



František WALD 1861 – 1930

František WALD ŽIVOT A DILO

František Wald – život a dílo

Úvodem chci především poděkovat svému otci, Milanu Waldovi, který převzal v šedesátých letech minulého století pečlivě vedený archiv díla profesora Františka Walda z rukou svého otce Františka Walda juniora a ujal se na další desítky let role archiváře. Díky tomu bylo dílo významného českého chemika a prvního rektora Českého vysokého učení technického uchováno celistvě po celá desetiletí, a to až do pádu komunistického režimu. Po roce 1989 pak před mým otcem vyvstal nelehký, avšak radostný úkol připravit – už ve svobodné době - postupně k vydání soubornou trilogii o profesoru Františku Waldovi.

Prvním dílem trilogie je Korespondence, tedy soubor 164 dopisů významných osobností světové chemie, fyziky a filosofie, s nimiž byl profesor Wald v pravidelném kontaktu. Druhý díl představuje jeho nejvýznamnější teoretické dílo Chemie fází a jako poslední vychází právě nyní kniha František Wald - život a dílo.

První dvě zmíněné knihy vydala Karlova Univerzita ve svém nakladatelství Karolinum v roce 2002 a 2004, třetí kniha byla připravena v rodinném nakladatelství WALD Press, ale jejího vydání se už můj otec nedožil. Jeho přepečlivá editorská práce a spolupráce s řadou skvělých odborníků však zajistila vysokou kvalitu celé trilogie. K přípravě vydání přispěli také Jaroslav Jirsa, Jindřich Hellberg, Milada Tlalková, Radomír

Tlalka, Zdenka Doležalová, Eva Masinová, Irena Jirků, Marie Bernardová, Martin Janeček, Michael Doležal, Karel Drvola, Jiří Voves, Klaus Ruthenberg, Irena Laboutková a v posledních letech především Jiří Jindra, Ivan Hermel a Ondřej Wald. Bez nich by trilogie mapující život a dílo Františka Walda nebyla dokončena. V neposlední řadě patří velký dík rodině mého bratra Martina a mé rodině za všechny připomínky a inspiraci, zvláště pak také mé mamince Věře Waldové a mé paní Radaně. Bez jejich lásky a trpělivosti by nevzniklo nic z této nakladatelské aktivity.

Kniha František Wald – život a dílo vychází bez závěrečných oprav a úprav. Ty můj otec již nestačil dokončit. Obsahuje však jeho „poznámky pod čarou“, což je nám, jeho potomkům, obzvláště milé.

K původní verzi knihy jsem připojil dodatek, v rámci kterého zveřejňuji texty vážící se k osobě profesora Walda i k dalším generacím jeho potomků. V plném znění připojuji také návrh úprav, které doporučil Jiří Jindra, které však nemohly být z časových důvodů využity.

Třetí kniha trilogie vychází v nakladatelství WALD Press a tím se vlastně stvrzuje původní záměr, s nímž bylo v roce 1995 založeno. Vzniklo na počest profesora Františka Walda a s cílem uchovávat památku na tuto pozoruhodnou osobnost, která byla výjimečná nejen svým odborným, ale nepochybně i osobním životem.

Jeho jménem také naše nakladatelství od roku 2000 uděluje cenu WALD Press AWARD těm, kteří obětavě pomáhají potřebným. Pamětní plaketu, kterou ocenění získávají a jež vznikla v dílně akademické sochařky Niny Jindřichové, nese tato slova: „Šel jsem po celý život se slabším.“ To bylo životní krédo profesora Františka Walda. Jeho vnuk Milan Wald jej posléze doplnil takto: „Se slabšími dovedou jít vždy jen ti nejsilnější“.

V roce 2002 byla na budově, kde sídlí nakladatelství WALD Press, na adrese Praha 2 - Vinohrady, Španělská 10 odhalena také busta Františka Walda, kterou vytvořil sochař Ladislav Pichl.

Věříme, že všemi těmito kroky se nám snad podařilo vrátit jméno profesora Františka Walda konečně do historického povědomí české vědy, z něhož jej představitelé bývalého komunistického režimu vymazali. Jak jinak – učinili tak z ideologicko-filozofických důvodů.

V Praze, duben 2020

Jiří Wald

3. kniha

František Wald - Život a dílo

1. Ú v o d e m
2. R o d i n a W a l d o v a v Č e c h á c h
3. D ě t s t v í a m l a d á l é t a F. W a l d a
4. W a l d - s t u d e n t , t e c h n i k a v ě d e c
(Studentská léta. První vědecké práce.)
5. H o d n o c e n í ž i v o t a a d í l a p r o f. W a l d a
(Nekrology.Baborovského hodnocení života a díla.)
6. O h l a s y n a ž i v o t a d í l o p r o f. W a l d a
(Waldova teorie fází a stechiometrie jako 4. kapitola
Baborovského Teoretické a fyzikální chemie.Snahy o pokračování,A.K.Vlček.G.Druce o prof.Waldovi.F.čůta o prof.Waldovi
jako analytickém chemikovi a o tvůrci nové soustavy chemických vědomostí. J.Pinkava o vztazích W.Ostwalda a F.Walda.)
7. P r o f. W a l d - v y s o k o š k o l s k ý p e d a g o g
(Vzpomínky studenta a prvního asistenta.)
8. D o s l o v
9. M é n ě z n á m é f o t o g r a f i e z e ž i v o t a p r o f. W a l d a
10. P ř í l o h y
11. S e z n a m p o u ž í t é l i t e r a t u r y
12. S e z n a m p ř í l o h

1. Úvodem

V roce 2000 jsme vzpomněli sedmdesátého výročí úmrtí profesora Walda a v roce 2001 stočtyřicátého výročí jeho narození.

Vydání Waldovské trilogie: František Wald – Korespondence /1/; Chemie fasí /2/; a Život a dílo představuje, vedle nedávného odhalení busty profesora Walda v Praze na Královských Vinohradech na domě ve Španělské ulici č. 10, snahu připomenout význam tohoto českého vědce pro naši i světovou chemii. (příloha č. 1)

Pro předloženou třetí knihu, zabývající se jeho životem a dílem, zvolili jsme poněkud méně obvyklou formu. Jde o komentovaný výběr nesledující důsledně časové pořadí tak, jak jednotlivé statě resp. studie vznikaly. Spíše nám jde o podchycení logických souvislostí v kontextu doby jejich vzniku. Jejich řazení vyplývá z doprovodného komentáře, tvořícího prvou část knihy.

Druhá část knihy pak zahrnuje 20 příloh, doplňujících komentovanou část. Pro každou z obou uvedených částí jsou vypracovány samostatné soupisy odkazů jež jsou pro zrychlení vyhledávání uvedeny společně zcela na konci knihy (a rozlišeny tvarem závorek).

Profesor Wald se narodil v roce 1861. Do jaké doby? (*)

Evropa 50. a 60. let devatenáctého století ještě prožívala dohasínající emancipaci z šoku, který utrpěla napoleonskými válkami, ale byla i svědkem revolučních hnutí a snah o jejich potlačení. Docházelo k postupným změnám v myšlení lidí, což mělo za následek dokončení přeměny feudální společnosti

* Tento historický úvod vychází z /22/ a vhodně ho doplňuje vyprávění spisovatele Vítězslava Háška. (příloha č. 17)

ve společnost občanskou. Od základu se mění hospodářství, zejména pokud jde o průmysl. Tyto změny výrazně postihly celou střední Evropu, především Německo, ale i Rakousko. Národní hnutí často přerůstala v revoluční zápas, a to nejenom v Uhrách, ale i v českých zemích. Jako reakce na tato hnutí nastupuje v r. 1851 Bachův absolutismus. Trval deset let a v podstatě byl ukončen tzv. říjnovým diplomem, vydaným v r. 1861 císařem Františkem Josefem I., zdůrazňujícím specifické postavení Uher v rámci monarchie, jako předzvěst budoucího státního dualismu. V sousedním Německu usiluje železný kancléř Bismark o sjednocení všech germanofonních zemí, což vede k nové válce, v níž je Rakousko poraženo. Nová situace urychluje růst průmyslu a současně s tím i rozvoj vědy a školství. Rozrůstá se i byrokratický systém, zvyšuje se počet státních úředníků, politika se postupně liberalizuje.

Vlivem postupující průmyslové revoluce vzniká relativně moderní velkoprámysl, v Německu zejména chemický, což má za následek i mohutný nástup chemické vědy a techniky, poznamenaný takovými zjevy, jako byl Justus Liebig, který zasahuje nejenom do vývoje německého chemického průmyslu, ale i do chemické vědy a do pojetí vysokoškolské výuky chemie. Požadavkem doby je vzdělanější obyvatelstvo, a to na všech úrovních společenské struktury. Vedle zmíněného Liebiga působí celá plejáda dalších velkých chemiků. Uveďme alespoň Francouze Pierra Eugena Marcelina Bertholleta, dále Němce F.A. Kekulé von Stradonitz, po předcích českého původu, Rusy A. Butlerova, D.I. Mendělejeva a mnoho dalších. I ostatní vědy, zejména přírodní, prožívají mohutný rozkvět. Biologie je poznamenána velkým Britem Charlesem Darwinem, atp.

Do rakouských zemí doléhá vliv průmyslové revoluce sice poněkud opožděně, nicméně i v nich dochází k postupné mechanizaci průmyslové výroby, prudce roste zakládání cukrovarů, zvyšuje se produkce brambor a vznikají četné lihovary. Začíná prosperovat pivovarnictví a zpracování tabáku.

První celosvětová krize let 1873 – 1878 postihla i rakouskou ekonomiku. Po jejím překonání nastupuje mohutný rozmach zejména chemického průmyslu. Roste spotřeba základních chemikálií, především kyseliny sírové a potaše.

Celé 19. století je tak ve znamení značného společenského pohybu vyvolaného rozvojem průmyslu. Již v r. 1833 byl u nás otevřen chemický závod v Kaznějově. Chemický, metalurgický a strojírenský průmysl se rozmáhá v souvislosti s rozvojem těžebních závodů na Ostravsku, Kladensku, v severních Čechách i jinde. České země se postupně stávají průmyslově nejvyspělejší složkou rakousko-uherské monarchie. Zdokonaluje se i školství v důsledku rostoucí potřeby vzdělanějších dělníků i středoškolsky a vysokoškolsky vzdělaných techniků. Od roku 1806 působí v Praze Polytechnický ústav, který se stal základem pražského Vysokého učení technického. Dochází k inovacím univerzitních studií a od poloviny 19. století se rozšiřuje síť středních všeobecně vzdělávacích a odborných škol. Významný rozmach zaznamenává doprava, především železniční.

I když nedochází k podobnému státoprávnímu vyrovnání jako s Maďary, česká společnost se postupně mění v moderní národ se všemi atributy, s výrazným zastoupením ve všech lidských činnostech a se značným rozvojem intelektuálního a tvůrčího potenciálu.

2. Rodina Waldova v Čechách

Koncem třicátých let 19. století přichází ze Saska do Čech Gottlob Wald, narozený 11. července 1819 v Saské Kamenici /Chemnitz/ v rodině tkalce a měšťana Gottloba Walda a jeho manželky Hanny Rosiny, rozené Richterové. Waldova rodina se nejprve usazuje na Falknovsku. Gottlob je

vyučeným strojníkem a v Čechách nachází první zaměstnání ve falknovských dolech.

Ve Falknově se též seznámil se svou budoucí ženou Theresií Pöhnerovou, narozenou 18. ledna 1827 v Nýdku /Neudek/ u Karlových Varů, v rodině řeznického mistra Františka Pöhnera a Marie Benigny, rozené Hausnerové. Svatba Gottloba Walda a Theresie Pöhnerové se konala 21. listopadu 1844 v Nýdku.

Po uzavření dolu ve Falknově se rodina Waldova stěhuje do Brandýsku u Kladna. Zde Gottlob Wald získává místo předního dílenského mistra Společnosti státních drah. Později pracuje jako dílovedoucí v dolech „Na mašině“ a „Kübeck“.

3. Dětství a mladá léta F.Walda

V Brandýsku se vedle již dříve narozených dětí narodil 6. ledna 1861 syn František, který zde jako pětiletý začal navštěvovat českou školu.

Po rakousko-pruské válce se dílny Společnosti státních drah přestěhovaly do Kladna a s nimi i rodina Waldova. Brzy poté byl Gottlob Wald ustaven dílovedoucím na dole Engert. František začal navštěvovat kladenskou školu a stal se oblíbeným žákem českého učitele Josefa Hála, který v malém Františkovi velmi brzo rozpoznal jeho nadání. Hálek byl výborným učitelem a poskytoval svým žákům podstatně více vědomostí, než to předpokládala tehdejší běžná školní praxe. Ještě dlouho po skončení školní docházky vzpomínal František Wald na kladenskou školu a na pana učitele Hála, s jehož matematikou vystačil po celou nižší reálku.

Po důlní katastrofě v roce 1870, při jejíž likvidaci otec Františka Walda pomáhal, onemocněl těžkým zápallem plic, kterému záhy podlehl. Po otci

František zdědil stříbrné hodinky a několik knih: Lutherovu bibli, Gerstnerovu Mechaniku s dřevoryty z roku 1827 a Stöckhardtovu Školu chemie, vydanou r. 1847.

Po otcově smrti převzal dozor nad Františkem učitel Hálek. Matka dostávala od Společnosti malou penzi a proto měla ještě propůjčenu trafiku. Františkovi bylo tehdy devět let. Jako jedenáctiletý opustil kladenskou obecnou školu a na radu učitele Hála se přihlásil na českou reálku v Praze.

Osobnost učitele Hála popsala v roce 1944, v odpovědi na dopis Waldova syna Františka /3/ Hálkova dcera Josefa. Výstižně v něm líčí život tehdejšího venkovského učitele, který od samého počátku významně ovlivnil budoucího originálního myslitele profesora F.Walda. Dopis Hálkovy dcery uvádíme v plném znění.

„Velmi mne potěšilo, že se snažíte, aby můj otec, zároveň s vaším panem otcem, nepřišel v zapomenutí, tím zvlášť, kdy jeho pamětníci jeden po druhém odcházejí, a že jej chcete připomenout těm ještě žijícím, i těm, kteří už jej neznali.

Velmi ráda sdělím vše, nač si vzpomenu, o Vašem panu otci, i o mém tatínkovi. Především vím, že tatínek byl velmi hrdý na svého žáka, pana profesora Walda, jako toho nejlepšího a přímo jej miloval. Vždy rád o něm mluvil, rád na něj vzpomínal a jím se chlubil.

Pamatuji se velmi dobře na pana Walda jako studenta, kdy tatínka o každých prázdninách navštěvoval. Obědvával u nás, byl u nás rád vidán a také s oblibou k nám chodíval. To bylo v době jeho počátečních studií na technice. Po mém provdání a odchodu z Kladna jsem dlouho o panu otci neslyšela, až když byl po odbytých technických studiích přijat do laboratorí kladenských hutí, kde se jako výborný chemik uplatnil. Poté mu byla nabídnuta profesura na české technice a tam také své jméno proslavil.

Dlouhá léta jsem se s panem otcem nesetkala, až jednou jsme se s mým mužem setkali s Vašimi pány rodiči zde v Praze u Fleků, a vím, že to byl tenkrát krásný večer.

Po dalších letech jsme se setkali u rakve mého otce a to jsme spolu vyměnili pouze pár vět. A naposledy jsem s panem otcem mluvila jednou v Poděbradech, kde se léčil a já tam byla návštěvou u svých příbuzných. Nedlouho na to zemřel pan otec také. Pamatuji se také dobře na Vaši babičku paní Waldovou, ustaranou, milou, malou paní. Přinášela tatínkovi zprávy od synka z Prahy a svěřovala se mu se všemi svými starostmi, žaly i radostmi ...

O mém otci Vám toho mohu říci více. Narodil se v Minicích (kraj Kralupský) 18. prosince 1824 – čp. 25 jako syn sklenáře. Zemřel 8. listopadu 1905 na Kladně. Moje matka, Františka, roz. Landová se narodila 6. března 1831 na Kladně čp. 52, dcera bednáře a hostinského. Zemřela 9. listopadu 1912 na Kladně.

Můj tatínek měl těžké studie. Nevím, jestli absolvoval učitelský ústav, nebo reálku, ale říkal, že chtěl jít na techniku, to však už jej rodiče nemohli podporovat. Měli malé hospodářství, které po dvě léta tatínkových studií bylo těžce postiženo, jednou krupobitím, které všechno na poli zničilo a druhý rok dobytčím morem, kde všechno domácí zvířectvo zahynulo. Tak tatínek už ani ten bochník chleba na týden z domova nemohl dostávat, musel zanechat studií a šel na učitelství. To je také celá kapitola sama pro sebe, jak se k tomu dostal. Po celou dobu se věnoval hudbě, což mu při učitelování na vesnicích bylo hlavním příjmem, nemýlím-li se, říkával, že měl celých 18 zlatých ročně.

Těžký život to měl, ráno časné vstávat ze svého bídného lože, které v jednom koutě třídy stálo, klekání musel odzvonit, velebníčka ke mši ustrojit, při mši na varhany hrát, po mši velebníčka odstrojit, mešní roucha uložit a pak teprve domů k snidani. Od paní učitelové dostal oukrop, nebo si ho udělal sám.

Pohřby musel odbývat, svůj školní plat, tak zvaný „sobotáles“ po staveních vybírat, což se někdy i s velkou neochotou dalo – po hospodách při muzikách dlouho do noci hrával, aby si nějaký ten groš přivydělal. Při těch muzikách, aby se mu nechtělo spát, i šňupat se naučil. Ráno nevyspalý, hladový, zas do kostela a pak celý den učit.

Ve volných večerech při svíče čítával, opisoval noty, rozepisoval partitury mši, vím že jich měl mnoho vlastní rukou opsaných. Každý ušetřený groš věnoval na knihy a tak po mnoho let vyučoval a působil na vesnicích. První jeho místo bylo v Tuchlovicích, okres Slánský, pak v Chotětově na Mladoboleslavsku a pak se dostal na Kladno. Zde to pak už šlo líp.

Na Kladno přišel asi v roce 1851 nebo 52. Když se tam trochu zavedl, začal chodit na obědy k „Zelenému stromu“ k Landovům, kam chodila tenkrát kladenská „elita“, úředníci z hutí, učitelé, hospodářští úředníci, aj.

Tam se seznámil s mojí maminkou. Této známosti však babička Landová nepřála – takové žebrotě se dcera nedá a trvalo to celých sedm let, než se přes babiččinu nepřízeň vzali. Podle toho také dopadlo věno. Dědeček však jim přál a když viděl, že jsou šťastní a při tom tatínkovém malém platu spokojeni, dal jim malý, jednopatrový domek v Huťské ulici, vedle Týfů, kde se také nás sedm dětí narodilo.

Když pan řídící učitel Brajšl zemřel, dostal tatínek kladenskou školu.

Že sám se tak těžce životem probíjel, proto ta láska ke všem chudým, proto všude, kde mohl pomáhal, povzbuzoval, podpíral, jak měl nadaného žáčka, už hleděl, jak by mu na vyšší školu dopomohl. Sám učil víc, mnohem víc, než bylo předepsáno. Říkával: já musím ty děti naučit víc, než co je pro pátou třídu ustanoveno – nebylo tenkrát vyšší třídy, než pátá obecná – nemohou všichni studovat, tak ať se ode mne naučí co možno nejvíce a naučil je tolik, že mu děti z páté třídy obecné školy brali v Praze hned do třetí třídy reálné školy.

Že si kázeň dovedl udržet, někdy i rákoskou a že si dovedl děti cele upoutat, že s upřenýma očima na něho mu naslouchaly, snad jste také od pana otce slyšel. Tatínek měl zvláštní, řekla bych zábavnou metodu učení, nebylo to žádné suchopárné, kantorské odbývání učebního předmětu. Dal dětem co nejvíce mohl.

Co se hudby týče, tu velmi miloval, zejména chrámovou, horníkům, členům hornické kapely, samým to jeho vyučencům, učil děti na housle hrát zdarma, aby mu otcové v neděli hráli na kůru při mši. Soprán a alt jsme zpívaly my děti, tenory a basy dospělí, poněkud opět horníci. Bývaly to v kladenském kostele proslulé mše a ze široka a daleka chodili lidé do Kladna v neděli na mši. Když některý hoch, zpěvák, se mu zvláště vydařil, byl chudý a rád by studoval, tu už tatínek do Prahy s ním ku zkoušce jel a když byl přijat, hned s ním šel do kláštera ke „Křivoníkům“, tam jako zpěváčka jej umístil, několik obědů vyprosil, a tak mu usnadnil cestu za dalším vzděláním.

Byl-li Váš pan otec také takovým zpěvákem, nebo jakým způsobem se o něho staral, nevím, ale vím, že byl jeho žákem nejmilejším a jak jsem už napsala, byl na něho hravý.

I horníky si tak hleděl udržovat, jen aby mohl své slavné mše provádět. Svatá Cecílie, patronka všech muzikantů, byla u nás velmi uctívána. Jak se říkávalo „na Cecilku“ byla u nás slavná zabijačka, tatínek pozval své horníky, muzikanty, do školy na hody, z pivovaru se přivezlo vědro piva a v jedné školní třídě se jedlo a pilo a pak dlouho do noci muzicírovalo a zpívalo, a tatínek celý šťastný a omládlý mezi nimi.

O Štědrém dnu nařizoval dětským zpěvákům, aby nejedli ořechy, aby si nepokazili hlasy a neochrptěli, aby jejich hlasy jasně zněly o půlnoční mši. Přicházeli k nám se svými otci po desáté hodině, maminka navařila čaje,

nakrájela vánočku, děti pily a jedly, pak se udělala ještě generální zkouška a šlo se na tu slavnou půlnoční mši, kde plničký kostel čekal na její provedení. To byly právě koncerty, co můj tatínek prováděl.

Přes všechnu tuto kostelní slávu, přes všechnu jeho usilovnou práci jak ve škole, tak v kostele, se nikdy nemohl shodnout s panem farářem, kterému, mimochodem řečeno, na Kladno dopomohl. V hodině náboženství učil pan farář, že Jan Hus byl kacíř – tatínek opět v hodině dějepisu tvrdil, že Jan Hus kacířem nebyl. Pan farář tatínka šidil jak mohl, při poplatcích za pohřby vždy byl tatínek zkrácen, tak i při svatbách a vždy tam, kde společně působili. Stále byly nějaké neshody a půtky. Víím také, že byl hlavní příčinou tatínkovy degradace na učitele a my se musili z naší staré, milé školy, na kterou mám ty nejkrásnější upomínky z dětství, vystěhovat. Tím také tatínkovi odpadl kůr a byl konec krásné hudbě a krásným mším v kostele a pak už také nechodili z dalekého okolí lidé do kladenského kostela v neděli na mše.

Ku cti kladenského obyvatelstva musím říci, že tatínka nikdo po té degradaci jinak neoslovil, než „pane řídící“. Bylo to velké uznání pro něho a jakýmsi protestem proti křivdě, která se mu stala. Tatínek učil plných 45 let a snad by byl ještě déle vyučoval, ale slyšel stále méně a méně, až toho musel zanechat. Dalo by se ještě mnoho o tatínkově životě napsat.

Tatínkův obrázek, bohužel, žádný nemám, máme však dva bronzové portaity, jeden reliéf a jednu plaketu, které dělal můj muž a věrná podoba tatínkova je také na jeho náhrobku, taktéž práce mého muže. Velká podobizna otcova je v kladenském museu, zvětšená fotografie. Darovali ji tatínkovi jeho vděční žáci, samí horníci a dělníci z hutí.

Zde dopis dcery pana učitele Hálka končí.

Praha významně ovlivnila Waldův život. Jako student byl svědkem velkých přeměn, které Praha tehdy prožívala. Po získání stipendia od Společnosti státních drah opouští českou realku a přestupuje na německou realku v Mikulandské ulici. V té době bydlel v podnájmu u rodiny drožkáře Poláka v ulici Na rybníčku. Současně se studiem si přivydělává kondicemi.

Byl dobrým žákem, oblíbil si své učitele a to zejména profesory Richtera, Reichela a Waltenhofera, kteří se později stali vysokoškolskými učiteli ve Vídni.

Ačkoliv byl Wald po rodičích německého původu a byl žákem německé střední školy, navštěvoval pravidelně česká sokolská cvičení v Tyršově ústavu na Královských Vinohradech. To mu způsobovalo značné obtíže, zejména s ředitelem reálky Köglichem, který byl uvědomělým Němcem.

4. F.Wald – student, technik a vědec

Středoškolská studia ukončil František Wald maturitou 10. července 1879. Po imatrikulaci, konané 10. října 1879, se Wald stal studentem německého oddělení pražské techniky, na níž studoval chemii. V té době byl rektorem techniky profesor Willig.

Po skončení vysokoškolského studia v roce 1883 nastoupil František Wald jako technik v Kladenských železárnách. Pracoval v chemické laboratoři a po pěti letech převzal její vedení. V Kladenských železárnách strávil dvacet pět let až do roku 1908, kdy se stal profesorem ČVUT v Praze.

Jako technik byl Wald velmi úspěšný, stal se autorem řady laboratorních analytických postupů, ale záhy ho to táhlo čím dál tím více k hloubání o podstatě chemických procesů odehrávajících se při metalurgické výrobě. Wald se postupně z praktického chemika – metalurgického analytika stává teoretickým chemikem.

V jím rozpracované chemické teorii bývá spatřován jeho hlavní vědecký přínos.

O tomto období Waldova života zevrubně hovoří jeho syn Dr.Ing. František Wald, autor první syntetické studie o životě a díle profesora Františka Walda, která byla otištěna ve speciální publikaci „Sborník 100 let Českého vysokého učení technického“. /4/

Připomeňme, že Dr.Ing. František Wald byl od r. 1923 šéchemikem Vítkovických železáren v Moravské Ostravě, tvůrcem a prvním strážcem rodinného archivu, z něhož bylo čerpáno i při sepisování této knihy. Dr. Ing. Wald dal mimo jiné, v souvislosti s katastrofou na dole Doubrava v roce 1949, podnět k použití dusíku k zvládání důlních požárů jakožto účinnější a hlavně bezpečnější náhrady dříve používaného oxidu uhličitého. Realizací jeho návrhu jsme předstihli ostatní svět o plných čtrnáct let. V roce 1971 Dr.Ing. F.Wald odevzdal rozsáhlý, téměř vyčerpávající soubor odborného literárního odkazu svého otce prof. Walda archivu Národního technického muzea v Praze, kde je přístupný i širší odborné veřejnosti.

Jeho studii uvádíme v plném znění v příloze (2). Její teoretický myšlenkový obsah pak v zestručněné formě shrnujeme takto:

První vědecká práce Waldova jest z termodynamiky. Publikoval ji ve svých dvaceti letech ve zprávách vídeňské Akademie. Od té doby obírá se termodynamickými problémy často a se zvláštní zálibou. Hlavní příčinou jeho zájmu je nepochybně matematická a abstraktní, nehypotetický ráz této disciplíny. Termodynamiku obohatil řadou nových myšlenek. Upozorňujeme v této souvislosti na jeho pojmový výklad a filozofické důsledky dnes tzv. druhého termodynamického zákona, zdůraznění významu otázky směru samočinných reakcí, úvahy o termodynamické vratnosti reakcí a o vratnosti

cyklické, dále o ubývání účinného materiálu při reakcích v soustavě kvalitativně i kvantitativně uzavřené.

Své životní úsilí vynaložil Wald na řešení problémů z teorie fází a chemické stechiometrie. Vyprávěl kdysi, že v roce 1893 byl požádán, aby vyličil pokrok fyzikální chemie v posledním období. Prostudoval literaturu, přemýšlel, ale článek nenapsal. Byl totiž hluboce nespokojen se stavem a zaměřením tehdejšího fyzikálně chemického bádání. Později formuloval Wald jasně své výtky chemické teorii, ale tehdy bylo to většinou nejasné tušení se silným citovým zabarvením.

Aby mohl ony tušené otázky vyslovit a řešit, musel si často i nejzákladnější pojmy a vztahy chemie definovat z nových hledisek; proto býval nucen vypracovávat nové způsoby uvažování. Stálo to léta a léta těžké práce myšlenkové, při níž byl zcela sám.

Nauce chemické vytýkal Wald hlavně jednostranně syntetický ráz, jednostranný atomismus a nedostatek zájmu pro otázky teoretické. Nespokojil se však tím, že učinil závažné výtky, nýbrž dovedl také tyto nedostatky odstraňovat. Tak se nejen stal kritikem, ale i reformátorem základních odvětví naší vědy.

Svá řešení prováděl vždy způsobem originálním. Kostrou vždy byla úvaha matematická. A tím hlásil se ku směru, v jehož čele jsou jména Mach, Stallo, Pearson. Ideálem vědy jest popis skutečnosti, popis pokud možno matematický a prostý hypotéz. Původnost a hodnota myšlenek Waldových byla mnohokrát uznána. Ostwald počíná jednu svoji studii o Waldovi mottem: „Zas po stu letech ...“ a ve svém Grundrissu připomíná, že Wald nás učí řeči, o níž lze říci, že tak budou v budoucnosti chemikové mluvit. Arrhenius i Kurnakov zdůrazňují, že ukazuje novou cestu. Bruni se k němu výslovně hlásí, Ehrenfeld věnuje jeho názorům celý oddíl své knihy *Entwicklungsgeschichte der*

chemischen Atomistik. Baborovský má jej za nejoriginálnějšího českého chemika. Odpor proti Waldovi pramenil zřejmě z nepochopení jeho prací.

Budiž nám nyní dovoleno načrtnouti stručně hlavní výsledky těchto prací, jež jsou dnes tak málo známy u nás i za hranicemi.

Wald byl první, jemuž se podařilo definovat základní pojem chemie, pojem čisté látky, tedy chemického individua /roku 1897/. K tomu účelu nedalo se však užítí základních pojmů syntetické teorie chemické, ale definici bylo možno zbudovati teprve na základě obecnějšího pojmu fáze proměnlivého složení, jež tím byla uvedena do stechiometrie. Chemické individuum jest fáze, která ve fázové soustavě při variacích všech volností nemění své složení.

V této souvislosti uvedme originální rukopis prof. Walda s jeho definicí chemického individua, která získala světový věhlas.

Chemické individuum (budiž prok nebo
sloučenina) jest fáze, která vyklád současně
s jinými fázami v soustavě, majíce více než
dvě volnosti, a vyznačuje se tím že při volných
změnách soustavy postleho jiným směrem než volně
a jiným způsobem přines je změna tlaku a tempera-
tury, které to chemické změny fází okolních
přistávají na ni bez vlivu

Prof. Max Kuri napr. 22. 12. 1916
6/12 1916

Jednostranné lpění na pojmech prvku a atomu bylo dle Walda také příčinou, že nebyly vůbec řešeny o b e c n é problémy analytické, týkající se fází chemicky nečistých, tj. látek proměnlivého složení, z nichž rozkladem připravujeme v podstatě všechny sloučeniny a prvky. Základní otázka jeho analyticky koncipované teorie chemické proto zní: jaké vlastnosti musí mít fáze, když experimentováním s fázemi bylo možno dojít k nauce o čistých látkách, o prvcích, k zákonu stálých a množných poměrů slučovacích. Takovou otázku si klade a řeší Wald v poslední své knižní publikaci *Chemie fasí*. /2/

Jemnými noeticko-kritickými analýzami prokazuje Wald v několika studiích metafyzičnost nauky o složení, dle níž ve sloučeninách existují prvky jako nezměnné substance. Na tomto základě jsou budovány chemické vzorce čistých látek. Wald ovšem uznává ekonomickou cenu chemických vzorců, jimiž vyjadřujeme statisíce sloučenin pomocí asi 90 značek prvků a několika číslic. Ale tato užitečnost není mu důvodem nezbytnosti atomistické a prvkové hypotézy, neboť stejně hospodárné a stejně vědecky odůvodněné byly by i vzorce, v nichž místo značek prvků užíváme značek tak zvaných „látek základních“. Pojem „látky základní“ jest však obecnější nežli pojem prvku. Může jí býti i sloučenina. Počet látek základních jest však též jako počet prvků, neboť jak matematický rozbor chemických rovnic ukazuje, jest počet základních látek dán rozdílem počtu všech čistých látek reakční soustavy a počtu neodvislých rovnic reakčních.

Nauka o polymerii a izomerii také nesnesla Waldovu podrobnou kritiku, neboť jejím základem jest vlastně názor, že vlastnosti chemických sloučenin jsou jednoznačnou funkcí prvkového složení. Byly doby, že tento názor byl oprávněn. Později zjištěno mnoho případů, kdy sloučeniny ve svých vlastnostech se zcela liší i když složení mají stejné. Různost složení jest tedy jedním ze znaků rozmanitosti látek, nikoli jednoznačnou podmínkou, neboť záleží též na pracovním postupu. Ale toho syntetická chemická teorie neuznala,

nýbrž podržela svůj prvotní názor, který doplněn byl pomocnými hypotézami o polymerii a izomerii. Tyto hypotézy jsou sice názorné, ale právě názornost jejich jest příčinou, že bývají pokládány za objektivní skutečnost i dokonce za důvod správnosti atomové hypotézy.

Za nejzávažnější oporu atomistiky jest uznáván Daltonův výklad jednoduchých a množných poměrů slučovacích při složení sloučenin z prvků. V molekule sloučeniny připadá na atom jednoho prvku jeden neb dva, popř. více atomů prvku druhého nebo třetího. Wald vyložil racionální proporce slučovacích vah bez „metafyzických“ atomů a molekul roku 1897. Dedukuje je matematickou úvahou, provázenou názornými analogiemi s přípravou směsí, jako důsledek známých, konkrétních, ale teoreticky dosud nevyužitých vlastností chemických pochodů. Vlastnosti, které jsou předpokladem stechiometrických poměrů, jsou:

1. Chemická individua mají konstantní složení.
2. Složení různých sloučenin týchž prvků nedávají řadu plynulou, ale nespojitou.
3. Počet součástí čistých látek, jež se účastní chemického pochodu, není omezen počtem reagujících látek.
4. Rozdělení součástí v produktech reakce nelze a priori určit.
5. Počet produktů přeměny daných chemických individuí nelze též a priori určit a může dle okolností při týchž látkách výchozích být různý.

Teorii proporcí doplňuje Waldova matematická teorie valencí /r. 1898/. Valence jsou tu nahrazeny algebraickými veličinami, vyjadřitelnými celistvými čísly. Ty lze vypočíst z reakčních rovnic za předpokladu zachování součástí. Je-li však součástí méně než reagujících látek, rovnají se nule. Aby valenční nauka udržela i v takových případech svůj základní pojem, zavádí pomocné hypotézy jako jsou valence nenasycené a měnivé nebo skupiny atomů /radikály/.

Nelze skončit jinak než zmínkou o Waldově teorii akcí a reakcí, která mu sloužila k odvození Gibbsova pravidla bez použití termodynamického aparátu v r. 1903.

Dílo Waldovo má ráz ryze *spekulativní*. Je proto pozoruhodné, že jedním z výsledků jeho prací jest požadavek i program pro *experimentální* studium dosud netknuté oblasti přírodních jevů. Neboť fáze kapalného i pevného skupenství nejsou dosud vůbec ze stanoviska Waldova ani pojmenovány ani klasifikovány ani prozkoumány.

5. Hodnocení života a díla prof. Walda

Po smrti profesora Františka Walda a uložení jeho ostatků do rodinného hrobu na Vinohradském hřbitově následovala rozsáhlá odezva odborné i laické veřejnosti, z níž vyplývá, jaké úctě a společenskému uznání se profesor Wald těšil v převážné části tehdejší české společnosti.

Uveďme nejdříve obsáhlý nekrolog prof. Dr. J. Baborovského /5/, žáka německého chemika Wilhelma Ostwalda a vynikajícího českého fyzikálního chemika působícího na českých vysokých školách v Brně. Nekrolog byl otištěn krátce po Waldově úmrtí v listopadovém čísle (1930) přírodovědeckého měsíčníku PŘÍRODA.

PŘÍRODA

ILUSTROVANÝ MĚSÍČNÍK PŘÍRODOVĚDECKÝ
SPRÍLOHOU PŘÍRODA A ŠKOLA.
ŘÍDÍ PROF. DR. K. ABSOLON S REDAKČNÍM SBOREM.

ROČ. XXIII./II. sv.

Listopad (1930)

SEŠIT 5 (11).



Obsah:

Články. Geolog J. V. Želízko: Geologické poměry v krajinách jihotočnových. — Dr. Rud. Jirkovský, Příbram: Moderní názory na krystalisaci. — Dr. Jindř. Procházka, Brno: Kosmické záření. — Dr. B. Hacar, Prostějov: Jan Kepler a jeho dílo. — Dr. J. Baborovský, prof. České vys. školy techn. v Brně: Profesor František Wald. — Prof. Dr. Radim Kettner, Praha: Geologie středního žulového masivu. — Frant. Jirásek, Brno: Botanické zahrady v Německu. — Doc. Dr. F. Ulrich, Praha: Geochemické stěhování prvků.

Příroda a škola. — Z dějin věd přírodních, exaktních, lékařských a technických. Zprávy osobní a spolkové. — Přírodopisné nesprávnosti. — Literatura.

Oborné hlídky: Hvězdářství. Meteorologie. — Lučba. Silozpyt. — Nerostpis. Geologie. — Rostlinopis. — Fysiologie. Bionomie. — Zdravotnictví. Lékařství. — Musejnictví.

ZA REDAKCI A VYDÁNÍ ODPOVÍDÁ J. V. STEJSKAL.

Dr. J. BABOROVSKÝ, prof. České vys. školy techn. v Brně.

PROFESOR FRANTIŠEK WALD.

V neděli dne 19. října t. r. o 1. hod. zrána zemřel ve Vítkovicích u Mor. Ostravy profesor Českého vysokého učení technického v Praze František Wald, nejvýznamnější theoretický chemik český a svérázný chemický myslitel. Narodil se 9. ledna 1861 v Brandýsku u Slaného v Čechách. Jeho otec, původem ze Saska, byl strojmistrem ve službách „Společnosti státní dráhy“ a zeměl, když profesorovi Waldovi bylo deset let. Také jeho matka pocházela z německé rodiny. Přes to profesor Wald vyrůstal v českém prostředí a chodil do českých škol, nejprve do obecné školy na Kladně, později do 1. třídy české reálky v Praze. Když ztratil otce, poskytla mu „Společnost státní dráhy“ na celou dobu studia stipendium, Wald však musel proto přestoupit na školy německé. Pokračoval tedy ve studiích na německé reálce v Praze, a vykonav na ní maturitní zkoušku, odešel na německou techniku pražskou. Na této vysoké škole působil až do r. 1928, dosáhnuv na ní všech akademických hodností (byl v r. 1909 10 a 1915/16 děkanem odboru technické chemie a r. 1919/20 rektorem). Raněn byl r. 1928 mozkovou mrtvicí, z níž se však poměrně záhy zotavil, přestal přednášet, a obdržev zdravotní dovolenou, odstěhoval se do Vítkovic, k svému nejmladšímu synovi, panu Bohuslavu Waldovi, u něhož bydlel od té doby. Předtím již ztratil (r. 1908) svou choť, potom i svou jedinou dceru (r. 1928) a svého nejstaršího syna Ing. Jindřicha Walda, ředitele Vítkovického horního a hutního těžiště (r. 1929). Z jeho synů je pan Ing. Emil Wald místoředitelem Západoomoravských elektráren v Brně, pan Ing. František Wald vrchním hutním inspektorem a šéchemikem Vítkovických železáren a pan Bohuslav Wald technickým úředníkem téhož závodu. Od 1. října t. r. byl prof. Wald ve výslužbě. V poslední době trpěl záduchou, až srdeční slabost učinila konec jeho životu.

Jeho významné práce, jichž je přes padesát, jsou většinou povahy theoretické. Jsa náležitě obeznán s jednotlivými odvětvími chemie theoretické i technické a vybaven přiměřeným vzděláním fysikálním, mathematickým a také filosofickým, pojal v devadesátých letech minulého století myšlenku podrobní kritice a revisi základů chemického myšlení. Vystoupil na veřejnost v době, kdy v popředí fysikálních



ještě chemický odbor absolvoval r. 1882. Téhož roku přijal místo chemika v laboratoři „Pražské železářské společnosti“ na Kladně a hned se také oženil. Ve službách jmenované společnosti se trval až do r. 1908, kdy byl jmenován řádným profesorem theoretické a fysikální chemie i metalurgie na České technice v Praze. Roku 1927 byla od jeho učené povinnosti oddělena metalurgie, takže přednášel od té doby jen o theoretické a fysikální

teorií byla thermodynamika, věda opírající se o zkušenost a čerpající z ní své poznatky, a kdy se zdálo, že veškeré světové dění bude lze pochopiti a vyložiti thermodynamicky. V popředí chemických teorií byla naproti tomu Daltonova atomová theorie, jejíž správnost byla tehdy kvantitativně dokazována jen platností slučovacích („stoechiometrických“) zákonů (zákonů stálých a násobných poměrů). Kdežto úsudky čerpané z thermodynamiky byly přesné a jisté, byla jistota úsudků vyplývajících z atomistiky nepochybně menší. Mimo to hleděl v této době známý německý fysik E. Mach (narozený v Chrlicích u Brna) uplatniti ve fysice i chemii t. zv. fenomenologický (zkušenostní) směr badání, t. j. směr, který, opíraje se o zkušenost, zahrnoval užívání všech hypothes nepřístupných experimentálnímu zkoumání a tedy nekontrolovatelných. Lze proto pochopiti, že se Wald a po něm W. Ostwald odhodlali vybudovati chemické theorie tak, aby byly prosty všech takových hypothes. A protože byla Daltonova atomistika, která obsahovala nezjistitelnou představu o existenci nepatrných hmotných částic-atomů, dokazována platností slučovacích zákonů, vytkl si Wald za úkol odvoditi tyto stoechiometrické zákony cestou mathematickou, beze všech hypothetických představ z pouhého pracovního postupu, kterým se dospívá v chemii od sloučenin k prvkům a z kvantitativních vztahů mezi množstvími reagujících látek. Tohoto cíle se mu konečně po velikých nesnázích podařilo dosáhnouti.

Jeho pojetí chemie je vůbec širší, než bylo běžné v době jeho vystoupení. Dřívejší chemie se zabývala toliko látkami chemicky čistými (chemickými individualy), které se vyznačují stálým složením, nevšímajíc si látek chemicky nečistých (jako jsou na př. roztoky nebo rozmanité jiné přirozené útvary hmotné) proměnného složení). Protože však při tvorbě látek chemicky nečistých působí tytéž síly jako při vzniku látek chemicky čistých, soudí Wald, že také látky chemicky nečisté nutno pokládati za předmět chemického badání. Chemie je mu proto obecnou naukou o látech (t. j. stejnorodých, homogenních hmotných útvech, at stálého či proměnného složení). Toto širší pojetí chemie umožnilo mu podati exaktní definici chemické látky (chemického individua) na rozdíl od starší theorie, která vlastně chemické individuum nedefinovala, nýbrž je přímo předpokládala. Tolik budíž řečeno, aby Waldovy vědecké názory a snahy byly charakterisovány aspoň v hrubých obrysech.

Wald svými vědeckými pracemi vzbudil pozornost cizích badatelů, a nejen pozornost, nýbrž zhusta i odpor. Mezi učenci, kteří jeho názory cenili vysoko, buďtež jmenováni na prvním místě E. Mach a W. Ostwald. Zvláště posléze jmenovaný podporoval Walda všemožně a přispěl mnoho k tomu, že Wald byl povolán na pražskou českou techniku. Sám o tom vypravuje tolo:*) Ve své známé Faraday-Lecture „Elemente u. Verbindungen“, která se konala v Londýně r. 1904, zdůraznil Ostwald význam názorů Waldových. Přítomný rakouský vyslanec podal o tom zprávu své vládě, a když Ostwald při nejbližší příležitosti se octl ve Vídni, byl pozván od rakouské vyučovací správy k rozmluvě a doporučil ji, když se také Mach a Duhem vyslovili o Waldovi uznaše, aby Waldovi jmenováním profesorem na některé vysoké škole umožnila pokračovati nerušeně v jeho pracích. A Ostwald poznamenává k tomu dále: „Dass er (Wald) leidenschaftlicher tschechischer Nationalist war, wusste u. erwähnte ich, doch wurde dies nicht als Hindernis angesehen.“ Aby pak zabránil event. útokům lidí nedosti informovaných nebo nepřejících Waldovi na vyučovací správu, uveřejnil Ostwald zároveň v „Oesterreichische Chemiker-Zeitung“, roč. 1907. článek „Ein österreichischer J. B. Richter“, v němž nadšenými slovy mluví o Waldovi a srovnává jej se zakladatelem chemické stoechiometrie J. B. Richterem.

*) W. Ostwald, Lebenslinien II., str. 365.

Vedle svých theoretických publikací uveřejnil Wald ještě také práce metalurgické, analytické atd. Ještě v posledních měsících vydal práci: „Základy teorie chemických operací“, v níž se snaží dokázat, že se v chemii o vládu nad chemickými ději dělí příroda a člověk, experimentující chemik. Aby tedy nastaly určité chemické děje, je k tomu nezbytně třeba jistých zásahů se strany experimentujícího chemika. V ní klade si dále za úkol pokračovati v thermodynamice chemických dějů tam, kde přestal geniální americký theoretik J. W. Gibbs.

Waldovy názory setkávaly se, zvláště zprvu, s prudkým odporem. A přece jednali Wald i Ostwald správně, když se snažili zabrániti tomu, aby se z fyzikálních a chemických teorií činila „dogmata“. Ne věřiti v atomy, ale míti pro jejich existenci spolehlivé a dostatečné důkazy! A těchto důkazů nebylo v době, kdy jmenovaní učenci vystoupili. Avšak blížila se doba, kdy i tyto důkazy byly podány. Objev Brownova pohybu a jeho zákonů, objev radioaktivity a subatomárních zjevů, jakož i ohyb a interference Röntgenových paprsků na krystalech způsobily obrát v nazírání na oprávněnost atomistiky. Na neštěstí neznáme tyto zjevy v přítomné době ještě tak dokonale, aby jimi mohla býti doplněna Waldova teorie. A tak cíl, který vytkl svými názory Wald theoretické chemii, dospěti totiž k takové teorii chemických dějů, která by byla, pokud je to vůbec možné, prostá všech nedokazatelných hypotéz, je v přítomné době méně dosažitelný než kdy předtím.

Že však Wald a Ostwald viděli v hlavních rysech správně, dokazuje skutečnost, že se názory moderní atomistiky, opírající se o vlnovou mechaniku, v mnohém ohledu značně přiblížily názorům zmíněných badatelů. Dnes je na př. téměř jisto, že není možno úplně vystihnouti vlastnosti atomu mechanickými modely. Tento fakt souhlasí téměř úplně s tvrzením Ostwaldovým, podle něhož se nikdy dosud nepodařilo úplně vystihnouti chemické děje mechanicky. A takových příkladů souhlasu v názorech mohlo by býti uvedeno několik. Z toho soudím, že Waldovy myšlenky a snahy nezaniknou a že náležejí budoucnosti. Nehynoucí čest budiž proto jeho památce!

Další velmi zasvěcený nekrolog s důkladným hodnocením vědeckého přínosu prof. Walda uveřejnil prof. J. Baborovský také v Časopise pro pěstování matematiky a fyziky. /10/ Uvádíme jej v příloze (3). Příloha (4) obsahuje proslov dr. A.Kříže na smuteční slavnosti pořádané na paměť prof. Walda 15.listopadu 1930.

Z řady drobných novinářských informací a článků uvedme alespoň čtyři.

Spzrva 2. února Prof. WALDA z The New York Times 21.10.1930

THE NEW YORK TIMES, TUESDAY, OCTOBER 21, 1930

Homeless in Newark Use Jail; Police 'Guests' Sign Registers

The jail cells of Newark's eight police precinct stations are serving as free "hotel" rooms for the homeless, under an order by Director of Public Safety William J. Egan.

It has been a custom of many years' standing to allow men to become police prisoners for a night during the Winter, but this year Mr. Egan ordered such accommodations, and the "guests" are asked to sign registers. Precinct commanders reported yesterday that fifty had sought shelter in the stations the previous night, while Saturday night there were sixty-two.

"PUBLIC WRITER" DIES.

Thomas Young, Known to Thousands, Dies at White Plains.

Special to The New York Times. WHITE PLAINS, N. Y., Oct. 20.—Thomas Young of 86 Main Street, this city, one of the few "public writers" of recent years, died early this morning of heart disease in an ambulance in front of his residence as he was about to be taken to Grasslands Hospital. He was 74 years old.

Mr. Young was known to thousands of motorists in the county who had seen him at his table outside the door of the Motor Vehicle Bureau in this city. On his porter's cap appeared the words, "public writer." He wrote for those who could not write. He also acted as a notary public, wearing in prospective operators of motor vehicles. No matter what the weather, he was always there. He was a native of Scotland. Two sons survive.

Professor Francis Wald. PRAGUE, Czechoslovakia, Oct. 20 (AP).—The death of Professor Francis Wald, 70, widely known chemist and philosopher, was announced today. His works on metallurgy, about fifty in number, are well known abroad.

LOUISE SILVAIN DIES; STAR OF FRENCH STAGE

Widow of Eugene Silvain Was an Honorary Member of the Comedie Francaise.

SPECIAL Cable to The New York Times. PARIS, Oct. 20.—Mrs. Louise Silvain, widow of Eugene Silvain, the actor, and herself an honorary member of the Comedie Francaise, died early today after a long illness. Her husband died only two months ago. She was born in 1874 under the name of Julie Hartmann. She made an early stage success acting in plays by Alexander Dumas Fils at the Odeon. After her marriage to Mr. Silvain she adopted the stage name of Louise Silvain and for years played leading roles at the Comedie Francaise. She was one of the leading actresses of her generation. She had been ill for many months, but the death of her husband is believed to have hastened her end. A gradual but steady decline began from the time she learned of her husband's death.

Charles Hathaway. Charles Hathaway died suddenly yesterday in a hospital after an operation. His age was 37. He was a brother of Stewart S. Hathaway of the firm of Hathaway & Co., 49 Wall Street. Mr. Hathaway graduated from Yale in 1919 and was in the naval aviation force during the World War. Funeral services will be held tomorrow afternoon at 4 o'clock in the chapel of St. George's Church, 207 East Sixteenth Street. Burial will be private.

James Anderson. Special to The New York Times. ELIZABETH, N. J., Oct. 20.—James Anderson, foundry superintendent of R. Hoe & Co. of Dunellen, is dead of heart disease at his home here today after a brief illness. Born in England, Mr. Anderson came to this country forty-five years ago. Surviving are his widow, three daughters and a son.

RICHARD S. C. KING.

Travelling Representative of Gillette Razors, Dies in Bogota. Special to The New York Times. BOGOTA, Oct. 20.—Richard S. C. King of Brooklyn, who was a travelling representative for the Gillette Safety Razor Company in South America, died on Oct. 18 for a hospital in Bogota, Colombia, according to information received here today from Walter J. Donnelly, commercial attaché in Bogota.

Mr. King, who was 35 years old, was a former Harvard athlete and all-American halfback in 1915, playing on the famous championship team with Eddie Mahan. He was graduated from Harvard in the class of 1916. The body will be sent home for burial.

Mr. King is survived by his mother, Mrs. Cutter King of Brooklyn.

Mrs. Elizabeth F. White. Special to The New York Times. BLOOMFIELD, N. J., Oct. 20.—Funeral services were held in Christ Episcopal Church this afternoon for Mrs. Elizabeth F. White, widow of the Rev. Edwin A. White, who was rector of Christ Church for many years. Mrs. White died of apoplexy Saturday night at the home of her daughter, Mrs. W. H. Blecker. The Rev. George P. Dougherty, rector of the church, conducted the services.

Samuel Hodgkinson. Special to The New York Times. HACKENSACK, N. J., Oct. 20.—Samuel Hodgkinson, who was 37 when he joined the Sixty-second Regiment, Ohio, and took part in the War of the States, died on Saturday at his home in Grantwood. Burial will be tomorrow afternoon. He was 66 years old. He was born in Bedford Springs, Pa. After the war he moved to New York and came to Grantwood twenty years ago.

Milton F. Goodman. Special to The New York Times. CHICAGO, Oct. 20.—Milton F. Goodman, president of the Reliance Manufacturing Company, a national organization, died today following an operation for an intestinal ailment. He was 57 years old, a native of Chicago, and known as a liberal donor to charity. He is survived by his widow and three daughters.

Úmrtí chemika světového jména.



PROFESOR FRANTIŠEK WALD.

Úmrtím profesora Walda ztratila česká chemická věda jednoho ze svých nejctelnějších pracovníků, geniálního badatele o podstatě chemických dějů a zakladatele stolice fysikální chemie na českém vysokém učení technickém v Praze. Profesor Wald byl geniální myslitel, muž krajně skromný a laskavý. Nestál o veřejné pocty, jichž se mu však přes to hojně dostalo. Ač původu německého, byl Wald upřímný Čech a s přesvědčením hájil a obhájil mnohé české požadavky vědecké i národní. Svou prací proslavil profesor Wald českou vědu na poli světovém a veškerá naše kulturní obec sklání se dnes s hlubokou úctou nad tímto padlým geniem.

[7] (AN. NÁRODNÍ LISTY, PRAHA, 23. 10. 1930)

Today on the Radio

Oct. 21, 1930. Eastern Standard Time. Wave length in meters on left of station. All time is P. M. unless otherwise indicated. Stations in each group are arranged in accordance with their location on the dial.

NEW YORK
226 M.-WNYC-610 Kc
11.00 A. M.-Aviation Weekly
11.05 A. M.-Fitz Food Prices
11.10 A. M.-Segment 10-10-10

OUTSTANDING EVENTS ON THE AIR TODAY

6.00 P. M.—"The Impending Crisis in the War on Drug Addiction." Captain Richmond Pearson Hobson—WABC.
7.00 P. M.—"Political Situation in Washington Tonight." Frederic W. Wille—WABC.
7.30 P. M.—Societyland Sketch, "Shavings"—WEAF.
8.00 P. M.—Pure Oil Orchestra—W12.

6.40—The Roar and Authority
—Rev. Thomas M. Schwartz
7.00—A Bit of Ireland
7.20—The Catholic Church and Human Law—Rev. A. L. McMahon
7.40—Gene Fontaine, Soprano
7.45 M.-WNY-1380 Kc
9.00 A. M.—News: Weather
9.10 A. M.—Sunshine Hour
9.40 A. M.—Carmel
10.00 A. M.—Rite of Melody
10.30 A. M.—

Z KULTURNÍ [8]

LITERATURA A VĚDA

Profesor František Wald mrtev.

V neděli 18. 10. m. zemřel ve Vřesovicích vynikající český chemik František Wald, řádný profesor českého vysokého učení technického v Praze a bývalý chefchemik železáren Pražské železářské společnosti v Kladně. Odešel od svého životního díla nedožív se celých 70 roků. Profesor Wald patřil k našim nejvýznamnějším současníkům, byl právem nazván nejoriginálnějším českým chemikem. Podle úsudku ciziny patří mezi nejpřednější představitele theoretické chemie. Celých téměř 50 let svého života pracoval na kritickém bádání o základních pojmech, na nichž spočívá mohutná stavba chemické vědy. Jeho práce pojednávají o otázkách thermodynamiky, nauky o fázích a chemické stoechiometrie. Všeobecného přijetí nabyla jeho definice chemického individua. Základní zákony chemie, jejich výklad podává atomová hypotéza, odvodil duchaplnou mathematickou úvahou. Waldovy názory ocenil jeden z největších chemiků výrokem, že jsou toci, již budou mluvit chemikové v daleké budoucnosti. Svými kritickými názory vněsli do chemie úplně nové původní úvahy, jimiž předešel současnou dobu.

Svoje práce uveřejnil, vedle domácích vědeckých časopisů, hlavně v Zeitschrift für physikalische Chemie a v Annalen der Naturphilosophie. Z významných dat jeho života budíž uvedena tato: Narodil se 9. ledna 1861 v Brandýsku, po studiích na české technice v Praze přijal místo v železárnách v Kladně, kde se záhy stal chefchemikem. Přes vysílající činnost v technické praxi od svého mládí zabýval se oblíbenými problémy z theoretické chemie; ale i jeho praktická činnost technického chemika v železárnách, nese stopy jeho velkého tvrdého ducha. Roku 1908 jeho vědecká činnost, uznávaná zvláště četnými zahraničními badateli, došla ocenění povoláním za řádného profesora theoretické a fyzikální chemie a metallurgie na vysokou školu technickou v Praze, jejímž byl v roce 1920 rektorem. Byl řádným členem Národohospodářského ústavu při České Akademii a předsedou komise pro II. státní zkoušku na vysoké škole chemickotechnologického inženýrství v Praze. Francouzská vláda jej vyznamenala řádem Officier de l'Instruction publique. Profesorský sbor vysoké školy chemickotechnologického inženýrství usnesl se právě předložit ministerstvu školství návrh, aby profesor Wald byl jmenován doktorem technických věd h. c. Jeho 70. narozeniny rovněž se připravovala oslava udělením čestného doktorátu Univerzita Karlova v Praze a Vysoká báňská škola v Příbrami. Poslední dvě leta pro churavost nepřednášel, byl však do poslední doby, vědecky činným.

O. Buchholz

* Za profesorem Fr. Waldem. Náhlé úmrtí vynikajícího chemika Fr. Walda vyvolalo ve mně vzpomínku na doby mládí, kdy před pětadesáti lety poznal jsem tohoto velkého vědátora. Tehdy v září, jako kvartán, jsem ho měl jako spolubydlicího v ulici Na rybníčku, v domě č. 7, v němž bydlil tehdy také nynější věhlasný skladatel Karel Weis, býv. konservatorista. Naproti nám bydlil komponista Antonín Dvořák, který tenkrát na slova medika J. O. Veselého složil komickou zpěvohru „Šelma sedlák“. Wald pocházel z Motýčína u Kladna; jeho otec byl dělníkem v kladenských hutích, matka byla rozená Němka, která slova česky neuměla. Znal jsem ji. Často svého synka navštěvovala. Na otce jeho se nepamatuji. Jelikož syn dostával podporu na studie od společnosti kladenských pánů, byl nucen navštěvovati německou reálku v Mikulandské ulici, kde působili tehdy vynikající národovci: literární historik Karel Tietztrunk, jako učitel češtiny a české literatury a profesor počtů Weyr, otec vynikajících matematiků na vysokých školách ve Vídni a v Praze, bratři Weyrů a denní navštěvovatel pražského pivovaru „u Bachorů“, kde se scházeli k večerním konventklům dr. Rieger, starosta Vališ atd. Do maturity r. 1880 bydleli jsme spolu, pak jsme se rozešli. Wald byl člověk srdce zlatého. Když manželé Polákovci se roznemohli — muž byl dělníkem na nádraží stát. drah — Wald dlouho je podporoval penězi i potravinami.

Dr. M. Navrátil

NÁRODNÍ POLITIKA 13. 10. 1930

6. Ohlasy na život a dílo prof. Walda

Již v roce 1926 zařadil prof. Baborovský do své učebnice teoretické a fyzikální chemie jako IV. kapitolu pojednání o Waldově pojetí stochiometrie a chemických fází. /11/ Uvádíme ji v příloze (č.5). Ve třicátých letech bylo učiněno několik pokusů pokračovat v díle profesora Walda, v rozpracování jeho aplikace polydimenzionální geometrie na teoretické základy soudobé chemie. Významnými pokračovateli byli profesori Vysokého učení technického v Praze a přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy prof. A.K.Vlček a prof. K.Teige. Jako příklad uvádíme Vlčkovu studii z roku 1935. /12/

CHEMICKÝ OBZOR

VYDÁVÁ SPOLEK ČSL INŽENÝRŮ

Číslo 1.

Ročník X.

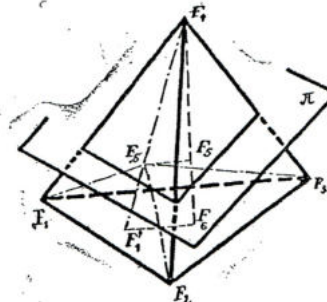
O PRAVIDLE ČTYŘSTĚNOVÉM.

A. K. VLČEK.

Chemie fázová má své zvláštní zákony, kterými se řídí kvantitativní přeměny ve fázových soustavách. Nejstarší a nejznámější „stochiometrické“ pravidlo fázové je tak zv. *pravidlo pákové*. Pravidlem tímto řídí se všechny proměny třífázové, jestliže syntesou dvou fází vzniká třetí, nebo naopak, jestliže rozkladem jedné fáze vznikají jiné dvě. Je možno je uplatňovati pouze v diagramech $n-1$ dimensionálních, je-li n počet složek soustavy a je-li $n=2$, tedy pro soustavy dvousložkové v diagramu jednodimensionálním — úsečce, pro soustavy trojsložkové v diagramu dvojdimensionálním — trojúhelníku, dále pak ve čtyřstěnu atd. Ve všech těchto útvarech bude syntese fáze kvantitativní přeměnou ze dvou jiných fází naznačena přímkou a bod, který představuje fázi takto vzniklou, musí nutně ležeti na reakční přímce. Jsou-li tedy obě fáze výchozí F_1 a F_2 a fáze vzniklá skladem F_3 , musí vždycky bod F_3 ležeti na spojnici F_1F_2 . Obráceně, vznikají-li rozkladem fáze F_3 fáze F_1 a F_2 musí vždy oba body F_1 a F_2 ležeti na přímce procházející bodem F_3 . Poněvadž syntesu možno prováděti jenom kladnými kvanty fází F_1 a F_2 a naopak při rozkladu fáze F_3 ve fáze F_1 a F_2 očekáváme pouze kladná kvanta fází F_1 a F_2 , musí bod F_3 ležeti na přímkové spojnici mezi body F_1 a F_2 (pro hypotetická negativní kvanta by pravidlo platilo ovšem také). Při počtu složek >4 a příslušném znázornění nejméně čtyřdimensionálním zmizí ovšem reálná představa přímky a musí být nahrazena obecně analyt. útvarem, daným, pro znázornění $n-1$ dimensionální soustavou $n-2$ nezávislých nehomogenních lineárních rovnic o $n-1$ proměnných. Pákové pravidlo určuje pak, v jakém kvantitativním poměru fází F_1 a F_2 se syntesa nebo rozklad fáze F_3 děje. Je-li množství fáze F_1 rovno q_1 a množství fáze F_2 rovno q_2 a jsou-li v diagramu vzdálenosti fází F_1 a F_2 od fáze F_3 dány úsečkou F_1F_3 a F_2F_3 , pak podle pákového pravidla platí při kvantitativní přeměně pro sklad i rozklad rovnice $q_1 \cdot F_1F_3 + q_2 \cdot F_2F_3$, součin z kvanta a vzdálenosti jedné fáze rovná se součinu z kvanta a vzdálenosti druhé fáze, obdobně jako při rovnováze na páce, kdybychom úsečku F_1F_3 považovali za páku podepřenou v bodě F_3 a kdyby v bodech F_1 a F_2 působila kvanta q_1 a q_2 . Je přirozeno, že pravidlo toto platí i pro příslušné průřezy reakční úsečky z prostoru $n-1$ dimensionálního do prostoru $n-2$ dim. atd.

Druhé kvantitativní pravidlo fázového skladu a rozkladu nalezne odvozeno u Baborovského ¹⁾ Týká se přeměny tří fází v jedinou nebo naopak rozkladu jedné fáze ve tři. Může být opět použito

pouze ve znázornění $n-1$ dimensionálním. Minimální počet složek n_0 lze zjistiti z rovnice $n_0 = f - 1$, kde f znamená počet fází, které se zúčastní kvantitativní přeměny, pro kterou pravidlo platí. V daném případě je počet fází, které se přeměny zúčastní, roven 4 a proto je nutný minimální počet složek roven 3. Aby kvantitativní syntesa nebo rozklad byl vůbec možný, je nutno, aby všechny čtyři fáze F_1 , F_2 , F_3 a F_4 byly v jedné rovině a kongruenční podmínka vyžaduje, aby bod F_3



ležel uvnitř trojúhelníka $F_1F_2F_3$, neboť máme na mysli pouze skutečně možný sklad nebo rozklad při kladných kvantech fází F_1 , F_2 , F_3 a F_4 . Platí tedy toto pravidlo pro čtyři příslušně položené fáze ve znázornění trojúhelníkovém, dále ve znázornění čtyřstěnovém, jestliže fáze F_1 , F_2 , F_3 a F_4 leží v jedné rovině a je splněna kongruenční podmínka; při více složkách než 4 ve znázornění $n-1$ dimensionálním musí být ovšem rovinná podmínka nahrazena obecně analyt. útvarem, daným, kterým musí všechny fáze F_1 , F_2 , F_3 a F_4 svým složením vyhovovati (rovnice musí mít $n-1$ proměnných). Pravidlo, určující kvantitativní poměr fází F_1 , F_2 a F_3 pro sklad nebo rozklad fáze F_4 , je dáno poměrem ploch. Jestliže v kongruenčním trojúhelníku $F_1F_2F_3$ spojíme vrcholy trojúhelníku $F_1F_2F_3$ a bodem F_4 , který podle podmínky kongruenční leží uvnitř, pak spojnice tyto vymezi nám uvnitř kongruenčního trojúhelníku nové tři trojúhelníky: $F_1F_2F_4$, $F_2F_3F_4$ a $F_3F_1F_4$. Trojúhelník $F_1F_2F_4$ je protilehlý vrcholu F_3 , a jeho plošný obsah je p_1 , trojúhelník $F_2F_3F_4$ je protilehlý vrcholu F_1 a jeho plošný obsah je

P_2 , trojúhelník F_1, F_2, F_3 je protilehlý vrcholu F_4 a jeho plošný obsah je p_2 . Jsou-li opět q_1, q_2, q_3 kvanta fází F_1, F_2, F_3 , pak pravidlo Baborovského za použití pravidla pákového odvozené praví, že pro kvantitativní proměnu fází F_1, F_2, F_3 ve fázi F_4 (nebo obráceně pro kvantitativní rozklad fáze F_4) musí být stoichiometrický poměr kvant q dán poměrem plošných obsahů protilehlých trojúhelníků. Musí tedy platit rovnice $q_1 : q_2 : q_3 = p_1 : p_2 : p_3$.

Pro přeměnu čtyř fází ve fázi pátou nebylo dosud příslušné pravidlo odvozeno a je to úkolem této publikace. Proto sledujeme příslušné poměry na přiloženém diagramu. Diagram je čtyřstěnový, neboť minimální počet složek pro uplatnění tohoto pravidla bude podle rovnice $n_m = f - 1$ roven čtyřem, neboť se jedná o kvantitativní přeměnu 5. fázi. V diagramu tomto jsou znázorněny čtyři fáze F_1, F_2, F_3, F_4 , jejichž kvantitativní přeměnou vzniká fáze F_5 . Fáze F_1, F_2, F_3, F_4 tvoří opět čtyřstěn, tři z nich nesmí ležet na jedné přímce a všechny čtyři nesmí ležet v jedné rovině. Reakční čtyřstěn F_1, F_2, F_3, F_4 leží uvnitř souřadnicového čtyřstěnu X, Y, Z, U , který v diagramu kreslen není a který představuje příslušný prostor Lavoisierův pro čtyři složky. Uvnitř reakčního čtyřstěnu leží bod F_5 představující fázi reakce vzniklou. Musí ležet uvnitř čtyřstěnu opět z důvodů kongruenčních, neboť pro skládání rozklad mají reálný smysl pouze kladná kvanta fází F_1, F_2, F_3, F_4 . K příslušnému pravidlu dospějeme tímto postupem. Vznik fáze F_5 můžeme si představit tak, že nejprve smísíme v určitých poměrech fáze F_1, F_2, F_3 a k vzniklé fázi F_4 přidáme pak teprve určité množství fáze F_4 . Bod F_5 musí nutně ležet na straně čtyřstěnu F_1, F_2, F_3 a to tam, kde spojnice $\overline{F_4 F_5}$ tuto stěnu protne. Budíž opět q_1, q_2, q_3, q_4 příslušná kvanta fází F_1, F_2, F_3, F_4 potřebná pro vznik fáze F_5 . Pákové pravidlo určuje, v jakých kvantech nutno smísiť fáze F_1 a F_4 , aby vznikla fáze F_5 . Podle tohoto pravidla musí nutně platit $q'_1 \cdot \overline{F_4 F_5} = q_4 \cdot \overline{F_1 F_5}$. Avšak q'_1 , t. j. potřebné množství fáze F_1 , musí být rovno $q_1 + q_2 + q_3$. Platí tedy rovnice

$q_1 + q_2 + q_3 : q_4 = \overline{F_4 F_5} : \overline{F_1 F_5}$ (1), z elementárních důvodů musí také platit $q_1 + q_2 + q_3 + q_4 : q_4 = \overline{F_4 F_5} + \overline{F_1 F_5} : \overline{F_1 F_5}$ (2). Avšak $q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = q_5$, úhrnné množství všech fází před proměnou, musí se rovnat množství fáze F_5 skladem vzniklé a na druhé straně rovná se $\overline{F_1 F_5} + \overline{F_4 F_5}$ úsečkou $\overline{F_1 F_5}$. Platí tedy také rovnice

$q_1 : q_4 = \overline{F_1 F_5} : \overline{F_4 F_5}$ (3). Veďme nyní bodem F_5 rovinu π , rovnoběžnou s rovinou stěny F_1, F_2, F_3 . Z vrcholu čtyřstěnu F_4 spustíme na tuto rovinu kolmici, která protne rovinu π v bodě F_6 a stěnu čtyřstěnu F_1, F_2, F_3 v bodě F_7 . Nutné je správnou rovnici $\overline{F_1 F_5} : \overline{F_4 F_5} = \overline{F_1 F_6} : \overline{F_4 F_6}$ (4) a také $q_1 : q_4 = \overline{F_1 F_6} : \overline{F_4 F_6}$. Spojme nyní bod F_5 přímkovými spojkami se všemi vrcholy reakčního čtyřstěnu. Tím se nám současně rozdělí reakční na nové čtyři čtyřstěny uvnitř reakčního čtyřstěnu. Čtyřstěn F_1, F_2, F_3, F_5 bude protilehlý vrcholu F_4 a jeho obsah bude o_4 , čtyřstěn F_1, F_2, F_4, F_5

bude protilehlý vrcholu F_3 a jeho obsah bude o_3 , čtyřstěn F_1, F_3, F_4, F_5 bude protilehlý vrcholu F_2 (obsah o_2) a čtyřstěn F_2, F_3, F_4, F_5 vrcholu F_1 a jeho obsah o_1 . Obsah celého reakčního čtyřstěnu F_1, F_2, F_3, F_4 bude o_0 a musí platit, že $o_1 + o_2 + o_3 + o_4 = o_0$. Rovnice (3) se nezmění, jestliže čitatele a jmenovatele poměru na pravé straně násobíme stejným číslem, budíž toto číslo $p_4/3$. (p_4 = plošný obsah stěny čtyřstěnu F_1, F_2, F_3 .) Platí tedy rovnice

$q_1 : q_4 = \overline{F_1 F_6} : \overline{F_4 F_6} = p_4/3 : p_4/3$ (6). Poněvadž pak $\overline{F_1 F_6}$ je výška čtyřstěnu F_1, F_2, F_3, F_4 a $\overline{F_4 F_6}$ výška čtyřstěnu F_1, F_2, F_3, F_5 , je součin $\overline{F_1 F_6} \cdot p_4/3$ roven obsahu čtyřstěnu F_1, F_2, F_3, F_4 a $\overline{F_4 F_6} \cdot p_4/3$ obsahu čtyřstěnu F_1, F_2, F_3, F_5 . Platí tedy rovnice $q_1 : q_4 = o_1 : o_4$ (7). Zeela analogicky bychom odvodili, kdybychom vycházeli od jiných termínů směsí, t. j. od ostatních stěn čtyřstěnu, vztahy

$q_1 : q_2 = o_1 : o_2$ (8), $q_1 : q_3 = o_1 : o_3$ (9) a $q_2 : q_3 = o_2 : o_3$ (10). Úhrnem z rovnic (7), (8), (9), (10) plyne pak samozřejmý vztah, který je početním výrazem pro „stoichiometrické“ poměry při skládání jedné fáze ze čtyř za podmínek dříve uvedených:

$q_1 : q_2 : q_3 : q_4 = o_1 : o_2 : o_3 : o_4$ (11).
Tvoří-li se kvantitativním skládem čtyř fází fáze pátá v soustavě obsahující alespoň čtyři složky, pak kvantový poměr čtyř fází, jejichž skládem pátá fáze vzniká, je dán poměrem obsahů protilehlých čtyřstěnu uvnitř reakčního čtyřstěnu.

Pravidlo toto platí i pro fázové přeměny v soustavách o větším počtu složek než čtyři, podmínkou je ovšem, aby všech pět fází leželo v jednom trojdimensionálním prostoru, což odpovídá podmínce, že souřadnice všech 5 fází musí vyhovovatí obecně při skládání ve znázornění $n-1$ dimensionálním určité soustavě $n-4$ nehomogenních, lineárních, nezávislých rovnic o $n-1$ proměnných. Fáze F_5 musí vždy ležet uvnitř reakčního čtyřstěnu z důvodů kongruenčních.

Ze vztahů dříve uvedených pravidel k pravidlu čtyřstěnovému je však zřejmo, že všechna uvedená pravidla jsou jen zvláštními případy obecného pravidla, které ovládá kvantitativní vztahy při proměně f fází, při níž skládem $f-1$ fáze vzniká jedna fáze, nebo naopak rozkladem jedné fáze vzniká $f-1$ fází. Rovnice $n_m = f - 1$ udává, kolik složek v soustavě musí být přítomno, aby obecné pravidlo o kvantech fází platilo. Ve znázornění $n-1$ dimensionálním bude vzájemná přeměna fází vyznačena reakčním polytopem o $f-1$ rozích a fáze F_5 , v níž se sklad děje, anebo která se rozkládá, musí ležet uvnitř reakčního polytopu. Všecky fáze musí vyhovovatí obecně určitému systému $n - f + 1$ lineárních nezávislých, nehomogenních rovnic, při tom však jakékoliv tři nesmí ležet na přímce, při tom však jakékoliv tři nesmí ležet v rovině atd. Kvantový poměr, ve kterém za těchto podmínek z určitého počtu fází vzniká jiná fáze určité kvality bude pak dán poměrem $n-1$ dimensionálních „obsahů“ protilehlých polytopů uvnitř reakčního polytopu.

Čtenáři zajisté neunikne, že touto cestou geometrickou řešíme též problém, jehož početní ře-

šení vedlo Walda²⁾ nakonec k obecnému odvození stoichiometrických zákonů, a tím rozdílem, že neuvážujeme o obecné vzájemné přeměně f fází, nýbrž přeměnu $f-1$ fází v jednu fázi určité kvality a odtud plynou příslušná omezení. Rovnice $n_m = f - 1$ je obsahově shodná s rovnici $n \geq f - 1$,³⁾ s níž se často sledáváme ve Waldových²⁾ řešeních.

Literatura.

1. J. Baborovský, Theor. a fysik. chemie. I. vyd., str. 406.
2. F. Wald, Z. phys. Chem. 24, 323, 1897; 25, 528, 1897; 26, 78, 1898; 63, 307, 1908. Ann. der Naturphil. 8, 246, 1908; Chem. Ztg. 30, 963, 1906. Viz také KH-ovo pojednání v Baborovského Theor. a fys. Chemii, I. vyd., str. 604 Collect. 3, 10, 1931.
3. F. Wald, l. c. 2.

Z datu technologie lučebnin organických (prof. Ing. Dr. C. Kraus) na českém vys. učení technickém v Praze.

Summary.

Antonín K. Vlček: On the Tetrahedral Rule.

Based on the lever rule, the author, derived the following rule: in case of formation — by a quantitative composition of four phases — of the fifth phase in a system containing at least four components, then the quantitative proportion of four phases, the fifth phase being created by their composition, is given by the proportion of the volumes of opposite tetrahedrons inside of the reaction tetrahedron. From correlations of this rule to the lever rule and triangle rule was derived the respective general rule.

From the Institute for Technology of Organic Chemicals (Professor Dr. C. Kraus) on the Czech Polytechnical University in Prague.

Prague, January 1935.

Fr. Hruška.

Tyto práce však poměrně brzy ustaly. Nepochybně má na tom podíl i okolnost, že prof. Wald nevytvořil vlastní vědeckou školu. Na její vybudování mu nezbývalo času. Byl zahloubán do svých vlastních teoretických myšlenek a úvah a čím dále tím více zahlcován i prací řídící, a to jako dlouholetý ředitel 2. ústavu anorganické chemie ČVUT v Praze, i jako akademický funkcionář – opakovaně děkan fakulty technické chemie a ve školním roce 1919/1920 dokonce rektor celého ČVUT.

Nepříznivě tu působilo také menší pochopení četných kolegů pro tehdy v podstatě nové pojetí teoretických základů chemie značně náročných na matematickou stránku.

A v neposlední řadě zde sehrálo negativní roli i těžké onemocnění a předčasná Waldova smrt.

V roce 1944 vychází v Londýně knížka britského autora docenta G. Druceho „Two Czech Chemists B. Brauner and F.Wald“. /14/ Zajímavost této publikace spočívá v tom, že její autor hodnotí oba významné představitele české chemie jednoznačně pozitivně: výrazného představitele atomistické školy prof. Braunera - blízkého spolupracovníka D.I.Mendělejeva - i profesora Walda jako představitele neatomistického pojetí.

Uveďme český překlad té části publikace, která se týká profesora Walda. Poznamenejte, že doc. G.Druce získal doktorát přírodních věd na Karlově univerzitě v Praze. Anglický originál je zařazen jako příloha (č.6).

DVA ČEŠTÍ CHEMIKOVÉ

Bohuslav Brauner (1855-1935)

František Wald (1861-1930)

Napsal

GERALD DRUCE

M.A.,MSc.(Lond.), R.Nat. Dr. (Prague), F.I.C., etc.

Pro

The Association of Czechoslovak Scientists and Technicians
and the Czechoslovak Research Institute, London

vydalo nakladatelství

THE NEW EUROPE PUBLISHING COMPANY, LIMITED,
29.Great James Street.London, W.C.1.
1944

PŘEDMLUVA

Rozvoj věd v českých zemích byl mnohokrát přerušen. V patnáctém a šestnáctém století dosahovala věda v Čechách poměrně vysoké úrovně a mnoho prací psaných česky se zabývalo přírodními vědami, tedy i poznatky z tehdejší chemie. Některé knihy, např. Černého *Herbář*, dosáhly mnoha vydání.

Věda a vzdělanost v Čechách po roce 1620, kdy český národ ztratil svou nezávislost, se náhle ocitly v naprostém útlumu. Řada českých učenců musela překonávat mnohé překážky a pokračovat ve své práci v zahraničí. Nejznámější z těchto exulantů byl Jan Amos Komenský (Comenius), jehož pedagogické spisy jsou studovány i dnes. Jiným exulantem byl Daniel Stolczius, který napsal známý spis *Pleasure Garden of Alchemy* (*Rozkošná zahrada alchymie*).

Věda v českých zemích postupně upadala až do konce 18. století. V roce 1770 založili někteří příslušníci šlechty soukromou Učenou společnost, která se po r.1778 stává Českou vědeckou společností. Ta působí až do dnešní doby a vydává čtvrtletník, který šíří vědecké poznatky v českých zemích.

Později, v roce 1818, bylo s podporou patronů vědy založeno České národní muzeum. Muzeum vydávalo rovněž svůj časopis s vědeckými informacemi. Ani jeden z časopisů vydávaných v té době, např. *Krok*, redigovaný J.S. Preslem, a Purkyňova *Živa*, či další po kratší dobu vycházející publikace, neměly mezinárodní význam a nacházely čtenáře nanejvýš v ostatních slovanských zemích.

Zájem českých studentů o studium chemie se rozšířil na počátku 19. století otevřením pražského Polytechnického ústavu. Avšak vysokoškolská zařízení nedosahovala až do pozdních let devatenáctého století odpovídající úrovně.

Když vzhledem k potřebám rostoucího průmyslu vzrostl počet chemiků v Čechách, mohla být od r. 1877 vydávána nová publikace, *Chemické listy*, které po léta přinášejí informace o českých objevech v chemii. Techničtější zaměřený *Chemický obzor* začal vycházet v r. 1926.

V roce 1890 byla založena Česká akademie věd a umění, která rovněž vydávala vědecký *Bulletin* a v r.1929 dvojjazyčný měsíčník *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. Tím, že tento vědecký časopis přinášel každý měsíc ve francouzském nebo anglickém jazyce články o výzkumech českých chemiků, zpřístupňoval tyto informace i zahraniční chemické veřejnosti. V období od roku 1918, kdy český národ získal opět svobodu, až do roku 1938, kdy Němci okupovali Československo, byly uveřejněny tisíce příspěvků z oboru chemie stovkami českých autorů. Mnohé z těchto prací mají trvalou hodnotu, i když ještě nebyly plně doceněny širším vědeckým světem (psáno v r.

1943, pozn. překl.). Dokonce i práce dvou vynikajících českých chemiků byly oceněny jen částečně. Mním tím objevy Braunerovy v několika oborech anorganické chemie a teoretickou práci Walda, která je známa ještě méně.

A právě s cílem poukázat na jejich přínos vědě byl napsán tento nástin jejich života a práce.

Srpen, 1943

GERALD DRUCE

STRUČNÝ NÁSTIN ŽIVOTA FRANTIŠKA WALDA

František Wald se narodil v Brandýsku v Čechách, nedaleko Slaného, 9. ledna 1861. Oba jeho rodiče byli německého původu a František byl jejich nejmladší dítě a jediný syn. Jeho otec pocházel ze Saské Kamenice a byl dílovedoucím v dílnách rakouských státních železnic ve Slaném. Jeho matka pocházela z Nejdku v karlovarském okrese v severozápadních Čechách.

V roce 1866 se rodina v důsledku rakousko-pruské války odstěhovala do Kladna, kde se malému Františkovi dostalo prvního vzdělání. Kladno mělo čistě český charakter a chlapec, i když byl německého původu, vyrůstal v českém prostředí. Nejříve chodil do soukromé školy a později do místní měšťanské školy. Tam byl jeho učitelem velmi dobrý matematik, Josef Hálek, který rychle rozpoznal hochovu samostatnost myšlení i jeho další mimořádné a všestranné schopnosti. Hálek byl inspirující učitel, položil základy Waldova přírodovědeckého vzdělání a posléze i úspěšné kariéry. Wald si uchovával vzpomínku na svého prvního učitele matematiky s velikou vděčností.

Když bylo Waldovi devět let, zemřel mu otec a chlapec odchází z Kladna do Prahy, aby pokračoval ve vzdělání na české střední škole. Poněvadž však dostal stipendium od Rakouských státních železnic, které bylo vázáno na německé gymnázium v Mikulandské ulici, musel po několik let navštěvovat tento ústav. Tam vzbudil pozornost a zájem Dr. Josefa Richtera, německého chemika vynikající úrovně. Wald ho obdivoval, což později vyjádřil dedikací své knihy *Die Energie und ihre Entwertung* v r. 1889.

Z pražského německého gymnázia odešel Wald na doporučení Dr. Richtera na pražskou techniku, kde úspěšně dokončil studium chemických předmětů, i když se nepodrobil žádné státní graduační zkoušce. V té době (1882) nebylo nutné, aby uchazeč o inženýrské místo v průmyslu potřeboval pro přijetí akademický titul, a tak Wald získal zaměstnání jako chemik u Pražské železářské společnosti v Kladně. O čtyři léta později se stal hlavním chemikem a v této funkci setrval až do roku 1908.

Wald se tedy po dvacet šest let zabýval praxí v oblasti chemické analýzy a metalurgie. Během tohoto období byl autorem řady zajímavých a významných příspěvků, zaměřených zejména na rozvoj analytické chemie, které jsou nadále spojovány s jeho jménem a některé z nich jsou využívány dodnes. Wald se nezajímal pouze o analýzu rud, minerálů a kovů, ale také o další technické problémy, jako spalování a tepelná účinnost pecí. Kromě toho pečlivě studoval chemické principy, na nichž je založena metalurgická praxe, aby mohl do praktických postupů zavést řadu zlepšení. Vedení podniku bylo nadměrně opatrné a často váhalo tato Waldem doporučená zlepšení a změny přijmout. Tak se Waldovo úsilí racionalizovat výrobu železa a oceli kontrolovaným poměrem oxidu uhelnatého a uhlíkatého, které vznikají během redukce železné rudy, nesetkalo s bezprostřední podporou vedení podniku. Nakonec vedení význam jeho služeb uznalo a uvědomilo si, že Waldovo bádání směřuje stále více do oblasti teoretické a fyzikální chemie. Umožnilo, aby se Waldovi dostalo úlevy od rutinní práce a mohl svou pozornost zaměřit na teoretické problémy. Předtím se jim mohl věnovat jen ve svém skrovném volném čase.

Wald tedy mohl publikovat rozličné stati, většinou v češtině nebo němčině, týkající se jeho koncepcí teoretických principů chemie. Byly tak neobvyklé, že v té době upoutaly jen málo pozornosti, zejména proto, že se Wald často vyjadřoval nikoliv snadno pochopitelnými termíny. Recenzenti si neuvědomovali závažnost Waldových koncepcí a označovali je jako "spekulativní". Ani vydavatelé nebyli příznivě nakloněni přiznat význam názorům, které by se podle jejich obav mohly ukázat jako nesmyslné. Z jejich hlediska Waldovy názory nepředstavovaly žádný převratný objev a jeho teoretická interpretace známých fakt nemohla očekávat souhlas uznávaných filozofů. Zejména i proto, že Wald nebyl členem žádné univerzitní katedry.

První prezident Československé republiky, T.G.Masaryk, tehdy profesor filozofie na Karlově univerzitě v Praze, byl jedním z těch, kteří si uvědomovali význam Waldových prací pro teorii chemie. S úmyslem soustředit na ně pozornost a získat pro jejich autora prestižnější postavení doporučil Masaryk v roce 1900 Waldovo jmenování profesorem teoretické a anorganické chemie na české technice v Brně. Tento návrh důrazně podporoval také profesor E. Mach z Vídně; úsilí obou však nemělo úspěch. Profesorem byl jmenován někdo jiný a Wald

musel čekat na profesuru až do roku 1908, tentokrát na české technice v Praze.

Mezitím Waldova snaha vědecky pracovat s pozorovanými fakty bez odkazování na určitou hypotézu začínala upoutávat pozornost chemiků a filozofů v zahraničí. Když se s Waldovými myšlenkami seznámil německý chemik Ostwald, vytvořil si na ně velmi příznivý názor a zmínil se o nich v slavnostní přednášce "Faraday Memorial Lecture" v Londýně v roce 1904 těmito slovy:

„Otázka, zda je možno vyvodit stechiometrické zákony bez pomoci atomové hypotézy, byla některými badateli vznesena jen proto, aby tuto možnost popřeli. Pokud jsem si vědom, existuje pouze jeden člověk, F. Wald, který tuto otázku zpracoval s reálnou nadějí, že získá kladnou odpověď...“

„...jemu vděčím za prvé za myšlenku, že definice látek a prvků je v určitém smyslu libovolná, i když užitečná a vhodná. Tato definice je zhuštěným výrazem našich metod, jak látky a prvky oddělovat a čistit. Waldovi dále vděčím za myšlenku, že pojem fáze je mnohem obecnější než pojem látky a že vyvození zákonů o podstatě látek musí vycházet z pojmu fáze...“

Waldovy názory se do značné míry shodovaly s názory prof. H. E. Armstronga a získaly vřelou podporu Dr. J. Trevora z Ameriky a prof. P. Duhema z Bordeaux. A naopak, byly předmětem ostré kritiky prof. R. Nasiniho v Itálii a několika německých chemiků. Rozsáhlý útok na tyto názory vznesl de Vries, který měl námitky vůči Waldově metodě vyvozovat stechiometrické zákony pouze z faktů, bez odkazu na atomovou hypotézu. Waldovy názory byly mylně interpretovány jako snaha vyvrátit celou atomovou teorii. Ve své odpovědi poukázal Wald na meze atomové teorie, i když si uvědomoval služby, které prokázala rozvoji chemie jak při interpretaci faktů již poznávaných, tak při stimulování nových objevů. Všechny teorie se však mohou dostat do situace, že se mohou objevit nové skutečnosti, které nezapadnou do soustavy příslušné teorie, a pak je třeba tuto teorii opustit. Wald tvrdil, že není nezbytné přijmout platnost atomové teorie, pokoušíme-li se vysvětlit základní principy chemie. Ve shodě s Waldovými názory uveřejnil Ostwald Waldovy práce v publikaci *Klassiker* a v časopise *Annalen der Naturphilosophie*.

V letech 1906-9⁴ vedl s Waldem obšírnou polemiku méně renomovaný německý autor Kuhn.

V průběhu dvaceti let své profesury v Praze byl Wald dvakrát děkanem fakulty chemické technologie Českého vysokého učení technického v Praze a po jedno období byl rektorem této vysoké školy. Odešel do důchodu v roce 1928.

Za svého pobytu v Kladně se Wald oženil a měl čtyři syny a jednu dceru. Jeho manželka zemřela v roce 1908 a krátce před svým odchodem do důchodu ztratil Wald svého nejstaršího syna a dceru. V roce 1928 dostává záchvat mrtvice, z něhož se nikdy zcela nezotavil. Odešel z Prahy a žil v Ostravě-Vítkovicích u svého nejmladšího syna, který byl zaměstnán ve Vítkovických železárnách. I v době svého odpočinku si Wald zachoval svůj zájem o vědu a dále psal a publikoval své filozofické pojetí základů chemie. Jeho poslední práce vyšla v roce 1929. V roce 1930 připravovali Waldovi přátelé a bývalí studenti počtu k jeho sedmdesátým narozeninám, když je zastihla zpráva o jeho skonu.

Kromě hlavních publikací, z nichž většina vyšla v německých vědeckých časopisech, napsal Wald řadu prací na vědecká a technická témata v češtině. Přispíval ve značném rozsahu do významné české encyklopedie, *Ottova slovníku naučného*, kde mezi hesly z jeho pera jsou články pojednávající o železnicích, technologických procesech, bessemerizaci a Davyho bezpečnostním kahanu.

Wald byl nepochybně jedním z nejoriginálnějších českých chemiků a přírodních filozofů a je ve své zemi po zásluze vážen a ctěn.

(1) *J. Chem. Soc.*, 1904, 85, 506.

(2) *Zeitschr. Physik. Chemie*, 1908, 62, 308.

(3) *Chem. Zeit.*, 1908, 32, 1249 and 1276.

(4) *Ibid.*, 1906,30,55; 1907,31,688; 1908,32,55 and 767.

II WALDŮV PŘÍNOS ANALYTICKÉ CHEMII

V osmdesátých letech devatenáctého století, kdy František Wald začal svou kariéru jako chemik v Pražské železářské společnosti v Kladně, analytická chemie teprve začínala získávat uznání. V letech 1882 - 1908 se Wald zabýval zkoumáním minerálních surovin a metalurgických produktů. I když dnes si ho nejčastěji připomínáme v souvislosti s jeho přínosem k teoretické a fyzikální chemii, zavedl řadu důležitých nových postupů do analytické metalurgické chemie, z nichž většinu ani nepublikoval.

Waldův první významný příspěvek se datuje rokem 1882, kdy nezávisle na Reinhardtovi nahradil dřívější Penneyovu a Kesslerovu bichromatometrickou metodu stanovení železa metodou manganometrickou. Ukázalo se, že tato analytická metoda je rychlejší a spolehlivější. Waldova metoda je stále i dnes (tj. v r. 1944, pozn. překl.) moderní a známá, takže ji není třeba popisovat, avšak jen málo analytiků si uvědomuje, kdo je jejím autorem.

O několik let později vypracoval Wald novou metodu pro stanovení manganu v oceli a na jiných slitinách. Tato metoda v podstatě spočívá na rozpouštění kovu a následné oxidaci dvojmocného manganu na oxid manganičitý roztokem manganistanu draselného v neutrálním prostředí. Nadbytek manganistanu se pak redukuje na oxid manganičitý alkoholem a celkový obsah oxidu manganičitého je stanoven z množství uvolněného jodu. Množství manganu v původním kovu je stanoveno po odečtení množství použitého manganistanu.¹ Tento postup, ať se zdá jakkoliv zdoluhavý a byl předmětem nedávných diskusí², je v metalurgických laboratořích stále používán.

Wald také přispěl k metodám analýzy plynů, zejména pokud šlo o průmyslové plyny a plyny vyskytující se v dolech. Upravil rovněž svou vlastní metodu stanovení uhlíku v železe a oceli podobnou známější metodě Hempelově. Wald pro ni sestavil podstatně jednodušší aparaturu. Metoda sestávala nejprve z měření kolísání tlaku za konstantního objemu plynu a v následném postupném absorbování jednotlivých složek

vhodným činidlem. Ke stanovení množství uhlíku ve vzorku oceli byl kov za sníženého tlaku rozpouštěn ve směsi kyseliny sírové a kyseliny chromové. Vzniklý oxid uhličitý byl absorbován a následné snížení tlaku bylo použito k výpočtu množství uhlíku ve vzorku.

Wald si byl vědom toho, že mnohé kovy v sobě rozpouštějí kyslík. Objevil důvtipný způsob, jak množství tohoto rozpouštěného kyslíku stanovit, což popsal na Mezinárodním chemickém kongresu v Berlíně v roce 1903. Vše se provádělo v důmyslné aparatuře z křemenného skla, kterou bylo možno jak silně zahřívát, tak i intenzivně chladit ve sněhu oxidu uhličitého. Odvážené množství kovu se zahřívá ve vodíkové atmosféře a voda vzniklá reakcí z kondenzuje za poklesu tlaku, z něhož je pak vypočítán výsledek.

Jinou inovací, která se zdá být dnes samozřejmou, je používání vysoušedel při chemické analýze³ hygroskopických látek.

Nakonec je třeba zmínit se i o Waldově grafickém způsobu rychlého výpočtu výsledků při vyhodnocování řady navzájem podobných měření⁴.

Do české vědecké a technické literatury přispíval Wald referáty o rozvoji vědy a techniky jak ve své vlasti, tak i v zahraničí, a zaměřoval pozornost na nejnovější tendence, například širší používání hliníku a využívání různých vedlejších průmyslových zplodin.

(1) Klíma, *Chem. Zeitung*, 1925, 80, 709.

(2) Kassler, *Ibid.*, 1929, 84, 719.

(3) Chem., *Listy*, 1891, 15, 240.

(4) *Ibid.*, 1888, 12, 201.

(5) *Ibid.* 1892, 16, 331 a 365; viz také *Collection*, 1931.3, 49.

Rovněž prof. Baborovský se v roce 1945 pokoušel oživit zájem o dílo profesora Walda. /15/ U příležitosti svých 70. narozenin se vyznává z vděku osudu, který mu dopřál osobně se seznámit se vzácným člověkem prof. Waldem.

Výňatek ze slavnostní přednášky prof. Dr.J.Baborovského 3.XI.1945
v Brně u příležitosti jeho 70-tých narozenin.

V této době seznámil jsem se také osobně s šéchemikem Kladenských železáren Františkem Waldem /1861-1930/, který si svými chemickými publikacemi dobyl značného jména, zvláště v cizině. Jeho jméno a některé jeho práce znal jsem již z dřívější doby. Wald vyšel z termodynamiky. Tehdáž uplatňoval se hlavně vlivem E.Macha ve fyzice směr, k němuž dala popud Maxwellova teorie elektromagnetického pole, opouštět pokud možno korpuskulární představy a odvozovat nové poznatky beze všech pomocných hypotéz. Vycházeje z těchto názorů snažil se Wald dokázat, že základní zákony slučovací /zákon stálých a množných poměrů/ mají původ ve způsobu práce, jak docházíme z přírodních surovin /směsí/ k čistým látkám. Při tom dospěl k názoru, že k tomu, abychom dospěli k těmto zákonům, nejsou atomistické představy nevyhnutelně nutné. Tato okolnost, že se odvážil pochybovat o nutnosti atomové teorie k tomuto účelu, zavedla u nás příčinu k prudkým útokům na něho, ačkoli v cizině /v Německu i ve Francii/ se nepochybovalo o tom, že i taková záslužná a osvědčená teorie, jako je Daltonova atomová teorie, může a smí být kritizována. Wald sám se v jedné své publikaci brání proti těmto útokům a praví, že mu nešlo o to zkoumat, je-li atomová teorie prospěšná čili nic, on ji při svých analytických pracích užívá také. Na toto pole, že byla diskuse svedena jen způsobem, jakým se s ním polemizovalo. Jenže šlo o to formulovat základní chemické pojmy a zákony tak, aby se na ně daly aplikovat metody matematické.

Měl tedy Wald v posledních dvaceti letech minulého století na mysli tytéž snahy jako asi v dnešní době Heisenbergova kvantová nebo i Schrödingerova vlnová mechanika. Po mém soudu podařilo se Waldovi dokázat, že se zákony stálých a násobných poměrů dají skutečně odvodit výpočtem bez atomistických představ.

Znovu poznamenejme, že námi často citovaný prof. Baborovský byl významným českým fyzikálním chemikem. Je autorem první české syntetické učebnice fyzikální a teoretické chemie. Do jejího II. přepracovaného vydání z roku 1926 si vyžádal od prof. Walda stat' o jeho chemii fází. Uvádíme ji v příloze (č.5). Jejím vypracováním pověřil prof. Wald svého asistenta dr.Kříže.

V roce 1947 zadává svým posluchačům v rámci studentské soutěže „STM“ tehdejší docent matematiky na VŠB v Ostravě V. Štěpánský studium Waldovy „Chemie fází“. Kromě článku S.Hořejše /16/ však nejsou žádné výsledky tohoto studia známy.

V roce 1948 dochází ke společenským změnám, které z ideologických důvodů poněkud odsouvají zájem o život a dílo profesora Walda.

U příležitosti stého výročí zavedení pojmu chemická fáze do termodynamiky americkým fyzikem Gibbsem využívá této situace profesor F. Čůta k tomu, aby obrátil zájem odborné veřejnosti k dílu prof. Walda. V roce 1976 proto publikuje v Chemických listech dva poměrně rozsáhlé články: František Wald jako analytik /17/ (stat' byla rovněž otištěna ve Sborníku VŠCHT) a Waldova soustava chemických vědomostí. /18/

Protože jde o dva zásadní hodnotící pohledy na obě komponenty Waldovy prakticko-chemické a teoretické činnosti, pokládáme za vhodné jejich reedikaci v rámci této publikace.

FRANTIŠEK WALD JAKO ANALYTIK

(9. 1., 1861—19. 10. 1930*)

FRANTIŠEK ČŮTA

Boj o svěbytnost českého národa v minulém století přinesl své ovoce hojnější měrou v šedesátých letech. Byl zřízen Polytechnický ústav s vyučovacími jazyky německým a českým. Za krátko byl rozdělen na Polytechnický ústav český a ústav německý. Toto uznání vedlo r. 1866 k založení studentského spolku českých chemiků Isis, který záhy přešel na Spolek českých chemiků a roku 1876 vedl k založení časopisu Listy chemické. Jubilea obou událostí jsou příležitostí k tomu, abychom vzpomněli mužů, kteří usilovali o uskutečnění kulturních snah našeho národa a uvažovali o nich jako příkladu pro naše působení v podmínkách mnohem příznivějších.

Prof. Wald se sice nezúčastnil zmíněných bojů o národní svěbytnost, ale svou prací zejména ve fyzikální chemii přispěl k uplatnění českého jména za hranicemi o dvě dekády později:

Hodlám pojednat o výsledcích jeho práce v analytické chemii během působení v Kladenských železárnách. Mladý Wald mimo svou analytickou práci v laboratoři byl metalurgem s vážnými zájmy fyzikálně chemickými. Jako na analytika na něho vzpomínám pro jeho zvláštní postoj k jeho vlastním analytickým výsledkům, o nichž nelze říci ani dnes, že by byly zanedbatelné. Sám o nich téměř nic neuveřejnil.

Prof. Wald se narodil r. 1861. Reálku vystudoval v Praze v Panské ulici. Po absolvování chemického odboru na Polytechnice, aniž by složil II. státní zkoušku vstoupil roku 1882 do Kladenských železáren, které tehdy náležely Pražské železářské společnosti a byl ve svých 21 letech pověřen kontrolou kvality dováženého koksu, zejména stanovením jeho obsahu vody. Přitom se svým šéfem Ing. Emilem Vorbachem, který v mladém Waldovi vychovával hutního analytika, pracoval na stanovení složení důlních plynů. Když zbýval čas, zabýval se Walc analytickými metodami na stanovení Fe, Mn, Si, P, C a S, jež převáděl na rychlé postupy pro provozní kontrolu.

Na rychlé stanovení železa v rudách bylo možno užít k rozkladu jen kys. chlorovodíkové, která však vadila při titraci železnaté soli manganistanem. Pracovalo se proto na Kladně chromanovou metodou Pennyovou¹ z roku 1850 s vnějším indikátorem kyanoželezitanem draselným. Postup byl však pomalý; vzhledem k tomu, že bylo třeba vyjmát kapky z titrovaného roztoku. Wald se snažil titrovat manganistanem podle Marguerittoa² návrhu z r. 1846 ve zředěném a ochlazeném chlorovodíkovém roztoku, což však nebyl postup vhodný pro provoz. Fresenius³, Löwenthal

* Viz křídovou přílohu za str. 1020.

a *Lessen*⁶ r. 1862 potvrdili Marguerittovo pozorování, ale jejich způsob k získání správných výsledků byl opět zdlouhavý. Až nález *Kesslerův*⁵ o příznivém vlivu manganatých solí uveřejněný r. 1863 znamenal v podstatě rozřešení problémů spojených s titrací železnatých solí v chlorovodíkovém roztoku. *Wald* samostatně vyřešil soubor otázek spojených s citovaným problémem a vypracoval nejen titraci železnatých solí, ale i redukci chlorovodíkového roztoku rozložené rudy chloridem cínatým, a také vyzkoušel jeho eliminaci chloridem rtuťnatým³, jakož i vhodné množství síranu manganatého a kys. fosforičné, v podstatě se stejnými výsledky jako to žádala mezitím uveřejněná metoda *Zimmermannova*⁶-*Reinhardtova*⁷. *Waldův* postup byl nazýván „*Kladenská rychlá*“. Od r. 1883 se podle ní analysovalo. *Zimmermann* uveřejnil svou metodu r. 1881 a *Reinhardt* zavedl svůj roztok až r. 1889. *Wald* však svůj způsob neuveřejnil. Nepokládal jej za originální řešení a říkal prý, že si jej každý chemik mohl odvodit z údajů v literatuře. To však není názor obecně platný. Významnější studie o vlivu chlorovodíku a manganatých solí a s tím spojené úpravy metod na titraci železnatých solí byly uveřejňovány ještě po r. 1909.

Tržádnost po uznání jeho originality v propracování, priority v části pracovního postupu, byla u *Walda* tlumena snad množstvím úkolů, jež na něho doléhaly, snad tím, že všechen svůj zájem soustřeďoval na vysvětlení chemických pochodů očima přemýšlivého hutníka, ryze fenomenologicky, bez výkladu pomocí atomů, které tehdy byly jen hypotetickou pomůckou. Oporou mu bylo jeho matematické a fyzikální vzdělání jakož i víra v úspěch práce konané s nadšením. *Waldův* vědecký zájem o tento ryze teoretický problém, zdá se, přezíral řešení analytických problémů. Vše, co od něho praxe žádala, splnil. Za ukončené pokládal analytické problémy, když dosáhl stechiometrického poměru místo empirického faktoru, často v praxi obvyklého. Nezajímalo jej hlubší teoretické studium analytického problému. Nejménš pochyby o tom, že *Wald* mohl prostudované problémy aspoň rozšířit pokusnými doklady a výsledky uveřejnit tak jako jeho vrstevníci. To však učinil jen ve třech případech. Možná, že by se bylo řešení, např. vlivu manganatých solí na oxidaci železnatých solí manganistanem za přítomnosti chlorovodíku, podařilo vyložit *Waldovu* důvtipem hlaději než dovede a teorie primárních oxidů. Jeho žáci, když později nabýli vlivu, sami publikacemi v německé literatuře ukazovali na prioritní, příp. simultánní nebo těsně subsekventní nálezy svého šéfa, ale na obecné uznání priority bylo již ozřejmeno, metody byly jinde už jinými autory dále propracovány a uveřejněny. *Waldův* nezájem o publikaci vlastních analytických výsledků vedl někdy ke sporům o prioritu zavedení určitých postupů do praxe v závodech koncernu. Ale jeho spolupracovníci sami uvedli vše na správnou míru. *Wald* jenom těšilo, že metody jím vypracované dávají správné výsledky, ať se podle nich pracuje na Kladně či v Ostravě nebo kdekoli jinde. Z historického hlediska je dnes zajímavé ukázat na *Waldovy* analytické výsledky, na jeho samostatný přístup a původní postřehy k účelné úpravě analytické práce v hutnické provozní laboratoři podle jeho zachovaných pracovních zápisů a tehdejších analytických snah.

Základem *Waldovy* jodometrické metody na titraci manganu manganistanem dra-

selným je postup navržený *Guyardem*⁸ r. 1863, o kterém r. 1864 ukázal *Habich*⁹, že dává dobré výsledky za horka, ovšem jen v roztocích té kyselosti, jež odpovídá hydrolyse síranu manganatého a za nepřítomnosti železitých a chromitých solí. *Volhard*¹⁰ r. 1879 ukázal, že se přijatelné výsledky dají získat po neutralizaci kyslíčnickem zinečnatým a po odfiltrování sraženiny $\text{Fe}(\text{OH})_3$ titrací manganistanem za horka. *Wolff*¹¹ r. 1884 užíval velké množství ZnSO_4 , pak opatrně vnášel ZnO a zfiltraval, nato přebytek KMnO_4 a jeho nezreagovanou část retituloval. *Fischer*¹² r. 1909 zneutralisoval roztok kyslíčnickem zinečnatým, vnesl potom velké množství ZnSO_4 , filtroval, titroval manganistanem, přidal octovou kyselinu a dotituloval manganistanem (pokoušel se pracovat i bez filtrace), ale vždy získal asi o 1% nižší výsledky. Podmínky pro vyřešení roztoku během titrace při této metodě studoval ještě r. 1924 *Kolthoff*¹³. *Reinitzer a Hoffmann*¹⁴ r. 1929 pracovali za nepřítomnosti chloridu, přidávali octan sodný, žádny ZnO , MnO_2 se dobře srazil s $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Sraženina neměla MnO od začátku titrace. Přebytek manganistanu stanovili jodometricky, přičemž použili MnSO_4 na urychlení vylučování jodu ze zředěných roztoků jodidu jako své doby *Wald*.

V těchto metodách šlo o přímou titraci manganatých solí manganistanem, která dávala nízké výsledky i za přítomnosti Zn^{2+} a v neutrálních roztocích, protože vylučující se MnO_2 zadržuje mangan ať chemickou vazbou či adsorpcí. *Wald* se zbavil těchto závad odfiltrováním MnO_2 a stanovil jej jodometricky. V tom spočívala podstata jeho přínosu. Roku 1893 zavedl na Kladně postup, při němž v dusičnanovém roztoku srazil kyslíčnickem zinečnatým hydroxid železitý a řadu doprovodných prvků, k filtrátu přidal octan sodný, okysličil kys. dusičnou, potom za varu tiroval Mn^{2+} manganistanem do trvale červeného zabarvení. Přidal alkohol, zavařil do odbarvení a zředil. Po usazení sraženiny MnO_2 přidal krystalický KI , ke dnu vpustil konc. HCl a titroval uvolněný jod thiosíranem na škrob. Titr thiosíranu stanovil tak, že k odměřenému objemu roztoku manganistanu přidal MnSO_4 (jirak se jod neuvolnil), pak KI a HCl . Vyloučený jod přetituloval thiosíranem, který retituloval $\text{N}/500$ jodem.

Waldova metoda dávala ze všech tehdy používaných nepřesnější výsledky, a to podle stechiometrie, nebylo třeba empirického faktoru. Avšak přítomnost třeba i 0,1% Co byla na závadu. *Wald* metodu nepublikoval, ale seznámil s ní po dvouletém úspěšném používání Ing. J. Spüllera z Poldiny Hutí, který potom shledal, že dává chybu maximálně 0,01% od stechiometrie. V této laboratoři byla metoda později upravena i pro stanovení Mn za přítomnosti kobaltu. Používání *Waldovy* způsobu se postupně rozšířilo do hutních závodů v Rakousko-Uhersku a Německu, v Rusku a v Illinois, USA.

Nedostatky titrace manganatých solí manganistanem studovali další autoři, zejména analytikové hutních závodů, a došli ke stejným závěrům jako *Wald*. Jodometrické zakončení jeho metody bylo později uplatněno též u chlorátové metody, o níž se uvádělo, že roztok vzorku získaný rozkladem kys. chlorovodíkovou a dusičnou, odpařený s chlorečnanem draselným, dává dobře filtrovatelný MnO_2 a nalezený obsah Mn není ovlivněn přítomností kobaltu.

Tak Kropf¹⁵ r. 1923 uveřejnil modifikaci chlorátové metody na stanovení malých množství manganu v ocelích i za přítomnosti Co. Přidává malý přebytek KMnO_4 , který retitruje arsenitanem, místo Waldovy jodometrie. O prioritě postupu Kropfem publikovaného se přihlásil Mitschek¹⁶ ze Schoellerových závodů, A. G. Ternitz, který nalezl závady jak u Kropfovy metody, tak i u peroxodisíranové metody (o té bude řeč dále) v tom, že za přítomnosti Cr a Co nebylo možno poznat konec titrace. Zvýšil proto obsah manganu už při rozkladu vzorku přidavkem malého množství KMnO_4 a potom titroval Mn^{2+} za přítomnosti octanu sodného manganistanem, jehož přebytek zjistil po převedení na jod thiosíranem a jeho retitrací jodem. Kropf r. 1925 ihned reagoval a Mitschek pohotově replikoval. Mitschkův postup obsahuje část Waldovy metody.

Na jodometrickou Waldovu metodu v německé literatuře prvně upozornil Klima¹⁷ z Moravské Ostravy r. 1925, že se Volhardovou-Waldovou metodou z r. 1892 už desítky let v Poldině Huti na Kladně, ve Vítkovicích, v bessemerovně v Teplicích, v Králově Dvoře stanovuje Mn v ocelích, surovém železe, zrcadlovině, nikoliv však ve feromanganu. Popisuje metodu, zdůrazňuje při ní nutnost přidavku MnSO_4 na urychlení vylučování jodu a zvýšení obsahu Mn přidavkem KMnO_4 . Wald už r. 1892 také přidával octan sodný na lepší srážení MnO_2 a r. 1893 síran manganatý.

Kassler¹⁸ z Poldiny Huti r. 1929, aby opravil nesprávné domněnky o Waldově metodě, upozorňuje, že se na jeho pracovišti již 36 let stanovuje Mn podle Walda; uvádí, že v oceli vysokochromové i nelegované, v surovém železe, obsahy 0,2% Mn způsobují vysoké výsledky. Přidavek octanu sodného je nutný na úplné vysrážení MnO_2 . Metoda se zdá snad trochu nepohodlná, je ale spolehlivá a elegantní, její chyba činí $\pm 0,005\%$ Mn.

Waldova jodometrická metoda na titraci manganu je pod jeho jménem uveřejněna také v české Chemické technologii¹⁹, v publikaci Koreckého kolektivu²⁰, v Mayerově Rozborech železa a oceli²¹ a v německé Wehrichově-Kasslerově monografii²².

Peroxodisíranová metoda na stanovení manganu skýtala už po první informaci Waldovi svou jednoduchostí výhledy na rychlé získání výsledků. Dozvěděl se o ní r. 1904 od dr. Hugo Kuntze, který se ze svého místa ve Španělsku vrátil do kladenských železáren a přinesl zprávu, že v Americe mají způsob, kterým dojdou k výsledku už za 1 hodinu. Podle tohoto popudu Wald přidával do roztoku rozloženého vzorku na oxidaci soli manganaté jeden gram peroxodisíranu draselného, dusičnan stříbrný a zahříval blízko bodu varu asi 3 min. Jeho spolupracovník B. Jaroš zkrátí var na 1 min. Vzniklou kyselinu manganistou po ochlazení a silném zředění titroval arsenitanem, přidal jej malý nadbytek, který retitroval manganistanem. Stříbrnou sůl před titrací neodstraňoval, protože se při rychlé titraci nebylo třeba obávat oxidace vzniklé manganaté soli nerozloženým peroxodisíranem. Výsledky získal úplně stechiometrické, jako při své jodometrické metodě. Přibližně stejný postup publikoval Procter Smith²³ r. 1904.

Na Kladně se peroxodisíranovou metodou začalo pracovat roku 1904, v Německu se o její rozšíření zasloužil Kuntze²⁴, asistent prof. Hempela na drážďanské technice.

Tuto zásluhu si chtěl přivlastnit Rubricius²⁵ Borsikwerke, ale Kuntze jej upozornil, že se již 9 měsíců tak pracuje v hornoslezských železárnách. Srovnání obou postupů ukazuje, že Waldův příspěvek záleží v rychlém přetitrování arsenitanem a v jeho retitraci manganistanem.

Kassler²⁶ r. 1930 ukazuje, že peroxodisíranová metoda stanovení Mn vypracovaná v Poldině Huti dává správné a spolehlivé výsledky i za přítomnosti vysokých obsahů Co. Roztok se po odstranění železa kyslíkem zinečnatým zfiltruje, přidá se NH_4Cl , peroxodisíran amonný, varem se vyloučí MnO_2 , ten se zfiltruje, promyje a rozpustí ve směsi $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (Co se zoxiduje na Co^{3+} a zůstane v roztoku) a za varu oxiduje peroxodisíranem amonným za přítomnosti AgNO_3 , vytvořený manganistan se titruje arsenitanem.

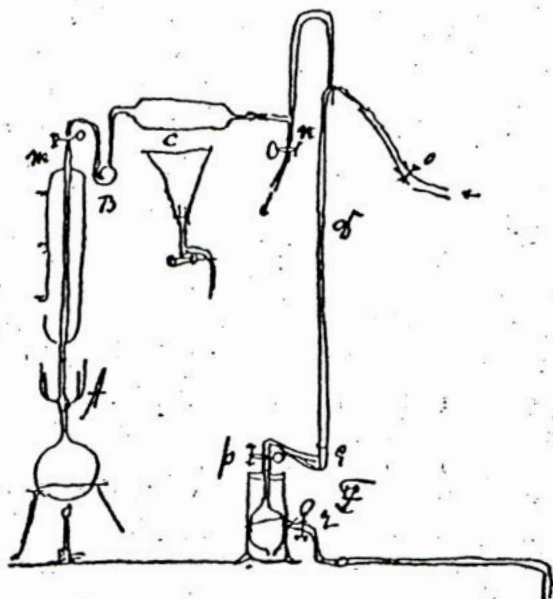
Stanovení nízkého obsahu celkového uhlíku v oceli. Pod vlivem vývoje nových ocelí v kladenských železárnách vypracovával Wald od r. 1895 stanovení uhlíku v nízko-uhlíkových ocelích. Dosavadní metody neuspokojovaly pro nedokonalý rozklad uhlíkatých sloučenin při rozpouštění vzorku a nepřesným stanovením kyslíčnicku uhlíkatého jako konečného produktu.

Vzorek rozpouštěl chromsírovou kyselinou v baňce opatřené hrdlem s miskovitým rozšířením, které bylo ve spodní části opatřeno zábrusem s podélnou rýhou (viz obr. 2). Do zábrusu zapadala zabroušená zátká s otvorem, jímž po vhodném natočení bylo možno občas vpouštět do baňky další kyselinu. Páry vzniklé zahříváním byly chladičem vráceny do baňky, plynné produkty (uhlovodíky a CO_2) procházely chladičem, nato malou promývačkou („záskočkou“), uzavřenou kapkou rtuti a vodou, nato byly vedeny do trubice s kyslíčnickem mědnatým a mědi, zahříváné širokým plamenem kahanu, potom nade rtuť do zvonkovité nádoby, odkud mohly být vpouštěny do plynoměrné pipety nebo k vázkovému stanovení obvyklým zařízením¹⁹. Wald však sledoval stanovení manometrické pro jeho přesnost a rychlost.

Na toto stanovení kyslíčnicku uhlíkatého adaptoval Hempelův přístroj²⁷. Waldova úprava se skládá ze dvou kulových částí uložených ve vodní lázni, spojených úzkým krčkem, v němž byl platinový drátek na přesné nastavení rtuťového menisku. V hořejší části byl odvod plynu do pipet s absorpčními roztoky, odkud byl přesat do kulové části a za původního objemu a teploty byl měřen jeho tlak. Na přesné měření tlaku byl přístroj vybaven citlivým manometrem opět s platinovým drátkem. Manometr, temperovaný ve vodní lázni, byl opatřen ve své hořejší části komůrkou na P_2O_5 , aby prostor nade rtuť byl prost vodních par. Na manometru se dala odečítat 0,01 mm Hg sloupce. Wald se snažil dosáhnout přesnosti na 0,001% uhlíku. Za tohoto požadavku byl nucen čistit si sám chemikálie, ale i potom obsahovaly ještě až i 0,01% CO_2 . Proto pro každou sérii prováděl srovnávací pokus. Metoda manometrická dávala přednost proto, že volumetricky mohl měřit jen 0,1 ml, kdežto měření tlaku na 0,001 mm Hg dávalo výsledky o 1 decimálu přesnější.

Laboratoř s těmito přístroji Wald vybavil podlahou skloněnou ke zdi, kde byl žlábek na sbírání rtuti. Místnost byla dokonale větrána. Přístroje použil Petřík²⁸ pro pátvářské analýsy. Waldův přístroj se uplatnil též při zkoušení explosivnosti

důlních větrů, kde sloužil r. 1939 při izolaci požáru na Dolu Doubrava. Přístroj byl též navržen v mezinárodní soutěži pro výbavu záchranných čet; ČSR zde měla předstih 12 let. R. 1911 byla na přístroji předvedena analýza kychtového plynu prof. Hempelovi při jeho návštěvě Kladna.

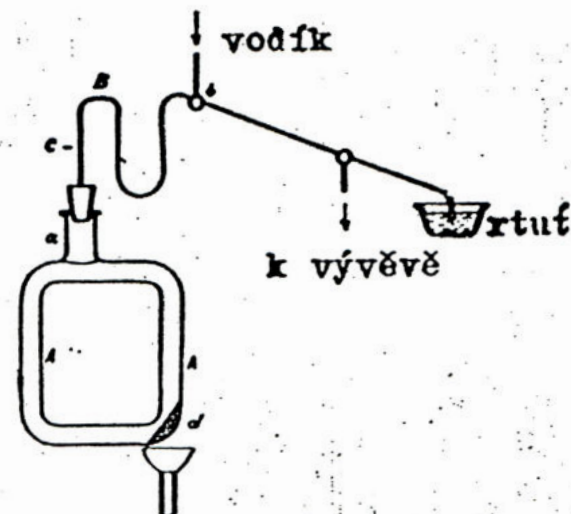


Obr. 2. Přístroj ke stanovení uhlíku v oceli podle F. Walda

Pro výpočet výsledků touto metodou zkonstruoval Wald nomogram k přepočítání objemu CO_2 na normální podmínky. Nomogram se skládal ze tří koncentrických kruhových subnomogramů s daty pro výpočet obsahu uhlíku jak popsaným způsobem, tak po spálení vzorku v elektrické peci, jak jej Wald r. 1921 doplnil. Dal se též užít pro vážkové stanovení CO_2 . Nomogram je vystaven v Národním technickém muzeu v Praze.

Na stanovení kyslíku v železe, event. v jiných kovech, vypracoval Wald r. 1903 způsob založený na redukcí kyslíčnicků kovů vodíkem v malé křemenné trubici zahnuté do čtverce se stranou asi 5 cm dlouhou, objemu asi 15 ml, spojené manometrem s rtuťovou vývěvou (obr. 3).

Vzorek byl vpraven do jednoho rohu trubice, přístroj vyplněn suchým vodíkem a roh se vzorkem byl žián. Protější část přístroje byla chlazená sněhem CO_2 v methanolu. Po skončení reakce byla vzniklá voda zkondenzována ponořením křemenné části do vodní lázně 4°C teplé a na manometru byl odečten tlak.

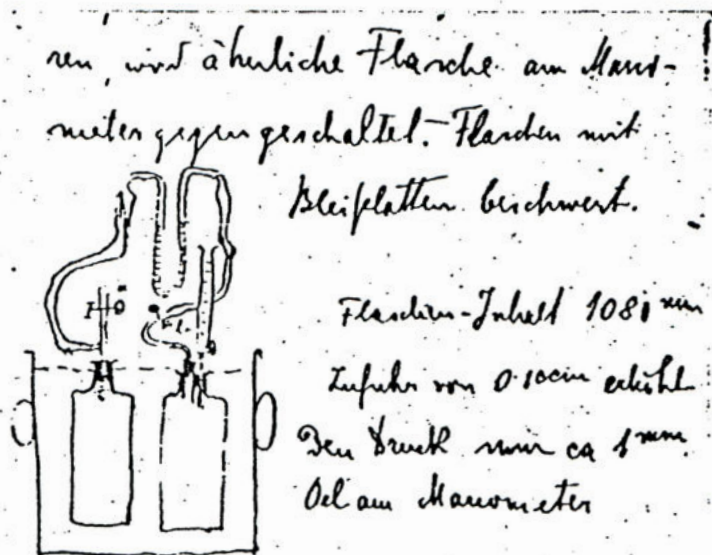


Obr. 3. Přístroj pro stanovení kyslíku v kovech podle F. Walda

Nato byla křemenná část ponořena do vroucí vody a tlak znovu odečten. Při navážce 1 g vzorku posunutí menisku rtuti o 1 mm odpovídalo 0,01% kyslíku ve vzorku. Práce byla časově třetí publikací prof. Walda, přednesl ji na pátém mezinárodním kongresu pro užitou chemii v Berlíně²⁹. Ledebur³⁰ vedl přes vzorek suchý vodík a vzniklou vodu zachytil ve zvážené chlorkalciové rource.

Svědomitým a přitom vtipným řešením se jeví Waldovo stanovení vody v horkém kychtovém plynu. Zařízení se skládalo ze dvou cca litrových lahví, z nichž jedna, předem zkalibrovaná, jímala vzorek a druhá byla kontrolní. Láhev na vzorek byla uzavřena zátkou s byretkou na konc. kyselinu sírovou, v zátku byl též přívod k jednomu rameni olejového U-manometru (obr. 4). V hrdle kontrolní láhve byla zátká s T-trubicí, jejíž jeden konec byl připojen na druhé rameno olejového U-manometru, druhý konec T-trubice byl uzavřen kohoutem; všechny spojovací trubice byly kapilární. Obě láhve byly drženy olověným závažím ve vodní lázni. Zkalibrovaná láhev byla naplněna vzorkem horkého kychtového plynu uváděným byretkou

a vypouštěným před manometrem. Po spojení s manometrem byl vyrovnán tlak. Nato bylo vpuštěno do zkalibrované láhve tolik kys. sírové, aby se vyrovnal úbytek tlaku na manometru, způsobený absorpcí vodní páry. Po ustálení chodu menisku v manometru byl přečten rozdíl tlaků, přepočítán na normální podmínky a z toho zjištěna váha vodní páry. Kontrolní láhev eliminovala vliv rozdílu tlaku a teploty po přenesení přístroje z provozu do laboratoře.



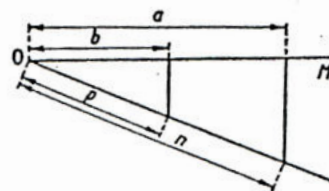
Obr. 4. Přístroj pro stanovení vody v horkém kyslíkovém plynu podle F. Walda

Grafický výpočet chemických rozborů. Aby nemusil numericky kontrolovat hlášené výsledky analyz, převáděl Wald výpočty, pokud to šlo, na grafické početní metody. Způsob byl založen na podobnosti pravoúhlých trojúhelníků (obr. 5). Jako měřítko vynesl od vrcholu trojúhelníku na odvěsnu délku tak zvolenou, aby se výsledky daly přesně odečíst na desetinu procenta. Tak měl zaručena 3 desetinná místa, čtvrté místo odhadoval. Na tuto odvěsnu nanášel váhu vzorku a váhu látky nalezené rozbořem nebo počet ml titračního činidla apod. Přepona vycházela z téhož vrcholu pod libovolným ostrým úhlem. Kolmice spuštěná z dílku označujícího na odvěsně 100% navážené látky ve vzorku, odpovídala na přeponě 100% hledané látky ve vzorku.

Podle pravidla o podobnosti trojúhelníku platí

$$\frac{a}{n} = \frac{b}{p}$$

a je navážené množství látky (vzorek), b hmotnost izolované sraženiny nebo počet ml titračního činidla nalezených při analýze, n procentový obsah hledané součásti v izolované sraženině, p procentový obsah hledané součásti ve vzorku.



Obr. 5. Graf pro výpočet chemických rozborů

Wald místo výpočtu používal proužku papíru s vyznačeným obsahem hledané součásti v izolované sraženině na vynesené stupnici. Nulu stupnice špendlíkem připevnil na nulu odvěsny a po natočení odečítal výsledky.

Wald uveřejnil tento způsob výpočtu analytických výsledků na popud prof. Preise, aby vedl posluchače k číselnému odhadu přesnosti stanovení²¹. Publikace však neměla očekávaný vliv na práci v laboratoři. Bylo to snad pro nezvyklost na volbu rozměrů milimetrového papíru a úpravu papírového proužku na odečítání výsledků. V provozní kontrole však znamenala zkrácení výpočtu výsledků asi na čtvrtinu doby. V kladenských železárnách se užívalo Waldova způsobu výpočtu při stanovení S, Mn, P a uhlíku. Práce byla první analytickou publikací prof. Walda. Význam grafických početních metod byl ve Waldově době v literatuře vícekrát diskutován.

Krátce po svém nástupu do kladenských železáren nebyl Wald v laboratoři spokojen s pomalým vylučováním molybdatofosforečnanu amonného při stanovení fosforu v železe. Po rozpuštění vzorku v kyselině dusičné se roztok obvykle vaří s manganistanem draselným na oxidaci kys. fosforitě, vzniklé spolu s kys. fosforečnou. Vyloučený MnO_2 se před Waldem opatrně redukoval šťavelanem. V čirém roztoku se pak srážela kys. fosforečná molybdenovou solucí. Wald nahradil šťavelan dusitanem draselným. Na filtraci molybdatofosforečnanu amonného zavedl filtr s odtrženým nebo založeným podloženým růžkem v nálevce, aby papír hladce přilnul ke stěně a protékající roztok nenasával vzduch. Tato úprava vešla ve zvyk v našich analytických laboratořích. Je zajímavé, že r. 1941 fa Schleicher a Schüll zavedla do obchodu papír této formy a dala si jej patentovat. Sraženinu molybdatofosforečnanu Wald vážil po vysušení při 160–180 °C.

Je se třeba zmínit též o Waldově kritickém přístupu k sušení hygroskopických látek při analýze³². Sušení v sušárně plynem ohříváné nemá smyslu, protože spalné plyny obsahují mnoho vodní páry o neurčité tensi, která určuje obsah vody v sušeném vzorku. Tato okolnost má význam zejména při sušení filtrů. Ty Wald zbavoval vody a uchovával v exsíkátoru nad kys. sírovou 53 °Bé. Kolísání teploty v rozmezí $\pm 5^\circ\text{C}$ nemělo vliv na váhu papíru.

Z rozboru Waldovy analytické produkce zde probrané je zřejmé, že její autor řešil problémy vlastním přisávkou a dospěl k novým výsledkům buď v předstihu, anebo současně s tehdejšími autory. Postupoval po pevné cestě stechiometrie a stavovné rovnice plynů. Jejich platnost potvrzoval analýsami soustavně čistěných preparátů. Fysikální vzdělání mu dovoľovalo sestavovat aparatury na tehdejší dobu poměrně složité, mistrně s nimi pracoval, vtip a zručnost mu umožnily správně vyřešit všechny tehdejší problémy metalurgické analytiky, které se v Kladně vyskytly. Tradují se i jeho požadavky na odebírání vzorků. Při výpočtu výsledku nechtěl, aby se chemik unavoval mechanickými výpočty. V zájmu dosažení správného konce titrace hleděl, aby se k němu docházelo z obou stran, což teprve mnohem později bylo kriticky zaváděno. Ze srovnání Waldových prací s publikacemi ve světové literatuře vyplývá, že sledoval současnou literaturu jak časopiseckou, tak knižní a kriticky vybíral metody vhodné pro metalurgickou provozní kontrolu. Jeho pozorností neuplynuly ani nové metody plynoměrné, když zaručovaly vyšší přesnost.

Při vědeckých kvalitách Waldových³³ lituji toho, že podle všeho pokládal badatelskou a výzkumnou činnost analytika za podřadnou. Teoretikové často podceňují analytiky říčením, že „analytika jsou jen zručné ruce“. Vědomí, že jeho způsob dává správné výsledky, mělo pro Waldu půvab publikace. Jsem přesvědčen o tom, že Wald nedovolil svému analytickému geniu, aby rušil jeho soustředění na teoretickou práci. Panovalo přesvědčení v době Waldovy teoretické práce, že jeho výsledky řešení analytických problémů by jej byly vynesly na vysoké místo v tomto oboru, kdyby jim byl věnoval jen tolik zájmu, kolik žádalo jejich uspořádání pro publikaci³⁴.

Jsem velmi vděčen nádhernému Ing. Dr. Františku Waldovi jakož i vsmku prof. Walda, Ing. Dr. Milanu Waldovi za zapůjčení rodinných zápisů i fotografií a za laskavé zodpovídání mých dotazů^{35,36}.

Literatura

1. Penny F.: Brit. Assoc. Advancement Sci. Rpt. 18 (2), 58 (1850).
2. Margueritte F.: Ann. Chim. Phys. (3) 18, 244 (1846).
3. Fresenius R.: Z. Anal. Chem. 1, 361 (1862).
4. Löwenthal J., Lenssen E.: Z. Anal. Chem. 1, 329 (1862).
5. Kessler F.: Ann. Phys. (Poggendorff Ann.) 95, 223 (1855); 118, 17 (1863); 119, 225 (1863); Z. Anal. Chem. 11, 249 (1872); 21, 381 (1882).
6. Zimmermann Cl.: Ber. Deut. Chem. Ges. 14, 779 (1881).

7. Reinhardt C.: Chem.-Ztg. 13, 323 (1889).
8. Guyard A.: Chem. News 8, 292 (1863); Z. Anal. Chem. 3, 373 (1864).
9. Habich R.: Z. Anal. Chem. 3, 474 (1864).
10. Volhard J.: Liebigs Ann. Chem. 198, 318 (1879); Z. Anal. Chem. 20, 278 (1881).
11. Wolff Nic.: Stahl u. Eisen 4, 702 (1884); 11, 377 (1891); Z. Anal. Chem. 43, 564 (1904).
12. Fischer W. M.: Z. Anal. Chem. 48, 751 (1909).
13. Kolthoff J. M.: Pharm. Weekbl. 61, 1141 (1924).
14. Reinitzer B., Hoffmann F.: Z. Anal. Chem. 77, 407 (1929).
15. Kropf A.: Z. Angew. Chem. 36, 611 (1923).
16. Mitschek H.: Chem.-Ztg. 49, 25, 315, 709 (1925).
17. Klima E.: Chem.-Ztg. 49, 709 (1925).
18. Kassler J.: Chem.-Ztg. 53, 709, 719 (1929).
19. Koritka J.: Chemická technologie. Technické rozborů. Rozborů rud, železa a jeho slitin, Sv. VI, díl I, kapitola XIV. Stanovení manganu 46, stanovení uhlíku (stať prof. Milbauera) 33. Vědeckotechnické nakladatelství, Praha 1951.
20. Korecký J., Kolektiv SONT: Rozbor ferrosilitin, speciálních slitin a příslušných hmot ocelářských. SNTL, Praha 1954.
21. Mayer V.: Rozbor surového železa a oceli, metoda Waldova, str. 210, SNTL, Praha 1956.
22. Wehrich C. R., Kassler J.: Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. Enke, Stuttgart 1939.
23. Smith P.: Chem. News 90, 237 (1904).
24. Kuntze H.: Chem.-Ztg. 29, 1017 (1905); Stahl u. Eisen 25, 890 (1905).
25. Rubricius H.: Chem.-Ztg. 29, Supplement Chemisches Repertorium 247 (1905); Stahl u. Eisen 1905, str. 890, 957 (1910).
26. Kassler J.: Chem.-Ztg. 54, 733 (1930).
27. Hempel W.: Die Gasanalyse. Vieweg Sohn, Braunschweig 1875.
28. Petřík F.: Chem. Listy 17, 31, 50 (1923).
29. Wald F.: V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie, Berlin 2.—8. Juni 1903. Sv. II, str. 69—70, 1903; Stahl u. Eisen 2, 847 (1903).
30. De Koninck L. L.: Lehrbuch der qualitativen und quantitativen Analyse. Stanovení kyslíku, str. 262. Mückenberger, Berlin 1904.
31. Wald F.: Listy Chem. 12, 201 (1888).
32. Wald F.: Listy Chem. 15, 240 (1891).
33. Quadrat O.: Chem. Obzor 15, 233 (1940).
34. Nový L.: Dějiny exaktních věd v zemích českých do konce 19. století, str. 347. Nakladat. ČSAV, Praha 1961.
35. Wald F. (jun): Monografie o prof. Františku Waldovi. Rodinné zápisy. Praha 1971.
36. Wald F. (jun): Z pradělečkovy korespondence. Rodinné zápisy.

V letošním roce je tomu 100 let, co Josiah Willard Gibbs¹ (1839–1903) jako první vyslovil pravidlo o rovnovážné koexistenci fází. Toto pravidlo tvoří důležitou kapitolu fyzikální chemie; podle literatury je po roce 1884 nejvíce užíval H. W. Bakhuis Roozeboom při řešení vylučování se krystalických solí vedle sebe. U nás s pojmem fáze nejvíce pracoval prof. František Wald, když jako chemik železáren v Kladně v devadesátých letech začal hledat, jaké vlastnosti mají minerální látky v přírodě, když bylo možno z jejich směsí dojít až k chemicky čistým sloučeninám a nakonec k prvkům. Tento problém řešil bez pomoci atomové teorie, ryze fenomenologicky.

Máme-li porozumět Waldovým vědeckým snahám a jeho způsobu myšlení, je třeba jít asi sto let do minulosti a seznámit se s tehdejšími vědeckými názory o složení hmoty. Je to zapotřebí proto, že atomistický názor na hmotu přinesl už před dobou Waldovu zákon stálých a množných poměrů váhových. Waldovi se však pojmy prvek, čistá látka a atom nezdály pro chemii dosti reálné, chtěl proto zmíněné zákony odvodit z přímo pozorovatelných vlastností hmoty. Oba zmiňované zákony jako důsledek atomové teorie hmoty nebyly hned jasně pokusně doloženy. Ještě na začátku minulého století se dva francouzští badatelé přeli o to, zda poměr prvků ve sloučeninách je skutečně stálý. Louis Berthollet (1748–1822) tvrdil na základě analýs kovových popelů a sirníků, že poměr součástí ve sloučeninách kolísá podle fyzikálních podmínek při slučování. Jeho současník Joseph Louis Proust (1755–1826) na základě analýs sloučenin, jak uměle připravených, tak i minerálů z přírody, ukázal, že poměr součástí ve sloučeninách je skutečně neodvislý od reálných podmínek a vede ke stálému poměru atomů ve sloučeninách. Berthollet analysoval směsi, nikoliv „skutečné sloučeniny“ (combinaisons réelles). Proust měl v rukou už individuálnější látky. Jeho práci dostal pojem chemické sloučeniny přesněji obsah. Mezitím John Dalton (1766–1844) jasně vyslovil v letech 1803–1805 důsledky jím vypracované atomové hypotézy a podal definici zákona množných poměrů váhových, když zákon stálých váhových poměrů v té době už byl vysloven Antoine Laurent Lavoisierem (1743–1794) a Jeremias Benjamin Richterem (1762–1810). Množící se pokusné nálezy však zákon stálých poměrů váhových ne vždy potvrzovaly. Byl už to od svého objevu zákon Gay-Lussacův (1808) určující, že poměrné slučovací objemy dvou plynů při reakci mohou být vyjádřeny celistvými malými čísly (my jsme zvyklí nazývat jej zákonem Avogadrovy – r. 1811), pokládán za zákon mezní, protože pro různé plyny byly získány různé hodnoty molárního objemu. Pojem atomu v chemii se tehdy stále zdál příliš neurčitým; proto Angličan William Hyde Wollstone

(1766–1828) zavedl pojem ekvivalentu, který upřesnil Leopold Gmelin (1790–1850), jenž byl pokládán za hlavního představitele antiatomistického směru. Objev isomorfie Ernestem Mitscherlichem (1794–1863) r. 1819 vnesl novou nejistotu do představy fyzikální a chemické homogenity látek krystalujících v téměř tvaru.

Tyto nálezy, jimž se klasická atomová teorie musila přizpůsobovat, budily Waldovu kritičnost, která začala rozebírat základní chemické zákony a vedla k vyvrhnutí pochybností o správnosti našich základní představ v pojednání o genesi stechiometrických zákonů, jež uveřejnil²⁻⁷ r. 1894, aby si jich povšimla světová kritika. Když G. Tammann⁸ roku 1898 připravil dobře krystalující a fyzikálně dokonale homogenní hydráty soli, avšak s plynule se měnícím obsahem vody v krystalu a upravoval podle toho starobylou atomovou představu, charakterisoval Wald⁹ tyto snahy 1899 v pojednání „Co to je chemické individuum“ jako opravu „herkömmlichen atomistischen Rumpelkammer“. Dalo by se uvést ještě více dokladů o tehdejších Waldových antipatiích k atomové teorii.

Wald však nemínil opravovat tuto starobylou stavbu. Chtěl vybudovat nové pojetí chemických dějů tak, aby vystihovalo vývojovou cestu chemie od začátků vyšších z přírodních látek. Popud mu k tomu dávalo denní pozorování vzniku železa ve vysoké peci z rudy, vápna, uhlí a vzduchu. Mimo to měl Wald vysoké matematické vzdělání a ostrý smysl pro logiku.

Wald ukazuje v citovaných pojednáních, že základní pojmy chemiky užívané, jako „složení“, „chemická součást“, „sloučenina“, „prvek“, „valence“, „struktura“, „isomerie“ nejsou jasně definovány. Při nutnosti jejich zavedení nebyly objasněny předpoklady pro jejich užitečnost. Daltonova hypotéza je nepřístupná přímému poznání, je tedy metafyzické povahy a poměrně primitivní pomůcka na vysvětlení jevů objevených později, jako jsou katalýza a isomerie. Na vyložení chemických jevů je atomová hypotéza značně abstraktní a potřebuje při své aplikaci mnoho idealisace. Byla proto z noetického hlediska pro Walda nepřijatelná. Mimo to se jejím užíváním rozmohl v chemii povrchní způsob myšlení. Chemické sloučeniny jsou podle představ z ní plynoucích homogenní hmotné útvary, které mají stálé složení a skládají se z atomů příslušných prvků jako latentních součástí. Nejsme oprávněni tvrdit, že se látky z prvků skládají, nebo že jsou v nich obsaženy. Smíme jen říkat, že látky z prvků vznikají, nebo že se z nich připravují. Atomy jsou ve sloučeninách drženy atomovými silami. Homogenní směsi sloučenin i prvků, např. v roztocích, mohou mít složení součástí plynule proměnné. Jejich součásti jsou drženy pohromadě působením sil mezi molekulami. Wald nevidí rozdíl mezi soustavou prvků ve sloučenině a homogenní soustavou sloučenin v roztoku. Všechny homogenní útvary jsou podle něho rovnocenné a jen okolnosti poměrně nahodilě rozhodují o tom, vznikají-li v konkrétním případě útvary stálého či proměnného složení. Sloučeniny a prvky jsou povětšinou produkty umělé a vznikají při pochodech často obtížných a zdoluhavých. Sloučeniny jsou zvláštní případy útvarů, které se utvořily z vnějších příčin, působením teploty a tlaku, jako fáze stálého složení vedle jiných fází složení proměnlivého. Když mluvíme o složení látek, předpokládáme, že mnohé chemické reakce lze obrátit, takže

východí látky můžeme získat na pět použitím energie a účinných látek. Wald k tomu připomíná, že při všech chemických reakcích nastává pozvolná spotřeba chemicky účinných látek a hromadění se látek neúčinných, které jsou v laboratoři odpadem.

Wald měl výhrady k pojetí výkladu chemických dějů. Naše chemická teorie, jím nazývaná *synthetická*, odvozuje vlastnosti látek skládáním z vlastností prvků, vlastností soustav ze sloučenin, které je skládají, ale nám nic nepovídá o tom, které čisté látky mohou být homogenními součástmi některé fáze. Připouští dokonce představu, že by se každá fáze mohla skládat ze všech čistých látek v přírodě. Pokusný nále, že určitá fáze nemůže někdy do sebe pojmout některou čistou látku, neuvádí naše chemická teorie v souvislosti s jinými vlastnostmi.

Podle Waldova analytického pracovního postupu, který tak nazývá proto, že dospívá k sloučeninám a prvkům z nečistých fází z přírody, tj. ze směsí čistých látek, se mají chemické poznatky vykládat tak, jak vývoj chemie skutečně probíhal. Zatímco náš *synthetický* pracovní způsob dovoluje představu, že v každé fázi mohou být přítomny všechny sloučeniny, můžeme podle Waldových úvah činit závěry o přítomnosti určité součásti jen v některých fázích. Vyplývá-li z úvahy, že jistá látka může být přítomna v jedné fázi a nemůže být obsažena v druhé fázi, lze toho využít k jejímu čištění a převést první fázi na druhou a dovozovat, že druhá fáze je prostá této látky, anebo ji obsahuje alespoň méně. Nelze však vyloučit, že během této cesty může nastat zase znečištění druhé fáze jinými látkami. Zmíněnou cestu můžeme zaměřit na izolaci součástí jednotlivých fází a sledovat, jak se fáze rozdělují na své součásti, až nakonec výsledkem operací jsou látky chemicky čisté.

Z tohoto rozdílu obou pojetí začíná být jasné, že *synthetický* přístup k výkladu chemických dějů zahluje mnohé, snad důležité podrobnosti některých stránek chemických reakcí. Tyto okolnosti obrátily Waldův zájem k otázce, které asi vlastnosti látek rozhodovaly, že se podařilo připravit už v prehistorických dobách ze směsí v přírodě kovy a později chemicky čisté sloučeniny. Tehdy objevené pracovní postupy byly už dávno zapomenuty, protože v dobách, kdy se jimi člověk musel řídit, nebylo ještě dost reálných pojmů na jejich vyjádření. Waldovi se pro jeho úvahy nehodil nejasný pojem chemicky čisté látky, jak jej určuje naše chemie, která dovoluje a priori úsudek, že čistá látka jako součást nejrozumnějších fází může hladce přecházet z jedné do druhé. Okolnost, že si vzal za základ svých úvah fyzikální pojem fáze, místo pojmu chemické sloučeniny v našem smyslu, jeví se jako samozřejmý důsledek dialektického přístupu k problému, s jehož řešením pomocí primitivních atomových představ nebyl spokojen.

Fáze, jak známo, jsou tělesa, homogenní útvary, různého stavu a složení bez ohledu na jejich tvar a množství. Základ jeho úvah tvoří fáze podle Gibbsovy definice. Pokud fáze mohou trvat vedle sebe s určitou dělicí plochou a rovnováha není mezi nimi podmíněna pasivními odpory, jsou to útvary koexistenční. Látky, jež mohou homogenně splýnout bez prostorové diskontinuity, náleží do téže fáze. Gibbsovi záleželo hlavně na různosti stavu fází daného fundamentálními rovnicemi. V chemii, jak upozornil své doby Ostwald, by se definice fáze mohla s jistým přiblížením uplatnit jako

definice pojmu látka. Podle Gibbsovy definice se různé fáze mají lišit stavem a složením, avšak vzduch, svítíplyn atd. ač mají různé složení, nejsou různými fázemi, jsou toliko varietami jediné plynné fáze, neboť vzájemně splývají. Varietami jedné kapalně fáze jsou vodné roztoky různých látek. Různé fáze nemusí mít různé složení, ale táž fáze může obsahovat látky různého složení. Gibbs však přisuzuje různým fázím různé složení. Není-li to výslovně třeba, nedbáme v chemii pojmu fáze; např. voda jako fázově abstraktní chemicky reaguje stejně, ať je tuhá (kde má řadu fází), nebo kapalná či plynná.

Různé fáze jsou jednak látky, jež při bezprostředním styku na sebe vůbec nepůsobí, nebo působí na sebe tak, že nesplynou v jedinou zplodinu, nebo zůstávají zachovány alespoň dvě soubyté zplodiny, nebo vzniknou látky, jež sice splýnou v celek, ale před ukončením splýnutí mají mezi sebou ostrou hranici. Záleží ovšem na době, během níž splýnutí proběhne; u tuhých látek je někdy těžké zjistit tuto dobu. Krystaly kamence např. mohou být složeny z vrstev různých kamenů, přičemž každá z nich tvoří krystalografické individuum. Po jejich rozpuštění vznikne jediný roztok a z toho vyroste jednotný krystal; náleží tedy kamence do jedné fáze.

Reakční zplodinu, jež vznikla přímým stykem látek buď samotná, anebo spolu s jinými zplodinami a je stejnorodá, pokládáme za fázi. *Změnu fáze* pokládáme za chemickou, má-li po reakci jiné vlastnosti a dává-li po své změně jiné zplodiny než před změnou, tj. zplodiny, jež mají jiné vlastnosti anebo reagují v jiném hmotnostním poměru. *Jakosti fáze* rozumíme její vlastnosti nezávislé na váze a tvaru.

Podle toho, co bylo dosud řečeno, fáze není látkou určitých neměnitelných vlastností, jako je prvek nebo sloučenina. Do jedné a téže fáze může náležet větší počet látek někdy velmi různých vlastností. Určitou fázi poznáváme podle význačné vzájemné souvislosti fyzikálních vlastností s vlastnostmi chemickými. Každá fáze má svou osobitou stavovnou rovnici. Podle počtu součástí má fáze alespoň ∞^1 , příp. ∞^2 atd. různých *variant*. Různé variety téže fáze se spolu nemohou stýkat rovnovážně, nýbrž tihnou k splýnutí v jedinou zplodinu náležející do téže fáze. Variety fáze spojují se v její *variantu střední*, tj. variantu takového složení, jež může přejít v ostatní variety této fáze, můžeme nazývat jejími *krajními součástmi*; např. čistá voda a nasycený vodný roztok příslušné soli jsou krajními součástmi všech ostatních zředěnějších roztoků soli. Vždy je však třeba představit si fázové součásti převedeny na tu fázi, v níž jsou přítomny. Tak např. kapalná voda, různé druhy ledu, vodní pára, mohou být různými, zatím nijak nespojujícími součástmi různých jiných fází.

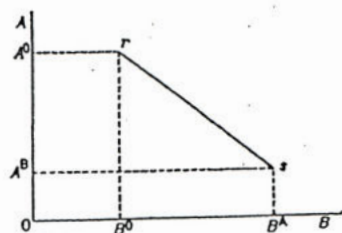
Daná fáze se nemůže nikdy samovolně rozpadnout ve své soubyté fázové součásti. Fáze, která má n součástí, může mít ∞^n variet lišících se svým složením a ty lze uvést do reakcí s ∞^n variet fáze jiné. Při 2 fázích by tak mohlo vzniknout ∞^{2m} zplodin, až ∞^n (n je počet reagujících fází), zplodin podle počtu fází. Kdyby při chemických reakcích skutečně vznikal tento počet zplodin, byl by pro nevyčerpatelný počet pokusů nemožný jakýkoliv výzkum. Okolnost, že vznikla chemie jako věda o změnách složení látek, ukazuje, že v každé fázi může být jen konečný počet variet, jež mají zvláštní postavení k varietám jiných fází. Touto okolností je ukázána cesta,

jakou je možno dojít krok za krokem od středních variet fázových až k *varietám krajním*, popř. *vrcholným*. Jmenované variety fáze jsou takové, které se ukáží jako čisté složky fáze.

Máme-li dojít k chemii, tak jak ji známe, musí reakce převádět fázové variety proměnlivého složení na variety složení stálého za daných fyzikálních podmínek. Jsou však známy také variety stýkajících se fází, které jsou k sobě netečné, jež na sebe působí někdy jen za zvláštních fyzikálních podmínek nebo po přidání některých součástí fáze. Zmíněná inaktivnost nebo pasivnost některých fázových variet dovoluje ovládat vzájemné působení fází.

Zkušenosti ukázaly, že je přehledné provádět reakce především se dvěma fázemi vzhledem k jejich styku na ploše, neboť sebe složitější reakce lze rozložit na pochody probíhající na styčných plochách reagujících látek. Tři fáze mohou spolu reagovat jen ve styčné čáře, tj. v místech svého styku, čtyři fáze se stýkají jen v jediném bodě. Pro reakci postačí, když jedna z fází je přítomna třeba jen jako submikroskopická částice.

Dalším Waldovým postulátem je věta, že vzájemné působení dvou fází vede obecně ke vzniku dvou reakčních zplodin, příslušejících do původních fází. Tento postulát je v rozporu (snad jen zdánlivém) s Gibbsovou teorií vedoucí k pojmu chemického potenciálu. Gibbs pokládá podstatu tohoto Waldova požadavku ze podružný jev. Podle Walda kterékoliv variety dvou fází nemohou obecně přejít v jedinou fázi, jak požaduje Gibbs. Jen krajní variety fází, a z těch toliko prvky, dávají mnohdy jedinou zplodinu. Splnění obou Waldových postulátů, které umožňují analytickou teorii chemických operací, vede k přípravě chemických individuí a prvků konečným počtem pochodů.



Obr. 1. Znárodnění reakce mezi fázovými varietami A^0 a B^0 . A^0, B^0 — hmotnosti původních variet fází A, B; A^B, B^A — hmotnosti konečných variet fází A, B vzniklých působením fázových variet B^0, A^0 . Poměr hmotností $A^0 : B^0$ je libovolný. r — hmotnost původních variet A^0, B^0 ; s — hmotnost konečných variet A^B, B^A . Součet hmotností fázových variet se reakcí nemění. Bod r se během reakce pohybuje po spojnici $r - s$.

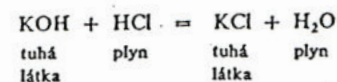
Dělení fyzikální, jako frakcionovaná krystalisace nebo frakcionovaná destilace apod., jež představují ve svém principu nekonečný počet opakování vzájemného působení určitých dvou fází, Wald vylučuje ze svých úvah, protože mu jde jen o chemické dělení.

součástí reakce předpokládá, jak ukazuje dnešní chemie. Mladá proto nejjednodušší předpoklady o vzájemném působení fází, které dovedou vyložit dosavadní zkušenosti s rozdělením látek naprosto neznámého složení.

Při svých úvahách používal za pomůcku grafické znázornění jako nejpřehlednější (viz obr. 1). Jako úvod uvažuje reakci psanou co nejobecněji ve versii syntetické chemie



kterou nám může představovat např. reakce



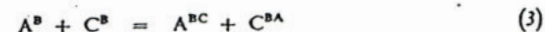
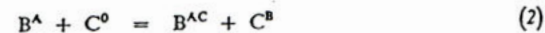
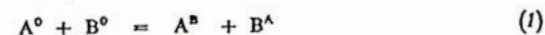
probíhající ve dvou fázích.

Předpokládá se, že KOH a KCl jsou stejné fáze, nikoliv jen stejné skupenství. H₂O a HCl jsou v plynné fázi. A^0, B^0 značí jakost i váhu původních variet fáze A a fáze B; A^B značí jakost i váhu konečné variety fáze A, vzniklé působením fáze B^0 na fázi A^0 ; B^A značí jakost i váhu konečné variety fáze B vzniklou působením fázové variety původní fáze A^0 . Hmotnostní poměr A^0 a B^0 je zatím libovolný.

Polohu bodu r v obr. 1 určuje hmotnost původních látek. Součet hmotností obou variet fází se během reakce nemění. Při reakci se bod r pohybuje rovnoběžně s osami, až se zastaví na bodu s , jehož poloha udává součet hmotností variet fází A^B a B^A jako reakčních produktů.

Vcházeli-li do reakce tři variety fází A^0, B^0, C^0 , budou reagovat tři různé fázové dvojice a každá z nich způsobí několik reakcí. Reakce se dají vyjádřit rovnicemi s různými fázovými varietami stejných fází.

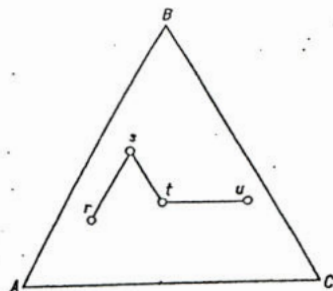
Budou to tyto reakce:



Reakce znázorněné graficky trojúhelníkem jsou na obr. 2.

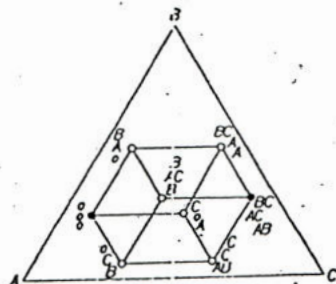
A, B, C, jsou různé fáze bez ohledu na jejich proměnlivou jakost. Počáteční složení udává bod r , který značí hmotnost počátečních fázových variet A^0, B^0, C^0 . Provedením reakce (1) se posune složení soustavy rovnoběžně se stranou AB do polohy s , reakcí (2) rovnoběžně se stranou BC do polohy t a reakcí (3) rovnoběžně s AC do bodu u . Tím jsou vyčerpány všechny reakční možnosti. Zvolíme takový hmotnostní poměr fázových variet A^0, B^0, C^0 , aby naznačené reakce proběhly úplně, tj. aby vznikly nasycené reakční zplodiny, jak se vyjadřuje Wald.

Postup provádění reakcí zde popsaný není jediný, protože pořádek operací při reakci tří fázových dvojic lze měnit na $3.2.1. = 6 = 3!$ způsobů. Obvykle je lhostejno, v jakém sledu dáme fázím na sebe působit, nejen vzhledem ke konečným zplodinám, ale i k mezizplodinám. Po znázornění všech záměn posloupnosti reakcí získáme trojúhelník s reakční sítí podanou na obr. 3.



Obr. 2. Znázornění reakcí variety tří fází A^0, B^0, C^0 . Nejprve spolu reagují variety A^0, B^0 , s jejich produkty potom varieta C^0 . r — původní hmotnost počátečních variety A^0, B^0, C^0 . Reakcí A^0 s B^0 se posune r do polohy s , pak provedeme reakci B s C^0 , čímž se reakční bod posune do polohy t a reakcí C s A do polohy u . Vrcholy trojúhelníku A, B, C značí fáze bez ohledu na jejich jakost

Obr. 3. Síť reakcí mezi čtyřmi varietami fází $A^0, B^0, C^0; A^B, B^A, C^A; A^C, B^C, C^B; A^{BC}, B^{AC}, C^{AB}$; (znaky fází jsou v grafu vymešvány). Diagram je rovinný, nikoliv trojrozměrný čtyřboký hranol. Průsečíky značí jakostně identické stavy fází, na každé hraně se stýkají jiné fáze. Počáteční a konečný stav jsou označeny ●



Tabulka I

Systematické uspořádání reakčních rovnic fázových variety A^0, B^0, C^0 znázorněných na obr. 3

AB	AC	BC
$A^0 + B^0 = A^B + B^A$	$A^0 + C^0 = A^C + C^A$	$B^0 + C^0 = B^C + C^B$
$A^0 + B^C = A^B + B^{AC}$	$A^0 + C^B = A^C + C^{AB}$	$B^0 + C^A = B^C + C^{BA}$
$A^C + B^0 = A^{BC} + B^A$	$A^B + C^0 = A^{BC} + C^A$	$B^A + C^0 = B^{AC} + C^B$
$A^C + B^C = A^{BC} + B^{AC}$	$A^B + C^B = A^{BC} + C^{AB}$	$B^A + C^A = B^{AC} + C^{BA}$

Podle toho je lhostejné, zda zplodina A^{BC} vznikne podle rovnice (3), anebo když na C^0 působíme negativně přídutou varietou fáze A a pak teprve varietou fáze B; pořadí indexů nevyskytuje ani kvalitativně ani kvantitativně složení, takže $C^{AB} = C^{BA}$. Reakční síť je rovinná, nikoliv prostorová. Průsečíky značí kvalitativně identické stavy fází. Každá fáze se objevuje v přidutých rovnicích ve 4 varietách:

$$\begin{array}{ccc} A^0 & B^0 & C^0 \\ A^B & B^A & C^A \end{array} \quad \begin{array}{ccc} A^C & B^C & C^B \\ A^{BC} & B^{AC} & C^{AB} \end{array}$$

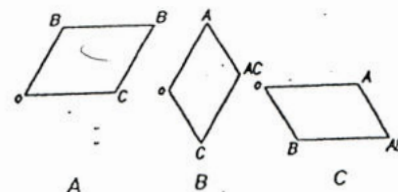
Kvůli přehlednosti byly na obr. 3 vymešvány znaky fází A, B, C a jsou tam jen jejich indexy položené pod sebe. Tak např. označení začátečního složení 0 značí BC 0 A^0, B^0, C^0 , označení konečného složení AC představuje A^{BC}, B^{AC}, C^{AB} ; začáteční a AB

konečné složení variety je označeno plným kroužkem.

Reakčních postupů je 6, protože tři dvojice fází AB, AC, BC lze umístit v různém pořádku $3.2.1 = 6$; reakčních rovnic je 12, jsou uvedeny soustavně v tabulce I.

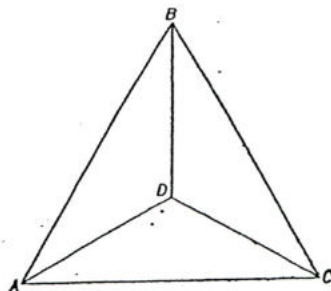
Přitom nejsou uvedeny reakce, v nichž kombinace jedné fáze nebo dvou fází se shodují se značkou druhé fáze; např. A^B ; po úplném proběhnutí reakce variety A^B s kteroukoliv varietou fáze B, je fáze A nasycená všemi varietami fáze B, proto nemůže už vzniknout varieta A^{BB} . A^B v první rovnici tabulky I je totožná (kvalitativně i kvantitativně) s A^B v rovnici druhé, podobně A^{BC} v rovnici třetí a A^{BC} ve čtvrté, B^A v první a třetí rovnici atd., ač se tyto rovnice liší reagujícími varietami druhé fáze. Tento předpoklad je odůvodněn už uvedenou úvahou o velkém množství zplodin, které by učinilo výzkum nemožným, neboť by bylo třeba uvažovat $\infty \cdot \infty = \infty^2$ různých variety fáze A. Fáze B reaguje s fází A jako celek a každá varieta fáze B užitá v patřičném množství, mění danou varietu fáze A, např. A^C jen na A^{BC} s výjimkou těch variety fáze B, jež jsou už nasyceny fází A, tj. B^A, B^{AC} .

Obr. 4. Zobrazení jakostní rozmanitosti fází A, B, C. (Jakost fáze jsou její vlastnosti, jež nezávisí na její váze). Pro každou fázi je podle obr. 3. vzat zřetel jen na reakce, jichž se fáze zúčastní



Jakostní rozmanitost tří daných fází je dána rovnoběžníky získanými z obr. 3, když vyjdeme od počátečního bodu A^0, B^0, C^0 a vezmeme zřetel jen na reakce, jichž se tato fáze účastní (obr. 4). Jde-li např. o přípravu variety A^{BC} , máme k tomu ∞^1

různých reakcí, jež všechny vycházejí z A^0 a vedou k A^{100} , ale liší se od sebe použitými varietami fází B a C a zplodinami, jež z nich vznikají. Kvalitativní složení, tj. jakost fáze udává počet součástí, jichž je nezbytně třeba k přípravě kterékoliv její variety, nikoliv celkový počet fázových součástí, ani jejich výběr. Při grafickém vyjadřování složení fáze o 2 součástech postačí toliko délka úsečky, tj. jediná dimenze. Analogicky plocha trojúhelníku postačí pro znázornění složení fáze o třech součástech. Složení fáze o n součástech se dá znázornit útvarem $(n - 1)$ dimensionálním. Trojdimensionální fáze má podle toho 4 fázové součásti a její jakostním obrazem je tetraedr. Nejkrainější fázové součásti představují chemicky čisté látky — prvky nebo sloučeniny — zavedené jako variety fáze, o níž jde. Jakostní čtyřdimensionální fáze požaduje nejméně pět fázových součástí na vyjádření složení její obecné variety, tj. variety položené v obraze mimo hrany, strany a povrchové útvary trojdimensionální. Při studiu reakcí 4 fází je třeba užít čtyřosé soustavy, kterou protne tetraedrem (obr. 5) představujícím stálý součet hmotností.



Obr. 5. Zobrazení reakcí čtyř variet fází A^0 , B^0 , C^0 , D^0 v tetraedru. Čtyřrozměrná čtyřosá soustava je profata trojrozměrným prostorem stálého součtu hmotností za vzniku tetraedru na styčných místech

Počet kombinací čtyř fází po dvou ukazuje šest fázových dvojic. Postupů bude 6!, tj. 720; neboť tolikrát lze umístit šest fázových dvojic ve změněném pořádku. Předpokladem ovšem je, že pořádek operací s jednotlivými dvojicemi je lhostejný. Také bude bez vlivu, v jakém pořadí napíšeme indexy zplodin u jednotlivých fází, A^{BCD} značí kvalitativně i hmotově totéž co A^{CBD} nebo A^{DCB} . Fáze budou jakostně trojdimensionální. Každá dvojice fází dává $4 \cdot 4 = 16$ reakcí, celkem je reakcí lišících se původními nebo vznikajícími varietami fázovými $16 \cdot 6 = 96$.

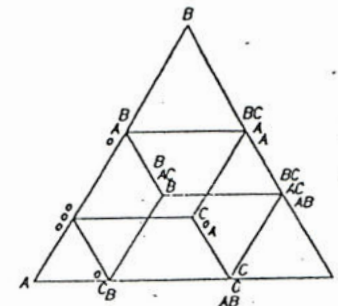
Z počátku sítě — vrcholu $A^0B^0C^0D^0$ — kde jsou 4 látky, vychází kombinací po dvou 6 úseček, z nichž každá odpovídá jedné dvojici fází, tj. jedné hraně tetraedru. Tím vzniká trojdimensionální hranol, který se postupně posunuje rovnoběžně se stranami tetraedru. Útvar, ke kterému dospějeme, připomíná hranol zdánlivě šestidimensionální, který je umístěn v trojdimensionálním tetraedru.

fáze může mít ve fázovém tetraedru ABCD (obr. 5) různé polohy. Jde-li o přípravu určité fázové variety, např. fáze A, můžeme si vybrat trojdimensionální rozmanitost reakcí, jež vedou od A^0 k žádané varietě, ale liší se varietami ostatních použitých fází. Získané jakostní obrazy neudávají však přímo hmotnostní poměry fázových součástí potřebných k přípravě fázových variet.

Úvahou zde demonitrovanou je možno dojít počteně pro n fází k počtu reakčních rovnic určité fázové dvojice, k počtu reakčních dvojic, k počtu reakčních postupů, atd., tj. ke vztahům potřebným na odvození základních chemických zákonů.

Už dříve byly ve vřtadu učiněny předpoklady, že obecné variety dvou fází dávají reakci nové dvě variety týchž fází, že se však krajní variety fází nčtídi těmito předpoklady bezvýjimečně (viz str. 1150). Zkušenosť ukazuje, že mnohé dvě čisté látky dávají za těchto okolností jen jedinou zplodinu, čímž je možno rozlišit mezi čistými látkami prvky od sloučenin.

Obr. 6. Reakční síť třífázových variet A^0 , B^0 , C^0 . Variety představují látky čisté smísené v takovém poměru, aby vznikly jen čisté látky. Proto reakční síť obecného tvaru splývá s ohraničujícím trojúhelníkem na největším počtu možných míst



Pokud se budeme zabývat jen o reakce, jež musíme vyjádřit čtyřčlennými rovnicemi, nemůžeme dojít k představě o složení reagujících látek. Teprve tenkrát, když se soustředíme na tříčlenné rovnice, můžeme dospět k představě o složení reagujících látek. Tyto rovnice znázorňují reakce, v nichž přicházejí zvláštní variety dvou fází, nikoliv už obecné, ale variety krajní, resp. vrcholné, jež nazýváme látky chemicky čisté.

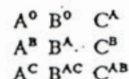
Budou-li fázové variety A^0 , B^0 , C^0 látky chemicky čisté a zavedeme-li je do reakci v kritickém hmotnostním poměru (tj. v množstvích postačujících toliko na nasycení fázi), můžeme předpokládat, že vzniknou jen čisté nasycené reakční zplodiny. Pak musíme dospět k reakci, jež mají jen jednu zplodinu, nebo jen jednu látku původní, nebo vůbec jen jednu látku na každé straně rovnice. Potom se reakční síť uvnitř fázového simplexu (diagramu) dotýká jeho vnějšího ohraničení (viz obr. 6).

Tím se zmenší počet fázových variet z tab. I na 9 a ukáže se, že některé látky různě označené jsou svým složením totožné.

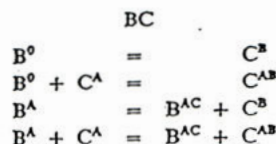
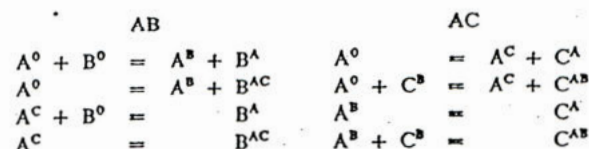
Z obr. 6 vyplývá, že

$$C^0 = 0, \quad A^{BC} = 0, \quad B^C = 0$$

Pak nám zbývá jen devět fázových variet

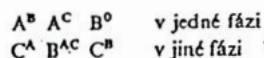


Reakční rovnice dosazením do rovnic v tab. I zjednodušíme:

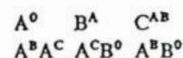


Podle těchto rovnic, když uvažujeme jen složení, nikoliv fázové rozdíly, platí, že $A^C = B^{AC}$; $A^B = C^A$; $B^0 = C^B$.

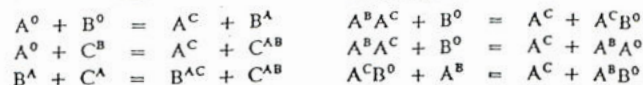
Pak lze v uvedeném seznamu látek škrtnout značky B^{AC} , C^A , C^B jako přebytečné. Škrtneme ze seznamu látek i složení členu stojícího o samotě na jedné straně v tříčlenných rovnicích, tj. A^0 , B^A , C^{AB} . Zbude nám seznam jednoduchých látek, „prvků“, dané soustavy v různých fázích:



Z toho nakonec vypočítáme složení zbývajících tří látek



Srovnáme-li reakční rovnici o čtyřech členech s rovnicemi popisujícími jejich složení, obdržíme:



V prvkových rovnicích nacházíme stejné prvky po obou stranách rovnice a ve stejném množství (jako kdyby preexistovaly v atomech), což žádá zákon Lavoisierův. Současně vidíme v rovnicích i Daltonův zákon jednoduchých poměrů hmotnostních. K Daltonovu zákonu dojdeme též, když reakční třířázová síť spadá dohromady aspoň se dvěma stranami trojúhelníku; splyne-li jen jednou stranou, nepostačuje to ke splnění požadavků tohoto zákona.

Z reakčních rovnic nám vypadly látky A^{BC} , B^C , C^0 , takže se nedovídáme nic o jejich složení. Na přípravu obecných variet fází A, B, C z fázových součástí bychom byli nuceni použít těchto látek. Zdá se, že tyto fázové součásti působí jen jako rozpouštědla reagujících látek.

Po této ukázce Wildova pojetí chemie na základě fází bych chtěl vyložit, že vede ke stejným důsledkům jako naše chemie, již Wald nazývá syntetickou. Vybral jsem k tomu základy stochiometrických vztahů Křížova podání¹⁰. Wald uvádí, že ekvoničnost vyjadřování složení chemických individuí jednoduchými vzorci nezáleží v metafysické preexistenci prvků, z nichž vznikly, ale v algebraické zákonitosti vyslovené větou: „Součet reagujících prvků a nezávislých rovnic reakčních se rovná součtu všech čistých látek vyskytujících se v oněch reakcích“. Chemickou reakci při tomto postupu můžeme napodobit přípravou směsí, jejichž součásti jsou skládány tak, aby žádná z nich nezbyla volná.

Označíme součásti: a, b, c, d, s,
směsi: 1, 2, 3, 4, j,

Složení první směsi bude $a_1, b_1, c_1, d_1, \dots, s_1$;
druhé směsi $a_2, b_2, c_2, d_2, \dots, s_2$;
směsi v pořadí j-té $a_j, b_j, c_j, d_j, \dots, s_j$.

Mísáním určitých hmotnostních množství směsí, které mají složení 1 až j-1, připravíme hmotnostní jednotku směsi.

K tomu bude třeba:

x_1 hmotnostních jednotek směsi 1

x_2 hmotnostních jednotek směsi 2

x_{j-1} hmotnostních jednotek směsi j-1

Neznámé hodnoty x vypočteme ze soustavy rovnic, v nichž + značí množství dané do směsi, - množství, (tj. hmotnost reakčního produktu) jež chceme získat.

$$\begin{array}{l} x_1 a_1 + x_2 a_2 + x_3 a_3 + \dots - a_j = 0 \\ x_1 b_1 + x_2 b_2 + x_3 b_3 + \dots - b_j = 0 \text{ atd. až} \\ x_1 s_1 + x_2 s_2 + x_3 s_3 + \dots - s_j = 0 \end{array}$$

Složení hmotnostní jednotky lze z homogenních rovnic vypočítat jen tenkrát, když $j \leq (s - 1)$. Jedne neznámé přiřkneme libovolnou hodnotu. Na kvantitativní přeměnu počtu j směsí libovolného složení potřebujeme alespoň $(s + 1)$ směsí, které mohou obsahovat nejvýše $(j - 1)$ součástí. Podle zkušeností při chemických reakcích není však počet součástí vždy o jednu nebo více menší než počet reagujících látek. Někdy je menší, jindy stejný i větší. Jde-li např. o reakci dvou binárních sloučenin



např.



reagují 4 látky, obsahující 4 součásti, tj. 4 prvky podle synthetického pojetí. Rozdíl proti předchozím rovnicím je v tom, že se každá součást nevyskytuje v každé komponentě reakce. Tak první binární sloučenina má složení a_1b_1 ; součásti c, d v této komponentě chybí ($c_1 = 0, d_1 = 0$). Ve druhé sloučenině c_2d_2 je $a_2 = b_2 = 0$. Třetí sloučenina má složení a_3c_3 , čtvrtá b_4d_4 .

Na získání hmotnostní jednotky látky BD musíme pracovat s množstvím x_1 látky a_1b_1 , x_2 látky c_2d_2 , x_3 látky a_3c_3 , ať s kladným či záporným znaménkem.

Princip zachování prvků ve sloučeninách vyjadřuje rovnice

$$\begin{aligned} x_1a_1 - x_3a_3 &= 0 \\ x_1b_1 - b_4 &= 0 \\ x_2c_2 - x_3c_3 &= 0 \\ x_2d_2 - d_4 &= 0 \end{aligned}$$

Čtyři rovnice obsahují tři neznámé. Má-li mít soustava rovnic smysl, nemohou být všechny rovnice neodvislé, složení jedné sloučeniny je určeno složením ostatních sloučenin. To, že počet prvků není omezen počtem reagujících látek, má za následek, že složení sloučenin není libovolné, jako je tomu u směsí. Za těchto požadavků vyplývají ze složení sloučenin poměry

$$\frac{a_1}{b_1} : \frac{a_3}{c_3} = \frac{c_2}{d_2} : \frac{b_4}{d_4}$$

které lze slovně vyjádřit tak, že složení látky 4 lze vypočítat ze složení ostatních látek směsí podle rovnice, založené na zákonu jednoduchých poměrů.

Podobnou cestou lze dojít k zákonu množných poměrů.

Při odvozování valencí prvků vyjdeme opět od soustavy rovnic vyjadřující už uvedený zákon zachování součástí (tj. prvků)

$$x_1a_1 + x_2a_2 + \dots - a_j = 0$$

atd.

Reagující látky mají obecné složení

$$\begin{aligned} a_1b_1c_1 &\text{ až } s_1 \\ a_jb_jc_j &\text{ až } s_j \end{aligned}$$

Množství látky $a_1b_1c_1 \dots s_1$ reakcí vzniklé je rovno jednotce hmotnosti, jak jsme řekli nahoře. V konkrétních případech všechny součásti nejsou nikdy přítomny ve všech reagujících sloučeninách.

a_1 podle atomistických představ znamená počet molů (atomů) součástky a , x_1 je počet molů, jimiž se látka $a_1b_1c_1 \dots s_1$ účastní sledované reakce.

Soustava rovnic nahoře uvedená popisující zákon zachování součástí (zákon Lavoisierův)

$$x_1a_1 + x_2a_2 + x_3a_3 + \dots - a_j = 0$$

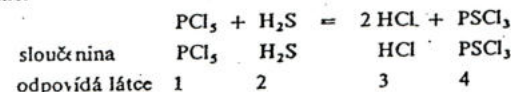
platí i tehdy, když ji po řadě vynásobíme faktory $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_j$. Jejich hodnoty zvolíme tak, aby platily rovnice

$$\begin{aligned} \lambda_1a_1 + \lambda_2b_1 + \lambda_3c_1 + \dots - \lambda_1s_1 &= 0 \\ \lambda_2a_1 + \lambda_2b_2 + \lambda_3c_1 + \dots - \lambda_2s_2 &= 0 \end{aligned}$$

atd. až

$$\lambda_2a_j + \lambda_2b_j + \lambda_3c_j + \dots - \lambda_2s_j = 0$$

Podle stechiometrických zvyklostí vyjadřujeme množství součástí ve sloučeninách $(a_1, b_1, c_1, \dots, j_1), (a_2, b_2, c_2, \dots, j_2)$ atd. jen celistvými čísly nebo nulou. Totéž platí o faktorech λ . Při rozbořech napsaných rovnic se ukazuje, že faktory λ mají význam valencí prvků. Můžeme je vypočítat z uvedené soustavy rovnic pouze tenkrát, když počet součástí (s) je stejný nebo větší než počet zúčastněných látek (j), např. pro reakci



Fosfor odpovídá součásti (a), chlor součásti (b), síra součásti (c), vodík součásti (d). Rovnice zachování součástí bude mít formu

$$\begin{aligned} x_1a_1 - x_4a_4 &= 0 \\ x_1b_1 - x_3b_3 - x_4b_4 &= 0 \\ x_2c_2 - x_4c_4 &= 0 \\ x_2d_2 - x_3d_3 &= 0 \end{aligned}$$

Z rovnic vypočítáme, že

$x_1 =$	1	$a_1 =$	1	$b_1 =$	5	$c_1 =$	0	$d_1 =$	0
$x_2 =$	1	$a_2 =$	0	$b_2 =$	0	$c_2 =$	1	$d_2 =$	2
$x_3 =$	-2	$a_3 =$	0	$b_3 =$	1	$c_3 =$	0	$d_3 =$	1
$x_4 =$	-1	$a_4 =$	1	$b_4 =$	3	$c_4 =$	1	$d_4 =$	0