



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

**Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und  
ihre Anwendung auf Probleme der Mineralogie,  
Petrographie und Geologie**

**Marc, Robert**

**Jena, 1911**

I. Vorlesung:

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-77915](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-77915)

## Vorlesung I.

# Der Begriff des Gleichgewichts in der Chemie.

### Literatur.

Ostwald, Handbuch der Allgemeinen Chemie II, 2, 296.

Nernst, Theoretische Chemie, VI. Aufl., 435 ff.

v. t'Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik.

S. Carnot, Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers, Ostwalds Klassiker, Nr. 37.

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik I, 206 ff.

M. H.! Alles fließt, alles verändert sich. Das war bereits eine Beobachtung, die den Alten nicht entgangen ist. Das ist eine Tatsache, von der die geologischen Schichtenfolgen, von der die kosmischen Gesteinsproben, die auf unsere Erde niederfallen, von der die Beobachtungen unserer Fernrohre und Spektralapparate ein beredtes Zeugnis ablegen. Wohin aber alles fließt, d. h. in welchem Sinne sich alle irdischen und kosmischen Vorgänge abspielen, das konnten die Alten in ihrer mehr philosophischen Art, die Dinge zu betrachten, nicht ergründen. Das zu ermitteln blieb unserer realistisch-naturwissenschaftlichen Zeit vorbehalten.

Es war in erster Linie der Franzose Carnot, dem das Verdienst zukommt, Klarheit hierüber erlangt zu haben. Wir können die durch seine Betrachtung geschaffene Erkenntnis vielleicht am einfachsten folgendermaßen zusammenfassen: Wenn irgendeine Änderung stattfindet, wenn sich irgendein Vorgang abspielt, ohne daß äußere Kräfte denselben hervorrufen, so vollzieht sich dieser Vorgang stets so, daß die Arbeitsfähigkeit des sich ändernden Systems abnimmt.

Jedes System, gleichgültig welcher Art es ist, besitzt eine bestimmte Menge von Arbeitsfähigkeit und wenn es arbeitet, so nimmt

dieselbe dauernd ab, bis sie schließlich den Wert Null erreicht. Von einem System mit der Arbeitsfähigkeit Null sagen wir, es befinde sich im Gleichgewicht. Es nähert sich also jedes System, das sich freiwillig verändert, einer Gleichgewichtslage. Ist dieselbe erreicht, so ist jeder freiwillige Vorgang unmöglich.

Nun sehen wir aber fortwährend, daß sich auf der Erde sowie im gesamten Weltall chemische und mechanische Vorgänge abspielen und wir möchten daher geneigt sein, anzunehmen, daß überhaupt nirgends Gleichgewicht herrscht.

Mit dieser Annahme treffen wir zweifellos das Richtige. Solange noch Leben und Bewegung, solange noch Wärme und Kälte bestehen, solange können wir zwar nicht von einem absoluten Gleichgewicht, wohl aber von relativen Gleichgewichten reden.

Eine Wage, die beiderseits gleich belastet ist, erscheint uns im Gleichgewicht; sie wäre es, wenn nicht der Balken, an dem sie hängt, wenn nicht die Bestandteile der Wage selbst chemischen und mechanischen Veränderungen ausgesetzt wären. Stellen wir die Wage daher aus absolut dauerhaftem starrem Material her, und isolieren wir sie vollständig von jeder Berührung mit der Außenwelt, so ist sie für die Ewigkeit im Gleichgewicht. Da dieses aber nicht möglich ist, so wird sich allmählich der Wagebalken verbiegen oder er wird durchrosten oder die Unterlage wird nachgeben und das Gleichgewicht wird sich verschieben.

Ein chemisches Beispiel dürfte hier von Nutzen sein. Es ist bewiesen worden, daß Aragonit (Kalziumkarbonat) sich mit der Zeit in Kalkspat umwandelt. Kalkspat ist die stabile, Aragonit die labile Form. Nehmen wir an, was nicht erwiesen, wohl aber wahrscheinlich ist, daß Kalkspat überhaupt die stabilste Form ist, die das Kalziumkarbonat als solches annehmen kann, dann müßten wir diesen Kalkspat noch nach einer Ewigkeit unverändert wiederfinden. Dies würden wir auch, wenn es uns gelänge, ihn von der Berührung mit der Außenwelt vollständig abzuschließen. Dies aber ist nicht möglich und in der Natur sicherlich nicht der Fall. Und so tropft der Regen auf den Kalkspat nieder und er ist gezwungen, sich mit dem Regenwasser ins Gleichgewicht zu setzen und eine gesättigte Lösung zu bilden, oder Säuerlinge sprudeln über ihn weg und der Kalkspat muß sich ins Gleichgewicht mit ihnen setzen und Bikarbonatlösung bilden. Die mit Kalkspat oder Bikarbonat geschwängerten Wasser aber strömen dem Meere zu. Hier wird das Wasser und mit ihm das gelöste Karbonat von kleinen Lebewesen aufgenommen; letzteres bildet das Knochen-

gerüst dieser Lebewesen, bleibt bei deren Absterben als Aragonit zurück und bildet als solcher die Korallenriffe des Meeres. Hier kann er sich langsam wieder in Kalkspat umwandeln; und tatsächlich bestehen die Korallen älterer Formationen sämtlich aus Kalkspat.

So sehen wir, wie der stabile Kalkspat in den labileren Aragonit übergehen kann, ein Vorgang, der ermöglicht wird durch das Getriebe der Außenwelt und der scheinbar dem oben ausgesprochenen Gesetz widerspricht, aber eben nur scheinbar; denn in Wahrheit ist die gesamte freie Energie der Welt, die Arbeitsfähigkeit derselben durch diesen Vorgang geringer geworden. Die Welt ist ihrem Tode, d. h. dem allgemeinen Gleichgewicht einen Schritt näher gerückt, wenn auch um einen relativ äußerst geringen Betrag.

Wenn wir daher in unseren Betrachtungen von Gleichgewichten reden, so müssen wir uns stets das System, das wir eben betrachten, von jeder Berührung mit der Außenwelt abgeschlossen denken, wenn unsere Betrachtung zu einem Resultate führen soll. Wir können dann die einzelnen Faktoren, die auf unser Gleichgewicht einen Einfluß haben können, in diese Absperrung Stück für Stück hereinlassen und ihren Einfluß analysieren. Haben wir einmal den Aragonit in Kalkspat sich umwandeln sehen, so wissen wir, daß letzterer in unserer ewigen Isolierzelle ewig im Gleichgewicht bleiben, sich nie wieder in Aragonit verwandeln wird. Lassen wir nun von außen in diese Isolierzelle Wasser hineintreten, so sehen wir, wie dieses durch einen freiwilligen Vorgang von dem Kalkspat bis zu einem gewissen Quantum aufnimmt und so ein neues Gleichgewicht zwischen Kalkspat und seiner gesättigten wäßrigen Lösung zustande kommt. Wir öffnen jetzt von neuem die Tore unserer gedachten Isolierzelle und lassen Kohlensäure hinzutreten. Wieder findet ein freiwilliger Vorgang statt, das Wasser nimmt Kohlensäure auf und bildet mit dem kohlensauren Kalk lösliches Bikarbonat, mit dem es sich sättigt. Nach einiger Zeit tritt Ruhe ein und wieder haben wir ein ewiges Gleichgewicht, sofern nur unsere Isolierzelle dicht hält.

Noch vor einem anderen Fehler müssen wir uns hüten. Aus der Tatsache allein, daß ein Stoff, daß irgend eine Erscheinung scheinbar sehr lange Zeiten besteht, dürfen wir nicht folgern, daß dieselben sich im Gleichgewicht befinden. Schon bei unserem Kalkspat haben wir in dieser Hinsicht eine nicht bewiesene Annahme gemacht. Es ist keineswegs ausgeschlossen, daß auch in unserer Isolierzelle der Kalkspat eine Umwandlung erfährt in eine andere noch beständigere, uns noch nicht bekannte Form. Weder die Tatsache, daß wir eine solche

Umwandlung nicht beobachten können, noch das Vorkommen des Kalkspates in den geologisch ältesten Zeiten ist ein Beweis gegen diese Möglichkeit, denn auch der Aragonit ist viele tausende von Jahren alt und zeigt vielfach noch keine Spur von einer Umwandlung. Ebensogut aber wie es möglich ist, daß eine Umwandlung viele tausende von Jahren braucht, ebensogut kann sie auch Jahrmilliarden in Anspruch nehmen.

Aus dem genannten Beispiel geht also hervor, daß wir in allen Fällen nur mit Einschränkung von Gleichgewichten reden dürfen. Die Zeit, die ein System scheinbar unverändert bleibt, ist aber unter keinen Umständen ein Kriterium für das Gleichgewicht. Wir werden im weiteren Verlaufe dieser Vorlesung solche Kriterien kennen lernen.

Wir wollen zunächst die einzelnen möglichen Fälle chemischer Gleichgewichte besprechen. Schon das Wort Gleichgewicht legt einen Vergleich mit der Mechanik nahe und ich will daher einmal an dieser anschaulicheren Wissenschaft die verschiedenen Fälle mit Ihnen durchgehen.

Sie sehen hier (Fig. 1) zunächst eine Spiralfeder, die absolut elastisch zu denken ist. An dieser Feder hängt ein Gewicht, durch welches dieselbe eine ganz bestimmte Dehnung erfährt. Die nach oben wirkende Kraft der Feder und die nach unten wirkende Kraft der Schwere halten sich gegenseitig das Gleichgewicht. Erhöhe ich die nach unten wirkende Komponente durch Auflegung eines Übergewichtes, so erfährt das Gleichgewicht eine meßbare endliche Verschiebung. Entferne ich das Übergewicht wieder, so kehrt die Feder wieder in ihre alte Gleichgewichtslage zurück. Bereits ein sehr kleines, theoretisch ein unendlich kleines Übergewicht genügt, um das Gleichgewicht zu verschieben. Die Verschiebung wird aber entsprechend sehr klein bzw. unendlich klein sein. In allen Fällen sucht das System nach Entfernung des Übergewichtes seine alte Gleichgewichtslage wieder auf.

Hier (Fig. 2) sehen Sie eine Rolle, die wir als absolut reibungslos laufend ansehen wollen. Über die Rolle hängen an einem gewichtslos zu denkenden Faden zwei absolut gleiche Gewichte. Dieses System ist in jeder Stellung im Gleichgewicht; bringen wir aber auf das eine Gewichtsstück nur ein unendlich kleines Übergewicht, so wird das Gleichgewicht vollständig gestört. Das Gewicht sinkt vollständig zu Boden. Entferne ich das Übergewicht, so herrscht wieder Gleichgewicht und bringe ich es nun auf das andere Gewichtsstück, so sinkt wiederum dieses vollständig.

Die beiden Fälle unterscheiden sich in einem wesentlichen Punkte. In dem ersteren bringt eine unendlich kleine Änderung einer der

beiden Kräfte eine unendlich kleine, eine endliche Änderung, eine endliche Verschiebung des Gleichgewichtes hervor; in dem andern Falle entspricht einer unendlich kleinen Änderung einer der sich das Gleichgewicht haltenden Kräfte eine vollständige Verschiebung des Gleichgewichtes.

Beide Fälle haben aber andererseits auch einen ganz wesentlichen Punkt gemeinsam: Verstärkt man die eine der wirkenden Kräfte um einen unendlich kleinen Betrag, so vollzieht sich der Vorgang in der einen Richtung; schwächt man sie um ebensoviel, oder, was das gleiche bedeutet, verstärkt man die Gegenkraft, so vollzieht sich der Vorgang

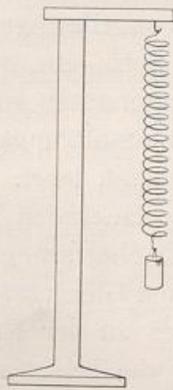


Fig. 1.

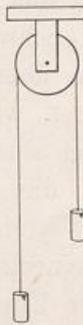


Fig. 2.

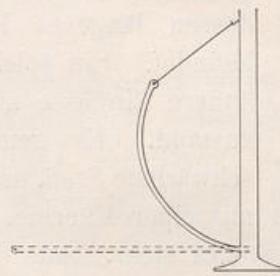


Fig. 3.

in der entgegengesetzten Richtung. Wir sagen, der Zustand resp. der Vorgang ist umkehrbar oder reversibel. Hier haben wir nun das gesuchte Kriterium für den wahren Gleichgewichtszustand: die Umkehrbarkeit. Nur da handelt es sich um ein wahres Gleichgewicht, wo der Zustand durch eine unendlich kleine Kraft in der einen Richtung und durch eine unendlich kleine Gegenkraft in der anderen Richtung geändert werden kann.

Ganz anders verhält sich diese gespannte Uhrfeder hier (Fig. 3), die durch einen Faden in ihrer Lage festgehalten wird. Auch dieses System scheint sich dauernd in Ruhe zu befinden. Tatsächlich ist dies nicht der Fall, denn durch die dauernde Wirkung der Feder erfährt der Faden eine, wenn auch zunächst unmerkliche Dehnung, und denken wir uns die Kraft der Feder ständig gleichbleibend, so muß schließlich der Faden dieser dauernden Beanspruchung nachgeben und dann strebt die Feder mit großer Kraft einer neuen Ruhelage zu. Was aber die Feder vielleicht erst in hunderten von Jahren fertig bringen würde, das vermögen wir durch ein Streichholz, durch eine

Schere oder einen Tropfen Säure in wenigen Sekunden zu bewirken. Auch hier vermögen wir also durch einen praktisch unendlich kleinen Einfluß den Zustand vollständig zu verschieben. Was aber den Zustand der gespannten Feder von den beiden früher betrachteten Fällen wesentlich unterscheidet, das sind vor allen Dingen zweierlei Tatsachen: erstens steht die Energie, mit der die Feder ihrer neuen Ruhelage zustrebt, in gar keiner Beziehung zu der Kraft, die erforderlich war, sie aus der ersten Lage zu entfernen und zweitens vermag die gleiche äußerst kleine Kraft, die die erste Ruhelage gestört hat, dieselbe keineswegs wieder herzustellen. Der Zustand ist nicht umkehr-



Fig. 4.

bar. Es handelt sich also im Fall der gespannten Feder nur um ein scheinbares, nicht um ein wahres Gleichgewicht.

Schließlich sehen Sie hier (Fig. 4) noch ein viertes System. Ein Stab, dessen Schwerpunkt unterstützt ist und dessen längeres Ende sich über dem Unterstützungspunkt befindet. Ein solcher Stab ist, wie die Mechanik lehrt, wenn äußere Einflüsse ausgeschaltet sind, in einem dauernden Ruhezustand. Es genügt aber die leiseste Erschütterung, der schwächste Stoß, und der Stab strebt einer neuen Gleichgewichtslage zu mit einer Energie, die in keinerlei Verhältnis zu der Energie des Anstoßes steht. Aus dieser Lage kann er nicht von selbst wieder in seine frühere Lage zurückgelangen. Es handelt sich also hier um einen nicht reversiblen Vorgang, um ein falsches Gleichgewicht. Einen solchen Zustand, der an und für sich dauernd, aber nicht reversibel ist, bezeichnet bekanntlich die Mechanik als metastabiles Gleichgewicht.

Alle die vier besprochenen Fälle haben ihre Analoga in der Chemie.

Als Beispiel für den Fall 1 betrachten wir Wasser, das in einem geschlossenen Raume in Berührung mit seinem Dampf steht. Steigern wir die Temperatur, so verdampft Wasser und es steigt infolgedessen der Druck des Dampfes, der einer weiteren Verdampfung entgegenwirkt. Kühlen wir wieder ab, so tritt Kondensation ein und der alte Zustand stellt sich wieder her. Jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Dampfdruck einer unendlich kleinen Änderung der Temperatur eine unendlich kleine Änderung des Dampfdruckes. Sie sehen ein vollständiges Analogon für das Gleichgewicht zwischen Spiralfeder und Gewicht.

Ein chemisches Beispiel für den Fall 2 bietet uns schmelzendes Eis dar. Die Temperatur dieses Eises beträgt bekanntlich bei Atmosphärendruck 0°. Erhöhen wir die Temperatur nur um einen äußerst

kleinen Betrag, so verschwindet sämtliches Eis und wir haben reines Wasser. Erniedrigen wir sie um ebensoviel, so verschwindet alles Wasser und wir haben reines Eis. Einem unendlich kleinen Einfluß entspricht also eine vollständige Änderung des Gleichgewichtes in der einen, einem unendlich kleinen entgegengesetzten Einfluß eine vollständige Änderung in der entgegengesetzten Richtung.

Für den Fall 3 haben wir zahlreiche Beispiele. Ein Häufchen Schießpulver ist einer solchen gespannten Feder vergleichbar. Scheinbar ist dasselbe im Gleichgewicht und dennoch müssen wir annehmen, daß es, wenn auch unendlich langsam, sich verändert und einer anderen Gleichgewichtslage zustrebt. Es genügt aber ein lokaler Stoß oder ein kleines Fünkchen und mit elementarer Gewalt erfolgt der vollständige Übergang in ein neues Gleichgewicht, aus dem nunmehr eine Rückkehr in den früheren Zustand nicht möglich ist. Der Vorgang ist irreversibel.

Auch für den Fall 4 hat man (und namentlich Ostwald ist der Hauptvertreter dieser Ansicht) chemische Analoga zu finden geglaubt, und zwar in den Überschreitungerscheinungen und deren Auslösung. Ich will hier nur einen einzelnen dieser Fälle anführen, mit dem wir viel operieren müssen; es ist die Übersättigung von Lösungen oder Unterkühlung von Schmelzen.

Ich habe hier in einem zugeschmolzenen Röhrchen etwas Natriumthiosulfat, gelöst in seinem eigenen Kristallwasser. Dieses steht schon 3 Tage unverändert. Dennoch müßte es bei der gegebenen Temperatur fest, kristallinisch, sein. Ich bin imstande dieses Präparat auch noch Jahre hindurch aufzubewahren, ohne daß Kristallisation eintritt. Es genügt aber ein einziges Körnchen Thiosulfat, um die ganze Masse alsbald zum Erstarren zu bringen und nun kehrt das Thiosulfat nicht freiwillig wieder in den flüssigen Zustand zurück. Ob hier tatsächlich im flüssigen Thiosulfat ein dauernder Zustand vorliegt, entsprechend dem in metastabiler Lage befindlichen Stabe oder ob hier kein Unterschied gegen den entsprechenden Fall 3 besteht, ob also die Kristallisation bei Abwesenheit eines Keimes nur zu langsam erfolgt, um beobachtet werden zu können, ist eine offene Frage. Doch sprechen gerade neuere Untersuchungen sehr für die Ostwaldsche Ansicht.

Wir wollen jedenfalls unter Gleichgewichten stets nur wahre reversible Gleichgewichte verstehen, wie sie in Fall 1 und 2 charakterisiert worden sind. Bei ihnen finden wir stets einen strengen Zusammenhang zwischen wirkender Kraft und Wirkung; bei den irreversiblen

Vorgängen aber, bei den falschen Gleichgewichten, besteht zwischen Kraft und Wirkung keinerlei Zusammenhang.

Sie sehen hier als einen letzten Vergleich zwei schiefe Ebenen (Fig. 5 *a*, *b*); in dem einen Falle (*b*) liegt ein Klotz oben vor der Ebene, ein kleiner Stoß genügt, um ihn zum Gleiten zu bringen und er rutscht freiwillig zu Tal. Hier besteht kein Zusammenhang zwischen Kraft und Wirkung. Ein Riesengletscher kann durch einen einzigen warmen Sommertag ins Gleiten kommen und auf seinem Wege Wälder forrasieren und Dörfer dem Erdboden gleich machen. Der Gletscher ist eben niemals in einem richtigen Gleichgewicht gewesen.

Liegt aber der Klotz wie in 5 *a* am Boden und wird nun von einer Kraft den Berg hinaufgeschoben, dann ist die Höhe, bis zu der er hinaufgeschoben wird, ein genaues Maß für die wirkende Kraft und wenn die Kraft nachläßt und der Klotz wieder hinabgleitet, so vermag er eine Arbeit zu leisten, die jener Kraft vollständig äquivalent ist.

Wir haben bisher ganz allgemein das Wesen der Gleichgewichte kennen gelernt; wir wollen noch einige spezielle Eigenschaften der chemischen Gleichgewichte betrachten.

Wir haben hier 2 verdünnte Lösungen zweier chemisch sehr nahe verwandter Stoffe, des Barium- und Kalziumchlorides. Setze ich zu

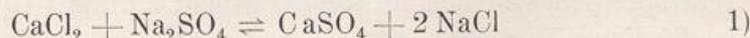


Fig. 5.

diesen Lösungen eine gleichfalls sehr verdünnte Lösung von Natriumsulfat, so bleibt in dem einen Glas das Flüssigkeitsgemisch klar, im anderen setzt sich ein dicker weißer

Niederschlag ab. Trotz dieser scheinbaren Verschiedenheit ist aber der Vorgang, der sich in beiden Gläsern abspielt, zunächst der gleiche.

Das Chlorid des Kalziums setzt sich um zu Sulfat nach der Formel:



Dieser Vorgang erfolgt aber keineswegs quantitativ, sondern nur bis zu einem ganz bestimmten Verhältnis zwischen den vier oben angedeuteten Stoffen.

Beim Bariumsalz erfolgt der Vorgang zunächst genau ebenso, aber das entstehende Bariumsulfat ist ein äußerst schwerlöslicher Stoff, es fällt daher aus der Lösung aus und entzieht sich so dem Gleichgewicht. Es muß neues Bariumsulfat gebildet werden, das wieder ausfällt und das geht so fort, bis nahezu sämtliches Natriumsulfat sich zu Bariumsulfat umgesetzt hat. Da das Bariumsulfat nicht absolut

unlöslich ist, so wird zum Schluß eine geringe Menge desselben in der Lösung bleiben und von dieser wird die Menge des ebenfalls noch in der Lösung verbleibenden Natriumsulfats abhängig sein. Während also im ersteren Falle das Gleichgewicht nur von der Konzentration der zusammengebrachten Stoffe abhängt, so ist es in diesem Falle auch durch die Löslichkeit des Bariumsulfats bedingt.

Wir haben hier ein Gleichgewicht einerseits zwischen dem festen Bariumsulfat am Boden und der Lösung und andererseits zwischen den noch in der Lösung befindlichen Stoffen.

In dem ersteren Fall besteht das Gleichgewicht in einem einzigen homogenen Medium, ein Gleichgewicht zwischen Stoffen, die äußerlich durch nichts von einander getrennt sind. Wir wollen ein solches ein homogenes Gleichgewicht nennen. Im anderen Fall nehmen am Gleichgewicht Stoffe teil, die durch eine Grenzfläche äußerlich von einander getrennt, also äußerlich heterogen sind. Wir nennen es daher ein heterogenes Gleichgewicht.

Die durch Grenzflächen getrennten heterogenen Medien bezeichnet man nach dem Vorgange von Gibbs als Phasen. Da wir es in unserem Vortrag hauptsächlich mit solchen heterogenen Gleichgewichten zu tun haben werden, wollen wir uns noch durch einige weitere Beispiele mit der Natur derselben vertraut machen.

In diesem Glase befinden sich zwei Flüssigkeiten: Wasser und Amylalkohol. Letzterer ist rot gefärbt. Ich kann dieselben noch so oft durch einander schütteln, sie werden sich in kurzer Zeit wieder in zwei Schichten trennen. Zwischen diesen beiden scharf von einander getrennten Schichten besteht Gleichgewicht. Die eine besteht aus Wasser und wenig Amylalkohol, die andere aus Amylalkohol und wenig Wasser. Auch der zugesetzte Farbstoff nimmt am Gleichgewichte teil; sie sehen, daß auch die wäßrige Lösung schwach gefärbt ist. Würde ich die Konzentration des Farbstoffes in der alkoholischen Lösung verdoppeln oder verdreifachen, so würde sich auch diejenige in der wäßrigen Lösung verdoppeln oder verdreifachen. Wir sagen: der Farbstoff verteilt sich nach dem Verteilungsgesetz, welches nur ein Spezialfall eines ganz allgemeinen Gesetzes, des Henryschen Gesetzes ist<sup>1)</sup>.

---

1) Dieses Henrysche Gesetz, das wir öfters anzuwenden Gelegenheit haben werden, besagt folgendes: Wenn ein Stoff sich zwischen zwei mit einander nicht mischbaren Lösungsmitteln, die wir A und B nennen wollen, verteilt, so ist seine Konzentration in der Schicht A stets derjenigen in der Schicht B proportional.

Ganz anders liegen die Verhältnisse hier bei diesem System, das aus konzentrierter Kupferchloridlösung und Wasser besteht. Wir haben wieder zwei Schichten, aber wenn wir dieselben durcheinander schütteln würden, so würden sie eine einzige homogene Lösung bilden, die sich nicht wieder differenzieren würde. Aber auch so sehen wir schon, daß die scharfe Grenzfläche fehlt und je länger wir warten würden, um so mehr würde die Grenzfläche sich verwischen, und schließlich würde das ganze System in allen Teilen homogen sein. Wir sehen, daß hier das heterogene Gebilde unbeständig, im Gleichgewicht dagegen das homogene Gebilde ist. Wir können aus dieser Beobachtung die wichtige Folgerung ziehen, daß ein heterogenes System nur dann im Gleichgewicht sich befindet, wenn scharfe Grenzen zwischen seinen einzelnen Phasen existieren. Ein System mit verwaschenen Grenzen mit allmählichen Übergängen kann niemals im Gleichgewicht sein. Ein solches befindet sich stets auf dem Wege zu einem Gleichgewicht. Es sind das Betrachtungen, die bei der Beurteilung des Verhaltens von Mischkristallen von Wichtigkeit sein werden.

---

Sei also seine Konzentration in A =  $c_1$  in B =  $c_2$ , so ergibt das Henrysche Gesetz die Beziehung

$$c_1 = kc_2,$$

wo  $k$  die Proportionalitätskonstante bedeutet. Verdoppeln wir also die Konzentration des gelösten Stoffes in A, so muß sie auch in B verdoppelt, verdreifachen wir sie in A, so muß sie auch in B verdreifacht werden. Dies Gesetz ist davon unabhängig, welchen Aggregatzustand die einzelnen Schichten haben. Ist z. B. die eine Schicht gasförmig, die andere flüssig, so wird die Konzentration des Gases in der flüssigen Schicht dem Gasdruck proportional sein, da bekanntlich die Konzentration eines Gases dem Druck proportional wächst.