

Prof. Dr. Alexander Findlay
an der Universität Aberdeen

2. Auflage
/ nach der 5. englischen Ausgabe /
deutsch
von

Max Albert Bredig, Karlsruhe.

Mit 158 Figuren u. amf 3 Tafeln.

1925.

Leipzig Verlag von Joh. Ambrosius Barth.
Seite 62:

Sechstes Kapitel. Lösungen. Definition.

In allen Fällen, die wir im vorhergehenden behandelt haben, bestanden die verschiedenen Phasen - mit Ausnahme der Dampfphase - aus einer einzigen Substanz von bestimmter Zusammensetzung, oder sie waren bestimmte chemische Individuen. //

2/

2/ Ein chemisches Individuum ist ein Stoff, der als Phase von konstanter Zusammensetzung erhalten bleibt, wenn wir seine Zustandsbedingungen /Temperatur, Druck und Zusammensetzung der anderen gegenwärtigen Phasen/ stetig innerhalb eines gewissen Umfangs /des Existenzgebietes dieses Stoffes/ verändern. // Wald, Zeitschr. physikal. Chem., 1897, 24, 648./

(neg. koncepto)

n 1899 58

220

244

220

stauou, taví-li se pouhý práškovitý karbid, kde oblouk elektrický nekoná žádné práce chemické, nybrž projevuje pouze účinek thermický.

Do peci spotřebováno 281,8 kg karbidového prachu a vyrobeno 278,3 kg karbidu; opal činil pouze 0,45 kg, čili nebyl skoro žádny, jak bylo lze očekávat. Celý blok vyroben za $3\frac{1}{2}$ hodiny, byl 47 cm vysoký a vážil 278,3 kg. Po dobu tavení byla síla proudu 3400 amp., napětí 40 volt, což se rovná 136 KW a připadá tudíž na 1 KW a den 14 kg taveného karbidu.

Z chemické laboratoře továrny na karbid výpenatý v Lobbvicích.

Jak vzniká pojem lučebné součásti?

Napsal F. Wald na Kladně.

1. Přítomná práce podívá stručný přehled úvah, k nimž dosel jsem as před půl rokem a které uvářeně budou v původním znění později v cizině.

Pokud sahají prameny, základem všech názorů alchimických i lučebných byl pojem *součásti*. Dle Aristotele všecky látky „složeny“ jsou z vody, ohně, vzduchu a země; alchimisté přičinili k tomu sůl a síru, po případě rtuf a olej, až Boyle definoval součásti ve smyslu úplně moderním. Veliký převrat za Lavoisiera zakládal se na užití method vážkových, ale jinak postavil v teorii Stahlové vlastně jen kyslík za flugiston, jež nebylo lze dále podržeti, jelikož měl by váhu zápornou. Podnes chemie bývá definována za nauku o součástech a představou tou každý chemik tak jest proniknut, že při pohledu na látku nějakou nejprve vždy táže se po složení její.

Ačkoli již dlouho chovám nedůvěru ku všem názorům bežným a skepsí tou často veden jsem byl k důsledkům, jež stanovisko moje osprávědlovaly, přece stejně jako každý chemik jiný dlouho neoprávnil jsem se pochybovat o samospasitelnosti základního toho pojmu chemického.

Mně, jako chemikům vůbec, zdál se pojem ten do nedávna stejně základním jako na př. pojem času nebo délky; sotva však pochybnost moje počaly dosahovati až i k pojmu tomuto, rozplynul se mi pod rukou a objevil se nade všecky obavy moje chutrným. Nemyslím a nedoufám, že pojmu toho brzo se zbavíme, ale tolik troufám si prokázati, že neznalost slabých stránek jeho jest pramenem četných svízel v názorech chemických.

2. Mysleme si řádu látek různých A, B, C, . . .

Aby čtenář nevesel v pokusu k písmenám tém přimyslit si hned vzorce, tedy prosím jej, aby si představil, že pokusy konám já

Lith. chemide, halva. ročn. 24. řka. 220-224
a 241-244

(neg. koncepto)

n. 1899.

n. 1899

58

Zapojení 15. 3. 56. do výběru.

T.

natál n. 5. 56.

" 5. 6. 56 do Záložníku

stanou, taví-li se pouhý práškovitý karbid, kde oblouk elektrický nekoná žádné práce chemické, nýbrž projevuje pouze účinek thermický.

Do peci spotřebováno 281·8 kg karbidového prachu a vyrobeno 278·3 kg karbidu; opal činil pouze 0·45 kg, čili nebyl skoro žádný, jak bylo lze očekávat. Celý blok vyroben za $3\frac{1}{2}$ hodiny, byl 47 cm vysoký a vážil 278·3 kg. Po dobu tavení byla síla proudu 3400 amp, napětí 40 volt, což se rovná 136 KW a připadá tudíž na 1 KW a den 14 kg taveného karbidu.

Z chemické laboratoře továrny na karbid vápenatý v Lobkovicích.

Jak vzniká pojem lučebně součásti?

Napsal F. Wald na Kladně.

1. Přítomná práce podává stručný přehled úvah, k nimž došel jsem as před půl rokem a které uveřejněny budou v původním znění později v cizině.

Pokud sahají prameny, základem všech názorů alchimických i lučebných byl pojem *součásti*. Dle Aristotela všecky látky „*složeny*“ jsou z vody, ohně, vzduchu a země; alchimisté přičinili k tomu sůl a síru, po případě rtuť a olej, až Boyle definoval součásti ve smyslu úplně moderním. Veliký převrat za Lavoisiera zakládal se na užití method *vážkových*, ale jinak postavil v teorii Stahlově vlastně jen kyslík za flogiston, jež nebylo lze dále podržeti, jelikož měl by váhu zápornou. Podnes chemie bývá definována za nauku o *součástech* a představou tou každý chemik tak jest proniknut, že při pohledu na látku nějakou nejprve vždy táže se po *složení* jejím.

Ačkoli již dlouho chovám nedůvěru ku všem názorům běžným a skepsí tou často veden jsem byl k důsledkům, jež stanovisko moje ospravedlňovaly, přece stejně jako každý chemik jiný dlouho neopovážil jsem se pochybovat o samospasitelnosti základního toho pojmu chemického.

Mně, jako chemikům vůbec, zdál se pojem ten do nedávna stejně základním jako na př. pojem času nebo délky; sotva však pochybnosti moje počaly dosahovati až i k pojmu tomuto, rozplynul se mi pod rukou a objevil se nade všecky obavy moje chatrným. Nemyslím a nedoufám, že pojmu toho brzo se zbavíme, ale tolik troufám si prokázati, že neznalost slabých stránek jeho jest pramenem četných svízelí v názorech chemických.

2. Mysleme si řadu látek různých A, B, C...

Aby čtenář nevešel v pokušení k písmenám tém přimyslit si hned vzorce, tedy prosím jej, aby si představil, že pokusy konám já

a že nemá do mé laboratoře přístupu. Sdělím s ním ochotně vše, čeho třeba ku stanovení, jak vzniká ta která látka z ostatních, ale vyhražuji si, že neužiji k tomu nijakých reagencí čtenáři *známých*. Chci pracovati *jen* s látkami *A, B, C...* a neprozradím, která z nich ještě na př. SH_2 , HCl , H_2O atd.

Zajisté se tak octne čtenář v duševní situaci poněkud nepohodlné; ale to právě jest mým cílem, neboť v téže situaci nalezal se kdysi *Lavoisier* se svými předchůdci a současníky. Jim „složení“ látek, s nimiž pracovali, bylo ještě záhadou a látky ty měly jen jména triviální, stejně chemicky bezvýznamná jako jsou značky *A, B, C...*

Některá z těch láték, na př. *Y* mění se kvantitativně v jinou, na př. *Z*. Poví mi čtenář, zdali *Y* a *Z* jsou látky chemicky totožné nebo různé? Je-li jen poněkud opatrnlý, tedy sotva, nýbrž bude tázati se po bližších podnínkách té přeměny. Ale kdyby měl mi udati, jak rozeznati mám, jsou-li ty dvě látky chemicky úplně identické či allotropické, po případě isomerické, dostal by se do nesnází. Na příklad o allotropii mluvíme jen při prvcích, při složených látkách o isomerii, zde však vratkému tomu roztržďování schází podklad. Moje *Y* a *Z* mohou být červený a obyčejný fosfor, tuha a diamant, ale též některé z bezpočetných isomerií organických a tu marně hledám *objektivního* znaku k rozeznání allotropie od isomerie.

Namítne se, že to se ukáže později, až seznáme všecky reakce láték řady *A, B, C...*; což ale ví se, jak jsou voleny a jestli mezi nimi vůbec se prvek nějaký vyskytuje, aneb nebudu-li ty látky samy již na př. „složenými“ radikály?

3. Potíž, na niž jsme tu narazili, patrně nemá hlubšího dosahu; když *Lavoisier* a jeho následníci určovali elementárné součásti láték, allotropii a isomerii ani netušili, ba ani za možnou ji nepokládali. Kdekoli shledali přímou nebo nepřímou kvantitativnou přeměnu látky jedné v druhou, položili je za *chemicky* dokonale totožné; odtud názor, že tuha a diamant jsou totéž, neboť obé spalují se v týž plyn CO_2 a odtud ty boje v době *Berzeliově*, než vůbec přiznáno, že látky „vlastně stejné“ přece mohou se chemicky různit. Bystří myslitelé vycítili, že tu nějaký spor, ale nepoznali pramen jeho a pokud možno popírali fakta; bystří pozorovatelé drželi se fakt a theoretické nesnaze ukonejšili úvahami o struktuře těch láték, o stavbě molekul jejich z atomů. Obě strany však dálno zapomněly, že v dřívější době, kdy hlavně obírali se chemikové stanovením součásti, důsledně *předpokládána* chemická totožnost takových láték, jež nějak dají se přeměnit jedna v druhou bez vedlejších produktů či látkek pomocných (tedy „kvantitativně“); původně *neznali* chemikové a později *nechtěli dbát* podobných rozdílů a na základě tom *určovali součásti* a proto později na tom základě různost takovou ani vysvětlovati *nemohli*. Budto

tedy opustíme myslénku, že látky dající se měnit v sebe kvantitativně jsou chemicky totožné — a pak nedojdeme nijak k stanovení obvyklých součástí — nebo podržíme tu myslénku jen předběžně a pohodíme ji stranou, když nás byla k stanovení součástí dovedla, uchylujíc se k nějakým vytáčkám. Jest zřejmo, kterou cestou chemie se brala; jest ale též na dlani, že důvody pro atomistiku, pokud čerpány jsou z isomerií, vlastně všecky plynou z nedůslednosti, s jakou posuzujeme týž lučebný pochod dle různých účelů, jež právě sledujeme. Pokud ptáme se po součástech, všecky látky běrem za lučebně totožné, jež přímo nebo oklikou dají se kvantitativně měnit jedna v druhou (nebo v stejné produkty), ale později, když bliže obíráme se týmiž látkami, pojednou úzkostlivě ptáme se po okolnostech přeměnu tu provázejících; ale ovšem jen tehdy, když se to hodí do theorie strukturné, jinak si tím také hlav nelámem.

4. Prajednoduchý zjev, jaký tu uvažujeme — kvantitativná přeměna jediné látky v jedinou jinou — díti se může za okolností nad míru různých; přeměna vody v páru neb led a naopak jest jedním z typů. Jiný poskytuje přeměna některé formy uhlíku obyčejného v diamant, která platí za vymoženosť vědy: další vzor vybrati si lze na příklad v řadě uhlovodíků C_nH_{2n} , jež také s přeměnou svou nijak nespěchají.

Konečně uvésti jest z organické chemie ty „hravé isomerie“ v řadě terpenů, kde ani zkušený chemik často neví, má-li ještě látku původní pod rukou čili nic. Obtíže tohoto odvětví vědeckého zajisté z valné části vyplývají z povahy předmětu, ale v podstatě přece jen podmíněny jsou charakteristiky pojmu, jimiž tu pracujeme; nelze si přece současně mysliti, že přeměna těch látek hladce jest možna i nemožna. Že ji pokládáme možnou, plyne z představy „stejněho složení“: a že ji máme za podmíněnou, tedy po případě i za nemožnou, vyplývá z toho, že pátráme po bližších podmínkách přeměny.

Snad někdo vytkne, že tu opětně sám užil jsem (na př. vzorcem C_nH_{2n}) přestav běžných; ale to stalo se jen k snazšímu dorozumění.

5. Výzkumy těhounoucí k poznání „složení“ látek — jak samozřejmo — vždy jsou kvantitativné, a proto nám třeba k vyjádření těch fakt rovnic. Bude nám obírat se řadou reakcí, a budeme tedy reakce ty prostě číslovat; značíme látky písmenami $A, B, C\dots$ a k vyjádření určitých množství užijeme stejných písmen malých s indexy. Bude pak na př. $a_1, b_1, c_1\dots$ množství látek $A, B, C\dots$ účastněných reakce prve; $a_2, b_2, c_2\dots$ množství týchž látek účastných reakce druhé.

Přeměnu látky Y v Z shora uvažovanou psát můžeme (pokládajíce ji za reakci třeba ω -tou)

$$y_\omega = z_\omega.$$

Co shora řečeno, tu kříklavě vystupuje: Z rovnice té nelze uhodnouti *okolnosti*, za kterých změna ta se děje, ani *směr* její, a patrnou, že látky *Y* a *Z* pokládány jsou tu prostě za totožné.

Kdybychom měli reakci na př.

$$a_\pi + b_\pi + c_\pi = y_\omega,$$

ihned smíme položiti též

$$a_\pi + b_\pi + c_\pi = z_\omega,$$

a látky obě, *Y* i *Z*, objeví se tu „sloučeninami“ látek *A*, *B*, *C*.

Při stanovení součástí počítáme ryze algebraicky; hledáme pak rovnice, v nichž by, když všecky členy běžeme kladně, vyskytoval se na jedné straně jen jediný člen. Nastává nám pak úkol vyšetřiti, zdali algebraické to počítání vůbec jest oprávněno a zdali nás nezavádí na scestí?

6. Kladu sem ihned odpověď: Algebraické uvažování reakcí dovoleno jest jen s výhradou, že spokojíme se *hrubým a povrchním* přehledem zjevů; přednost pak, již dáváme určitým tvarům rovnic, jest naskrze problematická. Neznalošt odchylek, jichž dovolujeme si počtem algebraickým od skutečného průběhu zjevů chemických, způsobuje řadu omylů nejhrubšího druhu a nutí nás uchylovati se k nejpodivnějším úskokům, abyhom alespoň ledabyle srovnali své theorie se skutečným během dějů lučebných.

Z návestí toho přesnadno jest prokázati část prou. Nebudeme se na znaménka vůbec ohlížeti a napíšeme na př. pro reakci prou, druhou atd.:

$$\left. \begin{array}{l} a_1 + b_1 + c_1 \dots + h_1 + k_1 + \dots + z_1 = 0 \\ a_2 + b_2 + c_2 \dots + h_2 + k_2 + \dots + z_2 = 0 \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ a_h + b_h + c_h \dots + h_h + k_h + \dots + z_h = 0 \end{array} \right\} \text{I.}$$

Tu na př. a_1 může být nulou, když pak b_1 jest kladné, c_1 může být rovněž kladné, či záporné či nulou. Stačí vůbec, vyskytují-li se v každé té rovnici alespoň dva členy. Daleko důležitější jest úvaha, zda rovnice ty všecky jsou *neodvislé*; kdybychom mohli z některých těch rovnic *algebraicky* vyvésti na př. poslední, tedy rovnice ta byla by zbytečna, nepravíc nám ničeho, co není již v dřívějších. Pojem *neodvislosti* rovnic chemikům — žel — nebývá běžný, a objasníme tedy ještě věc příkladem. Psali jsme prve

$$\begin{aligned} y_\omega &= z_\omega, \\ a_\pi + b_\pi + c_\pi &= y_\omega, \\ a_\pi + b_\pi + c_\pi &= z_\omega. \end{aligned}$$

Z těch tří rovnic jedna jest odvislá a tudíž zbytečná, neboť ze dvou *algebraicky* získáme třetí. *Chemicky* pak prostě má to význam,

že když na př. z A , B a C dovedeme připraviti Y , z toho pak Z , dovedeme též z A , B a C dělati Z . Chemickou chybu té úvahy také hned vycítíme; když z Y děláme Z , opáčná úprava Z v Y kdož ví zdali se nám podaří, a stejně když z látek A , B , C děláme Y , nenásleduje ještě, že dovedeme též naopak Y rozložiti v A , B , C . Bílkoviny snadně rozkládáme, ale špatně stavíme. Počítajíce algebraicky zanedbáváme skutečný směr reakcí, eskomptujeme budoucnost a vzdáváme se úmyslu sledovati více než kvantitativnou stránku zjevů. To ryze algebraické počítání nebylo však zavedeno teprve zde, ono existuje již od jakživa; zde jen v extrém bylo provedeno.

Dejme tomu, že v řadě rovnic (I.) vyskytují se jen rovnice neodvislé, a že tedy odvislé rovnice předem byly vymítány. Máme pak v těch rovnicích, jichž počet roven jest h , jistý počet látek různých, a sice z . (Užijeme tu malých písmen a , b , $c \dots h \dots z$ co číslic; h značí počet látek A , B , $C \dots H$, z pak značí počet látek A , B , $C \dots Z$.)

Nejelementarnější poučky z algebry učí, že tu počet rovnic nesmí dosahovati počtu těch látek, tak že platí

$$h \leq z - 1.$$

Kdybychom shledali $h = z - 1$, mohli bychom pouhými algebraickými obraty získati rovnici, v nichž by množství všech těch látek vyjádřena byla množstvím jediné.

Značí-li Δ_1 , $\Delta_2 \dots$ nějaké činitele, na jichž významu nám nyní nesejde, budou rovnice ty tvaru na př.:

$$\left. \begin{array}{l} a_1 = \Delta_1 \cdot b_1 \\ a_1 = \Delta_2 \cdot c_1 \\ \vdots \quad \vdots \\ a_1 = \Delta_h \cdot h_1 \\ \vdots \quad \vdots \\ a_1 = \Delta_z \cdot z_1 \end{array} \right\} \text{II.}$$

a t. d.

Chemický význam těch rovnic pak by byl, že z látky A přímo či oklikami připraviti lze kteroukoli jinou, nebo naopak, že po případě každou z látek B , $C \dots Z$ přeměnit lze v A .

Důsledek ten zřejmě odporuje našim zkušenostem, ale vyjadřuje názor alchimický. Alchimisté nevědomky kladli $h = z - 1$.

Neumíme měnit kteroukoli látku v kteroukoli jinou, není tedy $h = z - 1$, ale jest $h < z - 1$. Snadně pak prokážeme, že rozdíl $z - h$ shoduje se s počtem našich „prvků“.

(Dokončení.)

Jak vzniká pojem lučebné součásti?

Napsal F. Wald na Kladně.

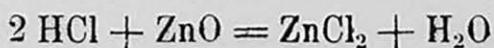
(Dokončení.)

7. Budíž tedy $z - h = p$. Lze pak algebraickou transformací redukovati rovnice (I.) tak, že obsahuje každá z nich *jen* $p + 1$ člen, z nichž p členů ve všech rovnicích se opakuje. Rovnice nabudou pak tvaru na př.:

$$\left. \begin{array}{l} a_\alpha + b_\alpha + c_\alpha + \dots + p_\alpha + q_\alpha \\ a_\beta + b_\beta + c_\beta + \dots + p_\beta + r_\beta \\ \dots \dots \dots \\ a_\varrho + b_\varrho + c_\varrho + \dots + p_\varrho + z_\varrho \end{array} \right\} = 0 \quad \text{III.}$$

Význam jejich chemický jest prostě ten, že máme-li látky $A, B, C \dots P$, lze z nich připraviti Q , aniž by při tom musila vzniknouti některá z látek $R \dots Z$. Podobně lze z $A, B, C \dots P$ upraviti přímo nebo oklikami R bez Q a bez $S \dots Z$ atd. Ale množství vyjádřená značkami $a_\alpha, b_\alpha \dots p_\alpha; a_\beta, b_\beta \dots p_\beta$ atd. nemusí být veskrze kladná. Některá z nich jsou kladná, některá záporná, některá rovna nule. Ty látky nazvati lze látkami *kmennými*, látkami, z nichž, nebo s nimiž každá jiná *vzniká* nebo alespoň vzniknouti *může*. Látka Q není snad *složena* z $A, B, C \dots P$, ale z některých těch látek, na př. snad z A, B, C vzniknouti *může P vedle D, E ...*

Látek kmenných jest hojný výběr, jen *počet* jejich jest stálý, a jestliže si na tom zakládáme, máme na vůli zvoliti si je tak, aby v rovnici měly veskrze stejné znaménko, aby jen poslední látka ~~nikající~~ v rovnici naší měla znaménko opačné. Ale není pražádného důvodu pokládati *ten* výběr látek kmenných (který vede k prvkům) za lepší než kterýkoli jiný a domnělé výhody jeho dovede oceniti jen ten, kdo nevyrostl ještě z početních method obecné školy. Z „prvků“ „vzniká“ každá jiná látka sama, bez vedlejších produktů, z jiných látek kmenných vzniká *vedle* kmenných. „Složení“ látky nějaké z prvků jest jen speciální případ obecného „vznikání“ látek; ale jako nikdo neřekne, že následkem reakce na př.



voda má ve všech případech určitý „vznik“ (nota bene nezměnitelný) z chlórovodíku plus kysličníku zinečnatého minus zinkchlóridu, stejně jest nesprávno říkati, že chlórovodík má určité „složení“ z chlóru plus vodíku, voda z vodíku plus kyslíku atd.

Znáti „složení“ látky zajisté jest výhodno, stejně jako znáti kterýkoliv jiný způsob vzniku jejího; ale nesmyslem jest domnívati se, že hotová již látka, která vznikati může cestami různými a o níž nevíme, kterou cestou vznikla, má jakési *absolutní* složení, stejně ve všech případech, při všech reakcích. Z představy té však vyvinul se obvyklý názor, že v látkách *preexistují* hotové „prvky“, čekající jen na přležitost, aby se nám v pravé své podstatě objevily.

8. Stanovení součástí zakládá se tedy na úvahách algebraických, jimiž však obecně docházíme k představě kmenných látek, a tu teprve k pohodlí svému můžeme — ale nemusíme — specialisovati v představu „prvků“. Ty úvahy algebraické však chemickým zkušenostem nijak hověti nechtějí. Algebraická rovnice ovšem každá sama sebou jest zvratná, kdežto chemické pochody tak zřídka jsou zvratny, že objevení zvratných reakcí (dissociace a pod.) vyvolalo svého času úžas všech chemiků. Vidíme-li, jak z kyslíku a uhlíku vzniká kysličník uhelnatý, algebra žádá, abych si představil též, že ten kysličník uhelnatý na povel rozloží se v kyslík a uhlík!

Nesnáz ta chemikům ujítí nemohla; netušíce však, že při stanovení součástí počítají algebraicky, nepostihli ovšem též pramen těch nesnází; místo aby opravili své představy, podrželi je a záplatu přišli vedle nich: Vynášli affinitu. Uhlík v kysličníku uhelnatém i vápník ve vápně rády by pustily kyslík, aby vyhověly našim představám, ale affinita jej nepustí.

Při stanovení součástí, jak shora vyloženo podrobněji, každou změnu kvantitativnou jediné látky v jedinou jinou (at děje se přímo nebo složitou řadou reakcí) vykládáme dle schémata $y_a = z_a$ tak, že obě ty látky jsou chemicky totožné. Ten úsudek však také nedal se dlouho udržeti, jakmile objevily se isomerie a allotropie. Opět však z neznalosti pravé podstaty těch otázek opomenuta oprava těch nesprávných *premis*, nýbrž premise podržena a vynalezena případná oprava nemilých její účinků: theorie atomová poskytla rozdíly „strukturné“ při „stejném složení“.

9. Algebraické počítání v popisu reakcí — bud si již vědomé či nevědomé — má však ještě další závady. Vidíme, že nestará se o směr skutečných zjevů; ale i jinak podává jich popis jen v rysech nejhřubších, nedabajíc na př. přítomnosti látek, které reakcí se nemění. Mám-li kde v rovnici na př. $+ m_1$ a $- m_1$, prostě je škrtnu, a pak se podivuji, proč ve skutečnosti jisté reakce podmíněny jsou přítomností na př. vody; zapomínám, že algebraickým počtem předpokládám

již, že přítomnost či nepřítomnost té vody jest *mně lhostejna*, a divím se pak, že v přírodě bývá jinak, a že tam nějaké to $+ m_1$ vedle $- m_1$ lhostejno není. Oprava opět nekoná se tam, kde pochybeno, to již raději utíkáme se k theorii elektrolytické dissociace.

O všech těch názorech sváděny kruté boje, neboť vždy našli se lidé, kteří logické nesrovnalosti těch představ správně vycítili; ale stejně zaujati domněle axiomatickými představami o „složení“ látek jako protivníci jejich, nezmohli se než na popírání fakt a neslavně podlehli. Fakta triumfovala, logika podlehla, stavíc na *předsudcích*, jimž čeliti měla nejprve.

10. Představa obvyklá, že každá látka složena jest z preexistujících prvků vede k důsledku, že každý prvek s každým mísiti se může ve všech poměrech. Jest to logický důsledek názoru, že součásti jsou mathematicky nezávislé a proto vzniká v každé hlavě, třeba žádný chemik neodvážil se důsledek ten zřejmě pronést a hájiti: Byť byl logicky správný, ve skutečnosti jest nesprávný. Máme tu opětný spor logiky se skutečností a z něho vyšel odpor *Bertholletův* proti nauce *Proustově* o stálém složení sloučenin; z něho vychází však též podiv každého začátečníka nad stéchiometrickými zákony a potřeba obecně uznávaná, nějak vykládati tu záhadu, třeba jen atomistikou. Místo opravy dávno nutné spokojili jsme se zase chatrným přizpůsobením představ.

Podarilo se nám štastně získati řadu látek (prvků), z nichž každou látku složiti lze *samotnou*, bez vedlejších produktů, nebo z nichž si ji alespoň složenu mysliti lze. Ale s prostoduchostí, která pro všecky chemické úvahy jest význačnou, přeskočili jsme odtud k myslénce, že při skládání či slučování prvků a látek vůbec nikdy víc než jeden produkt vniknouti *nemá* a *nemusí*; mathematik a fysik *Gibbs* jen přesně formuloval, co chemik stydí se říci, věda že to není pravda, že totiž kterékoli fáse koexistující dají se sloučiti v jedinou. Dle toho by na příklad zinek s vodnou kyselinou solnou měl by se dátí *snadno* sloučiti v stejnorodou směs! Není tedy lhostejno, spokojíme-li se stanovením látek kmenných, či postoupíme-li odtud k prvkům, neboť tím krokem vydáváme se hlubokým omylům.

Ale ani k látkám kmenným nelze dojít bez povrchního popisu zjevů, neboť i k tomu již třeba úkonů algebraických a zjevy chemické schématu tomu pro hojnou nezvratnost svou přesně nedají se podřídit.

Patrně není v chemii stránky méně dokonalé než jest *prvá* za titulním listem či předmluvou učebnice a která vykládá se v prvé přednášce; a přece na té spočívá *vše*, čemu dále se učí. Řemeslná věda snad usměje se těm výtkám těžkým, zde proneseným; kdo však vážně snaží se poznati pravdu, vřele toužiti bude se mnou po názorech, které by alespoň na čas obstály před kritikou.

Všecky obvyklé úvahy o prvcích mají kořen svůj ve strachu před alchimickými omyly. Tém však vyhneme se již při obvyklém počítání algebraickém, když místo prvků postavíme obecnější pojem látek kmenných. Tím méně budeme jim vydáni, když za zvratné pokládati budeme jen ty reakce, které skutečně zvratné jsou a vzdáme se úplně algebraického počítání. Z toho však zřejmo, že v chemii s železnou nutností chystá se převrat základních názorů, proti němuž reforma *Lavoisierova* byla pouhou hračkou. Ze základnho učení chemického o prvcích zbudou jen trosky, na nichž sotva kdo pozná původ jejich. Máme převrat ten zaspati? Zajisté nikoliv, ale nejspíše zaspíme; my klidně loudati se budeme po vyšlapaných cestičkách, místo abychom si troufali raziti cestu jiným.

Kvantitativní stanovení vanillinu hydraziny.*)

Podává Jos. Hanuš v Praze.

Mezi účinné látky, pro něž se celá skupina koření používá, řadí se četné aldehydy aromatické; jsou to zejména *vanillin* $C_6H_3 \cdot (OH)^1 \cdot (OCH_3)^3 \cdot (COH)^4$ a *piperonal* $C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2O \cdot COH$, oba ve vanilce přicházející, skořicový aldehyd $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COH$ ve skořici, anisový aldehyd $C_6H_4 \cdot (COH)^1 \cdot (OCH_3)^4$ ve staré silici fenyklové a anýzové a *furol* $C_4H_3 \cdot O \cdot COH$ v silici hřebíčkové. Zvláště hodnota vanilky a skořice řídí se množstvím přítomných aldehydů, i bylo snahou chemiků nalézti methody ku stanovení těchto aldehydů. Jedna z metod spočívá ve slučivosti aldehydů se siřičitanem alkalickým. Metoda ta zvláště při vanilce vyžaduje veliká množství étheru k vytřepávání, vedle toho spojena jest s chybou, způsobenou odpařováním, jelikož při něm *vanillin* těká s parami étherovými. Jiná metoda vypracovaná *Benedictem* a *Strachem* zakládá se na kondensaci aldehydů s fenylhydrazinem; přebytek toho činidla stanoví se oxydací Fehlingovým roztokem: unikající N jest měrou nespotřebovaného fenylhydrazinu. Tato metoda dle zpráv závodu *Schimmel & Co.* dává dobré výsledky při benzaldehydu, kumínovém aldehydu pro aldehyd skořicový resp. skořicový olej, leč pro kmínový olej naleznou se výsledky nižší.

Vanillin samotný stanoví *Welman* titrací alkoholovým $\frac{1}{2}$ -normálným KOH; k rozpuštěnému 1 g *vanillimu* v $25 cm^3$ alkoholu přičiní $25 cm^3$ alkoholového $n_{\frac{1}{2}}$ -KOH, potřepe a titruje zpět $n_{\frac{1}{2}}$ -HCl (fenolftalein); 1 cm^3 $n_{\frac{1}{2}}$ -KOH $\equiv 0.076$ g *vanillimu*. Způsobu tomu jest na závadu kyselina vanillová, jež způsobuje nejasný přechod barevný.

*) Výtah z práce předložené dne 23. března 1900 Král. České Spol. Náuk.

— Washington as
p. (57, 1900).
rh.: The geogr. work
, 7 p. (7, 1900). —
abriennes fossilifères,
ian Rocks of t. Grand
(3, 1895). — The
of the Inyo Range,
term for the upper
, 1903).
Geologist at Blue
— The Natural Bridge
nd. v. Fischresten im
oc.: U. S. Geol. Surv.
18 p. (12, 1895).
national governm. to
Arch, 14 p. (13, 1901).
leozoic rocks of Cen-
(4). — Paleont. notes,
cambrian trilobites,
(5). — Paleozoic ptero-
Cambrian system of
(86). — Archeocyathus
a of t. Upper taconic
Co., N. Y., 12 p. (34,
n of Emmons, 14, 21
ambrian fossils from
. of Canada, 6 p. (36,
of t. Olenellus fauna
32 p. (37 & 38, 1889).
p. (39, 1890). — Cam-
& t. S. Appalachians,
of Penns. & Maryl.,
ellus in t. Green Pont
y, 3 p. (47, 1894). —
in E-Calif., 3 p. —
lding, White Mount.,
Genus lingulepis, 2 p.
fauna of t. quartzitic
conglom., Narragan-
6, 1898).
ep.: The North Amer.
ian time, 45 p. (1890

Wald, Franz Wilhelm. — Stud.
1879—82 Chemie an d. deutschen techn.
Hochschule in Prag; 1882 Chemiker & seit
1887 Chef-Chemiker d. Eisenwerkes Kladno
in Böhmen (Orig. 1904), [Böhmen.
geb. 1861, Jan. 9, Brandeisel b. Schlan,
Die Energie & ihre Entwerthung, 105 p., 8°,
Leipzig, 1889.

Bibliothèque du Congrès internat. de Philosophie:
Étude critique sur l. principaux aux concepts
fondamentaux de la chimie, 48 p. (3, 1900).
Journal of phys. Chem.: Chemistry & its laws,
12 p. (1, 1896).

Listy Chemické (böhm.): Der 2. Hauptsatz d.
mechan. Wärmetheorie, 20 p. (12 & 13, 1887
& 89). — Genesis d. stöch. Grundgesetze, 12 p.
(18 & 19, 1894 & 95). — Wie entsteht d. Be-
griff „chem. Bestandtheile?“ 6 p. (24, 1900).

Ostwald, Ann. d. Naturphil.: Kritische Studie
über d. wichtigsten chem. Grundbegriffe, 4 &
34 p. — Ueb. e. alten Denkfehler in d. Chemie,
2 p. (1, 1902). — Mannigfaltigkeit chem. Er-
scheinungen, 25 p. (2, 1903). — Neue Ableit.
der Gibbs'schen Phasenregel, 11 p. (3, 1904).

Ostwald, Z. phys. Chem.: Theorie der chem.
Gleichgewichtszust., 2 p. — Zweiter Hau-
satz d. mechan. Wärmetheorie, 16 p. (1 & 2,
1887 & 88). — Theorie d. Krystallisat., 16 p.
(3, 1889). — Adhäsion beim Gefrierpunkte,
4 p. (7, 1891). — Energieinhalt & seine Rolle
in Chem. & Phys., 6 p. (8, id.). — Genesis d.
stöchiometr. Grundgesetze, 57 p. (18 & 19,
1895 & 96). — Chem. Proportionen, 27 p. (22
& 23, 1897). — Phasenregel & physikal. Eigensch.
chem. Verbind., 10 p. — Eine sehr merkwürd.
Erschein., 4 p. — Element. chem. Betracht.,
18 p. (24, 1897). — Verbind. & Substitution,
11 p. (25, 1898). — Rechnerische Grundlagen
d. Valenztheorie, 19 p. (26, id.). — Was ist
ein chemisches Individuum? 4 p. (28, 1899).

Rozpravy České Akad. (böhm.): Die Richtung
spontan erfolgender chem. Reactionen, 7 p.
(1, 1892).

Wien, Akad. d. Wiss. Sitz.-Ber.: Studie über
Energie producirende chem. Processe, 21 p.
(83, 1881).

washington as
p. (57, 1900).

rh.: The geogr. work
, 7 p. (7, 1900). —
briennes fossilifères,

ian Rocks of t. Grand
(3, 1895). — The
of the Inyo Range,
term for the upper
, 1903).

Geologist at Blue
— The Natural Bridge
).

nd. v. Fischresten im

ce.: U. S. Geol. Surv.
18 p. (12, 1895).

national governm. to
urch, 14 p. (13, 1901).

leozoic rocks of Cen-
(4). — Paleont. notes,
cambrian trilobites,
(5). — Paleozoic ptero-

Cambrian system of
(86). — Archeocyathus

a of t. Upper taconic
Co., N. Y., 12 p. (34,

n of Emmons, 14, 21
ambrian fossils from
of Canada, 6 p. (36,

of t. Olenellus fauna
32 p. (37 & 38, 1889).

p. (39, 1890). — Cam-
& t. S. Appalachians,

of Penns. & Maryl.,
ellus in t. Green Pont

y, 3 p. (47, 1894). —
in E-Calif., 3 p. —

lding, White Mount,
Genus lingulepis, 2 p.

fauna of t. quartzitic
conglom., Narragan-

s, 1898).

pp.: The North Amer.
ian time, 45 p. (1890

Cambrian Faunas of

Wald, Franz Wilhelm. — Stud.
1879—82 Chemie an d. deutschen techn.
Hochschule in Prag; 1882 Chemiker & seit
1887 Chef-Chemiker d. Eisenwerkes Kladno
in Böhmen (Orig. 1904), [Böhmen.

geb. 1861, Jan. 9, Brandeisel b. Schlan,
Die Energie & ihre Entwerthung, 105 p., 8°,
Leipzig, 1889.

Bibliothèque du Congrès internat. de Philosophie:
Étude critique sur les principaux aux concepts
fundamentaux de la chimie, 48 p. (3, 1900).

Journal of phys. Chem.: Chemistry & its laws,
12 p. (1, 1896).

Listy Chemické (böhm.): Der 2. Hauptsatz d.
mechan. Wärmetheorie, 20 p. (12 & 13, 1887
& 89). — Genesis d. stöch. Grundgesetze, 12 p.
(18 & 19, 1894 & 95). — Wie entsteht d. Be-
griff „chem. Bestandtheile?“ 6 p. (24, 1900).

Ostwald, Ann. d. Naturphil.: Kritische Studie
über d. wichtigsten chem. Grundbegriffe, 4 &
34 p. — Ueb. e. alten Denkfehler in d. Chemie,
2 p. (1, 1902). — Mannigfaltigkeit chem. Er-
scheinungen, 25 p. (2, 1903). — Neue Ableit.
der Gibbs'schen Phasenregel, 11 p. (3, 1904).

Ostwald, Z. phys. Chem.: Theorie der chem.
Gleichgewichtszust., 2 p. — Zweiter Hau-
ptsatz d. mechan. Wärmetheorie, 16 p. (1 & 2,
1887 & 88). — Theorie d. Krystallisat., 16 p.
(3, 1889). — Adhäsion beim Gefrierpunkte,
4 p. (7, 1891). — Energieinhalt & seine Rolle
in Chem. & Phys., 6 p. (8, id.). — Genesis d.
stöchiometr. Grundgesetze, 57 p. (18 & 19,
1895 & 96). — Chem. Proportionen, 27 p. (22
& 23, 1897). — Phasenregel & physikal. Eigensch.
chem. Verbind., 10 p. — Eine sehr merkwürd.
Erschein., 4 p. — Element. chem. Betracht.,
18 p. (24, 1897). — Verbind. & Substitution,
11 p. (25, 1898). — Rechnerische Grundlagen
d. Valenztheorie, 19 p. (26, id.). — Was ist
ein chemisches Individuum? 4 p. (28, 1899).

Rozpravy České Akad. (böhm.): Die Richtung
spontan erfolgender chem. Reactionen, 7 p.
(1, 1892).

Wien, Akad. d. Wiss. Sitz.-Ber.: Studie über
Energie producirende chem. Processe, 21 p.
(83, 1881).

omposit. of aerob. bac.
A): Chem. zg. pflanzl. 931).
) R. L. Star-
ller, *) R. J.
) F. C. Ger-
ian, *) C. H.
R. A. Diehm,
Bavendamm,
D. Halsted,

Wilhelm,
leř v. Th.
himmel &
1. Präpar.
ss. Forsch.
Co.; 30 im
2, Stade,

oosöl¹), 3 S.

Japan. Pfe-
rūnen Veil-
-Extraktöls
rüfg. d. Blü-
her. Öle &
, 5 S. (113,
astoreum)¹),
grünen Veil-
fherminzöl¹),
, 13 S. —
Schwefelver-
d. Everua
ther. Öle &
Blütendüfte,

ttle, LL.D.
icago, 02
) Yale, 11
9 U. Cam-
l. D. 11 U.
nithsonian
927, Febr.
H. Darton

rovský 2 S.; Bibliogr. of sci. commun-
icats. publ. by František W., v. A. Šimek
4 S.; F. Wald's theory of phases & of
chem. stoichiometry, v. A. Kříž 23 S.;
Sur l'activité du prof. F. Wald en chim.
analyt., v. O. Quadrát 4 S.; v. J. Ba-
borovský 3 S. Chem. Obzor 5, 1930 &
2 S. Chemiker-Ztg. 54, 1930; v. O. Qua-
drát 3 S. Chem. Listy 24, 1930.)

Česká Akad. Věd a Umění: Chemie fázi, 72 S.
(1918).

Chemiker-Ztg.: Neuer Appar. z. Sauerstoff-
best. im Eisen & and. Metallen mittels Was-
serst., 1 S. (27, 1903) (siehe auch 1 S. Stahl u.
Eisen 23, 1903). — Sind die stöchiometr. Ge-
setze ohne Atomhypothese verständl.? 18 S.
(30, 31 & 32, 1906—1908).

Chem. Listy: O grafickém výpočtu chem.
rozboru, 3 S. (12, 1888). — Příspěvek k teorii
krystalisace, 8 & 8 S. (13, 1889). — Hypothesa
o dissociaci elektrolytů, 8 S. — Pokroky v
železářství, 4 S. — O energii tepelné a mecha-
nické při lučebných pochodech, 3 S. — Sušení
látek hygroskopických, 2 S. (15, 1891). — Vy-
lučování síry ze surového železa, 3 S. — Re-
dukce železné rudy nučické, 5 S. — O aluminiu,
1. & 2., 17 S. (16 & 17, 1892 & 1893). — Genesis
zákonů stoechiometr., 2.: Nástin theorie obecné,
3 S. (19, 1895). — Gibbsovo pravidlo, 8 S. (20,
1896). — Lučebné proporce, 1. & 2., 21 S. (21,
1897). — Elementárné úvahy lučebné, 5 S. (22,
1898). — O kruzích reakčních, 5 S. — Theoré-
ma o rozmanitosti fázi dokonale analyt., 10 S.
(25, 1901). — Úvahy o theor. chem. operaci,
13 S. (26, 1902). — Chem. a math., 8 S. —
Exp. a theor. v. chemii, 15 S. (3, 1909). —
Zapomenutý probl. chem. theor., 3 S. (8, 1914).
— Nová soustava chem. vědomosti, 10 S. (10,
1916).

Coll. Czech. chem. Commun.: Foundats. of
a theory of chem. operats., 17 S. (3, 1931).

Naše doba: Idealism a materialism v přírodní
vědě, 17 S. (8, 1901).

Přehled: O poměru přírodních věd k filosofii
jinde a u nás, 2 S. — Ethika naší přírod. litera-
ture, 3 S. — Ještě slovo o ethice naší přírod.
literature, 2 S. (3, 1905). — Dimitrij Ivanovič
Menděljev †, 3 S. — Marcelin Pierre Eugène
Berthelot †, 3 S. (5, 1907). — Poměr věd přirod.
k math., 4 S. (6, 1907).

Sborník přírod. České Akad.: Základy theor.
chem. operací, 13 S. (6, 1929).

Z. Österr. Ing.- u. Archit.-Ver.: Neue Be-
trachtgs.weise chem. Vorgänge, 8 S. (60, 1908).

Hrsg.
den-D
Bd. V
1929;
Molek
Lösungs
soziat.
& Bas
Elem.
& bases
— Ma
genh.,
Ann
Dichlor
skopie¹
1927).
Ber.
stereoc
— Ber
Wandel
Buel
— I. M
Syst. d
Bull
et la e
1930),
Che
(5, 192
Che
Ereign
Jahre t
Z. Ges
erchein
Che
Radika
stand d
(2, 192
Che
Stereo
Vor
Synth.
Chemie
z. rein
Har
Drucke
383 S.
Har
richtu
Mh.
Gesetz
1929.)
Nat
wart d
Svante
schen
Phu
träger
ein VI