

Kalorimetrische Messungen an Schmetterlingspuppen.

Von

Prof. **P. Bachmetjew**

(Sophia).

(Aus dem physikalischen Institute der Hochschule zu Sophia.)

Mit 9 Figuren im Text.

Die vorliegende Untersuchung hat den Zweck, unsere Kenntnisse über Wärmeeffekte der Insektensäfte zu erweitern und ihren Erstarrungsprocess im lebenden Körper möglichst aufzuklären.

Es werden behandelt:

Die specifische Wärme des trockenen Puppenkörpers;

Die specifische Wärme der Puppensäfte:

- 1) Ihre Abhängigkeit vom Säftekoefficient,
- 2) Ihre Abhängigkeit von der Puppenart;

Die Schmelzwärme der Puppensäfte:

- 1) Ihre Abhängigkeit vom Puppenalter,
- 2) Ihre Abhängigkeit von der Temperatur;

Die Menge der gefrorenen Säfte:

- 1) Ihre Abhängigkeit von der Zeit,
- 2) Ihre Abhängigkeit von der Temperatur,
- 3) Ihre Abhängigkeit vom Säftekoefficient,
- 4) Ihre Abhängigkeit von der Puppenart.

Untersucht wurden hauptsächlich die Puppen von *Deilephila euphorbiae* und *Saturnia spini*, wobei die Mischungsmethode und die Methode von BUNSEN (Eiskalorimeter) zur Anwendung kamen.

Das ganze Beobachtungsmaterial ist so eingetheilt, dass zuerst die Versuche mit Puppen von *Deilephila euphorbiae* und nachher die mit Puppen von *Saturnia spini* beschrieben werden.

A. Versuche mit Puppen von *Deilephila euphorbiae*.

I. Die Untersuchungsmethode.

Bei diesen Untersuchungen, welche als orientirende zu betrachten sind, wurde die Mischungsmethode mit Benutzung von zwei verschieden großen Kupferkalorimetern angewandt.

Das Kalorimeter Nr. 1 bestand aus dem Kupfergefäß, welches leer 6,97 g wog. Es wurde in ein größeres Glas gebracht, wobei zwischen ihm und dem Glase Baumwolle sich befand. Das Thermometer, welches als Rührer diente, war in 0,1° eingetheilt und vorher geprüft. Das Kalorimeter wurde gewöhnlich bis zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllt.

Da das Kupfergefäß mit Zinn gelöthet war, das Thermometer vom Wasser eine gewisse Wärmemenge entzog und die Wärmeabsorption seitens des Kalorimeters aus der Luft stattfand, auch die Baumwolle nicht ohne Einfluss blieb, musste zuerst diese Konstante (x_1) folgendermaßen ermittelt werden:

Ein Stück schmelzendes und mit Fließpapier getrocknetes Eis wurde in das Kalorimeter mit Wasser hineingeworfen und bis zu vollständigem Zerschmelzen gerührt; dabei bedeuten:

- p das Gewicht des leeren Kalorimeters,
 p_1 das Gewicht des mit Wasser gefüllten Kalorimeters,
 $p_1 - p$ das Gewicht des Wassers allein,
 t_0 die Temperatur (Cels.-Gr.) des Wassers vor dem Hineinwerfen des Eises,
 t_1 die Temperatur (Cels.-Gr.) des Wassers nach dem Hineinwerfen des Eises,
 p_2 das Gewicht des Kalorimeters mit Wasser und Eis,
 $p_2 - p_1$ das Gewicht des Eises allein.

Da die Schmelzwärme des Eises rund 80 Kalorien beträgt, so erhalten wir nach dem bekannten Gesetze der Kalorimetrie folgende Gleichung:

$$\underbrace{(p_1 - p)(t_0 - t_1)}_{\text{Wasser}} + \underbrace{p \cdot (t_0 - t_1)}_{\text{Kalorimeter}} x_1 = \underbrace{(p_2 - p_1) t_1}_{\text{Eiswasser}} + \underbrace{(p_2 - p_1) 80}_{\text{Eis}}$$

Die Zifferwerthe in verschiedenen Versuchen waren folgende:

Nr. des Versuches	$p_1 - p$	$p_2 - p_1$	t_0	t_1	T	x_1
1	23,80	2,70	18,1	9,1	0,0	0,42
2	26,70	2,08	16,4	10,1	0,0	0,44
3	28,58	2,23	16,4	10,1	0,0	0,47
4	30,692	33,175	13,2	20,2	95,5	0,41
5	30,297	33,175	13,3	20,3	95,5	0,46
					Mittel	0,44

Im vierten und fünften Versuche wurde statt Eis ein Stück Kupfer von einer Anfangstemperatur $T = 95,5$ in das Kalorimeter gebracht. In diesem Falle wurde x_1 nach folgender Formel berechnet:

$$(p_1 - p) \cdot (t_1 - t_0) + p(t_1 - t_0)x_1 = (p_2 - p_1)(T - t_1) 0,094,$$

wo 0,094 spezifische Wärme des Kupfers zwischen 0° und 100° bedeutet.

Der mittlere Werth für x_1 beträgt somit **0,44**, was auch bei allen Berechnungen in Betracht gezogen wurde.

Dass die Änderung dieses Werthes keinen besonders großen Fehler hervorrufen kann, zeigt folgende Rechnung: Angenommen, dass $x_1 = 0,47$ statt 0,44, so erhalten wir aus dem Versuche Nr. 2 für die Schmelzwärme des Eises statt der normalen 80 Kalorien 81,1 Kalorien, d. h. wenn x_1 um 6,8% zunimmt, nimmt die Schmelzwärme nur um ca. 1,4% zu.

Bei einigen Versuchen wurde auch ein zweites größeres Kupferkalorimeter (Nr. 2) benutzt. Sein Gewicht betrug $p = 14,34$ g und seine Konstante wurde auf gleiche Weise, wie diejenige für das Kalorimeter Nr. 1, bestimmt.

Folgende Tabelle enthält die für diese Konstante erhaltenen Werthe:

Nr. des Versuches	$p_1 - p$	$p_2 - p_1$	t_0	t_1	T	x_2
1	115,22	5,93	18,45	14,0	0,0	0,70
2	116,835	3,775	13,0	10,3	0,0	0,66
3	115,885	6,21	16,6	12,0	0,0	0,58
4	125,20	4,23	14,9	12,0	0,0	0,53
					Mittel	0,65

Der mittlere Werth $x_2 = 0,65$ wurde bei entsprechenden Versuchen in Rechnung gezogen. Die Variationen dieser Größe haben nur einen unbedeutenden Einfluss auf die Schmelzwärme des Eises, wie folgendes Beispiel zeigt:

Nimmt man $x_2 = 0,70$ statt 0,65 an, so ergibt sich aus dem Versuche Nr. 2 die Schmelzwärme des Eises zu 80,5 statt zu 80,0, d. h. während x_2 um 7,2% zunimmt, nimmt die Schmelzwärme des Eises nur um 0,6% zu.

Wo nichts Anderes angegeben ist, wurde das Kalorimeter Nr. 1 gebraucht.

II. Spezifische Wärme des trockenen Körpers der Puppe.

Zu dieser Bestimmung wurden lebende Puppen von *Sphinx pinastri*, *Deilephila euphorbiae* und *Phalera bucephala* am 17. März 1890 in einem Luftbade bei 115° getrocknet, bis sie schließlich keine Gewichtsverminderung mehr zeigten, was gewöhnlich nach drei bis fünf Stunden eintrat; darauf wurden sie gestoßen und in ein Reagenzglas, in welchem sich etwas Quecksilber befand¹, eingeschmolzen.

Die trockenen Puppen wogen 4,49 g, das Reagenzglas 5,26 g und das Quecksilber 9,26 g.

Die Erwärmung des mit Puppen gefüllten Reagenzglases (*g*) geschah mittels einer besonderen Vorrichtung, deren Konstruktion aus Fig. 1 ersichtlich ist. *M* ist ein konzentrischer Kupferblechcylinder, zwischen dessen Wänden durch das Rohr *a* heißer Wasserdampf hinein- und aus dem Rohre *b* wieder austritt. Durch den Kork *Q* geht ein Thermometer *T* hindurch. Das Reagenzglas *g* liegt auf einer Blechplatte *A*, welche bei *p* ein rundes Loch hat. Diese Platte ist mit einem Drahtbügel *H* verlöthet und lässt sich in *B, B* verschieben. Der Cylinder *M* liegt außerdem auf einem Holzbrettchen *C* auf und ist von allen Seiten mit schlechtem Wärmeleiter (Baumwolle mit Tuch) umgeben.

Sobald das Thermometer genügend hohe Temperatur (*T*) anzeigt, wird die Temperatur des Wassers im Kalorimeter *K* gemessen (t_0). Darauf wird der Cylinder *M* dem Brette *C* entlang verschoben, wobei die Öffnung *p*

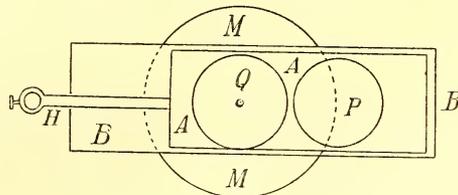
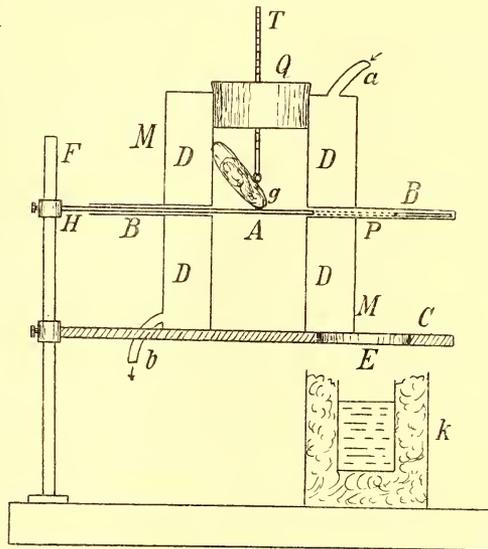


Fig. 1.

¹ Damit das Reagenzglas im Wasser sinken kann.

und E in die Mitte des Cylinders zu liegen kommen, und das Reagenzglas g in das Kalorimeter k hineinfällt. Das Wasser darin wird mit einem Thermometer so lange gerührt, bis die Temperatur t_1 konstant wird.

Diese Vorrichtung ist von meinem Assistenten, Herrn P. PENTSCHEFF, erfunden und bewährt sich ausgezeichnet.

Die Berechnung der specifischen Wärme des trockenen Körpers der Puppen C_1 geschah nach der Formel:

$$\underbrace{p^1 \cdot (t_1 - t_0)}_{\text{Wasser}} + \underbrace{14,34 \cdot 0,65 \cdot (t_1 - t_0)}_{\text{Kalorimeter}} = \underbrace{5,26 \cdot 0,2 \cdot (T - t_1)}_{\text{Reagenzglas}} \\ + \underbrace{9,26 \cdot 0,033 \cdot (T - t_1)}_{\text{Hg}} + \underbrace{4,49 \cdot (T - t_1) c_1}_{\text{der trockene Körper der Puppen}}$$

wobei bedeuten:

- p^1 das Gewicht des Wassers im Kalorimeter,
 14,34 das Gewicht des leeren Kalorimeters,
 0,2 die specifische Wärme des Glases,
 0,033 die specifische Wärme des Quecksilbers,
 0,65 die oben erwähnte Konstante des Kalorimeters,
 5,26 das Gewicht des Reagenzglases,
 9,26 das Gewicht des Quecksilbers in diesem Glase,
 4,49 das Gewicht der trockenen Puppen,
 T die Anfangstemperatur des Reagenzglases,
 t_0 die Anfangstemperatur des Wassers im Kalorimeter,
 t_1 die Endtemperatur des Wassers im Kalorimeter.

Folgende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate:

Nr. des Versuches	p^1	t_0	t_1	T	c_1
1	86,36	12,7	15,7	95,0	0,504
2	115,09	15,3	17,6	94,5	0,503
				Mittel	0,50

Wir werden später Gelegenheit haben, uns zu überzeugen, dass auch nach anderer Methode angestellte Versuche für c_1 den gleichen Werth ergeben.

III. Specifische Wärme der Puppensäfte.

Da es fast unmöglich ist, alle Säfte aus dem Insektenkörper herauszupressen, um auf diese Art ihre specifische Wärme zu bestimmen, habe ich sie auf indirektem Wege zu bestimmen gesucht.

Ich habe nämlich zuerst die spezifische Wärme der lebenden (d. h. normalen) Puppen bestimmt, was folgendermaßen ausgeführt wurde:

In einem Reagenzglas wurden zwei lebende Puppen von *Sphinx ligustri* Anfangs März eingeschmolzen. Das leere Glas wog 3,06 g, die Puppen 4,19 g, und das darin befindliche Quecksilber 5,28 g. Zur Bestimmung der spezifischen Wärme wurde das Kalorimeter Nr. 2 benutzt. Die Erwärmung der Puppen geschah vermittels der oben beschriebenen Vorrichtung. Zur Berechnung diene folgende Formel:

$$\frac{p^1 \cdot (t_1 - t_0)}{\text{Wasser}} + \frac{14,34 \cdot 0,65 \cdot (t_1 - t_0)}{\text{Kalorimeter}} = \frac{3,06 \cdot 0,2 (T - t_1)}{\text{Glas}} + \frac{5,28 \cdot 0,033 \cdot (T - t_1)}{\text{Hg}} + \frac{4,19 \cdot (T - t_1) c_2}{\text{Puppen}}$$

wobei die Buchstaben und die Zahlen die frühere Bedeutung haben und c_2 spec. Wärme der lebenden Puppen bedeutet.

Folgende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate:

Nr. des Versuches	p^1	t_0	t_1	T	c_2
1	115,14	14,7	17,6	94,5	0,94
2	112,71	11,7	14,6	93,0	0,89
3	132,23	15,0	17,4	93,5	0,88
				Mittel	0,90

Gestützt auf die Werthe $c_1 = 0,50$ und $c_2 = 0,90$, kann man die spezifische Wärme der Insektsäfte berechnen und zwar:

Ist M das Gewicht des ganzen Insekts, P sein Gewicht im trockenen Zustande (bei 115° getrocknet) und S das Gewicht seiner Säfte, so besteht offenbar die Beziehung:

$$M = P + S \dots \dots \dots 1$$

Dividirt man S durch M , so erhält man eine Größe, welche angiebt, wieviel g Säfte 1 g des lebenden Insekts enthält, d. h.:

$$\frac{S}{M} = q \dots \dots \dots 2).$$

Die Größe q habe ich Säftekoeffizient genannt [1].

Wenn c_3 die spezifische Wärme der Insektsäfte bedeutet, so erhält man nach einem bekannten Satze der Kalorimetrie folgende Gleichung:

$$Mc_2(t_1 - t_0) = Pc_1(t_1 - t_0) + Sc_3(t_1 - t_0)$$

wobei jedes Glied in Kalorien ausgedrückt ist, oder nach der Vereinfachung:

$$Mc_2 = Pc_1 + Sc_3 \dots \dots \dots 3)$$

woraus

$$e_3 = \frac{Mc_2 - Pc_1}{S},$$

oder, da $M = P + S$,

$$e_3 = \frac{(P + S)c_2 - Pc_1}{S} = \frac{P(c_2 - c_1)}{S} + c_2 \dots \dots \dots 4).$$

Dividirt man die Formel 1 durch S , so erhält man:

$$\frac{M}{S} = \frac{P}{S} + 1.$$

Nun ist aus der Formel 2 $\frac{M}{S} = \frac{1}{q}$, folglich

$$\frac{1}{q} = \frac{P}{S} + 1$$

und daraus

$$\frac{P}{S} = \frac{1}{q} - 1.$$

Setzt man den Werth für $\frac{P}{S}$ in die Gleichung 4, so erhält man

$$e_3 = \left(\frac{1}{q} - 1\right)(c_2 - c_1) + c_2$$

oder nach der Vereinfachung

$$e_3 = \frac{c_2 - c_1}{q} + c_1 \dots \dots \dots 5).$$

Somit kann man die spezifische Wärme der Insektensäfte bestimmen, wenn man den Säftekoeffizient (q), und die spezifischen Wärmen der trockenen (c_1) und der lebenden (c_2) Puppe kennt.

In unserem speciellen Falle lässt sich die spezifische Wärme der Puppensäfte von *Sphinx ligustri* berechnen, wie folgt:

Im Anfang März betrug der Säftekoeffizient dieser Puppe $q = 0,70$ und die anderen Größen waren: $c_2 = 0,90$ und $c_1 = 0,50$. Daraus erhält man nach der Formel 5

$$e_3 = 1,07.$$

Dass die spezifische Wärme der Puppensäfte diejenige des Wassers (1,00) um 6,5% übersteigt, ist nicht auffallend, wenn man bedenkt, dass die Insektensäfte größtentheils aus Wasser bestehen, in welchem verschiedene Salze und Eiweißstoffe enthalten sind. Es ist wahr, dass die spezifische Wärme des Seewassers nach den Untersuchungen von THOULET und CHEVALLIER [21] bei der Dichte von 1,0043 kleiner ist als die des reinen Wassers, und zwar beträgt sie 0,980, und bei noch größerer Dichte (1,0463) noch kleiner ist (0,903), — aber wir

kennen mehrere Substanzen, deren spezifische Wärme größer als 1 ist: so z. B. beträgt dieselbe beim Wachs 1,72 [13].

Auf diese Art erscheint es möglich, dass, wenn Metallsalze die spezifische Wärme der Säfte nicht größer als 1 machen können, sie andere Salze resp. Verbindungen bedingen. Es ist auch nicht außer Acht zu lassen, dass zwei oder mehrere Flüssigkeiten beim Mischen mit einander zuweilen eine Verbindung ergeben, welche größere spezifische Wärme als diejenige der Bestandtheile liefern (z. B. Alkohol mit Wasser).

a. Abhängigkeit vom Säftekoeffizienten.

Wie die Formel 5 ergibt, ist die spezifische Wärme der Insektensäfte (c_3) vom Säftekoeffizienten abhängig. Da nun der Säftekoeffizient für verschiedene Arten und Entwicklungsstadien variiert, so kann auch die spezifische Wärme der Säfte keine konstante Größe bleiben, was auch selbstverständlich ist, wenn man in Betracht zieht, dass die Zusammensetzung der Säfte große Veränderungen während der Entwicklung des Insekts erleidet, wie aus den hier angeführten Arbeiten verschiedener Forscher zu ersehen ist.

RENGGER [18] war der Erste, welcher eine Gewichtsabnahme der Schmetterlingspuppen bei ihrer Entwicklung konstatierte und feststellte, dass dabei eine bedeutende Wasserverdunstung stattfindet.

NEWPORT [11] fand, dass die Gewichtsabnahme des vollkommenen Insekts (*Sphinx ligustri* und *Cerula vinula*) intensiver als die der ausgewachsenen Raupe, und die der ausgewachsenen und sich verwandelnden Raupe intensiver als die der Raupe ist. Außerdem zog er aus den Beobachtungen an *Sphinx ligustri* den Schluss, dass, wenn die Umwandlung in der inneren Struktur der Puppe nahezu vollendet und das vollkommene Insekt im Begriff sei, auszuschlüpfen, die Respirations- und ganze Lebensthätigkeit der Puppe ihr Maximum erreicht [12].

RÉGNAULT und REISET [17] stellten Versuche mit Raupen und Puppen an und fanden, dass sie mehr Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, als sie vermittels der Kohlensäure wieder ausscheiden. Dieser Umstand wird wohl dadurch erklärt, dass ein Theil des Sauerstoffs sich mit dem Wasserstoff des Insekts zu Wasser verbindet.

D. HERMANN und L. LANDOIS [8] haben histologische Untersuchungen an *Smerinthus populi* und *Phithirius inguinalis* angestellt und fanden, dass die Anzahl der Blutkörperchen bei der Raupe stets zunimmt und ein Maximum vor der Verpuppung erreicht. Dabei

vermindert die Zunahme der Blutkörperchen ihre Dimensionen und zwar hauptsächlich in den ersten Tagen des Raupenlebens, später aber nehmen diese Dimensionen zu. Die Anzahl der Blutkörperchen im Puppenstadium vermindert sich und wird noch geringer beim Imago.

Sehr ausführliche Untersuchungen über die Gesetzmäßigkeit in der Gewichtsabnahme der Lepidopteren von dem Zustande der ausgewachsenen Raupe an bis zu dem des entwickelten Schmetterlings stellte WILHELM BLASIUS [6] an. Er fand, dass die Gewichtsabnahme der Puppe eine viel geringere ist, als die der Raupe. Die Schlüsse, die man aus der Gewichtsabnahme während des Puppenzustandes auf die innere Entwicklung der Puppen ziehen kann, in so fern dieselbe ununterbrochen und durch eine im Ganzen gleichmäßig warme Witterung begünstigt vor sich geht, lassen sich wie folgt aussprechen:

Die Umwandlungsthätigkeit ist während des ersten Viertels des Puppenzustandes eine verhältnismäßig bedeutende. Sie ist jedoch vom ersten Augenblick an im Sinken begriffen und sinkt schnell, aber nicht plötzlich. Sie erreicht im zweiten Viertel des Puppenzustandes ihr Minimum; von da an nimmt sie während des dritten Viertels allmählich wieder zu, wobei jedoch durch die Verhältnisse ein deutliches Schwanken leicht bewirkt werden kann. Im letzten Viertel findet eine schnelle und in den letzten Tagen eine bisweilen plötzliche Zunahme der Entwicklungsthätigkeit statt. Dieselbe gelangt in den letzten Stunden vor dem Auskommen des Schmetterlings allerdings auf die höchste Höhe, wobei sie jedoch für gewöhnlich keine Dimensionen annimmt, welche unverhältnismäßig von denen der letzten Tage des Puppenzustandes verschieden sind. (Diese Untersuchungen wurden an *Vanessa urticae* und *jo* angestellt.)

Außerdem bestimmte er den Wassergehalt der Raupe und Puppe von *Vanessa urticae* und fand folgenden Säftekoeffizient (q):

Stadium	Zeit	q
Raupe	in der Umwandlung begriffen	77,63
Puppe	mehrere Tage nach der Verpuppung . . .	77,778
Puppe	mehrere Tage nach der Verpuppung . . .	77,624
Puppe	$\frac{1}{2}$ Stunde nach der Verpuppung	76,190
Zwei Puppen	$3\frac{3}{4}$ Tage alt	76,695
Zwei Puppen	$6\frac{1}{2}$ Tage alt	77,404
Puppe	11 Tage alt (kurz vor dem Ausschlüpfen)	78,118

O. VON LINSTOW [9] bestimmte die Zu- und Abnahme des Gewichtes der Seidenraupe in ihren verschiedenen Ständen und zwar vom Ei ab bis zum Tode des Schmetterlings. Er konstruirte eine

Kurve, deren horizontale Achse die Gewichtsgrößen und deren vertikale die Zahl der Tage angiebt. Die Kurve zeigt fünf deutlich markirte Abschnitte:

- 1) Die Periode, welche das Thier im Ei verbringt; eine fast horizontale Linie.
- 2) Die steil aufsteigende Raupenperiode.
- 3) Die steil abfallende Einspinnungsperiode.
- 4) Die schwach abfallende Puppenperiode.
- 5) Die steil abfallende Schmetterlingsperiode.

Sehr ausführliche Untersuchungen über die Gewichtsänderungen der Insekten in verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung stellt auch F. URECH [23] an. Hier sei nur das Verhältnis des Saftwassers zum Athmungswasser bei der Puppe von *Deilephila euphorbiae* angeführt:

Die Gewichtsabnahme der Puppe	=	0,0888 g
Das abgegebene Gesamtwasser .	=	0,1032 »
Die abgegebene Kohlensäure . .	=	0,0570 »

Mit Hilfe algebraischer Gleichungen und chemischer Formeln berechnet URECH:

Saftwasser . .	=	0,0402 g
Athmungswasser	=	0,0630 »
Gesamtwasser	=	0,1032 g.

WILH. PETERSEN [14] fand an Puppen von *Sphinx ligustri*, *S. pinastri*, *Deilephila euphorbiae*, *Smerinthus populi* und *ocellatus*, dass die Gewichtsabnahme der Puppe ganz am Anfang des Puppenstadiums und zu Ende desselben ganz auffallend stärker ist als in der Zwischenzeit.

W. SCHMUJDSINOWITSCH [20] bestimmte die Gewichtsänderung bei Puppen von *Bombyx mori* und fand zwei Maxima des Stoffverlustes und zwar 1) sofort nach dem Verpuppen und 2) unmittelbar vor dem Entpuppen; ein Minimum tritt am 3.—5. Tage nach der Verpuppung ein. Der allgemeine Verlust des Gewichtes während des Puppenstadiums betrug im Durchschnitt für ♂♂ 14,3% und für ♀♀ 12,4%. »Ein riesiger Verlust des Stoffes wurde in den meisten Fällen beim Verwandeln der Puppen in Schmetterlinge beobachtet und schwankte von 18,5% bis 45%, durchschnittlich erreichte er 29,4%« (p. 219).

Folgende Tabelle enthält die Procente des ursprünglichen Gewichtes der Puppe sammt Kokons von *Bombyx mori* (gelbe korsika-

nische Rasse), welche der Untersuchung von A. GOLUBAJEW [7] entnommen ist:

Juni:	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
%:	92.	86.	76.	57.	38.	28.	25.	21.

Darauf schlüpfte der Schmetterling aus.

M. TERRE [22] untersuchte die Respiration bei *Lina tremula* in verschiedenen Entwicklungsstadien und fand, dass die ausgeschiedene Kohlensäure mit der Entwicklung der Larve bedeutend und schnell abnimmt; während der Zeit des Schlüpfens nimmt diese Menge zu. Die Hautathmung ist während des Larvenzustandes sehr thätig und verlangsamt sich während des Puppenstadiums, um im Augenblick des Schlüpfens wieder zu steigen.

Auch ich [1] bestimmte den Säftekoeffizient für verschiedene Insektenarten (18 Arten von Lepidopteren, 16 Arten von Lepidopterenpuppen, 10 Arten von Coleopteren und 2 Arten von Hymenopteren) und kam zu folgenden Resultaten:

1) Der Säftegehalt in den entwickelten Insekten macht unter normalen Umständen im Allgemeinen ca. $\frac{2}{3}$ des Gesamtgewichtes des Insekts aus.

2) Der Säftekoeffizient variirt bei verschiedenen Arten und sogar bei verschiedenen Exemplaren einer und derselben Art.

3) Die Größe des Koeffizienten ist von der Insektengröße unabhängig (z. B. für *Plusia gamma*, einen verhältnismäßig kleinen Schmetterling, und für den großen *Lasiocampa quercifolia* beträgt q ca. 0,70).

4) Die Insekten, welche selbst oder deren Larven im Inneren von Bäumen leben, haben einen kleinen Säftekoeffizient (bei *Cossus cossus* $q = 0,43$, bei *Cerambyx scopoli* $q = 0,15$).

5) Den größten Säftekoeffizienten besitzen die Raupen (ca. 0,8), den mittleren die Puppen (von 0,8 bis 0,6), und den kleinsten die entwickelten Schmetterlinge (von 0,7 bis 0,4).

Um zu konstatiren, ob der Säftekoeffizient während der Puppenentwicklung sich ändert, habe ich Versuche mit Puppen von *Phalera bucephala* und *Deilephila euphorbiae* angestellt [5].

Während 40 Tagen (vom 23. II. bis 4. IV.) änderte sich der Säftekoeffizient bei Puppen von *Phalera bucephala* von 0,74 bis auf 0,69 oder um 6,7% (durchschnittlich von neun Puppen).

Ausführlicher sind in dieser Beziehung die Puppen von *Deilephila euphorbiae* von mir untersucht worden. Das arithmetische Mittel von mehreren Exemplaren ergab sich für q :

2. IV. 6. IV. 7. IV. 10. IV. 12. IV. 13. IV. 16. IV. 25. IV. 15. V.
0,75. 0,78. **0,79.** 0,78. 0,76. 0,75. 0,75. 0,76. 0,71.

Daraus folgt, dass der Säftekoeffizient mit der Dauer der Puppenzeit Anfangs zunimmt, ein Maximum (am 7. IV.) erreicht, um nachher zuerst längere Zeit konstant zu bleiben und dann abzunehmen.

Dabei muss ich bemerken, dass diese Puppen Ende Februar von Deutschland bezogen wurden und darauf im warmen Zimmer verblieben.

Alle diese Untersuchungen ergeben somit, dass der Säftekoeffizient und auch die Säfte im Laufe des Puppenstadiums eine Veränderung erleiden. Es war deshalb interessant, die spezifische Wärme der Puppensäfte während verschiedener Entwicklungsmomente der Puppen zu untersuchen.

Um genauere Resultate zu erhalten, brachte ich die Puppen direkt ins Kalorimeter, ohne dieselben in Reagenzgläsern einzuschmelzen, wobei ich folgendermaßen verfuhr:

α. Mehrere Reagenzgläser werden mit je einer abgewogenen Puppe von *Deilephila euphorbiae* in ein großes, mit reinem Eis gefülltes Glasgefäß gebracht und jedes Glas mit Kork verschlossen. Nach dem Verlauf gewisser, in jedem einzelnen Versuche näher angegebener Zeit wurde die Puppe ins Kalorimeter (ohne dieselbe mit Fingern zu berühren) gebracht und die Temperatur des Wassers im Kalorimeter vor (t_0) und nach dem Einwerfen der Puppe (t_1) bestimmt; im letzteren Falle wurde das Wasser mit der Puppe fortwährend gerührt, um die gleichmäßige Temperatur rasch zu erhalten.

Da bei solchen Bestimmungen viel darauf ankommt, dass das Wasser im Kalorimeter das ursprüngliche Gewicht (p^1) beibehält, wurden folgende Maßregeln getroffen:

1) Um die Gewichtsverminderung durch die Verdampfung zu beseitigen, wurde das Kalorimeter mit Wasser, kurz vor dem Einwerfen der Puppe ins Wasser, gewogen.

2) Um den Verlust des Wassers im Kalorimeter durch Herausnehmen des Thermometers zu verhindern, wurde das Thermometer Anfangs in ein anderes Glas mit Wasser gebracht und erst dann mit dem an ihm hängenden Wasser ins Kalorimeter eingetaucht.

3) Das Kalorimeter wurde nur bis ca. $\frac{2}{3}$ seiner Höhe mit Wasser gefüllt, damit aus demselben durch Fallen der Puppe kein Wasser herausspritzen könnte. Wenn eventuell ein Tropfen auf der zwischen Kalorimeter und dem Glase sich befindlichen Baumwolle zu

beobachten war, wurde derselbe in die Rechnung gezogen (ein Tropfen wiegt ca. 0,03 g).

Die Berechnung der spezifischen Wärme der lebenden Puppe (c_2) geschah nach der Formel:

$$\frac{p^1(t_0 - t_1)}{H_2O} + \frac{6,97 \cdot 0,44(t_0 - t_1)}{\text{Kalorimeter}} = \frac{Mc_2(t_1 - 0^\circ)}{\text{lebende Puppe}} \dots (A)$$

oder nach der Vereinfachung

$$(t_0 - t_1)(p^1 + 3,067) = Mc_2t_1$$

woraus

$$c = \frac{(t_0 - t_1)(p^1 - 3,067)}{Mt_1}$$

wo 0,44 die Konstante des Kalorimeters und 6,97 sein Gewicht bedeutet. Die übrigen Buchstaben haben die frühere Bedeutung.

Die spezifische Wärme der Puppensäfte (c_3) erhält man nach der Einsetzung der Größe c_2 in die Formel 5 und zwar in

$$c_3 = \frac{c_2 - c_1}{q} + c_1$$

wo $c_1 = 0,50$ gesetzt ist (spezifische Wärme des trockenen Puppenkörpers).

β) Bei diesem Verfahren wurden die Puppen auch direkt ins Kalorimeter gebracht, wurden aber in einem besonders konstruirten Bade bis zur bestimmten eigenen Temperatur ihres Körpers abgekühlt.

Der Kühlapparat und die Vorrichtung zur Messung der Temperatur der Puppe ist aus Fig. 2 ersichtlich. Das aus Zinkblech gemachte Gefäß B (innere Höhe 30 cm, Durchmesser 40 cm) wurde mehrmals mit Tuch umwickelt und enthielt die Kältemischung (gestoßenes Eis mit NaCl). Das konzentrische Blechgefäß H enthielt die zu untersuchende Puppe P , welche auf eine thermoelektrische Nadel gepresst war. Das Gefäß H war oben mit dem Deckel A und unten mit einem Kork F verschlossen. Die Lötstellen der Kupfer-, Nickel- und Eisendrähte wurden in das Gefäß E mit reinem Eis gestellt. C bedeutet den Unterbrecher des thermoelektrischen Stromes und G das Galvanometer von WIEDEMANN, dessen Ablenkungen mittels Fernrohr und Skala beobachtet wurden. Die Berechnung der eigenen Temperatur (T) der Puppe geschah nach der Formel

$$T = \frac{n}{k},$$

wobei n die Anzahl der Skalenteile für die Ablenkung der Magnetnadel im Galvanometer (in Ruhelage = Null), und k eine Konstante (6,0) bedeutet. Wegen der Einzelheit verweise ich auf meine frühere Arbeit [2].

Die Temperatur T wurde jede Minute aufgeschrieben. In einem gewissen, bei jedem Versuche näher angegebenen Moment wurde

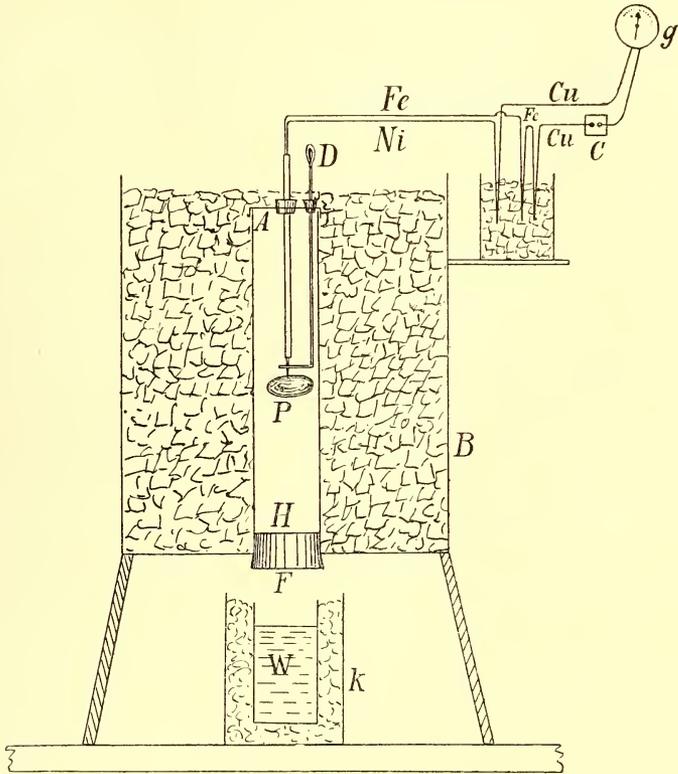


Fig. 2.

mittels des Drahtes D auf die Puppe P aufgedrückt, wobei sie direkt ins Kalorimeter W , in mit Baumwolle gefüllten Gefäß k , herunterfiel.

Die Bestimmung der Temperatur im Kalorimeter und sonstige Maßregeln und Berechnungen waren wie bei der Methode α .

Zuerst wurden die Messungen mittels der Methode α angestellt.

Folgende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate an lebenden Puppen von *Deilephila euphorbiae*, wobei Z die von der Puppe bei 0° verbrachte Zeit in Minuten bedeutet.

Nr. des Versuches	Datum 1900	t_0	t_1	p^1	M	q	c_3	c_2	Z
1	25. IV.	16,5	15,0	21,96	2,152	0,77	1,35	1,16	250
2	»	15,3	13,8	21,80	2,800	0,74	1,09	0,94	260
3	»	11,80	11,25	22,058	1,622	0,81	0,81	0,75	240
4	25. V.	14,8	14,0	26,39	2,440	0,77	0,76	0,70	360
5	»	15,0	14,15	27,50	2,120	0,74	0,98	0,86	260

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die spezifische Wärme der Puppensäfte (c_3) sehr variabel ist, und zwar variirt sie sogar bei Puppen, welche an demselben Tage (25. IV.) untersucht wurden.

Dann wurden drei Versuche nach der Methode β angestellt und zwar:

Versuch Nr. 6. 6. IV. Die Puppe ($M = 1,570$, $P = 0,362$, $S = 1,208$, $q = 0,77$) erreichte allmählich die Temperatur $T = -5,6^\circ$, ohne dabei Erstarrungserscheinungen ihrer Säfte zu zeigen, und wurde ins Kalorimeter hinuntergestoßen. Dabei betragen: $p^1 = 26,515$, $t_0 = 13,5$, $t_1 = 12,8$. Da die Puppe durch das Aufspießen an die thermoelektrische Nadel etwas von ihren Säften verlor, so wurde das Kalorimeter mit dem Wasser und der Puppe nach dem Versuche noch einmal gewogen, und es erwies sich, dass die Puppe nur noch $M_1 = 1,555$ wog.

Nach der Formel A ergibt sich

$$c_2 = 0,73$$

und nach der Formel 5

$$c_3 = 0,80.$$

Versuch Nr. 7. 15. V. Die Puppe ($P = 0,648$) erreichte $T = -3,8^\circ$. Dabei betragen: $p^1 = 26,53$, $t_0 = 16,5$, $t_1 = 15,35$, $M_1 = 1,930$.

Daraus

$$c_2 = 0,92.$$

Versuch Nr. 8. 23. V. Die Puppe ($P = 0,580$) erreichte $T = -5,1^\circ$. Dabei betragen: $p^1 = 25,99$, $t_0 = 15,2$, $t_1 = 14,1$, $M_1 = 2,060$.

Daraus

$$c_2 = 0,81.$$

Leider wurde die Größe M bei den letzten Versuchen nicht bestimmt, deshalb kann auch die Größe c_3 nicht berechnet werden.

Wie aus diesen drei Versuchen zu ersehen ist, waren die Säfte bei den untersuchten Puppen unterkühlt und zwar im Maximum bis zu $-5,6^\circ$. Ähnliche Unterkühlungserscheinungen wurden auch bei

anderen Puppen, welche in Reagenzgläsern in der Kältemischung standen, beobachtet; den Beweis dafür liefert die Größe c_2 , berechnet nach der Formel A, welche sonst, wenn die Säfte auch nur theilweise gefrieren, unvergleichbar größeren Werth für c_2 ergibt. Näheres darüber siehe im Abschnitt IV.

Ich führe hier einige solcher Versuche an, wobei T die Temperatur im Reagenzglas und Z die Dauer der Einwirkung dieser Temperatur in Minuten bedeutet.

Versuch Nr. 9. 25. IV. Anfangstemperatur des Luftbades -10° , Endtemperatur $T = -6,1$. Dabei betragen: $Z = 255$, $p^1 = 24,39$, $t_0 = 12,3$, $t_1 = 11,1$, $M = 2,084$, $P = 0,492$, $S = 1,592$, $q = 0,77$.

Nach der Formel A ergibt sich

$$c_2 = 0,92$$

und nach der Formel 5

$$c_3 = 1,05.$$

Versuch Nr. 10. 8. VI. Anfangstemperatur des Luftbades $-19,5^\circ$, Endtemperatur $T = -14,0$. Dabei betragen: $Z = 330$, $p^1 = 29,46$, $t_0 = 18,9$, $t_1 = 17,0$, $M = 2,44$, $P = 0,547$, $S = 1,893$, $q = 0,77$.

Daraus

$$c_2 = 0,82 \text{ und } c_3 = 0,93.$$

Versuch Nr. 11. 26. V. Anfangstemperatur des Luftbades $-4,8^\circ$, Endtemperatur $T = -4,8$, $Z = 25$, $p^1 = 28,68$, $t_0 = 16,4$, $t_1 = 15,3$, $M = 2,150$, $P = 0,470$, $S = 1,680$, $q = 0,78$.

Daraus

$$c_2 = 0,88 \text{ und } c_3 = 0,99.$$

Versuch Nr. 12. 26. V. Anfangstemperatur des Luftbades $-4,8^\circ$, Endtemperatur $T = -4,6$, $Z = 50$, $p^1 = 31,13$, $t_0 = 16,1$, $t_1 = 15,2$, $M = 1,785$, $P = 0,455$, $S = 1,330$, $q = 0,75$.

Daraus

$$c_2 = 0,87 \text{ und } c_3 = 0,99.$$

Versuch Nr. 13. 26. V. Anfangstemperatur $-4,8^\circ$, Endtemperatur $T = -4,4$, $Z = 95$, $p^1 = 30,71$, $t_0 = 14,0$, $t_1 = 13,3$, $M = 1,880$, $P = 0,395$, $S = 1,485$, $q = 0,79$. Die Puppe war schwärzlich.

Daraus

$$c_2 = 0,71 \text{ und } c_3 = 0,77.$$

Versuch Nr. 14. 26. V. Anfangstemperatur $-4,8^\circ$, Endtemperatur $T = -1,5$, $Z = 255$, $p^1 = 28,82$, $t_0 = 16,1$, $t_1 = 15,4$, $M = 1,66$, $P = 0,428$, $S = 1,232$, $q = 0,74$.

Daraus

$$c_2 = 0,79 \text{ und } c_3 = 0,89.$$

Versuch Nr. 15. 25. V. Anfangstemperatur -16° , Endtemperatur $T = -0,2$, $Z = 350$, $p^1 = 26,51$, $t_0 = 14,6$, $t_1 = 13,7$, $M = 2,220$, $P = 0,570$, $S = 1,650$, $q = 0,74$.

Daraus

$$c_2 = 0,86 \text{ und } c_3 = 0,98.$$

Außer diesen Versuchen wurden noch solche angestellt, in welchen die Puppen zuerst einer niedrigen Temperatur längere Zeit ausgesetzt und dann in die Temperatur 0° gebracht wurden. Erst dann wurden sie kalorimetrisch untersucht.

Versuch Nr. 16. 12. IV. Die Puppe verblieb zuerst 4 Stunden im Luftbade von der Endtemperatur $-8,3^{\circ}$ und wurde in die Temperatur $0,0^{\circ}$ gebracht, wo sie $2\frac{1}{2}$ Stunden blieb. Dabei betragen: $p^1 = 21,70$, $t_0 = 13,3$, $t_1 = 12,4$, $M = 2,075$, $P = 0,348$, $S = 1,727$, $q = 0,83$.

Daraus

$$c_2 = 0,87 \text{ und } c_3 = 0,95.$$

Versuch Nr. 17. 25. V. Die Puppe verbrachte zuerst $3\frac{1}{2}$ Stunden in -16° und dann 55 Minuten in $0,0^{\circ}$. Dabei betragen: $p^1 = 27,405$, $t_0 = 15,0$, $t_1 = 14,15$, $M = 2,230$, $P = 0,610$, $S = 1,620$, $q = 0,73$.

Daraus

$$c_2 = 0,82 \text{ und } c_3 = 0,94.$$

Stellen wir alle erzielten Resultate zusammen, so erhalten wir folgende Tabelle:

Nr. des Versuches	Datum	q	c_2	c_3
6	6. IV.	0,77	0,73	0,80
16	12. IV.	0,83	0,87	0,95
3	25. IV.	0,81	0,75	0,81
9	»	0,77	0,92	1,05
1	»	0,77	(1,16)	(1,35)
2	»	0,74	0,94	1,09
7	15. V.	—	0,92	—
8	23. V.	—	0,81	—
13	26. V.	0,79	(0,71)	(0,77)
11	26. V.	0,78	0,88	0,99
4	25. V.	0,77	(0,70)	(0,76)
12	26. V.	0,75	0,87	0,99
15	25. V.	0,74	0,86	0,98
5	25. V.	0,74	0,86	0,98
17	25. V.	0,73	0,82	0,94
14	26. V.	0,73	0,79	0,89
10	8. VI.	0,77	0,82	0,93
	Mittel	0,77	0,85	0,95

Daraus ist ersichtlich, dass q in einem bestimmten Verhältnisse zu c_2 resp. c_3 steht. Und in der That, betrachten wir die Werthe für c_2 am 25. und 26. V., so finden wir, dass mit der Abnahme der Größe q auch die Größen für c_2 und c_3 abnehmen, wie es aus folgender Tabelle noch anschaulicher wird, wobei die Größen für q nach absteigender Reihe folgen:

Nr.:	13,	11,	4,	12,	15,	5,	17,	14.
q :	0,79,	0,78,	0,77,	0,75,	0,74,	0,74,	0,73,	0,73.
c_2 :	(0,71),	0,88,	(0,70),	0,87,	0,86,	0,86,	0,82,	0,79.
c_3 :	(0,77),	0,99,	(0,76),	0,99,	0,98,	0,98,	0,94,	0,89.

Nur die Versuche Nr. 13 und 4 bilden eine Ausnahme. Es ist hier interessant zu bemerken, dass die Versuche Nr. 15 und 5 bei gleichen Größen für q , auch unter einander gleiche Werthe für c_2 resp. c_3 haben.

Betrachten wir die Angaben vom 25. IV., so erhalten wir auch hier dieselbe Regelmäßigkeit, nur im umgekehrten Sinne, und zwar:

Nr.:	3,	9,	1,	2,
q :	0,81,	0,77,	0,77,	0,74,
c_2 :	0,75,	0,92,	(1,16),	0,94,
c_3 :	0,81,	1,05,	(1,35),	1,09,

d. h. die Größen für c_2 und c_3 nehmen mit der Abnahme von q zu (eine Ausnahme macht nur der Versuch Nr. 1).

Diese zwei entgegengesetzten Regelmäßigkeiten führen uns zu dem Resultate, dass die Vergleichung zwischen q und c_2 resp. c_3 nur am gleichen Datum gemacht werden darf.

Vergleicht man die Größen c_2 und c_3 am 25. IV. mit demjenigen am 25. bis 26. V., so ergibt sich für die mittleren Werthe:

	c_2	c_3
25. IV.	0,87	0,98
25.—26. V.	0,85	0,96,

d. h. die mittlere spezifische Wärme der Puppensäfte (bei verschiedenen q) nimmt mit dem Fortschreiten der Entwicklung ab, was dadurch zu erklären wäre, dass die Säfte weniger wässrig werden, da die Zunahme des Wassergehaltes in Lösungen, wie bekannt, ihre spezifische Wärme vergrößert. Es muss hier aber bemerkt werden, dass der Säftekoeffizient im Allgemeinen keinen Aufschluss darüber geben kann, ob die Puppe viel oder wenig Wasser enthält, mit anderen Worten, ob die Säfte weniger oder mehr Wasser

enthalten, sondern dieser Koeffizient giebt nur die Saftigkeit der Puppe an. Diese Bemerkung wird durch obige Regelmäßigkeiten bestätigt. Es ist wahr, dass, je kleiner q am 25. bis 26. V. war, desto geringer auch die spezifische Wärme der Puppensäfte war (c_3), und man könnte meinen, dass die Verminderung des Säftekoeffizienten mit der Abnahme des Wassergehaltes in näherem Zusammenhange steht. Die Versuche am 25. IV. ergeben aber das Gegentheil: die spezifische Wärme der Säfte nimmt dort mit der Abnahme der Größe q zu.

Weitere Bestätigung für die Ungültigkeit der Größe q bei der Beurtheilung, ob die Säfte viel oder weniger Wasser enthalten, finden wir in meinen Untersuchungen [5] über den Einfluss des Säftekoeffizienten auf die Temperatur N , bei welcher die Säfte zu erstarren beginnen. Ich fand nämlich, dass N bei den meisten der untersuchten Insektenarten in verschiedenen Entwicklungsstadien annähernd umgekehrt proportional dem Säftekoeffizienten ist, was darauf hindeutet, dass in diesem Falle hauptsächlich die Konzentration der Säfte eine Rolle spielt. Nun ist N bei einigen Arten aber direkt proportional der Größe q (bei Schmetterlingen von *Deilephila euphorbiae* und bei Puppen von *Papilio podalirius* und *Vanessa levana*). Dieser letzte Umstand bedeutet, dass wir es hier mit verschiedener Zusammensetzung der Säfte zu thun haben.

Somit kann auch die spezifische Wärme der Säfte sowohl durch die Konzentration wie auch durch die Änderung an der Zusammensetzung der Säfte beeinflusst werden, was in der Größe q enthalten ist. Die Größe q ändert sich, wie weiter oben bemerkt, bei Puppen von *Deilephila euphorbiae* so, dass sie mit der Dauer der Puppenzeit Anfangs zunimmt, ein Maximum (am 7. IV.) erreicht, um nachher zuerst längere Zeit konstant zu bleiben und dann abzunehmen. Den Umstand, dass der Säftekoeffizient bei hier auf spezifische Wärme untersuchten Puppen z. B. am 25. bis 26. V. zwischen 0,79 und 0,73 variirt, weist folglich darauf hin, dass die Puppen an diesem Tage nicht alle in gleichem Entwicklungsstadium sich befanden, was dadurch zu erklären ist, dass die Puppen Ende Februar ins warme Zimmer verbracht wurden. Unter diesen Umständen aber, wie bekannt, schlüpfen die Schmetterlinge, wenigstens dieser Species, sehr unregelmäßig aus. Der erste Schmetterling (von 200 Puppen) schlüpfte bei mir am 14. IV. und der letzte am 10. VI. aus; einige Puppen werden vielleicht nächstes Jahr Schmetterlinge ergeben.

Wenden wir uns nun zur näheren Betrachtung der Abhängigkeit der Größen c_2 und c_3 von der Größe q , welche durch die Formel

$$c_3 = \frac{c_2 - c_1}{q} + c_1 \dots \dots \dots 5)$$

gegeben ist.

Wären c_2 und c_1 konstante Größen, so würde die Änderung von c_3 nur von der Änderung der Größe q abhängig sein, und zwar wäre dann c_3 umgekehrt proportional der Größe q ; nun kann aber c_2 nie konstant bleiben, da diese Größe die spezifische Wärme der lebenden Puppe darstellt, in welche die spezifische Wärme der Säfte, also eine Variable, hineinkommt. Es ist desshalb zu untersuchen, wie die spezifische Wärme der Puppensäfte (c_3) von c_2 und q abhängt.

Wir nehmen zunächst c_1 als eine Konstante an und setzen für sie den Werth 0,5 hinein, wie es aus den oben beschriebenen Versuchen hervorgeht. Wir erhalten dann

$$c_3 = \frac{c_2 - 0,5}{q} + 0,5.$$

Die Änderung der Größe c_3 hängt nur von der Änderung des Bruches $\frac{c_2 - 0,5}{q}$ ab: nimmt der Zähler dieses Bruches ab und der Nenner zu, so wird c_3 kleiner, und umgekehrt, nimmt der Zähler zu und der Nenner ab, so wird c_3 größer. Daraus folgt, dass:

1) c_3 wird größer, wenn c_2 zu- und q abnimmt (die Versuchserie am 26. IV. Nr. 3, 9, 2).

2) c_3 wird kleiner, wenn c_2 ab- und q zunimmt.

Verwickelter sind die Fälle, wo sowohl der Zähler, wie auch der Nenner zu- resp. abnimmt, denn die Änderung von c_3 wird davon abhängen, ob c_2 oder q stärker zu- resp. abnehmen. Man kann sich leicht überzeugen, wenn man verschiedene Zifferwerthe für c_2 und q einsetzt, dass in diesem Falle c_3 mit der Zunahme von q sowohl zu-, wie auch abnehmen kann.

Wir wollen hier einige spezielle Fälle betrachten.

a. Setzt man in die Formel

$$c_3 = \frac{c_2 - 0,5}{q} + 0,5$$

$q = 1$ ein, so ist

$$c_3 = c_2,$$

d. h. die spezifische Wärme der Puppensäfte und der Puppe selbst sind einander gleich, wenn der Säftekoeffizient 100% beträgt, oder mit anderen Worten, wenn die Puppe ausschließlich aus Säften bestehen würde.

b. Setzt man in dieselbe Formel $q = c_3$ ein, so ist

$$c_3^2 - 0,5 \cdot c_3 - (c_2 - 0,5) = 0.$$

Daraus

$$c_3 = \frac{1 \pm \sqrt{16c_2 - 7}}{4}.$$

Ist $c_2 = 1$, so ergibt sich

$$c_3 = \frac{1 \pm \sqrt{16 - 7}}{4} = 1,$$

d. h. bei $q = 1$ sind auch $c_2 = c_3$, was bereits oben erhalten wurde. Die negative Wurzel kann nicht in Betracht gezogen werden, da sonst $c_3 = -\frac{1}{2}$.

Ist $c_2 = 0,5$, so ist

$$c_3 = \frac{1 \pm \sqrt{8 - 7}}{4}$$

und daraus

$$c'_3 = 0 \text{ und } c''_3 = \frac{1}{2},$$

d. h. wenn $c_2 = 0,5 = c_1$ oder, mit anderen Worten, wenn die specifischen Wärmen der Puppe und die ihres trockenen Körpers einander gleich sind, so ist die specifische Wärme der Säfte = Null, bezw. diese Säfte sind gar nicht vorhanden, da nach oben gesetztem $c'_3 = 0 = q$. Die zweite Auflösung, nämlich $c''_3 = \frac{1}{2}$, zeigt, dass bei $c_2 = \frac{1}{2} = c_1$ auch $c''_3 = \frac{1}{2} = q$, oder $q = c_1 = c_2 = c''_3 = \frac{1}{2}$, d. h. bei $q = \frac{1}{2}$ sind die specifischen Wärmen der Puppe, der Säfte und des trockenen Puppenkörpers unter einander gleich, was offenbar der Wirklichkeit widerspricht. Somit kann die zweite Auflösung nicht in Betracht gezogen werden, wie es übrigens auch aus der Formel

$$c_3 = \frac{c_2 - 0,5}{q} + 0,5$$

zu sehen ist, und zwar ist $c_2 = 0,5$, so ist

$$q \cdot c_3 = 0,5 \cdot q,$$

daraus

$$c_3 = 0,5 \frac{q}{q} = 0,5,$$

d. h. bei beliebigen Werthen für q ist $c_3 = 0,5 = c_1$, was darauf hindeutet, dass die Säfte bei $c_2 = 0,5$ gar nicht vorhanden sind; sie müssen aber sonst vorhanden sein.

Wir kommen somit zu dem Schlusse, dass der minimale Werth für die specifische Wärme der Puppe 0,5 und der maximale 1,0 beträgt.

IV. Schmelzwärme der Puppensäfte.

Wird eine Puppe unter 0° abgekühlt, so erreicht sie eine niedere Temperatur (zuweilen bis -10° und tiefer), ohne dabei zu gefrieren, weil ihre Säfte, wie ich gezeigt habe [2], Unterkältungserscheinungen aufweisen. Erst bei einer gewissen Unterkältungstemperatur (k_1), welche von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt [3], steigt plötzlich die eigene niedere Temperatur der Puppe bis zu N (gewöhnlich $-1,5^{\circ}$), welchen Punkt ich mit dem Namen »normaler Erstarrungspunkt« der Insektensäfte bezeichnet habe.

Schon damals [2] beobachtete ich, dass ein Insekt nach dem Erreichen der Temperatur k_1 und dem darauf stattfindenden »Sprunge« dieser Temperatur bis auf N sich viel langsamer abkühlt als vor dem »Sprunge«. Diesen Umstand suchte ich damals dadurch zu erklären (p. 595), dass bei der Temperatur N die Säfte zu gefrieren beginnen, wobei zuerst ein Theil der Säfte, dann der zweite Theil etc. gefrieren, welche Theile verschiedene Gefrierpunkte besitzen. Und in der That zeigte Fig. 3 jener Abhandlung (p. 594) für Säfte von *Saturnia pyri* (Imago) das Vorhandensein von zwei verschiedenen Erstarrungspunkten ($-1,3^{\circ}$ resp. $-1,6^{\circ}$). Ob es mehr solcher Punkte bei diesem Schmetterling giebt, wurde nicht weiter untersucht. Ähnliche Kurven für andere Schmetterlinge ergaben, dass, angefangen vom Punkt N (nach dem »Sprunge«) beim Fortschreiten des Gefrierens der Säfte keine scharfe Gefrierpunkte beobachtet werden, und dass der ganze Process demjenigen gleich kommt, welcher beim Gefrieren von Lösungen beobachtet wird.

Zur Bestimmung der Schmelzwärme der Puppensäfte ging ich von folgenden Betrachtungen aus:

Eine Puppe, welche im lebenden Zustande M g wiegt und deren Säfte $M - P = S$ g betragen (P bedeutet das Gewicht der bei 115° getrockneten Puppe), erleidet in einem kalten Luftbade von $-T^{\circ}$ einen »Sprung« ihrer eigenen Temperatur, welche darauf auf N steigt. Ihre Säfte beginnen dabei zu gefrieren und, wenn die Puppe hinreichend lange Zeit in demselben Bade zubringt, gefrieren schließlich diejenigen Säfte ganz, welche die niedrigste Gefriertemperatur $-T^{\circ}$ haben, während der übrige Theil der Säfte flüssig bleiben wird. Der erste Theil sei Q_1 g, der zweite Q_2 g, oder nach Obigem

$$S = Q_1 + Q_2 \dots \dots \dots 6)$$

Wird diese bei $-T^{\circ}$ gefrorene Puppe in das Kalorimeter mit Wasser gebracht, so wird nach einer gewissen Zeit der stationäre

Temperaturzustand aller Theile stattfinden, wobei t_1 die gemeinschaftliche Temperatur sei.

Dabei wird die Puppe eine Reihe von Processen durchmachen, welche im Folgenden näher beschrieben sind:

a. Die gefrorene Saftmenge Q_1 wird schmelzen. Enthält der gefrorene Saft n Bestandtheile, deren jeder die Schmelzwärme $w_1, w_2, w_3, \dots w_n$ besitzt, während jeder Theil $q_1, q_2, q_3, \dots q_n$ g wiegt, so erhalten wir für die gesammte Schmelzwärme dieser Theile folgende Formel, angenommen, dass die Größen w_1, w_2 etc. eine arithmetische Progression bilden und $q_1 = q_2 = q_3 = \dots q_n$:

$$q_1 w_1 + q_2 w_2 + \dots + q_n w_n = q_1 \cdot \frac{w_1 + w_n}{2} \cdot n = Q_1 \frac{w_1 + w_n}{2} \dots (a)$$

b. Diese n Bestandtheile werden nach ihrem Zerschmelzen sich erwärmen und zwar angefangen von $-T$ zuerst bis $-N$. Angenommen, dass jeder Bestandtheil sich um $t_1, t_2, t_3, \dots t_n$ erwärmt, wobei diese Temperaturen eine arithmetische Progression bilden, und angenommen, dass die mittlere specifische Wärme der Säfte c_3 sei, so erhalten wir die zum Erwärmen (von $-T$ bis $-N$) nöthigen Kalorien nach der Formel:

$$c_3 (t_1 q_1 + t_2 q_2 + \dots + t_n q_n) = c_3 q_1 (t_1 + t_2 + \dots + t_n) = c_3 q_1 \cdot \frac{t_1 + t_n}{2} \cdot n$$

Nun ist aber $t_1 = T - N$ und $t_n = N - N = 0$, somit

$$c_3 q_1 \cdot \frac{t_1 + t_n}{2} \cdot n = c_3 q_1 n \cdot \frac{T - N}{2} = c_3 Q_1 \frac{T - N}{2} \dots \dots (b).$$

c. Der zweite Theil der Säfte, welcher bei $-T$ noch flüssig blieb und welcher nach Obigem Q_2 g oder nach der Formel 6

$$Q_2 = S - Q_1$$

g wiegt, erwärmt sich zunächst von $-T$ bis $-N$. Ist seine specifische Wärme c_3 , so erhalten wir die zu diesem Erwärmen nöthigen Kalorien nach der Formel:

$$(S - Q_1) (T - N) c_3 \dots \dots \dots (c).$$

d. Außer den Säften wird sich auch der Puppenkörper von $-T$ bis $-N$ erwärmen. Da sein Gewicht P g und seine specifische Wärme c_1 beträgt, so ist dazu folgende Wärmemenge nöthig:

$$P \cdot c_1 (T - N) \dots \dots \dots (d).$$

e. Nachdem sich Alles bis auf N erwärmt hat, wird sich der

Puppenkörper sammt den Säften (also die lebende Puppe) von $-N$ bis t_1 erwärmen. Da die spezifische Wärme der lebenden Puppe c_2 und ihr Gewicht M beträgt, so erhalten wir die dazu nöthige Wärmemenge nach der Formel:

$$M \cdot c_2 (N + t_1) \dots \dots \dots (e).$$

Entnehmen wir aus der Formel (A) die vom Wasser und Kalorimeter abgegebene Wärmemenge, so erhalten wir folgende Gleichung:

$$\frac{p^1 (t_0 - t_1)}{H_2O} + \frac{6,97 \cdot 0,44 \cdot (t_0 + t_1)}{\text{Kalorimeter}} = Q_1 \frac{w_1 + w_n}{2} + c_3 Q_1 \frac{T - N}{2} + \underbrace{(S - Q_1)}_c (T - N) c_3 + \underbrace{P c_1 (T - N)}_d + \underbrace{M c_2 (N + t_1)}_e,$$

oder nach der Vereinfachung bei (b) mit (c)

$$(t_0 - t_1) (p^1 + 3,067) = Q_1 \frac{w_1 + w_n}{2} + c_3 (T - N) \left(S - \frac{Q_1}{2} \right) + P c_1 (T - N) + M c_2 (N + t_1) \dots \dots \dots (B).$$

Zum besseren Operiren mit dieser Gleichung, setzen wir:

$$Q_1 \cdot \frac{w_1 + w_n}{2} = y_1 \dots \dots \dots (a)$$

und

$$c_3 (T - N) \left(S - \frac{Q_1}{2} \right) = y \dots \dots \dots (a_1)$$

Wir erhalten schließlich

$$(t_0 - t_1) (p^1 + 3,067) = y_1 + y + \frac{d}{P c_1 (T - N)} + \frac{e}{M c_2 (N + t_1)} \dots (D)$$

trockene Puppe lebende Puppe über N .

Um diese Formel zu prüfen, nehmen wir an, dass die Puppe längere Zeit bei $0,0^\circ$ verblieb und darauf ins Kalorimeter gebracht wurde. In diesem Falle ist $T = 0$ und $N = 0$; außerdem, da die Säfte gar nicht zum Gefrieren kommen können, ist auch $y_1 = 0$. Es ist leicht zu zeigen, dass auch $y = 0$, und zwar:

Nach Obigem:

$$y = c_3 (T - N) \left(S - \frac{Q_1}{2} \right)$$

oder

$$y = c_3 (0 - 0) \left(S - \frac{Q_1}{2} \right)$$

folglich $y = 0$.

Die Formel D verwandelt sich somit in

$$(t_0 - t_1) (p^1 + 3,067) = 0 + 0 + P c_1 (0) + M c_2 (0 + t_1)$$

$$\text{oder} \quad (t_0 - t_1)(p^1 + 3,067) = Mc_2 t_1,$$

d. h. sie ist in diesem Falle, wie es auch sein muss, identisch mit der Formel (A).

Zur Bestimmung der mittleren Schmelzwärme der Puppensäfte habe ich folgende Versuche angestellt:

Versuch Nr. 18. 26. V. 1900. Die Puppe, deren $M = 1,805$ g, $P = 0,400$ g, $S = 1,405$ g und $q = 0,78$ betragen, wurde um 9^h55' der Einwirkung der Temperatur von -21° ausgesetzt. Um 12^h30', als die Temperatur des Luftbades $-19,0^\circ$ betrug, wurde die Puppe ins Kalorimeter hineingeworfen. Dabei betragen: $t_0 = 17,1$, $t_1 = 12,85$, $T = -19,0$, $N = -1,5$ (nicht beobachtet), $p^1 = 28,93$; es wurde angenommen, dass $c_1 = 0,50$, $c_2 = 0,82$, $c_3 = 0,94$ ist (aus dem Versuche Nr. 6).

Setzt man diese Werthe in die Formel D, so erhält man

$$y + y_1 = 111,248.$$

Da die Puppe bei niederer Temperatur 2¹/₂ Stunden verblieb, und diese Temperatur im Anfang -21° und zuletzt -19° betrug, so kann man vermuthen, dass alle Säfte in der Puppe fest wurden. Somit wäre dann $Q_1 = S$; wir erhalten aus der Formel b

$$y = 11,548,$$

woraus

$$y_1 = 111,248 - 11,548 = 99,700.$$

Da aber nach der Formel a

$$y_1 = Q_1 \cdot \frac{w_1 + w_n}{2},$$

so ist

$$\frac{w_1 + w_n}{2} = 70,9,$$

d. h. die mittlere Schmelzwärme der Puppensäfte von *Deilephila euphorbiae* betrug am 26. V. **70,9** Kalorien.

Versuch Nr. 19 (8. VI. 1900). Die Puppe, deren $M = 2,405$, $P = 0,685$, $S = 1,720$, $q = 0,71$ betragen, wurde um 11^h00' der Einwirkung der Temperatur von $-19,5^\circ$ ausgesetzt. Um 2^h00', als die Temperatur des Luftbades $-18,0^\circ$ betrug, wurde die Puppe ins Kalorimeter gebracht. Dabei waren: $t_0 = 21,3$, $t_1 = 13,1$, $T = -18,0$, $N = -1,5$ (nicht beobachtet), $p^1 = 27,15$; es wurde angenommen, dass $c_1 = 0,50$, $c_2 = 0,82$, $c_3 = 0,94$ ist.

Aus der Formel D erhält man

$$y + y_1 = 142,52.$$

Setzt man $Q_1 = S$, so ergibt sich

$$y = 13,339$$

und $y_1 = 129,181$.

Daraus $\frac{w_1 + w_n}{2} = 75,1$ Kalorien.

Versuch Nr. 20. 12. IV. 1900. Die Puppe, deren $M = 1,785$, $P = 0,485$, $S = 1,300$, $q = 0,73$ betragen, wurde um 10^h00' der Einwirkung niederer Temperatur ausgesetzt, welche um 2^h00' $-8,3^\circ$ betrug; darauf wurde die Puppe in die Temperatur von $-16,0^\circ$ gebracht und um 4^h00' ins Kalorimeter geworfen. Dabei betragen: $t_0 = 11,0$, $t_1 = 6,5$, $T = -16,0$, $N = -1,5$ (nicht beobachtet), $p^1 = 23,113$; es wurde angenommen, dass $c_1 = 0,50$, $c_2 = 0,93$ und $c_3 = 1,08$ sind (aus dem Versuche Nr. 2).

Die Formel D ergibt

$$y + y_1 = 101,000.$$

Setzt man $Q_1 = S$, so ist

$$y = 10,179$$

und $y_1 = 91,178$.

Daraus

$$\frac{w_1 + w_n}{2} = 70,1 \text{ Kalorien.}$$

Schon aus diesen drei Versuchen ist ersichtlich, dass die mittlere Schmelzwärme der Puppensäfte nicht weniger als 70 Kalorien beträgt; im Versuche Nr. 19 stieg dieselbe sogar auf 75,1 Kalorien.

Würden die Puppensäfte nur aus reinem Wasser bestehen, so würde ihre Schmelzwärme = 80 Kalorien sein. Da aber die Säfte verschiedene Salze und Eiweißstoffe in aufgelöstem Zustande enthalten, so muss ihre Schmelzwärme weniger als 80 Kalorien betragen. So fand z. B. O. PETERSON [15], dass Meerwasser, welches 3,535% feste Substanzen enthält, Schmelzwärme = 54 Kalorien hat. Er fand auch [16], dass 1% NaCl die latente Wärme des Wassers um beinahe 12% herabsetzt, und dass die latente Schmelzwärme der Flüssigkeiten viel empfindlicher gegen Verunreinigungen ist als deren Schmelzpunkt.

Da nun beim Ausfrieren des Wassers aus einer Lösung die Mutterlauge immer dichter und dichter wird, so folgert daraus, dass die Schmelzwärme der Säfte, welche im Anfang des Gefrierens fest werden, größer ist (vielleicht sogar 80 Kalorien) als derjenigen, welche zuletzt gefrieren. Setzt man in die Formel

$$\frac{w_1 + w_n}{2} = w$$

$w_n = 80$ Kalorien und aus dem Versuche Nr. 19 $w = 75$ Kalorien, so ist $w_1 = 70$ Kalorien, d. h. die Schmelzwärme der ganz zuletzt gefrierenden Säfte betrüge 70 Kalorien, wenn aus den Säften zuerst reines Wasser ausfrieren würde. Dieser Werth ist allerdings nur annähernd richtig, und zwar wegen der im Anfang dieses Abschnittes erwähnten Annahmen.

V. Die Menge der gefrorenen Säfte.

Diese Menge hängt offenbar von drei Hauptumständen ab: a) von der Zeit, während welcher die Puppe der Einwirkung niederer Temperatur ausgesetzt wird, b) von der Temperatur, welcher die Puppe ausgesetzt wird, und c) vom Säftekoeffizient. Es sind allerdings noch andere Umstände vorhanden, welche auf die Menge der gefrorenen Säfte einen gewissen Einfluss ausüben, wie z. B. die verschiedene Zusammensetzung der Säfte, der erste Erstarrungspunkt (N) etc., aber sie spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Wir wollen diese drei Umstände der Reihe nach betrachten, wobei bemerkt sei, dass die Werthe, welche durch weiter unten angeführte Berechnungen erhalten wurden, nicht absolut richtig sind, wie wir es im Kapitel B sehen werden; dieselben erlauben jedoch gewisse allgemeine Schlüsse.

a. Abhängigkeit von der Zeit.

I. Versuchsserie: Die Puppen wurden am 26. V. 1900 um 10^h00' in einzelne Reagenzgläser gebracht und in die Kältemischung von $-4,8^\circ$ gestellt. Nach gewissen Zeitintervallen wurden einzelne Puppen kalorimetrisch untersucht, wobei die Formel D angewendet wurde.

Versuch 21. Die Puppe blieb im kalten Bade 25 Minuten. Dabei betragen: $t_0 = 16,4$, $t_1 = 15,3$, $T = -4,8$, $p^1 = 28,68$, $M = 2,150$, $P = 0,470$, $S = 1,680$, $q = 0,78$, $N = -1,5$ (nicht beobachtet). Es wurde angenommen: $c_1 = 0,50$, $c_2 = 0,80$, $c_3 = 0,89$ (als Mittel aus dem 4., 5. und 6. Versuche von gleichem Datum).

Aus der Formel D ergibt sich

$$y_1 + y = 6,931.$$

Diese Größe ist so klein im Verhältnis zu der, welche für $y_1 + y$ im 18., 19. und 20. Versuche gefunden wurde (über 100), dass man

vermuthen kann, die Säfte begannen gar nicht zu gefrieren, d. h. dass $Q_1 = 0$ sei.

Setzt man $Q_1 = 0$ in der Formel b, so ist

$$y = 4,934$$

und

$$y_1 = 1,997,$$

während y_1 aus der Formel a bei $Q_1 = 0$ auch gleich Null ist. Somit müssen wir den Betrag 1,997 für y_1 als einen Versuchsfehler betrachten, welcher theilweise in der individuellen Verschiedenheit der Größen c_2 und c_3 liegt, wie aus folgender Berechnung zu ersehen ist:

Setzt man $Q_1 = 0$, $y_1 = 0$, $c_1 = 0,50$ und $c_2 = 0,80$, so erhält man aus der Formel D für y den Werth 5,251 und aus der Formel b

$$5,251 = (T - N) \left(S - \frac{Q_1}{2} \right) c_3$$

$$c_3 = 0,94.$$

Wir haben aber in der obigen Rechnung $c_3 = 0,89$ angenommen.

Weitere Versuche mit Puppen, welche im oben erwähnten kalten Luftbade ($T = -4,8^\circ$) 50, 95, 140 und 255 Minuten verblieben, ergaben ähnliche Resultate: die Puppensäfte begannen gar nicht zu gefrieren.

II. Versuchsserie: Die Puppen wurden am 25. V. 1900 um 6^h00' in die Temperatur von $-19,0^\circ$ gebracht und ergaben folgende Resultate:

Versuch Nr. 22. Die Puppe blieb in kaltem Bade 30 Minuten. Dabei betragen: $t_0 = 11,7$, $t_1 = 8,0$, $T = -19,0$, $p^1 = 27,13$, $M = 2,045$, $P = 0,490$, $S = 1,555$, $q = 0,76$, $N = -1,5$ (nicht beobachtet). Es wurde angenommen: $c_1 = 0,50$, $c_2 = 0,80$, $c_3 = 0,89$.

Aus der Formel D ergibt sich

$$y_1 + y = 91,900.$$

Durch Kombination von a und b erhalten wir

$$y_1 + y = Q_1 \cdot \frac{w_1 + w_n}{2} + c_3 (T - N) \left(S - \frac{Q_1}{2} \right) = 91,900.$$

Setzen wir $\frac{w_1 + w_n}{2} = 75$, was aus der weiter oben angeführten

Rechnung hervorgeht, so erhalten wir

$$Q_1 = 1,007 \text{ g},$$

d. h. vom Gesamtsafte ($S = 1,555$) sind 1,007 g gefroren und 0,548 g noch flüssig geblieben, oder in Procenten ausgedrückt

$$Q_1 = 65\%.$$

Versuch Nr. 23. Die Puppe verblieb bei $-19,0^{\circ}$ 60 Minuten. Dabei waren: $t_0 = 15,35$, $t_1 = 10,35$, $T = -19$, $p^1 = 28,89$, $M = 2,525$, $P = 0,605$, $S = 1,920$, $q = 0,76$, $N = -1,5$ (nicht beobachtet). Die Werthe für c_1 , c_2 und c_3 wie im Versuche Nr. 22.

Aus der Formel D ergibt sich

$$y_1 + y = 130,554$$

oder

$$Q_1 \cdot 75 + c_3 (T - N) \left(S - \frac{Q_1}{2} \right) = 130,554.$$

Daraus

$$Q_1 = 1,497 \text{ g oder } 78\%.$$

Versuch Nr. 24. Die Puppe verblieb in kaltem Bade 90 Minuten. Dabei waren: $t_0 = 15,5$, $t_1 = 9,8$, $T = -18,5$, $p^1 = 28,02$, $M = 2,730$, $P = 0,705$, $S = 2,025$, $q = 0,74$, $N = -1,5$ (nicht beobachtet). c_1 , c_2 und c_3 sind dieselben wie in Versuch 22.

Aus der Formel D ergibt sich

$$y_1 + y = 146,525.$$

Daraus

$$Q_1 = 1,718 \text{ g oder } 85\%.$$

Aus diesen drei Versuchen (II. Serie) geht hervor, dass die Menge der gefrorenen Säfte desto größer war, je längere Zeit (Z) die Puppe bei -19° verblieb, und zwar:

Nach 30 Minuten	$Q = 65\%$
» 60 »	$Q = 78\%$
» 90 »	$Q = 85\%$

Somit gefriert die Puppe von *Deilephila euphorbiae* bei -19° nicht einmal nach $1\frac{1}{2}$ Stunden ganz, sondern besitzt noch 15% flüssige Säfte.

III. Versuchsserie: Die Puppen wurden am 26. V. in Reagenzgläser der Einwirkung der Temperatur von -21° ausgesetzt und ergaben folgende Resultate:

Versuch Nr. 25. Die Puppe verblieb im Bade $Z = 20$ Minuten. Dabei betragen: $t_0 = 16,1$, $t_1 = 12,5$, $T = -21,0$, $p^1 = 28,115$, $M = 2,200$, $P = 0,585$, $S = 1,615$, $q = 0,74$, $N = -1,5$ (nicht beobachtet). c_1 , c_2 und c_3 wie im 21. Versuche.

Aus der Formel D ergibt sich

$$y_1 + y = 81,911$$

und aus den Formeln a und b

$$Q_1 = 0,788 \text{ g oder } 49\%.$$

Versuch Nr. 26. $Z = 35$ Minuten. $t_0 = 16,0$, $t_1 = 12,1$,
 $T = -21,0$, $p^1 = 28,55$, $M = 1,750$, $P = 0,382$, $S = 1,368$, $q = 0,80$,
 $N = -1,5$ (nicht beobachtet). Das Übrige wie im 21. Versuche.

Daraus

$$y_1 + y = 100,542$$

und

$$Q_1 = 1,124 \text{ g oder } 82\%.$$

Versuch Nr. 27. $Z = 50$ Minuten. $t_0 = 13,4$, $t_1 = 8,7$,
 $T = -21,0$, $p^1 = 28,42$, $M = 2,390$, $P = 0,590$, $S = 1,800$, $q = 0,76$,
 $N = -1,5$ (nicht beobachtet). Das Übrige wie im 21. Versuche.

Daraus

$$y_1 + y = 122,735$$

und

$$Q_1 = 1,339 \text{ g oder } 74\%.$$

Versuch Nr. 28. $Z = 65$ Minuten. $t_0 = 16,0$, $t_1 = 12,0$,
 $T = -21,0$, $M = 1,855$, $P = 0,392$, $S = 1,463$, $q = 0,79$, $N =$
 $-1,5$ (nicht beobachtet). Die übrigen Werthe wie im 21. Versuche.

Daraus

$$y_1 + y = 111,852$$

und

$$Q_1 = 1,265 \text{ g oder } 87\%.$$

Versuch Nr. 29. $Z = 95$ Minuten. $t_0 = 14,9$, $t_1 = 11,2$,
 $T = -20,5$, $M = 1,883$, $P = 0,495$, $S = 1,388$, $q = 0,74$, $N =$
 $-1,5$ (nicht beobachtet). Die übrigen Werthe wie im 21. Versuche.

Daraus

$$y_1 + y = 101,105$$

und

$$Q_1 = 1,168 \text{ g oder } 84\%.$$

Versuch Nr. 30. $Z = 155$ Minuten. Die übrigen Werthe wie
im 18. Versuche.

Daraus

$$y_1 + y = 111,248$$

und

$$Q_1 = 1,329 \text{ g oder } 94\%.$$

Stellen wir die erhaltenen Resultate dieser III. Versuchsserie zu-
sammen:

Nr. des Versuches	Z bei ca. -20°	M	S	Q ₁	
				g	%
25	20'	2,200	1,615	0,788	49
22	30	2,045	1,555	1,007	65
26	35	1,750	1,368	1,124	82
27	50	2,390	1,800	1,339	74
23	60	2,525	1,920	1,497	78
28	65	1,855	1,463	1,265	87
24	90	2,730	2,025	1,718	85
29	95	1,883	1,388	1,168	84
30	155	1,805	1,405	1,329	94

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die gefrorene Menge der Puppensäfte im Allgemeinen mit der Zunahme von Z zunimmt, erreicht aber 100 % nicht einmal nach $2\frac{1}{2}$ Stunden, wenn auch die flüssig gebliebenen Säfte nach dieser Zeit nur 6 % betragen. Diese Zunahme geschieht jedoch nicht regelmäßig: während der ersten 35 Minuten ist sie sehr bedeutend (82 %), nachher aber gefrieren die Säfte äußerst langsam.

Die beobachteten Unregelmäßigkeiten hängen, wie es scheint, von der Größe M resp. S ab, und zwar gefrieren bei einer größeren Puppe die Säfte langsamer als bei einer kleineren; besonders bedeutend ist dieser Einfluss bei der Puppe Nr. 27, bei welcher sowohl M wie auch S die größten Werthe unter allen hier untersuchten Puppen haben. Doch müssen hier noch andere Faktoren im Spiel sein, wie es die Puppen Nr. 28 und Nr. 29 zeigen, bei welchen die ausgesprochene Regel nicht beobachtet wird.

b. Abhängigkeit von der Temperatur.

Es ist zu erwarten, dass die gefrorene Saftmenge um so größer wird, je niedriger die Temperatur ist, deren Einwirkung die zu untersuchende Puppe ausgesetzt wird, vorausgesetzt, dass die Expositionszeit dieselbe bleibt, oder sonst sehr bedeutend ist.

Folgende Versuche bestätigen diese Vermuthung.

Versuch Nr. 31. 12. IV. 1900. Die Puppe befand sich von 10^h bis 2^h bei Endtemperatur $= -8,3^\circ$, worauf sie in ein anderes Bad von $-8,4^\circ$ gebracht wurde und dort bis $4^h 45'$ verblieb. Dabei waren: $t_0 = 12,1$, $t_1 = 6,3$, $T = -8,4$, $p^1 = 22,10$, $M = 2,522$, $P = 0,358$, $S = 2,164$, $q = 0,86$, $N = -1,5$ (nicht beobachtet). Dabei wurde angenommen, dass $c_1 = 0,50$, $c_2 = 0,93$ und $c_3 = 1,08$ sind (Mittel aus den Versuchen Nr. 1, 2, 3).

Aus der Formel D ergibt sich

$$y_1 + y + 120,212$$

und wenn
$$\frac{w_1 + w_n}{2} = 75 \text{ ist}$$

$$Q_1 = 1,460 \text{ g oder } 68\%.$$

Der Umstand, dass in diesem Versuche die Puppensäfte sogar nach $6\frac{3}{4}$ Stunden nur zu 68 % gefroren, lässt vermuthen, dass auch nach noch längerer Zeit die gefrorene Saftmenge nicht zunehmen wird; mit anderen Worten, bei $-8,4^\circ$ gefrieren nur diejenigen Theile der Säfte, welche ihre Schmelz- resp. Erstarrungspunkte zwischen N

und $-8,4^\circ$ haben, der übrige Theil der Säfte (also in diesem Falle 32%) muss niedrigere Erstarrungspunkte als $-8,4^\circ$ besitzen, wie wir es bei der Ableitung der Formel (D) theoretisch auch angenommen haben.

Wenn diese Vermuthung richtig ist, dann müssen die Puppensäfte, welche z. B. bei -10° gefroren, wieder theilweise schmelzen, sobald diese Puppe aus -10° z. B. in -5° gebracht wird.

Um diese Schlussfolgerungen zu prüfen, stellte ich folgende Versuche an:

Die Puppen wurden am 13. IV. 1900 von $10^h 30'$ bis $2^h 15'$ in einem kalten Luftbade gehalten und bei der Endtemperatur von -8° in andere nicht so kalte Bäder gebracht, wo sie verschiedene Zeit (Z_1) verbrachten, bis sie kalorimetrisch untersucht wurden. Bei der Rechnung wurde $c_1 = 0,50$, $c_2 = 0,93$, $c_3 = 1,08$ und $N = -1,0^\circ$ gesetzt.

Versuch Nr. 32. $Z_1 = 55$ Minuten. $t_0 = 14,1$, $t_1 = 8,8$, $T = -6,3$, $p^1 = 21,99$, $M = 2,310$, $P = 0,545$, $S = 1,765$, $q = 0,77$.

Aus der Formel D ergibt sich

$$y_1 = y = 110,305$$

und $Q_1 = 1,389$ g oder 78%.

Versuch Nr. 33. $Z_1 = 240$ Minuten. $t_0 = 10,8$, $t_1 = 6,6$, $T = -4,9$, $p^1 = 20,953$, $M = 1,980$, $P = 0,443$, $S = 1,537$, $q = 0,77$.

Daraus

$$y_1 + y = 86,028$$

und $Q_1 = 1,091$ g oder 71%.

Versuch Nr. 34. $Z_1 = 80$ Minuten. $t_0 = 13,3$, $t_1 = 8,6$, $T = -4,3$, $p^1 = 21,450$, $M = 2,160$, $P = 0,510$, $S = 1,650$, $q = 0,76$.

Daraus

$$y_1 + y = 95,105$$

und $Q_1 = 1,218$ g oder 74%.

Versuch Nr. 35. $Z_1 = 155$ Minuten. $t_0 = 12,5$, $t_1 = 8,2$, $T = -2,7$, $p^1 = 21,08$, $M = 2,015$, $P = 0,450$, $S = 1,565$, $q = 0,77$.

Daraus

$$y_1 + y = 96,210$$

und $Q_1 = 1,233$ g oder 79%.

Versuch Nr. 36. $Z_1 = 195$ Minuten. $t_0 = 14,1$, $t_1 = 10,9$, $T = -1,1$, $p^1 = 21,22$, $M = 1,655$, $P = 0,392$, $S = 1,263$, $q = 0,76$.

Daraus

$$y_1 + y = 59,383$$

und $Q_1 = 0,790$ g oder 63%.

Folgende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate dieser Versuchsserie:

Nr. des Versuches	Z	bei T Z ₁	T	Q ₁		M	S
				g	%		
32	Zuerst waren alle Puppen Z = 225 Min. bei - 8°	55'	- 6,3	1,389	78	2,310	1,765
33		240	- 4,9	1,091	71	1,980	1,537
34		80	- 4,3	1,218	74	2,160	1,650
35		155	- 2,7	1,233	79	2,015	1,565
36		195	- 1,1	0,790	63	1,655	1,263

Wie diese Tabelle zeigt, existirt keine regelmäßige Beziehung zwischen Q_1 und T , obwohl, wenn man nur die Versuche Nr. 32, 34 und 35 in Betracht zieht, eine Abnahme von Q_1 mit der Abnahme der Kälte (T) beobachtet wird.

Der Grund dieser Unregelmäßigkeit kann in verschiedenen Umständen liegen. Einmal kann die Größe M resp. S die Resultate beeinflussen, wie bereits oben erwähnt wurde. Es kann aber auch sein, dass die Zeit Z_1 nicht genügend lang ist, um die Puppensäfte, welche bei $- 8^\circ$ gefroren, auf die entsprechende Temperatur T zu bringen und somit ihren gewissen Theil zu schmelzen.

Um den letzten Umstand zu prüfen, habe ich die bei niedriger Temperatur gefrorenen Puppen in die Temperatur von $0,0^\circ$ gebracht, wo sie verschieden lange Zeit (Z_1) verblieben. Erhalten wir für solche Puppen nach der Formel (A) für c_2 einen Werth, welcher aus Versuchen Nr. 1, 2, 3, 4, 5 und 6 hervorgeht, so sind wir dann sicher, dass die Puppe nach dem Verbringen aus niedriger Temperatur in die Temperatur von $0,0^\circ$ diese letztere angenommen hat.

Versuch Nr. 37. 12. IV. 1900. Die Puppe verblieb 4 Stunden im Luftbade mit der Endtemperatur von $- 8,3^\circ$ und wurde in die Temperatur von $0,0^\circ$ gebracht, wo sie $2\frac{1}{2}$ Stunden blieb. Dabei betragen: $t_0 = 13,3$, $t_1 = 12,4$, $M = 2,075$, $P = 0,348$, $S = 1,727$, $q = 0,83$, $p^1 = 21,70$.

Nach der Formel A ergibt sich die spezifische Wärme der lebenden Puppe

$$c_2 = 0,87$$

und nach der Formel 5

$$c_3 = 0,95.$$

Versuch Nr. 38. 25. V. 1900. Die Puppe verbrachte $3\frac{1}{2}$ Stunden in $- 16^\circ$ und dann in $0,0^\circ$ 65 Minuten. Dabei waren: $t_0 = 14,65$, $t_1 = 10,9$, $M = 2,867$, $P = 0,685$, $S = 2,182$, $q = 0,76$, $p^1 = 27,21$.

Nach der Formel A ergibt sich

$$c_2 = 3,63.$$

Versuch Nr. 39. 25. V. 1900. Die Puppe verbrachte $3\frac{1}{2}$ Stunden in -16° und dann 55 Minuten in $0,0^\circ$. Dabei betragen: $t_0 = 15,0$, $t_1 = 14,15$, $M = 2,230$, $P = 0,610$, $S = 1,620$, $q = 0,73$, $p^1 = 27,405$.

Nach der Formel A ergibt sich

$$c_2 = 0,82$$

und nach der Formel 5

$$c_3 = 0,94.$$

Aus den Versuchen Nr. 37 und 39 ist ersichtlich, dass sowohl c_2 wie auch c_3 die Werthe der Versuche Nr. 1, 2, 3, 4, 5 und 6 nicht überschreiten, während Nr. 38 einen außerordentlich großen Werth (3,65) für c_2 aufweist. Daraus folgt, dass die Puppen Nr. 37 und 39 die Temperatur von $0,0^\circ$ angenommen hatten, während die Puppe Nr. 38 in $0,0^\circ$ noch nicht vollständig aufgethaut war.

Wir haben somit folgende Tabelle:

Nr. des Versuches	M	S	$3\frac{1}{2}$ Stunden bei	Darauf in $0,0^\circ$	Bemerkungen
37	2,075	1,727	$-8,3^\circ$	150 Min.	thaute vollständig auf.
39	2,230	1,620	-16°	55 »	» » »
38	2,867	2,182	-16°	65 »	thaute nicht vollständig auf.

Daraus folgt, dass wenn die Puppe nicht schwerer ist als 2,23 g, sie nach ca. 1 Stunde in $0,0^\circ$ auch dann vollständig aufthaut, wenn sie vorher $3\frac{1}{2}$ Stunden bei der Temperatur von -16° verbrachte; für schwerere Puppen (Nr. 38) ist die zum Schmelzen nöthige Zeit etwas länger als eine Stunde.

Nachdem ich nun sicher geworden war, dass die bei -16° gefrorenen Puppen 0° im entsprechenden Luftbade bereits nach 1— $1\frac{1}{2}$ Stunde und folglich eine unter 0° liegende Temperatur noch schneller erreichen, brachte ich die zur Bestimmung der gefrorenen Saftmenge gewählten Puppen in ein Luftbad (Endtemperatur ca. -10°), wo sie 4 Stunden sich befanden; darauf ließ ich sie Z_1 Minuten bei T° liegen und nahm erst dann kalorimetrische Messungen vor. Zur Berechnung von Q_1 diente die Formel D, wobei angenommen wurde, dass $c_1 = 0,50$, $c_2 = 0,93$ und $c_3 = 1,08$ sind,

da diese Versuche am 25. IV. angestellt wurden. $N = -1,5$ (nicht beobachtet).

Versuch Nr. 40. $Z_1 = 120$ Minuten, $t_0 = 13,8$, $t_1 = 9,4$,
 $p^1 = 23,19$, $T = -2,0$, $M = 2,545$, $P = 0,640$, $S = 1,905$, $q = 0,75$.

Daraus

$$y_1 + y = 89,573.$$

Setzt man $\frac{w_1 + w_n}{2} = 75$, so ergibt sich

$$Q_1 = 1,185 \text{ g oder } 62\%.$$

Versuch Nr. 41. $Z_1 = 160$ Minuten, $t_0 = 12,9$, $t_1 = 8,9$,
 $p^1 = 22,70$, $T = -2,0$, $M = 2,135$, $P = 0,585$, $S = 1,550$, $q = 0,73$.

Daraus

$$y + y_1 = 82,272$$

und

$$Q_1 = 1,090 \text{ g oder } 70\%.$$

Versuch Nr. 42. $Z_1 = 140$ Minuten, $t_0 = 12,5$, $t_1 = 7,0$,
 $p^1 = 23,01$, $T = -3,0$, $M = 2,687$, $P = 0,621$, $S = 2,066$, $q = 0,77$.

Daraus

$$y + y_1 = 121,715$$

und

$$Q_1 = 1,595 \text{ g oder } 77\%.$$

Versuch Nr. 43. $Z_1 = 100$ Minuten, $t_0 = 15,5$, $t_1 = 11,0$,
 $p^1 = 23,36$, $T = -3,1$, $M = 2,022$, $P = 0,525$, $S = 1,497$, $q = 0,74$.

Daraus

$$y + y_1 = 94,996$$

und

$$Q_1 = 1,247 \text{ g oder } 84\%.$$

Versuch Nr. 44. $Z_1 = 80$ Minuten, $t_0 = 12,6$, $t_1 = 7,0$, $p^1 = 24,29$,
 $T = -7,5$, $M = 2,598$, $P = 0,637$, $S = 1,961$, $q = 0,76$.

Daraus

$$y + y_1 = 131,542$$

und

$$Q_1 = 1,656 \text{ g oder } 84\%.$$

Versuch Nr. 45. $Z_1 = 150$ Minuten, $t_0 = 12,3$, $t_1 = 8,3$, $p^1 = 21,95$,
 $T = -1,1$, $M = 2,595$, $P = 0,541$, $S = 2,054$, $q = 0,79$; N ist
hier $= -1,0$ gesetzt worden.

Daraus

$$y + y_1 = 77,356$$

und

$$Q_1 = 1,029 \text{ g oder } 50\%.$$

Versuch Nr. 46. $Z_1 = 105$ Minuten, $t_0 = 10,2$, $t_1 = 6,1$, $p^1 = 22,95$,
 $T = -12,3$, $M = 1,790$, $P = 0,558$, $S = 1,232$, $q = 0,69$.

Daraus

$$y + y_1 = 91,005$$

und

$$Q_1 = 1,108 \text{ g oder } 89\%.$$

Zieht man noch andere, früher angeführte Versuche in Betracht, so erhält man (bei $\frac{w_1 + w_n}{2} = 75$):

Aus dem Versuche Nr. 20:	$Q_1 = 1,200$ g	oder	92%
» » » » 19:	$Q_1 = 1,720$ »	»	100 »
» » » » 30:	$Q_1 = 1,329$ »	»	94 »
» » » » 31:	$Q_1 = 1,460$ »	»	68 »

Um eine klarere Übersicht der erhaltenen Resultate zu bekommen, stellen wir sie zusammen, wobei die Werthe für T nach der aufsteigenden Reihenfolge geordnet sind. Die Bemerkungen bedeuten:

»aufth.«, die Puppe nach dem Aufthauen, d. h. dass sie zuerst bei einer gewissen Temperatur T' , welche tiefer war als T , gefror und dann bei T theilweise aufthaute.

»gefr.«, die Puppe nach dem Gefrieren, d. h. dass sie zuerst bei T' , welche höher als T war, sich befand und dann bei T noch mehr gefror.

»konst.«, die Puppe befand sich von Anfang an bei konstanter Temperatur.

Nr. des Versuches	T	Q_1		Z_1	M	S	q	Datum	Bemerkung
		g	%						
45	— 1.1	1.029	50	150	2.595	2.054	0.79	12. IV.	aufth.
36	— 1.1	0.790	63	195	1.655	1.263	0.76	13. IV.	aufth.
40	— 2.0	1.185	62	120	2.545	1.905	0.75	25. IV.	aufth.
41	— 2.0	1.090	70	160	2.135	1.550	0.73	25. IV.	aufth.
35	— 2.7	1.233	79	155	2.015	1.565	0.77	13. IV.	aufth.
42	— 3.0	1.595	77	140	2.687	2.066	0.77	25. IV.	aufth.
43	— 3.1	1.247	84	100	2.022	1.497	0.74	25. IV.	aufth.
34	— 4.3	1.218	74	80	2.160	1.650	0.76	13. IV.	aufth.
33	— 4.9	1.091	71	240	1.980	1.537	0.77	13. IV.	aufth.
32	— 6.3	1.389	78	55	2.310	1.765	0.77	13. IV.	aufth.
44	— 7.5	1.656	84	80	2.598	1.961	0.76	25. IV.	aufth.
31	— 8.4	1.460	68	130	2.522	2.164	0.86	12. IV.	konst.
46	— 12.3	1.108	89	105	1.790	1.232	0.69	12. IV.	gefr.
20	— 16.0	1.200	92	85	1.785	1.300	0.73	12. IV.	gefr.
19	— 18.0	1.720	100	180	2.405	1.720	0.71	8. VI.	konst.
30	— 19.0	1.329	94	155	1.805	1.405	0.78	26. V.	konst.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Hälfte der Puppen-säfte bereits bei $-1,1^\circ$ gefriert, angenommen, dass die Zeit lang genug ist, um dieses Gefrieren zu bewirken, wie es im Abschnitte Va erwähnt wurde. Die andere Hälfte gefriert aber sehr schwer und von ca. -3° an nimmt die gefrorene Saftmenge mit der Temperaturerniedrigung (T) sehr langsam zu.

Es kommen dabei starke Schwankungen der Größe Q_1 vor (in % ausgedrückt), welche durch Beobachtungsfehler nicht erklärt werden können, da sie bis zu 26% betragen, wie z. B. bei Nr. 45 und 36.

Die Hauptursache dieser Schwankungen scheint der Säftekoefficient (q) zu sein, wie wir im folgenden Abschnitte sehen werden.

c. Abhängigkeit vom Säftekoefficient.

Dass die Änderung der gefrorenen Saftmenge (bei einer bestimmten Temperatur) vermuthlich vom Säftekoefficient abhängt, liegt auf der Hand, da die Zusammensetzung der Säfte mit der Änderung der Größe q sich auch ändert, wie ich es bereits 1899 gezeigt habe [2]. Damals fand ich, dass der Punkt N , bei welchem die Säfte zu erstarren beginnen, vom Säftekoefficienten abhängig ist, und zwar ist die Temperatur — N desto höher, je größer q ist.

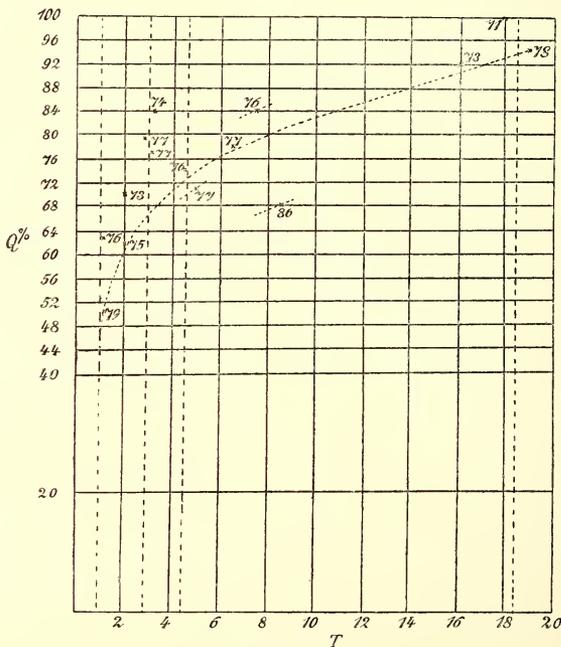


Fig. 3.

Diese Vermuthung bestätigt sich durch die Thatsachen der oben angeführten Tabelle und zwar:

Die Versuche Nr. 45 und 36 wurden bei einer und derselben $T = -1,1$ angestellt; es ergibt sich jedoch, dass im ersten Falle $Q_1 = 50\%$ und im zweiten $Q_1 = 63\%$ ist. Da q im ersten und im

zweiten Falle 0,79 resp. 0,76 betragen, so geht daraus hervor, dass Q_1 mit der Abnahme von q zunimmt.

Die Versuche Nr. 40 und 41 wurden auch bei einer und derselben Temperatur $T = -2,0$ angestellt; es ergibt sich jedoch, dass im ersten Falle $Q_1 = 62\%$ und $q = 0,75$ und im zweiten $Q_1 = 70\%$ und $q = 0,73$ sind, d. h. wieder dieselbe Regel: Q_1 verhält sich umgekehrt als q .

Eine detaillirtere Vorstellung über diese Abhängigkeit erhalten wir, wenn wir die Beziehung Q_1 zu T graphisch darstellen (Fig. 3), zu welchem Zwecke die oben angeführte Tabelle dient.

Aus dieser Darstellung ersehen wir, dass die auf ungefähr einer und derselben Ordinate höher liegenden Punkte im Allgemeinen größere Werthe für q haben. So z. B.:

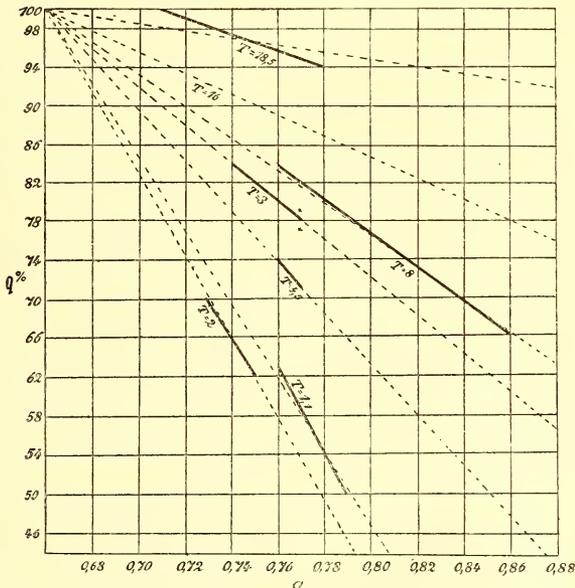


Fig. 4.

Auf der Ordinate bei ca. $-18,5^\circ$ liegen zwei Punkte: $q = 0,78$ und $q = 0,71$. Dem ersten Punkt entspricht kleineres (94%) und dem zweiten größeres (100%) Q_1 .

Auf der Ordinate bei ca. -8° liegen drei Punkte: $q = 0,86$, $q = 0,77$, $q = 0,76$ und die ihnen entsprechenden Größen Q_1 betragen: 68% resp. 78% und 84% .

Auf der Ordinate bei ca. $-4,5^\circ$ liegen zwei Punkte: $q = 0,77$ und $q = 0,76$ und ihnen entsprechen $Q_1 = 71\%$ und $Q_1 = 74\%$.

Auf der Ordinate bei -3° liegen zwei Punkte: $q = 0,77$ und $q = 0,74$; die ihnen entsprechenden Q_1 betragen 77% resp. 84% .

Auf der Ordinate bei -2° liegen zwei Punkte: $q = 0,75$ und $q = 0,73$ und die entsprechenden Q_1 betragen 62% und 70% .

Auf der Ordinate bei $-1,1^{\circ}$ liegen zwei Punkte: $q = 0,79$ und $q = 0,76$; die entsprechenden Q_1 betragen 50% resp. 63% .

Eine Ausnahme bildet nur der Punkt $q = 0,69$ auf der Ordinate bei $-12,3^{\circ}$.

Diese auffallende Regelmäßigkeit für 15 Punkte von 16 spricht dafür, dass die von uns berechnete gefrorene Saftmenge auch vom Säftekoefficient abhängt.

Stellen wir die Abhängigkeit der Größe Q_1 von q graphisch dar (Fig. 4) und zwar bei Temperaturen von $-18,5^{\circ}$, -8° , $-4,5^{\circ}$, -3° , $-2,0^{\circ}$, $-1,1^{\circ}$, welche weiter oben als Ordinaten besprochen wurden.

Aus dieser Figur ist ersichtlich, dass die zu einer und derselben Temperatur (T) gehörenden Punkte auf einer Geraden liegen, wobei alle diese Geraden scheinbar aus einem gemeinschaftlichen Centrum (A) ausgehen, welches den Schnittpunkt der Ordinate $= 100$ mit der Abscisse $= 0,67$ bildet. Ein sehr auffallendes Resultat!

Der Umstand, dass die Punkte, welche auf einer und derselben Ordinate sich befinden, für die Kurve $T = -2,0$ tiefer als für die Kurve $T = -1,1$ liegen, lässt vermuthen, dass die Formel D, nach welcher die Werthe Q_1 berechnet wurden, eine Korrektion erheischt, da wir uns die Möglichkeit nicht erklären können, dass bei einem und demselben q mehr Säfte bei $-1,1^{\circ}$ als bei $-2,0^{\circ}$ gefrieren.

Bei der Ableitung der Formel D haben wir angenommen, dass $w_n = 80$, $w_1 = 70$ und $w = \frac{w_n + w_1}{2} = 75$ Kalorien sind; mit anderen Worten, die Schmelzwärme der ganz zuletzt gefrierenden Säfte $w_1 = 70$ Kalorien und diejenige im Anfang gefrierender Säfte $w_n = 80$ Kalorien betrage. Alle bis jetzt erhaltenen Werthe für Q_1 sind jedoch mittels der mittleren Schmelzwärme ($w = 75$) berechnet worden. Zieht man diesen Umstand in Betracht, so wird die nöthige Korrektion darin bestehen, dass für Säfte, welche bei $-1,1^{\circ}$ gefrieren, der Werth $w_n = 80$ Kalorien, und für Säfte, welche bei ca. -20° gefrieren, der Werth $w_1 = 70$ Kalorien zu setzen ist; für Säfte, welche zwischen $-1,1^{\circ}$ und -20° gefrieren, müssten wir für w Zwischenwerthe nehmen. Da das nähere Gesetz der Änderung der Schmelzwärme uns nicht bekannt ist, so nehmen wir

vorläufig an, dass die Schmelzwärme der Säfte umgekehrt proportional der Größe T ist. Wir erhalten somit folgende graphische Darstellung (Fig. 5):

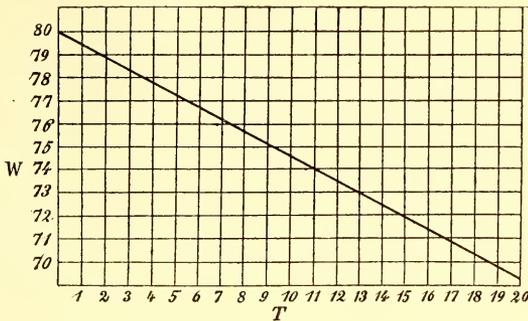


Fig. 5.

Demgemäß haben wir in die Formel D einzusetzen:

Bei der Temperatur $T = - 1,1^{\circ}$	$w = 79,5$ Kalorien	
» » » »	$- 2,0$	79 »
» » » »	$- 3,0$	78,5 »
» » » »	$- 4,5$	78 »
» » » »	$- 8,0$	76 »
» » » »	$- 16,0$	72 »
» » » »	$- 18,5$	70 »

Der Versuch Nr. 45 ergibt uns dann den korrigirten Werth $Q_1 = 47\%$ und Nr. 36 den Werth $Q_1 = 58\%$. Weil im ersten Falle der Säftekoeffizient 0,79 und im zweiten 0,76 beträgt, so wird dadurch die oben ausgesprochene Regel, dass Q_1 vom Säftekoeffizient abhängt, bestätigt. Wir dürfen diesen Umstand bei weiterem Rechnen desshalb nicht außer Acht lassen.

Zur Berechnung der korrigirten gefrorenen Saftmenge bei $T = - 2^{\circ}$ verfahren wir folgendermaßen:

Der Versuch Nr. 40 ergab $y + y_1 = 89,573$, weil aber jetzt $N = - 1,1^{\circ}$ ist, so beträgt $y + y_1 = 90,640$. Die Gleichungen

$$y_1 = Q_1 \cdot \frac{w_1 + w_n}{2} \dots \dots \dots (a)$$

$$y = c_3 (T - N) \left(S - \frac{Q_1}{2} \right) \dots \dots \dots (a_1)$$

werden dabei folgende Abänderungen erleiden:

Da im Versuche Nr. 40 der Säftekoeffizient 0,75 beträgt, so entspricht diesem Koeffizienten bei $T = - 1,1^{\circ}$ die gefrorene Saftmenge

= 61⁰/₀, wie es leicht mittels graphischer Darstellungen der Resultate der Versuche Nr. 45 und 36 zu finden ist. Nun beträgt der Saft im Versuche Nr. 40 $S = 1,905$ g, von welchem bereits bei $-1,1^{\circ}$, wie oben erwähnt, 61⁰/₀ = 1,162 g gefrieren, und welche $w = 79,5$ haben. Wenn bei weiterer Abkühlung der Säfte bis zu -2° die Menge = x gefriert, wobei die Schmelzwärme dieses Theiles nach der Fig. 5 79 Kalorien beträgt, so ist $Q = 1,162 = x$ und folglich:

$$y_1 = 1,162 \cdot 79,5 + 79 \cdot x \dots \dots \dots (a')$$

und

$$y = 1,08 (2 - 1,1) \left(1,905 - \frac{1,162 + x}{2} \right) \dots (a'_1)$$

daraus

$$x = -2^{\circ}/_0.$$

Der korrigirte Werth für $y + y_1$ beträgt 82,962. Da hier $q = 0,73$ ist, so beträgt die gefrorene Saftmenge bei $T = -1,1^{\circ}$ für diesen Koeffizient 68⁰/₀ = 1,054 g und

$$x = -2^{\circ}/_0.$$

Aus diesen beiden Versuchen ergibt sich, dass die bei $T = -2^{\circ}$ gefrorene Saftmenge um 2⁰/₀ geringer ist als bei $T = -1,1^{\circ}$. Wir verfallen also in den gleichen Fehler, wie früher, als die Werthe für Q_1 mittels $w = 75$ berechnet wurden.

Dieser Fehler kann nicht in der Beobachtung liegen, weil die Differenzen in beiden Versuchen gleich viel ($-2^{\circ}/_0$) betragen; wir müssen also annehmen, dass die Schmelzwärme der bei $-1,1^{\circ}$ gefrorenen Säfte nicht 80 Kalorien, sondern weniger beträgt. Die Berechnung ergibt, dass, wenn bei $T = -2^{\circ}$ dieselbe Menge der Säfte gefrieren würde, wie bei $T = -1,1^{\circ}$, die Schmelzwärme dieses Theiles der Säfte $w_{-1,1} = 77,7$ Kalorien wäre. Da aber bei $T = -2^{\circ}$ offenbar etwas mehr Säfte gefrieren, als bei $T = -1,1^{\circ}$, so ist $w_{-1,1}$ geringer als 77,7 und größer als der mittlere Werth $w_m = \frac{70,9 + 70,1}{2} = 70,5$ (aus Versuchen Nr. 18 und 20).

Diese auf indirektem Wege gewonnene Annahme wird durch die Versuche mit *Saturnia spini*-Puppen vollständig bestätigt, wie wir im folgenden Kapitel sehen werden.

B. Versuche mit Puppen von *Saturnia spini*.

I. Die Untersuchungsmethode.

Diese Versuche sind mittels des Eiskalorimeters angestellt worden.

In das Glasgefäß *B* (Fig. 6), welches vorher im Inneren gut ausgewaschen wurde, wurde destillirtes Wasser und Quecksilber eingegossen und längere Zeit ausgekocht, um die absorbirte Luft auszudrängen. Diese Manipulation ist nicht leicht, und ist z. B. im Buche »Physikalisches Praktikum« von E. WIEDEMANN und H. EBERT (Braunschweig 1890) auf p. 197 beschrieben. Darauf wurde das Wasser im Gefäße *B* theilweise zum Gefrierengebracht,

zu welchem Zwecke in das Glasrohr *C* lange Reagenzgläser mit Spiritus bei -10° bis -15° eingeführt wurden. Beim Einführen eines solchen Reagenzglases mit warmem Wasser in das Rohr *C* entstand der Wasserraum *F* und der vorher erhaltene Eismantel *E* schwamm frei um die Röhre *C* herum. Darauf wurde das Gefäß

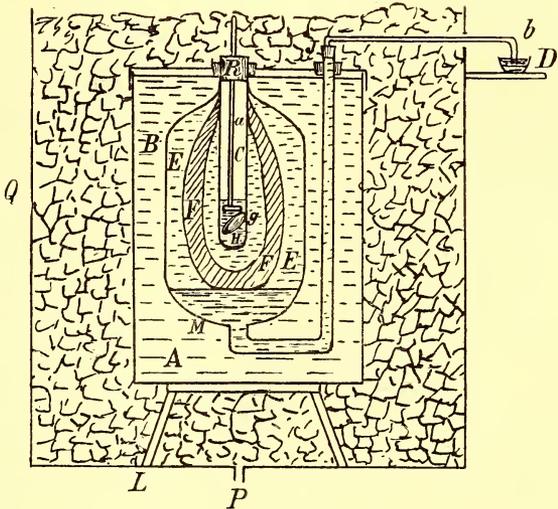


Fig. 6.

B mit destillirtem Wasser abgewaschen und in das mit destillirtem Wasser gefüllte Glasgefäß *A* gebracht. Das Glasgefäß *A* stand auf einem eisernen Dreifuß in einer mit gestoßenem Eis gefüllten Holzbox *Q*. Zum Ausfließen des entstehenden Eiswassers trug diese Kiste unten das Rohr *P*. Durch den Kork *J* ging ein Glasröhrchen hindurch, welches das Quecksilber *M* mit demjenigen in einem kleinen Porzellantiegel *D* verband.

Bringt man in das Rohr *C* einen unter 0° abgekühlten Körper *g* (z. B. eine Puppe), so wird dem Wasser *F* um die Röhre *C* die Wärme entzogen, und es würde sich unterkühlen, wenn darin kein Eismantel *E* wäre; folglich wird dieses Wasser, welches 0° hat, zu gefrieren anfangen und dabei sein Volumen vergrößern. In Folge

dessen wird ein Theil des Quecksilbers *M* aus dem Gefäße *B* verdrängt und der Tiegel *D* schwerer sein.

Es ist bekannt, dass 1 g Wasser bei 0° sein Volumen um 0,0907 cm³ vergrößert, wenn es zu Eis auch bei 0° wird; dabei wird der Tiegel *D* folglich um $0,0907 \cdot 13,596 = 1,23316$ g schwerer als bevor (13,596 bedeutet das spezifische Gewicht des Quecksilbers). Um 1 g Wasser bei 0° in Eis zu verwandeln, braucht man 79,4 Kalorien, welche in unserem Falle 1,23316 g des verdrängten Quecksilbers entsprechen; somit entspricht die Gewichtszunahme des Tiegels *D* von 1 g **64,379 Kalorien**. Diese Zahl wurde bei allen nach dieser Methode angestellten Versuchen zur Berechnung von Kalorien benutzt.

Bei diesen Versuchen wurden folgende das Kalorimeter betreffende Punkte besonders in Betracht gezogen:

Das Wasser *F* darf nicht vollständig gefrieren, sonst wird die Wärme- (resp. Kälte-) Leistungsfähigkeit sehr vermindert, und da in diesem Falle das übrige den Eismantel *E* umgebende Wasser zum Gefrieren beansprucht wird, so muss man zu lange warten, bis das entsprechende Quecksilber aus dem Gefäße *B* verdrängt wird. Um dies zu beseitigen, wurde jeden Tag einmal das während den Versuchen entstandene Eis wieder geschmolzen (durch das Einführen eines mit warmem Wasser gefüllten Rohres in das Rohr *C*).

Es darf keine Luft, weder im Gefäße *B* noch im Quecksilber sich befinden, sonst ändert sie in Folge der Änderung des atmosphärischen Druckes ihr Volumen, und das Gewicht des Tiegels *D* mit Quecksilber wird nicht konstant, obwohl im Rohr *C* zur Zeit kein unter 0° abgekühlter Körper sich befindet. Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Kork *J* zugewendet, unter welchem sehr leicht einige Luftblasen versteckt bleiben können.

Das Wasser im Gefäße *A* darf nicht unterkühlt werden, was bei unreinem Eise in der Kiste *Q* leicht eintreten kann, sonst wird das Wasser im Gefäße *B* nicht nur in Folge des unter 0° abgekühlten Körpers *G*, sondern auch wegen dieser Ursache gefrieren; deshalb schwammen im Gefäße *A* stets einige Eisstückchen.

Das Eis wurde in der Kiste jeden Morgen und jeden Abend nachgefüllt und dabei festgestoßen, besonders unter das Gefäß *A*, wo ein eisleerer Raum sehr leicht unbemerkt bleiben kann, was das Erwärmen des Bodens des Gefäßes *A*, und später das Schmelzen des Eismantels *E* zur Folge hätte.

Um den Körper *g* möglichst bald auf 0° zu bringen, enthielt

das Rohr *C* etwas Quecksilber, in welches der Körper *g* mittels eines unten mit einer Korkscheibe versehenen Glasröhrchens eingetaucht wurde. Es wäre besser gewesen, wenn statt Quecksilber eine andere Flüssigkeit genommen wäre, in welcher die untersuchten Puppen gesunken sein würden (dann brauchte man kein Glasröhrchen mit der Scheibe, welche unter Umständen große Korrekturen verursacht), aber ich konnte keine dafür passende Flüssigkeit finden. Eine solche, wie z. B. Wasser, würde dabei gefrieren, oder, wenn es Alkohol oder Salzwasser wäre, die künstliche Kälte beim Mischen mit den gefrorenen Puppensäften entwickeln; in beiden Fällen könnten wir die wahre Anzahl von Kalorien der zu untersuchenden Puppe nicht bestimmen.

Im Glasrohre *C* darf aus demselben Grunde keine Feuchtigkeit sein, wesshalb die Wände dieses Rohres, das Röhrchen mit der Scheibe und das Quecksilber *H* jeden Tag sorgfältig mit Fließpapier getrocknet wurden.

Eine große Schwierigkeit hatte ich mit der Spitze des Röhrchens, welches in den Tiegel *D* eintauchte. Jedes Mal, wenn der Tiegel zur Wägung entfernt wurde, ging das Quecksilber in der Spitze etwas zurück, wodurch am Schlusse des Versuches ein Fehler entstehen musste. Nach langem Probiren blieb ich schließlich bei der Form der Spitze stehen, welche vergrößert aus der Fig. 7 ersichtlich ist. In Folge der bekannten Kapillaritätsgesetze blieb der Stand des Quecksilbers in der Öffnung der Spitze nunmehr unveränderlich.

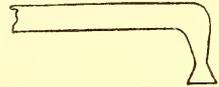


Fig. 7.

Der allgemeine Verlauf der Versuche war der folgende:

Die Puppen von *Saturnia spini*, welche am Vorabend aus Kokons herausgenommen waren, wurden abgewogen und in numerirte verstopfte Reagenzgläser gebracht, die ihrerseits in anderen, etwas breiteren Reagenzgläsern sich befanden, und zuerst in einem Gefäß mit Kältemischung (Schnee + Alkohol) standen, bis die Puppen erstarrten, was durch das Schütteln des Reagenzglases sehr leicht zu konstatiren war. Darauf wurde jedes Reagenzglas in je ein besonderes Glasgefäß mit Kältemischung gebracht und dort bei ungefähr konstanter Temperatur eine gewisse, in jedem Versuche näher angegebene Zeit stehen gelassen. Das in jedem Reagenzglas befindliche Thermometer berührte den Puppenkörper und ergab die Temperatur der Puppe¹.

¹ Obwohl F. URECH [24] die Vermuthung ausspricht, dass die Temperatur der Puppe in der Luft unter 0° höher sein soll als die der umgebenden Luft.

Da Morgens die Holzkiste mit frischem, gestoßenem Eis nachgefüllt war, so wurde mit der Revision des Kalorimeters erst $\frac{1}{2}$ Stunde darauf folgendermaßen begonnen:

Es wurden bei den Versuchen zwei, bis zur Hälfte mit Quecksilber gefüllte Porzellantiegel D_1 und D_2 benutzt. Nachdem das Gewicht des Tiegels D_2 (zusammen mit Hg) genau bestimmt war, wurde der Tiegel um eine bestimmte Zeit unter die oben beschriebene Spitze des Glasröhrchens gestellt, worauf der bis jetzt dort stehende Tiegel D_1 abgewogen wurde. Nach 15 Minuten kam an Stelle D_2 der Tiegel D_1 u. s. f., wobei jedes Mal das Gewicht der Tiegels bestimmt wurde. blieb das Gewicht jedes einzelnen Tiegels konstant, so bedeutete es, dass das Kalorimeter in Ordnung war. Die Revision dauerte gewöhnlich eine Stunde. Wenn aber die Gewichte nicht konstant blieben, dann wurde der Fehler gesucht und beseitigt.

Gewöhnlich um 10 Uhr Vormittags konnte mit dem ersten Versuche begonnen werden, und zwar wie folgt:

Die Temperatur der Puppe wurde genau notirt, und die Öffnung der Röhre C vom Eis sorgfältig befreit; dann entfernte mein Gehülfe den Kork R sammt dem Röhrchen a , und ich nahm während dieser Zeit das enge Reagenzglas mit der Puppe aus dem breiteren Reagenzglase heraus, kehrte es über der Öffnung der Röhre C um, und die Puppe fiel in das Quecksilber H hinein. Darauf wurde das Rohr C sofort mit dem Kork R verstopft und oben wieder mit Schnee bedeckt. Das Röhrchen a verblieb dabei außerhalb der Röhre C ca. drei bis vier Sekunden. Die Zimmertemperatur betrug 6° bis 10° . Der Fehler, welcher durch das Erwärmen des Röhrchens a von der umgebenden Zimmerluft entstehen konnte, war wohl sehr klein und wurde desshalb außer Acht gelassen. 20 Minuten nach dem Einwerfen der Puppe in die Röhre C wurde der vorher unter die Spitze b gestellte Tiegel, 10 Minuten darauf der ihn ersetzende u. s. f. abgewogen, bis schließlich keine Gewichtszunahme der Tiegels mehr zu beobachten war. Der Versuch war beendet, und die Puppe wurde mittels eines gekrümmten Drahtes aus dem Rohre C herausgenommen.

Die Berechnung der von der Puppe verbrauchten Kalorien wurde so ausgeführt, wie es das folgende Beispiel zeigt:

Die Temperatur der Puppe vor dem Versuche betrug $T = -6,8^\circ$

habe ich dies mittels elektrischen Thermometers, welches in die Puppe bei meinen früheren Versuchen eingesteckt wurde, widerlegt: beide Temperaturen sind einander gleich.

und ihr Gewicht $M = 1,953$ g. Das Gewicht der Tiegel D_1 und D_2 mit Quecksilber betrug:

Zeit	Tiegel D_1	Tiegel D_2	Gewichtszunahme	Bemerkung
4 ^h 20 ^m	43,297	}	0,000	Die Puppe wurde um 4 ^h 43 ^m ins Rohr <i>C</i> eingeworfen.
30 ^m	43,297			
30 ^m	}	49,393	0,000	
40 ^m		49,393		
40 ^m	43,297	}	0,877	
50 ^m	44,174			
50 ^m	}	49,393	0,390	
60 ^m		49,783		
5 ^h 00 ^m	44,174	}	0,135	
10 ^m	44,309			
10 ^m	}	49,783	0,051	
20 ^m		49,834		
20 ^m	44,309	}	0,001	
45 ^m	44,310			
45 ^m	}	49,834	0,000	
60 ^m		49,834		
		Summe	1,454 g	

Also die von der Puppe gebrauchten Kalorien verdrängten im Ganzen 1,454 g Quecksilber; da aber 1 g des verdrängten Quecksilbers nach Obigem 64,379 Kalorien entsprechen, so haben wir im Ganzen $64,379 \cdot 1,454 = 93,607$ Kalorien.

Der zweite Versuch konnte nicht sofort angestellt werden, da der gekrümmte Draht, mit welchem die Puppe herausgenommen wurde, eine so starke Schmelzung des Eismantels *E* verursacht hat, dass man ca. eine Stunde warten musste, bis das Kalorimeter wieder in »Ordnung« war.

Die Versuche dauerten zuweilen bis zwei Uhr Nachts, wonach in das Rohr *C* ein mit warmem Wasser gefülltes Reagenzglas gebracht wurde, um das Eis, welches um die Röhre *C* herum sich gebildet hatte, zu zerschmelzen.

Obwohl diese Methode theoretisch die genaueste ist, habe ich doch einen Kontrollversuch angestellt, um so mehr als wir es hier nicht mit der Schmelzung des Eismantels *E* zu thun haben, wie es in Versuchen von BUNSEN der Fall war, sondern mit der Bildung desselben.

Ein gewundener Aluminiumdraht wurde, wie oben die Puppen, bis -27° abgekühlt und in das Rohr *C* eingeworfen. Das verdrängte Quecksilber wog 0,636 g, was $64,379 \cdot 0,636 = 40,94$ Kalorien entspricht. Da der Aluminiumdraht 7,085 g wog, so hat er zur Er-

wärmung von -27° bis auf 0° 7,085. 27. C Kalorien gebraucht, wo C seine spezifische Wärme bedeutet. Somit haben wir die Gleichung

$$7,085 \cdot 27 \cdot C = 40,94;$$

daraus $C = 0,209$.

Die spezifische Wärme von Al beträgt nach Versuchen von LORENZ [10] 0,206 bei 0° . Somit differirt der von mir gefundene Werth nur um ca. 1,5%. Also ist die Genauigkeit eine befriedigende.

Die bei jedem Versuch gebrauchten Puppen wurden zuerst von dem an ihnen anhaftenden Quecksilber durch Abpinseln befreit und sofort in ein Luftbad von ca. 110° gebracht, wo sie ca. 10 Stunden verblieben. Auf diese Art konnte man den Wassergehalt in der Puppe bestimmen, eine Größe, welche bei der Berechnung von Kalorien eine wichtige Rolle spielt.

Diese Puppen waren von einem hiesigen Händler bezogen, welcher Raupen dieser Species in der Umgebung von Sophia sammelte; sie stammen aus den Jahren 1900, 1899 und sogar von 1898, so dass ich Gelegenheit hatte, auch den Einfluss des Puppenalters auf die kalorimetrischen Eigenschaften der Säfte zu untersuchen. Diese Untersuchungen dauerten vom 19. Februar bis 6. März 1901.

II. Spezifische Wärme der trockenen Puppen.

Mehrere Puppen wurden 10 bis 12 Stunden im Luftbade bei 110° getrocknet und 2 bis 3 Stunden in verstopften Reagenzgläsern (je zwei Puppen auf einmal) bis zu verschiedenen, längere Zeit konstant gehaltenen, tiefen Temperaturen abgekühlt.

Die kalorimetrischen Messungen ergaben Folgendes:

Versuch Nr. I. $P = 1,268$ g; $T = -6,5^{\circ}$; $Hg = 0,052$ g. Daraus folgt, dass die Puppen zu ihrer Erwärmung bis auf 0° $0,052 \cdot 64,391 = 3,348$ Kalorien gebraucht hatten.

Ist die spezifische Wärme der trockenen Puppen $= c_1$, so ergibt sich nach der bekannten kalorimetrischen Regel:

$$3,348 = 1,268 \cdot 6,5 \cdot c_1,$$

daraus

$$c_1 = 0,41.$$

Versuch Nr. II. $P = 1,174$ g; $T = -16^{\circ}$; $Hg = 0,110$ g.

Daraus

$$c_1 = 0,372.$$

Versuch Nr. III. $P = 1,289$ g; $T = -23,5^{\circ}$; $Hg = 0,188$ g.

Daraus

$$c_1 = 0,40.$$

Somit haben wir aus diesen Versuchen:

Nr. des Versuches	c_1
I	0,41
II	0,372
III	0,40
Mittel	0,40

Dieser mittlere Werth für die spezifische Wärme der trockenen Puppen wurde bei allen weiteren Berechnungen benutzt; er ist um 20% kleiner, als bei Puppen von *Deilephila euphorbiae* (0,5).

III. Spezifische Wärme der Puppensäfte.

Je eine Puppe wurde 2—3 Stunden in einem Reagenzglas bei konstanter tiefer Temperatur gehalten und ergab folgende Werthe:

Versuch Nr. IV. $M = 2,928$ g; $P = 0,854$ g; $S = 2,074$ g; $T = -4,8^\circ$; $Hg = 0,182$ g, folglich $0,182 \cdot 64,391 = 11,605$ Kalorien.

Ist die spezifische Wärme der Puppensäfte c_3 , die der lebenden Puppe c_2 , und die der trockenen Puppe $c_1 = 0,4$, so haben wir, da $M = P + S$ ist:

$$2,928 \cdot 4,8 \cdot c_2 = 0,854 \cdot 4,8 \cdot 0,4 + 2,074 \cdot 4,8 \cdot c_3 = 11,605.$$

Daraus

$$c_3 = 1,00$$

und

$$c_2 = 0,82.$$

Versuch Nr. V. $M = 2,277$ g; $P = 0,707$ g; $S = 1,570$ g; $T = -4,7^\circ$; $Hg = 0,142$ g, folglich $0,142 \cdot 64,391 = 9,143$ Kalorien.

Daraus

$$2,277 \cdot 4,7 \cdot c_2 = 0,707 \cdot 4,8 \cdot 0,4 + 1,570 \cdot 4,8 \cdot c_3 = 9,143$$

und

$$c_3 = 1,06; c_2 = 0,86.$$

Versuch Nr. VI. $M = 1,725$ g; $P = 0,519$ g; $S = 1,206$ g; $T = -6,9^\circ$; $Hg = 0,148$ g, folglich $0,148 \cdot 64,391 = 9,525$ Kalorien.

Daraus

$$1,725 \cdot 6,9 \cdot c_2 = 0,519 \cdot 6,9 \cdot 0,4 + 1,206 \cdot 6,9 \cdot c_3 = 9,525$$

und

$$c_3 = 0,97; c_2 = 0,80.$$

Somit haben wir:

Nr. des Versuches	c_3	c_2	q
IV	1,00	0,82	0,71
V	1,06	0,86	0,69
VI	0,97	0,80	0,70
Mittel	1,01	0,83	0,70

Setzen wir in die Formel 5:

$$c_3 = \frac{c_2 - c_1}{q} + c_1 \dots \dots \dots (5)$$

die mittleren Werthe: $c_1 = 0,4$, $c_2 = 0,83$ und $q = 0,70$ (aus den Versuchen Nr. IV, V und VI) ein, so erhalten wir

$$c_3 = 1,01,$$

was mit dem sonst berechneten Werthe für c_3 übereinstimmt.

Bei weiteren Berechnungen wird der Einfachheit wegen $c_3 = 1,00$ gesetzt, wobei der Werth für c_2 aus der Formel 5 sich zu 0,82 berechnet.

IV. Schmelzwärme der Puppensäfte.

Wie die Versuche lehrten, bestehen die Puppensäfte aus einer wässerigen Lösung von verschiedenen im Blute enthaltenen Substanzen, wesshalb das Gefrieren der Säfte bei einer Temperatur beginnt, welche unter 0° liegt. Es ist mir leider nicht möglich gewesen, bei den untersuchten Puppen von *Saturnia spini* diese Temperatur (N) zu bestimmen, desshalb werden wir den mittleren Werth für N aus Untersuchungen mit anderen Puppen entnehmen.

Species	Datum	N		
<i>Deilephila euphorbiae</i>	23. V. 1900	- 1,2°	}	
»	»	- 1,2		
»	»	- 0,8		
»	15. »	- 1,0		
»	»	- 1,5		
»	5. IV. »	- 1,2		
»	6. »	- 1,0		
»	»	- 1,6		
»	»	- 1,1		
»	»	- 1,6		
»	7. »	- 1,1		
»	»	- 1,0		
»	»	- 1,2		
»	»	- 0,9		
»	12. I. »	- 1,0		
»	10. »	- 1,1	}	
»	»	- 1,2		
<i>Saturnia spini</i>	15. VII. 1898	- 1,3		[2]
<i>Aporia crataegi</i>	17. V. 1899	- 1,5		}
<i>Vanessa io</i>	22. VII. 1899	- 1,0		
<i>Sphinx pinastri</i>	26. II. 1900	- 1,3		
»	»	- 1,2	}	
»	»	- 1,7		
»	»	- 1,3		
»	»	- 1,1		

Species	Datum	N		
<i>Deilephila galii</i>	17. IV. 1899	— 1,1°	}	
» »	» » »	— 1,0		
<i>Vanessa atalanta</i>	22. VII. »	— 0,8		
» »	» » »	— 1,0		
» »	» » »	— 1,1		
<i>Vanessa levana</i>	30. X. »	— 1,5		
» »	» » »	— 1,4		
» »	» » »	— 1,6		
<i>Saturnia spini</i>	21. IV. »	— 1,4		}
<i>Aporia crataegi</i>	19. V. »	— 1,5		
» »	» » »	— 1,2		
» »	» » »	— 1,3		}
<i>Vanessa io</i>	22. VII. »	— 0,8		
» »	» » »	— 1,0		
<i>Vanessa polychloros</i>	» » »	— 0,8		
» »	» » »	— 1,0		
» »	» » »	— 0,9		
<i>Thais polyxena</i>	28. II. 1900	— 1,7	}	
» »	» » »	— 1,5		
» »	» » »	— 1,6		
» »	» » »	— 1,3		
» »	» » »	— 1,2		
» »	» » »	— 1,2		
	Mittel	— 1,21		

Somit liegt der erste Erstarrungspunkt (N) der Puppensäfte durchschnittlich bei $-1,2^\circ$, welcher Werth bei weiteren Berechnungen in Betracht gezogen wird.

Friert das Wasser der Puppensäfte nach und nach aus, so steigt der Erstarrungspunkt seiner absoluten Größe nach, wobei auch die Schmelzwärme der zurückbleibenden Säfte selbstverständlich abnehmen muss.

Gefrieren alle Säfte bei der Temperatur t , so wird die mittlere Schmelzwärme (w_m) der Puppensäfte durch das arithmetische Mittel zweier Größen ausgedrückt, von welchen eine ($w_{-1,2}$) die Schmelzwärme bei $-1,2^\circ$, und die andere (w_{-t}) diejenige bei $-t^\circ$ bedeutet, d. h.

$$w_m = \frac{w_{-1,2} + w_{-t}}{2} \dots \dots \dots (6).$$

Um die Größe w_m zu berechnen, muss man vor Allem die Temperatur t kennen, was mir mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen auch gelang.

a. Abhängigkeit von der Temperatur.

Zur Bestimmung der Temperatur (t), bei welcher alle Puppensäfte gefrieren, verfuhr ich wie folgt:

¹ Noch nicht veröffentlicht gewesen.

Je eine Puppe wurde in ein Reagenzglas gebracht und zwei Stunden bei ca. -21° , und dann Z Minuten bei der Temperatur $-T$ gehalten. Darauf wurde sie in das Eiskalorimeter gebracht, um ihre Kalorien zwischen Temperaturen T und 0° zu bestimmen.

Folgende Versuche enthalten die erzielten Resultate mit Puppen von *Sat. spini* (verpuppt 1900):

Versuch Nr. VII. $M = 2,568$ g; $P = 0,732$ g; $S = 1,836$ g; $q = 0,71$; $T = -1,8^{\circ}$; $Z = 180$ Minuten; $Hg = 1,403$ g und folglich $M_k = 1.403 \cdot 64,391 = 90,341$ Kalorien.

Dividiren wir die von der Puppe zwischen $T = -1,8^{\circ}$ und 0° gebrauchten Kalorien ($M_k = 90,341$) durch das Puppengewicht ($M = 2,568$), so erhalten wir die Anzahl von Kalorien, welche 1 g der Puppe gebraucht, d. h.

$$M_1 = 90,341 : 2,568 = 35,2 \text{ Kalorien.}$$

Der trockene Puppenkörper (P) gebraucht unter gleichen Umständen

$$P \cdot c_1 (T - 0) \text{ Kalorien,}$$

wo c_1 spezifische Wärme (0,4) der trockenen Puppe bedeutet, d. h. $0,732 \cdot 0,4 \cdot 1,8 = 0,527$ Kalorien. Zieht man diese Kalorien (0,527) von der gesammten Anzahl der Kalorien der Puppe (90,341) ab, so erhält man $90,341 - 0,527 = 89,814$ Kalorien, welche die Puppensäfte unter denselben Umständen gebrauchen. Dividirt man diese Zahl (89,814) durch das Gewicht der Säfte ($S = 1,836$), so erhält man die Anzahl der Kalorien, welche 1 g der Puppensäfte von 0° bis $-T$ gebrauchen¹, d. h.

$$S_1 = 48,9 \text{ Kalorien.}$$

Versuch Nr. VIII. $M = 1,942$ g; $P = 0,588$ g; $S = 1,354$ g; $q = 0,70$; $T = -4,2^{\circ}$; $Z = 120$ Minuten; $Hg = 1,471$ g; folglich $M_k = 1,471 \cdot 64,391 = 94,719$ Kalorien.

Daraus ergibt sich:

$$M_1 = 48,8 \text{ Kalorien; } S_1 = 69,2 \text{ Kalorien.}$$

Versuch Nr. IX. $M = 2,367$ g; $P = 0,690$ g; $S = 1,677$ g; $q = 0,71$; $T = -4,8^{\circ}$; $Z = 300$ Minuten; $Hg = 1,875$ g und folglich $M_k = 1,875 \cdot 64,391 = 120,733$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 51,0 \text{ Kalorien; } S_1 = 71,2 \text{ Kalorien.}$$

¹ Bei diesen Auseinandersetzungen wird nur von der absoluten Anzahl der Kalorien gesprochen, ohne das positive oder negative Zeichen in Betracht zu ziehen.

Versuch Nr. X. $M = 2,782$ g; $P = 0,820$ g; $S = 1,962$ g; $q = 0,70$; $T = -6,7^\circ$; $Z = 180$ Minuten; $Hg = 2,261$ g und folglich $M_k = 145,588$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 52,4 \text{ Kalorien}; S_1 = 73,1 \text{ Kalorien.}$$

Versuch Nr. XI. $M = 2,626$ g; $P = 0,745$ g; $S = 1,881$ g; $q = 0,72$; $T = -16,3^\circ$; $Z = 180$ Minuten; $Hg = 2,456$ g und folglich $M_k = 158,944$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 60,5 \text{ Kalorien}; S_1 = 81,9 \text{ Kalorien.}$$

Versuch Nr. XII. $M = 2,225$ g; $P = 0,672$ g; $S = 1,553$ g; $q = 0,70$; $T = -18,8^\circ$; $Z = 100$ Minuten; $Hg = 2,145$ g und folglich $M_k = 138,119$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 62,1 \text{ Kalorien}; S_1 = 85,7 \text{ Kalorien.}$$

Versuch Nr. XIII. $M = 2,652$ g; $P = 0,728$ g; $S = 1,924$ g; $q = 0,72$; $T = -20^\circ$; $Z = 60$ Minuten; $Hg = 2,633$ g und folglich $M_k = 169,541$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 64,4 \text{ Kalorien}; S_1 = 85,1 \text{ Kalorien.}$$

Stellen wir die erhaltenen Resultate zusammen, so erhalten wir die folgende Tabelle:

Saturnia spini verpuppt 1900.

Nr. des Versuches	T	M_1	S_1	q
VII	$-1,8^\circ$	35,2	48,9	0,71
VIII	$-4,2$	48,8	69,2	0,70
IX	$-4,8$	51,0	71,2	0,71
X	$-6,7$	52,4	73,1	0,70
XI	$-16,3$	60,5	81,9	0,72
XII	$-18,8$	62,1	85,7 ?	0,70
XIII	$-20,0$	64,4	85,1	0,72
			Mittel	0,71

Stellen wir die Abhängigkeit M_1 von T graphisch dar, so erhalten wir die Kurve *A* (Fig. 8), welche uns zeigt, dass M_1 , angefangen von $T = -1,2$ (der oben angenommene Beginn der Erstarrung der Puppensäfte), zuerst bis ca. -2° schnell, dann bis ca. $-4,5^\circ$ langsam zunimmt; bei ca. -5° ändert die Kurve ihren Charakter und verläuft darauf proportional der Temperatur T .

Denselben Charakter hat auch die Kurve *B*, welche die Abhängigkeit S_1 von T darstellt.

Dieser eigenthümliche Verlauf der Kurve *A* deutet darauf hin, dass bei der Temperatur von ca. $-4,5^{\circ}$ in der Puppe Vorgänge stattfanden, welche den kalorimetrischen Werth der Säfte, wie es auch die Kurve *B* zeigt, plötzlich änderten. Das sehr langsame Steigen der Kurve *A* (oder *B*) nach der Temperatur von ca. $-4,5^{\circ}$

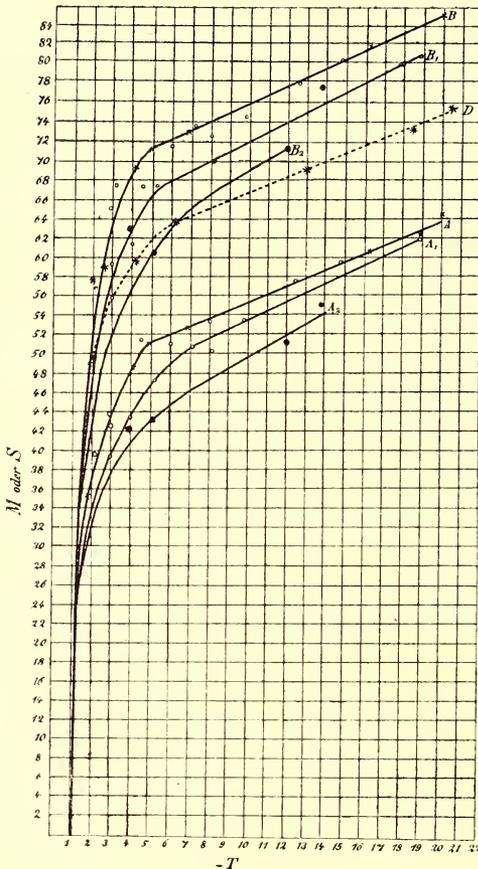


Fig. 8.

meters [2] beobachtet. Als ihre Säfte die Unterkältung von $-6,7^{\circ}$ erreicht hatten, begannen sie zu erstarren, wobei die Temperatur der Puppe auf einmal bis zu $-1,0^{\circ}$ stieg (sogenannter »Sprung«). Das weitere Fallen der Temperatur der Puppe enthält folgende Tabelle, in welcher die Temperaturen der Kürze wegen nur alle 5 Minuten angeführt sind:

bis zu weiteren Kältegraden kann nichts Anderes bedeuten, als nur das Aufhören der Säfteerstarung oder das Wegfallen der Schmelzwärme, da nur diese Größe einen in Vergleich zu der spezifischen Wärme der Puppe bedeutenderen Werth besitzt.

Wenn dieses Resultat auch auffallend ist, so wird es doch durch meine Beobachtungen über den Temperaturverlauf der Puppen während ihres Erstarrens bestätigt. Ich führe hier nur ein Beispiel mit der Puppe von *Deilephila euphorbiae* (12. IV. 1900) an, da auch die anderen zahlreichen Beobachtungen an anderen Puppen denselben Verlauf ergaben.

Die Puppe wurde in das Luftbad bei -15° gebracht und ihre Temperatur mittels eines elektrischen Thermometers

Zeit in Minuten	Temperatur in Graden	Differenz in Graden	Zeit in Minuten	Temperatur in Graden	Differenz in Graden
2	— 1,0		45	— 2,2	0,2
5	— 1,0	0,0	50	— 2,5	0,3
10	— 1,1	0,1	55	— 3,0	0,5
15	— 1,2	0,1	60	— 3,6	0,6
20	— 1,3	0,1	65	— 4,5	0,9
25	— 1,4	0,1	70	— 5,7	1,2
30	— 1,6	0,2	75	— 6,7	1,0
35	— 1,8	0,2	80	— 7,7	1,0
40	— 2,0	0,2	85	— 8,6	0,9

Daraus ist ersichtlich, dass die Temperatur der Puppe nach dem »Sprunge« (bis — 2,5°) sehr langsam, dann schneller abnahm; bei — 5,7° erreichte die Geschwindigkeit dieser Abnahme ein Maximum (1,2° pro fünf Minuten).

Dieses im Anfang langsam stattfindende Fallen der Temperatur zeigt, dass während dieser Zeit der Hauptbestandtheil der Säfte (Wasser) ausgefroren und später auch die anderen Substanzen gefroren. Das darauf etwas verlangsamte Fallen der Temperatur (von — 6,7° an) wird durch die Annäherung der Puppentemperatur zu der Temperatur des Bades (— 15°) erklärt.

Somit stimmt der reciproke Verlauf der Temperaturschwankung dieser Puppe mit dem Verlauf der Kurve *A* (Fig. 8) annähernd überein.

Wir müssen also annehmen, dass die wässerigen Puppensäfte bei ca. — 5° alle erstarrt sind.

Zur Berechnung der mittleren Schmelzwärme (w_m) der Puppensäfte benutzen wir die im Kapitel A angeführte Formel D, in welcher der erste Theil der Gleichung durch M_k zu ersetzen ist, und zwar:

$$D_1) \dots M_k = Pc_1 (T - N) + Mc_2 (N + t_1) + c_3 (T - N) \left(S - \frac{Q_1}{2} \right) + Q_1 \left(\frac{w_1 + w_n}{2} \right)$$

Da bei der Temperatur $T = -4,5^\circ$ kein Versuch angestellt wurde, benutzen wir zur Berechnung die Werthe des naheliegenden ($T = -4,2^\circ$) Versuches Nr. VIII.

Dabei sind: $M = 1,942$; $P = 0,588$; $S = 1,354$; $T = -4,2$; $M_k = 94,719$; $N = -1,2^\circ$; $t_1 = 0,0^\circ$; $c_1 = 0,4$; $c_2 = 0,82$; $c_3 = 1,0$. Außerdem, da alle Säfte bei — 4,2° als erstarrt zu betrachten sind, ist Q_1 100% = $S = 1,354$.

Nach der Einsetzung dieser Größen in die obige Formel, ergibt sich

$$w_m = \frac{w_1 + w_n}{2} = \frac{w_{-1,2} + w_{-4,2}}{2} = 66,7 \text{ Kalorien.}$$

Um die Größe w_m noch genauer zu bestimmen, berechnen wir dieselbe aus dem Versuche Nr. IX, indem wir annehmen, dass alle Säfte nicht bei $-4,2^\circ$, sondern bei $-4,8^\circ$ erstarren.

Wir haben dann in die Formel D einzusetzen: $M = 2,367$; $P = 0,690$; $S = 1,677$, $T = -4,8$; $M_k = 120,733$; $Q_1 = 1,677$ und die übrigen Konstanten bleiben dieselben, wie im Versuche VIII. Die Berechnung ergibt

$$w_m = \frac{w_{-1,2} + w_{-4,8}}{2} = 67,3 \text{ Kalorien.}$$

Da nun die Temperatur $-4,5^\circ$, bei welcher, wie wir annehmen mussten, alle wässerigen Säfte erstarren, das arithmetische Mittel der Größen für T in Versuchen Nr. VIII ($T = -4,2$) und Nr. IX ($T = -4,8$) darstellt, müssen wir auch das arithmetische Mittel der Werthe für w_m in beiden Versuchen nehmen, um w_m bei $T = -4,5$ zu erhalten. Es ergibt sich dann

$$w_m = \frac{w_{-1,2} + w_{-4,8}}{2} = \frac{66,7 + 67,3}{2} = 67,0 \text{ Kalorien.}$$

Auf diese Weise beträgt die mittlere Schmelzwärme der wässerigen Puppensäfte von *Saturnia spini*, welche nur einmal überwintert hat, 67,0 Kalorien.

Da nach O. PETERSSON [15] die Schmelzwärme des Meerwassers, welches 3,535% feste Substanz enthält und die Temperatur der Schmelzung $= -9^\circ$ besitzt, 54,69 Kalorien beträgt, so erscheint uns die mittlere Schmelzwärme der Puppensäfte $= 67$ Kalorien nicht zu klein.

Wir wollen nun versuchen, die Schmelzwärme der Puppensäfte bei verschiedenen Temperaturen zu berechnen.

Da wir die Zusammensetzung der in Säften aufgelösten Substanzen nicht genau kennen, können wir auch nicht wissen, wie die Schmelzwärme von der Temperatur abhängt. Wir nehmen deshalb an, was allerdings nur annähernd richtig ist, dass die Schmelzwärme der Säfte mit der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur proportional abnimmt.

Die Schmelzwärme des reinen Eises beträgt, wie bekannt, bei 0° 79,4 Kalorien. Die mittlere Schmelzwärme der Puppensäfte beträgt nach unserer Berechnung 67 Kalorien. Da die Säfte bei $-1,2^\circ$ zu erstarren beginnen und bei $-4,5^\circ$ vollständig erstarrt sind, so liegt die mittlere Schmelzwärme $= 67$ Kalorien bei mittlerer

Temperatur = $\frac{-1,2 - 4,5}{2} = -2,85^\circ$. Wir erhalten auf diese Weise folgende graphische Darstellung (Fig. 9):

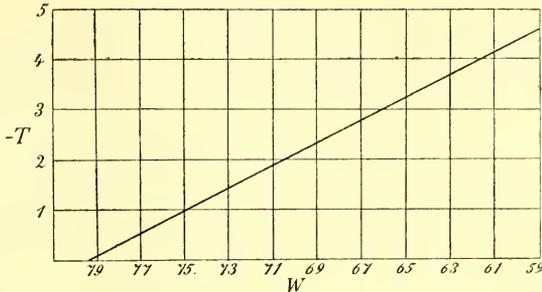


Fig. 9.

Die Kurve geht durch zwei fixe Punkte: bei 0° durch 79,4 und bei $-2,8^\circ$ durch 67,0. Folglich beträgt die Schmelzwärme bei $-1,2^\circ$ 74,2 Kalorien und bei $-4,5^\circ$ 59,8 Kalorien. Wir erhalten aus dieser graphischen Darstellung folgende Tabelle:

T	w	T	w
-1,2	74,2	-3,0	66,36
-1,5	72,89	-3,5	64,18
-2,0	70,71	-4,0	62,00
-2,5	68,54	-4,5	59,8

welche die Änderung der Schmelzwärme der Puppensäfte (W) von der Temperatur (T) ergibt.

b. Abhängigkeit vom Puppenalter.

Wie oben bemerkt, hatte ich Puppen von *Saturnia spini* zur Verfügung, welche ein, zwei und dreimal überwintert hatten, d. h. sie haben sich 1898, 1899 und 1900 verpuppt und lebten im Februar 1901 noch als Puppen.

Diese mehrmals überwinterten Puppen von 1899 ergaben folgende Resultate:

Versuch Nr. XIV. $M = 1,708$; $P = 0,520$; $S = 1,188$; $q = 0,69$; $T = -2,2^\circ$; $Hg = 1,055$ und folglich $M_k = 67,932$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 39,8; S_1 = 56,8.$$

Versuch Nr. XV. $M = 1,388$; $P = 0,460$; $S = 0,928$; $q = 0,67$; $T = -2,9^\circ$; $Hg = 0,947$ und folglich $M_k = 60,978$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 43,9; S_1 = 65,2.$$

Versuch Nr. XVI. $M = 1,953$; $P = 0,593$; $S = 1,360$; $q = 0,70$; $T = -3,0$; $Hg = 1,192$, folglich $M_k = 76,754$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 39,3; S_1 = 55,9.$$

Versuch Nr. XVII. $M = 1,944$; $P = 0,560$; $S = 1,384$; $q = 0,71$; $T = -3,0$; $Hg = 1,283$, folglich $M_k = 82,614$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 42,5; S_1 = 59,2.$$

Versuch Nr. XVIII. $M = 2,322$; $P = 0,559$; $S = 1,763$; $q = 0,76$; $T = -3,2^{\circ}$; $Hg = 1,866$, folglich $M_k = 120,154$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 51,7; S_1 = 67,7.$$

Versuch Nr. XIX. $M = 2,232$; $P = 0,668$; $S = 1,564$; $q = 0,67$; $T = -4,0$; $Hg = 1,510$ und folglich $M_k = 97,230$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 43,6; S_1 = 61,5.$$

Versuch Nr. XX. $M = 1,818$; $P = 0,440$; $S = 1,378$; $q = 0,76$; $T = -4,5$; $Hg = 1,453$ und folglich $M_k = 93,560$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 51,4; S_1 = 67,3.$$

Versuch Nr. XXI. $M = 2,073$; $P = 0,636$; $S = 1,437$; $q = 0,69$; $T = -5,3$; $Hg = 1,525$ und folglich $M_k = 98,196$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 47,4; S_1 = 67,4.$$

Versuch Nr. XXII. $M = 1,750$; $P = 0,525$; $S = 1,225$; $q = 0,70$; $T = -6,0$; $Hg = 1,383$ und folglich $M_k = 89,053$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 50,9; S_1 = 71,7.$$

Versuch Nr. XXIII. $M = 2,130$; $P = 0,696$; $S = 1,434$; $q = 0,67$; $T = -7,2$; $Hg = 1,669$ und folglich $M_k = 107,468$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 50,5; S_1 = 73,5.$$

Versuch Nr. XXIV. $M = 1,705$; $P = 0,476$; $S = 1,229$; $q = 0,72$; $T = -8,0$; $Hg = 1,411$, folglich $M_k = 90,856$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 53,3; S_1 = 72,7.$$

Versuch Nr. XXV. $M = 1,690$; $P = 0,528$; $S = 1,162$; $q = 0,69$; $T = -8,2$; $Hg = 1,316$, folglich $M_k = 84,738$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 50,1; S_1 = 70,0.$$

Versuch Nr. XXVI. $M = 2,245$; $P = 0,668$; $S = 1,577$; $q = 0,70$; $T = -9,8$; $Hg = 1,864$, folglich $M_k = 120,025$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 53,5; S_1 = 74,4.$$

Versuch Nr. XXVII. $M = 1,500$; $P = 0,412$; $S = 1,088$; $q = 0,72$; $T = -12,5$; $Hg = 1,333$, folglich $M_k = 85,833$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 57,2; S_1 = 77,9.$$

Versuch Nr. XXVIII. $M = 2,820$; $P = 0,790$; $S = 2,030$; $q = 0,72$; $T = -14,8$; $Hg = 2,603$ und folglich $M_k = 167,610$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 59,4; S_1 = 80,2.$$

Versuch Nr. XXIX. $M = 2,554$; $P = 0,660$; $S = 1,894$; $q = 0,74$; $T = -18,8$; $Hg = 2,454$ und folglich $M_k = 158,015$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 61,9; S_1 = 80,8.$$

Stellen wir die erhaltenen Resultate zusammen:

Saturnia spini verpuppt 1899.

Nr. des Versuches	T	M_1	S_1	q
XIV	-2,2	39,8	56,8	0,69
XV	-2,9	43,9	65,2	0,67
XVI	-3,0	39,3	55,9	0,70
XVII	-3,0	42,5	59,2	0,71
XVIII	-3,2	51,7 ?	67,7	0,76
XIX	-4,0	43,6	61,5	0,67
XX	-4,5	51,4	67,3	0,76
XXI	-5,3	47,4	67,4	0,69
XXII	-6,0	50,9	71,7	0,70
XXIII	-7,2	50,5	73,5	0,67
XXIV	-8,0	53,3	72,7	0,72
XXV	-8,2	50,1	70,0	0,69
XXVI	-9,8	53,5	74,4	0,70
XXVII	-12,5	57,2	77,9	0,72
XXVIII	-14,8	59,4	80,2	0,72
XXIX	-18,8	61,9	80,8	0,74
			Mittel	0,70

Die graphische Darstellung dieser Tabelle (Fig. 8) zeigt, dass, obwohl die Punkte für M_1 und S_1 sehr zerstreut sind, trotzdem der Verlauf der mittleren Kurven A_1 und B_1 den gleichen Charakter besitzt, wie die Kurven für Puppen von 1900; nur scheint der Übergang bei $T = -4,5$ mehr abgerundet zu sein.

Gleichzeitig zeigen die gefundenen Punkte, dass die meisten von ihnen auf den Kurven A und B (für Puppen von 1900) liegen; einige liegen unter diesen Kurven und nur sehr selten über denselben.

Die Versuche mit Puppen von 1898 ergaben folgende Resultate:
 Versuch XXX. $M = 1,397$; $P = 0,480$; $S = 0,917$; $q = 0,66$;
 $T = -3,8$; $Hg = 0,910$ und folglich $M_k = 58,596$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 42,1; S_1 = 63,1.$$

Versuch XXXI. $M = 1,898$; $P = 0,554$; $S = 1,344$; $q = 0,71$;
 $T = -5,1$; $Hg = 1,272$ und folglich $M_k = 81,905$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 43,2; S_1 = 60,5.$$

Versuch XXXII. $M = 1,579$; $P = 0,482$; $S = 1,097$; $q = 0,69$;
 $T = -12$; $Hg = 1,253$ und folglich $M_k = 80,682$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 51,1; S_1 = 71,5.$$

Versuch XXXIII. $M = 1,638$; $P = 0,509$; $S = 1,129$; $q = 0,69$;
 $T = -13,8$; $Hg = 1,400$ und folglich $M_k = 90,147$ Kalorien.

Daraus:

$$M_1 = 55,0; S_1 = 77,4.$$

Die Zusammenstellung dieser Versuche ergibt folgende Tabelle:

Saturnia spini verpuppt 1898.

Nr. des Versuches	T	M_1	S_1	q
XXX	- 3,8	42,1	63,1	0,66
XXXI	- 5,1	43,2	60,5	0,71
XXXII	- 12,0	51,1	71,5	0,69
XXXIII	- 13,8	55,0	77,4	0,69
			Mittel	0,69

Die graphische Darstellung dieser Werthe (Fig. 8) zeigt, dass die mittleren Kurven A_2 und B_2 einen ähnlichen Verlauf haben, wie die Kurven A und B , nur liegen sie noch tiefer als die Kurven A_1 und B_1 .

Somit kommen wir zu dem allgemeinen Schluss, dass die Schmelzwärme der Puppensäfte mit jedem weiteren Überwintern der Puppe geringer wird, was in erster Linie durch die Wasserabnahme in den Säften zu erklären ist, wie der mittlere Säftekoeffizient (q) es auch zeigt (nach einmaligem Überwintern der Puppe ist $q = 0,71$, nach dem zweiten Überwintern $q = 0,70$ und nach dem dritten $0,69$).

Da die Punkte, welche die Abhängigkeit M_1 oder S_1 von T darstellen, bei Puppen von 1900 alle auf der Kurve A resp. B liegen, während sie bei den Puppen von 1899 zerstreut und bei den Puppen

von 1898 noch zerstreuter sind, so kann man sagen, dass die individuellen Eigenschaften der Puppen mit jedem Überwintern mehr und mehr zum Ausdruck kommen.

Dass die Kurven A_1 und A_2 resp. B_1 und B_2 ihren Anfang nicht bei $-1,2^\circ$ nehmen können, wie es für die Kurven A resp. B der Fall ist, geht aus meinen früheren Untersuchungen über die Abhängigkeit des Beginnes der Erstarrung (die Temperatur N) vom Säftekoeffizient [1899. 2] hervor. Damals wies ich nach, dass N mit der Abnahme von q tiefer zu liegen kommt.

V. Die Menge der gefrorenen Säfte bei verschiedenen Temperaturen.

Wie es oben sich herausstellte, beginnen die Puppensäfte bei *Saturnia spini* (nach einmaligem Überwintern) durchschnittlich bei $T = -1,2^\circ$ zu gefrieren, und der Erstarrungsprozess kann als beendet betrachtet werden, sobald $T = -4,5$ sein wird. Folglich ist die Menge der gefrorenen Puppensäfte vor der Temperatur von $-1,2^\circ$ gleich Null und beträgt bei $-4,5 = 100\%$.

Die Menge der gefrorenen Säfte bei anderen Temperaturen können wir berechnen unter der Voraussetzung, dass die Größen e_1 , e_2 und e_3 sich nicht ändern, und dass die Änderung der Schmelzwärme so stattfindet, wie es die Tabelle im Kapitel IV (a) angiebt. Somit sind diese Berechnungen nur annähernd richtig.

Nehmen wir die Formel D:

$$M_k = P e_1 (T - N) + M e_2 (N + t_1) + e_3 (T - N) \left(S - \frac{Q_1}{2} \right) + Q_1 \cdot \frac{w_1 + w_n}{2}$$

wo M_k die Anzahl der Kalorien, welche die Puppe zum Erwärmen von $-T$ auf t_1 gebraucht, bedeutet.

Um von Größen P und M unabhängig zu sein, wollen wir dieselben durch q und S ausdrücken. Da nach der Auseinandersetzung in dem Kapitel A

$$M = P + S \text{ und } S : M = q \text{ sind,}$$

so ergibt sich

$$M = S : q \dots \dots \dots \alpha)$$

und

$$P = S (1 - q) : q \dots \dots \dots \beta)$$

Setzen wir außerdem noch $t_1 = 0$ ein, da die Erwärmung der gefrorenen Puppe bis auf 0° stattfand, so erhalten wir

$$M_k = \frac{S}{q} (1 - q) (T - N) e_1 + \frac{S}{q} e_2 N + e_3 (T - N) \left(S - \frac{Q_1}{2} \right) + Q_1 \cdot \frac{w_1 + w_n}{2}$$

Nehmen wir statt M_k die Größe M_1 , d. h. die Anzahl der Kalorien, welche 1 g der Puppe gebraucht, so müssen wir dann $S = 0,71$ setzen, da in 1 g der Puppe (nach ihrer einmaligen Überwinterung) nach obiger Berechnung 0,71 g Säfte vorhanden sind. Da aber q auch 0,71 beträgt, so ist $S : q = 1$. Gesetzt, dass $c_1 = 0,4$, $c_2 = 0,82$, $c_3 = 1,0$ und $N = -1,2$, so erhalten wir folgende Endformel:

$$M_1 = \frac{Q_1}{2} (w_1 + w_n + 1,2 - T) + 0,826 T - 0,007 \dots F)$$

Daraus ergibt sich die Menge der gefrorenen Puppensäfte (Q_1) bei der Temperatur T

$$Q_1 = \frac{2(M_1 + 0,007 - 0,826 T)}{w_1 + w_n + 1,2 - T} \dots \dots \dots G)$$

Die Werthe für w_1 (bei $-1,2^\circ$), w_n (bei T) und M_1 entnehmen wir der Tabelle:

T	w	M_1^1
-1,2	74,2	0,0
-1,5	72,89	17,5
-2,0	70,71	39,0
-2,5	68,54	43,2
-3,0	66,36	45,9
-3,5	64,18	48,0
-4,0	62,00	49,4
-4,5	59,8	50,6

Berechnen wir als Beispiel die Größe Q_1 bei $T = -1,5^\circ$. In diesem Falle ist in die Formel G einzusetzen: $w_1 = 74,2$ (bei allen weiteren Berechnungen stets konstant), $w_n = 72,89$, $M_1 = 17,5$.

Dann ergibt sich

$$Q_1 = 0,222 \text{ g.}$$

Da $S = 0,71$ g und $Q_1 = 0,222$ g sind, so ist, in Procenten ausgedrückt,

$$Q_1 = 31,3\%.$$

Auf gleiche Weise lassen sich Q_1 bei anderen in der Tabelle enthaltenen Temperaturen berechnen. Wir erhalten dann folgende Größen:

¹ Die Werthe für M_1 sind der graphischen Darstellung (Fig. 8) entnommen, und zwar der Kurve A.

flüssigen, die Zahl 0,917 aber der festen Säfte. Es fragt sich, ob die zweite Zahl (0,917) wahrscheinlich sei.

Es ist bekannt, dass die spezifische Wärme des reinen Eises 0,5 beträgt; daraus folgt, dass die gefrorenen Säfte kein reines Eis darstellen können. Da nun der größte Theil der Säfte unzweifelhaft auf Wasser fällt, so müssen die Säfte solche Stoffe in sich enthalten, welche beim Ausfrieren des Wassers die spezifische Wärme des Eises bedeutend erhöhen können und zwar fast um das Doppelte.

Solche Stoffe (im flüssigen Zustande) sind meines Wissens in der Physiologie nicht bekannt. Es bleibt uns somit nur übrig, Substanzen zu suchen, welche zusammen mit Wasser erstarren und dabei die spezifische Wärme der Säfte vergrößern. Diese Bedingung ist nothwendig, um die Verminderung der spezifischen Wärme der Säfte, welche beim Bilden des Eises entsteht, möglichst zu kompensiren. Solche Stoffe, wenn in Puppensäften vielleicht auch nicht vorhanden, sind bekannt. So z. B. fand PERSON [13] die spezifische Wärme des flüssigen gelben Wachses zu 0,499 und des festen zu 1,72.

Auf diese Weise erscheint es möglich, dass auch die erstarrten Puppensäfte die spezifische Wärme, welche ihnen im flüssigen Zustande eigeu ist, annähernd beibehalten können.

Wenden wir uns zur Berechnung der spezifischen Wärme der Puppen für die gewählten Punkte auf der Kurve A. ~

Wir haben da:

$$\begin{array}{rcl} \text{bei } - 6,7^{\circ} & \dots\dots\dots & M_1 = 52,4 \text{ Kalorien} \\ \text{» } - 16,3^{\circ} & \dots\dots\dots & \text{» } = 60,5 \text{ »} \\ \hline & 9,6^{\circ} & \hline & & 8,1 \text{ Kalorien.} \end{array}$$

Ist die spezifische Wärme der Puppe (sammt den Säften) c_2 , so verliert 1 g der Puppe, um sich von $- 6,7^{\circ}$ bis auf $- 16,3^{\circ}$ abzukühlen, $1 \cdot c_2 \cdot 9,6$ Kalorien oder 8,1.

Wir haben daher:

$$\begin{array}{l} 9,6 \cdot c_2 = 8,1 \\ \text{oder} \\ c_2 = 0,84. \end{array}$$

Diese Zahl steht wirklich sehr nahe zu der spezifischen Wärme der Puppe, welche aus oben mitgetheilten Versuchen = 0,82 ist. Dass die Puppe dabei bereits erstarrte Säfte besitzt, wurde so eben besprochen, und die dadurch entstehende Verminderung der spezifischen Wärme beseitigt.

Also diese Berechnungen bestätigen die Vermuthung, dass in der Puppe bei der Abkühlung tiefer als bis zu $- 4,5^{\circ}$ nichts mehr ge-

friert, da alles Flüssige bereits bei $-4,5^{\circ}$ erstarrte. Trotzdem möchte ich auf einen Umstand dabei aufmerksam machen.

H. RÖDEL [19] beobachtete das Erstarren der geköpften Raupe und fand Folgendes: »Zuerst erstarrte der Inhalt des Darmtractus und die Gefäßschicht, nach einer Stunde (die Temperatur war mittlerweile auf -4° gesunken) erwies sich das Hautparenchym fest und die Fettschicht noch ungefroren. Erst eine Verminderung der Temperatur auf -10° C. brachte sie zum Gefrieren, dieselbe Behandlung führte auch den Tod unversehrter Exemplare herbei« (p. 199). Daraus folgt, dass die Fettschicht bei -4° nicht gefriert, sondern zwischen -4° und -10° . Es ist also möglich, dass nicht ein problematischer, im Blute sich befindender Stoff beim Festwerden die spezifische Wärme des Saftes, welche durch die Eisentstehung vermindert wird, wieder erhöht, sondern dass diese Verminderung durch die Schmelzwärme der Fettschicht kompensirt wird.

Künftige kalorimetrische Versuche sollen diese Frage lösen; hier sei nur kurz bemerkt, dass die Kurven *A* und *B* unter -5° eine gerade Linie darstellen, welche bei ca. -10° eine Biegung nach unten erleiden sollte, falls bei dieser Temperatur der Erstarrungsprocess beendet wäre; dies findet aber nicht einmal bei -20° statt. Vielleicht dauert dieser Process bei Puppen länger als bei Raupen.

Neuberechnung der kalorimetrischen Werthe für Puppen von *Deilephila euphorbiae*.

Im Kapitel A wurde die Erscheinung, dass die Puppensäfte nicht bei sehr tiefen Temperaturen, sondern alle bereits bei -4° bis -5° erstarren, nicht sofort erkannt, und desshalb sind alle Berechnungen der erstarrten Säftemenge (Q_1) in Puppen von *Deilephila euphorbiae* unter der Annahme ausgeführt worden, dass die mittlere Schmelzwärme der Säfte 75 Kalorien betrage. Obwohl diese Berechnungen zu einigen allgemeinen Resultaten geführt haben, so waren die berechneten Werthe für Q_1 nur annähernd richtig.

Im Folgenden wird sowohl die Schmelzwärme wie auch die erstarrte Säftemenge in Puppen von *Deilephila euphorbiae* neu berechnet, zu welchem Zwecke zuerst folgende ergänzende Versuche anzuführen sind¹:

¹ Alle diese Versuche sind mittels des Wasserkalorimeters (Mischungsmethode), welches im Kapitel A beschrieben ist, angestellt worden. Der Wasserwerth des Kalorimeters betrug dabei, wie früher, 3,067.

Versuch Nr. 47. (8. VI. 1900.) $M = 2,405$; $P = 0,696$; $S = 0,711$; $q = 0,71$. Die Puppe wurde in die Temperatur von $-19,5^\circ$ gebracht und lag in diesem Luftbade $z = 4$ Stunden. Die Endtemperatur betrug $T = -17,3^\circ$. Darauf wurde sie ins Kalorimeter gebracht, dabei betragen: $p^1 = 27,00$; $t_0 = 18,6^\circ$; $t_1 = 13,1^\circ$.

Die Kalorien, welche dabei die ganze Puppe (M) beim Erwärmen von $-T$ bis auf t_1 gebrauchte, seien M^1_k , welche Größe sich aus dem ersten Theil der Gleichung D berechnen lässt, und zwar

$$(t_0 - t_1) (p^1 + 3,067) = M^1_k.$$

Daraus $M^1_k = 165,368$ Kalorien.

Versuch Nr. 48. (8. VI. 1900.) $M = 2,083$; $P = 0,632$; $S = 1,451$; $q = 0,70$; die Anfangstemperatur $-19,5$; die Endtemperatur nach 5 Stunden $T = -15,0^\circ$. Dabei betragen: $p^1 = 26,745$; $t_0 = 18,3^\circ$; $t_1 = 13,6^\circ$.

Daraus $M^1_k = 140,116$ Kalorien.

Versuch Nr. 49. (8. VI. 1900.) $M = 2,465$; $P = 0,635$; $S = 1,830$; $q = 0,74$; die Anfangstemperatur $-19,5^\circ$; die Endtemperatur nach 6 Stunden $T = -13,0^\circ$. Dabei betragen: $p^1 = 29,265$; $t_0 = 18,6^\circ$; $t_1 = 13,7^\circ$.

Daraus $M^1_k = 158,427$ Kalorien.

Versuch Nr. 50. (8. VI. 1900.) $M = 2,300$; $P = 0,625$; $S = 1,675$; $q = 0,73$; die Anfangstemperatur $-19,5^\circ$; die Endtemperatur nach $6\frac{1}{2}$ Stunden $T = -12,0^\circ$. Dabei betragen: $p^1 = 29,11$; $t_0 = 16,5$; $t_1 = 12,4$.

Daraus $M^1_k = 131,926$ Kalorien.

Versuch Nr. 51. (25. V. 1900.) $M = 2,305$; $P = 0,425$; $S = 1,880$; $q = 0,81$; die Anfangstemperatur -19° , die Endtemperatur nach $3\frac{3}{4}$ Stunden $T = -10^\circ$. Dabei betragen: $p^1 = 26,23$; $t_0 = 15,1^\circ$; $t_1 = 10,4^\circ$.

Daraus $M^1_k = 137,696$ Kalorien.

Wollen wir die erhaltenen M^1_k Kalorien auf 1 g der lebenden Puppe reduciren, dann müssen wir M^1_k durch M dividiren, d. h.

$$M^1_k : M = M^1_1.$$

Ziehen wir von M^1_k die Kalorien ab, welche der trockenen Puppe (P) eigen sind, d. h. die Größe

$$P \cdot c_1 (t_0 - t_1)$$

wo c_1 die spezifische Wärme der trockenen Puppe bedeutet, — eine Größe, welche aus den Untersuchungen (im Kapitel A) zu 0,5 berechnet wurde, — so erhalten wir die Anzahl der Kalorien, welche nur die Puppensäfte (S) beim Erwärmen von $-T$ bis auf t_1 gebrauchten, d. h.

$$M^1_k - P c_1 (t_0 - t_1) = S^1_k$$

Dividiren wir S^1_k durch S , so reduciren sich diese Kalorien auf 1 g der Puppensäfte und wir erhalten

$$S^1_k : S = S^1_1.$$

Um die Größen für M^1_1 und S^1_1 mit denjenigen für Puppen von *Saturnia spini* vergleichen zu können, muss man die Kalorien berechnen, welche die Puppe (M) resp. ihre Säfte (S) zum Erwärmen nicht von $-T$ bis auf t_1 , sondern von $-T$ bis auf 0° gebrauchen, d. h. man muss die Kalorien M^1_1 resp. S^1_1 um $(t_1 - 0) c_2$ bzw. um $(t_1 - 0) c_3$ Kalorien vermindern, wobei c_2 die spezifische Wärme der lebenden Puppe und c_3 diejenige ihrer Säfte bedeutet. Somit erhalten wir die Endformeln:

$$M^1_1 - t_1 c_2 = M_1$$

und

$$S^1_1 - t_1 c_3 = S_1$$

dabei wird angenommen, wie die mittleren Werthe der Tabelle auf p. 566 ergeben, dass $c_2 = 0,85$ und $c_3 = 0,95$ sind.

Wir erhalten auf diese Weise sowohl aus den hier angeführten, wie auch aus den früheren Versuchen folgende Tabelle:

Puppen von *Deilephila euphorbiae*.

Nr. des Versuches	Datum	T	M_1	S_1	q
29	26. V. 1900	— 20,5	56,8	75,1	0,74
18	26. V. »	— 19,0	50,8	62,5 ?	0,78
24	25. V. »	— 18,5	56,6	73,2	0,74
47	8. VI. »	— 17,3	57,7	78,0	0,71
20	12. IV. »	— 16,0	60,5	80,2	0,73
48	8. VI. »	— 15,0	55,6	77,4	0,70
49	8. VI. »	— 13,0	52,7	68,9	0,74
46	12. IV. »	— 12,3	54,4	76,6	0,69
50	8. VI. »	— 12,0	47,1	62,3	0,73
51	25. V. »	— 10,0	50,9	60,7	0,81
31	12. IV. »	— 8,4	61,2 ?	60,2	0,86
44	25. IV. »	— 7,5	53,0	69,1	0,76
32	13. IV. »	— 6,3	50,0	63,7	0,77
33	13. IV. »	— 4,9	45,3	57,7	0,77
34	13. IV. »	— 4,3	46,0	59,7	0,76
43	25. IV. »	— 3,1	49,4	66,6	0,74
42	25. IV. »	— 3,0	47,4	61,3	0,77
35	13. IV. »	— 2,7	44,5	57,0	0,77

Nr. des Versuches	Datum	T	M_1	S_1	q
41	25. IV. 1900	- 2,0	40,7	57,8	0,73
40	25. IV. »	- 2,0	37,4	49,8	0,75
36	13. IV. »	- 1,1	37,7	50,9	0,76
45	12. IV. »	- 1,1	31,6	39,6	0,79

Aus dieser Tabelle, in welcher die Temperaturen T nach der absteigenden Reihe geordnet sind, ist ersichtlich, dass obwohl M_1 resp. S_1 mit der Abnahme der Temperatur T abnehmen, diese Abnahme dennoch nicht ganz regelmäßig stattfindet, so z. B. ist S_1 bei $T = - 17,3^\circ$ kleiner als bei $T = - 16,0^\circ$, M_1 bei $T = - 4,9^\circ$ ist kleiner als bei $T = - 3,1^\circ$ etc. Diese Unregelmäßigkeiten haben ihren Grund, wie bereits im Kapitel *A* erwähnt worden, in der Verschiedenheit des Entwicklungsstadiums der Puppen; in Folge dessen ändert sich sowohl der Säftekoefficient (q), wie auch die spezifische Wärme der Säfte und vielleicht auch der trockenen Puppe, welche Größen in die Berechnung von M_1 resp. S_1 hineinkommen.

Wir wollen somit aus dieser Tabelle nur diejenigen Größen für S_1 in Betracht ziehen, welche mit der Abnahme der Temperatur T regelmäßig abnehmen, und für welche q einen und denselben Werth hat, z. B. bei $q = 0,74$. Wir erhalten dann folgende passende Werthe:

Datum	T	S_1	q
26. V.	- 20,5	75,1	0,74
25. V.	- 18,5	73,2	0,74
8. VI.	- 13,0	68,9	0,74

Graphisch dargestellt, ergibt sich die Abhängigkeit S_1 von T als eine gerade Linie D (Fig. 8), welche der Kurve B für Puppen von *Saturnia spini* parallel verläuft. Der Verlauf dieser Kurve nach links muss unbedingt eine starke Änderung erleiden, damit die Kurve ihren Anfang bei $T = - 1^\circ$ nehmen könne. Man kann mit großer Wahrscheinlichkeit sagen, dass die Änderung im Verlaufe der Kurve nach links zwischen $- 4^\circ$ und $- 5^\circ$ stattfindet. Die Gründe zu dieser Vermuthung sind folgende: Erstens, erleidet eine solche Änderung die Kurve B , obwohl für andere Species, auch bei $- 4,5^\circ$, und zweitens, sind mehrere Punkte, wenn auch für andere Größen von q , vorhanden, welche den Verlauf der gesuchten Kurve ungefähr andeuten, z. B. der Punkt für $q = 0,77$ bei $S_1 = 63,7$ und $T = - 6,3^\circ$, dann für $q = 0,76$ bei $S_1 = 59,7$ und $T = - 4,3^\circ$,

ferner für $q = 0,77$ bei $S_1 = 57,0$ und $T = -2,7^\circ$, für $q = 0,73$ bei $S_1 = 57,8$ und $T = -2,0^\circ$, und schließlich für $q = 0,75$ bei $S_1 = 49,8$ und $T = -2,0^\circ$ (alle diese Punkte sind in der Fig. 8 mit Sternen bezeichnet worden).

Wenn wir auf diese Weise wissen, dass alle Puppensäfte von *Deilephila euphorbiae* bei -4° gefrieren, so ist es leicht, die mittlere Schmelzwärme (w_m) der Puppensäfte von *Deilephila euphorbiae* zu bestimmen und zwar aus der Formel D_1 , welche lautet:

$$M^1_k = Pc_1(T - N) + Mc_2(N + t_1) + c_3(T - N) \left(S - \frac{Q_1}{2} \right) + Q_1 \left(\frac{w_1 + w_n}{2} \right)$$

Da bei der Temperatur $T = -4^\circ$ kein Versuch angestellt wurde, benutzten wir zur Berechnung von w_m die Werthe des naheliegenden ($T = -4,3^\circ$) Versuches Nr. 34.

Dabei sind: $M = 2,160$; $P = 0,510$; $S = 1,650$; $T = -4,3^\circ$; $M^1_k = 99,36$ (ergibt sich durch die Multiplikation des Werthes $M_1 = 46,0$ für den Versuch Nr. 34 in der Tabelle auf p. 615 mit $M = 2,160$), $N = -1,2^\circ$, $t_1 = 0,0^\circ$, $c_1 = 0,5$, $c_2 = 0,85$, $c_3 = 0,95^\circ$, (für c_2 und c_3 sind die mittleren Werthe aus der Tabelle auf p. 566 eingesetzt). Außerdem, da alle Säfte bei $-4,3^\circ$ als erstarrt zu betrachten sind, ist $Q_1 = 100\% = S = 1,65$.

Nach der Einsetzung dieser Größen in die obige Formel ergibt sich

$$w_m = \left(\frac{w_1 + w_n}{2} \right) = \left(\frac{w_{-1,2} + w_{-4,3}}{2} \right) = 57,1 \text{ Kalorien.}$$

Derselbe Werth für w_m wird erhalten, wenn wir ihn, nur von S ausgehend, berechnen und zwar:

Dem Versuche Nr. 34 in der Tabelle auf p. 615 entsprechend S_1 59,7 Kalorien. Weil S_1 nur Puppensäfte und zwar 1 g derselben darstellt, so werden die auf der p. 572 besprochenen Prozesse nur auf die Punkte a , b und c sich beschränken, d. h. es kommen nur die Formeln a und b unverändert in Betracht und in der Formel e muss M durch S_1 und c_2 durch c_3 ersetzt werden. Der erste Theil der Gleichung D wird durch S_1 ersetzt. Wir erhalten auf diese Weise:

$$S_1 = \overbrace{Q_1 \frac{w_1 + w_n}{2}}^a + \overbrace{c_3 Q_1 \left(\frac{T - N}{2} \right)}^b + \overbrace{Sc_3(N - 0) \dots \dots \dots D_2)}^e$$

Da $T = -4,3^\circ$, $N = -1,2^\circ$, $c_3 = 0,95$, $Q = 100\% = S_1$,
 $S_1 = 59,7$, $S = 1$ g, so ist

$$\frac{w_1 + w_n}{2} = \frac{w_{-1,2} + w_{-4,3}}{2} = w_m = 75,1.$$

Somit beträgt die mittlere Schmelzwärme der wässerigen Puppensäfte von *Deilephila euphorbiae* 57 Kalorien.

Nimmt die Schmelzwärme mit der Erniedrigung der Temperatur proportional ab, so können wir ihre Abhängigkeit von der Temperatur aus einer graphischen Darstellung finden, wobei die Ordinate die Schmelzwärme und die Abscisse die Temperatur bedeuten. Die Kurve geht zunächst durch zwei feste Punkte: durch einen mit der Abscisse = 0 und der Ordinate = 79,4 (Schmelzwärme des reinen Eises) und durch den zweiten mit der Abscisse = $-2,75$ (die mittlere Temperatur von $N = -1,2^\circ$ und $T = -4,3^\circ$) und der Ordinate = 57 (die mittlere Schmelzwärme der Puppensäfte). Wir erhalten aus einer solchen graphischen Darstellung folgende Tabelle:

T	w	T	w
$-1,1^\circ$	70,6	$-3,0$	55,0
$-1,2$	69,7	$-3,5$	51,0
$-1,5$	67,3	$-4,0$	47,0
$-2,0$	63,3	$-4,3$	44,5
$-2,5$	59,2		

Es ist interessant, hier auf die Bestätigung der Vermuthung hinzuweisen, welche am Schlusse des Kapitels *A* ausgesprochen wurde. Die Abhängigkeit der gefrorenen Saftmenge vom Säftekoeffizient führte dort zur Annahme, dass die Schmelzwärme der Puppensäfte von *Deilephila euphorbiae* bei $T = -1,1^\circ$ größer sein muss als 70,5 und kleiner als 77,7 Kalorien. Wie die eben so angeführte Tabelle ergibt, beträgt die gesagte Schmelzwärme bei $-1,1^\circ$ wirklich mehr als 70,5 und zwar 70,6 Kalorien.

Die gefrorene Saftmenge bei verschiedenen Temperaturen lässt sich berechnen aus der Formel D_2 , wenn wir in dieselbe einsetzen: $N = -1,1$, $c_3 = 0,95$, $w_1 = 70,6$, $S = 1$ g.

Wir erhalten dann

$$S_1 = Q_1 \cdot \frac{70,6 + w_n}{2} + 0,95 \left(\frac{T - 1,1}{2} \right) Q_1 + (1 + Q_1) 0,95 \cdot 1,1$$

oder

$$Q_1 = \frac{S_1 - 1,045}{\frac{70,6 + w_n}{2} + 0,95 \cdot \left(\frac{T - 1,1}{2} \right) - 1,045}$$

Die Werthe für S_1 bei der Temperatur T entnehmen wir aus der entsprechenden Kurve (Fig. 8) und w_n aus der oben angeführten Tabelle bei der Temperatur T .

Es ergibt sich auf diese Weise folgende Tabelle:

T	S_1 in Kalorien	Q_1 in %	Q_1 in % korrigirt
— 1,1°		0,0	0,0
— 1,5	23,0	32	31
— 2,0	52,0	77	74
— 2,5	56,2	86	83
— 3,0	58,4	91	87
— 3,5	60,0	96	92
— 4,0	61,0	101	97
— 4,3	61,4	104	100

Da der Punkt auf der Kurve S_1 (Fig. 8) etwas höher liegt, als der Versuch Nr. 34 angiebt, so ist auch Q_1 bei 4,3° größer als 100% ausgefallen; deshalb sind in der nächsten Kolonne korrigirte Werthe für Q_1 angeführt, welche alle proportional vermindert sind.

Vergleiche der mit Puppen von *Deilephila euphorbiae* und *Saturnia spini* erhaltenen Resultate unter sich.

a. Specifische Wärme.

Wie die Versuche mit Puppen von *Deilephila euphorbiae* ergaben, beträgt die specifische Wärme der wasserfreien Puppe dieser Species 0,50. Dieselbe Größe für Puppen von *Saturnia spini* beträgt 0,40, d. h. um 20% weniger.

Die specifische Wärme der lebenden Puppen von *Deilephila euphorbiae* variirt je nach dem Säftefficient und beträgt im Durchschnitt $c_2 = 0,85$ und $c_3 = 0,95$, wobei die Variationen für c_2 zwischen 0,73 und 0,94 und für c_3 zwischen 0,80 und 1,09 stattfinden. Bei Puppen von *Saturnia spini* ist $c_2 = 0,83$ (variirt zwischen 0,80 und 0,86) und $c_3 = 1,01$ (variirt zwischen 0,97 und 1,06). Also man kann sagen, dass diese Größen für beiderlei Arten dieselben sind.

Auch für andere Arten unterscheiden sich c_3 und c_2 von denjenigen für *Deilephila euphorbiae* und *Saturnia spini* fast nicht.

So betrug die specifische Wärme der lebenden Puppe von *Sphinx ligustri* im Anfang März (Kapitel A) $c_2 = 0,90$ und die specifische Wärme ihrer Säfte berechnet sich zu $c_3 = 1,07$.

Außerdem stellte ich einen Versuch mit der Puppe von *Saturnia pyri* an. Nach der Entfernung des Gespinstes wurde die Puppe am

17, IV in ein Reagenzglas gebracht und in die Kältemischung gestellt; nach 140 Minuten wurde sie im Kalorimeter (Mischungsmethode) untersucht. Dabei betragen: $p^1 = 20,00$, $t_0 = 15,6$, $t_1 = 11,7$, $T = -4,9$, $M = 6,415$, $P = 1,807$, $S = 4,508$, $q = 0,73$.

Aus der Formel A ergibt sich $c_2 = 0,84$ und aus der Formel 5 $c_3 = 0,97$.

Es scheint somit, dass Puppenspecies, welche ein festes Gespinst und kein solches verfertigen, die gleichen spezifischen Wärmen (sowohl c_3 , wie auch c_2) haben.

b. Schmelzwärme.

Die mittlere Schmelzwärme der Puppensäfte von *Saturnia spini*, welche nur einmal überwintert hat, beträgt, wie die Versuche ergeben, 67 Kalorien und von *Deilephila euphorbiae* nur 57 Kalorien, d. h. um ca. 15% weniger.

Die Abhängigkeit der Schmelzwärme (w) von der Temperatur (T) ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

T	w		Differenz in %
	<i>Deilephila euphorbiae</i>	<i>Saturnia spini</i>	
— 1,2	69,7	74,2	6
— 1,5	67,3	72,9	8
— 2,0	63,3	70,7	11
— 2,5	59,2	68,5	14
— 3,0	55,0	66,4	17
— 3,5	51,0	64,2	20
— 4,0	47,0	62,0	24
— 4,5	44,5	59,8	26

Daraus ist ersichtlich, dass die Differenz zwischen Schmelzwärmen beider Species mit der Erniedrigung der Temperatur zunimmt, und im Moment, als alle Säfte gefrieren, 26% beträgt.

Wie die Versuche ergeben, wird die Schmelzwärme der Puppensäfte von *Saturnia spini* mit jedem weiteren Überwintern geringer. Da dieselbe bei Puppen von *Deilephila euphorbiae* bald vor dem Ausschlüpfen der Schmetterlinge im Durchschnitt um 15% geringer ist als bei *Saturnia spini* nach einmaligem Überwintern, so kann man vermuthen, dass die Schmelzwärme der Puppensäfte bald vor dem Ausschlüpfen der Schmetterlinge bei beiden Species nahe dieselbe ist.

Diese Vermuthung wird auch wirklich durch die spezifische Wärme der mehrmals überwinterten Puppen bestätigt. Und in der That, aus der Kurve S_1 (Fig. 8) für Puppen von *Saturnia spini*,

welche zweimal überwintert haben (1898) beträgt S_1 , als alle Säfte gefroren waren, d. h. bei $T = -4,5^\circ$, 66 Kalorien. Aus der Formel D_2 , wo $N = -1,2$, $Q_1 = S = 1$, $e_3 = 1,0$, $T = -4,5$, geht hervor, dass

$$w_m = S_1 - \frac{T - 1,2}{2} = 64,35 \text{ Kalorien.}$$

Für dieselben Puppen, welche dreimal überwintert haben (1898) ist keine Kurve für S_1 vorhanden, deshalb nehmen wir einander naheliegende Temperaturen $-3,8$ und $-5,1$, bei welchen S_1 63,1 resp. 60,5 beträgt. Das arithmetische Mittel dieser Temperaturen $\frac{-3,8 - 5,1}{2} = -4,45^\circ$ liegt bei der Temperatur, bei welcher alle

Puppensäfte gefrieren. Das arithmetische Mittel von 63,1 und 60,5 beträgt 61,8 Kalorien. Setzen wir in die Formel

$$w_m = S_1 - \frac{T - 1,2}{2}$$

$S_1 = 61,8$ und $T = -4,45$, so erhalten wir $w_m = 60,15$ Kalorien.

Ziehen wir den Werth $w_m = 67,0$, welcher für dieselben Puppen nach einmaligem Überwintern (1900) bereits früher berechnet wurde, in Betracht, so erhalten wir die mittlere spezifische Wärme für die Puppensäfte von *Saturnia spini*:

nach einmaligem Überwintern	$w_m = 67,00$	Diff.
» zweimaligem »	» = 64,35	2,65
» dreimaligem »	» = 60,15	4,20

d. h. die Größe w_m nimmt mit jedem Überwintern ab und zwar ungefähr nach der geometrischen Progression.

Da diese Versuche im Februar angestellt wurden, so würde die Größe w_m Ende April bis Anfang Mai, also kurz vor dem Ausschlüpfen der Falter, noch geringer ausfallen und folglich dem Werthe $w_m = 57$ Kalorien für Puppen von *Deilephila euphorbiae* sehr nahe kommen. Dieser Werth (57) ist für diese letztere Puppen aber dann erhalten worden, als das Ausschlüpfen von Schmetterlingen bereits begonnen hatte. Gestützt darauf kann man sagen, dass die Schmelzwärme der Puppensäfte um so geringer ist, je weiter die gegebene Puppe in ihrer Entwicklung vorgeschritten ist.

Die bei verschiedenen Temperaturen gefrorene Saftmenge (Q_1) ist bei beiden der untersuchten Puppenspecies dieselbe, wie die folgende Zusammenstellung ergibt:

T	Q ₁ in %		T	Q ₁ in %	
	<i>Deilephila euphorbiae</i>	<i>Saturnia spini</i>		<i>Deilephila euphorbiae</i>	<i>Saturnia spini</i>
— 1,5	31	31	— 3,5	92	93
— 2,0	74	73	— 4,0	97	97
— 2,5	83	82	— 4,5	100	100
— 3,0	87	88			

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass obwohl von den Puppensäften von *Saturnia spini* nach einmaligem Überwintern dieselbe Menge (Q_1) bei einer gegebenen Temperatur gefriert, wie auch bei Puppen von *Deilephila euphorbiae*, die Zeit, welche zu diesem Gefrieren nöthig ist, verschieden für beide Species ist. Das Gefrieren dauert bei Puppen von *Saturnia spini* länger, als bei *Deilephila euphorbiae*, da die mittlere Schmelzwärme der Puppensäfte bei ersterer Art größer als bei letzterer ist. Dieses Resultat ist unabhängig von der Puppengröße und ihrem Gespinst. Werden auch diese Faktoren in Betracht gezogen, so wird die gesagte Zeit für Puppen von *Saturnia spini* noch größer sein.

Wir kommen somit zum Schlusse, dass die größere Schmelzwärme der Puppensäfte, welche ihnen vor und während des Überwinterns eigen ist, als nach dem Überwintern, den Puppen zu Gute kommt, indem sie den tödlichen Punkt k_2 (vide p. 562 in der Abhandlung 2) langsamer erreichen können.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung führt uns zu folgenden Hauptresultaten:

1) Die spezifische Wärme der wasserlosen Puppen (c_1) beträgt 0,5 (bei *Deilephila euphorbiae*) bis 0,4 (bei *Saturnia spini*).

2) Die spezifische Wärme der lebenden Puppen (c_2) nimmt mit dem Fortschreiten der Entwicklung ab und beträgt bei untersuchten Puppen im Durchschnitt 0,83. Sie variirt bei *Deilephila euphorbiae* von 0,73 bis 0,94 und bei *Saturnia spini* von 0,80 bis 0,86.

3) Die spezifische Wärme der wässrigen Puppensäfte c_3 variirt bei *Deilephila euphorbiae* von 0,80 bis 1,09 und bei *Saturnia spini* von 0,97 bis 1,06 und wird durch die Formel

$$c_3 = \frac{c_2 - c_1}{q} + c_1$$

ausgedrückt, in welcher q den Säftekoeffizient der Puppe bedeutet.

4) Die mittlere Schmelzwärme der Puppensäfte beträgt bei

Deilephila euphorbiae 57 Kalorien. Dieselbe Größe beträgt bei Puppen von *Saturnia spini* 67 Kalorien nach dem ersten Überwintern, 64,3 Kalorien nach dem zweiten und 60,1 nach dem dritten Überwintern. Man kann also sagen, dass die mittlere Schmelzwärme der Puppensäfte um so geringer ist, je weiter die gegebene Puppe in ihrer Entwicklung vorgeschritten ist.

5) Die wässerigen Puppensäfte gefrieren vollständig bei ca. $-4,5^{\circ}$. Einer bestimmten Minus-Temperatur entspricht auch eine bestimmte Menge der gefrorenen Säfte, welche sowohl für Puppen von *Deilephila euphorbiae*, wie auch von *Saturnia spini* bei $-1,5^{\circ}$ 31%, bei $-2,0^{\circ}$ 73%, bei $-3,0^{\circ}$ 88%, und bei $-4,0^{\circ}$ 97% beträgt. *Deilephila euphorbiae*-Puppe bei -19° in die Temperatur von 0° gebracht, thaut nach 1 Stunde vollständig auf.

6) Die gefrorene Saftmenge (Q_1) hängt außer von der Temperatur noch vom Säftekoeffizient (q) ab: je größer q ist, desto kleiner ist Q_1 (bei einer und derselben Temperatur).

7) Die Anfangstemperatur des Gefrierens der Puppensäfte liegt im Allgemeinen etwas unter -1° , wenn kein Unterkalten stattfinden würde.

Ich halte es für eine angenehme Pflicht, hier meinen herzlichen Dank Herrn Dr. PAUL LEVERKÜHN, Direktor der wissenschaftl. Institute und der Bibliothek S. K. H. des Fürsten von Bulgarien, für die freundliche Korrektur dieser Abhandlung auszusprechen.

Sophia, im November 1901.

Litteraturverzeichnis.

1. P. BACHMETJEW, Über Insektensäfte. O. KRANCHER's Entomolog. Jahrbuch. IX. (1900.) p. 114—124. 1899.
2. P. BACHMETJEW, Über die Temperatur der Insekten nach Beobachtungen in Bulgarien. Diese Zeitschr. Bd. LXVI. (4.) p. 521—604. 1899.
3. P. BACHMETJEW, Die Abhängigkeit des krit. Punktes bei Insekten von deren Abkühlungsgeschwindigkeit. Diese Zeitschr. Bd. LXVII. p. 529—550. 1900.
4. P. BACHMETJEW, Das vitale Temperaturminimum der Thiere mit wechselnder Temperatur des Blutes. I. Insekten. Arch. des scienc. biolog. publiées par l'Institut. Impér. de médecine expér. à St. Pétersbourg. VIII. No. 3. p. 239—261. 1900. (Édition russe.)
5. P. BACHMETJEW, Experimentelle entomologische Studien. I. Temperaturverhältnisse bei Insekten. Leipzig 1901.
6. WILHELM BLASIUS, Über die Gesetzmäßigkeit in der Gewichtsabnahme der Lepidopteren von dem Zustande der ausgewachs. Raupe an bis zu dem des entwickelten Schmetterlings. Diese Zeitschr. XVI. (1.) p. 135—177. 1866.

624 P. Bachmetjew, Kalorimetrische Messungen an Schmetterlingspuppen.

7. A. A. GOLUBAJEW, Beobachtungen über den Gewichtsverlust der Kokons mit nicht- und abgestorbenen Puppen. Arbeiten der kaukasischen Seidenzucht-Station. Jahrg. 1890. Bd. III. p. 241—250. Tiflis 1892. (Russisch.)
8. D. HERMANN u. LEONARD LANDOIS, Über die numerische Entwicklung der histologischen Elemente des Insektenkörpers. Diese Zeitschr. Bd. XV. 1865.
9. O. V. LINSTOW, Über die Zu- und Abnahme des Gewichtes der Seidenraupe in ihren verschiedenen Ständen. Corresp.-Bl. d. zool.-mineral. Vereins Regensburg. 23. Jahrg. p. 43—45. 1869.
10. LORENZ, WIEDEMANN'S Ann. XIII. p. 422 u. 582. 1881.
11. GEORGE NEWPORT, On the Temperature of Insects, and its connexion with the Functions of Respiration and Circulation in the Class of Invertebrated Animals. Philos. Trans. Roy. Soc. London. CXXVII. P. II. p. 259—338. 1837.
12. GEORGE NEWPORT, Cyclopaedia of Anat. and Physiol. V. 2. 1839. p. 879 and 880.
13. PERSON, Compt. rend. XXIX. p. 300. 1849. Ann. de chim. (3.) XXVII. p. 250. 1849.
14. WILHELM PETERSEN, Zur Frage der Chromophotographie bei Schmetterlingspuppen. Sitzungsber. der Dorpater Naturforsch. Gesellsch. Jahrg. 1890. p. 232—272. (Sep.-Abdr.)
15. O. PETERSSON, Oefvers. k. Vet. Förhandl. Stockholm. XXXV. No. 2. p. 53. 1878.
16. O. PETERSSON, Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie. Journ. für prakt. Chemie. XXIV. Nr. 3—4. p. 129—168; Nr. 6—7. p. 293—310. 1881.
17. RÉGNAULT u. G. REISET, Recherches chimiques sur la respiration des animaux des diverses classes. Ann. de chim. et de physiq. III. Sér. XXVI. p. 299—519. 1849.
18. J. R. RENGGER, Physiologische Untersuchungen über die thierische Haushaltung der Insekten. Tübingen 1817.
19. HUGO RÖDEL, Über das vitale Temperaturminimum wirbelloser Thiere. Zeitschrift für Naturwissensch. IV. Folge. Bd. V. p. 183—214. 1886.
20. W. J. SCHMUJDSINOWITSCH, Gewichtsänderung bei Puppen und Faltern des Seidenspinners des Maulbeerbaumes während verschiedener Momente ihrer Entwicklung. Arbeiten der kaukasischen Seidenzucht-Station. Jahrg. 1890. Bd. III. p. 218—222. Tiflis 1892. (Russisch.)
21. THOULET et CHEVALLIER, Compt. rend. de l'Acad. des scienc. Paris. CVIII. p. 794. 1889.
22. M. L. TERRE, Sur les troubles physiologiques qui accompagnent la métamorphose des Insectes Holométaboliens. Compt. rend. hebdomadaire. Séanc. Soc. Biolog. V. No. 32. 1900.
23. FRIEDR. URECH, Chemisch-analytische Untersuchungen an lebenden Raupen, Puppen und Schmetterlingen und an ihren Sekreten. Zool. Anz. Nr. 335. p. 254—260; Nr. 336. p. 272—280; Nr. 337. p. 309—314; Nr. 338. p. 334 bis 341. 1890.
24. FRIEDR. URECH, Ergebnisse von Temperatur-Experimenten von *Vanessa io* L. Illustr. Zeitschr. für Entomol. 7 pag. 1898. (Sep.-Abdr.)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift für wissenschaftliche Zoologie](#)

Jahr/Year: 1902

Band/Volume: [71](#)

Autor(en)/Author(s): Bachmetjew P.J.

Artikel/Article: [Kalorimetrische Messungen an Schmetterlingspuppen
550-624](#)