

Profesor František Wald.

Napsal prof. dr. J. Baborovský.

Úmrtím profesora pražského Vysokého učení technického Františka Walda utrpěla česká věda chemická těžkou ztrátu jednoho ze svých nejvýznamnějších a nejrázovitějších představitelů.

Wald se narodil 9. ledna 1861 v Brandýsku u Slaného v Čechách, kde jeho otec, povoláním strojmistr, byl zaměstnán v dílnách „Společnosti státní dráhy“. V 10 letech ztratil otce, jsa nejmladší ze svých sourozenců a ze všech jediný syn. Když osifrel, poskytla mu „Společnost státní dráhy“ stipendium na dokončení jeho studií, které počal na České vyšší státní reálece v Praze v Ječné ulici, ve kterých pak pokračoval na Německé státní vyšší reálece v Praze v Mikulandské ulici a jež dokončil, absolvoval r. 1882, odbor technické chemie na německé technice v Praze. Téhož roku vstoupil do služeb „Pražské železářské společnosti“, a to do závodního laboratoře Kladenských železáren, jejímž šéfchemikem byl jmenován již r. 1886. Ve službách jmenované společnosti zůstal Wald plných 26 let, byv teprve r. 1908 na doporučení W. Ostwalda, E. Macha a P. Duherma povolán za řádného profesora teoretické a fyzikální chemie a metalurgie na českou vysokou školu technickou v Praze, kde působil dalších 20 let. R. 1927 byla jeho učební povinnost zmenšena o metalurgii. Následujícího roku byl raněn mozkovou mrtvicí, z níž se však záhy zotavil. Přes to, nejsa docela zdrav, přestal přednášeti a odstěhoval se z Prahy do Vítkovic k svému nejmladšímu synovi, v jehož rodině od té doby žil a kde také v neděli dne 19. října o 1. hodině zrána zemřel slabosti srdce.

Vědecké práce Waldovy se dělí podle svého obsahu ve dvě hlavní skupiny: *První* z nich obsahuje práce z oboru technické analyse a chemické technologie, *druhá* práce rázu teoretického.

Mezi práce prvé skupiny náležejí: hutnická metoda stanovení železa titrací $KMnO_4$; grafický výpočet chemických rozborů; sušení látek hygroskopických; metalurgická práce o redukci železné rudy nučické; metoda stanovení manganiu v ocelích; metoda volu-

Casopis pro přírodní a technické vědy, ročník I.

10

metrického stanovení uhliku v surovém železe a oceli atd.; mimo to konstruoval Wald přístroje k exaktní analýze plynů, zvláště plynů důlních atd. Některé z těchto metod (jako na př. uvedenou metodu stanovení manganiu) Wald ani sám neuveřejnil, spokojiv se jejím prováděním v závodní laboratoři.

Waldovy teoretické práce je možno lišti zase dále a to: 1. v práce povahy termodynamické; 2. v práce pojednávající o základních zákonech chemického sloučování a o t. zv. chemii fází a 3. v práce týkající se teorie chemických operací.

Waldovy termodynamické práce se obírají hlavně obsahem, významem a odvozením druhé hlavní věty termodynamické a některými jejími důsledky. Mezi nimi vyniká zvláště spis „Die Energie u. ihre Entwertung“ (Lipsko, Engelmann 1889, 105 stránek). v němž Wald odvozuje mimojiné tuto větu vlastním, přehledným a stručným způsobem tak úspěšně, že jej E. Mach pojál později do své známé knihy „Die Prinzipien der Wärmelehre“, v němž se i na několika jiných místech vyslovuje s uznaním o Waldovi, jeho názorech a sňahách.

Hlavní význam Waldovy vědecké činnosti spočívá však v teoretických pracích, jež pojednávají o zákoncích chemického sloučování a o problémech s nimi souvisících. Wald vychází v nich z kritiky základních pojmu chemických (jako jsou „složení“, „chemické součástky“, „prvky“, „sloučeniny“, „valence“, „struktura“, „isomerie“ atd.). Nekriticuje však jen tyto pojmy, nýbrž podrobuje kritice celý způsob chemického myšlení.

Wald vytýká, že chemikové sice s největší příliš, svědomitostí a pečlivostí experimentují, že však naprosto ledabyle a laxně myslí teoreticky. Zdá se mu podivným a nesprávným, že definice základních pojmu chemických nebývají vždy dosti přesné, že v nich bývá mnoho libovolného a především, že si při nich nelýváme zhusta ani vědomi předpokladů, z nichž jsme vyšli. Wald ukazuje na příkladu isomerie a katalýse, že chemie ve svém počátečním vývojovém stadiu popřela výbec a priori možnost těchto zjevů a za předpokladu, že neexistují, koncipovala své základní pojmy. Tím si však sama zatarasila nebo aspoň ztížila cestu k jejich pochopení, když tyto zjevy později byly objeveny. Tuto neutěšenou skutečnost klade Wald za vinu vládnoucí chemické teorii, Daltonově teorii atomové, která vzniknula na samém počátku moderního badání chemického (1808), ztělesňuje podle něho přes veškeré své pozdější doplňky i nyní ještě ono primitivní vývojové stadium chemického nazírání, jež odpovídá době jejího vzniku. Mimo to jsou podle Walda některé její názory povahy *transcendentní*, *metafysické*, přesahují tedy zkušenosť a jsou proto nepřistupné poznání čerpanému ze zkušenosť. Wald vytýká Daltonově atomové teorii vedle primitivnosti, nejasněnosti a metafysičnosti dále i to, že se její názor na chemické

čele značně vzdálil jejich skutečného průběhu, že znamená jinými slovy značnou abstrakci od skutečnosti a tedy její dalekosáhlou idealizaci.

Podle toho by se mohlo zdát i také se to u nás často mylně myslí, že cílem Waldových snah bylo vymýtit z chemie úplně atomovou teorii. Tomu však není tak a Wald o tom sám říká asi toto: Nikdy nebylo mým *posledním* cílem odstranit z chemie atomovou teorii. Moje vystoupení proti ní bylo toliko prostředkem k *vlastnímu* cíli, který je dvojího druhu: Nejprve mi šlo o to, aby byl z chemie vymýcen *laxní způsob myšlení*, který se v ní rozmohl za svrchovaného panství atomové teorie, a aby tím bylo umožněno ujasnit si noeticky základní chemické skutečnosti. Atomová teorie by mně nevadila a byla by mně zcela lhotejná, kdyby ji bylo možno uvést v souhlas s teorií poznání, noetikou. Za druhý bylo mým vlastním cílem umožnit řešení tohoto problému: Každá homogenní část nějaké hmotné soustavy neboli její „fáze“, která se skládá z n součástek (na př. tedy z n prvků), měla by podle teorie jevit $n - 1$ variaci svého složení, své kvality. Ve skutečnosti je však počet técto variací podstatně menší. Jde mi tedy o to, zjistit jakého druhu jsou omezení, která působí tento zjev; jinými slovy chci objasnit zákony, jež omezují kvalitativní variabilitu fází.

Podle atomové teorie jsou prvky a sloučeniny hmotné útvary, které existují v přírodě hotově a od věčnosti. Sloučeniny se podle této teorie skládají z atomů jednotlivých prvků, které v nich existují tedy dále laténtně. Naproti tomu dokazuje Wald, že ve skutečnosti jsou prvky i sloučeniny produkty operací často obtížných a zdlouhavých, tedy umělé přípravky, preparáty. Všechny sloučeniny se vyznačují určitým, stálým složením. I prvky i sloučeniny jsou útvary homogenní. Naproti tomu mají homogenní směsi prvků a sloučenin, na př. jejich roztoky, složení plynule proměnné. Podle atomové teorie jsou přičinou vzniku chemických sloučenin, tedy útvarů stálého složení, síly působící mezi atomy, kdežto roztoky a jiné homogenní směsi proměnného složení vznikají podle této teorie působením sil mezi molekulami, které nejsou povahy chemické. Proto právě byly roztoky a jiné homogenní směsi látek dlouhou dobu z chemie vyloučovány. Naproti tomu dokazuje Wald, že všecky homogenní útvary (prvky, sloučeniny, kapalné i tuhé roztoky, plynné směsi) jsou úplně rovnocenné a že jen okolnosti více nebo méně nahodilé a nepodstatné rozhodují o tom, vznikají-li v určitém, konkrétním případě útvary stálého či proměnného složení. Přihlížejo ke způsobu přípravy, pokládá Wald chemické sloučeniny za zvláštní případy „fází“, a to za fáze, které za daných vnějších okolností (teploty, tlaku atd.), a tedy z nahodilé příčiny, pozybyly (z největší části) proměnnosti svého složení. Chemické sloučeniny vznikají tedy jako fáze stálého složení vedle jiných fází

proměnného složení. Proto Wald definuje chemickou sloučeninu čili jak říkáme, „čistou látku“ neboli „chemické individuum“ *jako fázi*, která vznikla v nějaké fázové soustavě aspoň s jednou nezávislou variací a která nemění svého složení při všech nezávislých variacích (na př. teploty, tlaku a jiných veličin), jichž je tato fázová soustava schopna. Dříve než byly tyto úvahy opřeny o Gibbsovou fázovou teorii, nemohlo být vůbec s dostatečnou přesností definováno, co je chemické individuum. Wald proto soudí dál, že dnešní chemie je jen částí obecnější fázové nauky, která zahrnuje vedle celé dnešní chemie ještě také všecky homogenní směsi proměnného složení a snaží se z tohoto hlediska odvoditi ty zákony, kterými se řídí „chemie fází“. Snaží se mimo jiné zodpověděti také otázku, jakými obecnými vlastnostmi se musí vyznačovat fáze, bylo-li v chemii možno dospěti experimentováním s nimi (s fázemi) k učení o prvcích a sloučeninách.

Shledává nesprávným předpoklad dnešní chemické teorie, kterou nazývá „syntheticou“, že jsou prvky známy předem a že z nich, teprve vznikají všecky ostatní čisté látky (sloučeniny) i jejich homogenní směsi. Wald upozorňuje, že tento názor je v rozporu se skutečným postupem dřívějších chemiků „prae-syntheticých“, kteří neznajíce dnešních našich prvků, vycházeli z látek přirozených, čistých sice mechanicky, nikoli však chemicky. Vycházeli tedy z fází neznámého složení a dospívali krok za krokem k poznání fází čistých a od técto teprve na konec k prvkům, tedy právě opačně, než si představuje synthetická chemie. Kdyby každá fáze, soudí Wald, obsahovala všecky existující čisté látky, prvky i sloučeniny, nebylo by nikdy (pro nekonečný počet pokusů, které by bývaly musely být provedeny) bývalo možné připravit reakcemi kvalitativní chemické analyse z obecných, chemicky nečistých fází fáze (látky) chemicky čisté, chemická individua. Stalo-li se to přece, musíme souditi, že jakostná proměnnost (variabilita) fází musí být podstatně menší, než by být mohla.

V chemii se mluví ustavičně o „složení“ látek z jednoduších jejich součástek, event. z prvků. Chemie, chtějic k nim dospěti, předpokládá mimo jiné, že se mnohé chemické reakce, ne-li všecky, dají bez součinosti cizích látek obrátiti pouhou změnou fyzikálních podmínek. Slučují-li se na př. dva prvky A a B ve sloučeninu C , můžeme tvrditi, že tyto prvky jsou ve sloučenině obsaženy, nevzniká-li z nich kromě látky C žádná jiná látka a můžeme-li látku C zase rozložiti v prvky A a B , jinými slovy probíhá-li reakce $A + B \rightarrow C$ i v opačném smyslu, dá-li se tedy obrátiti. Avšak předpoklad dnešní chemické teorie, jakoby se každá chemická reakce nebo aspoň mnohé z nich daly obrátiti pouhou změnou vnějších podmínek, bývá ve skutečnosti splněn jen zřídka kdy. Známe ovšem reakce, které se dají takto obrátiti, vedle toho však známě i velmi

mnohé reakce, jež se takto obrátiti nedají (na př. explosivní rozklad chlorodusíku, kys. pikrové atd.). Rozhodně neodpovídá tedy skutečnosti názor, že by se ze samotných a pouhých produktů určitých výchozích látek pouhou změnou fyzikálních okolností daly tyto výchozí látky připravit zase zpět v tomtéž množství, v němž jich bylo použito. Při všech chemických reakcích nastává podle Walda pozvolná spotřeba chemicky účinných látek a vzrůst množství látek chemicky neúčinných, které se z chemických labratoří odstraňují jako odpadky. Z toho soudí Wald, že nemáme vlastně žádného práva tvrditi, že se látky z prvků *skládají*, a že v nich prvky jsou *obsaženy*, nýbrž toliko že látky z prvků *vznikají a se připravují*.

Chtějíco dospěti od fází chemicky nečistých k fázím chemicky čistým a k prvkům, postupujeme v chemii obyčejně tak, že necháváme na sebe působit různé fáze, zpravidla toliko dvě, protože při větším počtu fází není možno dopracovati se jednoznačných a průhledných výsledků. Složitější reakce, při nichž se stýká větší počet fází, lze vždycky rozložiti v dílčí reakce mezi dvěma fázemi. Vzájemným působením dvou fází vznikají obecně dvě zplodiny, které za žádných okolností nesplývají ve fázi jedinou. Úspěch prae-synthetických chemiků byl umožněn jedině tím, že v četných případech stačil konečný počet dvojfázových reakcí, aby byly získány čisté látky i prvky. Wald pomáhá si polydimensionálnimi diagramy, jež znázorňují jakostnou rozmanitost fází. V těchto diagramech je důležitá poloha t. zv. „reakční sítě“, jež znázorňuje jednotlivé reakce mezi různými výchozími fázemi. Na základě těchto obrazců dospívá Wald k úsudku, že kdyby existovaly jen čtyřčlenné reakce (dvě výchozí fáze poskytují dvě fáze vznikající; $A + B \rightarrow C + D$), nebylo by nikdy možné utvořiti si jakoukoli odůvodněnou představu o složení látek z prvků. Tato představa se stává možnou teprve, když dospějeme k dostatečnému počtu rovnic tříčlenných ($A + B \rightarrow C$). Takových rovnic však nabýváme, až již neoperujeme s obecnými varietami fází (chemicky nečistými) nýbrž s varietami (v diagramech) krajními, vrcholovými — čistými látkami. Aby to však bylo možné, musí reakční síť ve fázovém simplexu zaujmouti zvláštní polohu, dotýkajíci se na dostatečně četných místech jeho pevného ohrazení (jeho povrchu). Pak je možno představovati si, že se sloučeniny skládají z prvků podle zákona jednoduchých poměrů, jak to žádá podle Lavoisiera synthetická teorie chemická. Splývají-li dohromady dva vnitřní body reakční sítě (jinými slovy stávají-li se některé fáze identickými, t. j. přistupují-li dodatečně nové, neodvislé rovnice čili podmínky) nebo leží-li ony body na přímkách rovinách atd. rovnoběžných s jednou hranou nebo stranou simplexu, lze dojiti touto cestou i k vásobkům hmot prvků se slučujících a tedy k zákonu násobných (množných) poměrů. Pak nemusí platiti bez-

výjimky pravidlo, že reakce vedou z nitra fáze na její povrch. Wald ukazuje dále, že jeho vhodně pozměněné polydimensionální obrazce vykládají i vliv pořadu, v němž necháváme na sebe působit výchozí fáze, čili že lze jimi vykládati strukturu ve smyslu organické chemie strukturou (pořadem) operací. I k jiným důsledkům důležitým pro teoretickou chemii dospívá takto Wald. Na rozdíl od Gibbsse představuje si, že kterákoli látka nemusí být součástkou kterékoli libovolné fáze, jinými slovy, ~~látka nemusí být v nemohlou statí součástkou žádných fází, jinak by nebyla možna kvantitativní chemická analýza.~~

Wald odvozuje stoichiometrické zákony cestou matematickou i několika jinými způsoby; opíráje se při tom o teorii lineárních rovnic.

Třetí skupinu teoretických prací Waldových tvoří práce věnované teorii chemických operací. Wald vychází v nich z názoru, že v každé experimentální vědě, která se obírá studiem neživých předmětů, je každý zjev následkem nějakého zásahu experimentátorova. Proto zdůrazňuje Wald v chemii význam činnosti a zásahů chemikových, jeho vůli a úmysly. Wald uvažuje, jaké nezávislé změny způsobují ve studovaných chemických soustavách rozmanité zásahy chemikový (jež záleží vesměs ve vhodné volbě nezávisle proměnných veličin) a kolik takových změn je, a odvozuje takto pouhou úvahou beze vší thermodynamiky *Gibbsův fázový zákon*.

Ve své poslední publikaci „Základy teorie chemických operací“, která byla uvářena nedlouho před jeho smrtí, ukazuje Wald, že se v chemii člověk dělí s přírodou o vládu nad chemickými ději; i příroda i člověk mají v ní jistý obor své působnosti. „Příroda může vykonati v dobře vedené laboratoři jen tolik, co připustí experimentující chemik v oboru své působnosti.“

Aby nějaký možný proces skutečně nastal, je třeba jistých chemických zásahů nebo „operací“, jichž nebývá zpravidla mnoho. Tyto operace liší Wald v plynule působící „akce“ a v diskretní, neplynulé „podněty“. „Akce“ se dají vyjádřiti nezávisle proměnnými veličinami, jež určují stav reagujících látek, a Wald k nim čítá vedle vzájemného styku výchozích látek regulaci teploty a tlaku, odměřování množství látek i energií a pod. „Podněty“ jsou jednak povahy energetické (jako na př. elektrické jiskry, mechanické otřesy, ozařování světlem určité barvy atd.), jednak povahy látkové (katalysátory). Působí hlavně tam, kde výchozí látky jsou na jakémisi chemickém rozcestí, mohouce jednou poskytovati jedny reakční produkty, jindy jiné. Při podnětech není žádná úměrnost mezi množstvím energie sdělované jimi reagujícím látkám a množstvím těchto látek, které podléhají reakci. — Konec každé reakce je sico podle Walda stavem chemického klidu, avšak každý stav chemicky klidný (kdy se *chemicky* nic neděje), nemusí být proto ještě che-

mickým stavem rovnovážným. Rovnovážný stav chemický je speciálním případem stavu chemicky klidného. Chemický klid může být ještě doprovázen fysikálními přeměnami (na př. změnami teploty), tedy fysikálním neklidem, avšak fysikální klid vylučuje neklid chemický. Jde-li o klid i chemický i fysikální, mluvíme o „thermodynamické rovnováze“. — Touto publikací, v níž chtěl pokračovat, zamýšlel Wald navázat tam, kde přestal J. W. Gibbs, a budovat dál v jeho duchu thermodynamiku chemických dějů. Než Smrt zabránila mu provést tento úkol, k němuž Wald byl zajisté kvalifikován jako nikdo jiný.

Wald vyšel z technické praxe a přes to, že v ní pracoval úspěšně po čtvrt století, tkví přece hlavní význam a těžiště jeho činnosti v pracích teoretických, hlavně v jeho chemii fází a teorii chemické stoechiometrie. Výtky, které Wald činí atomové teorii, nepozbyly ceny zcela ani dnes ještě, když se atomistika opírá o pádnější důvody než v době Waldova vystoupení. — ~~Waldovo vystoupení je zaměřené na chemické teorie~~ ~~de deterministického charakteru~~ ~~je zaujímavé a originální, nestane se výkladu a početně~~ ~~není známých chemických zjevů, které dnes známe. Jeho teorie nepřijímá žádoucí faktury, které jsou známy dnes, ale které nebyly známy v dobu, kdy Wald vystoupil~~ se svými názory a kdy koncipoval základy své teorie, tedy v devadesátých letech minulého století. Tehdy jsme ještě neznali ani radioaktivitu, ani zákonu Brownova pohybu, ani ohýbu a interference Roentgenových paprsků a hlavně nebyly známy zjevy subatomární. Dnešní doba, kdy tyto subatomární a podobné zjevy neznáme ještě v celé jejich bohatosti a rozmanitosti, není zrlá k tomu, aby již nyní byla budována nová chemická teorie, která by vycházela ze zjevů subatomárních. ~~Nové zjevy subatomární i atomární. A také bude budována~~ ~~tato nová budoucí teorie obsahující teoriu subatomární, když následek~~ ~~pozorování. Ne~~ ~~vázanam proto tvrdit, že Wald náleží budoucnosti a budounost~~ Waldovým názorům.

~~Toto je kopek Baldovského nálezu s poznámkou
otiskem his u Českého muzea v Praze
magistráty a fyziologie v roce LX^a (61)
Zdenka So.)~~

Ing. Dr. Antonín Kříž:

Prof. F.Wald jako badatel.

Hlavní význam vědeckého díla Prof. Františka Walda jest v teoretické chemii.

Wald při svém badání vůbec neexperimentoval, aby získal nová fakta, nebo aby pokusem verifikoval svoje myšlenky. Nepotřeboval toho. Znal důkladně fakta a teorie několika disciplín fyzikální chemie, měl mnoho osobních laboratorních zkušeností a ovládal chemickou technologii výroby železa a ocele jako dokonály odborník. Čeho však Wald postrádal a co tvořil, byla teorie. Byly to teoretické výklady, byly to formulace nových souvislostí mezi fakty, dokonce mezi fakty a zkušenostmi velmi, velmi starými. Potřeba teoretického tvorbení stala se Waldovi již od mládí životním osudem, jemuž se zcela podrobil. Svoji životní dráhu měřil j e n z tohoto stanoviska. Vědomě přezíral možnosti velkého vnějšího životního úspěchu, k němuž měl otevřenou cestu svým postavením v průmyslu, svou schopností pozorovací, svým geniálním důmyslem a houževnatostí. Pro Walda mělo cenu jenom zaměstnání, které skytalo čas a klid pro vědeckou spekulaci.

Svoji badatelskou metodou a původností myšlenek jest F.Wald zjevem naprostě svérázným. Pochybují, že v české přírodní vědě po fyziologovi J.E.Purkynovi lze najít originelnější osobnost než byl Wald.

Teoretické tvorbení Waldovo neslo se třemi směry.

Byla to předně termodynamika, tj. nauka o energii a jejích vlastnostech. Tu Walda nejvíce zajímal tzv. druhá věta mechanické teorie tepla čili věta o entropii. Entropie jest značně abstraktní matematický pojem, který jednoduchým způsobem dovoluje charakterizovati, jaký směr mají fyzikální a chemické pochody v uzavřeném systému. Wald byl jedním z prvních, kteří podávali pojmový výklad a rozvíjeli filozofické důsledky tohoto pojmu a kteří aplikovali termodynamické zákony na chemické a krystalografické pochody. Wald s termodynamického hlediska osvětlil směr samočinných chemických reakcí, dále vratnost reakcí chemických, cyklickou vratnost skupiny chemických reakcí a ubývání působících látek při chemických reakcích v soustavě kvalitativně uzavřené.

Druhý směr Waldova tvoření vedla snaha podatí soustavnou teorií chemickou se stanoviska analytického. To byl směr protichůdný celému vývoji, jímž brala se chemická teorie v posledním půldruhém století. Základem dnešní teorie chemické jest nauka o prvcích a atomová hypotéza. Teorie tato podává výklad, jak lze z prvků přejít k sloučeninám a jak lze z povahy prvků vysvětlit zákonitosti při slučování prvků a podstatné vlastnosti sloučenin.

Waldova otázka jest opačná. Vychází z fakta, že chemik nepočíná svoje práce s prvky, ale látkami, které skýtá příroda. Z látek z přírody chemik vybírá nejdříve látky fyzikálně stejnorodé, čili fáze, a začíná-li svoje práce látkami nestejnорodými, pak si je nejdřív zvláštními preparacemi upravuje na látky stejnorodé. Z fází dochází chemik fyzikálními nebo chemickými operacemi ku látkám jednodušším, čili k látkám chemicky čistým, k chemickým individuím. Z chemických sloučenin rozkladem lze dostati pak látky ještě jednodušší, prvky. A Waldův problém zní: Jaké vlastnosti musí mítí fáze, aby bylo možno dojít k chemickým individuím, jaké vlastnosti musí mítí čisté látky a jaké povahy jsou chemické reakce, že bylo možno dojít k prvkům a k zákonitostem, dle nichž se prvky sloučují, tj. k zákonitosti stálých a racionálních poměrů. Koncepcie tohoto obrovského problému a jeho řešení jest dilem Waldovým.

Třetí směr Waldovy činnosti týká se teorie chemických operací, akcí a podnětů. Také tato teorie jest zcela dilem Waldovým. Popud k tomuto novému způsobu uvažování získal Wald v rozhovorech s naším proslulým fyziologem a myslitelem prof. F. Marešem. Uvedu jenom některé z hlavních myšlenek tohoto nového teoretického oboru, založeného Waldem.

Chemie běžně traduje se jako věda, v níž chemik vedle přírody mizí. A přece většina chemických reakcí by dnes nenastávala bez aktivního zasáhnutí člověka, i když v pouhé přírodě bez součinnosti chemika dějí se chemické jevy, určované stykem různých látek. Ale kromě takových nahodilých pochodů jsou pochody, v kterých člověk vystupuje jako aktivní činitel, kde člověk se dělí s přírodou o vládu nad chemickými změnami. Skoro všechny změny v neživé přírodě můžeme pak chápout jakožto nutné důsledky určitých činností experimentátorových. Každou změnu, kterou si můžeme představit nemůžeme ovšem ve skutečnosti provést. Pohyb zeměkoule nelze řídit, uhlí nelze zmagnetovat, nedovedeme zastavit rozklad radioaktivních látek. Ale aby vznikly kovy z rud, třeba zasáhnutí člověka. Převážná většina chemických sloučenin jest vytvořena chemiky. Třífázový proud jest fyzikální jev, který vytvořil člověk. Tyto pochody a změny jsou reakcemi na operace, akce a podnět člověka a podle vůle člověka budť nastávají nebo nenastávají. Jest celá oblast, v níž člověk jest svobodným činitelem.

Tato teorie experimentátorových akcí vedla Walda ku novému osvětlení pojmu volnosti, užívaného již dávno v termodynamice a odvozeného složitými matematickými úvahami. Vycházejí ze své teorie akcí a reakcí odvodil Wald pravidlo o souvislosti mezi počtem neodvislých součástek, fází a neodvislých změn kvality při působení různých látek a došel dokonce i k novému odvození tak zvaného fázového pravidla, odvozeného - Gibbsem a jinými - pouze cestou matematickou.

Mám-li nyní doložiti vědecký význam Waldův podáním výsledků jeho práce, dovolím si podrobněji načrtnouti Waldovu analytickou teorii chemickou. Tuto teorii pro přechod od fází k čistým látkám a prvkům a k zákonitostem, dle nichž se prvky sloučují, podal Wald na geometrickém základě. Ale způsob Waldova vyjadřování jest tak abstraktní a obvyklemu způsobu uvažování vzdálený, že se omezím na stručný pojmový výklad bez znázorňování geometrického.

Pro Waldovy teorie jest velmi příznačné, že kostrou jejich bývá úvaha matematická. Při tom užíval nejen počtu infinitesimálního a nauky o determinantech, ale i geometrie, zvláště geometrie polydimenzionální, pomocí níž, tuším že jako první, popisoval složité rozmanitosti. Pro popis jistých jevů chemických s výhodou užil i teorie grup, jedné z nejabstraktnějších disciplín matematických.

Matematický popis přírodního dění byl vůbec ideálem Waldovým. Vyhovoval mu jednak abstraktností a zvláště pak, že jest – nebo může být – prostým hypotéz. Proto fenomenologický směr chemika Wilhelma Ostwalda a zvláště fyzika a filozofa Ernsta Macha byl Waldovi tak blízký a sympatický.

Dříve než vylíčím analytickou teorii Waldovu, načrtnu teorii, jejíž pomocí za Waldových mužných let byly vykládány základní chemické zkušenosti. Byla to klasická atomová hypotéza. Základní formulace beru z prvého vydání K. Preisovery Anorganické chemie, /vydané r. 1902/.

Dle této hypotézy skládá se hmota z nedělitelných atomů, jichž je tolik druhů, kolik jest prvků. Atomy jsou sídlem chemické afinity a účinkem chemické síly jsou sloučeny ve shluk zvaný molekulou. Molekuly jsou nejmenší, mechanicky dále nedělitelné částečky sloučenin. Tvoří-li dva prvky několik sloučenin, obsahují molekuly těchto sloučenin sice atomy těchž prvků, ale počet atomů jednotlivých prvků jest v jednotlivých sloučeninách rozdílný. Stálost poměrů, dle nichž molekula jest z atomů složena, lze vysvětliti stále stejným počtem atomů, z nichž sloučenina jest vytvořena. Sloučují-li se dva prvky ve více poměrech, tu při stejném množství prvků jednoho množství prvků druhého činí jednoduchý, racionální, tedy celým číslem vyjádřitelný poměr. Tento zákon množných poměrů vykládá atomistika tak, že jeden atom prvků jednoho sloučuje se s jedním, dvěma, třemi, po případě více atomy prvků druhého. Poměr, v jakém prvky dle váhy se sloučují, jsou slučovací čísla, která podávají relaci atomových vah nebo atomových čísel. Zákonem množných

poměru není ovšem řečeno, že by libovolný počet atomů prvku jednoho mohl se sloučiti s libovolným počtem atomů prvku druhého. Analytické vyšetřování naopak ukazuje, že jeden atom určitého prvku může se slučovati s určitým maximálním počtem atomů prvku druhého. Představujeme si, že atomy prvků mají jistý, pro každý prvek určitý, nepřekročitelný počet bodů přitažlivosti, v nichž předpokládáme sídlo chemické afinity. Tuto vlastnost atomů prvků jmenujeme mocenstvím či valencí prvků a rozšíříme prvky dle toho, kolik obsahují takových účinných bodů, na jednomocné, dvojmocné, trojmocné.

Z tohoto náčrtku jest zřejmé, že klasická teorie chemická jest syntetická. Atomy prvků jsou základní substráty, a zvláštnosti a celá rozmanitost sloučenin jest chápána jakožto důsledek určitých vlastností atomů.

Není tu místa, abych se zmíňoval, kdy a jak počal Wald pochybovat o tom, zda tato atomová hypotéza plně vystihuje zkušenosť. Wald sám naznačoval dvě okolnosti, které přispívaly k skepsi, potom k zamítnutí, k upevňování nových hledisek a ke konečným teoriím vlastním. Bylo to předně jeho zaměstnání chemika v hutí, kde se nepracovalo s prvky, ale s rudami, t.j. směsemi, které bylo nutno často pracně upravovati, aby se staly stejnорodějšími, nebo se pracovalo s látkami proměnlivého složení. Za druhé byl to Waldův zvláštní a odbornou erudití kultivovaný smysl pro kritiku abstraktních pojmu a jejich účelnosti. A tu shledal záhy, že k řešení všeobecných analytických otázek atomistika mu není nijak platná.

Do téhoto rozporu jest nám dnes těžko se vmýšleti, protože dnešní teorie chemická má základy mnohem širší než na počátku let devadesátých, kdy Wald svoji analytickou teorii počal budovati. Pro stejnорodé látky byl však tehdy již zaveden Gibbsům pojem fáze, který stává základním pojmem analytické teorie Waldovy; a také pojem pevného roztoku se pomalu vžíval.

Fáze jest útvar fyzikálně stejnорodý. Do téže fáze počítáme látky, které stykem splývají za spojitého přechodu. Tak různé plyny se dokonale mísi, pročež všechny patří do jedné fáze. Jiná fáze jest fáze vodná, do které patří třeba voda, vodné roztoky, alkohol atd. Jiná kapalná fáze jest fáze éterová, jiná olejová, jiná rtuťová. Pevných fází jest pravděpodobně ještě větší počet než fází kapalných.

Fáze tedy znamenají velikou rozmanitost kvalitativní. Jejich kvalitu lze měnit kontinuálně měněním kvanta fázových součástí čili čistých látek čili chemických individuí.

Jest pak otázka, jaké vlastnosti musí mítí fáze a jaké předpoklady musí nastati, abychom mohli dojít ku fázovým součástkám čili ku chemickým individuům. Předně jest nutno, aby existovalo více fází než jedna, neboť pouze na základě různosti fází docházíme k pojmu fázové součástky. Kdyby bylo všechno plynem, jako tomu snad bylo dle teorie Kant-Laplaceovy v první periodě vývoje světa, nebyla by možná naše chemie.

Druhým předpokladem jest schopnost čistých látek, aby existovaly ve více fázích.

A třetí předpoklad: Každá fáze nemůže se skládati ze všech čistých látek. Nebo formulováno analyticky: Určitá fáze nemůže mít jakékoli složení.

Jestliže pak nějaký prvek nebo sloučenina jest sice součástí fáze jedné, ale nemůže být součástí fáze jiné, získáme zplodinu prostou této látky, přivedeme-li nějakým způsobem fázi jednu ve fázi druhou. Vzniklá zplodina bude čistší, jelikož bude mít o onu čistou látku méně. Takovým převodem z dané fáze do fáze jiné jest odpařování, vymrazování, kondenzace, frakční destilace, extrakce.

Tyto čistící metody nazýváme fyzikálnimi. Složení fáze mění se při těchto metodách spojité, operaci třeba v principu nekonečněkrát opakovati. Čistou látku nutno pak oddělit.

Fáze lze čistiti též chemicky. Při tom vzniká čistá látka operací jedinou nebo alespoň omezeným, t.j. konečným počtem operací.

Na podkladě hlavních pojmu, které přinesl do fyzikální chemie Gibbs svým fázovým pravidlem, podařilo se Waldovi poprvé definovati, jakými vlastnostmi jest charakterizována čistá látka. Čistá látka neboli chemické individuum jest fáze, která ve fázové soustavě při variaci všech volností nemění své složení. Jest pozoruhodné, že k definici pojmu tak základního jako jest pojem chemického individua se atomová hypotéza se vůbec nedopracovala.

Taková stálost vlastností jest ovšem známou velmi nápadnou. Jest pirozené, že čisté látky zvláště upoutaly pozornost chemiků a byly nejdříve studovány. Předpokladem pro rozhodnutí je-li fáze čistou látkou nebo roztokem jest tedy možnost, že onu fázi studujeme za soubetu s fází jinou.

Mezi chemickými individuii jest skupina látek, které mají význačnou vlastnost. Lze z nich totiž chemickou reakcí získat jinou čistou látku samotnou, ale samotným produktem jiné reakce nikdy nejsou. Látky ony nazýváme prvky.

Při slučování prvků zmizí a obdržíme sloučeninu, látku novou, zcela jiných vlastností. Jediná vlastnost, která se tu zachovává, jest váha /hmota/. O tento fakt opírá se naše syntetická teorie chemická, dle níž se domníváme, že sloučeniny jsou složeny z prvků, jež jsou v nich zachovány jako stálé, neproměnné substance. Tato teorie má však jisté nedostatky, v nichž přehlíží zkušenosť. Předně redukuje všechny vlastnosti, charakterizující kvalitu, na váhu a za druhé odhlíží zcela od časového sledu při chemických reakcích a pokládá za stavy současně existující i ty stavy, které ve skutečnosti následují v čase po sobě. Vznik nové látky z prvků můžeme ovšem pozorovati, ale nikdy nepozorujeme, že ona látka jest z prvků složena jako celek z částí, neboť

neexistují současně. Pozorujeme-li sloučeninu, není již prvků, které se proměnily a naopak.

Myšlenku složení uvedli jsme již při fázích. Při tom jsme vytkli jako charakteristický znak spojitou proměnlivost složení. Poměry, v nichž slučují se prvky v sloučeninu, jsou však zřejmě nespojité, konstantní a jest jich vždy pouze několik.

U fází proměnlivého složení jsou vlastnosti dané variety v jednoznačné souvislosti se složením. U chemických sloučenin mají látky různého složení též rozdílné vlastnosti, ale opačně nelze věty užít. Jest mnoho případů, kdy sloučeniny ve svých vlastnostech se zcela liší, ale složení mají stejně. Různost složení jest dle Walda jedním ze znaků rozmanitosti látek, nikoli jednoznačnou podmínkou. Záleží totiž někdy též na pracovním postupu, jímž k látkám docházíme. Sloučeniny, které při tomže váhovém poměru prvků mají rozdílné vlastnosti, potřebují k svému vzniku z prvků různých operačních postupů. Při počátcích budování naší syntetické teorie nebyly známy případy, u nichž látková různost nebyla by podmíněna různým složením. Když byly však takové látky poznány, nebyla ona základní koncepcie změněna, ale byla doplněna domněnkou o různosti molekulární váhy /polymerie/ a později i domněnkou o prostorovém uspořádání atomů v molekule /izomerie/.

Teorie, dle níž sloučenina skládá se z nezměnitelných prvků, předpokládá též možnost nejenom získati sloučeninu z prvků, ale i rozložiti ji v původní prvky. Syntéza má tedy být pochodem vratným. Známe však mnoho sloučenin /křemičitany, oxidy uhlíku, aj./, které dovedeme připravit z prvků, ale nedovedeme je rozložiti fyzikálními metodami. Tu spokojujeme se tím, že většina takových reakcí jest vratnou aspoň za přibrání nových, účinných látek. Wald upozorňuje, že ony účinné látky se však spotřebovávají a kdybychom jich nenahrazovali ze zásob, to jest, kdybychom se omezili na látkově a kvantitativně uzavřenou soustavu, došli bychom ku stadiu, že látky rozložitelné by rozložitelnými být přestaly. Ve větší skupině chemických reakcí jest vždy větší nebo menší počet pochodů, které lze učiniti vratnými pouze za stálé spotřeby jistých účinných reagencí. Z tohoto hlediska však naše zkušenosti dosud soustavně uspořádány nejsou.

Pro označování chemických elementů užíváme jednoduchých značek, kterým přisuzujeme význam nejen kvalitativní, ale i kvantitativní. Specifickou jednotkou kvantity jest slučovací váha prvků. Sloučeniny pak označujeme součtem sloučených prvků. Značky prvků klademe vedle sebe, násobky slučovací váhy píšeme ku značkám prvků jako indexy. Takové označování chemických sloučenin má velkou cenu ekonomickou, neboť umožnuje nám vyjádřiti statisice chemických individuí pomocí asi 80 značek a několika celých čísel.

Na základě syntetických rovnic nahrazujeme tedy značky všech sloučenin jednoduchou kombinací látek základních /prvků/ a celého čísla. Ale tento způsob vyjadřování svádí k tomu, abychom si představovali, že ve sloučeninách existují prvky jako nezměněné substance.

Jemnou myšlenkovou analýzou ukázal Wald bezpodstatnost takových důsledků. Ukázal, jak pro čisté látky můžeme si sestaviti i vzorce nesyntetické, kde prvků jako základní látek vůbec neužíváme a vzorec jsou přece stejně hospodárné a stejně vědecky oprávněné, jako vzorce dosud užívané. Ekonomičnost vyjadřování chemických individuí jednoduchými vzorky nespočívá v metafyzické preexistenci prvků, ale v zákonnosti, kterou formuloval Wald a kterou lze vyjádřiti větou: Součet reagujících prvků a neodvislých rovnic reakčních rovná se součtu všech čistých látek při onech reakcích se vyskytujících.

Odečteme-li ode všech čistých látek reakční soustavy počet neodvislých rovnic, získáme počet látek, kterým říká Wald látky základní. Tyto látky základní nemůžeme ovšem vybrat libovolně. Nynější soustava chemická bere za tyto látky základní prvky a ve vzorcích sloučenin obdržíme pak znaménko pouze pozitivní.

Postavíme-li se na jiný základ, na základ nesyntetický, jinými slovy analytický, obdržíme vzorce, u nichž některé členy budou mít znaménka negativní. A tyto vzorce jsou stejně ekonomické, třebaže nepracují s prvky. Proti prvkovým reakcím mají také své výhody. Podmínkou ekonomických vzorců není tedy domnělá preexistence prvků ve sloučeninách anebo pojem prvku samotného, ale ta okolnost, že kromě neodvislých chemických rovnic jsou také chemické rovnice odvislé.

Při odvození zákona jednoduchých poměrů nevychází Wald ze základních vlastností atomů, ale z vlastností čistých látek a ze zvláštní povahy chemických pochodů. Při chemických pochodech rozpoznává jako podstatnou okolnost, že počet součástek čistých látek, které se zúčastní chemického pochodu, není omezen počtem reagujících látek. A jako zvláštní známky čistých látek jmeneje konstantnost složení a nespojitosť ve složení oněch chemických individuí, která jsou sloučeninami týchž prvků. A vycházejí z těchto tří základních vlastností chemických individuí a chemických pochodů dedukuje názornou úvahou vztah, který odpovídá zákonu jednoduchých poměrů. Složení čtvrté látky lze vypočítati ze složení ostatních tří reagujících látek dle rovnice, která odpovídá zákonu jednoduchých poměrů.

Z těchž základních vlastností čistých látek a chemických pochodů dedukuje dále jednoduchou úvahou, že rozdelení prvků v chemických individuích, obsahujících tytéž elementy v různých poměrech, jest v celistvých číslech.

A tak se podařilo Waldovi odvoditi konstantní i racionelní poměry slučovací bez pojmu atomu.

vyjádřiti celými čísly a že ony faktory mají význam valencí. Z povahy rovnic lze dále odvodit, že k valencím nelze dojít, je-li součátek méně než-li reagujících čistých látek, neboť potom všechny faktory jsou rovné nule. Je-li součátek více, jest možno valence libovolně měnit. Dnes panující teorie valencí přechází přes tyto nesrovnatosti tím, že zavádí pomocné hypotézy, jako valence nenasycené, skupiny atomů a valence měnivé.

Velký úkol, který Wald sám sobě dal, zhruba a v několika hlavních partiích dopodrobna byl jím rozložen. Na díle tomu pracoval Wald těžce skoro třicet let. Byla to sisyfovská práce. Drobné úspěchy stále byly provázeny desateronásobným počtem omylů a zklamání. Ale nadlidskou vůlí a houževnatostí přece v hlavních věcech došel cíle.

Při této práci byl Wald zcela sám. Jsou problémy a jsou řešení, která visí ve vzduchu. Ale pro Waldovy problémy atmosféra doby byla zcela nepříznivá, protože mínění takřka všech chemiků bylo orientováno směrem opačným. Wilhelm Ostwald ve své autobiografii vzpomíná vědeckých počátků Waldových, jehož práce otiskoval ve svém *Zeitschrift für physikalische Chemie*, připomíná slova, která mu řekl berlínský profesor Emil Fischer, jeden z největších organických chemiků Německa: „Budete-li ještě dál takové krámy otiskovat, přestanu váš časopis odebírat.“ Ostwald tehdy odpověděl: „Pak bude škoda pouze na vaší straně“ – a otiskoval Waldovy práce dál. Roku 1903 na sjezdu chemiků v Berlíně byl Wald tázán berlínským profesorem Nernstem, kam vlastně směřuje. Když vyložil, že chce chemické usuzování obrátiti od fází neznámého složení ku sloučeninám a prvkům, musel vyslechnout poznámku: „Das treffen Sie nicht, das ist zu schwer“. A bylo ovšem také mnoho drobných odpůrců, za hranicemi i u nás. Při tom hlavním pramenem odporu bylo neporozumění.

Ale vyskytli se i chemikové, kteří dovedli – když ne pomoci – alespoň porozuměti a povzbudit. Byli u nás i za hranicemi. Na prvném místě musíme vděčně vzpomenouti německého fyzikálního chemika Wilhelma Ostwalda, který po čtyřicet roků, celou vahou své světové autority stavěl se za Waldovy myšlenky, vykládal a rozváděl je ve svých dílech a prorokoval, že budoucnost bude Waldova. Napsal, že Wald nás učí řeči, kterou budou v budoucnosti chemikové mluvit. Není možno také nevpomenouti Ernsta Macha, mistra Waldova. Arrhenius i Kurnakov zdůrazňují, že Wald ukazuje novou cestu, Bruni a Billitzer se k němu výslovně hlásí, Ehrenfeld věnuje jeho názorům celý oddíl své knihy „Entwicklungsgeschichte der chemischen Atomistik“. Baborovský má jej za nejoriginelnějšího českého chemika. Belgický chemik Timmermans ve své knize „La notion d'espace en chimie“ mluví o triumfu vytrvalého úsilí Waldova.

A teď jest tedy Waldovu úsilí konec. Trvalo však do posledních dnů jeho života.

A teď jest tedy Waldovu úsilí konec. Trvalo však do posledních dnů jeho života.

A my stojíme v pohnutí a v obdivu nad dílem Waldovým, jako nad jedním z nejsmělejších projevů českého ducha, vidíme v něm tvůrce nových myšlenkových oblastí, které se stanou pracovním polem nových badatelů a kvítvíme s hubokou vděčností, že přinášel do naší vědecké kultury široké obzory a útu ku myšlenkové samostatnosti a svobodě. Waldův požadavek myšlenkové svobody bereme jako jeho odkaz a věříme, že tím usnadníme vědecký a lidský osud příštích českých tvůrců.

Dědictví Waldovo nás však zavazuje i jinak a závazkům těm musíme dostatí co nejdříve. Jest nutno vydati důstojným způsobem vědeckou pozůstalost Waldovu, jest nutno souborné, kritické vydání jeho vědeckých publikací rozptýlených v českých, německých a francouzských časopisech a objasňovati a vykládati při každé příležitosti Waldovy myšlenky. A svědčilo by o vyspělosti našeho vědeckého života, kdyby naši fyzikální chemikové stali se prvními pracovníky na novém poli, které Wald experimentální fyzikální chemii svojí teorií připravil. Myslím na klasifikaci a identifikaci kapalných a pevných fází ze stanoviska Waldova.

Poslední publikace Waldova končí větou přesvědčeného finalisty: Základem celé thermodynamiky lze učiniti větu: „Žádný ruch netrvá věčně“. Ale my víme, že život a kulturu nelze chápati jako uzavřené systémy fyzikální a věříme, že ruch, který Wald přinesl svými myšlenkami a příklad, který nám dal svým životním úsilím, bude v naší vědecké kultuře trvat navždy.

THEORETICKÁ A FYSIKÁLNÍ CHEMIE.

NAPSAL

DR. JIŘÍ BABOROVSKÝ,
RÁDNÝ PROFESOR ČESKÉ TECHNICKÉ VYSOKÉ ŠKOLY V BRNĚ.

DRUHÉ PŘEPRACOVANÉ A ROZŠÍŘENÉ VYDÁNÍ.

VYDÁNO S PODPOROU MINISTERSTVA ŠKOLSTVÍ
A NÁRODNÍ OSVĚTY V PRAZE.

V PRAZE 1926.
NÁKLADEM ČESKOSLOVENSKÉ SPOLUČNOSTI CHEMICKÉ.
TIISKEM „POLITIKY“ V PRAZE.

IV. KAPITOLA.*

WALDOVA THEORIE FÁZÍ A CHEMICKÉ STOECHIOMETRIE.**

342. **Fáze.** Při chemických pracích požadujeme, aby naše výchozí látky byly pokud možno stejnorodé (homogenní), jinými slovy, aby měly na různých místech stejné vlastnosti. Proto nestejnorodé (heterogenní) suroviny nejdřív mechanickými způsoby upravujeme ve stejnorodé (oddělováním, filtrace, působením tříze zemské nebo síly centrifugální atd.). Fysikálně stejnorodý útvar jmenujeme, jak již bylo na počátku knihy uvedeno, fází.

Fáze identifikujeme dle toho, jak se chovají při bezprostředním styku. Do téže fáze řadíme látky, které stykem splývají za spojitého přechodu. Soustavná klasifikace fází není dosud provedena. Fáze lze dělit dle skupenství. Fáze plynná je pouze jedna, neboť všechny plyny a páry splývají plynule, nikdy se mezi nimi netvoří ostrá hranice. Fáze kapalných je více, počet není však dosud určen. Destilovaná voda, mořská voda, vodné roztoky, alkohol a j. patří do jedné fáze, již bychom mohli nazvat fází »vodnou«. Taje-li led, přechází sice ve vodu kapalnou, ale přechod se děje za tvrdé ostré hranice, jež je známkou, že tu jde o fáze dvě. Éter patří do jiné fáze než voda, jinou fazí tvoří oleje, jinou rtuť atd. U látek skupenství tuhého lze těžko rozhodnouti, patří-li do téže fáze či nikoliv, neboť difuse je tu tak pomalá, že se dá sotva sledovati. Této obtíži se můžeme někdy vyhnouti, takže látky, které chceme fázově identifikovati, rozpusťme a roztok necháme krystalizovati. Dává-li roztok jednotný krystal, patří obě látky do téže fáze.

*). Tuto kapitolu napsal na moje přání pro první vydání této knihy p. Dr. Ing. Antonín Kříž a prohlédl ji znova p. prof. F. Wald. Autor.

**) Podávám hlavní myšlenky prof. F. Walda, které se týkají fází a kvantitativních poměrů při reakcích čistých látek. Příslušné původní práce Waldovy byly publikovány v řadě ročníků Chemických Listů, dále v Zeitsch. für physik. Chemie svazek 18, 19, 22, až 26, 28, 63, v Annalen d. Naturphilosophie svazek 1. až 3, 6. a 8., v Zeitschr. des Oesterr. Ing.-u. Archit.-Vereines 1908 a ve Věstníku králov. České společnosti Nauk 1909. Česká Akademie vydala r. 1919 spis »Chemie fasí«. Pan profesor Wald dal mi laskavě k disposici i rukopis k tisku připraveného pojednání »O fázovém pravidle«.

A. Kříž.

Fáze charakterisujeme podle vlastností fyzikálních a chemických. Fyzikální vlastnosti jsou: teplota, tlak, objem, hustota, barva, index lomu, vodivost tepla, světla, elektřiny, zvuku, otáčení roviny polarizovaného světla atd. Chemickou povahu fází posuzujeme podle zplodin bezprostředně vzájemného působení. Změní-li se fáze chemicky, dává svým působením jiné produkty než před změnou. Fáze rozdílné chemicky mají vždy různé fyzikální vlastnosti. Ale obráceně tato věta neplatí. Látky o různých fyzikálních vlastnostech mohou dávat stejně zplodiny.

343. Teorie operací, akcí a reakcí. Skoro všechny změny v neživé přírodě můžeme chápout jakožto nutné důsledky určitých činností experimentátorových. Každou změnu, kterou si můžeme představit, nemůžeme ovšem provést ve skutečnosti. Pohyb zeměkoule nelze řídit, uhlí nelze zmagnetovat, nedovedeme zastavit rozklad radioaktivních látek. Ale je zase mnoho změn, které by nikdy ne-nastaly bez lidské práce (vznik kovů z rud, prevážná většina chemických sloučenin, třífázový proud atd.). Takové změny jsou účinky lidských výkonů a podle vůle člověka buď nastávají nebo nenastávají. V této oblasti, jež je polem experimentální vědy přírodní, je člověk činitelem svobodným.

Všimněme si, jaká je souvislost mezi našimi výkony a změnami, jimiž na ně odpovídá fáze.

K studiu svému zvolme si plyn, který se nalézá ve vhodném přístroji, totiž ve válci s pistem, pohyblivým bez tření; válec je dále opatřen kohoutkem, jímž lze přidávat nebo ubírat plyn, a kromě toho je celý přístroj zhotoven z tepelně nevodivého materiálu — vymíjaje dno, které je tepelně vodivé, ale opatřeno též tepelnou isolací. Tuto lze dle potřeby odstranit nebo zase připevnit.

Přístroj dovoluje vykonávat troje různé operace, můžeme totiž měnit množství plynu, měnit jeho objem a přidávat nebo ubírat vodivým dnem libovolné množství tepla, uvedeme-li dno po odstranění isolace ve styk s teplejšími nebo studenějšími tělesy.

Po každé operaci vyčkáme, až se zase dostaví rovnovážný stav, neboť chceme studovat souvislost těchto stavů s našimi operacemi resp. číselnými hodnotami, jimiž lze vyjádřit jejich velikost, nezamýšlme však obратně se nerovnovážnými procesy, jimiž fáze přecházejí z jednoho stavu rovnovážného ve druhý.

Předpokládáme ještě, že zatím nemáme v moci jiných operací než tři právě uvedených.

Operace ty jsou na sobě nezávislé, t. j. každou z nich lze vykonat samu o sobě a to v libovolném rozsahu. Kdyby teplo bylo látkou (fluidem), jak se kdysi myslívalo, stačily by právě uvedené operace k tomu, aby jednoznačně určily rovnovážný stav plynu. Víme však již dlouho, že lze teplo měnit v práci i naopak. Tepelný obsah plynu lze tedy měnit nejen tím, že dnem připouštíme nebo odvádíme teplo, ale také tím, že na tepelně isolovaném plynu provádíme změny objemu, tedy práci. Nedovedli bychom pak dodatečně rozeznati, zdali určitá změna stavu byla způsobena jedním nebo

druhým způsobem, t. j. číselné hodnoty našich operací neurčovaly by jednoznačně stav naší soustavy a naopak. Této nesnási se vyuhneme tím, že úmyslně použijeme své svobody při konání operací a budeme je prováděti způsobem vylučujícím každou pozdější pochybnost. Použijeme k tomu právě své znalosti tepelného ekvivalentu práce, a měníme-li objem isolovaného plynu či jiné fáze, změříme současně vykonanou práci, přepočteme ji na jednotky tepelné a vyrovname přidáním nebo odebráním tohoto tepla.

Energetický obsah našeho plynu mohl by se ovšem měnit také tím způsobem, že bychom kohoutek přidávali plyn na př. o teplotě zvýšené, nebo že bychom plyn vtlačovali do válce za vynaložení práce. Abychom se této chybě vyhnuli, použijeme ovšem k přidání plynu ze svých zásob vždy plynu o stejně, dané teplotě a daném, stálém tlaku; práci spojenou s přidáním plynu zase změříme a kompensojeme ji odebíráním ekvivalentního množství tepla. Snižujeme-li naopak množství plynu ve válci, musíme vypuštěný plyn zase uvést na původní tlak a teplotu svých zásob, používajíce při tom pouze energie plynu ve válci zbyvajícího. Energii plynu v původním stavu svých zásob můžeme při tom pokládat za rovnou nulu, jak činíme i jindy, na př. v thermochemii.

Vylíčeným způsobem jsme sice poněkud zkomplikovali svůj způsob operační, ale zato jsme získali neocenitelné výhody: Můžeme nyní jednoznačně popisovat stav plynu v přístroji pouhým udáním tří číselných hodnot, a sice hmoty plynu ve válci, jeho objemu a jeho energie. Každá změna některé z těchto tří hodnot odpovídá určitá, specifická změna stavu, kterou — za stanoveného způsobu operačního — nelze způsobit jinak než právě předepsaným způsobem.

Každou změnu hmoty, nebo objemu, nebo energie plynu ve válci můžeme pak chápout jako svoji činnost, svoji akci, která má za účinek zcela určitou reakci plynu. Rozumí se pak samo sebou, že danému počtu a akci odpovídá stejný počet reakcí, které můžeme pozorovat jakožto změny na př. tlaku, teploty, výhy, třeba i tepelné vodivosti plynu atd.

Když popisujeme stav plynu ve válci číselnými hodnotami svých tří akcí, chápeme ovšem příslušné hodnoty všech jiných vlastností plynu (jako tlaku, teploty, tepelné vodivosti, hustoty atd.) jakožto jednoznačné funkce svých tří neodvislých akcí (hmoty, objemu a energetického obsahu), a stavíme se tím na stanovisko aktoru, t. j. osoby, která podle své vůle může měnit stav dané soustavy. Je tu však možné též stanovisko jiné, stanovisko pozorovatele, který ze změn odcítených na dalších přístrojích měřicích (tlakoměru, teploměru, výhy přístroje a pod.) posuzuje souvislost odcítených veličin, aniž by předem věděl o našich akcích. Jemu se mohou tedy jevit i naše akce jakožto veličiny odvislé, jakožto funkce veličin (tlaku, teploty, hustoty a pod.), které on, pozorovatel, pokládá za veličiny neodvislé. Tyto dva různé způsoby posuzování celé rozmanitosti možných změn fáze se však musí patrně shodovat alespoň v tom, že počet neodvislých veličin proměnných bude stejný;

poznáme to ihned, přijmeme-li opak: Kdyby na příklad pozorovatel vyžadoval podle svých pozorování čtyř neodvislých, kde aktivní činitel (aktor) stačí se třemi, rozeznával by pozorovatel ještě celou dimensi změn, které by aktor nedovedl ovládat a podle své vůle způsobovati. Naopak zase, kdyby pozorovatel se domnival, že stačí s dvěma neodvisle proměnnými, nepostihoval by jednu celou dimensi změn, které aktor dovede způsobiti. Při správné volbě akcí a správné volbě reakci, jež pokládáme za vzájemně nezávislé, je tedy neshoda v počtu této veličin nemožná.

Stavíme-li se na stanovisko pozorovatele, jenž volí své neodvislé veličiny jiným způsobem než »aktor«, můžeme své neodvislé proměnné nazvat svými *volnostmi*. Se stanoviska aktorova jsou pak ovšem naše volnosti pouhými reakcemi na jeho akce. (Aktor a pozorovatel ovšem nemusí být různé osoby, týž jednotlivec může věc posuzovat jednou s toho, po druhé s onoho stanoviska.)

Přidáváním téhož plynu vykonávali jsme akci, jež neodvislou reakci byla změna váhy. Funkcí této změny jsou změny všech ostatních vlastností. Přidáváme-li však místo téhož plynu plyn jiný, zpazourujeme i jiné, po případě zcela nové změny vlastnosti, ačkoli váha srovnávaných plynů je táz. Tak se změní třeba barva, vůně a j. Tu říkáme, že přidaná fáze se liší od původní kvalitativně. Slovem kvalita (jakost) označujeme myšlenkový soujem všech vlastností fáze, jež nezávisí na její váze. Srovnání třeba ovšem prováděti za téže teploty a téhož tlaku. Celého onoho souboru změn, jímž se liší výsledný stav fáze od stavu původního, nelze docílit jinou akcí.

Kvalitativní změna fáze nezáleží na absolutní váze látek ve styku uváděných, ale pouze na jejich váhovém poměru. Měníme-li spojité poměr vah, mění se spojité i vlastnosti. Neodvislou proměnnou, s níž uvádíme kvalitativní vlastnosti v jednoznačnou souvislost, jmenujeme složením. V příští kapitole pojednáme o tom, jak vyjadřujeme složení. Kvalitativní změny můžeme u dané fáze docílit působením téže nebo jiné fáze.

Uvádění různých látek ve styk dle zvoleného poměru lze považovat za akci, reakci je změna složení. Změna složení musí ovšem být spojite proměnlivá.

344. Fázové součásti. Fázi, která svým přechodem v danou fázi mění spojité její jakost, jmenujeme součástkou dané fáze. Je-li přechod plynulý (alkohol a voda) jsou, jak již bylo uvedeno, obě látky fázově totičné. Je-li přechod nespojitý (sůl a voda), jde tu o fáze různé. Sůl může existovat i ve fázi »vodné«, může být fázovou součástkou »vodné« fáze. Voda, fázově abstraktní, může existovat ve fázi plynné, »vodné« a ve fázích ledu I., II., III.

Látky, které patří do téže fáze a liší se kvalitou, jsou varietami této fáze. Fázové součásti, z nichž můžeme připravit všechny variety fází, nazýváme chemickými individuji nebo čistými látkami. Jejich význačné vlastnosti uvedeme později. Složení fáze udáváme váhovým poměrem čistých látek, z nichž jsme fázi připravili. Složení fáze je tedy tím rozmanitější, čím více obsahuje či-

stých látek, neboť lze měnit více váhových poměrů; při tom však smíme počítati jen čisté látky nutné k tomu účelu, neboť stává se, že přidávání některých čistých látek je zbytečné. Skládáme-li na př. fází z vody, chlorovodíku a hydroxydu sodného, je zbytečno přidávati chlorid sodný, jelikož tím nezískáme nových variet fázových. Jsou-li ve fázi dvě čisté látky, můžeme měnit nekonečně násobně jejich poměr. Jsou-li tři nutné součásti, můžeme mít ∞^2 různých variet, je-li s čistých látek, je ∞^{s-1} případů.

Značí-li s počet nutných součástek, z nichž se fáze skládá, je možno zvoliti $s-1$ různorodých neodvislých poměrů součástek. V předešlé kapitole označili jsme změnu poměru součástek jako akci. Při s součástkách lze tedy vykonávat $s-1$ neodvislých akcí, jimiž měníme složení.

Máme-li kvalitativní rozmanitost fáze, složené ze dvou čistých látek, znázorniti geometricky, zvolíme pro jednu čistou látku osu X, pro druhou osu Y. Všechny variety jsou pak dány paprsky mezi osami. Souřadnice paprsků jsou určeny kvantity komponent. Položíme-li v rovině os přímku stálé váhy, t. j. přímku, protínající obě osy pod úhlem 45° , bude úsečka mezi osaří místem průseku se všemi paprsky, znázorňujícími variety fáze. Úsečka XY je nám pak zjednodušeným obrazem naší rozmanitosti. Krajinu bod při ose X bude značiti jednu čistou látku (třeba vodu), bod při ose Y druhou (třeba alkohol). Rozdělíme-li úsečku na 100 dílů, můžeme nanáseti procenta vody od bodu Y, procenta alkoholu od X.

Soustavu ze tří fázových součástí můžeme si obdobným zjednodušením znázorniti v rovnostranném trojúhelníku (Gibbsův trojúhelník). Trojúhelník ten je částí roviny, skloněné ke třem hlavním osám pod úhlem 45° . Vrcholy trojúhelníku (A, B, C) znázorňují čisté komponenty, strany značí fázi složenou ze dvou součástí (AB, BC, CA), vnitřek trojúhelníku variety fáze, obsahující tři složky.

Obrazem fáze čtyřsoučástkové je útvár trojdimensionální, pro soustavy ještě komplikovanější třeba voliti polytopy vícerozměrné, které učí znáti polydimensionální geometrie. Útvárů geometrie polydimensionální bylo v poslední době za týmž účelem s úspěchem užito v mineralogii při zkoumání krystalů směsí.

345. Rovnováha dvou fází. Studujme s hlediska akcí a reakcí změny vlastnosti dvou fází, na něž působíme v popsaném přístroji svými akcemi. Při tom budíž našim požadavkem, aby obě fáze stále soubystovaly či koexistovaly. Jejich množství lze měnit, ale množství žádné z fází nesmí klesnouti na nulu. Naše akce budíž tytéž jako při studiu jedné fáze: budeme jednu z fází přidávat, budeme přidávat nebo odvádět teplo a pohybovat pístem. Změny vlastnosti, akcemi našimi způsobené, budou dvojího druhu. Tlak a temperatura budou u obou fází vždy stejně; ostatní změny, jako změna objemu, váhy, hustoty, tepelné kapacity, celkové vodivosti budou mít u každé fáze hodnotu jinou a proto bude třeba měřiti je u každé fáze zvláště. Souvisí však jednoznačně; při tomže T a tomže p se dají vyjadřovati jako funkce hmoty jednotlivé fáze.

Při studiu změn jediné fáze jsme poznali, že neodvislých změn bylo tolik, kolik neodvislých akcí jsme vykonali. Applikujme tuto větu na svůj případ. Třem akcím budou tedy nutně odpovídati tři neodvislé reakce. To je: máme možnost, máme volnost určití libovolně (ovšem v mezech daných konkretním případem) tři parametry. Ostatní proměnné vlastnosti soustavy jsou jimi dány, jsou jejich funkcemi.

Při jediné fázi zvolili jsme za akce váhu fáze, energii a objem. Při systému vícefázovém je volnosti váhových (kvantitativních) obecně tolik, kolik je fází. V našem případě jsou tedy kvantitativní volnosti dvě. Jelikož máme pouze tři neodvislé akce, nemohou být neodvislými reakcemi váhy obou fází (označujme je F_1 a F_2), teplota (T) a tlak (p) zároveň, nýbrž pouze tři z nich. A tu nás experimenty poučují, že třeba rozehnávat dvojí případy. Někdy lze totiž určití ze čtyř proměnných (F_1, F_2, p, T) kteroukoli kombinaci tří veličin (buď F_1, F_2, T nebo F_1, F_2, p nebo F_1, T, p nebo F_2, T, p) v jistých mezech libovolně a ony fáze nepřestavají soubytovati. Ale vyskytuje se i případy, kdy rozmanitost volby volnosti není tak veliká. Zvolíme-li kombinace F_1, F_2, T nebo F_1, F_2, p , koexistují fáze dále. Zvolíme-li však libovolně F_1 a p i T , ubude nám jedna fáze a nás požadavek, soubyt dvou fází, nebude splněn. Uvedené omezení ve výběru volnosti dvoufázové soustavy je znakem kvalitativní jednotnosti obou fází. Dvě fáze jsou stejně kvality (složení), přejde-li v uzavřené soustavě jedna fáze v druhou, když zvolíme libovolný tlak a teplotu.

346. Roztok a čistá látka. Podstatné znaky, jimiž se liší roztoky a čisté látky, poznáme, budeme-li srovnávat, jak v našem přístroji reaguje na akce jednak soustava slané vody a páry vodní, jednak soustava vody chemicky čisté a její páry.

Své akce omezíme na dvě: na změny energetického obsahu a pohyb pístu. Nebudeme přidávat ani fázi »vodnou« ani plynnou. Váhu fáze plynné značme F_p ; F , je váha fáze »vodné«. Ježto součet vah obou fází zůstává nezměněn, můžeme kvantitativní změny fáze vyjadřovati poměrem $\frac{F_p}{F_v}$. Veličinu tuto možno považovati za volnost. Kromě vztahů, které jsme při svých akcích dosavad zjišťovali, sledujme ještě, jak se při změně poměru $\frac{F_p}{F_v}$ nebo, jinými slovy, při přechodu jedné fáze v druhou, mění veličiny, charakterisující kvalitu. Za tím účelem budeme vždy isolovati určitou část fáze, vyměni ji z aparátu a stanovíme její vlastnosti (vždy při stejné teplotě a tlaku).

Vpravme nejdříve do aparátu solný roztok a vodní páru. Vzhledem ke dvěma akcím můžeme si určovati dvojí volnost.

Vybírejme-li si jako volnosti $\frac{F_p}{F_v}$ a T , bude $p = f\left(\frac{F_p}{F_v}, T\right)$,

zvolíme-li $\frac{F_p}{F_v}$ a p , bude $T = f''\left(\frac{F_p}{F_v}, p\right)$ a

budou-li neodvislými proměnnými p a T , bude $\frac{F_p}{F_v} = f'''(p, T)$. Zkoumáme-li za různých poměrů $\frac{F_p}{F_v}$ vlastnosti isolovaného roztoku, shledáme, že jeho kvalita se mění. Na příklad: zvětší se množství fáze plynné na úkor kapalné, bude oddělený roztok slanější, tlak jeho nasycených par klesne, elektrická vodivost se zvětší, složení bude změněno. Spojitou změnou váhového poměru obou fází lze spojít měnit kvalitu fáze. Tato vlastnost je charakteristickým znakem roztoků.

Zkoumáme-li týmž způsobem soustavu čisté vody a její páry, shledáme rozdíly. Jak jsme již vytáli při definici látek téže kvality, bude tu menší rozmanitost při výběru vlastnosti. Neboť, zvolíme-li tlak a teplotu, přejde jedna z fází kvantitativně v druhou. Dále seznáme, že tlak je tu sice funkcí teploty, ale že nezáleží na poměru $\frac{F_p}{F_v}$. Zvláště význačnou je však okolnost, že kvalita kapalné fáze se nemění odpařováním nebo kondensací. Je invariantní vzhledem k poměru $\frac{F_p}{F_v}$. Při tom nezáleží na tom, měníme-li onen poměr změnou kalorického obsahu nebo pohybem pístu.

Chemické individuum definujeme tedy jako fázi, která ve fázové soustavě nemění svého složení při variacích všech volností.

Taková stálost vlastnosti je ovšem známkou velmi nápadnou a je přirozené, že čisté látky zvláště poutaly pozornost a byly dříve prostudovány než roztoky.

O isolované fázi nelze tedy rozhodnouti, je-li čistou látkou nebo roztokem. Třeba studovati ji za soubetu s fází jinou. A je nutno zvláště zdůraznit, že při tom máme využiti všech volností soustavy, neboť jedině takovým způsobem rozehnáme chemická individua od tak zvaných hylotropních fází. Hylotropní fázi je třeba kyselina solná, obsahující 20-30% chlorovodíku. Destilujeme-li ji za normálního tlaku barometrického, zachovává své složení. Ale složení se mění, změníme-li při destilaci tlak. Takové fáze nejsou čistými látkami, ale roztoky.

347. Čištění fází. Čištěním fáze rozumíme rozklad fáze obecného složení ve fázové součástky čili čisté látky.

Předpoklady našich čistících operací jsou tyto:

- Existence více fází, neboť pouze na základě různosti fází docházíme k pojmu fázové součástky. Kdyby vše bylo plymem (jak tomu snad bylo podle teorie Kant-Laplaceovy v první periodě vývoje světa), nebyla by možna naše chemie.

- Čistá látka je schopna existovati ve více fázích.

- Každá fáze nemůže se skládati ze všech čistých látek. Nebo analyticky formulováno: určitá fáze nemůže mít jakékoli složení.

Je-li pak nějaký prvek nebo sloučenina sice součástí fáze *A*, nemůže však být součástí fáze *B*, získáme zplodinu prostou této látky, převedeme-li fázi *A* nějak ve fázi *B*; zplodina bude čistší, jelikož bude mít o onu čistou látku méně. Takovým převodem z dané fáze do fáze jiné je odpařování, vymrzání, kondensace, frakcionární destilace, extrakce.

Tyto čistící metody nazýváme fysikálními. Složení fáze se mění při těchto metodách spojitě, operaci třeba v principu nekonánekráte opakovat. Čistou látku třeba pak oddělit.

Fázi lze čistit i tež chemicky. Při tom vzniká čistá látka operací jedinou nebo alespoň omezeným, t. j. konečným počtem operací.

348. Pravidlo o vztahu mezi počtem neodvislých součástek, fází a neodvislých změn kvality při působení různých látek. Uvádíme-li za obyčejných laboratorních okolností, to jest za proměnlivé teploty a tlaku, ve styku různé látky, rovná se počet neodvislých čistých látek počtu fází zvětšenému o sumu možných neodvislých změn složení. Označíme-li počet fází *F*, počet součástek *s* a počet neodvislých změn kvality *q*, platí rovnice

$$s = F + q.$$

Fyzikální okolnosti, určující stav tělesa (*T, p*), mohou být libovolné, ale svá pozorování musíme konat za týchž okolností a za rovnovážného stavu.

Probeďme pod zorným úhlem uvedené souvislosti řadu laboratorních zkušeností.

1. Uvedeme-li za obyčejné temperatury ve styku čistou vodu s ledem, přejde led ve vodu bez kvalitativní změny. Máme pak jednu fázi, žádnou změnu složení a tedy pouze jednu součástku.

2. Mícháme-li vodu a etylalkohol, mění se kvalita »vodné« fáze. Funguje tu dvě součástky, fáze resultuje jedna, neodvislá změna kvality tež jedna.

3. Mícháme-li vodu a éter, obdržíme jako výsledek pokusu dvě fáze, »vodnou« a »éternou«. Obě fáze mají změněnou kvalitu, neboť ve vodě se rozpustilo trochu éteru a éter rozpustil trochu vody. Ale ani jedna ani druhá z těchto změn nejsou neodvisle proměnné v případě, kdy fáze éteru a vody koexistují. Obě fáze jsou vzájemně nasyceny. Dvě součástky dávají tu dvě fáze a žádnou neodvislou kvalitativní proměnnou.

4. Rozpouštíme-li kuchyňskou sůl ve vodě, máme s počátku (dokud přidáváme málo solí) jednu fázi (»vodnou«) a jednu neodvislou změnu složení; překročíme-li určitý poměr vody a soli, poměr nasycení, budou soubystovati dvě fáze, ale jakostné změny více nebude. Do stavu nasycení $s = 2$, $f = 1$, $q = 1$, po nasycení $s = 2$, $f = 2$, $q = 0$.

5. Dáme-li do vody směs solí, rozpustí se s počátku třeba vše. Z nastalé kvalitativní změny nelze ovšem usuzovat, že jsme

přidali pouze jednu součástku, neboť ona změna je tu souhrnně více neodvislých změn, které můžeme způsobit jednu po druhé přidáváním čistých látek, z nichž směs je složena. Počet součástek lze někdy pohodlně určit dle počtu různých fází, které obdržíme po úplném nasycení roztoku. Třeba však dávat pozor, jsou-li všechny pevné fáze čistými látkami nebo je-li některá z nich pevným roztokem.

6. Slévejme vodný roztok chloridu barnatého s roztokem síranu sodného. Při tom vznikne nová fáze síranu barnatého a ve »vodné« fázi nastává ubývání koncentrace $BaCl_2$ a vzrůst koncentrace $NaCl$. Ale z těchto dvou změn kvalitativních pouze jednu lze pokládat za neodvislou; druhá je její funkci a nelze ji časově oddělit. Třem neodvislým součástkám (H_2O , $BaSO_4$ a třeba $NaCl$) přísluší tu dvě fáze a jedna neodvislá změna kvality. Přestane-li při dalším přidávání roztoku síranu sodného přibývat síranu barnatého, nemění se ve vodné fázi množství $NaCl$ a složení se mění neodvisle pouze vzrůstem koncentrace síranu sodného. V tomto pokusu máme příklad toho, že každá změna složení není neodvislou.

7. Mějme soustavu dvou fází, složenou z benzolu a vody a přidávejme kyselinu pikrovou. Máme tedy 3 součástky a 2 fáze. Podle pravidla zbyvá pro naši soustavu jedna neodvislá proměnná kvalitativní. Při rozpuštění kyseliny pikrové se mění kvalita obou fází, je tedy dvojí změna kvality. Ale při blížším zkoumání seznáme, že je tu pouze jediná neodvislá změna složení, neboť koncentrace v jedné fázi je funkci koncentrace ve fázi druhé. Tato souvislost vyjadřuje se obyčejně tak, že látka se rozpouští v soubystujících rozpouštědlech dle »rozdělovacího poměru«. Nernst poukázal na to, že onen poměr je pro určité látky do jistých koncentrací konstantou.

349. Fázové pravidlo. Gibbsovo fázové pravidlo uvádí v souvislosti počet volnosti, počet součástek, změn teploty a tlaku a počet fází rovnovážného systému. Bývá vždy odvozováno z hlavních pouček thermodynamiky. Lze je však odvodit i bez thermodynamických vztahů a to z našeho axioma o počtu neodvislých akcí a reakcí.

Připomeňme si znova, jaké akce jsme vykonávali, když jsme měli ve svém aparátu jedinou fázi. Měnili jsme neodvisle přidáváním nebo ubíráním váhy jednotlivých fázových součástí (počet jejich = *s*), dále jsme měnili energetický obsah a polohu pistu. Tento *s* + 2 akcemi příslušel týž počet volnosti, čili neodvislých proměnných, určujících ostatní proměnné vlastnosti fáze. Za tyto neodvislé reakce jsme pokládali celkovou váhu fáze (kvantitativní volnost), dále teplotu a tlak (volnosti fyzikální) a *s* - 1 proměn složení, které možno udávat jakožto poměry vah jednotlivých součástek ku váze součástky, zvolené za základ (volnosti kvalitativní).

Uvádíme-li však v bezprostředním styku týž počet fázových součástek, které nedají jedinou fázi a máme-li možnost, abychom vykonávali i další uvedené akce, bude počet akcí opět *s* + 2. Neodvislých reakcí bude ovšem týž počet. Z nich volnosti kvantitativní bude totík, kolik je neodvislých soubystujících fází. Fyzikální volnosti (*x*) mohou být nejvýše dvojí, neboť v rovnovážném

stavu mají všechny koexistenční fáze stejný tlak a tutož teplotu. Jejich počet může být však také menší, neboť — zvětšen o zbyvající volnosti kvalitativní (η) a počet fází (F') — může se rovnati pouze počtu akcí ($s + 2$). Vyjádřeno rovnicí

$$s + 2 = \pi + \eta + F'$$

To je pravidlo Gibbsovo. Jelikož π a η nemohou být negativní, je maximální hodnota počtu fází rovna $s + 2$. Při koexistenci čistých látek kvalitativní změny ovšem vůbec nejsou.

Třeba ještě zdůraznit, že počet kvalitativních volností hývá někdy menší než počet pozorovaných fází, neboť známe případy, kdy na váhový poměr fází nemáme vlivu a kvantitativní poměr jejich není tedy neodvislý. Tak třeba Glauberova sůl se rozkládá na vodní páru a bezvodou sůl. Tři fáze, jež se tu vyskytují, nemají neodvislé váhy, nýbrž jsou tu neodvislé kvantitativní veličiny pouze dvě, neboť z váhy vodní páry lze vypočítati váhu bezvodé soli a naopak.

350. Sloučeniny a prvky. Mezi chemickými individuji je skupina látek, které mají význačnou vlastnost. Lze z nich totiž chemickou reakcí získati jinou čistou látku samotnou, ale samotným produktem jiné reakce tyto látky nikdy nejsou. Látky ony nazýváme prvky. Kdyby nebylo reakci, které lze popsat i říčennou rovnicí, zůstaly by nám prvky nepoznatelný, neboť žádná z látek reakce, při níž jistý počet východních látek dává týž počet produktů, nemůže být považována za součást ostatních. Naše resultáty o počtu prvků zústávají však stále provisorními, jelikož nemáme záruky, že látky námi za prvky uznávané nebudou při jiných pokusech rozložitelnými nebo navzájem převoditelnými.

Při slučování prvků zmízejí prvky a obdržíme sloučeninu, látku novou, zcela jiných vlastností. Jediná vlastnost, která se tu zachová, je váha (hmota). O tento fakt se oprá naše synthetická theorie chemická, podle níž se domníváme, že sloučeniny jsou složeny z prvků, jež jsou v nich zachovány jako stálé, neproměnné substance. Tato theorie složení je nejzákladnější ideou myšlenkové stavby dnešní chemie. Má však jisté nedostatky, v nichž přehlíží zkušenosť. Předně redukuje všechny vlastnosti, charakterizující kvalitu, na váhu a za druhé odhílí zcela od časového sledu při chemických reakcích a pokládá za stavy současně existující stavy, které ve skutečnosti následují v čase po sobě. Vznik nové látky z prvků můžeme ovšem pozorovat, ale nikdy nepozorujeme, že ona látka je z prvků složena jako celek z částí, neboť neexistuje současně. Pozorujeme-li sloučeninu, není již prvků, které se přeměnily a naopak. Theorie, která by přesněji popisovala naši zkušenosť než naše nauka o složení, dosud nemáme.

Myšlenku složení uvedli jsme již při fázích. Při tom jsme vytiskli jako charakteristický znak spojitu proměnlivost složení. Poměry, v nichž se prvky slučují v sloučeninu, jsou však zřejmě nespojitě, konstantní a je jich vždy pouze několik.

U fází proměnlivého složení jsou vlastnosti dané variety v jednoznačné souvislosti se složením. U chemických sloučenin mají látky různého složení též rozdílné vlastnosti, ale opačně nelze věty užít. Známe mnoho případů, kdy sloučeniny ve svých vlastnostech se zcela liší, ale složení mají stejné. Různost složení je tedy jediným ze znaků rozmanitosti látek, nikoli však jednoznačnou podmínkou. Záleží totiž někdy též na pracovním postupu, jímž k látkám docházíme. Sloučeniny, které při tomže váhovém poměru prvků mají rozdílné vlastnosti, potřebují k svému vzniku z prvků různých operačních postupů. Při počátcích budování naši synthetické theorie nebyly známý případy, u nichž látková různost nebyla by podmíněna různým složením. Když byly však takové látky poznány, nebyla ona základní koncepcí změněna, ale byla doplněna domněnkou o různosti molekulární váhy (polymerie) a později i domněnkou o prostorovém uspořádání atomů v molekule (isomerie).

Theorie, podle níž se sloučenina skládá z nezměnitelných prvků, předpokládá též možnost, nejenom získati sloučeninu z prvků, ale i rozložiti ji v původní prvky. Synthese má tedy býtí pochodem vratným. Známe však mnoho sloučenin (křemičity, kysličnky uhlíku a j.), které dovedeme připravit z prvků, ale nedovedeme je rozložiti fyzikálnimi metodami. Tu se spokojujeme tím, že většina takových reakcí je vratnou aspoň za přibrání nových, účinných látek. Ony účinné látky se však stále opotřebují a kdybychom jich nenahrazovali ze zásob (kdybychom se omezili na látkově i kvantitativně uzavřenou soustavu), došli bychom ke stadiu, že látky rozložitelné by rozložitelnými být přestaly. Ve větší skupině chemických reakcí je vždy větší nebo menší počet pochodů, které lze učiniti vratnými pouze za stálé spotřebu jistých účinných reagencí. S tohoto hlediska však naše zkušenosť dosud soustavně uspořádány nejsou.

351. Vzorce chemických individuů. Pro označování chemických elementů užíváme jednoduchých značek, kterým přisuzujeme význam nejen kvalitativní, ale i kvantitativní. Kvantity má u každého prvku specifickou jednotku, totiž slučovací (číslo) váhu.

Označme slučovací váhu uhlíku A , slučovací váhu kyslíku B . Za jistých známých okolností obdržíme sloučením oněch prvků plyn zvaný kysličník uhelnatý. Značme jej C . Za jiných okolností obdržíme jiné chemické individuum, které značíme D (kysličník uhlíčitý). Písmena C a D označují též kvanta čistých látek příslušná slučovacím vahám prvků, takže uvedené chemické pochody můžeme popsat rovnicemi

$$A + B - C = 0 \quad (1)$$

$$A + 2B - D = 0. \quad (2)$$

Tyto synthetické rovnice, vyjadřující zachování váhy, jsou základem našich chemických vzorců sloučenin. Ony vzorce získáme tak, že značky pro sloučeninu eliminujeme z rovnic a kvalitu i příslušnou kvantu vyjadřujeme sumou sloučených prvků. Součty

nepřeme však obvyklou mathematickou formou, nýbrž, jak známo, klademe značky prvků vedle sebe a násobky slúčovací váhy píšeme ke značkám prvků jako indexy. Tak nepsali bychom vůbec značky C , ale nahradili bychom ji vzorcem AB , značku D nahradili bychom vzorcem AB_2 .

Takové označování chemických sloučenin má velikou cenu ekonomickou, neboť umožňuje vyjádřiti statisice chemických individus asi 80 značkami a několika celými čísly. Není tedy třeba mít pro každou čistou látku zvláštní značku, neboť na základě synthetických rovnic nahradíme značky všech sloučenin jednoduchou kombinací značek základních látek (prvků) a celých čísel.

Ale tento způsob vyjadřování (právě jako celá synthetická koncepcie chemické teorie) svádí k tomu, abychom si představovali, že ve sloučeninách existují prvky jako nezměněné substance, tak jako třeba v žule existuje křemen, živec a slída. Bezpodstatnost takových důsledků si uvědomíme, ukážeme-li, že pro čisté látky můžeme si sestavit i vzorce nesynthetické, kde prvků jako základní látek vůbec neužíváme a že ony vzorce jsou stejně hospodárné a stejně vedecky oprávněné jako vzorce užívané.

Synthetické rovnice, které jsou základem našich vzorců, jsou s mathematického hlediska neodvislé, neboť žádnou z nich nelze odvodit algebraickým sečítáním synthetických rovnic ostatních. Za každou takovou neodvislou rovnici obdržíme novou sloučeninu. Tento poznatek můžeme též vyjádřiti větou: součet reagujících prvků a neodvislých reakčních rovnic se rovná součtu všech čistých látek při oněch reakcích se vyskytujících.

Z neodvislých rovnic můžeme algebraickým sečítáním získat libovolně dlouhou řadu rovnic odvislých. Tak obdržíme sečítáním neb odcítáním rovnic

$$\begin{aligned} (1) + (2) \text{ rovnice } & 2A + 3B - C - D = 0 \\ (1) + (1) + (2) \rightarrow & 3A + 4B - 2C - D = 0 \\ (2) - (1) \rightarrow & B + C - D = 0 \\ (2) + (2) - (1) \rightarrow & A + 2B - C - 2D = 0 \\ (1) + (1) - (2) \rightarrow & A - 2C + D = 0. \end{aligned}$$

Rovnice získaná počtem představuje vlastně konečný výsledek známých reakcí, které byly provedeny po sobě. Ale taková odvislá rovnice popisuje velmi často také reakci proveditelnou přímo. Tak lze z naší řady odvozených rovnic realizovati rovnice třetí (spalování kysličníku uhelnatého v uhličité kyslíku) a pátonu (redukce kysličníku uhličitého v uhelnatým uhlíkem).

Sestavme si realizovatelné rovnice

$$\begin{aligned} (1) A + B - C = 0 \\ (2) A + 2B - D = 0 \\ (3) B + C - D = 0 \\ (4) A - 2C + D = 0. \end{aligned}$$

V této soustavě rovnic odvodili jsme třetí a čtvrtou z prvej a druhé. Ale není nutno, abychom pokládal pouze první a druhou rovnici za neodvislé, neboť mohu si vybrati i kteroukoli jinou dvojici a zbývající dvě z nich odvoditi. Neodvislých rovnic ovšem nemůže tu být více ani méně než dvě. Je-li počet reakčních rovnic v a počet neodvislých rovnic k , lze voliti neodvislé rovnice $\binom{v}{k}$ způsobem. Následující tabulka podává přehled možných kombinací i způsob, jímž z nich odvodíme rovnice odvislé.

Neodvislé rovnice	Odvození odvislých rovnic	
(1), (2)	(3) = (2)	— (1), (4) = (1) + (1) - (2)
(1), (3)	(2) = (1)	+ (3), (4) = (1) - (3)
(1), (4)	(2) = (1) + (1) - (4)	, (3) = (1) - (4)
(2), (3)	(1) = (2)	- (3), (4) = (2) - (3) - (3)
(2), (4)	(1) = (2)	+ (4), (3) = (2) - (4)
(3), (4)	(1) = (3)	+ (4), (2) = (3) + (3) + (4)

Z každé neodvislé dvojice reakčních rovnic můžeme si vybrati základní látky, které nikdy neeliminujeme, ale jimiž eliminovaný člen rovnice vyjadřujeme. Obvyklý synthetický způsob vyjadřování vybrá za tyto základní látky pouze prvky. Ale není důvod, abychom nebrali i jiné látky za základní. Jejich počet je v dané soustavě reakcí týž, jako počet prvků, neboť je dán vztahem uvedeným již na počátku naší úvahy. Rovná se rozdílu počtu všech čistých látek reakční soustavy a počtu neodvislých rovnic. Podle toho, které látky zvolíme za základní, budou ovšem formulovány vzorce látek ostatních. Všechny kombinace látek základních a příslušné vzorce ostatních látek našich reakcí podává následující tabulka:

Základní látky	Příslušné vzorce pro látky, které nazýváme			
	»uhlík«	»kysílk«	»kysličník uhelnatý«	»kysličník uhličitý«
A, B	A	B	AB	AB_2
A, C	A	$A_{-1}C$	C	$A_{-1}C_2$
A, D	A	$A_{-1}D_{-1}$	D	
B, C	$B_{-1}C$	B	C	BC
B, D	$B_{-1}D$	B	$B_{-1}D$	D
C, D	C_2D_{-1}	$C_{-1}D$	C	D

Podle této tabulky byl by na př. vzorec uhlíku C_2D_{-1} . To znamená, že uhlík obdržím z plynu, který nyní nazýváme »kysličník

uhelnatý», při čemž současně s uhlíkem získáme plyn, zvaný »kysličník uhličitý«. Je zřejmo, že nesynthetické vzorce obsahují i členy s negativními znaménky, kdežto vzorce prvkové mají pouze znaménka pozitivní, neboť základní látky jsou tu voleny zcela určitým způsobem. Jsou to látky, které se nikdy nerozkládají, ani nejsou jediným produktem chemického pochodu.

Účelem této úvahy není zavádění nových vzorců místo obvyklých, ale chtěli jsme pouze zdůraznit, že podmínkou ekonomičnosti chemických vzorců není domnělá preexistence prvků ve sloučeninách, ale okolnost, že všechny chemické rovnice nejsou nedvíslé.

352. Zákon jednoduchých a množných poměrů. Seřadme všechny známé sloučeniny tím způsobem, aby vždy dvě sloučeniny následující po sobě měly jednu společnou součástku. Při tom bereme sloučeniny v takových váhových kvantech, že společné součástky je stejně množství. Shledáme, že váhy každé součástky vícekrát se v řadě vyskytující mají konečnou a obyčejně poměrně značnou společnou míru. Tuto zkušenosť můžeme formulovat též tak, že za uvedených okolností je mezi vahami oné součástky racionální poměr.

Atomistická teorie chemická vykládá tento nápadný a podivuhodný vztah jako důsledek předpokládaných vlastností atomů, jichž je tolik co prvků. Slučují-li se prvky ve vše poměrech, připadá na atom jednoho z prvků jeden, dva, tři nebo vše atomů prvku druhého.

Ale tyto tak zv. stoechiometrické vztahy můžeme vyložiti i bez pojmu atomu jako důsledek známých zkušenosťí.

Fakta, o která se budou opřati naše dedukce, jsou tato:

1. Sloučeniny mají konstantní složení (neboť právě stálým složením definujeme chemická individua).
2. Složení různých sloučenin týchž prvků nedávají řadu plynulou, ale nespojitou.
3. Počet součástek čistých látek, které se účastní chemického pochodu, není omezen počtem reagujících látek.

Význam posléze uvedeného znaku chemických sloučenin vykne zvláště patrně, budeme-li napodobovati chemickou reakci skládáním směsi. Chemickou sloučeninu napodobme mechanickou směsi určitého, ale zcela libovolného složení (třeba směsi stejně velkých a těžkých kuliček, při čemž kulička určité barvy odpovídá určité součástce). Při napodobení chemické reakce vyjdeme od daných směsí, rozebereme je v součástky a z nich složíme směsi nové, jichž složení si předem libovolně předepiseme. Při tom musí skladání nových směsí být provedeno »kvantitativně«, to jest nesmí nám zbýt žádná součástka a u jedné ze směsí můžeme určiti, v jakém kvantu má vzniknouti.

Mějme součástky a, b, c, d, \dots, s ,
a směsi označujme 1, 2, 3, ..., j .

$$\begin{array}{ccccccc} \text{složení první směsi} & \text{budiž} & a_1 & b_1 & c_1 & d_1 & \dots & s_1 \\ \text{druhé} & \rightarrow & a_2 & b_2 & c_2 & d_2 & \dots & s_2 \\ \vdots & & & & & & & \\ \text{j-té} & \rightarrow & a_j & b_j & c_j & d_j & \dots & s_j \end{array}$$

Budiž našim úkolem napodobiti synthetickou reakci. Z první, druhé až $j - 1$ směsi máme získati váhovou jednotku (třeba 1 kg) směsi j -té. Budeme k tomu potřebovat

$$\begin{array}{ccccccc} x_1 & \text{váhových jednotek směsi 1}, \\ x_2 & \rightarrow & & & & & 2, \\ \vdots & & & & & & \\ x_{j-1} & \rightarrow & & & & & j-1. \end{array}$$

Tato neznámá kvanta x vypočteme ze soustavy rovnic, jež jsou založeny na předpokladu zachování součástek. Směsi vztáte do práce označme plus, směsi získané minus.

Rovnice budou mít formu

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

Rovnice jsou homogenní, ale jedné neznámé příkli jsme libovolnou hodnotu, neboť bylo našim požadavkem získati jednotku j -té směsi. Rovnice lze tedy řešit, je-li

$$j \geq s - 1.$$

To znamená: máme-li kvantitativně přeměnit směsi složené z s chemicky indiferentních součástek libovolně předepsaného složení, lze úlohu provést jenom tehdy, je-li počet všech směsí roven aspoň $s + 1$. Tento vztah platí samozřejmě i pro pojetí opačné: je-li možna kvantitativní přeměna určitého počtu směsí (j), které mají zcela libovolné složení, mohou obsahovat směsi nejvýš $j - 1$ součástek.

Vzpomeneme-li při tomto důsledku na své zkušenosťi s chemickými reakcemi, vidíme rozdíl. Při chemických reakcích počet součástek není vždy o jednu nebo víc menší než počet reagujících látek. Je někdy menší, ale někdy stejně velký, někdy větší.

Tak známe řadu reakcí typu $AB + CD = AC + BD$. Tu fungují 4 reagující látky a 4 součástky.

Uvažujme o takové reakci analogicky jako o směsích. Rozdíl je tu v té okolnosti, že každá součástka se nevyskytuje v každé sloučenině. První binární sloučenina nechť má složení $a_1 b_1$, součástky c a d scházejí ($c_1 = 0, d_1 = 0$). Druhá sloučenina budiž $c_2 d_2$ a' množství prvých dvou součástek je nula ($a_2 = b_2 = 0$). Třetí sloučeninu označíme analogicky $a_3 c_3$, čtvrtou $a_4 d_4$.

Máme-li získat vahovou jednotku látky bd , budeme nuten operovat

$$\begin{array}{ccccc} s & x_1 & \text{množstvím látky} & a_1 b_1 \\ & x_2 & \leftarrow & c_2 d_2 \\ & x_3 & \leftarrow & a_3 c_3 \\ & x_4 & \leftarrow & a_4 d_4 \end{array}$$

(ať v pozitivním nebo negativním smyslu).

Princip zachování prvků vyjádříme rovnicemi

$$\begin{array}{lcl} x_1 a_1 + x_3 c_3 = 0 \\ x_1 b_1 - b_4 = 0 \\ x_2 c_2 + x_3 c_3 = 0 \\ x_2 d_2 - d_4 = 0. \end{array}$$

Máme tu soustavu 4 rovnic se třemi neznámými. Má-li ona soustava smysl, nemohou všechny rovnice být neodvislé. Jinými slovy: složení jedné sloučeniny je určeno složením ostatních. Neomezenost počtu prvků počtem reagujících látek má tedy za následek, že složení sloučenin není libovolné (jako u směsi), ale že je v něm zákonitost, čili určitý vztah. Všimněme si, jaký je onen vztah v našem příkladu.

Z rovnic vyplývá:

$$x_1 = \frac{b_4}{b_1}, \quad x_3 = \frac{d_4}{d_2},$$

$$x_2 = -x_1 \frac{a_1}{a_3} = -x_2 \frac{c_3}{c_2} = -\frac{b_4}{b_1} \cdot \frac{a_1}{a_3} = -\frac{d_4}{d_2} \cdot \frac{c_3}{c_2}.$$

Tuto formuli lze rozvésti ve formu poměrů: $\frac{a_1}{b_1} : \frac{a_3}{c_3} = \frac{c_3}{d_2} : \frac{b_4}{d_4}$.

Složení čtvrté látky lze vypočítati ze složení ostatních látek podle rovnice, která odpovídá zákonu jednoduchých poměrů.

Zbývá odvoditi zákon množných poměrů.

Určíme-li si pro každou součástku našich čtyř binárních sloučenin zvláštní jednotku, takže

$$\begin{array}{lcl} x_1 a_1 = -x_3 c_3 = \pm A \\ x_1 b_1 = b_4 = B \\ x_2 c_2 = -x_3 c_3 = \pm C \\ x_2 d_2 = d_4 = D, \end{array}$$

bude reakční formule $AB + CD = AC + BD$.

Mějme dálé látku, jejíž formule by byla $A_i B$, při čemž i je obecné číslo, o němž předpokládejme pouze, že je větší než jedna. Je zájisté možno, že taková látka skýtá vzájemný rozklad, vyjádřitelný rovnicí

$$A_i B + CD = A_i C + BD,$$

ale je možný i rozklad $A_i B + CD = AC + A_{i-1} BD$,

neboť rozdělení prvků v produktech procesu se nedá a priori určiti a obecně může být různé. Není také důvod, aby nemohla vzniknouti (třeba dalším rozkladem) sloučenina, která má složení $A_{i-2} BD$, $A_{i-3} BD$ atd. Lze postupovati i opačným směrem, anž bychom narazili na pochody chemicky zcela nemožné, a tak obdržíme pochody jako

$$A_i B + AB = A_{i+1} B_2 = 2 \frac{A_{i+1} B}{2}$$

a mnohé jiné.

Kdyby číslo i bylo iracionální povahy, dala by se tímto způsobem odvoditi taková řada sloučenin, že by rozdíl složení sousedních sloučenin musel být nekonečně malý. Poměr součástek měnil by se kontinuálně. Ale jelikož čísla, udávající složení čistých látek, dávají řadu zřejmě nespojitou, musí číslo i být celistvým násobkem jednotky. Tím způsobem můžeme si těž vysvětliti, že vzájemným rozkladem docházíme k látkám, v nichž množství součástky a se rovná nule, neboť nulu obdržíme, odečítáme-li jednotku pouze od celého čísla.

353. Mathematická theorie valencí. Označme (obdobně jako v předešlém paragrafu u směsi) látky skýtající určitou reakci indexy

$$1, 2, 3, \dots, j$$

a součástky, z nichž ony látky vznikají, jako

$$a, b, c, \dots, s.$$

Reagující látky budou pak (zcela obecně) mít složení

$$\begin{array}{l} a_1 b_1 c_1 \dots s_1 \\ a_2 b_2 c_2 \dots s_2 \end{array}$$

$$a_j b_j c_j \dots s_j,$$

a zákon zachování součástek vyjádříme rovnicemi

$$x_1 a_1 + x_2 a_2 + x_3 a_3 + \dots + x_j a_j = 0$$

$$x_1 b_1 + x_2 b_2 + x_3 b_3 + \dots + x_j b_j = 0$$

$$x_1 c_1 + x_2 c_2 + x_3 c_3 + \dots + x_j c_j = 0,$$

při čemž reakci vzniklé množství látky $a_j b_j c_j \dots s_j$ se rovná jednotce váhy. V konkrétním případě nejsou ovšem všechny součástky nikdy přítomny ve všech sloučeninách.

Pod zorným úhlem atomistické theorie znamená a_1 počet sloučovacích čísel (atomových vah) součástky a , x_1 počet molekul, jimž se účastní naší reakce látka $a_1 b_1 c_1 \dots s_1$.

Mysleme si pøísluše uvedenou soustavu rovnic znásobenou po řadě faktory $\lambda_a \lambda_b \lambda_c \dots \lambda_s$: faktory λ volme tak, že platí rovnice

$$\lambda_a a_1 + \lambda_b b_1 + \lambda_c c_1 + \dots + \lambda_s s_1 = 0$$

$$\lambda_a a_2 + \lambda_b b_2 + \lambda_c c_2 + \dots + \lambda_s s_2 = 0$$

$$\lambda_a a_j + \lambda_b b_j + \lambda_c c_j + \dots + \lambda_s s_j = 0.$$

Víme již, že vzhledem k platnosti stoichiometrických zákonů můžeme množství součástek ve sloučeninách (tedy $a_1, b_1 \dots j_1$, dále $a_2, b_2, \dots j_2$ atd.) vyjádřiti celými čísly nebo nulou. Z povahy rovnic obsahujících faktory λ je zřejmo, že také tyto faktory lze vyjádřiti celými čísly.

Faktory λ mají význam valencí.

Je jasno, že je můžeme vypočítati z uvedené soustavy rovnic pouze tehdy, když počet součástek (s) je stejný nebo větší než počet zúčastněných látek (j).

Applikujme tuto obecnou úvahu na konkrétní případ, třeba na reakci $PCl_5 + H_2S = 2HCl + PCl_3S$ a vypočtěme faktory λ .

PCl_5	nechť znamená látku 1
H_2S	2
HCl	3
PCl_3S	4.

Pro fosfor zvolme značku a , pro chlor b , pro síru c , vodík značku d . Rovnice o zachování součástek budou mítí formu:

$$\begin{aligned} x_1a_1 &+ x_4a_4 = 0 \\ x_1b_1 + x_2b_2 + x_4b_4 &= 0 \\ x_3c_2 &+ x_4c_4 = 0 \\ x_2d_2 + x_3d_3 &= 0. \end{aligned}$$

Zvolené značky budou mítí hodnoty:

$$\begin{array}{llll} x_1 = 1 & a_1 = 1 & b_1 = 5 & c_1 = 0 & d_1 = 0 \\ x_2 = 1 & a_2 = 0 & b_2 = 0 & c_2 = 1 & d_2 = 2 \\ x_3 = -2 & a_3 = 0 & b_3 = 1 & c_3 = 0 & d_3 = 1 \\ x_4 = -1 & a_4 = 1 & b_4 = 3 & c_4 = 1 & d_4 = 0. \end{array}$$

Dosadíme-li tyto hodnoty do rovnic s λ , obdržíme soustavu

$$\begin{aligned} \lambda_a + 5\lambda_b &= 0 \\ \lambda_a + 2\lambda_d &= 0 \\ \lambda_b + \lambda_d &= 0 \\ \lambda_1 + 3\lambda_4 + \lambda_3 &= 0. \end{aligned}$$

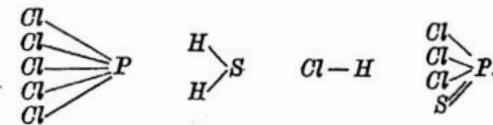
Ve čtyřech homogeních rovnicích máme tu 4 neznámé a můžeme tedy jednu neznámou určiti libovolně. Tak třeba λ_d (pro vodík) stanovme rovně — 1.

Výpočtem shledáme, že

λ_b (valence chloru)	= + 1
λ_a (fosforu)	= — 5
λ_c (síry)	= + 2.

Z tohoto příkladu vidíme, že valenční theorie, kterou jsme probrali, počítala algebraicky, neboť některé valence mají znaménko plus, jiné minus. S grafickým vyjadřováním běžné valenční theorie uvedeme znaménka plus a minus v soulas tím, že valenční čárky klademe

při znaménku — třeba v levo, při + v pravo a ve valenčním vzorec necháme čárky levé splynouti s čárkami v pravo. Vzorce našich látek jsou tedy:



Nový způsob odvozování valencí ukazuje, jak jsme viděli z povahy fundamentálních rovnic, že k valencím nelze dojít, je-li součástek méně než reagujících čistých látek, neboť všechna $\lambda = 0$. Je-li součástek více, je možno valence libovolně měnit.

Panující theorie valenční přechází přes tyto nesrovnatosti tím, že zavádí pomocné hypothesy, jako valence nenasycené, skupiny atomů (radikály) a valence měnitivé.

TWO CZECH CHEMISTS

Bohuslav Brauner (1855-1935)

Frantisek Wald (1861-1930)

By

GERALD DRUCE

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

Published for

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

by

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

PREFACE.

The development of science in the Czech lands has had many interruptions. During the 15th and 16th centuries it attained a comparatively high level and many treatises written in Czech dealt with the natural sciences, including contemporary chemical knowledge. Some books, like Černy's *Herbal* went through many editions.

Science and learning came to an abrupt standstill in 1620 when the Czech nation lost its independence, though in other lands a number of Czech savants overcame many obstacles to continue their work. The most famous of these exiles was Jan Amos Komensky (Comenius) whose educational writings are still studied. Another exile was Daniel Stolcius, who wrote a famous *Pleasure Garden of Alchemy*.

In Bohemia itself, science languished until the close of the 18th century when certain nobles formed, in 1770, first as a Private Association (*Ucená Společnost*) and later (1784) as a full Society, the Bohemian Scientific Society. It still survives and by publishing a quarterly periodical it disseminated scientific knowledge in the Czech lands.

Some time later, in 1818, the Bohemian National Museum was founded and received support from patrons of science. It also published a journal of scientific information. Neither of these journals, nor the ephemeral publications like *Krok*, edited by J. S. Presl, and Purkyne's *Ziva* had more than a local importance, or at most found readers among the Slavs of other lands.

With the opening of the Prague Technical High School in 1810, chemistry became more widely studied by Czech students, but facilities were very inadequate until late in the century. The demands of industry had, however, produced a sufficient number of Czech chemists by 1877 to warrant the issue of a new publication, *Chemické Listy*, which remained the chief repository for Czech chemical discoveries. A more technical *Chemicky Obzor* appeared in 1926.

In 1890 the Czech Academy of Science and Arts was founded and it too, issued a scientific *Bulletin*, and in 1929 the bilingual *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* made its appearance. By giving each month the researches of Czech chemists in either French or English this journal attempted to make their work better known to their colleagues abroad.

From 1918, when the nation regained its liberty, until 1938, when the Germans marched into Czechoslovakia, thousands of contributions to chemistry were made by hundreds of Czech chemists. Much of their work is of permanent value although it is not yet fully appreciated by the wider world of science. Even the work of two of the nation's outstanding chemists is still only partially appreciated. I refer to the discoveries of Brauner in several fields of inorganic chemistry and to the theoretical work of Wald which is still less known.

It is with the object of making their contributions to science better known that this sketch of their lives and work has been compiled.

August, 1943.

GERALD DRUCE.

A BRIEF SKETCH OF THE LIFE OF FRANTISEK WALD

Frantisek (or Francis) Wald was born at Brandysek, near Slany, in Bohemia, on January 9, 1861. Both his parents were of German origin, and he was their youngest child and only son. His father originated from Chemnitz in Saxony and became a foreman in the workshops of the Austrian State Railways at Slany. His mother came from Nydek (Neudeck); in the Carlsbad district of N.W. Bohemia.

In 1866, as a consequence of the Austro-Prussian war, the family moved to Kladno where young Frantisek had his early schooling. Kladno is purely Czech in character and though of German parentage the boy grew up in a Czech environment and went first to a private school and later to the local municipal school. Here he came under the instruction of a very good mathematician, Dr. Joseph Hálek, who was quick to recognise the boy's independence of mind and other unusual qualities and general outstanding ability. Hálek was an inspiring teacher and laid the foundation for Wald's scientific training and subsequently successful career. Wald always cherished the memory of his first mathematical master to whom he acknowledged his indebtedness.

When he was only nine years old his father died and from Kladno Wald went to Prague to continue his education at a Czech secondary school. However, as he was awarded a bursary by the State Railways that was tenable only at the German Grammar School in Míkulandská Street, he had to change over and attend that institution for several years. He was fortunately in coming under the attention of Dr. Joseph Richter, a German chemist of distinction and for whom Wald developed an admiration which he later expressed by dedicating his book, *Die Energie und ihre Entwertung* to him in 1889.

From the Prague German Grammar School, and upon Richter's recommendation, Wald went on to the Technical High School where he completed the usual courses in chemistry although he never passed any graduation examination. At that time (1882) it was not necessary to secure a degree in order to enter industry as a chemist or technologist and Wald had no difficulty in gaining an appointment as chemist to the Pražská Zelezárská Společnost Ironworks at Kladno. Indeed, four years later he became its chief chemist, a post he retained until 1908.

Wald thus spent twenty-six years engaged in the practice of chemical analysis and metallurgy. During this period he made a number of interesting and significant contributions to the advancement of applied science and these are still associated with his name, some indeed remain in use to this day. Wald was not only concerned with the evaluation of ores, minerals and metals, but also with such technical problems as combustion and thermal efficiency. In addition he made a careful study of the chemical principles underlying metallurgical practice and was thereby able to introduce a number of improvements in practical procedure, though the management was over-cautious and often hesitated to adopt the refinements and changes Wald advocated. Thus Wald's efforts to rationalise

the chemical production of iron and steel by controlling the proportion of carbon monoxide and dioxide produced during the reduction of iron ore did not meet with any immediate encouragement or response on the part of his employers. Eventually they recognised his services and realising that his investigations were leading him more and more into theoretical and physical chemistry and away from analytical work, they made provision for him to have relief from routine work to devote his attention to such problems. Previously he had only been able to do so in his scanty leisure.

Wald was thus able to publish various accounts (mainly in Czech and German) of his conceptions of the fundamental principles of chemistry. These were so unusual that at the time they attracted little attention, particularly as he often had to express them in obscure terms. Abstractors were unaware of their merit and tended to refer to them as "speculative," whilst editors were naturally disinclined to give prominence to views that they feared might prove absurd. They looked upon the matter from the standpoint that at any rate no epoch-making discovery was involved and any theoretical interpretation of known facts could await the verdict of philosophers of standing, particularly as Wald occupied no university chair of chemistry.

The late President Masaryk, then Professor of Philosophy at the Charles University of Prague was among those who realised the great significance of Wald's contributions to chemical philosophy and it was with the object of focussing attention upon them and of gaining for their author a position of greater standing, that he urged Wald's appointment to the post of Professor of Theoretical and Inorganic Chemistry at the Brno College of Technology in 1900. This proposal also had the strong support of Prof. E. Mach of Vienna, but their efforts were unsuccessful. Another appointment was made and Wald had to wait until 1908 before he obtained a professorship, this time at the České Vysoké Učení Technické, or Prague Technical High School.

In the meanwhile his attempts to treat the observed facts of science without reference to any hypothesis was beginning to attract outside attention among chemists and philosophers. When Wald's ideas were brought to his notice the German chemist, Ostwald, formed a very favourable opinion of them and he referred to them in his Faraday Memorial Lecture in London in 1904, in the following words :

"The question whether it is possible to deduce the stoichiometrical laws without the help of the atomic hypothesis has only been raised by other investigators in order to deny the possibility. So far as I am aware there exists only one man, F. Wald, who has worked on the question with the earnest hope of obtaining an affirmative answer . . .

. . . to him I owe first the idea that the definition of substances and elements is in a certain sense arbitrary, although helpful and convenient. This definition is a condensed expression of our methods of separating and purifying these bodies. To Wald I owe further the idea that the conception of a phase is a far more general one than that of a substance, and that the deduction of the laws governing the nature of substances must start from the conception of a phase . . ."

Wald's views to a large extent coincided with those of Prof. H. E. Armstrong and they received the warm support of Dr. J. Trevor in America and of Prof. P. Duhem of Bordeaux. On the other hand they came in for strong criticism from Prof. R. Nasini in Italy and from several German chemists. A lengthy attack upon them was made by O. de Vries² who objected to Wald's method of deducing stoichiometrical laws from facts alone and without reference to any atomic hypothesis. Wald's views were misrepresented into an intention to overthrow the whole atomic theory. In his reply³ Wald pointed out the limitations of the atomic theory, though he was conscious of its services in the development of chemistry both in helping to explain known facts and in stimulating fresh discoveries. But all theories are open to the danger that new facts may appear which cannot be fitted into the scheme demanded of the theory and this must then be discarded. Wald claimed that it was not necessary to assume the validity of the atomic theory in attempting to explain the fundamental principles of chemistry.

Ostwald, of course, strongly concurred with Wald's views and published them in his *Klassiker* and in his *Annalen der Naturphilosophie*. Another German, of lesser standing, Kuhn, engaged in a lengthy polemic with Wald during the years 1906-9⁴.

During the twenty years of his professorship at Prague Wald was twice Dean of Faculty of Chemical Technology and was for one period Rector of the College. He retired in 1928.

Whilst at Kladno, Wald had married and his family included four sons and a daughter. His wife died in 1908 and not long before his retirement he lost his eldest son and his daughter. In 1928 also, he had a stroke from which he never completely recovered. Leaving Prague he went to live in the country, near Vitkovice in Moravia, with his youngest son who held an appointment with the Vitkovice Ironworks. During his retirement Wald was able to maintain his interest in science and even continued the writing and publication of his philosophical conceptions of the fundamentals of chemistry, the last work appearing in 1929. In 1930 his friends and former students were preparing to honour his seventieth birthday when news came of his death.

Besides his major publications, most of which appeared in German journals, Wald wrote on a number of scientific and technical subjects in Czech. He contributed extensively to the authoritative Czech encyclopaedia, *Ottov Slovník*, and among the items from his pen are the articles dealing with Railways, Technology, the Bessemer Process and the Davy Safety Lamp.

Wald was undoubtedly one of the most original of Czech chemists and natural philosophers, and he is deservedly honoured by his compatriots.

(¹) *J. Chem. Soc.*, 1904, 85, 506.

(²) *Zeitschr. physikal. 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.

WALD'S CONTRIBUTIONS TO ANALYTICAL CHEMISTRY

Sixty years ago when Francis Wald commenced his career as chemist to the Pražská Železářská Společnost Ironworks at Kladno the importance of analytical practice was only beginning to be appreciated. From 1882 until 1908 Wald was engaged upon the examination of minerals and metallurgical products and although he is to-day best remembered for his contributions to theoretical and physical chemistry he also introduced a number of important advances into metallurgical chemistry, not all of which were published.

His first significant contribution was made in 1882 when, independently of Reinhardt, he replaced the earlier Penney-Kessler volumetric method for estimating iron by dichromate by the permanganate method, which he showed to be more reliable and more rapidly completed. His method is the one still in vogue to-day, and is too well known to need description, though few analysts are aware of its origin.

A few years later he elaborated a new method for estimating manganese in steels and other alloys. The method consists essentially in dissolving the metal and then oxidising the bivalent manganese to the dioxide with potassium permanganate in neutral solution. Any excess of permanganate is then reduced (to manganese dioxide) by means of alcohol and the total manganese dioxide is determined from the amount of iodine it sets free. The amount of manganese in the original metal is found after subtracting the quantity of permanganate used¹. This process, lengthy as it may seem, is still employed in metallurgical laboratories and has been the subject of recent discussion².

Wald also contributed to the methods of gas analysis, particularly in respect of industrial gases and those encountered in mines. He also adapted his own method to the estimation of carbon in iron and steel. Wald devised his own apparatus even though his method was similar to the better known one of Hempel. It consisted in measuring the varying pressures of a constant volume of gas as first one and then another of the constituents were successively absorbed by a suitable reagent. To find the amount of carbon in a sample of steel, the metal was dissolved in a mixture of sulphuric and chromic acids under reduced pressure. The carbon dioxide produced was absorbed and the consequent diminution in pressure was used to calculate the amount of carbon in the sample.

Wald was aware that many metals are able to dissolve oxygen. He devised an ingenious means for estimating the amount of his dissolved oxygen and described it to the International Chemical Congress at Berlin in 1903. It really depends upon an elaborate quartz apparatus that can be heated strongly and then cooled rapidly in solid carbon dioxide. A weighed amount of metal is heated in an atmosphere of hydrogen and the water formed condensed, again allowing a calculation to be made from the drop in pressure.

Another innovation, which seems strangely obvious to-day, was the use of a desiccator for hygroscopic substances formed are employed in analysis³.

Finally, mention must be made of his "graphical tables" for rapid calculation of results when conducting a series of similar estimations⁴.

To Czech scientific and technical literature Wald contributed accounts of advances in his own country and abroad and directed attention to contemporary tendencies, such as the extended use of aluminium and to the utilisation of by-products⁵.

Docent Dr. Willi Pabst z Univerzity ve Stuttgartu je autorem stati uvedené na str. 52. sjezdu chemických společností, konaného ve dnech 17.-20. září 2000 v Českých Budějovicích.

Jeho text byl doplněn panelem v němž je věnována pozornost prof. F.Waldovi.

(¹) Klima. *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 and 365; see also *Collection*, 1931, *3*, 49.

S17 FRANTIŠEK WALD AND THE EARLY TWENTIETH CENTURY MIXTURE THEORIES

WILLI PABST, EVA GREGOROVÁ,
and EVA TÝNOVÁ

Department of Glass and Ceramics, ICT Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic, e-mail: pabstw@vscht.cz

The concept of general mixtures, though occurring in natural philosophy since Anaxagoras¹, has become a concept of exact science as late as 1957, when Truesdell formulated his "principle of superposition"². Mixtures in this relatively new general sense comprise single-phase mixtures (gas mixtures, liquid solutions, glasses and mixed crystals, i.e. solid solutions) as well as multiphase mixtures (suspensions, emulsions, granular and porous systems, composite solids) including their counterparts in the colloidal size range (sols, gels, smokes, fogs, foams and nanocomposite solids). With this notion of a mixture, which is based on continuum mechanics and thermodynamics ("ational thermomechanics"), the properties of the constituents are taken to be primitive quantities without recourse to whether or how they can be measured. The adequate interpretation and exploitation of this fact is given by the "principle of mixture invariance" found by Samohýl and Sílhavý³ in 1990. The immense interest in colloid science at the beginning of the 20th century was one of the driving forces towards a more general conception of mixtures, emphasizing the crucial role of interfaces in disperse systems and the analogies with the kinetic theory of gases^{4,5}. In 1902 Duhem formulated his neo-Aristotelian view of mixtures⁶, which is in many aspects remarkably close to modern views, with a continuous transition from chemical compounds via non-stoichiometric and metable phases to nanocomposites and "purely mechanical" mixtures. Modern materials science with its non-equilibrium processing methods and high-performance equipments can readily produce many of the intermediate materials between chemical compounds and "purely mechanical" mixtures⁸.

A different, but closely related, driving force on the way to the new mixture theories was the clarification of the concept and notion of "phase". This has been done originally by Gibbs⁹ in 1876, but shortly afterwards the idea as well as Gibbs' method of using geometry in chemistry was taken up and propagated by František (Franz) Wald (1861–1930). With his large amount of practical experience and detailed knowledge concerning mixtures of metals (alloys), gained during his employment as a chief chemist at the Poldi metallurgical works at Kladno, he was not inclined to accept the simplifying views on mixtures held by the majority of chemists of his time. Reviving older views of Berthollet¹⁰ and methods of Richter¹¹ and closely referring to Gibbs, Wald developed an abstract continuum chemistry that culminated in his work "Chemistry of Phases"¹² in 1918. Based on Wald's published papers^{13–20}, his book on phase chemistry¹² and his correspondence with

Gibbs, Duhem and others²¹, the present study gives a brief account of Wald's role in the development of 20th century mixture theories. It is shown that – despite of Wald's too polemical rejection of atomism – his work has gained new acuity by the recent achievements in theory (rational thermomechanics) and practice (materials science and technology).

LITERATURA

1. Anaxagoras: Fragmente, pp. 156–229. In: *Die Vorsokratiker II – Greek and German* (ed. and transl. J. Mansfeld). Philipp Reclam Jun., Stuttgart 1993.
2. Truesdell C.: Rend. Accad. Lincei 22 (8), 33–88 and 158–166 (1957).
3. Samohýl I., Sílhavý M.: Arch. Rat. Mech. Anal. 109, 299 (1990).
4. Ostwald W.: *Grundriss der Kolloidchemie*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1912.
5. Zsigmondy R.: *Kolloidchemie* (5th edition). Verlag Otto Spamer, Leipzig 1925.
6. Einstein A.: Ann. Physik 19, 289 (1906) and 34, 591 (1911). In: *Investigations on the Theory of Brownian Movement* (ed. R. Fürth). Dover, New York 1956.
7. Duhem P.: *Le mélange et la combinaison chimique – Essai sur l'évolution d'une idée* (1902). (Texte revu par I. Stengers). Fayard, Paris 1985.
8. Suryanarayana C. (ed.): *Non-Equilibrium Processing of Materials*. Pergamon, Amsterdam 1999.
9. Gibbs J. W.: On the equilibrium of heterogeneous substances (1876). In: *The Scientific Writings of J. W. Gibbs*. Vol. 1. Longmans, London 1906. In German: in: J. W. Gibbs: *Thermodynamische Studien* (transl. W. Ostwald). Leipzig 1892.
10. Wald F., in: *Annalen der Naturphilosophie*. Erster Band. (ed. W. Ostwald), (15–19, 182–216). Verlag von Veit & Comp., Leipzig 1902.
11. Ostwald W.: Ein österreichischer J. B. Richter (1907). In: *Die Forderung des Tages* (W. Ostwald). Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1910.
12. Wald F.: *Chemie fast* (Chemistry of Phases, in Czech). Česká akademie věd a umění, Prague 1918.
13. Wald F.: Z. Phys. Chem. 18, 337 (1895); 19, 607 (1896).
14. Wald F.: J. Phys. Chem. 1, 21 (1896–97).
15. Wald F.: Z. Phys. Chem. 22, 253 (1897); 23, 78 (1897).
16. Wald F.: Z. Phys. Chem. 24, 315 (1897).
17. Wald F.: Z. Phys. Chem. 24, 633 (1897).
18. Wald F.: Z. Phys. Chem. 25, 525 (1898).
19. Wald F.: Z. Phys. Chem. 28, 13 (1899).
20. Wald F.: Chem. Listy 3, 281 (1909).
21. Pinkava J. (ed.): *The Correspondence of the Czech Chemist František Wald with W. Ostwald, E. Mach, P. Duhamel, J. W. Gibbs and other Scientists of that Time*. Academia, Prague 1987.

FRANTIŠEK WALD
AND THE
EARLY TWENTIETH CENTURY MIXTURE THEORIES

WILLI PABST, EVA GREGOROVÁ, EVA TÝNOVÁ

Department of Glass and Ceramics,
ICT Prague, Technická 5, CZ – 166 28 Prague 6

Poster presented at the 51th Meeting of the Czech Chemical Societies,
České Budějovice, 17–20 September 2000

Conclusion: Wald's Ideas in the Light of Contemporary and Modern Science

Wald's principal scientific aim, the construction of a chemistry without recurrence to the atomic hypothesis, appears as a consequence of his practical experience as a metallurgist. Wald's rejection of the chemistry of pure substances as an unrealistic idealization, which might be a consequence of his broad experience with natural raw materials, culminated in his chemistry of phases. Based on Gibbs' conception of phases and Mach's hints to use polydimensional spaces, Wald constructed an abstract chemistry more geometrico. He proceeded in the tradition of Richter and Berthollet and came close to ideas of Duhem. Duhem's view is essentially the view of modern continuum thermomechanics: "The terms "atom" and "moleculé" are merely convenient for visualizing the rules of definite combination and need not be thought of as denoting corpuscles [...]" (Truesdell, 1969). Wald aimed at replacing the atomistic deduction of the basic stoichiometric laws by a deduction from thermodynamics. This program was unsuccessful. With respect to the law of multiple proportions already Duhem wrote: "La loi des proportions multiples ne peut être ni vérifiée, ni contredite par la méthode expérimentale; elle échappe aux prises de cette méthode." (Duhem 1902) and, more recently, Truesdell commented the law of definite proportions, with the lapidary statement, that "this famous law of stoichiometry is no more than a simple consequence of linear algebra" (Truesdell 1969). A consequent mathematization of chemistry was Wald's, Gibbs' and Duhem's aim. Wald's mathematical knowledge was not sufficient to match this program. He admitted, "dass die Prüfung meines Gedankenganges durch geübtere Mathematiker für die Weiterentwicklung meiner Theorie von grossstem Werte wäre" (Wald 1895). Gibbs and Duhem laid important fundamentals for the development of rational thermomechanics by combining continuum mechanics with thermodynamics. But it was not before Truesdell's work on rational mixture theory (Truesdell 1957) that chemistry could be included in this framework.

The programmatic vision of a mathematical chemistry of mixtures without recourse to the atomic hypothesis and based on thermodynamics – then considered as illusionary, propagated but not fulfilled by Wald – has been to a large degree fulfilled in the second half of the 20th century in so-called rational thermomechanics. Wald's contemporaries Gibbs and Duhem were among the most important pioneers of this branch of science.

Development of Wald's Ideas until his "Chemie fasi" (1918)

- Until 1892 Wald is convinced of the necessity of the atomic hypothesis in chemistry:

"Ich habe mir verschiedentlich Mühe gegenommen, mich in der Chemie von der Atomhypothese zu emanzipieren, aber ohne Erfolg; es ist nicht zu leugnen, daß diese Hypothese der Chemie immer noch vorzügliche Dienste leistet." (Wald in a letter to Mach, 14 March 1892)

- Since 1893 Wald thinks to be able to build up a theory of nonatomic chemistry:

"Es ist jetzt gelungen die atomistische Hypothese in der Chemie sowohl als in der Physik durch eine von jeder Hypothese freie streng logische Deduktion aus dem Gesetz der Erhaltung der Masse und der Energie, sowie dem Entropiegesetz ersetzen zu können." (Wald in a letter to Duhem, 13 February 1893)

- In 1910 Wald considers his program of a new theory of chemical phenomena to be finished:

"[...] ich hoffe jetzt bestimmt, dass meine 17-jährige Odyssea nach der neuen Theorie chemischer Erscheinungen zu Ende ist. Alles klappt wunderbar, ich werde mit der Ernte gar nicht fertig." (Wald in a letter to Mach, 16 May 1910)

- Influenced by Gibbs' work "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances" (1876–1878), which he knew from Ostwald's translation (1892), Wald develops an abstract chemistry of phases ("Chemie fasi", Prague 1918, in Czech), in which he makes extensive use of geometry and polydimensional spaces (following Mach).
- Similar to his historic predecessors, Richter and Berthollet, Wald declared (still in 1916) that new atomistic revelations and his own investigations miss any relationship.

Yoshivuki KIKUCHI
THE UNIVERSITY OF TOKYO

Department of History and
Philosophy of Science
College of Arts and Sciences
3-8-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153, JAPAN
Telephone: (03)3467-1171
Fax: (03)3467-2568

東京大学
教養学部科学史科学哲学教室
〒153 東京都目黒区駒場3-8-1
電話 (03)3467-1171
FAX (03)3467-2568

Fait début novembre 96
11 SEPT 1996

Tokyo, le 5 septembre, 1996

Madame la Conservatrice,

Je vous remercie vivement de votre réponse très aimable du 24 juillet.

Après avoir lu votre lettre, j'ai l'honneur de vous prier de bien vouloir microfilmier les treize lettres de Frantisek Wald à Duhem que votre archive possède et m'envoyer ce microfilm.

Comme je l'ai écrit dans ma lettre dernière, je suis prêt à payer toute la dépense concernant ce service par mandat postal. Je vous donc serais reconnaissant de bien vouloir m'expédier un devis estimatif par télécopie. Le numéro en est: 81-3-3387-9955.

En vous remerciant par avance, je vous prie d'agréer, Madame la conservatrice, l'expression de mes sentiments reconnaissants et dévoués.



Yoshivuki Kikuchi

Yoshivuki Kikuchi

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE



N° 95. — Calcul du nombre des constituants indépendants d'un système de corps; par M. Louis DUBREUIL.

(24.9.1920).

Il n'existe, à ma connaissance, aucune règle pratique permettant de déterminer le nombre des constituants indépendants d'un système quelconque de corps. Les divers ouvrages qui traitent de la question à propos de la règle des phases se bornent à donner, à titre d'exemple, quelques cas classiques très simples, comme celui du système CO^3Ca , CO^4 , CaO ; mais aucun n'indique un procédé général de calcul s'appliquant aux cas les plus compliqués. L'objet de la présente note est de combler cette lacune, en utilisant une méthode mathématique très élémentaire.

Soit un système de corps en contact S; il est complètement défini au point de vue chimique si l'on connaît la nature et la masse de chacune des espèces chimiques qui le constituent: soient donc $C_1 C_2 \dots Ca$ les corps, $m_1, m_2 \dots m_n$ leurs masses respectives. Lorsque des réactions se sont produites dans le système S, il se transforme en un autre système S' formé de corps $C'_1 C'_2 \dots C'_{n'}$ avec les masses respectives $m'_1, m'_2 \dots m'_{n'}$ puis en un système S'', etc.

Toute transformation est d'ailleurs représentable par des formules de réaction qui permettent d'établir des relations linéaires entre les masses des corps réagissants et celles des produits de la réaction. On pourra ainsi, par exemple, exprimer le passage du système S au système S' par des équations telles que:

$$(1) \quad \left| \begin{array}{l} m_1 = b_1^1 m'_1 + b_1^2 m'_2 + \dots + b_1^{n'} m'_{n'} \\ m_2 = b_2^1 m'_1 + b_2^2 m'_2 + \dots + b_2^{n'} m'_{n'} \\ \dots \\ m_n = b_n^1 m'_1 + b_n^2 m'_2 + \dots + b_n^{n'} m'_{n'} \end{array} \right.$$

qui définiront une substitution linéaire des variables m par les variables m' .

Dans toutes les transformations, en vertu du principe de la conservation des corps simples, la nature et la masse des corps simples composants sont restées invariables. Désignons par $S_1 S_2 \dots S_K$ les corps simples constituants des systèmes $S, S', S'',$ etc., par $p_1 p_2 \dots p_K$ leurs masses respectives.

On pourra exprimer les masses $p_1 p_2 \dots p_K$ en fonction des masses m des corps C du système S :

$$(2) \quad \left| \begin{array}{l} p_1 = a_1^1 m_1 + a_1^2 m_2 + \dots + a_1^n m_n \\ p_2 = a_2^1 m_1 + a_2^2 m_2 + \dots + a_2^n m_n \\ \dots \dots \dots \\ p_K = a_K^1 m_1 + a_K^2 m_2 + \dots + a_K^n m_n \end{array} \right.$$

Pour écrire les équations analogues dans le système S' , il suffira d'effectuer sur ces équations (2) la substitution linéaire définie par les équations (1). De même pour toutes les autres transformations possibles.

On peut d'ailleurs effectuer le calcul inverse et déduire par exemple les masses m des masses p , les coefficients constants des relations étant déduits des coefficients numériques figurant dans les formules des corps C .

Le nombre des constituants indépendants du système est le nombre des variables indépendantes en fonction desquelles on peut exprimer les masses m , ou, ce qui revient au même, les masses p . Or les équations (2) constituent un système de K formes linéaires à n variables. D'après la théorie des formes linéaires, elles sont exprimables en fonction d'un nombre de variables indépendantes égal à l'ordre de leur déterminant principal. Pour avoir le nombre de constituants indépendants, il suffira donc de chercher l'ordre de ce déterminant.

Dans ce but, on formera le tableau rectangulaire (K lignes, n colonnes):

$$(3) \quad \left| \begin{array}{cccc} a_1^1 & a_1^2 & \dots & a_1^n \\ a_2^1 & a_2^2 & \dots & a_2^n \\ \dots \dots \dots \\ a_K^1 & a_K^2 & \dots & a_K^n \end{array} \right|$$

et, par suppression d'un nombre convenable de lignes ou de

colonnes, on en déduira des déterminants. Le déterminant principal est le déterminant non nul, d'ordre le plus élevé ainsi calculé.

On peut d'ailleurs simplifier considérablement le calcul en évitant la complication qui résulte de l'évaluation des coefficients a .

Dans ce but désignons par $A_1 A_2 \dots A_K$ les poids atomiques des corps $S_1 S_2 \dots S_K$ et écrivons les formules chimiques et les poids moléculaires des corps $C_1 C_2 \dots C_n$.

$$\begin{aligned} C_1 \text{ a pour poids moléculaire } M_1 \text{ et pour formule...} & S_1^{a_1^1} S_2^{a_1^2} \dots S_K^{a_1^n} \\ C_2 \text{ a pour poids moléculaire } M_2 \text{ et pour formule...} & S_1^{a_2^1} S_2^{a_2^2} \dots S_K^{a_2^n} \\ \dots \dots \dots & \dots \dots \dots \\ C_n \text{ a pour poids moléculaire } M_n \text{ et pour formule...} & S_1^{a_n^1} S_2^{a_n^2} \dots S_K^{a_n^n} \end{aligned}$$

Le coefficient a_1^1 exprime la concentration de S_1 dans C ; a_1^2 celle de S_1 dans C_2 . En général a_t^r exprime la concentration de S_t dans C_r qui a pour formule :

$$S_1^{a_1^r} S_2^{a_2^r} \dots S_t^{a_t^r} \dots S_K^{a_K^r}$$

On déduit immédiatement de là la relation :

$$a_t^r = a_t^r \frac{A_t}{M_r}$$

Si nous effectuons le remplacement des coefficients a dans le tableau (3) celui-ci deviendra :

$$\left| \begin{array}{cccc} \frac{A_1}{M_1} a_1^1 & \frac{A_1}{M_2} a_1^2 & \dots & \frac{A_1}{M_n} a_1^n \\ \frac{A_2}{M_1} a_2^1 & \frac{A_2}{M_2} a_2^2 & \dots & \frac{A_2}{M_n} a_2^n \\ \dots \dots \dots & \dots \dots \dots & \dots \dots \dots \\ \frac{A_K}{M_1} a_K^1 & \frac{A_K}{M_2} a_K^2 & \dots & \frac{A_K}{M_n} a_K^n \end{array} \right|$$

Pour la recherche du déterminant principal, il suffit de s'assurer que le déterminant examiné est nul ou non : on peut donc supprimer sans inconveniant pour cette recherche le facteur A_1 à tous les éléments de la première ligne, A_2 à tous ceux de la deuxième A_K à ceux de la K ème; de même on peut faire disparaître

les facteurs $\frac{1}{M}$ communs à tous les termes d'une même colonne. Le tableau devient ainsi :

$$\left| \begin{array}{cccc} \alpha_1^1 & \alpha_1^2 & \dots & \alpha_1^n \\ \alpha_2^1 & \alpha_2^2 & \dots & \alpha_2^n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_K^1 & \alpha_K^2 & \dots & \alpha_K^n \end{array} \right|$$

Il est formé avec les exposants numériques des symboles des corps simples S dans la formule des corps C, c'est-à-dire avec des nombres entiers généralement très simples; dans la première ligne figurent les exposants de S_1 dans les formules des n corps C; dans la deuxième ceux de S_2 , etc. La recherche porte donc en général sur des nombres très simples. On obtient ainsi la règle pratique suivante :

On forme un tableau rectangulaire, en écrivant sur la première ligne les exposants numériques du corps simple S_1 dans la formule des divers corps C qui constituent le système étudié; sur la deuxième ligne on écrit de même les exposants du corps S_2 , et ainsi de suite pour tous les corps simples du système. Du tableau ainsi construit, on déduit par la suppression de lignes ou de colonnes, un certain nombre de déterminants qu'on calcule. Le nombre de constituants indépendants est l'ordre du déterminant non nul, le plus élevé.

Soit, par exemple, le système classique $\text{CO}_3\text{Ca}, \text{CaO}, \text{CO}_2$. On écrira :

	CO_3Ca .	CaO .	CO_2 .
C.....	1	0	1
O.....	3	1	2
Ca.....	1	1	0

On a d'abord un déterminant du troisième ordre :

$$\left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 1 \\ 3 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{array} \right| = 3 - 1 - 2 = 0$$

Le système a donc moins de 3 constituants indépendants. Si l'on

passe maintenant aux déterminants du deuxième ordre, on constate qu'ils sont généralement différents de zéro. Ainsi :

$$\left| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 3 & 1 \end{array} \right| = 1$$

Le système a donc deux constituants indépendants.

Remarque. — La marche suivie montre que le nombre des constituants indépendants est au plus égal au plus petit des nombres K ou n, c'est-à-dire des corps simples composants ou des espèces chimiques qui forment le système.

Il importe d'ailleurs de bien tenir compte dans la construction du tableau, des corps composant le système S.

Soit, par exemple, le système classique $\text{HI}, \text{H}_2, \text{I}_2$. On a le tableau :

	H.I.	H ₂	I ₂
H.....	1	2	0
I.....	1	0	2

et l'on trouve immédiatement un déterminant non nul du deuxième ordre, par exemple :

$$\left| \begin{array}{cc} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{array} \right| = 4$$

Le système a donc en général deux constituants indépendants. Mais, dans les expériences classiques de M. Lemoine, on mettait en expérience une certaine masse d'acide iodhydrique. Le tableau doit alors être modifié de la façon suivante :

	H.I.
H.....	1
I.....	1

ce qui démontre que, dans le cas présent, on a un seul constituant indépendant.

Des considérations analogues peuvent intervenir pour diminuer le nombre des constituants pour des proportions convenablement choisies des corps mis en réaction. Ainsi le mélange équimoléculaire d'hydrogène et d'iode, également étudié par M. Lemoine, se comporte exactement comme l'acide iodhydrique, et n'admet par suite qu'un seul constituant, bien que le calcul en indique deux dans le cas général.

CHIMIE PHYSIQUE. — Détermination du nombre des constituants indépendants d'un système de corps. Note de M. LOUIS DUBREUIL, présenté par M. H. Le Chatelier.

Le nombre des constituants indépendants d'un système de corps est le nombre de variables indépendantes en fonction desquelles on peut exprimer les changements de la composition chimique du système.

Soit un système de corps en contact, renfermant comme composants les corps simples S_1, S_2, \dots, S_k dont les masses respectives sont p_1, p_2, \dots, p_k .

Dans l'un de ses états, le système est formé des corps purs C_1, C_2, \dots, C_n avec les masses respectives m_1, m_2, \dots, m_n . On peut évidemment exprimer les masses p en fonction des masses m ou inversement, de sorte que le nombre de variables indépendantes est le même pour les masses m ou les masses p . Écrivons donc l'expression de ces dernières

$$(1) \quad \begin{cases} p_1 = a_1^1 m_1 + a_1^2 m_2 + \dots + a_1^n m_n, \\ p_2 = a_2^1 m_1 + a_2^2 m_2 + \dots + a_2^n m_n, \\ \dots \\ p_k = a_k^1 m_1 + a_k^2 m_2 + \dots + a_k^n m_n, \end{cases}$$

les coefficients a représentant les concentrations des corps simples dans les corps purs C .

Les relations (1) constituent un système de p formes linéaires dont le nombre de variables, égal à celui des corps C , dépend des transformations subies par le système de corps étudié; le nombre de variables indépendantes, en tout cas, est parfaitement déterminé; c'est l'ordre du déterminant principal du système de formes linéaires (1).

Il suffira donc de former le Tableau rectangulaire

$$(2) \quad \begin{vmatrix} a_1^1 & a_1^2 & \dots & a_1^n \\ a_2^1 & a_2^2 & \dots & a_2^n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_k^1 & a_k^2 & \dots & a_k^n \end{vmatrix}$$

et de chercher l'ordre du déterminant le plus élevé, et différent de zéro, qu'on peut en déduire: c'est le nombre cherché.

Il est d'ailleurs facile d'éviter la petite complication résultant de l'emploi des concentrations a . Désignons par A_1, A_2, \dots, A_k les poids atomiques de S_1, S_2, \dots, S_k ; par M_1, M_2, \dots, M_n les poids moléculaires de C_1, C_2, \dots, C_n et soit par exemple $S_1^{x_1}, S_2^{x_2}, \dots, S_k^{x_k}$ la formule moléculaire de C_r .

Le corps simple S_r ayant pour exposant dans la formule x_r , sa concentration a_r^r est donnée par la relation

$$a_r^r = x_r^r \frac{A_r}{M_r}.$$

On peut ainsi remplacer les coefficients a par leurs valeurs dans le Tableau (2). On constate alors que les termes d'une même ligne renferment tous le même facteur A et ceux d'une même colonne le même facteur $\frac{1}{M}$. On peut les supprimer sans inconvénient pour la recherche du déterminant principal, de sorte que le Tableau (2) devient le Tableau

$$(3) \quad \begin{vmatrix} x_1^1 & x_1^2 & \dots & x_1^n \\ x_2^1 & x_2^2 & \dots & x_2^n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_k^1 & x_k^2 & \dots & x_k^n \end{vmatrix}$$

Il ne renferme plus que les coefficients x , c'est-à-dire des entiers très simples, avec lesquels le calcul est généralement très facile.

De là la règle pratique suivante:

Etant donnée la nature des corps purs composant un système, on forme un Tableau rectangulaire en écrivant sur la même ligne les exposants numériques du symbole d'un même corps simple dans la formule de tous les corps du système; puis on cherche l'ordre du déterminant le plus élevé, et différent de zéro, déduit de ce Tableau: c'est le nombre des constituants indépendants.

Ainsi, pour le système classique $\text{CO}_2\text{Ca}, \text{CaO}, \text{CO}_2$, le Tableau est

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 3 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

Le déterminant du troisième ordre est nul; ceux du deuxième ordre ne le sont pas; donc le système renferme deux constituants.

Il est bon d'observer que la règle précédente donne le nombre de constituants dans le cas le plus général, et que ce nombre peut se trouver réduit dans des cas particuliers.

(27.11.1900) 59
 certifikát
 Pouhá můj kruh
 K práci pane Louis Dubreuil.
 M. F. Wahl.

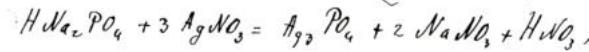
Neobvykle elegantní způsob, jímž řešil L. Louis
 Dubreuil svůj problem¹⁾ poskytuje mi možnost dlech odvozit
 novým způsobem některé výsledky mých starších
 prací, které jsou patrně mnoho známých. Výsledkem
 ze práce p. L. Dubreuil o správném rozdílu vzniklých vzniklých
 ještě zapisuje správné, ale nemovné, výslovně jsem
 je ve formě inversní již roku 1897²⁾.

1) Calcul du nombre des constituants indépendants d'un
 système de corps. Soc. Chim. 4e sé. T XXVII 1900, pag 809

2) Die chemischen Proportionen. Z. f. phys. Ch. 22, pag 262.
 prace E. G.

L. Dubreuil
 práce
 neznámá
 a abydlo, když je vzniklo mnoho

Léguemé rovnice byly součásti obecné, musí být počet místek K rovnice
 Léguemé chemickou rovnici jakožto (nebo větší nebo menší) lze napsat



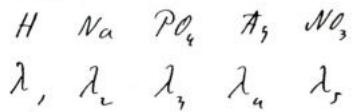
Její ještě počet n látka (des espèces chimiques) rovnice nebo
 místek mezi počet K součástí (des corps simples composants)

stejně místek n=5, tedy K=5) a přiřízené - li PO₄ a NO₃ za
 součástí. Tuto ještě n tabulem rectangulaire pane
 Dubreuilu (pag 272) lze determinant (le déterminant
 principál) nazývat stupněm iterečkou:

1	0	0	0	1	(d)
2	0	0	1	0	(Na)
1	0	1	0	0	(PO ₄)
0	1	3	0	0	(Ag)
0	1	0	1	1	(NO ₃)

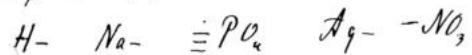
Klavír determinant (le déterminant principal) ještě
 stupně iterečkou. Výjimečně - li souvislost mezi členy
 lze toto tabule dle rádku, obdržíme rovnice na
 zpětnou (2) ~~obrátku~~ v práci pane Dubreuilu, jimiž

vydvořivé princip de la conservation des corps simples, alež
černejšího složení, mají dve vlastnosti
je součástí

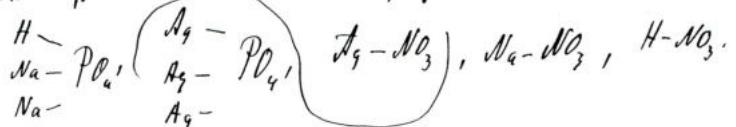


při čemž polohy libovolné $\lambda_i = +1$, a možná i jiné
 $\lambda_1 = +1, \quad \lambda_2 = -3 \quad \lambda_3 = +1 \quad \lambda_4 = -1.$

číslovačka počtu



a tato výpočtu podle základního pravidla takto:



Váží jíme též válacec, ale k valencím dojdeme jen takto,

Když obecně se rovniciemi chemickými, ne mít, vystýky
je součástí odstíl (K^2n), a kde všechny pravky
jsou rovné na pravky jiné.³⁾

3) F.W.G. Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie.

Zf.phys. Obs. 26, pag. 77. Práce ČStA.

Wykazem uvažovat: k int. společné reakci sloučenin
 $HCl, H_2O, H_2S, PO_4, PO_3S, PO_4H_3, PSO_3H_3$

že má pro pravky



čísla $-1 - 1 - 2 - 5 + 5$

že zde libovolná pravka je libovolná. Z toho tak vystýky
obecně využívají neobsah sloučenin.

Systému si myslí, že se připravuje substrukce les corps
 $C_1C_2...C_n$ du systému S' je propravky, když všechny v systému S'
jsou rovné sloučeniny jen latky, nebo sloučené.

Můžeme pak myslit, že sloučeniny latek $C_1'C_2'...C_n'$ systému S' rovněž

$$I_1 = C_1' + C_2' + \dots + C_n'$$

$$(II) \quad I_2 = C_1'^2 + C_2'^2 + \dots + C_n'^2$$

$$I_n = C_1^{n'} + C_2^{n'} + \dots + C_n^{n'}$$

Zde znau I_1, I_2, \dots, I_n , respektive jednotky váhy des corps C_1', C_2', \dots, C_n' ,
buď v reálné stříni (naří ~~zde~~ rovné jednotce gramu)

nebo rozdílu (naří rovné gramu vždy molekulový rozdíl).
Když jednotku ~~zde~~ sloučeninové hmotnosti čistého ještě).

Les corps $C_1, C_2 \dots C_n$ představujeme si všem jakožto fyziologické organy, čili jde o fáze ve smyslu Gibbsově.

Složené ježich A, B, C, D, E jsou při vývoji za daného dne, ale obecně vžato, jejich složení nemění, myží proměnitivo, ovšem s jistými mezičekami, které neznáme. Nevíme také, které složky C mají největší význam.

Na rozdíl od fází např. A , nebo B , nebo C atd. Souběžně dochází k rozvoji nových orgánů, když k nim mohou zavazovat nové funkce, a tedy nové Systemy.
Myslela bych na Ze mnoha vývojových stadijních složek, které jsou všechny v rámci C vývojově související. Tedy C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 a další, které jsou v rámci C vývojově související. Tedy C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 a další, které jsou v rámci C vývojově související.
Neznáme (1) práva Lubenského mezi chemické přeměny
těch složených látek, kterých se mění časem životního cyklu, pročež což je v každou přírodní nebo zpětnou, reakce
že ovšem nemusí být jednoduchá, myží mohou se kličit, z rady reakcí postupně za sebou provádět, takže mezi zpětnou a uplnou opakují, a neopakují
na nichž se vznikají. Práky se přitom nemusejí objevit ani jako mezi zpětnou. Ostatně mohou mezi látkami $C_1, C_2 \dots C_n$ vzniknout i tak, že na konci jedné polohy

$m_1 = 0, m_2 = 0 \dots m_n = 0$. Můžeme takové reakce
továdat, aniž bychom znali proty.

U těžové situaci byly nejpravdovější důvody do
něj Hanns Boylein a Lavoisierem. Prezvali s látkami,
ichy složení bylo jiné úplně neznáme' co do kvality i
kvantit protila, ale chemické zákony plně stejně
akto dnes. Tak se tehdy projevovaly tyto zákony?

K studiu této otázké zmiňme svou předchozí ^{kontakty},
 když odkázeme systém S' ještě upřesnějšímu.
 Výsledek upřesnení (typografie)
 Les corps C_1, C_2, \dots, C_n systém S jsou využívány homogenní, ale chemicky odlišné
 a tedy mohou reagovat chemicky, jiná tedy je soubor C_1, C_2, \dots, C_n
 a funkce ψ_{char} aleží již na latice ~~S~~ ^{fizické}.
 Když ježíci mohou mít různou vlastnost
 C_1, C_2, \dots, C_n systém S' . Rovnice které propínají takovou
 latice latice C_1, C_2, \dots, C_n systému, při níž se trochu jin
 všechny latice systému S' nazveme ~~členy~~ ^{členskou} fundamentalními.
 Vyjádříme je zase pomocí (I) mnoho ^{homogenní} ~~homogenní~~; kde
 pak na pravé straně mezi množství veličiny \mathcal{L} vystupuje