenen Luftproben wird dann so, wie dies in der Arbeit „Ein Verfahren zur Messung der Luft- $\text{CO}_2$ -Konzentrationen und deren räumlichen Verteilung in den Badeklimaten der Heilbäder“ beschrieben ist, durchgeführt.

Es muß nachdrücklichst darauf hingewiesen werden, daß das vorliegende Verfahren nur Durchschnittswerte liefert, die nur als erste Annäherung an die Wirklichkeit angesprochen werden können. Weitere Versuche mit grundsätzlich verschiedenen Versuchsanordnungen könnten vielleicht zur Erfassung des Annäherungsgrades der vorliegenden Ergebnisse an die Wirklichkeit führen.

Tabelle 1.

$\varepsilon = 0,79 \times 10^{-3} \cdot k$			$\varepsilon = 1,56 \times 10^{-3} \cdot k$		
Wassertemperatur: 21°			Wassertemperatur: 35°		
<i>k</i> mg/l	<i>ε</i> in $10^{-3}$ mg/dm <sup>2</sup> · min	<i>c</i> in $10^{-3}$ dm/min	<i>k</i> mg/l	<i>ε</i> in $10^{-3}$ mg/dm <sup>2</sup> · min	<i>c</i> in $10^{-3}$ dm/min
105	84	0,80	102	161	1,57
121	93	0,77	118	200	1,70
145	110	0,76	140	207	1,48
200	150	0,75	182	270	1,48
213	151	0,71	204	302	1,47
265	203	0,77	275	427	1,55
320	227	0,71	331	495	1,50
375	335	0,89	405	650	1,60
410	310	0,74	425	703	1,65
433	351	0,83	442	760	1,72
445	363	0,81	471	702	1,49
463	380	0,82	483	730	1,51
482	405	0,84	512	810	1,58
520	400	0,77	543	875	1,63
532	410	0,77	571	868	1,52
560	440	0,78	630	1060	1,68
620	510	0,82	645	970	1,50
638	535	0,84	693	1120	1,62
682	520	0,76	740	1083	1,46
721	565	0,78	780	1220	1,56
Mittelwert:		0,79	Mittelwert:		1,56

*k* = Wasser- $\text{CO}_2$ -Konzentration; *ε* =  $\text{CO}_2$ -Exhalation; *c* =  $\text{CO}_2$ -Exhalationskoeffizient.

### 3. Experimenteller Teil.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der durchgeführten Exhalationsmessungen zusammengestellt. Es hat sich gezeigt, daß die  $\text{CO}_2$ -Exhalation bei einer Wassertemperatur von  $21^\circ\text{C}$  und  $35^\circ\text{C}$  und einer ruhigen exhalierenden Wasseroberfläche in einem Wasser- $\text{CO}_2$ -Konzentrationsbereich von  $100 \text{ mg/l}$  bis  $800 \text{ mg/l}$ , also aus gegenüber der optimalen Sättigung ungesättigten  $\text{CO}_2$ -Wässern, wenn die  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung aus diesen Wässern ohne Bläschenbildung vor sich geht, proportional der Wasser- $\text{CO}_2$ -Konzentration ist („Exhalationsgesetz“). Daher gilt für jede der beiden Wassertemperaturen eine Gleichung der Form

$$\varepsilon = c \cdot k \quad (2)$$

worin  $\varepsilon$  den Zahlenwert der  $\text{CO}_2$ -Exhalation und  $k$  den Zahlenwert der dazugehörigen Wasser- $\text{CO}_2$ -Konzentration bedeuten. Der Proportionalitätsfaktor  $c$ , der den Namen „ $\text{CO}_2$ -Exhalationskoeffizient“ führt, wird nach Gleichung (2) durch die Exhalation gemessen, die einer Wasser- $\text{CO}_2$ -Konzentration  $k = 1$ , also hier von  $1 \text{ mg/l}$  bzw.  $1 \text{ mg/dm}^3$  entsprechen würde. Wird die Wasser- $\text{CO}_2$ -Konzentration  $k$  in  $\text{mg/l}$  bzw.  $\text{mg/dm}^3$  und die  $\text{CO}_2$ -Exhalation  $\varepsilon$  in  $\text{mg/dm}^2 \cdot \text{min}$  ausgedrückt, so erhält man den  $\text{CO}_2$ -Exhalationskoeffizienten  $c$  in  $\text{dm/min}$ . Aus der Tabelle 1 ist auch zu ersehen, daß der  $\text{CO}_2$ -Exhalationskoeffizient  $c$  ungesättigter Lösungen bei ruhiger exhalierender Wasseroberfläche und einer  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung ohne Bläschenbildung mit zunehmender Wassertemperatur zunimmt. Dem  $c$ -Wert bei  $21^\circ\text{C}$  von  $0,79 \times 10^{-3} \text{ dm/min}$  steht derselbe von  $1,56 \times 10^{-3} \text{ dm/min}$  bei  $35^\circ\text{C}$  gegenüber. Diese Werte sind kleiner als die entsprechenden Werte des  $\text{H}_2\text{S}$ -Exhalationskoeffizienten von  $1,4 \times 10^{-3} \text{ dm/min}$  bei  $22^\circ\text{C}$  und  $2,2 \times 10^{-3} \text{ dm/min}$  bei  $36^\circ\text{C}$  bei ruhiger exhalierender Wasseroberfläche.

Vergleicht man den Wert von  $1,56 \times 10^{-3} \text{ dm/min}$ , der bei ruhiger exhalierender Wasseroberfläche und einer Wassertemperatur von  $35^\circ\text{C}$  aus ungesättigten  $\text{CO}_2$ -Wässern bei einer  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung ohne Bläschenbildung gemessen worden ist, mit dem in der Arbeit „Berechnung der mittleren  $\text{CO}_2$ -Exhalation aus der freien Oberfläche des Badewassers der Kohlensäurebäder in Franzensbad“ angegebenen Wert von  $22 \times 10^{-3} \text{ dm/min}$  bei der mittleren Wasser- $\text{CO}_2$ -Konzentration von  $1136 \text{ mg/l}$  und einer Wassertemperatur von  $34^\circ\text{C}$ , so erkennt man, daß dieser 14mal größer als jener ist. Der Wert von  $22 \times 10^{-3} \text{ dm/min}$  ist unter der Annahme, daß das Exhalationsgesetz auch für gesättigte und übersättigte  $\text{CO}_2$ -Wässer bei einer Gasausscheidung mit Bläschenbildung gälte, aus den  $\text{CO}_2$ -Gehaltsbestimmungen des Badewassers in Franzensbad, die *E. Komma* vom Moorforschungsinstitut durchgeführt hat, errechnet worden. Der Unterschied zwischen diesen beiden Werten des  $\text{CO}_2$ -Exhalationskoeffizienten erklärt sich vielleicht folgendermaßen: Die freie exhalierende Wasseroberfläche des Badewassers befindet sich während des Badens infolge unvermeidlicher Bewegungen des Badenden in einer mehr oder minder starken Bewegtheit. Dadurch ist die exha-

lierende Wasseroberfläche des Badewassers um ein Vielfaches des Ruhewertes vergrößert. Das  $\text{CO}_2$  entweicht aus diesen schwach übersättigten Badewässern überdies auch in Form kleiner Bläschen. Diese zerplatzen an der Wasseroberfläche und erzeugen zusätzlich kleine wellige Erregungen in der Wasseroberfläche. Dies führt zu einer weiteren Vervielfachung der exhalierenden Wasseroberfläche, vor allem dann, wenn diese Bläschen in einer derart großen Zahl je Zeiteinheit und Flächeneinheit entweichen, wie dies bei den Franzensbader Bädern zu beobachten ist.

#### 4. Zusammenfassung.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse einiger Messungen der  $\text{CO}_2$ -Exhalation aus der freien ruhigen Wasseroberfläche verschieden konzentrierter, gegenüber der optimalen Sättigung ungesättigter, chemisch-reiner  $\text{CO}_2$ -Wässer in einem Konzentrationsbereich von 100 mg/l bis 800 mg/l bei einer Wassertemperatur von 21°C und 35°C und einer  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung ohne Bläschenbildung unter dem herrschenden Luftdruck mitgeteilt. Es konnte festgestellt werden, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die  $\text{CO}_2$ -Exhalation, die durch die  $\text{CO}_2$ -Masse, die in der Zeiteinheit aus der Flächeneinheit der freien Wasseroberfläche abgegeben wird, gemessen wird, bei Wassertemperaturen von 21°C und 35°C der Wasser- $\text{CO}_2$ -Konzentration proportional ist. Weiters hat es sich gezeigt, daß der Proportionalitätsfaktor  $c$  zwischen der  $\text{CO}_2$ -Exhalation  $\varepsilon$  und der Wasser- $\text{CO}_2$ -Konzentration  $k$ , der sogenannte  $\text{CO}_2$ -Exhalationskoeffizient, bei ruhiger Wasseroberfläche mit zunehmender Wassertemperatur zunimmt. Der  $\text{CO}_2$ -Exhalationskoeffizient  $c$  ist numerisch gleich der  $\text{CO}_2$ -Exhalation, die bei einer Wasser- $\text{CO}_2$ -Konzentration 1, also z. B. von 1 mg/l, vorhanden wäre. Dem Wert des  $\text{CO}_2$ -Exhalationskoeffizienten von  $0,79 \times 10^{-3}$  dm/min bei einer Wassertemperatur 21°C steht derselbe von  $1,56 \times 10^{-3}$  dm/min bei einer Wassertemperatur von 35°C gegenüber. Diese Werte stimmen der Größenordnung nach mit den entsprechenden Werten der  $\text{H}_2\text{S}$ -Exhalationskoeffizienten aus reinen  $\text{H}_2\text{S}$ -Wässern überein.

Es muß nachdrücklichst darauf hingewiesen werden, daß das vorliegende Verfahren nur Durchschnittswerte liefert, die nur als eine erste Annäherung an die Wirklichkeit angesehen werden können.

In der vorliegenden Arbeit wird nur ein kleiner Teil des Fragenkomplexes „Die  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung aus  $\text{CO}_2$ -haltigen Wässern“, und zwar vom Standpunkt der Badeklimaforschung aus behandelt.