Zwischenprodukte — nicht weiter berücksichtigt, so entfernt man sich ...
einer vorgefaſsten Idee über die Elemente und die atomistische Konstitution der Materie von den wirklichen Thatsachen. (Logique et Historie des Sciences. Paris. Armand Colin. 545–[illegible] Kladno in Böhmen. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Redaction des

Jahresberichts der Chemie.

Prof. Dr. G. Bodländer,

Braunschweig,

Kaiser Wilhelmstrasse Nr. 59.

Herrn Chemiker F. Wald

Kladno in Böhmen

2.8.01
KLADNO

Doc. Dr. Ludwik Bruner

Kraków den 3. Juli 1903.

Hochgeehrter Herr Kollege,

Ich finde in der Z.f phys. Chemie einenkurzen Bericht über Ihren Aufsatz: Etudes critiques sur les conzepts fondamentaux de la chimie.

Ich habe vergeblich versucht ihn durch die Buchhandlungen zu bekommen. Da ich mich besonders für Ihre richtigen kritischen Arbeiten ineressiere und habe auch mehrmals in unseren polnischen chemischen Zeitschriften darüber berichtet, so erlaube ich mir Sie, hochgeehrter Herr Kollege freundlichst um Zusendung eines Separatabdruckes zu bitten.

In Erwartung Ihrer gefälligen Antwort bleibe ich

hochachtungsvoll

Doc. Dr. Ludwik Bruner.

(Stilistisch umgeändert).

Dr. LUDWIK BRUNER
KRAKÓW
JAGIELLOŃSKA 22.

den 3 Juli 1903

Hochgeehrter Herr Kollege,

Ich finde in der Z. phys. Ch. einen kurzen Bericht über Ihren Aufsatz: „Etudes critiques sur les concepts fondamentaux de la Chimie". Ich habe vergeblich durch die Buchhandlungen es zu bekommen versucht und weiss auch nicht, ob davon Separatabdrücke überhaupt zu bekommen sind. Da ich mich besonders für Ihre wichtigen kritischen Arbeiten interessiere und habe auch mehrmals in unseren polnischen Chemischen Zeitschriften

darüber berichtet, so erlaube ich mich Sie,
Hochgeehrter Herr Kollege, freundlichst um
die Zusendung eines Separatabdruckes
zu bitten.
In Erwartung Ihrer gefälligen Antwort
bleibe ich Hochachtungsvoll
Dr. Ludwig Breuer

Kopie "Odpovědi autorovy" 602

Označení: Listy Chem. 16.1.1901.

Ex libris
† Prof. F. WALD
602

Listy Chem 16/1 1901

Odpověď autorova. Většina námitek zakládá se na nedorozumění, způsobeném stručností mého posledního výkladu; ale to nelze se vyhnouti. Měl jsem před lety (na počátku těchto prací) na výběr buďto nepublikovati vůbec nic, dokud nebudu úplně hotov, nebo od času dávati zprávy o svém postupu. Zvolil jsem druhé, jednak abych budil zájem pro svá problemata, hlavně však proto, aby výsledky – třeba kusé – nepřišly nazmar, kdyby mne před ukončením stihlo něco lidského. Nemohu pak ovšem pokaždé podrobně opakovati, co jsem dříve jsem někde uveřejnil; ale čtenář snad přehlédl tu či onu publikaci, nebo zná dokonce jen jedinou, a pak nesprávně si vykládá stručné mé narážky na ~~více~~ právě ne starší.

Ad 1). Přehlednuta byla o dvě řádky výše poznámka v závorce „a třeba jen zdánlivé"; tou naznačil jsem že mluvím o výsledných vzorcích obvyklých, při nichž nehledí se ke skutečnému směru reakcí, skutečně nebo dle obvyklého počtu zbytečným meziproduktům nebo vedlejším zplodinám, či látkám katalytickým a podobným okolnostem. Také netvrdil jsem že „přesmykování" jest pravidlem, ale výjimky po mém mínění dovoleny jsou jen v gramatice, nikoliv ve vědě přírodní. To pak v práci své ~~Proto řekl jsem drasticky že látky jednají zdánlivě libovolně.~~ Drasticky jsem vyslovil

Ad 2). Rozklad $2CO = 2C + O_2$ jest dosud stejně nemožný, jako dosud nemožna jest změna vodíku v kyslík; rozdíl věcný jest jen v tom, že v případě prvém jest již nyní možna reakce opačná, v druhém případě ale ani tato se neděje. V theorii bizné vypadá věc jinak, jelikož theorie druhé faktum správně uplatňuje, prvé nikoliv, nepřikládajíc mu nijaký dosah. Netvrdím že CO udaným způsobem se rozložiti nemůže, ale že se tak

dosud nerozložil

nerozkládá navzdor theorii; z ní v knížce zcela správně dovozena 2
nemožnost rozkladu. „Dovede pak theorie sice pověděti co se
nestane … ale o tom co se stane vždy zůstává v úplné nejistotě."

Ad 3). Bylo namítnuto, že „rozdíl v reakci vodíku s kyslíkem za
různých okolností jest pouze kvantitativný, není rozdílu principiálního."
Rozhoduje tu samo stanovisko. Nedbám-li jistých podmínek reakčních (okolností")
nepostihnu rozdílu jimi podmíněného. Za obyčejné teploty
ani za lidský věk ze směsi vodíku a kyslíku netvoří se voda, jestli směs buďto
nezahřejeme, nebo nezapálíme nebo nekatalyzujeme, nebo – v plynovém
článku – póly mimo článek vodičem nespojíme. Jest tu, sice výlučně
vnějších podmínek, ale bez podmínky „pouhým stykem" se
reakce neděje. Pravda že pojem „obyčejné temperatury" jest velmi pružný;
ale dle názorů běžných myslí se, že na př. při 20°C musí se vodík
s kyslíkem úplně slučiti, ač-li jen dostatečně dlouho počkáme.
Praví se, že jedná se tu jen o reakci nesmírně zdlouhavé, a sám Ostwald
názor ten kdysi velice propaguje. Ale co se ve směsi takovou stane
za sto let nikdo neví, proto že před sto lety nám ji nikdo připraveno nezůstavil.
Mimo to dle Duhemovy theorie*) jest temperatura nejnižší dosud ovšem
přesně nezjištěná – pod níž reakce podobné nedějí se vůbec; nad temperaturou
tou vznikají dle theorie též pouze jen stopy vody (a ty jen velmi pomalu); jest
tu mez pro tvoření se vody, která ovšem při vyšší temperatuře se posunuje,
blížíc se protější mezi pro částečný rozklad vody dissociací. Mezi oběma
mezemi jest široká oblast, v níž směs ani vodu netvoří, ani voda v ní sama
obrážená se nerozkládá; a středem této oblasti probíhá dissociační křivka

*) Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux
équilibres. Paříž 1896, str 106 a další

staré theorie. Věc jest tedy při nejmenším sporna, a přidal jsem se k Duhemovi, jenž přesvědčen je Ostwaldův názor v důsledcích svých dle názoru Duhemova nevratnost jakékoli reakce vylučuje.

Ad 4.) V článku celém o no mislé vytknutém stále jest řeč jen o chemické theorii. Když napsal jsem „starali jsme se v theorii jen o látky ...", myslím že čtenář tím v smysl uvésti se nedá, správný myšl dobře postihla ostatně též kritika, jak viděti z toho co praví o theorii vzorcích obvyklé. Theorie ta ovšem nepomíní se o podrobnější popis reakcí, neboť z důvodů uvedených není jej schopna podati. Jen ve strukturních vzorcích zašla dále, ale tam mezi skutečností a jejím theoretickým výrazem se vyprošila její taková propast, že jen úplným studiem naučí se chemik samostatně zjevy pozorované překládati v nových vzorcích, a naopak ze vzorců bezpečně čísti co chtějí říci. Vždyť nalezení a odůvodnění nového vzorce strukturního v celém světě stačí k získání doktorátu filosofie nebo chemie, a platí za pozoruhodný vědecký čin. To pak zdá se mi býti symptomem velmi povážlivým.

Ad 5.) Větu tam popíranou mám za nejdůležitější výsledek svých studií vůbec. Námitku o současném vznikání isomerních látek již předtím jsem uvážil a jak myslím vyvrátil již svým článkem v „Nové Době" VIII, str. 803 a další (Opravuji tímto též svůj citát na první straně své poslední práce v L. Ch.) Současný vznik ten v rámci názorů mých není faktem o nic podivnějším, než vznik jakýchkoli jiných látek různých, tomu diví se jen theorie běžná, která z počátku nic podobného nepředvídala, až někdy v letech šedesátých fakty byla donucena, aby se jim akkomodovala, což se jí ostatně nevalně podařilo. K přípravě látky ovšem nepočítám jen reakci, která dle běžných

vzorců k ní stačí; ve skutečnosti však poskytuje jen suroviny k dalšímu zpracování; počítám sem všecky další práce jako destilace, přísadu nových reagentií atd. 4

Ad 6.) K tomu odpověděno již shora při bodu 3. Připomínám, že dle názoru Dahemova ~~[illegible]~~ vulgární mluva chemická v případě daném lépe přimyká se skutečnosti, než mluva zabarvená theorií Ostwaldovou.

Ad 7.) Nežádal jsem čtenáře nadarmo na počátku druhého odstavce své minulé práce, aby postavil se na stanovisko úplného začátečníka, ~~[illegible]~~ ni žádnou theorií nespředpojatého, a dbajícího jen toho co sám viděl. Skutečně námitka tato vznikla jen z toho, že v theorii běžně jednáme se samými nedělitelnými molekulami, neboť [illegible] z nich ~~[illegible]~~ stanovy se skutečná tělesa. Námitka užívá značek nejen několikrát pro skutečné látky, ale pro molekuly, a dochází k ~~[illegible]~~ podivným výsledkům, které ovšem nespadají na můj vrub. ~~[illegible]~~ Při vzájemném ~~[illegible]~~ působení kyseliny octové s ethylalkoholem vznikají dvě zplodiny, ~~[illegible]~~ čistý ester a čistá voda, které by se nesmíšeny oddělily.

Dejme tomu že by ze ~~[illegible]~~ zplodiny (která dle obvyklé theorie jest směsí molekul esteru, vody, nespotřebovaného alkoholu a kyseliny) vymrzl led; pak teprve budeme míti produkty dva. Připravíme-li je každý o sobě, a uvedeme ve styk, patrně reagovati nebudou, neboť jsou v rovnováze; teprve změna temperatury, přidání nějaké látky další a podobné vlivy vyvolají reakci.

~~[illegible]~~

Dejme ostatně jedinému nebo několika skutečným (a společným se) produktům obou reakcí, v kritice zmíněným, značku X a pišme

$C_2H_4O_2 \cup C_2H_6O = x$

$C_4H_8O_2 \cup H_2O = x.$

Theorie obyčejná ten klidně píše co závěrku zebou rovnic

$$C_2H_4O_2 + C_2H_6O \rightleftarrows C_4H_8O_2 + H_2O.$$

Z rovnic mých výsledek ten dostati nelze, neboť rovnice ty nejsou zvratny; připouštím že obdobných rovnic lze dovoditi, přihlížíme-li k novému činidlu, buďsi to změna temperatury nebo přidávání alkoholu atd.; ale pak ty podmínky přesně budou vymezeny, rovnice budou míti jiný význam. Vizme však co vyplynouti může z obyčejné theorie: Mám-li v laboratoři jen zásobu čtyř jmenovaných sloučenin, dle obyčejné theorie mohu si představiti, že kdykoli ubude mi octové kyseliny a alkoholu, zvětší se moje zásoba esteru a vody, i naopak.

Uznejte že z tohoto důsledku, jest v něm zřejmá chyba; dostáme z alkoholu a kyseliny jen x, a z esteru a vody zase jen x.

Zapamatujte si tuto chybu v úsudku dobře, a nyní myslete si, že máte v laboratoři své jen a jen prvky v daném množství, a že nemůžete nic přikupovati; že připravujete sloučeniny, a že máte na konci všecky prvky zase vyloučiti, a zásoby své uvésti v původní stav. Dle obyčejné theorie jest to kruhem, vždyť prvky jsou látky věčné a nezmarné! Domyslíte-li však bez chyby shora vytčené tento úkol, dojdete k podivným výsledkům vzhledem k věčnosti prvků; nechcete-li se myšlením příliš namáhati, zkuste to, výsledek bude stejný — dostanete na konci různá x, ale nikoliv všecky prvky v původním množství.

Myslím že nelze mi vytýkati neznámá fakta; naopak hledím vyplniti všecka bezpečně známá fakta, i takové, která se do rámce běžné theorie nehodí.

Tschermak považuje jej za směs *kraurita* a *wadu*, kdežto *hureaulit* i *heterosit* jest dle něho formou i strukturou rozložený *trifylin*.

Podobný, hnědý fosforečnan z Chantenloube u Limoges a Norwichu v Massachusetts, hutnoty 3·468, držící v sobě něco alkalií a jenom 2·6% vody, nazván byl *alluaudit*; forma i štípatelnost krystalkův upomíná na *trifylin*.

Z přehledu tohoto jest patrno, že sluší považovati vídeňský minerál za *odrůdu triplitu*, jemuž všecky vlastnosti, chemickým i mikroskopickým výzkumem zjištěné, dokonale svědčí; složením svým podobá se nejlépe slezské varietě z Peilau.

Zkoumání mikroskopické potvrzuje, že byl předmětem obou analysí nerost jeden a týž, zachycený v různých stadiích přeměny. Materiál analysy I. jeví se v mikroskopu po celém rozsahu výbrusu souhlasně opticky orientovaným a tudíž máme zde *individualisované massy* našeho nerostu. Lze pozorovati stopy dvojí nestejné štěpnosti, navzájem kolmé; zhášení jest rovnoběžné k těmto dvěma směrům. Směr štěpnosti lépe vyznačené jest směrem menší optické elasticity, nežli směr štěpnosti nedokonalejší. Paprsky, kmitající rovnoběžně ku směru prvému, jsou nahnědle žlutavé, až téměř čiré; paprsky, chvějící se dle směru druhého, jsou světle hnědé, s odstínem do olivova a více absorbovány. Hodnota dvojlomu jest asi o málo nižší, než průměrný dvojlom sousedního živce. Exponent světelného lomu jest vyšší, než v balsámu kanadském. Ve světle konvergentním dávají štěpné lamelky obraz jedné osy na kraji zorného pole; jest tudíž nerost opticky dvojosý. Trhliny štěpné, jakož i hojné trhlinky nepravidelně minerálem procházející, jsou vyplněny hmotou tmavě rezavou; ta není patrně ničím jiným, než druhotně vyloučeným hydroxydem železitým. Tento šíří se od trhlinek do nerostu, tvoře tam nepravidelné skvrny a žilky, které se na okrajích zvolna rozplývají ve hmotu původního fosfátu.

Materiál analyse II., zcela ve shodě s výsledky analysí, obsahuje oné tmavě rezavé druhotné hmoty značně více. Také zbarvení původního minerálu jest následkem přeměny intensivnější: rovnoběžně k lepší štěpnosti olivové, kolmo k ní olivově do hnědožluta, se silnější absorpcí.

Laboratoř českoslov. akademie obchodní a mineralogický ústav c. k. české university v Praze.

O kruzích reakčních. 59

Napsal *F. Wald* na Kladně.

1. Před časem podal jsem odvození známých pravidel ve složení lučebnin úvahou, spočívající na vlastnostech čísel irrationálných (Zeitschr. f. physik. Chem. 22. 253.). Poslední prací mojí „Jak vzniká pojem

lučebné součásti“ (L. Ch. XXIV. 220. 241.) byl však dokonale vyvrácen základ všech obvyklých způsobů nazírání v chemii vůbec, i tudíž jest na čase ukázati, jak bez pojmu *„složení“* a *„součásti“* dojdeme k týmž vztahům.

Viděli jsme, že ryze algebraické počítání jest nepřiměřeno lučebným problematům, jelikož nedbá *směru* reakcí. Byť i snad všecky reakce *nějak* byly zvratny, za podmínek pracovních vesměs mají *určitý směr*. Závadě té snadně odpomoci, když (po způsobu nyní již obvyklém) pro *směr* reakce zvolíme značku $\rightrightarrows$ místo rovnítka a omezíme početní obraty tak, aby dotýkaly se jen věcí lučebně lhostejných.

Lhostejným jest *měřítko*, v němž reakci provádíme a *původ* látky, není-li jiného rozdílu. Označíme tentokráte různé látky malými písmenami $a, b, c \ldots$ a reakce budeme jako dříve číslovati; pak značí $a_1, b_1, c_1 \ldots$ množství látek podléhajících prvé reakci, $a_2, b_2, c_2 \ldots$, $a_3, b_3, c_3 \ldots$ množství v reakci druhé, třetí atd.

Buďtež dány na příklad reakce

$$a_1 + b_1 \rightrightarrows c_1\,,$$
$$d_2 + e_2 \rightrightarrows f_2\,,$$
$$c_3 + f_3 \rightrightarrows g_3 + k_3\,.$$

Prvou reakci provedeme v měřítku libovolném, ale druhou *můžeme* — ale nemusíme — vésti tak, aby poskytla přesně tolik látky f, kolik jest jí třeba k reakci třetí, když tou reakcí chceme zpracovati celé kvantum látky c, získané reakcí prvou. Značí-li tedy $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ číselné hodnoty měřítka, v němž pracovati chceme, žádáme, aby bylo (když učiníme $\lambda_1 = 1$):

$$c_1 = \lambda_3 c_3\,,$$
$$\lambda_2 f_2 = \lambda_3 f_3\,,$$

čemuž snadně jest vyhověti, neboť tu máme dvě rovnice o dvou neznámých poměrech λ_2/λ_1 a λ_3/λ_1.

Jest prostě $\lambda_3 = \frac{c_3}{c_1}$ a dále $\lambda_2 f_2 = \frac{c_3}{c_1} \cdot f_3$, tedy $\lambda_2 = \frac{c_3}{c_1} \cdot \frac{f_3}{f_2}$.

Podobně můžeme si vésti celými řadami reakcí.

2. Mysleme si, že vzali jsme z přírody kterékoli látky nám náhodou přístupné. Vzájemným jich působením za různých okolností docházíme k látkám jiným, odtud zase k novým a tak dále. Ze zkušenosti víme, že to tím způsobem nejde do nekonečna. Dříve neb později, často zcela nenadále, přicházíme k látkám totožným s původními, a jestli jen poněkud účelně si vedeme, nezřídka dovedeme zpět získati všechny látky původní, a sice v původním množství, při čemž ovšem zpracujeme všechny látky nové, mezi prací vzniklé, neboť reakcemi nemění se váha látek a návrat k látkám původním (když jest kvantitativný) ovšem vyžaduje, aby nebylo meziproduktů.

Pravidlo *takové* zvratnosti reakcí není platné obecně; leč přece určité, ba hojné případy mu vyhovují a my nad to úmyslně problemata svá upravujeme tak, aby jich bylo co nejvíce. Nedbáme na příklad, abychom získali látek určité fysikálné *struktury* a předem obíráme se jen homogenními látkami. Jestli původní látka byla krystallovaná, umělá však jest práškovitá, přehlížíme ten rozdíl, jestliže jen jinak chovají se stejně, a podobně vedeme si, pokud jen možno.

Tudy máme v případech hojných *uzavřené kruhy změn lučebných*; ale nijak nelze předvídati, kolik *reakcí* jest nezbytně třeba k uzavření cyklu reakčního a dlužno se o tom poučiti pokusem.

3. Jakmile známe počet *reakcí* v kruhu, snadně povíme, kolik nejméně se jej účastní různých látek. Každou reakcí nejméně jedna látka mizí, jedna vzniká; každá však objevuje se alespoň dvakráte, jednou mizíc, po druhé vznikajíc: Tedy všech různých látek jest *alespoň tolik, co reakcí, nebo více.*

Nejzajímavější ovšem jsou kruhy reakční, v nichž při stejném počtu reakcí nejvíce jest látek různých, neboť ty poskytují nejvíce látek *nových*; tak ujalo se v lučbě pravidlo, všímati si předem jen kruhů reakčních, v nichž počet látek jest nad očekávání veliký, to jest *větší počtu reakcí.* Při každé reakci nutně čekám alespoň jednu novou látku; jaká bude, nemohu věděti, ale zajisté budu překvapen, nabudu-li místo jedné dvou.

Aby všecky tyto látky kruhem reakcí v míře žádané vznikaly a zanikaly, stanoviti jest při n reakcích $n-1$ poměr měřítek reakcí, to jest čísel $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \ldots \lambda_n$, k čemuž, když na příklad reakcí jest 20, dlužno řešiti 19 neodvislých rovnic o 19 neznámých...

Jestli čtenář práci moji v tomto mžiku neodložil, v duchu svém zajisté rázně mne zakřikl. Jakže, řešiti rovnice o několika neznámých? Což cyklická zvratnost reakcí není známa již z dob, kdy jen znamenití počtáři dovedli řešiti rovnice o neznámých dvou? Jestli kdy chemik takovými rovnicemi počítal, cyklickou zvratnost reakcí jistě tím vynalézti nezamýšlel a kdyby objevení její záviselo na řešení jen jediné rovnice o dvou neznámých, podnes neměli bychom o ní tušení.

Kvantitativná problemata lučebná takového plýtvání mathematickým důmyslem nevyžadují, tam netřeba, než beze ztráty přenášeti látku z reakce do reakce, beze všeho dělení na odměřené části. V kruhu reakcí všech zbytečných látek a všech zbytečných operací prostém a pokusem nalezeném každá látka jen *jednou* mizí, jen *jednou* vzniká, a tím měřítka reakcí činitely $\lambda_1, \lambda_2 \ldots \lambda_n$ přímo jsou dána.

4. Jsou tedy kruhy reakční, v nichž účelným výběrem látek bylo toho docíleno, aby každá látka jen jednou vznikala a jen jednou zanikala a přece aby bylo látek stejně nebo více než reakcí.

Zajisté jsou reakční kruhy, v nichž látek jest *méně* než reakcí, ale o těch v lučbě nejednáme. Mohly by býti také kruhy reakční, v nichž látka určitá objevuje se několikráte, ale těch *z experimentů* neznáme, a kdybychom neměli kruhů jednoduchých, v nichž látka každá jen jednou mizí, jen jednou vzniká, těch kruhů složitějších nikdy bychom se byli nedopídili.

V těchto prostých větách vězí však všecky ty podivuhodné vztahy vážkové, jež na celé téměř století připoutaly chemii k atomické hypothesi; neštastnou náhodou se na kruhy jednoduché zapomělo vůbec, a pak výklad kruhů složitějších („s opakováním látek" bych řekl stručně) byl úplně nemožný.

Vezměme nejprve reakce „bez opakování". Jakmile určíme váhu jedné látky pokusem, dán jest „ékvivalent" všech ostatních a ten jest stejný v celém komplexu jednoduchých kruhů, které toutéž reakcí počínají. Počtem lze pak získati reakčních kruhů „s opakováním", k nimž sváděti jest několik ékvivalentů téže látky dohromady neb produkt rozváděti mechanicky rozdělený na několik částí do reakcí jiných. Ale ty reakce jsou jen na papíře a nikdy jimi ještě žadný kruh reakcí nebyl objeven. Než vůbec vzpomeneme, že by tu snad byl možný kruh, víme to již z reakcí „bez opakování".

Skutečné kruhy, na nichž se ty kombinace zakládají, byly „bez opakování". Tam jeden ékvivalent pěkně kryl se s druhým a umělý kruh vznikl prostě bezúčelným přechodem z jednoduchého kruhu jednoho ke dvěma neb více jiným. V těch kruzích však každá látka má ékvivalent stejný a v kruhu uměle kombinovaném vyskytují se pak sice ékvivalenty jiné, ale přece jen složené z celých ékvivalentů původních.

Kdežto kruhy původní a přirozené mají svůj určitý směr, na kruzích umělých počítáme algebraicky bez ohledu ke skutečným poměrům. Proto pak z těch umělých vzorců vyčísti nelze nic, než holé vztahy vážkové a ty ještě jsou podány v rouše atomistiky, takže ani stopy nezbývá po pravém významu jejich.

Zajisté dají se tyto důsledky získati též v rouše mathematickém, ale základní názor o předmětu tom se tím nezmění. Za to v podrobnostech mním se býti na stopě vztahům ještě zajímavějším.

5. V kruhu reakcí vyskytovati se musí nutně reakce zevními vlivy *hnané*, nikoliv vlastní energií postupující, jinak bychom snadně sestrojili perpetuum mobile.

Látky přírodní, ponechány samy sobě, tíhnou ku stavu úplného klidu a kdyby Slunce nesvítilo, dávno by na Zemi bylo již po všech reakcích. V každém kruhu tedy alespoň *jedna* reakce jest podmíněna zevními (nikoliv lučebnými) akcemi a ta jest pak zdrojem energie

působivé v kruhu. Místo protežovati určité *látky* vidíme tu potřebu vytýkati důležitost jistých *reakcí*, jako rozkladu kysličníku uhličitého chlórofylem na světle, rozkladu vápence v žáru, elektrolyse a pod.

Tím naznačen jest směr, v němž jest najíti nepřehlednou řadu vztahů energetických, ba tušiti smíme, že obdivované lučebné vážkové vztahy látek jsou vlastně jen důsledkem vztahů energetických.

Zajisté v chemii pojem kruhů reakčních nebyl neznámý; řekneme-li, že kyslík jest prvek, ihned myslíme si řadu kruhů reakčních, jež počínajíce kyslíkem, kyslíkem zase končí; ale obyčejný názor nezná nijakého vztahu mezi „délkou" kruhu (to jest počtem *reakcí*) a počtem *látek*, protože nestará se o látky ostatní. Není pochybnosti, že pojem *úplného* kruhu reakčního, vztahujícího se tedy ku *všem* látkám reagujícím, ukáže se ve směrech nejrůznějších velice plodným.

Rozhledy.

Krypton. Tento záhadný plyn studují *A. Ladenburg* a *C. Krügel* (Sitzungsb. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin *16*, 212. 727.). K pokusům použito 850 *l* kapalného vzduchu, který poskytl závod Rhenania v Cáchách. Vzduch pozvolna odpařován až zbyl nejméně těkavý kapalný zbytek o objemu 3 *l*. Tento zbytek v plyn proměněn zaujal objem 2300 *l*. Z plynu toho odstraněn kyslík žhoucí mědí a pak způsobem, který udali *Rayleygh* a *Ramsay*, též dusík, čímž kleslo množství plynu zprvu na 120 *l*, potom na 3·5 *l*. Tento zbytek plynný schlazen kapalným vzduchem, čímž získána čirá, bezbarvá kapalina a něco málo bezbarvých krystalků. Nad míru opatrnou destillací po částech zdařilo se kapalnou část odstraniti. Krystallický zbytek měl bod tání —147°, nad kterouž teplotou rychle plynovatěl. Získaný plyn jevil jasně čáry kryptonové při 586·9 $\mu\mu$ a 558·1 $\mu\mu$ a jen několik málo slabých čar argonových. Naproti tomu jasné čáry argonové a celý fialový konec spektra tohoto plynu scházel úplně. Krypton tento, který dle všeho jen stopy argonu obsahoval, měl hutnotu 58·81 ($O_2 = 32$) a když byl ještě jednou s kyslíkem smísen a výbojům elektrickým podroben a kyslík zase odstraněn, jevil hutnotu 58·67. Jest proto atomová hmota kryptonu o něco menší než *Ramsay* předpokládal. Z okolnosti, že krypton krystalluje, soudili autoři, že by mohl vedle CO_2 býti přítomen v tuhé části, která splývá v zkapalnělém vzduchu. Ale pokusy v tom směru podniknuté nepotvrdily toto očekávání. Množství kryptonu v atmosféře odhadují autoři okrouhle na 2.10^{-7} čili 0·00002%. Opatrným odpařováním tuhého kryptonu po částech získán posléze plyn, který měl hutnotu 59·01 ($O_2 = 32$), byl dusíku i argonu prost a obsahoval nanejvýš ještě stopy xenonu.

O. Š.

59.

F. Wald:

O Kruzích reakčních.

Listy Chemické, Ročník XXV., str. 7-11.

negativ zapůjčen v [illegible] 15.III.56.

F.

vrátil 15.5.56

Ostwald's: Annalen der Naturphilosophie I 470–472

Kladno, 15. Jul. 1901

Veit & Comp. Leipzig.

25

ABGEDRUCKT AUS OSTWALD'S

ANNALEN DER NATURPHILOSOPHIE

ERSTER BAND

UEBER EINEN ALTEN DENKFEHLER IN DER CHEMIE

VON

F. WALD

VERLAG VON VEIT & COMP. IN LEIPZIG

34

25

ABGEDRUCKT AUS OSTWALD'S

ANNALEN
DER
NATURPHILOSOPHIE

ERSTER BAND

UEBER EINEN ALTEN DENKFEHLER IN DER CHEMIE

VON

F. WALD

VERLAG VON VEIT & COMP. IN LEIPZIG

Ueber einen alten Denkfehler in der Chemie.

Von

F. Wald,
Chefchemiker des Eisenwerkes in Kladno (Böhmen).

Nach vieljährigem Ringen mit hergebrachten Ansichten gelang es mir endlich, mich von dem bisher für absolut unvermeidlich gehaltenen Begriffe chemischer Elemente zu befreien, und ihn durch den viel allgemeineren Begriff der Stammkörper zu ersetzen, welchen ich allerdings auch noch nicht als vollkommen zweckmäßig ansehen kann. In den beiden Abschnitten meiner „Kritischen Studie", in welcher dieser neue Begriff entwickelt wurde,[1] treten indessen die beiden Anschauungen unvermittelt nach einander auf, und es ist mir dort noch nicht gelungen, den alten Gedankengang völlig zu zergliedern, um alle seine Gebrechen aufzudecken, so daß ich mich verpflichtet fühle, wenigstens nachträglich kurz mitzutheilen, welche Aufklärungen über diesen Punkt ich seit Niederschrift jener Arbeit gewonnen habe.

Man kann chemische Elemente nur in folgender Weise definiren: Elemente sind Stoffe, aus welchem jeder andere Stoff allein, d. h. ohne Nebenproducte dargestellt oder doch wenigstens als darstellbar gedacht werden kann. Wir wissen nun, daß jede Veränderung der Gewichtsverhältnisse jener Elemente, welche sich vereinigt haben, einen neuen Stoff liefert, und es entsteht unwillkürlich der Gedanke, jeder besondere Stoff sei so vieler Aenderungen seiner Zusammensetzung fähig, als er Gewichtsverhältnisse der Elemente aufweist. Darnach sollten sich also gegebene Elemente in jedem beliebigen Gewichtsverhältnisse zu einem einzigen Producte vereinigen, was erfahrungsmäßig nur ausnahmsweise zutrifft.

[1] Diese Annalen I, S. 182.

Dieser Widerspruch zwischen dem theoretisch erwarteten und dem wirklichen Verhalten der Elemente ist jederzeit schwer empfunden worden, und führte alsbald zu einer Unterscheidung zweier verschiedener Arten der Verbindung, der physikalischen, welche der theoretischen Forderung leidlich entspricht, und der chemischen, welche die offenkundigen Ausnahmen bedingt, und verdichtete sich schließlich in der Atomtheorie zu einer Grundlehre der Chemie. Doch sehen wir schon am Anfange des neunzehnten Jahrhunderts Berthollet diesen Unterschied negiren, und nach den Ursachen oder Kräften grübeln, welche die natürliche, allgemeine Mischbarkeit der Elemente zur seltenen Ausnahme machen.

Die theoretische Forderung allgemeiner Mischbarkeit wird aber durchweg als richtig anerkannt. Denn sie allein kann die strenge Unterscheidung physikalischer und chemischer Vorgänge rechtfertigen, und sie wird auch nie theoretisch bestritten, höchstens durch die Atomhypothese, welche aber wenigstens zum Theile eigens erfunden wurde, um den Widerspruch zwischen Theorie und Wirklichkeit zu überbrücken. Die Widerlegung einer plausiblen Ansicht durch die bloße Erfahrung, oder eine ihr angepaßte Hypothese vermag aber keinen nach logischem Denken strebenden Geist zu befriedigen, und es regt sich immer wieder das intellectuelle Unbehagen über den Conflict zwischen dem, was nach unserer Meinung sein sollte, und dem, was wirklich ist; diesem Unbehagen entsprangen auch meine älteren den Berthollet'schen Spuren folgenden Studien.

Nun reducirt sich aber bei genauerer Untersuchung das (mindestens ein Jahrhundert alte) Problem auf einen — Trugschluß, welcher durch die überaus naheliegende und verführerische, aber gleichwohl unerlaubte Umkehrung eines Erfahrungssatzes resultirt; allerdings hat dabei die (wohl aus der materialistischen Philosophie entspringende) Ueberschätzung des Begriffs „Element" seinen wesentlichen Antheil.

Zwei Curven bestimmter Art (z. B. Ellipsen) können in der Ebene so angeordnet werden, daß sie sich nur in einem Punkte berühren, und daß diese Beziehung auch bei Variationen der gegenseitigen Lage erhalten bleibt. Was würde man aber sagen, wenn jemand daraus den Schluß ziehen wollte, daß sich diese Curven überhaupt nie in mehr als einem Punkte treffen können!

Und doch haben wir uns bei dem besprochenen Problem einer ähnlichen Schlußweise schuldig gemacht. Es giebt zweifellos Körper,

aus welchen man sich jeden anderen einzeln entstehend denken kann, aber daraus folgt noch lange nicht, daß Elemente sich jedesmal nur zu einem Producte vereinigen sollten, wie dies jederzeit stillschweigend oder auch ausdrücklich angenommen wurde. Die zweifellos nützliche Denkgewohnheit, sich jeden Körper für sich aus den Elementen entstehend vorzustellen, wird zu einer Falle, wenn sie verallgemeinert wird. Niemand kann ohne Versuch voraussagen, wie viele Producte zwei oder mehrere bisher unbekannte Körper bei ihrer Wechselwirkung geben werden, und daher kann man die Zahl der Producte auch nicht voraussehen, wenn die fraglichen Körper zufällig Elemente sind. Somit bedarf es auch überhaupt keiner Erklärung, warum z. B. Chlor und Natrium im allgemeinen immer zwei Producte (Kochsalz neben Chlor oder Natrium) liefern und nur bei einem ganz bestimmten Gewichtsverhältniß Kochsalz allein geben. Man glaubte, daß man sich jeden Körper aus den Elementen bestehend (statt möglicher Weise entstehend) denken muß (statt denken kann); da nun zweifellos in vielen Fällen die Gewichtsverhältnisse der sich verbindenden Elemente variabel sind, wobei immer neue und neue Producte resultiren, so extrapolirte man ins Grenzenlose und dachte sich wenigstens theoretisch die Mannigfaltigkeit jeder veränderlichen Phase durch die Anzahl der Gewichtsverhältnisse der Elemente bestimmt, um hintennach nach Gründen zu forschen, welche diese Meinung hinfällig machen.

Natürlich folgt aus dieser Ueberlegung noch keine Erklärung der stöchiometrischen Gewichtsbeziehungen, allein die Vermuthung ist sehr naheliegend, die Erklärung werde sich aus dem Umstande ergeben, daß die maximale Anzahl verschiedener Producte, welche überhaupt jemals neben einander entstehen können, wesentlich kleiner ist als die Anzahl der Elemente selbst.

Kladno, am 15. October 1901.

1901

60

F. Wald:

Theorema o rozmanitosti fasí dokonale analytičných.

Listy Chemické, Ročník XXV., str. 89-93, 113-117.

Rok 1901

Zapůjčeno 12.III.56 Dr Kutnové. F.

vráceno 12.V.56

Vyjmuto pro svazek prací FW (Italie)

Bibl. 58

č. 61