ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 9.

*1. Das Zustandsdiagramm des Phenols;
von G. Tammann.*

Das Zustandsdiagramm des Phenols zeichnet sich durch eine Umwandlungscurve aus, auf der die Umwandlungswärme in der Nähe des Schnittpunktes dieser Curve mit den beiden Schmelzcurven sehr klein wird. Es hat also diese Umwandlungscurve in dieser Beziehung grosse Aehnlichkeit mit den Umwandlungscurven der Eisarten. Bei tieferen Temperaturen von 20° an treten aber bei der Umwandlung der beiden Krystallarten des Phenols neue, bisher nicht studirte Erscheinungen auf, die eine Reihe von wichtigen Umwandlungen aufklären. Diese bisher unbekannten Erscheinungen illustriren die Fruchtbarkeit der Theorie der Pseudogleichgewichte „faux équilibres“ des Hrn. Duhem¹⁾ auch für die Umwandlungen polymorpher Krystallarten.

Nach einer Beschreibung des Zustandsdiagrammes des Phenols wird auf diese Verhältnisse zurückgekommen und auf einige geologische Anwendungen der Lehre von den Umwandlungen „fester“ Stoffe hingewiesen werden.

Die Schmelzcurven chemisch nicht homogener Stoffe.

Bei der Feststellung der Schmelzcurven chemisch nicht homogener Stoffe hat man zu berücksichtigen, dass bei constantem Druck die Temperatur, bei der die Krystallisation der Schmelze vor sich geht, mit zunehmender Menge der Krystalle sinkt, und dass bei constant erhaltener Temperatur der Schmelzdruck mit zunehmender Menge des Krystallisirten steigt. Ist das zu untersuchende Präparat chemisch nicht genügend

1) P. Duhem, Traité élémentaire de mécanique chimique 1. p. 219—292. 1897.

homogen, so hat man es nicht mit *einer* Schmelzcurve, sondern mit einer Schaar derselben zu thun, von denen jede sich auf eine bestimmte Verteilung der Gesamtmenge des Stoffes in beiden Phasen bezieht. Würde man, nicht achtend auf die Menge des Geschmolzenen, Punkte verschiedener Curven einer solchen Schaar als die *einer* Schmelzcurve ansehen, so würde man zu ganz falschen Ansichten über die Gestalt einer der wahren Schmelzcurven, die sich z. B. auf eine gleiche Verteilung des Stoffes zwischen beiden Phasen bezieht, kommen. Handelspräparate besitzen häufig ein Krystallisationsintervall von $2-4^{\circ}$, was einem Schmelzdruckintervall von 100—400 kg pro 1 qcm entspricht.

Die Abhängigkeit des Schmelzdruckes von der Menge des Geschmolzenen bei constanter Temperatur ist ein viel empfindlicheres Kriterium für die chemische Homogenität eines Präparates als die Abhängigkeit der Krystallisationstemperatur von der Menge des Geschmolzenen bei constantem Druck. Um bei der Bestimmung dieser Abhängigkeit sich nicht nur auf eine ungefähre Schätzung der Menge der Schmelze zu beschränken, die bei kleineren Mengen, bei denen die Abhängigkeit eine besonders grosse ist, vollständig versagt, müsste man zugleich mit der Temperatur auch noch die Volumenänderung bei der Krystallisation beobachten, um aus dieser die Menge des Geschmolzenen ableiten zu können.

Empfindlicher als dieses Verfahren ist das der Bestimmung des Schmelzdruckes, bei wechselnder Menge des Geschmolzenen und constanter Temperatur. Sind die Coordinaten der Schmelzcurve des chemisch homogenen Stoffes bekannt, so tritt bei einem unreinen Präparat nach Druckerniedrigung ein stärkeres Zurücksteigen des Druckes, verursacht durch Schmelzdilatation, ein, als sonst nach einer Druckerniedrigung im Zustandsfelde des Krystallisirten, noch bevor der Druck unter dem bekannten Schmelzdruck erniedrigt worden ist.

Sind die Coordinaten in der Schmelzcurve unbekannt, so giebt die Bestimmung des Schmelzdruckes für zwei recht verschiedene Mengen des Geschmolzenen ein sehr zuverlässiges und empfindliches Kriterium für die Reinheit des Präparates ab.

Da es nicht selten ausserordentlich schwer ist, sich ein Präparat zu verschaffen, bei dem die Schmelzdrucke um

nur 10—20 kg differiren, wenn das eine Mal $\frac{1}{10}$, das andere Mal $\frac{9}{10}$ des Stoffes geschmolzen sind, so ist es von Wichtigkeit, aus Bestimmungen an unreinen Präparaten den Verlauf der Schmelzcurve des reinen Präparates extrapoliren zu können. Wie man hierbei im realen Falle verfahren kann, ist im Folgenden zu ersehen.

Die Gleichgewichtscurven der beiden Krystallarten des Phenols.

Es wurden drei verschiedene Phenolpräparate untersucht. Präparat *A*, in dessen Schmelze die Temperatur bei der Krystallisation bis zur Hälfte der Schmelze von $39,95^{\circ}$ bis $39,80^{\circ}$ fiel. Aus der rosagefärbten Schmelze dieses Präparates wurde durch fünfmalige, langsame Krystallisation aus der Schmelze, bis $\frac{1}{5}$ der ursprünglichen Menge übrig blieb, das Präparat *B* gewonnen, dessen Schmelze fast farblos war. Der Schmelzpunkt des Präparates *B* war aber niedriger als der des Präparates *A*; bei der Krystallisation der halben Menge fiel die Temperatur von $39,72^{\circ}$ bis $39,45^{\circ}$. Diese beiden Präparate enthielten also noch Beimengungen, da H. Landolt¹⁾ einen Schmelzpunkt von $40\text{—}41^{\circ}$ beobachtet hat. Präparat *C* stammte von Kahlbaum, bei der Krystallisation der halben Menge fiel die Temperatur von $40,60^{\circ}$ bis $40,50^{\circ}$; dieses Präparat ist das reinste der drei untersuchten Präparate.

In folgenden Tabellen sind die direct bestimmten Coordinaten der Schmelzcurven der beiden Krystallarten I und II, sowie ihrer Umwandlungscurve III verzeichnet. Für eine constante Temperatur des Bades $t_{\text{cor.}}$ findet man das Mittel der beiden Enddrucke nach einer Vergrößerung bez. Verkleinerung des Volumens in Gegenwart beider Phasen, den Gleichgewichtsdruck $p_{\text{cor.}}$ in kg pro 1 qcm und neben demselben in Klammern die Differenz der beiden Enddrucke.

Aus der Volumenänderung, die am Cylinder mit beweglichem Stempel gemessen wurde, ergeben sich die Mengen beider Phasen. Für das Präparat *A* sind bei fast allen Temperaturen zwei Gleichgewichtsdrucke bestimmt worden, die sich auf verschiedene Mengen des Geschmolzenen beziehen.

1) H. Landolt, Tabellen p. 185.

Mit Hülfe dieser Bestimmungen sind dann die Gleichgewichtsdrucke für den Fall, dass die halbe Menge des vorhandenen Phenols geschmolzen war, reducirt worden. Diese Correction findet sich unter „cor.“ und der Gleichgewichtsdruck, der sich auf die gleiche Verteilung des Stoffes zwischen beiden Phasen bezieht, unter $p \frac{1}{2} g$. Wenn mehr als die Hälfte geschmolzen war, so brauchten, wie der Versuch lehrte, keine Reductions-correctionen angebracht zu werden. Die Coordinaten der Umwandlungscurven (1, 2) beziehen sich auf fast gleiche Mengen der beiden Krystallarten I und II.

Bei 30, 20, 0 und -20° wurde das Zustandsgebiet vom Druck 1 bis zum Druck von 2500, bei dem die spontane Bildung der Krystallart II eintritt, noch nach anderen Zustandsänderungen abgesucht, jedoch ohne solche zu finden. Dasselbe wurde bei 60, 40, 30 und 0° für das rechts von der Umwandlungscurve liegende Zustandsgebiet bis zum Druck von 3000 kg mit demselben Resultat ausgeführt. Die in Fig. 1 vorhandenen drei Zustandsfelder der Flüssigkeit und der beiden Krystallarten I und II sind also die der einzigen absolut stabilen Phasen. Das Zustandsfeld des Dampfes ist ein auf diesem Diagramm nicht sichtbarer Streifen, der sich längs der Temperaturaxe erstreckt.

Steigert man bei einer Temperatur zwischen 0 und 40° den Druck auf den gewöhnlichen Krystallen des Phenols, so kann man denselben gewöhnlich bis 2500 kg steigern, ohne dass die Bildung der dichteren Krystallart II eintritt; ist ungefähr dieser Druck erreicht, so tritt ein schnelles Fallen des Druckes zur Umwandlungscurve (1, 2) hin ein, bei 35° wurde eine Geschwindigkeit von 400 kg pro Minute des Druckabfalles beobachtet, was der Bildung von etwa 20 g dichteren Phenols in der Minute entspricht. So wie das Phenol I im nicht stabilen Zustande in einem Teil des Zustandsfeldes der Krystallart II vorübergehend realisirt werden kann, ebenso ist es umgekehrt möglich, das Phenol II in Abwesenheit der weniger dichten Krystallart im Zustandsgebiete dieser zu realisiren, doch sind solche Versuche bedeutend gefährlicher als jene. Nachdem bei 60° 40 g der Phenolkrystalle II eine Stunde lang dem Druck 3000 kg ausgesetzt gewesen waren, wurde die Badtemperatur auf 40° erniedrigt und der Druck langsam auf

1200 kg erniedrigt; bei diesem Druck trat plötzlich die spontane Bildung der weniger dichten Krystallart ein und der

Fig. 1.

Manometerzeiger sprang momentan auf einen sehr bedeutend höheren Druck, um nach einigen Schwingungen auf 1900 kg zu weisen. Es ist hier durch Umwandlung einer polymorphen Krystallart in eine andere weniger dichte eine Drucksteigerung um 700 kg in Bruchteilen einer Secunde vor sich gegangen, also mit einer Geschwindigkeit, mit der wir gewohnt sind, nur die Reactionen von Explosivstoffen vor sich gehen zu sehen. Die Schnelligkeit dieser Umwandlung wird durch die geringe Umwandlungswärme ermöglicht. Aehnliche, wenn auch kleinere und etwas langsamer verlaufende Druckänderungen wurden schon früher¹⁾ bei der Umwandlung des gewöhnlichen Eises in das Eis II und bei der umgekehrten Umwandlung beobachtet.

Zur Controle der im Diagramm Fig. 1 gezogenen Gleichgewichtscurven dienen folgende Indicien:

1. Die Schmelzcurven der Präparate *A* und *C* schneiden die Temperaturaxe in Punkten, die als Schmelzpunkte der beiden Präparate beim Druck 1 kg bestimmt wurden.

2. Die beiden Schmelzcurven und die Umwandlungscurve treffen, wie erforderlich, in einem Punkte zusammen, oder genauer: Keine der Dimensionen des von diesen drei Curven beim Zusammentreffen gebildeten Dreieckes ist grösser als es die Beobachtungsfehler zulassen.

3. Die Lage der drei Gleichgewichtscurven im Tripelpunkt ist die von der Theorie geforderte.²⁾ Der Tripelpunkt, in dem die Schmelze mit zwei Krystallarten im Gleichgewicht ist, liegt beim reineren Präparat *C* bei 62,4° und 2024 kg, und beim Präparat *A* bei 62,8° und 2196 kg.

Die Gleichung

$$t = 40,5 + 0,0143p - 0,00000173p^2$$

gibt die Schmelzcurve (0,1) des Präparates *C* mit einer mittleren Abweichung von 0,1° bez. 8 kg, und die Gleichung

$$t = 39,8 + 0,0134p - 0,00000133p^2$$

gibt die Schmelzcurve I des Präparates *A* mit derselben Abweichung.

1) Ann. d. Phys. 2. p. 1. 1900.

2) Ann. d. Phys. 6. p. 65. 1901.

Der anfängliche Verlauf der Schmelzcurven (0,2) ist geradlinig und wird für das Präparat *C* durch die Gleichung

$$t - 62,4 = 0,0162(p - 2024)$$

und für das Präparat *A* durch die Gleichung

$$t - 62,8 = 0,0130(p - 2196)$$

gegeben.

Die Umwandlungscurven (1,2) steigen beide oberhalb 50° sehr steil an, dT/dp ist hier sehr gross. Ob auf der Umwandlungscurve des Präparates *C* wirklich, wie die gezeichnete Curvengestalt andeutet, dT/dp durch $\pm\infty$ bei 55° geht, muss wegen Kleinheit der Curvenkrümmung dahin gestellt bleiben. Diese Frage könnte durch schnelle Volumenverkleinerung des Systems, in dem beide Krystallphasen vorhanden sind, entschieden werden; bei der Temperatur, bei welcher dT/dp durch $\pm\infty$ geht, dürfte sich der Druck nach schneller Volumenverkleinerung oder Volumenvergrößerung nicht ändern, wie es in den analogen Punkten der Eisumwandlungscurven thatsächlich beobachtet wurde. Solche Versuche wurden auf der Umwandlungscurve des Präparates *C* nicht ausgeführt, auf der des Präparates *A* ergab sich bei 60° bei starker Volumenvergrößerung ein schwaches Fallen und bei starker Volumenverkleinerung ein schwaches Steigen des Druckes, woraus in Uebereinstimmung mit der Curvenform folgt, dass die Umwandlungswärme hier sehr klein ist, aber doch noch einen endlichen Wert besitzt. Es wäre wohl möglich, dass bei ganz reinem Phenol dT/dp unterhalb des Tripelpunktes durch den Wert $\pm\infty$ geht.

Phenol.

Präparat *A*, 41,80 g.

	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg	Menge des Geschmol- zenen	p kg cor.	Menge des Geschmol- zenen	„cor.“	p $\frac{1}{2}$ g
	39,95–39,80	1	$1 - \frac{1}{2}$	—	—	0	1
I	44,91	457 (45)	$\frac{1}{4}$	480	$\frac{1}{8}$	— 69	388
	49,95	834 (25)	$\frac{1}{8}$	860	$\frac{1}{4}$	— 52	782
	55,02	1355 (40)	$\frac{1}{3}$	—	—	— 60	1295
	60,00	1937 (25)	$\frac{1}{5}$	1972	$\frac{1}{10}$	— 105	1832
II	65,00	2360 (40)	$\frac{1}{2}$	2400	$\frac{1}{4}$	0	2360
	69,96	2748 (25)	$\frac{1}{2}$	2836	$\frac{1}{5}$	0	2748

Umwandlungscurve (1, 2).

Präparat A.

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg
60,00	2184 (12)
55,00	2172 (25)
49,94	2145 (50)
39,95	2002 (65)
20,14	1722 (45)

Umwandlungscurve (1, 2).

Präparat B, 35,16 g.

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg
61,08	2212 (15)
57,93	2175 (30)
52,95	2125 (30)
44,92	2120 (50)
34,94	1950 (30)
30,12	1850 (30)
25,13	1790 (50)

Präparat C, 28,96 g.

	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg	Menge des Geschmolzenen	„cor.“	$p \frac{1}{2} \text{ g}$
	40,60 – 40,50	1	$1 - \frac{1}{2}$	0	1
I	43,95	275 (30)	$\frac{1}{3}$	– 30	245
	43,95	305 (30)	$\frac{1}{6}$	—	—
	45,95	410 (20)	$\frac{1}{8}$	– 30	380
	47,94	555 (20)	$\frac{1}{2}$	0	555
	54,98	1160 (30)	$\frac{2}{3}$	0	1160
	58,98	1620 (30)	$\frac{2}{3}$	0	1620
	61,97	1984 (28)	$\frac{2}{3}$	0	1984
II	63,95	2140 (30)	$\frac{1}{3}$	– 19	2121
	65,95	2265 (10)	$\frac{1}{3}$	– 19	2246
	65,95	2284 (12)	$\frac{1}{6}$	—	—
	71,93	2640 (10)	$\frac{1}{4}$	– 27	2613

Umwandlungscurve (1, 2).

Präparat C.

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg
59,98	2035 (10)
49,94	2030 (20)
39,95	1907 (15)
30,00	1755 (20)
20,13	1625 (40)
20,00	1616 (28)

Die stehenden Kreuze im Diagramm Fig. 1 beziehen sich auf das Präparat A, die liegenden auf das Präparat B und die Punkte auf das Präparat C.

Die Volumen- und Energieänderungen beim Schmelzen und bei der Umwandlung der beiden Krystallarten des Phenols.

Die Volumenänderungen wurden an dem weniger reinen Präparat A bestimmt, infolge dessen sind die Volumenände-

rungen beim Schmelzen zu klein ausgefallen, weil bei je 170 kg über den Schmelzdrucken der Curve (0, 1) noch ein Teil des Stoffes flüssig bleibt. Entsprechend dem Umstande, dass die Δv -Werte zu klein ausfielen, sind die mit ihrer Hülfe berechneten Schmelzwärmen im selben Verhältnis zu klein. Wenn auch hier die erreichbare Präcision nicht verwirklicht ist, so schien doch eine Wiederholung der Δv -Bestimmungen am Präparat C nicht notwendig, weil auch die ungenaueren Δv -Werte die Verhältnisse vollständig aufklären.

Aus den Bestimmungen folgt für die Krystallart I beim Schmelzen Δv_{01} bei 41,0° und 100 kg 0,0447 ccm und bei 52,0° und 1000 kg 0,0360 ccm pro 1 g, für die Krystallart II Δv_{02} bei 66,0° und 2430 kg 0,064 ccm, und für die Umwandlung bei 40,0° und 1980 kg $\Delta v_{12} = 0,0315$ ccm pro 1 g. Für 38,8° und $p = 1$ extrapolirt man $\Delta v_{01} = 0,0463$, während A. Heydweiller¹⁾ die Grenzen 0,054 bis 0,051 angiebt, und aus dem mit dem Bunsencalorimeter von A. Wyscheslawceff²⁾ bestimmten Wert $\Delta v/r = 0,00199$ mit Hülfe der Schmelzwärme bei 39° und 26,1 g-Cal.³⁾ 0,0520 ccm pro 1 g folgt. Dementsprechend ergibt sich auch für die Schmelzwärme bei 39°, mit $\Delta v = 0,0463$, $T = 312$, $dT/dp = 0,0134$ berechnet, 25,0 g-Cal., ein zu kleiner Wert.

Für $d^2 T/dp^2$ folgt aus der Formel

$$\frac{d^2 T}{dp^2} = \frac{1}{43 r} \left(\frac{dT}{dp} \right) \left[\Delta v + \left(\frac{d \Delta v}{dT} \right) T \right]$$

mit den Werten $r = 26,1$, $dT/dp = 0,0134$, $\Delta v = 0,046$, $T = 312$ und $(d \Delta v/dT) = -0,0008$ der Wert $-0,0000025$, während das Doppelte des Coefficienten b der Interpolationsformel für die Schmelzcurve des Präparates A $-0,0000027$ beträgt.

Im Tripelpunkt bei 62,8° und 2196 kg ergibt sich $\Delta v_{01} = 0,0273$. Nimmt man die oben für Δv_{02} und Δv_{12} bestimmten Werte als auch für den Tripelpunkt geltend an, so müsste die Gleichung $\Delta v_{02} = \Delta v_{01} + \Delta v_{12}$ erfüllt sein; derselben wird, da der Wert Δv_{01} zu klein ist, nur angenähert

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. 61. p. 527. 1897.

2) A. Wyscheslawceff, Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 34. I. p. 41. 1902.

3) O. Petterson, Journ. prakt. Chem. 24. p. 129. 1884; J. F. Eykmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 3. p. 209. 1889.

genügt: $0,063 = 0,027 + 0,032$. Jedenfalls ist im Tripelpunkt die Volumenänderung beim Schmelzen der Krystallart I nicht wesentlich von der Volumenänderung bei ihrer Umwandlung verschieden. Da ferner das dT/dp der Umwandlungscurve (12) des Präparates *A* einen sehr grossen Wert 2,0 bis 4,0 hat, so folgt für die entsprechende Umwandlungswärme r_{12} ein sehr geringer Wert, 0,12—0,06 g-Cal. Für das reinere Präparat *C* ist dT/dp noch grösser und dementsprechend die Umwandlungswärme noch kleiner als 0,06 g-Cal. Man könnte r_{12} auch mit Hülfe der für den Tripelpunkt gültigen Gleichung $r_{01} + r_{02} + r_{12} = 0$ bestimmen, doch sind die Fehler der grossen Werte von r_{01} und r_{03} im Vergleich zum kleinen Wert r_{12} zu erheblich.

Der Einfluss fremder Stoffe auf die Coordinaten eines Tripelpunktes mit zwei Krystallphasen.

Bezeichnen c_0 , c_1 und c_2 die Concentrationen des fremden Stoffs in den drei Phasen: Flüssigkeit und zwei Krystallarten, A_p die osmotische Arbeit beim isothermen Transport der Gewichtseinheit des Lösungsmittels durch eine semipermeable Wand unter dem äusseren Druck p , in die Lösung von der Concentration 1, so sind die durch Zusatz des fremden Stoffs hervorgebrachten Aenderungen der Gleichgewichtstemperatur auf den drei Gleichgewichtscurven ($p = \text{const.}$) gegeben durch

$$(1) \quad \begin{cases} A_{01} t_p = (c_0 - c_1) A_p \frac{T_p}{r_{01 p}}, & A_{02} t_p = (c_0 - c_2) A_p \frac{T_p}{r_{02 p}}, \\ A_{12} t_p = (c_1 - c_2) A_p \frac{T_p}{r_{12 p}}. \end{cases}$$

Ist der fremde Stoff nur in der Flüssigkeit löslich, so sind $c_1 = c_2 = 0$ und es folgt:

$$(2) \quad A_{01} t_p = c_0 A_p \frac{T_p}{r_{01 p}}, \quad A_{02} t_p = c_0 A_p \frac{T_p}{r_{02 p}}, \quad A_{12} t_p = 0.$$

In diesem Fall wird nur die Temperatur der beiden Curven, auf denen die Flüssigkeit im Gleichgewicht mit den Krystallen ist, erniedrigt, die Lage der Umwandlungscurve erleidet keinerlei Aenderung, weil der fremde Stoff nicht mit in das System eingeht. Die Verhältnisse in solch einem Falle

illustriert das Diagramm Fig. 2 für Drucke in der Nähe des Tripelpunktes. Die voll ausgezogenen Curven beziehen sich auf den chemisch homogenen Stoff, die gestrichelten auf das Gleichgewicht nach Zugabe eines fremden Stoffes. Die Umwandlungscurven fallen zusammen. Im Tripelpunkt hat man zwei Gefrierpunkterniedrigungen, je nachdem mit welcher der Krystallphasen 1 oder 2 die Lösung im Gleichgewicht ist. Schreibt man für diese beiden Erniedrigungen $ac = \Delta_{01} t_p$ und $ab = \Delta_{02} t_p$, so folgt aus (2):

Fig. 2.

$$(3) \quad \frac{\Delta_{01} t_{p_0}}{\Delta_{02} t_{p_0}} = \frac{r_{02} p_0}{r_{01} p_0} = \frac{\Delta v_{02} p_0 \left(\frac{dT}{dp} \right)_{01 p_0}}{\Delta v_{01} p_0 \left(\frac{dT}{dp} \right)_{02 p_0}}.$$

Wird im speziellen Falle (annähernd beim Phenol und beim Wasser) $r_{01} t_{p_0} = r_{02} t_{p_0}$, so ist $\Delta_{01} t_{p_0} = \Delta_{02} t_{p_0}$.

Um die Aenderungen des Gleichgewichtsdruckes durch Zusatz des fremden Stoffes zu erfahren, hat man zu berücksichtigen, dass $dp/dT = 43 r/\Delta v T$ ist, multiplicirt man die durch den Zusatz bewirkte Temperaturverschiebung mit dem entsprechenden Wert von dp/dT , so erhält man die Aenderungen des Gleichgewichtsdruckes bei constanter Temperatur $\Delta_{01} p_T$, $\Delta_{02} p_T$ und $\Delta_{12} p_T$.

Ist der Stoff nur in der Flüssigkeit löslich, so folgt:

$$(4) \quad \Delta_{01} p_T = 43 c_0 \frac{A_p}{\Delta v_{01} p_T}, \quad \Delta_{02} p_T = 43 c_0 \frac{A_p}{\Delta v_{02} p_T}, \quad \Delta_{12} p_T = 0,$$

und für den Tripelpunkt T_0 :

$$(5) \quad \frac{\Delta_{01} p_{T_0}}{\Delta_{02} p_{T_0}} = \frac{\Delta v_{02} p_{T_0}}{\Delta v_{01} p_{T_0}}.$$

Löst sich der fremde Stoff auch in den Krystallphasen, so ergibt sich für den Tripelpunkt (p_0 , T_0):

$$(6) \quad \frac{\Delta_{01} t_{p_0}}{\Delta_{02} t_{p_0}} = \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2} \cdot \frac{r_{02} p_0}{r_{01} p_0} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta_{01} p_{T_0}}{\Delta_{02} p_{T_0}} = \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2} \cdot \frac{\Delta v_{02} p_0}{\Delta v_{01} p_0}.$$

Beim Phenol ist, wie aus dem Realdiagramm Fig. 1 ersichtbar, $\Delta_{01} t_{p_0}/\Delta_{02} t_{p_0} = \frac{1}{2}$, ferner ist $r_{02} p_0 = r_{01} p_0$, in Folge dessen ist $c_1 = c_0/2$ und $c_2 = 0$. Die Folgerung, dass sich

die Schmelzcurve I, A (Fig. 1), auf eine feste Lösung bezieht, wird durch den vergeblichen Reinigungsversuch des Präparates A bestätigt (p. 251). Der fremde, im Präparat A enthaltene Stoff verteilt sich zwischen den Krystallen I und dem flüssigen Phenol zu gleichen Teilen. Dasselbe hat J. F. Eymann¹⁾ für den Teilungscoefficienten des m -Kresols zwischen den Phenolkrystallen I und ihrer Schmelze bei 40° und dem Druck $p=1$ gefunden. In den Krystallen II des Phenols ist der fremde Stoff jedenfalls weniger löslich.

Setzt man in die Gleichung (6) für das Verhältnis der Druckverschiebungen

$$c_1 = \frac{c_0}{2}, \quad c_2 = 0 \quad \text{und} \quad \frac{A_{02} p_0}{A_{01} p_0} = 2,$$

so folgt

$$\frac{A_{01} p_{T_0}}{A_{02} p_{T_0}} = 1,$$

während aus dem Realdiagramm für dieses Verhältnis 0,9 folgt.

Die Aenderung der Coordinaten der Umwandlungscurve durch Zusatz eines in den beiden Krystallarten löslichen Stoffes geben die Gleichungen:

$$(7) \quad A_{12} t_p = (c_1 - c_2) A_p \frac{T_p}{r_{12p}} \quad \text{und} \quad A_{12} p_T = (c_1 - c_2) A_p \frac{43}{A_{v12p}}.$$

Ist der fremde Stoff in den beiden Krystallarten nicht löslich, oder verteilt er sich in beiden in gleicher Concentration, so werden durch solch einen Zusatz die Coordinaten der Umwandlungscurve nicht geändert. Ist die Concentration in der weniger dichten Krystallphase grösser als in der dichteren, $c_1 > c_2$, so wird die Umwandlungscurve zu höheren Drucken verschoben und die Umwandlungstemperatur erniedrigt. Der umgekehrte Fall kommt wohl sehr selten vor. Die Aenderungen der Gleichgewichtstemperaturen beim gleichen Druck können auf den drei Gleichgewichtscurven sehr verschieden sein: Es erniedrigt im Tripelpunkt die kleine Beimengung des Präparates A die Gleichgewichtstemperatur auf der Schmelzcurve der Krystalle I um 1° , auf der Schmelzcurve der Krystallart II um 2° und auf der Umwandlungscurve um etwa 20° .

1) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 339. 1890.

Die Umwandlungen der beiden Krystallarten unterhalb 30° .

Die Fortsetzung der Umwandlungcurve (1, 2) unterhalb 30° übersieht man im Diagramm Fig. 3. Während bei Tem-

Fig. 3.

peraturen über 30° bei Volumenänderungen des Systems, in dem beide Krystallarten I und II vorhanden sind, der Druck, sei es fallend oder steigend, sich auf fast denselben Gleich-

gewichtsdruck im Laufe von 10—20 Minuten einstellt, so bleibt schon bei 20° zwischen den steigend oder fallend erreichten Enddrucken auch nach $\frac{1}{2}$ Stunde eine Differenz von 28 kg. Mit sinkender Temperatur vergrössert sich diese Differenz schnell, und beträgt bei -21° schon 600 kg.

Die Umwandlungscurve der beiden Krystallarten bis gegen 30° ist eine Curve reversibeln Gleichgewichtes, bei niedrigeren Temperaturen spaltet sie sich in ein Bündel von Curven, die man als limitative bezeichnen kann. Im Zustandsfelde zwischen den beiden Limitcurven AC und BC sind zwei Phasen in engster Berührung miteinander beliebig lange Zeit coexistenzfähig, sie befinden sich in einem Pseudogleichgewicht. Wird der Druck bei Gegenwart beider Krystallarten etwas unter die Curve AC erniedrigt, so verschwindet nicht, wie bei einer solchen Druckänderung auf der Curve reversibeln Gleichgewichtes, die dichtere Phase vollständig, sondern nur ein Teil derselben wandelt sich um, indem der Druck aber seinen anfänglichen Wert nicht erreicht. Dasselbe beobachtet man bei der Wiederholung; mit Vergrösserung des Volumens oder der Menge der weniger dichteren Phase sinkt der Druck. Den Limitcurven links von AC sind die Mengen der weniger dichten Krystallart, bezogen auf die ganze vorhandene Menge, beigeschrieben. Steigert man in Gegenwart beider Phasen den Druck über die Limitcurve BC , so fällt der Druck langsam auf diese zurück, die Geschwindigkeit der Bildung der dichteren Krystallart ist aber hierbei sehr viel kleiner als auf der Curve reversibeln Gleichgewichtes. Wahrscheinlich spaltet sich die Curve BC bei niederen Temperaturen ebenfalls in ein Curvenbündel, oder der Limitdruck wird beim Verschwinden der weniger dichten Krystallart durch Volumenverminderung ebenfalls von der Menge der Phasen abhängig, sowie er es beim Verschwinden der Krystallart II durch Volumenvergrösserung ist.

Trotzdem im Zustandsfelde von 30° bis -21° und von 1 bis 3000 kg nur zwei Krystallarten absolut stabil sind, so haben wir doch drei verschiedene Zustandsfelder zu unterscheiden: 1. und 2. die Zustandsfelder, in denen ausschliesslich die Krystallart I bez. II stabil ist, 3. das Zustandsfeld, auf dem beide Krystallarten in Berührung miteinander stabil sind, das Feld der Pseudogleichgewichte. Auf dem inneren

Teil dieses Feldes ACB sind beide Krystallarten in beliebiger Menge bei den Zustandspunkten des Feldes in Berührung miteinander coexistent. Wird eine der Limitcurven AC oder BC des inneren Feldes der Pseudogleichgewichte überschritten, so verschwindet im allgemeinen keine der beiden Krystallarten vollständig, sondern ihre Menge nimmt entsprechend der Druckänderung ab.

Es ist wohl möglich, dass der Uebergang einer Umwandlungscurve reversibeln Gleichgewichtes in ein Zustandsfeld des Pseudogleichgewichtes eine ganz allgemeine Erscheinung ist, die immer auftritt, wenn sich nur die Gleichgewichtscurve über ein genügend grosses Temperaturintervall erstreckt. Hierzu ist aber bei leicht schmelzbaren Stoffen notwendig, dass die Umwandlungscurve recht steil verläuft, oder dass Δv im Vergleich zur Umwandlungswärme gross ist.

Bei der Umwandlung¹⁾ des gewöhnlichen Eises in das Eis II wurde bemerkt, dass sich die Enddrucke nach einer Volumenvergrösserung von denen nach einer Volumenverkleinerung desto mehr unterscheiden, je tiefer die Temperatur sinkt. Bei -80° betrug dieser Unterschied schon 100 kg. Demnach wäre hier der Beginn des Zustandsfeldes der Pseudogleichgewichte erreicht und da die Limitcurven AC , wie beim Phenol ersichtlich, ziemlich stark sich zur T -Axe hin krümmen, so wäre es wohl möglich, das Eis II, nachdem man dasselbe bei -80° durch Druckerhöhung bis auf 2400 kg gebildet hat, in flüssiger Luft unter diesem Druck abzukühlen und dann nach Druckerniedrigung auf 1 kg dem Druckcylinder zu entnehmen, beim Erwärmen würde es in gewöhnliches Eis übergehen.

Ein drittes Beispiel des Pseudogleichgewichtes ist früher²⁾ beim Jodsilber gefunden worden, vgl. Fig. 8 und die Tafel ebendasselbst. Bei den Drucken der Curve 4, Fig. 8 beginnt die Umwandlung des gewöhnlichen Jodsilbers in eine dichtere Krystallart, diese Umwandlung wird aber nicht bei den Drucken der Curve 4 vollständig, sondern schreitet nur weiter, wenn der Druck wieder erhöht wird, und die Umwandlung wird erst vollständig, wenn der Druck allmählich von der Curve 4 auf

1) Ann. d. Phys. 2. p. 14. 1900.

2) Wied. Ann. 68. p. 645. 1899.

den der Curve 2, also um 200 bis 400 kg gestiegen ist. Zwischen diesen beiden Limitcurven für die Mengen 0 und 1 der dichteren Krystallart liegen die Limitcurven der übrigen Mengenverhältnisse beider Krystallarten. Es entspricht dieses Bündel von Limitcurven der limitativen Curve BC beim Phenol. Die Limitcurven, welche der entgegengesetzten Umwandlung entsprechen, also die der Curve AC beim Phenol analogen, konnten beim Jodsilber nicht bestimmt werden, weil die Rückverwandlung sehr schnell während der Volumenvergrößerung vor sich geht.

Durchschneidet man bei der Volumenänderung ein Bündel von Limitcurven, so trifft man auf Verhältnisse, die ganz analog sind denen bei der Schmelzung oder Krystallisation von Lösungen (Zweistoffsystemen). Bei der umgekehrten Volumenänderung ist aber der Process auf demselben Wege nicht reversibel. Man bemerkt, dass die beschriebenen Thatsachen in allen Hauptpunkten der von Hrn. P. Duhem¹⁾ aufgestellten Theorie der Pseudogleichgewichte, einer wesentlichen Vervollständigung der Gleichgewichtslehre, entsprechen.

Vor kurzem hat Hr. P. Duhem²⁾ die von ihm entwickelte Lehre vom Pseudogleichgewicht auf die Schmelzcurve zu übertragen gesucht. Obwohl man nach den oben beschriebenen Erfahrungen über den Wert dieser Lehre auch für die Schmelzung und die Umwandlung polymorpher Krystallarten nicht mehr im Zweifel sein kann, so muss doch eine leichte Aenderung der Anwendungen Hrn. P. Duhem's eben auf Grundlage jener Erfahrungen vorgenommen werden. Fig. 4 giebt die beiden neutralen Curven AB , auf der $\Delta v = 0$, und CD auf der $r = 0$.

Die ideale Form der Schmelzcurve wird durch $s_1 s_2 s_3 s_4$ angedeutet. (Die Dampfspannungscurven fallen mit der T -Axe zusammen.) Nun nimmt Hr. P. Duhem an, dass schon auf dem steigenden Ast der Schmelzcurve s_1 die Spaltung der

Fig. 4.

1) P. Duhem, l. c.

2) P. Duhem, Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles (1) 6. (J. Bosscha-Band) p. 99. 1901.

Curve reversibeln Gleichgewichtes eintritt. Man hätte dann das Feld der Pseudogleichgewichte für den isotropen und den krystallisirten Zustand zwischen der von Hrn. P. Duhem angedeuteten Limitcurve $\alpha\beta\gamma$, und einer anderen, nicht angedeuteten, die wohl $s_1 s_2 s_3 s_4$ umschliesst. Dieser Annahme widerspricht aber die specielle Erfahrung: bei einigen Stoffen ist der grösste Teil des Quadranten s_1 der Schmelzcurve durchgemessen worden, ohne auf eine Andeutung der beginnenden Irreversibilität des Schmelzvorganges zu stossen. Jene Annahme widerspricht aber auch einer allgemeinen Erfahrung, die auch von Hrn. P. Duhem den Anwendungen seiner Theorie zu Grunde gelegt worden ist, nämlich der, dass die Irreversibilität auf einer Gleichgewichtscurve nur eintritt, wenn man sich auf der Gleichgewichtscurve zu niederen Temperaturen bewegt. Dementsprechend kann die Spaltung der Gleichgewichtscurve erst im zweiten oder dritten Quadranten eintreten, dann spaltet sich das Curvenstück $s_2 s_3$ in die beiden Limitcurven ca und cb , wie angedeutet; zwischen diesen beiden Curven liegt dann das innere Gebiet der Pseudogleichgewichte zwischen Krystallisirtem und Amorphem. In dieser etwas veränderten Anwendung wird wohl die fruchtbare Idee Hrn. P. Duhem's nicht ohne Folgen für das Verständnis der noch so wenig studirten Gleichgewichte zwischen Krystallen und ihren amorphen Schmelzen sein.

In Anlass einer Bemerkung Hrn. P. Duhem's (l. c. p. 96), die ihren Ursprung in einem ziemlich verbreiteten Irrtum hat, muss darauf hingewiesen werden, dass aus den Bestimmungen des Verlaufes der Schmelzcurven von Damien und Demerliac nicht auf das Auftreten eines Maximums auf den Schmelzcurven geschlossen werden kann; da diese Bestimmungen ganz ausserordentlich unrichtig sind, so kann auf Grund derselben überhaupt Nichts über die Coordinaten der Schmelzcurven gesagt werden. Die Gründe für die Existenz eines solchen Maximums sind in folgenden Thatfachen, die vom Verfasser festgestellt wurden, zu sehen.

1. Ist die Compressibilität des Krystallisirten in demselben Zustandspunkte immer kleiner als die der Schmelze, was bei hohen Drucken zu einem Schneiden der Isothermen des Krystallisirten und der Flüssigkeit führt.

2. Δv nimmt mit steigender Temperatur auf der Schmelzcurve im ersten Quadranten immer ab, während die Schmelzwärme sich wenig ändert, bei einigen Stoffen sogar etwas steigt.

3. Bei keiner Schmelzcurve wurde ein positives $d^2 T/dp^2$ constatirt. Viele Schmelzcurven krümmen sich sehr deutlich zur Druckaxe, nur bei wenigen Curven ist der Verlauf bis 3000 kg so geradlinig, dass ihre Krümmung für dies Druckintervall nicht merkbar ist.

4. Hält man daran fest, dass nur mit fallender Temperatur der Uebergang einer Gleichgewichtscurve in ein Feld des Pseudogleichgewichtes sich vollzieht, so kann man in der Thatsache der Existenz solcher Pseudogleichgewichte zwischen Krystallisirtem und Amorphem den Hinweis auf die Existenz eines Maximums der Schmelzcurven erblicken.

Ein hypothetisches Zustandsdiagramm.

Es giebt Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur in zwei Krystallformen bekannt sind, die sich aber auch in Berührung miteinander nicht umwandeln, sodass man im Zweifel ist, welche der beiden Formen die stabilere ist. Erhitzt man die dichtere Form, so geht sie in die weniger dichte über, bei der Abkühlung tritt aber nicht die Rückumwandlung ein. Zu dieser Klasse von Stoffen gehört das Calciumcarbonat, das als Calcit und Aragonit aus Lösungen krystallirt. Erhitzt man den Aragonit, so wird er bei schwacher Rotglut trübe und zerfällt ohne Gewichtsverlust zu einem Pulver.¹⁾ Die Energiedifferenz zwischen Calcit und Aragonit ist klein und beträgt nach Le Chatelier²⁾ bei 20° 6 g-Cal. pro 1 g. Das Volumen des Kalkspates bei 20° beträgt 0,367 ccm pro 1 g, das des Aragonits 0,340 ccm. Die Analogie des Verhaltens des Aragonits II und des Calcits I mit den beiden Krystallarten des Phenols springt in die Augen (Fig. 5). Ueberschreitet die Temperatur die Grenze *AC* des Pseudogleichgewichtes, so tritt

1) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **21**. p. 157. 1831; G. Rose, Pogg. Ann. **42**. p. 360. 1837.

2) H. Le Chatelier, Compt. rend. **116**. p. 390. 1893.

die Umwandlung des Aragonits in Calcit ein. Die Umwandlung des Calcits in Aragonit könnte erst nach Ueberschreitung der Limitcurve CB oder der Umwandlungscurve (1, 2) eintreten.

Dieses Diagramm gilt auch wahrscheinlich für den Kohlenstoff, als Graphit I und als Diamant II. Nach Moissan¹⁾ geht der Diamant in der Nähe von 3000° in Graphit über. Das Volumen des Graphits beträgt bei 20° 0,45 ccm pro 1 g und das des Diamants 0,28 ccm. Gegenüber dieser grossen Volumenänderung ist die Umwandlungswärme von Diamant in Graphit 42 Cal. pro 1 g (Berthelot) nicht erheblich.

Fig. 5.

Beide Stoffe, das Calciumcarbonat und der Kohlenstoff, krystallisiren bei gewöhnlichem Druck aus Lösungsmitteln in beiden Krystallarten. Aragonit aus heissen wässrigen Lösungen, Calcit aus kalter (G. Rose), Graphit krystallisirt bei langsamer Abkühlung aus Eisen, Diamant bei schneller Abkühlung (Moissan).

Für einige Stoffe ist auch nach einer Drucksteigerung ein dauernder Uebergang in eine dichtere Krystallart bekannt geworden. Nach W. Spring²⁾ vergrössern Chlor, Brom, Jodkalium unter dem Drucke von 10 000 Atm. ihr spezifisches Gewicht erheblich. Ob diese Zunahme der Dichte beim Erhitzen verschwindet, ist bisher leider nicht untersucht worden.

Beim Erhitzen vieler amorpher Stoffe tritt ein einmaliges Erglühen, also eine starke Wärmeabgabe unter bleibender Contraction ein. Zum Beispiel bei der Titansäure, Tantalssäure, Eisenoxyd, Chromoxyd, antimonsaurem Kupferoxyd, verschiedene Metallsulfide etc., und nach Th. Scheerer³⁾ beim Gadolinit, Orthit, Allanit gewisser Fundstätten. Es handelt

1) H. W. Bakhuis Rozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte p. 179. 1901.

2) W. Spring, Rapports présentés au Congrès international de Physique 1. p. 402. 1900.

3) Th. Scheerer, Pogg. Ann. 51. p. 493. 1840.

sich in diesen Fällen wahrscheinlich um Krystallisation bei Ueberschreitung der Limitcurve des Zustandsfeldes der Pseudogleichgewichte zwischen Krystallisirtem und Amorphem.

Klassifikation der Gleichgewichtszustände, die bei einem chemisch homogenen Stoff beobachtet werden können.

I. Der Stoff ist nur in einer Phase vorhanden:

a) absolut stabile Zustände; Gleichgewichtsorte: Felder,
1. gasförmig, 2. flüssig, 3. amorph fest (glasig)¹⁾,
4. krystallisirt in verschiedenen polymorphen Krystallarten;

b) nicht absolut stabile Zustände; Gleichgewichtsorte: Felder,

1. gasförmig im Zustandsfelde des Krystallisirten oder der Flüssigkeit, 2. flüssig oder amorph im Zustandsfelde des Gasförmigen oder Krystallisirten, 3. krystallisirt in Formen, die im Zustandsfelde des absolut stabilen Krystallisirten nicht absolut stabil sind²⁾ (monotrop).

II. Der Stoff ist zwischen zwei Phasen verteilt, Gleichgewichtsorte: Curven; beim Pseudogleichgewicht: Felder,

a) in ein und demselben Zustandspunkte reversible Gleichgewichte auf den Dampfspannungscurven des Flüssigen und Krystallisirten, auf den Schmelz- und Umwandlungscurven polymorpher Krystallarten;

b) in ein und demselben Zustandspunkte *nicht* reversible Gleichgewichte, Pseudogleichgewichte; realisirt bei polymorphen Krystallarten, von denen jede ihr Feld absolut

1) Absolut stabile Zustände des Amorphen sind wohl nur beim Borsäureglase B_2O_3 anzunehmen. Dieser Stoff ist bisher, trotzdem er ein Product der Technik ist, nie krystallisirt, sondern immer nur als Glas erhalten worden. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich in dem Glase oder der Flüssigkeit unter dem gewöhnlichen Druck noch einmal ein Keim eines Krystalles bilden wird, ist also gering. Viele glasartige Stoffe, Borate, Silicate, Titanate etc. sind bei Zimmertemperatur so stabil, dass sie sich auch in Berührung mit der krystallisirten Phase in langer Zeit nicht umwandeln, doch fehlen diesen Stoffen die Merkmale absoluter Stabilität.

2) Bisher sind Krystalle im Zustandsfelde des Dampfes und ihrer Schmelze nicht realisirt worden. Im Zustandsfelde des Amorphen werden sie sich wahrscheinlich realisiren lassen.

stabiler Zustände hat, wahrscheinlich auch beim Amorphen und Krystallisirten auf dem fallenden Ast der Schmelzcurve.

III. Der Stoff ist in drei verschiedenen Phasen verteilt; Gleichgewichtsorte: Punkte.

In Tripelpunkten sind bisher realisirt: 1. eine gasförmige, eine flüssige und eine krystallisirte Phase, 2. eine gasförmige und zwei krystallisirte Phasen, 3. eine flüssige und zwei krystallisirte Phasen, 4. drei krystallisirte Phasen.

Bemerkungen über das Erdbeben und den Vulcanismus.

Mit Lord Kelvin¹⁾ setzt man voraus, dass das Innere der Erde aus „festen“ Stoffen, deren innere Reibung grösser als die des Glases ist, besteht. Diese Stoffe können im Innern amorph fest sein, in den oberen Schichten sind sie aber wohl hauptsächlich krystallisirt. Da die Temperatur des tiefen Inneren für lange Perioden als constant betrachtet werden kann und da ferner die Beobachtungen über die Wirkungen von Erdbeben gelehrt haben, dass ihre Epicentren immer in geringer Tiefe (bis zu 40 km) liegen, so kann die eventuelle Krystallisation eines vielleicht amorphen Erdinnern erst für spätere Epochen der Erdgeschichte in Betracht kommen. Die Vorgänge aber, welche die Erscheinungen des Erdbebens und des Vulcanismus veranlassen, gehen in der äussersten Erdkruste in krystallisirten Stoffen vor sich. Betrachtet man diese Vorgänge als Umwandlungen polymorpher Krystallarten, so findet man in ihnen eine Ursache, welche jenen Erscheinungen genügt.

Da schon bei den leicht schmelzbaren Stoffen häufig Umwandlungen in polymorphe Krystallarten eintreten, so ist es sehr wahrscheinlich, dass bei den schwer schmelzbaren Stoffen erst recht solche Umwandlungen vorkommen werden, diese Vermutung scheint sich in der That zu bestätigen.

Wird bei der Abkühlung eine Umwandlungscurve überschritten, so kann, wenn die spontane Bildung der neuen

1) W. Thomson u. P. G. Tait, Handbuch der theoret. Physik 1. 2. p. 402 ff. 1871.

dichteren oder weniger dichten Krystallart gleich nach der Ueberschreitung der Temperatur der Umwandlungscurve in vielen Punkten der Masse eintritt, die Umwandlung langsam, entsprechend dem Wärmeabfluss, vor sich gehen. Einer solchen Umwandlung grösserer Massen eines Stoffs im Inneren der Erde entspricht eine säculare Senkung oder Hebung eines Teiles des Niveaus.

Treten aber Verzögerungen der spontanen Bildung der neuen Krystallart ein, so muss die Folge ihrer Bildung ein Erdstoss sein. Es kann bei den Umwandlungen wenig, aber auch viel Wärme frei werden. Im letzteren Falle könnten durch Temperatursteigerung auf einen Punkt der Umwandlungscurve, verbunden mit adiabatischer Compression, bei der mit Dilatation vor sich gehenden Umwandlung leichter schmelzbare Massen zum Schmelzen kommen und als Lava emporgepresst werden.

Wären die Zustandsdiagramme zahlreicher hochschmelzender Stoffe bekannt, und wäre die Lage des Erdbebenepicentrums, aus dem der Druck und die Temperatur der Umwandlung folgt, gegeben, so hätte man in manchen Fällen die Daten zur Bestimmung der Art des Stoffes, dessen Umwandlung das Erdbeben verursacht. Aus geologischen Begleiterscheinungen könnte vielleicht auch auf die Energie- und Volumenänderung bei der Umwandlung geschlossen werden, und aus diesen weitere Daten zur Controle abgeleitet werden.

Eine partielle Analyse der uns nicht zugänglichen Erdschichten auf Grund umfassender seismischer Beobachtungen und Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen der hier in Betracht kommenden Stoffe ist ein Zukunftsproblem, dessen Lösung nicht unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstehen.

Dorpat, im Mai 1902.

(Eingegangen 9. Juni 1902.)