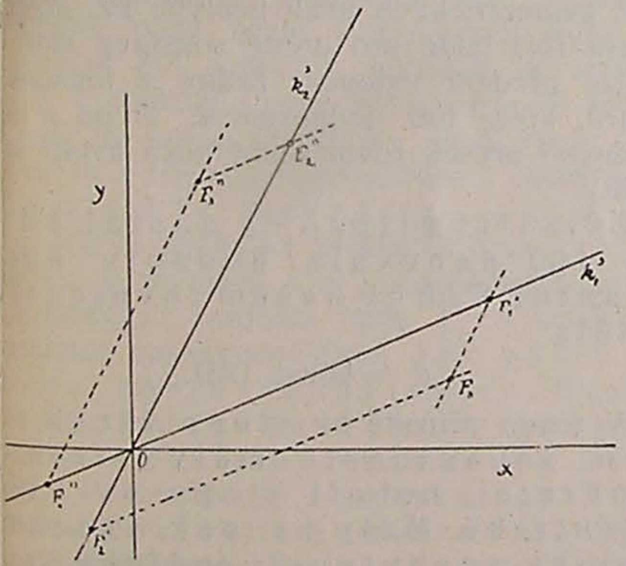
dž pak v našem případě padne bod F_v tě dovnitř kužele (ne vždy!), vzniknou ná-adně místo fáze F_v dvě fáze soubytující F_1' F_2'. Tyto dvě fáze budou ležeti opět na ímkách k_1' a k_2' dříve určených. Po přilití nasycené fáze z určité roviny soubytnosti soubytující soustavě v téže rovině vzniknou opět (vzniknou-li vůbec) soubytující ze v téže rovině. Jakostná změna oubytujících fází se nezpůsobí. působí se jen změna kvantitavní, t. j. množství soubytujících fází se změní. Principiálně musí ždy jedné fáze ubýti a množví druhé fáze vzroste. Tento poatek platí všeobecně pro přídaek každé nenasycené fáze k oubytující soustavě v téže roině. Přídavkem nenasycené fáe z určité roviny soubytnosti soubytující soustavě v téže ovině nemůže se přejíti do nové oviny soubytnosti.

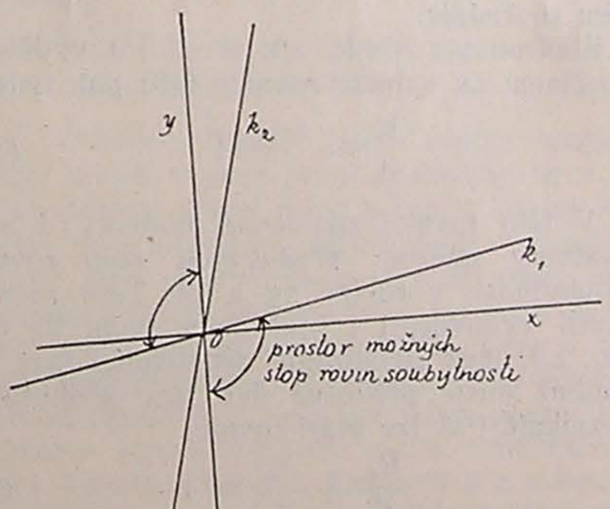


Diagr. 13.

Akce záležejici v přídavku nenasycené fá- z určité roviny soubytnosti k soubytujici ustavě v téže rovině soubytnosti jest bez valitativni reakce.[26]*)*

Abychom zjistili, u které z obou soubytucích fází po přídavku nenasycené fáze z té- roviny soubytnosti množství bude stoupati u které klesati, sledujme další vývody na agr. čís. 13. V tomto diagramu obě přímky ′ a k_2' budou znamenati v prvém průmětu vě přímky soubytnosti, patřící určité roně soubytnosti. Fázi, již budeme k soubyující soustavě přidávati, znázorňuje bod F_3. to fáze nenasycená a náleží téže rovině oubytnosti. Tuto fázi lze rozložiti vektorově ve dvě fáze na přímkách k_1' a k_2'. Příslušné fáze, jež tímto rozkladem vzniknou, buďtež F_1' a F_2' (konstrukce kosodélníková). Úsečky $F_1'O$ a $F_2'O$ odpovídají pak onomu množství soubytujících fází, jež se bude v soustavě soubytující dříve dané přičítati neb odčítati. Lze tedy celkový výsledek přídavku fáze F_3 k soubytující soustavě velmi rychle stanoviti součtem neb odečtením na příslušných přímkách soubytnosti.

Bude-li poměr y/x ve fázi F_3 větší než týž poměr v obou přímkách soubytnosti, bude vektorovým rozkladem této fáze resultovati vždy negativní množství fáze, která kvalitou přísluší na přímku k_1' a kladné množství oné fáze, jež jakostí odpovídá složce k_2'. *Přidánim nenasycené fáze, jejiž poměr y/x jest větši nežli v obou přímkách soubytnosti, k soustavě reálně soubytujicich fázi v téže rovině soubytnosti, po ustaveni rovnováhy klesne vždy množstvi soubytujici fáze jakostně určené menšim poměrem y/x a stoupne vždy množstvi fáze charakterisované jakostně většim poměrem y/x. Přidáme-li k téže soubytujici soustavě nenasycenou fázi z téže roviny o poměru y/x menšim, nežli jest v obou soubytujicich fázich, nastává zjev opačný.*



Diagr. 14.

XIV. Třetí podmínka pro určení rovin soubytnosti.

Bylo již dříve odvozeno, že roviny soubytnosti protínají rovinu xy v určité přímce. Tato stopa každé roviny soubytnosti musí procházeti vrcholem kužele fázového, t. j. počátkem souřadnic. Jest jasno, že mohou nastati dva případy:

1. Buďto bude každé rovině soubytnosti náležeti jiná stopa v rovině xy.
2. Nebo budou míti všechny roviny soubytnosti v rovině xy stopu jedinou.

Sledujme nejprve případ prvý: každé rovině soubytnosti náleží stopa v rovině xy jiná.

Bylo dříve uvedeno, že roviny soubytnosti se uvnitř kužele nesmějí protnouti. Tím jest dáno omezení pro možné stopy rovin soubytnosti v rovině xy. Stopy nesmějí procházeti prostorem, jenž v rovině xy náleží nitru kužele. Toto omezení jest nejlépe znáti na diagr. čís. 14. Přímky k_1 a k_2 v tomto diagramu znázorňují nasycený stav v soustavě, když množství složky Z se rovná nule. Prostor mezi těmito přímkami náleží nitru kužele, a nesmí se tedy v tomto prostoru vyskytnouti stopa rovin soubytnosti. Nemůže tedy stopa rovin soubytnosti zaujmouti obecně jakoukoliv polohu. Hodnota směrnice stopy roviny soubytnosti nemůže tedy nabýti úplně libovolných hodnot. Její hodnota se může měniti pouze v určitých mezích, pro každou soustavu daných. Rovina soubytnosti jest obecně vyjádřena rovnicí

$$ax + by + cz = 0, \qquad (18)$$

neboť jest to rovina, která prochází počátkem souřadnic.

Klaďme y/x = R, z/x = r. Po vydělení součinem ax nabude rovnice (18) pak tvaru:

$$\frac{R}{d} + \frac{r}{e} = 1 \qquad (19)$$

V této rovnici znamenají hodnoty d a e hodnoty směrnic příslušných stop roviny soubytnosti v rovině xy a xz. Této rovnici musí vyhovovati i souřadnice bodu F_0 (x_0, y_0, z_0), jenž znázorňuje neexistující fázi, na jejímž místě příslušné dvě fáze soubytující vznikají. Pak lze psáti rovnici

$$\frac{R_0}{d} + \frac{r_0}{e} = 1 \qquad (20)$$

Z této rovnice vyplývá: aby rovina soubytnosti pro každý libovolný bod z nitra kužele byla určena, je třeba předem znáti buďto hodnotu d a pak jest hodnota e z rovnice (20) vypočitatelná, nebo je třeba znáti hodnotu e a pak jest zase hodnota d vypočitatelná. Poněvadž pak ani hodnota d ani hodnota e není předem známa, musíme předpokládati, poněvadž při experimentálním pokusu se vždy příslušná rovina soubytnosti přesně ustaví, že existuje určitá funkční závislost mezi hodnotami d a e pro určitou soustavu.

To znamená, že musí existovati určitý funkční vztah mezi směrnicemi stop rovin soubytnosti v rovině xy a xz (nebo yz).

Pak lze psáti rovnici

$$d = f(e) \qquad (21)$$

a rovnici (20) ve tvaru

$$\frac{R_0}{f(e)} + \frac{r_0}{e} = 1; \qquad (22)$$

f(e) musí vystihovati všechny soubytující stavy v dané soustavě a může nabývati v různých soustavách různého tvaru.

Budeme-li pro určitou soustavu znáti tuto funkci e, vypočteme z rovnice (22) hodnotu e. Pak již snadno zkonstruujeme příslušnou rovinu soubytnosti, která daný fázový kužel protne ve dvou přímkách soubytnosti. N těchto přímkách pak kosodélníkovou konstrukcí snadno určíme obě fáze soubytující.

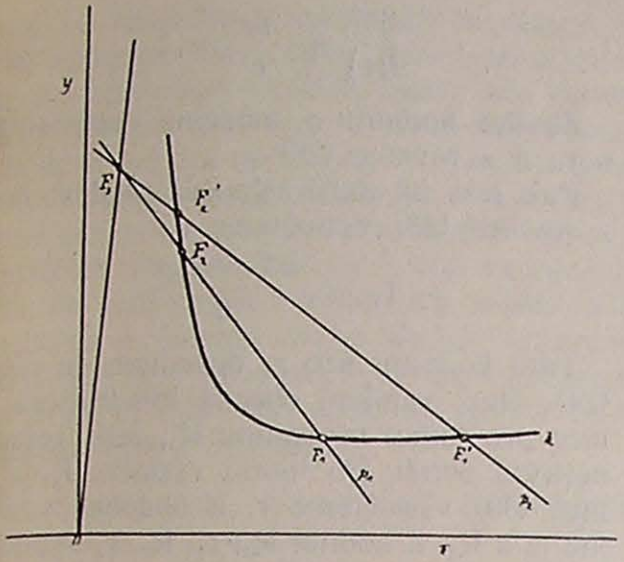
Z geometrických úvah neplyne již, jakého tvaru f(e) bude pro určité soustavy složek. Nelze předem vyloučiti žádný z funkčních tvarů, které f(e) jednoznačně určují a jež nedovolí průsek rovin soubytnosti uvnitř kužele.

Zvláštní případ by nastal, kdyby f(e) nabývala hodnoty konstantní. Pak by ovšem rovnice (21) zněla

$$d = \text{konst.} \ (23).$$

V tomto případě by stopy všech rovin soubytnosti měly stejnou směrnici, neboli stopy by byly identické. Měly by pak všechny roviny soubytnosti jedinou stopu v rovině xy, všechny roviny by se protínaly v jedné společné přímce. Byl by to zřejmě případ druhý podle rozdělení na počátku úvahy. Tím zároveň dán vzájemný vztah obou případů.

Rozlišnost obou případů vysvítá z těchto úvah: Předpokládejme, že v určité soustavě složek panuje soubytný pořádek ve smyslu případu prvého. Diagr. čís. 15 znázorňuje nám řez takovouto soustavou v rovině rovnoběžné s rovinou xy. Nasycené stavy jsou znázorněny křivkou (kuželosečkou). Předpokládejme, že známe dvě roviny soubytnosti v této soustavě. Takové dvě roviny soubytnosti protnou rovinu, rovnoběžnou s rovinou xy, dříve jmenovanou, ve dvou přímkách p



Diagr. 15.

a p_2, které jsou stejně označeny v diagr., jenž je orthogonálním průmětem situace v rovinu xy. Tyto přímky se spolu mimo kužel protínají, poněvadž i roviny soubytnosti se protínají. Spojnice bodu F_3, jenž jest průsečíkem obou přímek, s počátkem jest průsečnou přímkou obou rovin soubytnosti. Kdyby v soustavě byl soubytný pořádek ve smyslu úvah v druhém směru, při konstantní funkci e, pak by průsečné přímky všech rovin soubytnosti s rovinou rovnoběžnou s rovinou xy musily býti navzájem rovnoběžné. Roviny by se protínaly pouze v rovině xy, v rovinách s ní rovnoběžných by se neprotínaly. Spojnice bodu F_3 s počátkem označuje nenasycené fáze, jež patří do dvou rovin soubytnosti. Nesmí tedy přídavek takovéto fáze způsobiti kvalitní reakci ve dvou soustavách, soubytujících ve dvou rovinách soubytnosti. Snadno nahlédneme, že v soustavách, v nichž všechny soubytné roviny se nebudou protínati v jedné přímce, bude existovati nekonečné množství ternárních nenasycených fází, jichž přídavek vždy v určitých dvou soustavách, soubytujících ve dvou různých rovinách soubytnosti, nezpůsobí kvalitní reakce. V takovýchto soustavách nebude však ani jediná fáze ať ternární nebo binární, již by bylo možno přidávati bez kvalitní reakce ke všem možným soubytujícím soustavám v daném systému tří složek.

Na druhé straně, v takové soustavě tří kapalných složek, v níž všechny roviny soubytnosti se protnou v jedné přímce, která musí ležeti v rovině xy (rovina tato je také rovinou soubytnosti), nemohou se jakékoliv dvě roviny protnouti v prostoru mimo rovinu xy. Nebude tedy v takovéto soustavě existovati ani jediná fáze ternární, jejíž přídavek by v nějaké dvojici soustav, soubytujících ve dvou rovinách soubytnosti, nezpůsobil kvalitní reakci.

Bude však existovati určitá a jediná fáze binární, jejíž přídavek nezpůsobí kvalitní změnu ve všech v dané soustavě možných soubytujících útvarech. Na věci nic nemění, bude-li tato binární fáze udána záporným poměrem složek. Výraz „přídavek fáze“ jest myšlen algebraicky, a jestliže poměr složek jest dán hodnotou zápornou, a máme-li takovou fázi přidávati, znamená to, že jednu čistou složku budeme skutečně přidávati a druhou ubírati, ovšem v určitém poměru, který jest v binární fázi dán, a je-li experimentálně takovéto ubírání možné.

V této závislosti vidíme opět odlišnost obou soubytných pořádků.

V druhém případě budou roviny soubytnosti tvořiti svazek rovin protínající se v jediné přímce, která musí ležeti v rovině xy, ježto tato rovina je taktéž rovinou soubytnosti. Tuto přímku budeme zváti *osou soubytnosti. Osou soubytnosti a fázovým kuželem jest v takové soustavě dán zákon o složení soubytujících fází.* V takovémto případě jest soubytnost v soustavě dána pouze jedinou konstantou, a to směrnicí osy soubytnosti. Známe-li ji a máme-li k určitému bodu z nitra kužele nalézti obě fáze soubytující, jest tímto bodem a osou soubytnosti dána rovina soubytnosti. Tato rovina protne daný fázový kužel ve dvou přímkách soubytnosti, na těchto přímkách pak obě soubytující fáze nalezneme kosodélníkovým řešením, obvyklým již způsobem.

XV. Řešení početní.

Nalézti k dané neexistující fázi F_0 o složení x_0, y_0, z_0, příslušné dvě fáze soubytující (F_1 o složení x_1, y_1, z_1 a F_2 o složení x_2, y_2,

z_2), znamená vypočítati z daných hodnot x_0, y_0, z_0 hodnoty x_1, y_1, z_1 a x_2, y_2, z_2.

Prvou podmínkou jest, že obě fáze leží na daném fázovém kuželi o rovnici

$$Ax^2+By^2+Cz^2+xy+Dxz+Eyz=0,$$

v níž konstanty pro danou soustavu jsou nám známy.

Tuto rovnici, ježto jest homogenní, můžeme psáti (kladouce $y/x = R$, $z/x = r$) ve formě

$$A+BR^2+Cr^2+R+Dr+ERr=0. \tag{23}$$

Body F_1 a F_2 leží na kuželi a musí tedy svým složením odpovídati rovnici kužele. Kladouce $y_1/x_1 = R_1$, $z_1/x_1 = r_1$, $y_2/x_2 = R_2$, $z_2/x_2 = r_2$, můžeme psáti prvé rovnice pro neznámé

$$A+BR_1^2+Cr_1^2+R_1+Dr_1+ER_1r_1=0 \quad \text{a} \tag{24}$$

$$A+BR_2^2+Cr_2^2+R_2+Dr_2+ER_2r_2=0. \tag{24a}$$

Víme dále, že body F_0, F_1, F_2, leží v jedné rovině, procházející vrcholem kužele, tedy počátkem souřadnic.

Její obecná rovnice zní

$$ax + by + cz = 0. \tag{18}$$

Tuto rovnici lze po zavedení hodnot R a r psáti, jak bylo již dříve odvozeno ve formě

$$\frac{R}{d} + \frac{r}{e} = 1 \tag{19}$$

Poněvadž pak body F_0, F_1, F_2 leží v této rovině, možno psáti další rovnice:

$$\frac{R_1}{d} + \frac{r_1}{e} = 1, \tag{25}$$

$$\frac{R_2}{d} + \frac{r_2}{e} = 1, \tag{26}$$

$$\frac{R_0}{d} + \frac{r_0}{e} = 1. \tag{27}$$

Hodnoty R_0 a r_0 jsou z daných hodnot x_0, y_0, z_0 jednoduše vypočitatelné a jsou hodnotami předem známými.

Máme tedy celkem 5 rovnic pro výpočet šesti neznámých R_1, r_1, R_2, r_2, d, e. Hodnoty e a d jsou neznámy. K úplnému výpočtu chybí ještě jedna rovnice.

Tuto šestou rovnici, k výpočtu nutno, poskytne nám vztah, v předchozí kapitole odvozený:

$$d = f(e) \tag{28}$$

Znajíce funkční vztah mezi hodnotami d a e, můžeme hodnotu e vypočítati z rovnice (27):

$$\frac{R_1}{f(e)} + \frac{r_0}{e} = 1 \qquad (29$$

Znajíce hodnotu e, můžeme vypočísti hodnotu d z rovnice (28).

Pak jest již další výpočet snadný. Na p z rovnice (25) vypočteme r_1:

$$r_1 = \frac{ed - R_1e}{d} \qquad (30)$$

Tuto hodnotu pro r_1 dosadíme do rovni (24), čímž vznikne obecná kvadratická ro nice pro jednu neznámou R_1, jejíž řešení j neskýtá obtíží. Po tomto výpočtu R_1 z ro nice (30) vypočteme r_1 a obdobně vypočt me r_2 a R_2. Z hodnot R_1, r_1, R_2, r_2 vypočtem hodnoty x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 snadno, neb víme, že

$y_1/x_1 = R_1$ (31) $y_2/x_2 = R_2$ (3
$z_1/x_1 = r_1$ (33) $z_2/x_2 = r_2$ (3
a pak že $x_1 + x_2 = x_0$ (3
$y_1 + y_2 = y_0$ (36) $z_1 + z_2 = z_0$ (3

Při známé funkci kuželové a při znám funkci e lze v dané soustavě tří složek, nichž jedna dvojice jest omezeně a dvě js neomezeně misitelné, složení soubytujíc fází vypočítati.

Jednodušší bude početní postup v sous vách, v nichž všechny roviny soubytnos budou procházeti jedinou přímkou — os soubytnosti a kdy směrnice všech stop r vin soubytnosti v rovině xy bude stejná ko stantní. Znajíce hodnotu této konstanty a zároveň hodnoty konstant ve funkci kuželové, budeme míti v pěti rovnicích, (24 (24a), (25), (26), (27), dříve uvedených, po ze pět neznámých (R_1, r_1, R_2, r_2, e které budou danými rovnicemi dokona určeny.

Z rovnice (27) vypočteme hodnotu e

$$e = \frac{r_0\, d}{d - R_0} \qquad (3$$

Znajíce pak hodnotu e navážeme na předchozí početní způsob, vypočítávajíce z rovnice (30) atd.

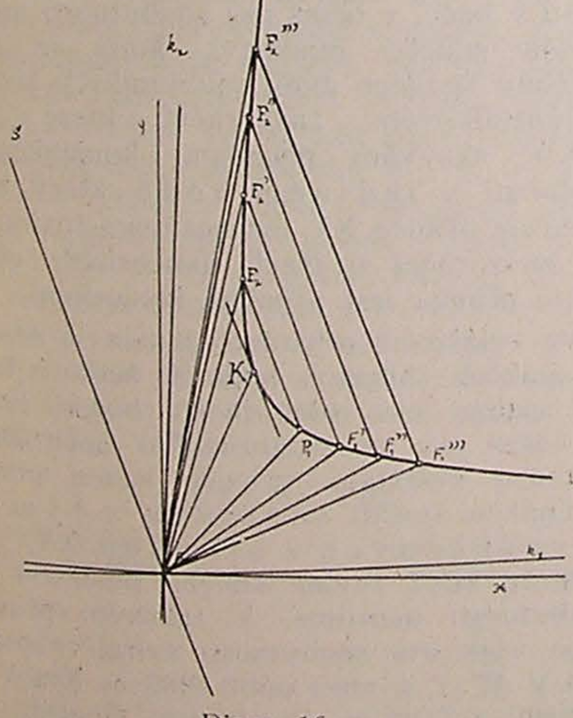
Při známé funkci kuželové při známé konstantě d lze vyp čítati v soustavách dříve pops ných složení fází soubytujících.

Při odvozování těchto početních postu byly úmyslně sledovány oba dva možné zp soby soubytnosti v daných ternárních so stavách. Geometrické ani početní úvahy n dávají možnosti předem rozhodnouti, z budou ve skutečnosti existovati soustavy, v nichž soubytnost jest dána způsobem prvým, nebo jen způsobem druhým, anebo zda budou možny některé soustavy, v nichž soubytnost bude dána jedním způsobem a v jiných zase druhým způsobem. Rozhodnutí o tom bude možné teprve po diskusi skutečných experimentálních výsledků, které však nasvědčují tomu, že soubytnost v ternárních soustavách kapalných o jednom páru složek omezeně misitelných jest dána jen způsobem jediným, a to druhým (všechny soubytné roviny mají jednu společnou přímku).

XVI. Srovnání experimentálních výsledků s teoretickými vývody.

V předchozích kapitolách byly odvozeny dva způsoby, jimiž se může říditi soubytnost v daných ternárních soustavách. V konečné poznámce předešlé kapitoly bylo uvedeno, že teprve srovnání s experimentálními výsledky rozhodne, který z obou případů vskutku nastává.

Prvý ze zmíněných způsobů soubytnosti záleží v tom, že roviny soubytnosti se v jedné přímce neprotínají, a druhý způsob, mnohem úžeji vymezený, vyžaduje, aby se roviny soubytnosti v dané soustavě právě v jedné přímce protťaly. Jest jasno, že definice druhého způsobu jest mnohem užší.



Diagr. 16.

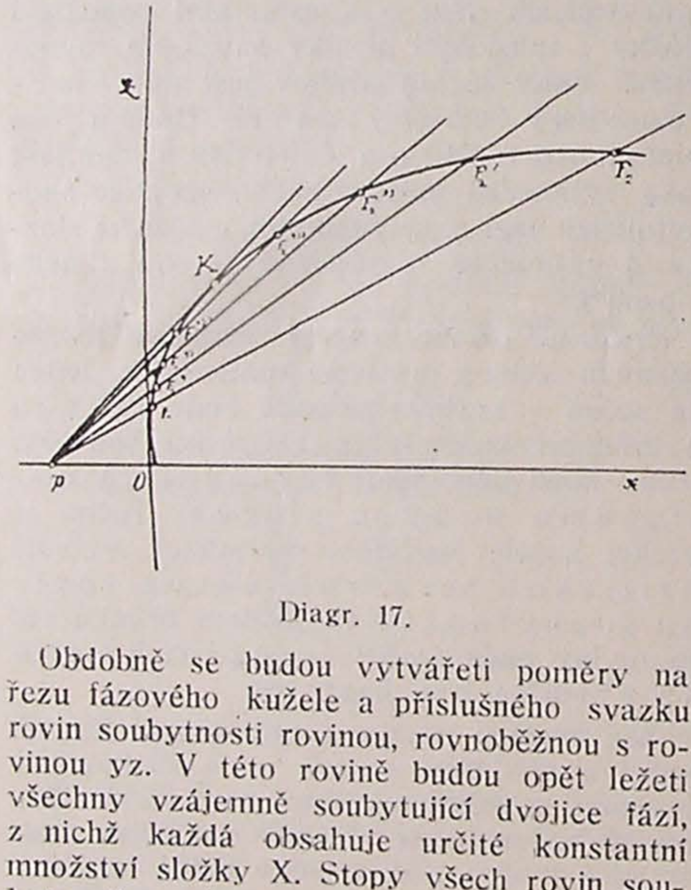
Bude tedy nejjednodušší srovnávací cesta záležeti ve zjištění, zda v udané soustavě tento způsob soubytnosti nastává či nenastává. Je třeba tedy hledati charakteristické znaky, jimiž se tento druhý způsob soubytnosti bude projevovati.

Protínají-li se všechny roviny soubytnosti v jediné přímce, tvoří vlastně svazek rovin. Tento svazek rovin bude se na různých řezech různě projevovati.

Bylo dříve odvozeno, že vzájemná průsečnice všech rovin soubytnosti musí ležeti v rovině xy, neboť i tato rovina jest jednou z rovin soubytnosti (rovinou xy jest důsledně nazývána rovina, znázorňující poměry v binární směsi páru omezeně misitelného). Řízne-li takovýto svazek rovin rovina, která jest s rovinou xy rovnoběžná, vznikne nutně soustava průsečných přímek (viz diagram čís. 16), které musí býti spolu rovnoběžné, jsouce zároveň rovnoběžné s osou soubytnosti. Spojnice všech dvojic navzájem soubytujících fází o konstantním množství složky z musí býti přímky navzájem rovnoběžné. Směr těchto přímek jest dán směrem osy soubytnosti. Bude-li osu soubytnosti tvořiti osa x neb osa y, což jest také výjimečně možné, budou spojnice soubytujících fází o konstantním množství složky Z výjimečně rovnoběžné s osou x nebo s osou y.

Průsečné přímky vytvoří soustavu rovnoběžných sečen k průsečné kuželosečce. Jedna ze sečen v krajním případě bude tečnou k průsečné kuželosečce. Dotykový bod této tečny musí odpovídati ternárnímu kritickému poměru složek. Tečna a vrchol kužele (počátek souřadnic) vytvoří kritickou ternární tečnou rovinu soubytnosti. Dotykovou přímku této roviny bude tvořiti ternární kritická přímka (viz diagr. 16).

Jiné poměry nastanou, protneme-li fázový kužel a příslušný svazek rovin soubytnosti rovinou rovnoběžnou s rovinou xz. V této rovině budou ležeti všechny navzájem soubytující dvojice fází, z nichž každá fáze má určité konstantní množství složky Y. Stopy všech rovin soubytnosti v této rovině vytvoří svazek přímek, sbíhající se v jediném bodě, který jest průsečíkem dané roviny, s rovinou xz rovnoběžné, s osou soubytnosti. Průsečík tento bude ve výjimečném případě v počátku souřadnic, bude-li osa y tvořiti osu soubytnosti. V jiném výjimečném případě vytvoří průsečné přímky soustavu přímek rovnoběžných s osou x, bude-li tato osa tvořiti rovinu soubytnosti. Všechny spojnice dvou skutečně soubytujících fází, z nichž každá má konstantní množství složky Y, musí procházeti jedním bodem na ose soubytnosti, ve výjimečném případě budou rovnoběžny. Všechny spojnice vytvoří soustavu sečen průsečné kuželosečky, které se v jediném bodě sbíhají. Jedna ze sečen bude v krajním případě tečnou k průsečné kuželosečce. Dotykový bod této tečny na kuželosečce průsečné musí opět odpovídati ternárnímu kritickému poměru složek. Tečna a vrchol kužele (počátek souřadnic) vytvoří ternární kritickou rovinu soubytnosti, jejíž dotyková přímka na kuželi jest dříve popsanou ternární kritickou přímkou (viz diagr. čís. 17).



Diagr. 17.

Obdobně se budou vytvářeti poměry na řezu fázového kužele a příslušného svazku rovin soubytnosti rovinou, rovnoběžnou s rovinou yz. V této rovině budou opět ležeti všechny vzájemně soubytující dvojice fází, z nichž každá obsahuje určité konstantní množství složky X. Stopy všech rovin soubytnosti v této rovině vytvoří svazek přímek, sbíhající se v jednom bodě, který jest průsečíkem dané roviny s osou soubytnosti. Tento průsečík bude ve výjimečném případě v počátku souřadnic, bude-li osou soubytnosti osa x. V jiném výjimečném případě vytvoří průsečné přímky soustavu rovnoběžných přímek s osou y, bude-li tato osa tvořiti osu soubytnosti. Všechny spojnice dvou skutečně soubytujících fází, z nichž každá obsahuje konstantní množství složky X, musí procházeti jedním bodem na ose soubytnosti. Ve výjimečném případě budou rovnoběžné. Všechny spojnice vytvoří soustavu sečen průsečné kuželosečky, jež se protne v jediném bodě. Jedna ze sečen bude v krajním případě tečnou k průsečné kuželosečce. Dotykový bod této tečny na kuželosečce průsečné musí opětně odpovídati ternárnímu kritickému poměru složek. Tato tečna s vrcholem kužele vytvoří opětně dříve popsanou ternární kritickou rovinu soubytnosti, jejíž dotykovou přímku na fázovém kuželi bude opětně tvořiti dříve popsaná ternární kritická přímka.

Zajímavý jest ještě způsob, kterým se bude jeviti svazek rovin soubytnosti, procházející jedinou přímkou. na diagramu trojúhelníkovém. Trojúhelníkový diagram vzniká, jak bylo dříve odvozeno, průsekem rovin xy. xz, yz rovinou stálého množství složek. Průsečné přímky této roviny s rovinami uvedenými vytvořují právě zobrazovací trojúhelník. Fázový kužel jest rovinou stálého množství proťat ve křivce binodální, o níž, jak bylo odvozeno, můžeme předpokládati, že jest kuželosečkou. Svazek rovin soubytnosti protne rovinu stálého množství ve svazku přímek, které se nutně musí protínati v bodě. v němž osa soubytnosti protne rovinu stálého množství. Musí se tedy všechny spojnice dvou soubytujících fází ve trojúhelníkovém znázornění, které jsou obecně nazývány přímkami konjunkčními, protnouti v jediném bodě, který musí ležeti na přímce XY (znázorňující rovinu xy ve znázornění o třech dimensích), neboť i tato přímka jest přímkou konjunkční.

Ve zvláštních případech budou se přímky konjunkční sbíhati v bodě X nebo v bodě Y, jestliže osu soubytnosti budou tvořiti příslušné osy ve znázornění o třech osách. V jiném zvláštním případě budou přímky konjunkční tvořiti soustavu přímek rovnoběžných s přímkou XY, a to tenkrát, když rovina stálého množství osu soubytnosti neprotne. V takovém případě musí však osa soubytnosti svírati s osami x a y 45°, t. j. musí půliti úhel os X a Y ve druhém a čtvrtém kvadrantu. Obecně vytvoří konjunkční přímky z jednoho bodu vycházející soustavu sečen průsečné kuželosečky (binodální křivky). Jedna sečna se v krajním případě přemění v tečnu ke křivce binodální. Její dotykový bod jest právě t. zv. ternární kritický bod. Tečna sama v trojúhelníkovém zobrazení představuje ternární kritickou rovinu soubytnosti a kritický ternární bod představuje zároveň kritickou ternární přímku v trojúhelníkovém zobrazování.

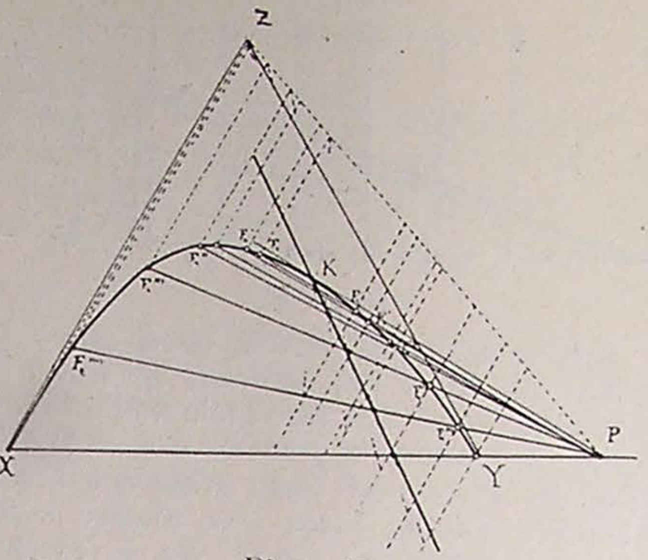
Tím byly odvozeny charakteristické znaky pro posouzení, zda v určité soustavě jest soubytnost dána soustavou rovin soubytnosti, protínajících se navzájem vesměs v jedné přímce. Srovnání bude pak provedeno na příslušných diagramech, v nichž budou zakresleny skutečné případy experimentem zjištěné, při čemž bude sledován příslušný průběh spojnic dvou soubytujících fází, jejich sbíhavost nebo rovnoběžnost.

Srovnání bude provedeno na třech různých soustavách tří složek, a to v soustavě 1. voda, chloroform, kys. octová (údaje Wrightovy[21]), 2. voda, amylalkohol, ethylalkohol (údaje Fonteinovy[20]), 3. voda, amylalkohol, methylalkohol (údaje Fonteinovy[20]). Tyto soustavy byly zvoleny zcela náhodně; úmyslně zvoleny údaje cizích autorů.

Soubytnost v soustavě chloroform, voda, kys. octová. Údaje Wrightovy[21]), jichž bylo použito při odvozování fázového kužele, poslouží nám i ke sledování soubytnosti v udané soustavě. K posouzení soubytného způsobu použijeme nejprve řezu fázového kužele rovinou, rovnoběžnou s rovinou xy. Wright udává následující složení soubytujících fází (x_1, y_1, z_1 jsou množství složek v jedné soubytující fázi. x_2, y_2, z_2 jsou množství složek v druhé soubytující fázi, x jest množství vody, y označuje množství chloroformu a z množství kys. octové). Tyto údaje se týkají teploty 18° C a jsou, pokud se týče složení fází, totožné s údaji tabulky čís. IX. Množství složek jest vyjadřováno váhově.

Tabulka čís. XIII.

Složení jedné soubytující fáze			Složení druhé soubytující fáze		
x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2
0·99	99·01	0·00	99·16	0·84	0·00
1·38	91·85	6·77	73·69	1·21	25·10
2·28	80·00	17·72	48·58	7·30	44·12
4·12	70·13	25·75	34·71	15·11	50·18
5·20	67·15	27·65	31·11	18·33	50·56
7·93	59·99	32·08	25·39	25·20	49·41
9·58	55·81	34·61	23·28	28·85	47·87



Diagr. 18.

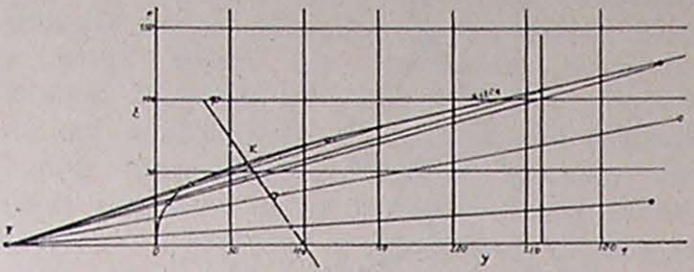
Tyto údaje poslouží nám k prvé kontrole soubytného pořádku. Na diag. čís. 18. jsou zakresleny všechny body, které odpovídají fázím v tab. čís. XIII. Fáze, jež spolu soubytují, jsou spojeny přímkou konjunkční, která jest protažena tak, až protne přímku XY. Z diag. jest ihned zřejmo, že průběh konjunkčních přímek odpovídá druhému způsobu soubytnosti. Konjunkční přímky procházejí jedním bodem. Tento bod je označen P (pól soubytnosti) a jest průsečíkem osy soubytnosti s rovinou stálého množství.

Konjunkční přímky v této soustavě tvoří svazek sečen binodální křivky. Tento svazek sečen probíhá jedním bodem — polem soubytnosti. Veškeré roviny soubytnosti v dané soustavě probíhají jedinou přímkou.

Tento důsledek potvrdí nám i ostatní řezy fázovým kuželem. Tabulka následující (čís. XIV.) podává přehled o způsobu soubytnosti v dané soustavě, jestliže všechny soubytující fáze obsahují konstantní množství složky X (vody) rovné 20 g. Označení jest stejné jako v tabulce předcházející.

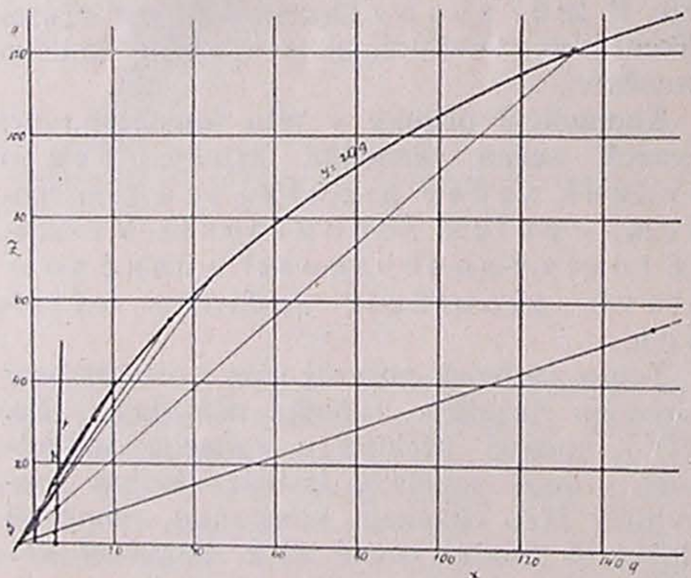
Tabulka čís. XIV.

Složení jedné soubytující fáze			Složení druhé soubytující fáze		
x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2
20·00	2000·20	0·00	20·0	0·17	0;00
20·00	1331·16	98·10	20·0	0·33	6·81
20·00	701·76	155·43	20·0	3·00	18·16
20·00	340·44	125·00	20·0	8·70	28·91
20·00	258·26	106·34	20·0	11·78	32·50
20·00	151·30	80·90	20·0	19·85	38·92
20·00	116·51	72·25	20·0	24·78	41·12



Diagr. 19.

Tato tabulka jest vlastně opakováním tabulky čís. XI, s tím rozdílem, že jest v ní označeno, které dvě fáze spolu skutečně soubytují. Znázorníme-li graficky složení fází na diag. čís. 19, vytvoří body průsečnou křivku fázového kužele, která jest totožná s příslušnou křivkou IX. z diag. čís. 4. Všechny spojnice dvou bodů, které odpovídají dvěma fázím skutečně soubytujícím, protínají se v jediném bodě, který leží na ose x. Tento bod jest pólem soubytnosti v rovině rovnoběžné s rovinou yz a jest průsečíkem této roviny s osou soubytnosti. Spojnice soubytujících fází jsou vlastně průsečnicemi rovin soubytnosti s danou rovinou řezu fázového kužele a vytvořují svazek jedním bodem procházejících sečen průsečné kuželosečky. Diag. potvrzuje opět, že v soustavě voda, chloroform, kys. octová veškeré roviny soubytnosti procházejí jedinou přímkou a že v této soustavě platí druhý, zvláštní způsob soubytnosti. K obdobným výsledkům dospějeme, budeme-li sledovati vztah mezi složením fází na řezu fázového kužele rovinou rovnoběžnou s rovinou xz. Všechny soubytující fáze budou míti konstantní množství složky y (chloroformu) rovné 20 g. Přehled o složení takovýchto fází podává tabulka čís. XV.



Diagr. 20.

Tabulka čís. XV.

Složení jedné soubytující fáze			Složení druhé soubytující fáze		
x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2
0·20	20·00	0·00	2360·95	20·0	0·00
0·30	20·00	1·47	1218·02	20·0	414·86
0·57	20·00	4·43	133·09	20·0	120·87
1·17	20·00	7·34	45·95	20·0	66·42
1·55	20·00	8·23	33·94	20·0	55·16
2·64	20·00	10·69	20·15	20·0	39·21
3·43	20·00	12·40	16·14	20·0	33·18

Tato tabulka jest opakováním tabulky čís. XII. s tím rozdílem, že jest v ní vyznačeno, které dvě fáze spolu skutečně soubytují. Na příslušném diag. čís. 20 protínají se opětně spojnice bodů, které odpovídají fázím soubytujícím v jediném bodě. Tento bod (pó soubytnosti v dané průsečné rovině) jes průsečíkem roviny rovnoběžné s rovinou yz a osy soubytnosti. Spojnice soubytujících fází, které vytvořují opět jedním bodem procházející svazek sečen průsečné kuželosečky, jsou opět průsečnicemi rovin soubytnosti s danou rovinou řezu. Jejich vzájemný průsek na ose x potvrzuje opětně, že v soustavě voda, chloroform, kys. octová procházejí všechny roviny soubytnosti jednou přímkou — osou soubytnosti. Nejzajímavější jest sledování soubytnosti na průseku fázového kužele rovinou rovnoběžnou s rovinou xy. Složení soubytujících fází podává tabulka čís. XVI.

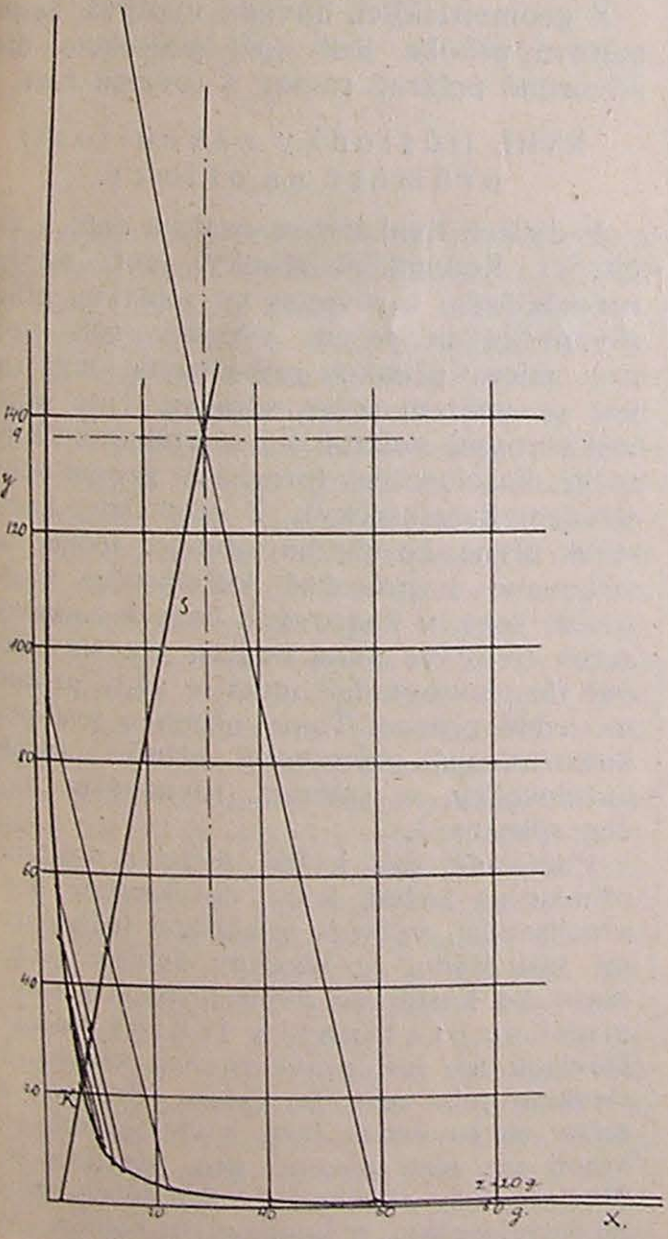
Tabulka čís. XVI.

Složení jedné soubytující fáze			Složení druhé soubytující fáze					
x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2	$x_1 - x_2$	$y_1 - y_2$	$\frac{x_1 - x_2}{y_1 - y_2}$
4·07	271·34	20·0	58·71	0·96	20·0	—54·64	270·38	—0·20
2·57	90·29	20·0	22·02	3·31	20·0	—19·45	86·98	—0·22
3·20	54·47	20·0	13·83	6·02	20·0	—10·63	48·45	—0·22
3·76	48·57	20·0	12·31	7·25	20·0	— 8·55	41·32	—0·20
4·94	37·40	20·0	10·28	10·20	20·0	— 5·34	27·20	—0·20
5·53	32·25	20·0	9·73	12·05	20·0	— 4·20	20·20	—0·21

Hodnoty v tabulce odpovídají hodnotám v tabulce čís. X. Na příslušném diag. čís. 21 spojnice bodů, které odpovídají dvěma fázím soubytujícím, vytvořují, jak lze očekávati, soustavu přímek rovnoběžných, jsouce rovnoběžné s osou soubytnosti. Tyto spojnice jsou průsečnicemi svazku rovin soubytnosti s danou rovinou řezu fázového kužele (rovina ta jest rovnoběžná s rovinou xy) a vytvořují soustavu rovnoběžných sečen průsečné kuželosečky. Jejich rovnoběžnost jest důkazem, že všechny roviny soubytnosti v dané soustavě tvoří svazek rovin, protínajících se v jedné přímce. Na tomto řezu lze rovnoběžnst sečen snadno prokázati početně. Mají-li býti tyto přímky rovnobežné, musí míti stejnou směrnici, a proto musí býti poměr

$$\frac{x_1-x_2}{y_1-y_2}$$

konstantní. Že je tomu tak skutečně, jest nejlépe zřejmo z tabulky č. XVI. Tím jsou všechny předchozí závěry opět potvrzovány.



Diagr. 21.

V dané ternární soustavě jest zákon soubytnosti dán konstantní směrnicí osy soubytnosti: d=—4·85. Tato zákonitost vystihuje všechny soubytující soustavy od nejmenšího do největšího obsahu složky z v soustavě.

XVII. Zákonitost poláry.

V předcházejících kapitolách bylo ukázáno, že na řezech fázovým kuželem, rovinami rovnoběžnými s rovinou xz, yz i v trojúhelníkovém diagramu vytvořují příslušné konjunkční přímky svazek sečen průsečné kuželosečky, který prochází jedním bodem, ležícím na ose soubytnosti. Stejně budou se jeviti konjunkční přímky na každém jiném rovinném řezu, jehož rovina osu soubytnosti protne. Bod, kterým konjunkční přímky projdou, byl nazván pólem soubytnosti (v určité rovině řezu). Jest jasné, že pól soubytnosti jest vskutku geometrickým pólem vzhledem k příslušné kuželosečce. Přirozeným a nutným důsledkem tohoto faktu jest, že v určitém rovinném řezu, na všech konjunkčních přímkách, všechny harmonicky sdružené body k pólu soubytnosti vzhledem k bodům představujícím dvojici fází soubytujících musí ležeti na jedné přímce. Tato přímka jest geometricky polárou pólu soubytnosti vzhledem k průsečné kuželosečce. Že je tomu tak skutečně, potvrzují nám diagramy čís. 18, 19, 20, na nichž harmonicky sdružené body byly skutečně konstruovány.

Zákonitost poláry nese s sebou další důsledek. Polára musí protínati průsečnou křivku v bodě, který jest dotykovým bodem tečny pólu soubytnosti ke křivce průsečné vedené. Tento bod, jak bylo v kapitole předcházející odvozeno, odpovídá ternárnímu kritickému poměru složek. Poněvadž pak průsekem poláry a křivky je tento poměr (experimentem obtížně stanovitelný) přesněji určen, podává *konstrukce poláry vhodnou možnost ke stanovení kritického ternárního poměru složek v soustavě.* Přepočtem hodnot z různých diagramů v soustavě voda, chloroform, kys. octová dospíváme k výsledku, že kritická fáze má složení 40·9% z, 44·7% y, 14·4% x.

Všechny poláry ve všech řezech vytvoří *jedinou rovinu.* Tato rovina prochází vrcholem kužele a kritickou ternární přímkou na plášti kužele. Procházela by i druhou kritickou ternární přímkou, která však v dané soustavě odpovídá fázi fysikálně nemožné, jsouc určována zápornými množstvími složek. *Tato rovina jest polárnou rovinou osy soubytnosti vzhledem ke kuželi fázovému.* Protneme-li fázový kužel nějakou rovinu, protneme i tuto polárnou rovinu. Průsečnice jest pak polárou na daném řezu.

Zákonitost průměrů na přímce.

Se zákonitostí poláry souvisí i druhý vztah, jejž lze odvoditi na řezu fázovým kuželem rovinou rovnoběžnou s rovinou xy. Na tomto řezu, jak jest zřejmo na diag. čís. 21., tvoří konjunkční přímky *soustavu rovnoběžných sečen k průsečné kuželosečce.* Z geometrických důvodů je třeba, aby *všechny tyto sečny byly půleny jednou přímkou, která jest jedním z průměrů průsečné křivky a jejíž směr jest sdružen geometricky v kuželosečce se směrem rovnoběžných sečen.* Musí tedy na tomto řezu platiti pravidlo: *Středy spojnic všech dvojic soubytujících fází leží na jedné přímce. Směr této přímky průměrové je geometricky sdružen v kuželosečce se směrem spojnic.*

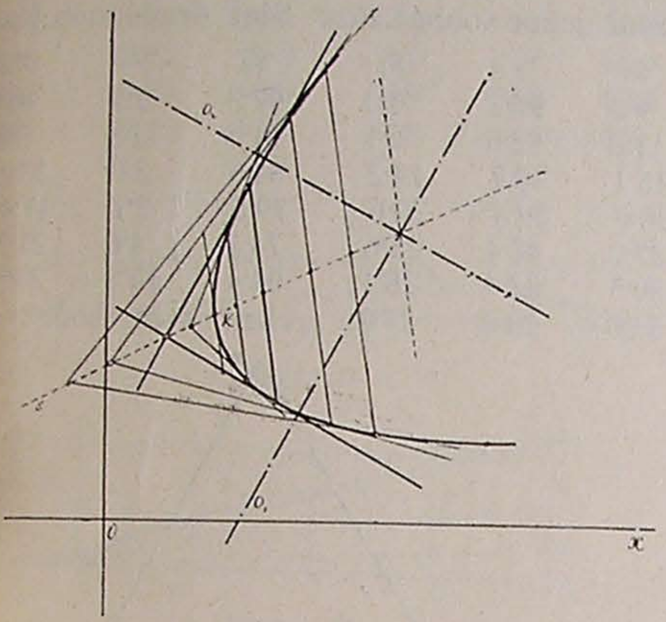
Souřadnice středu spojnic jsou dány hodnotami $\frac{x_1+x_2}{2}$, $\frac{y_1+y_2}{2}$. Z diagr. čís. 21. jest zřejmo, že *toto pravidlo vskutku platí. Pro soustavy ternární dosud odvozeno nebylo.* Jest opět jasno, že *průměrová přímka musí protnouti průsečnou kuželosečku v bodě, který odpovídá ternárnímu kritickému poměru složek. Podává pak konstrukce průměrové přímky další možnost k přesnějšímu určení tohoto poměru.* Výskyt pravidla průměrů na přímce v ternární soustavě má zajímavý vztah k dřívějším nálezům tohoto pravidla. *Cailletet a Mathias*[23]) mohli po prvé konstatovati platnost tohoto pravidla na diagramech znázorňujících vztah hutnot dvou *fází soubytujících, vytvořených* **jedinou** *složkou (průměrová přímka určuje rovněž kritický bod).* Po druhé nalezl platnost pravidla tohoto *Rothmund*[24]), a to na diagramech, vyznačujících vztah *mezi složením dvou soubytujících fází* a teplotou v soustavách vytvořených *dvěma složkami.* Průměrová přímka určuje v nich t. zv. *binární kritický bod.* Na diagr. čís. 21. zjištěná platnost tohoto pravidla pro *ternární kapalné soustavy ve vztahu s ternárním kritickým poměrem* nálezy dřívější[25]) vhodně doplňuje.

Z geometrických důvodů vyplývá, že průměrová přímka jest opět průsekem dříve odvozené polárné roviny s rovinou řezu.

XVIII. Důsledky zákonitosti průměrů na přímce.

V dalších úvahách se vraťme opět k diag. čís. 21. Konjunkční přímky tvoří na řezu rovnoběžném s rovinou xy soustavu přímek rovnoběžných sečen. Všechny tyto sečny jsou půleny přímkou průměrovou, jejíž směr jest se směrem sečen sdružen. Tato přímka leží v rovině polárné a jest průměrem k průsečné kuželosečce (prochází geometrickým středem kuželosečky). Z geometrie kuželoseček plyne, že všechny dvojice tečen, konstruované k průsečné kuželosečce v dané rovině řezu, v koncových bodech zmíněnýc sečen (tedy ve dvou bodech představujícíc dvě fáze soubytující) musí se vždy protnou na jedné přímce. Touto přímkou jest práv konstruovaná průměrová přímka (průměr kuželosečky, se směrem rovnoběžných sečen sdružený).

Poněvadž pak každá tečna a povrchov přímka na kuželi, jejím dotykovým bode procházející, vytvoří příslušnou tečnou rov nu, jest jasno, že všechny dvojice tečnýc rovin ke kuželi ve dvou přímkách soubyt *musí se protínati v jediné rovin* Rovinou tou jest právě rovina polárná. D sledkem toho jest, že vztah, odvozený p tečny na rovinném řezu, rovnoběžném s r vinou xy, platí obecně pro všechny ře Musí se tedy všechny dvojice tečen průseč né kuželosečky, v koncových bodech ko junkčních přímek konstruované, na všech rovinných řezech protínati vždy v jedné přímce. Přímkou tou bude příslušná polára nebo přímka průměrová, podle toho, jakým směrem rovinný řez bude veden.



Diagr. 22.

Ze zákonitosti průměrů na přímce plyne však další velmi zajímavý důsledek. Sledujme diag. čís. 22., který jest schematickým znázorněním poměrů soubytnosti na řezu fázovým kuželem rovinou, rovnoběžnou s rovinou xy. Všechny konjunkční přímky tvoří opět rovnoběžnou soustavu sečen průsečné kuželosečky. Středy spojnic dvou bodů, odpovídajících fázím soubytujícím, leží na jedné přímce, která jest v kuželosečce průměrem sdruženým ke směru sečen. Na této přímce se protínají všechny dvojice tečen, v koncových bodech sečny ke křivce konstruované. Sledujme nyní úhel, který takový pár tečen svírá. Dvojice tečen, která přináleží sečně v blízkosti ternárního kritického bodu na tomto řezu, protíná se pod úhlem tupým. Dvojice tečen, která přináleží sečně od kritického ternárního bodu vzdálenější, protíná se pod úhlem menším. Tak tomu bude i u další dvojice tečen. Úhel tečen se neustále zmenšuje, až konečně tupý úhel se poznenáhlu přemění v úhel ostrý, který postupným vzdalováním sečny do nekonečna by konvergoval k ostrému úhlu příslušných asymptot křivky. V jednom okamžiku, při této přeměně úhlu tupého v úhel ostrý, budou tečny svírati úhel pravý (90°). Důležitý jest nyní směr, který v takovém případě tečny zaujmou. Z geometrie kuželoseček plyne, že směr takových dvou tečen, svírajících úhel pravý a protínajících se na jednom sdruženém průměru, jest směrem dvou přímek, které půlí úhel, jejž svírá daný průměr sdružený, na němž se obě tečny protínají, s druhým průměrem v kuželosečce, který jest s ním v kuželosečce geometricky sdružen. V našem případě jest jedním ze sdružených průměrů právě přímka středů. Směr druhého průměru k tomuto v kuželosečce sdruženého jest dán směrem rovnoběžných sečen. Vrátíme-li se k diagr. čís. 21., který představuje konkretní případ v soustavě voda, chloroform, kys. octová, seznáme důležitý fakt: Přímky půlící úhel obou zmíněných sdružených směrů (středové přímky a směru sečen) jsou právě rovnoběžné s osou x a s osou y. Tato okolnost, jistě nikoliv náhodná, vrhá nové světlo ve spletité poměry soubytnosti. Ukazuje, v jakém vztahu jest poloha fázového kužele ke směru osy soubytnosti a kterak lze směr osy soubytnosti v soustavě předem určiti.

Všechny tečny k fázovému kuželi, vedené směrem osy x, vytvoří jednu tečnou rovinu procházející touto osou a všechny tečny vedené rovnoběžně s osou y vytvořují druhou tečnou rovinu procházející osou y. Dotykové přímky těchto dvou význačně charakterisovaných tečných rovin jsou dvě přímky z jedné roviny soubytnosti. Tato rovina protíná pak rovinu xy v přímce, která jest právě osou soubytnosti pro danou soustavu. Tato možnost pro odvození směru osy soubytnosti jest ovšem pouze teoretická, neboť předpokládá velmi přesnou známost průběhu funkce kuželové, a sebe menší chyby, jimiž jest experimentální výsledek vždy zatížen, působí nepříznivě. Dotykové body tečen (rovnoběžných s osou x a y) k průsečné křivce na rovinném řezu fázového kužele, rovnoběžném s rovinou xy, lze stanoviti velmi obtížně a pouze nepřesně, ježto ramena křivky se od těchto směrů jen málo odchylují. Zůstává otevřenou otázkou, bylo-li by lze k jejich přesnějšímu určení použíti obdobně konstruovaných přímek, na nichž by ležely středy všech sečen kuželosečky, rovnoběžných jednak s osou x a jednak s osou y.

Přímým důsledkem odvozeného vztahu jest, že spojnice dotykových bodů tečen, vedených ke křivce binodální v trojúhelníkovém diagramu jednak z bodu X, jednak z bodu Y, jest jednou z přímek konjunkčních.

Soubytnost v soustavách voda, amylalkohol a ethylalkohol a voda, amylalkohol, methylalkohol.

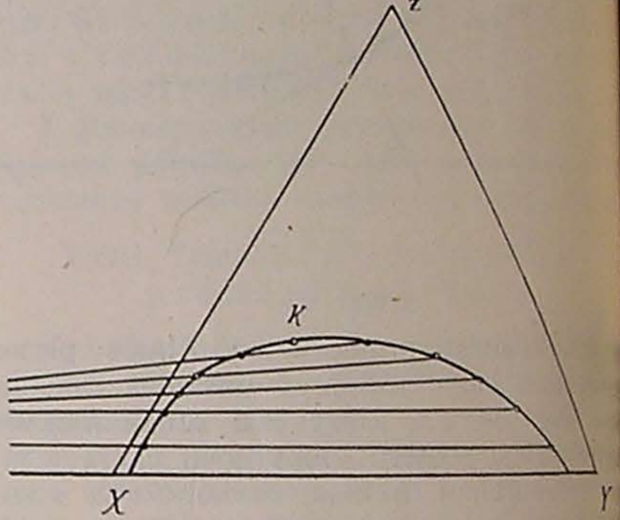
Vedle propočtu soustavy voda, chloroform a kys. octová bylo ke zkoušce odvozených předpokladů použito soustavy voda, amylalkohol, ethylalkohol a ještě soustavy voda, amylalkohol a methylalkohol. Údaje o složení dvou soubytujících fází pocházejí od Fonteina[20]), který věnoval těmto soustavám velkou pozornost. Soubytnost v těchto soustavách se ovšem bude nutně lišiti od způsobu, jenž byl nalezen v soustavě voda, chloroform, kys. octová. Při těchto soustavách bylo použito jako jedné ze složek amylalkoholu. Třebaže povšechně lze amylalkohol, použitý autorem, považovati za jedinou složku, přesně tomu není tak. Fontein použil amylalkoholu Merck puriss., který při redestilaci přecházel při 131·1 až 131·4° C. Autor sám si jest vědom, že takovýto amylalkohol není jednotnou látkou, a udává jeho dvě složky (methyl-3, butanol-1a opt. akt. methyl-2, butanol-1) a výsledek analysy, podle níž použitá směs amylalkoholů obsahuje 16% složky opticky činné. Přísně vzato nejsou tedy zkoumané soustavy přesně ternární, nýbrž vlastně pseudoternární resp. kvaternární.

XIX. Soustava voda, amylalkohol, ethylalkohol.

Údaje Fonteinovy jsou váhové a vybrány údaje týkající se teploty 15·5° C. Tabulka čís. XVII. obsahuje původní údaje (x = množství vody, y = množství amylalkoholu, z = množství ethylalkoholu) pro celkové množství všech tří složek rovné 100 g. Příslušný diagram čís. 23 jest diagram trojúhelníkový. Tabulka čís. XVIII. obsahuje tytéž údaje přepočítané na konstantní množství vody rovné 10 g. Příslušný diagram čís. 24 znázorňuje poměry při soubytnosti na rovinném řezu fázovým kuželem, když rovina řezu jest rovnoběžná s rovinou yz. Tabulka čís. XIX. vyjadřuje tyto poměry v případě, že všechny fáze soubytující obsahují konstantní množství složky y (amylalkoholu) rovné 10 g, a příslušný diagram čís. 25 představuje tedy graficky znázorněné poměry soubytnosti při rovinném řezu fázovým kuželem, když rovina řezu jest rovnoběžná s rovinou xz. Tabulka čís. XX. obsahuje složení soubytujících fází v případě, když všechny fáze obsahují konstantní množství složky z (ethylalkoholu) rovné 10 g. Příslušný diagram (čís. 26) představuje pak poměry soubytnosti na fázovém kuželi, při rovinném řezu rovnoběžném s rovinou xy.

Tabulka čís. XVII.

Slož. jedné soubyt. fáze			Slož. druhé soub. fáze		
x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2
9·3	90·7	0·0	97·3	2·7	0·0
11·3	82·6	6·1	91·3	2·8	5·9
15·1	70·7	14·2	84·0	3·0	13·0
20·0	59·4	20·6	79·5	3·1	17·4
27·0	47·4	25·6	74·2	4·6	21·2
39·5	32·4	28·1	64·4	10·8	24·8
53·0	20·0	27·0	. . . krit. tern. bod.		



Diagr. 23.

Tabulka čís. XVIII.

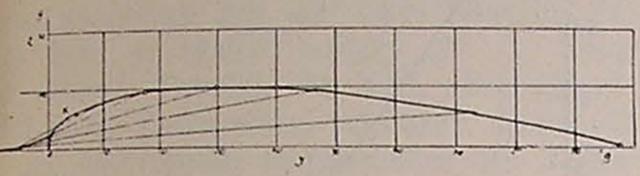
Slož. jedné soubyt. fáze			Slož. druhé soub. fáze		
x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2
10·0	97·52	0·00	10·0	0·28	0·00
10·0	73·10	5·40	10·0	0·31	0·65
10·0	46·82	9·40	10·0	0·36	1·55
10·0	29·70	10·30	10·0	0·39	2·19
10·0	17·56	9·48	10·0	0·62	2·86
10·0	8·20	7·11	10·0	1·68	3·85
10·0	3·77	5·09	. . . fáze krit. poměru.		

Tabulka čís. XIX.

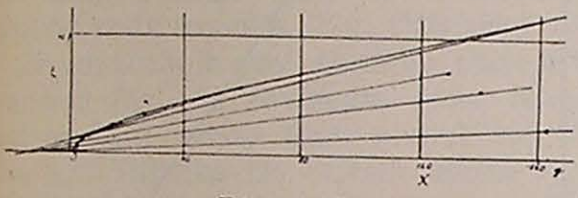
Slož. jedné soubyt. fáze			Slož. druhé soub. fáze		
x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2
1·03	10·0	0·00	360·37	10·0	0·00
1·37	10·0	0·74	326·08	10·0	21·07
2·14	10·0	2·01	280·00	10·0	43·33
3·37	10·0	3·47	256·45	10·0	56·13
5·74	10·0	5·40	161·30	10·0	46·09
12·19	10·0	8·67	59·63	10·0	22·96
26·50	10·0	13·50	. . .fáze krit. poměru.		

Tabulka čís. XX.

x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2	$y_2 - y_1$	$x_2 - x_1$	$d = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$	$-\frac{y_1}{d}$	$e = \frac{z_1}{x_1 + \frac{y_1}{d}}$
18·52	135·41	10·0	154·74	4·75	10·0	— 130·66	136·22	— 0·959	141·17	0·063
10·63	49·79	10·0	64·61	2·31	10·0	— 47·48	53·98	— 0·880	56·61	0·149
9·71	28·83	10·0	45·68	1·78	10·0	— 27·05	35·97	— 0·752	38·34	0·208
10·55	18·52	10·0	35·0	2·17	10·0	— 16·35	24·45	— 0·669	27·69	0·261
14·06	11·53	10·0	25·97	4·35	10·0	— 7·18	11·91	— 0·603	19·12	0·301
19·63	7·41	10·0 ...	fáze krit. poměru.							



Diagr. 24.

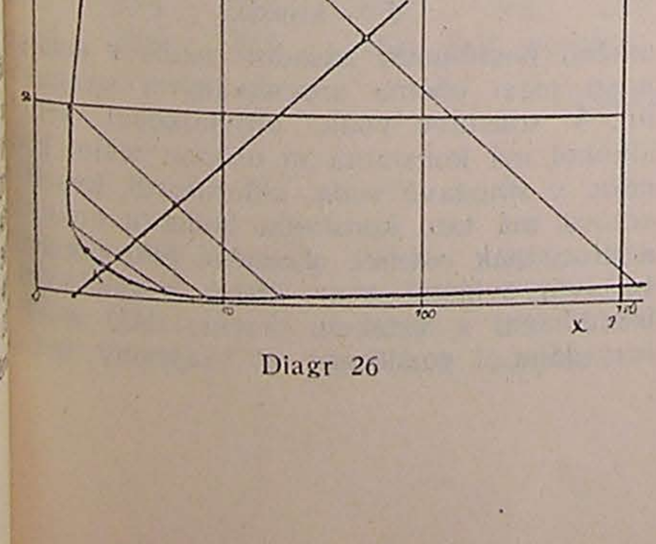


Diagr. 25.

Z diagramů jest vesměs zřejmo, že způsob soubytnosti v této soustavě jest dán jiným pořádkem, nežli v soustavě voda, chloroform, kys. octová. Na rovinných řezech fázovým kuželem rovinami rovnoběžnými s rovinami xz a yz, stejně i na řezu rovinou stálého úhrnného množství v diagramu trojúhelníkovém netvoří příslušné konjunkční přímky soustavu sečen průsečné kuželosečky, které by procházely jedním bodem. Na řezu rovnoběžném s rovinou xy netvoří opět příslušné přímky konjunkční soustavu rovnoběžných sečen průsečné křivky. Tyto vztahy platí jen přibližně, přesně však nikoliv. Jen přibližně lze v diagramech čís. 23, 24, 25 považovati konjunkční přímky za svazek paprsků, vycházejících z jednoho bodu, jen přibližně lze v diagr. 26 považovati konjunkční přímky za soustavu přímek rovnoběžných. Pak také pravidlo poláry platí pouze se stejnou přibližností, přesně nikoliv. Naproti tomu pravidlo středové přímky na diagr. čís. 26, znázorňujícím řez rovnoběžný s rovinou xy, platí s dostatečnou přesností. Středová přímka nemůže býti však průměrem průsečné křivky. Důsledky, jež plynuly z pravidla středové přímky o tečnách a o tečných rovinách, procházejících osou x a y v soustavě voda, chloform, kys. octová, nelze v dané soustavě odvoditi. Budou platiti opět přibližně, při čemž však nelze předem vyloučiti, že by pravidlo o dotykových přímkách tečných rovin, procházejících osami x a y, nemohlo i v této soustavě platiti s dostatečnou přesností. V soustavě nelze přesně odvoditi jednu osu soubytnosti. Všechny roviny soubytnosti v této soustavě netvoří svazek rovin, protínající se navzájem v jediné přímce v rovině xy. Naopak každé dvě roviny soubytnosti v této soustavě se obecně protínají v přímce, která v rovině xy neleží. Početně není pak zákonitost soubytnosti v této soustavě dána rovnicí

$$d = \text{konst.}$$

Že hodnota d není konstantní, plyne z tabulky čís. XX., v níž jsou hodnoty d pro jednotlivé roviny soubytnosti vypočítány. Hodnota d se postupně mění od — 0·959 do — 0·603. ($\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$ jest směrnicí spojnice dvou soubytujících fází na řezu rovnoběžném s rovinou xy, jež jest tedy průsekem této



Diagr 26

roviny rovinou soubytnosti. Průsečnice roviny soubytnosti s vlastní rovinou xy musí míti směr rovnoběžný se spojnicí zmíněných dvou fází, její směrnice bude stejná.) V takovéto soustavě musí platiti určitý funkční vztah mezi hodnotami d a e, jak bylo dříve odvozeno, daný obecnou rovnicí

$$d = f(e).$$

Pátrajíce po tvaru tohoto funkčního vztahu musíme především znáti příslušné hodnoty e, které přináleží určitým hodnotám d (bylo dříve odvozeno, že d značí hodnotu směrnice stopy roviny soubytnosti v rovině xy a e hodnotu směrnice stopy téže roviny soubytnosti v rovině xz).

Pro rovinu soubytnosti platí podle úvah dřívějších rovnice

$$\frac{R}{d} + \frac{r}{e} = 1. \qquad (19)$$

V této rovině je i bod x_1, y_1, z_1 z tabulky čís. XX. Platí pak rovnice

$$\frac{R_1}{d} + \frac{r_1}{e} = 1. \qquad (39)$$

A poněvadž hodnotu d již předem z tabulky XX. známe, můžeme hodnoty e vypočítávati, dosazujíce příslušné hodnoty x_1, y_1, z_1 a d do rovnice

$$R_1 e + r_1 d = ed \qquad (40)$$

$$e = \frac{r_1 d}{d - R_1} \qquad (41)$$

kteroužto rovnici dosazením za r_1 a R_1 snadno převedeme ve tvar

$$e = \frac{z_1 d}{d\,x_1 - y_1} \qquad (42)$$

a po vydělení čitatele i jmenovatele pravé strany hodnotou d

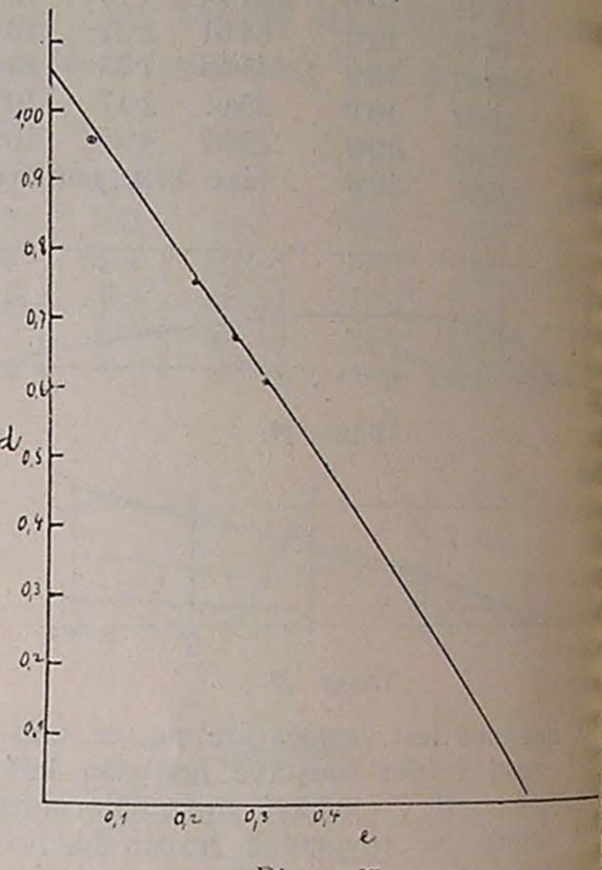
$$e = \frac{z_1}{x_1 - \frac{y_1}{d}} \qquad (43)$$

poněvadž pak hodnota d jest záporná a z podle tabulky čís. XX. jest vesměs rovno 10, nabude vzorec pro výpočet jednoduchého tvaru

$$e = \frac{10}{x_1 + \frac{y_1}{d}}$$

Takto vypočtené hodnoty e (náležející k hodnotám x_1, y_1, z_1 a d. jsou uvedeny v posledním sloupci tabulky čís. XX. Známe-li pak hodnoty d a e, které k sobě přináleží jest možno graficky vyjádřiti funkční vztah

$$d = f(e)$$



Diagr. 27.

Na diagr. čís. *27* jsou nanášeny na osu y záporné hodnoty d, na osu x příslušné hodnoty funkce e. Z diagramu jest ihned zřejmo, že vzájemný vztah hodnot d a e jest lineární, odpovídající analytickému vyjádření

$$d = me + \text{konst.} \qquad (44)$$

v níž hodnoty m a k mají opět charakter konstant, které vyplývají z průběhu přímky

$$d = 1{\cdot}48\,e - 1{\cdot}06 \qquad (45)$$

Srovnáním s rovnicí, která určovala soubytnost v soustavě voda, chloroform, kys. octová

$$d = \text{konst.}, \qquad (46)$$

možno postihnouti zásadní rozdíl v soubytnosti mezi oběma srovnávanými soustavami. V soustavě voda, amylalkohol, ethylalkohol má konstanta m určitou reální hodnotu, v soustavě voda, chloroform, kyselin octová má tato konstanta hodnotu nulovou a proto pak rovnice obecnější (45) přecház ve svůj zvláštní tvar, daný rovnicí (46) Rozdílností a vztahem rovnic (45) a (46) jest dána i rozdílnost a vzájemný vzta soubytnosti mezi soustavami, v nichž všechny roviny soubytnosti procházejí jednou přímkou a soustavami, v nichž tomu tak není.

XX. Soustava voda, amylalkohol, methylalkohol.

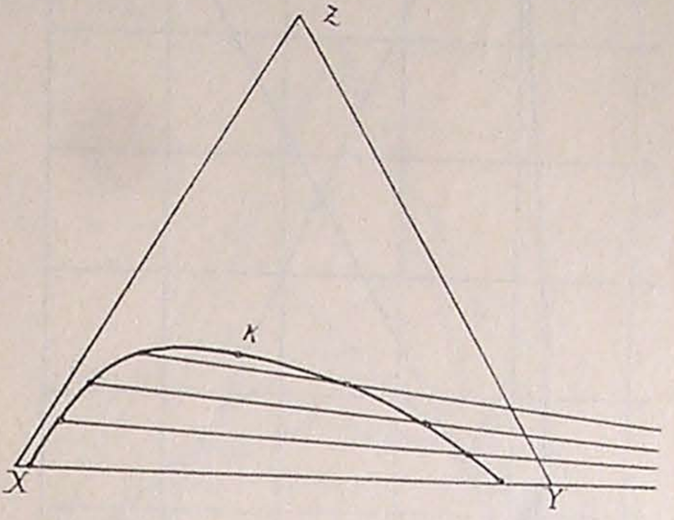
Srovnání poměrů soubytnosti v této soustavě bylo provedeno stejným způsobem jako v soustavě předcházející. Tato soustava jest opět soustavou pseudoternární. Autorem použitých dat jest opět Fontein. Použitá data se týkají teploty 28° C, údaje jsou váhové. Tabulka čís. XXI. obsahuje původní údaje Fonteinovy, příslušný diagr. čís. 28 jest diagramem trojúhelníkovým. Tabulka čís. XXII. obsahuje přepočtená data o složení soubytujících fází při konstantním množství vody rovném 10 g. Příslušný diagr. čís. 29 znázorňuje pak graficky složení soubytujících fází na rovinném řezu fázovým kuželem, je-li rovina řezu rovnoběžná s rovinou yx. Tabulka čís. XXIII. udává složení soubytujících fází pro případ, že všechny soubytující fáze obsahují konstantní množství složky y (amylalkoholu) rovné 10 g. Diagr. čís. 30 znázorňuje tyto vztahy graficky (na řezu fázovým kuželem, je-li rovina řezu rovnoběžná s rovinou xz). V tabulce čís. XXIV. jsou složení soubytujících fází, jestliže množství složky z (methylalkoholu) jest ve všech fázích stejné a rovno 10 g. Příslušný diagr. čís. 31 znázorňuje graficky tyto vztahy (na rovinném řezu fázovým kuželem, jehož rovina jest rovnoběžná s rovinou xy) (x = množství vody, y = množství amylalkoholu, z = množství methylalkoholu).

Tabulka čís. XXI.

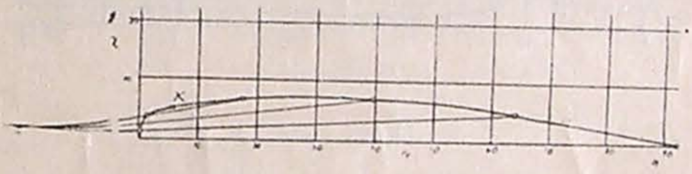
x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2
9·8	90·2	0·0	97·7	2·3	0·0
12·8	81·5	5·7	86·9	2·9	10·2
17·7	69·9	12·4	77·6	4·0	18·4
29·2	50·4	20·4	65·2	9·8	25·0
47·0	28·0	25·0	. . . fáze krit. poměru.		

Tabulka čís. XXII.

x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2
10·0	92·04	0·0	10	0·24	0·0
10·0	63·67	4·45	10	0·33	1·17
10·0	39·49	7·01	10	0·52	2·37
10·0	17·26	6·99	10	1·50	3·83
10·0	5·96	5·32	. . . fáze krit. poměru.		



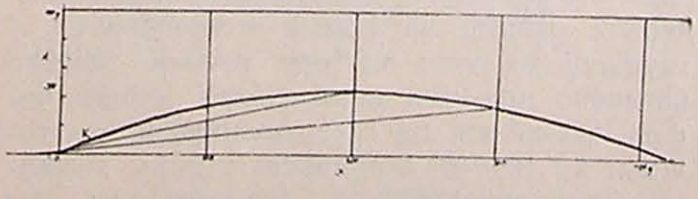
Diagr. 28.



Diagr. 29.

Tabulka čís. XXIII.

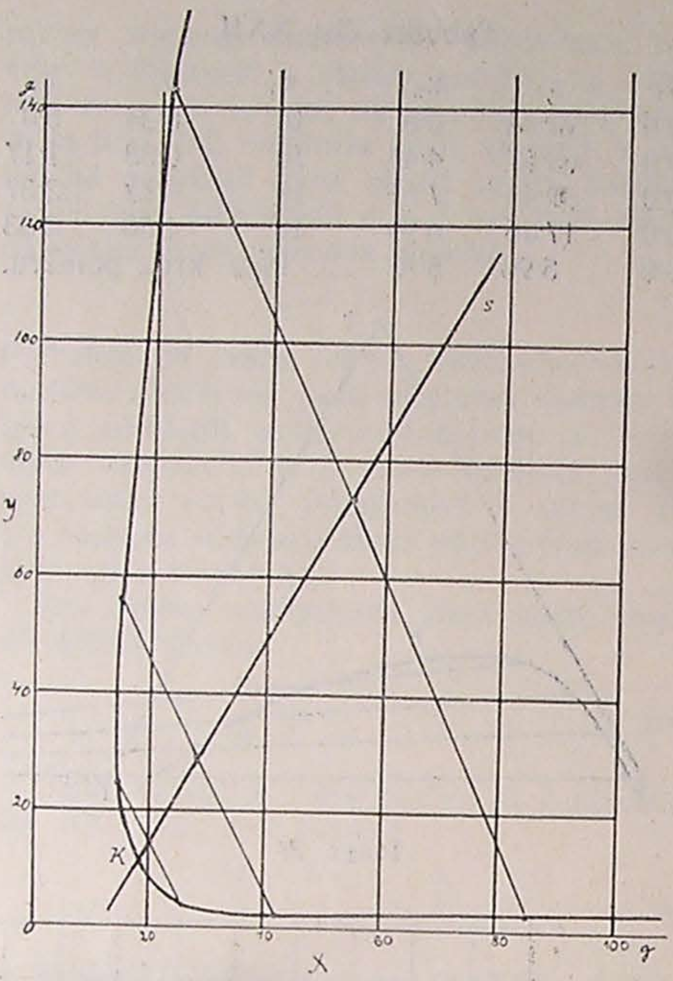
x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2
1·09	10·0	0·0	424·78	10·0	0·0
1·57	10·0	0·70	299·66	10·0	35·17
2·53	10·0	1·77	194·00	10·0	46·00
5·79	10·0	4·05	66·53	10·0	25·51
16·78	10·0	8·93	fáze krit. poměru.		



Diagr. 30.

Tabulka čís. XXIV.

x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2	$y_2 - y_1$	$X_2 - x_1$	$d = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$	$\frac{y_1}{d}$	$e = \frac{z_1}{x_1 + \frac{y_1}{d}}$
22·46	142·98	10·0	85·20	2·84	10·0	— 140·14	62·74	— 2·23	— 64·01	0·116
14·27	56·37	10·0	42·17	2·17	10·0	— 54·20	27·90	— 1·94	— 29·02	0·231
14·31	24·71	10·0	26·08	3·92	10·0	— 20·79	11·77	— 1·77	— 13·99	0·353
18·80	11·20	10·0	fáze krit. poměru.							



Diagr. 31.

To, co bylo řečeno o soubytnosti v soustavě voda, amylalkohol, ethylalkohol, platí i v této soustavě. Z průběhu konjunkčních přímek jest viděti, že i v soustavě voda, amylalkohol, methylalkohol roviny soubytnosti neprocházejí všechny jedinou přímkou. Roviny soubytnosti se obecně protínají v přímkách, které neleží v rovině xy. Pak ovšem i dříve odvozená pravidla o poláře platí v této soustavě jen přibližně, neboť konjunkční přímky na řezech rovnoběžných s rovinami xz, yz i na řezu rovinou stálého úhrnného množství neprocházejí jedním bodem. Stejně ani na řezu rovnoběžném s rovinou xy netvoří konjunkční přímky soustavu sečen rovnoběžných. Rovnoběžnost jest jen přibližná, třebaže odchylka od rovnoběžnosti jest poměrně malá. Naproti tomu pravidlo o průměrové přímce na řezu rovnoběžném s rovinou xy platí s dostatečnou přesností a podává i v této soustavě vhodnou možnost k přesnějšímu určení kritického ternárního poměru. Jest potom přirozené, že hodnota směrnice stop rovin soubytnosti v rovině xy nebude hodnotou přísně konstantní, nýbrž že se bude měniti. Tabulka čís. XXIV. obsahuje tyto hodnoty vypočtené. K těmto hodnotám byly vypočteny i hodnoty e, které táž tabulka rovněž obsahuje. Z hořeních vývodů jest zřejmo, že v dané soustavě nebude se složení soubytujících fází říditi rovnicí d = konst., nýbrž že lze očekávati určitý funkční vztah mezi hodnotami d a e. Tento vztah jest, znázorníme-li jej graficky, opět lineární. Tento vztah potvrzuje, co bylo lze analogicky k předchozí soustavě očekávati, že i v soustavě voda, amylalkohol, methylalkohol jest funkční vztah mezi hodnotami d a e lineární tvaru

$$d = me + \text{konst.} \qquad (44)$$

Podle průběhu funkční přímky má tato rovnice v soustavě voda, amylalkohol, methylalkohol tvar

$$d = 1{\cdot}99\ e - 2{\cdot}46. \qquad (47)$$

XXI. Závěr.

Diskuse tří soustav potvrdila celkem dříve odvozené předpoklady o složení soubytujících fází.

V soustavě ternární (voda, chloroform, kyselina octová) tvoří všechny roviny soubytnosti svazek rovin procházejících jedinou přímkou — osou soubytnosti. Na různých řezech fázovým kuželem tvoří konjunkční přímky jednak svazek paprsků procházejících jediným bodem (pólem soubytnosti), jednak tvoří soustavu rovnoběžných sečen průsečné křivky. K ose soubytnosti lze v kuželi odvoditi polárnou rovinu. V této rovině se protínají vždy dvě tečné roviny, dotýkající se fázového kužele ve dvou příslušných přímkách soubytnosti. Průsek polárné roviny s rovinami řezu určuje jednak poláry k pólům soubytnosti na těchto rovinných řezech, jednak přímku průměrovou. Polárná rovina protíná kužel v kritické ternární přímce, a proto takové poláry (resp. přímka průměrová) určují na řezech kritický ternární bod. Na polárách (resp. průměrové přímce) se protínají vždy dvě tečny průsečné křivky, jejichž dotykovými body jsou fáze soubytující. Směr středové přím ky jest sdružen v průsečné křivce se směrem rovnoběžných konjunkčních přímek. Platí pravidlo o polárách a středové přímce. Směr osy soubytnosti lze předem odvoditi z polohy a tvaru fázového kužele, neboť dotykové přímky tečných rovin, k fázovému kuželi osami x a y vedených, tvoří a určují jednu rovinu soubytnosti, ke stanovení osy soubytnosti potřebnou. Zákonitost v soubytnosti jest dána směrnicí osy soubytnosti d = konst.

V soustavách pseudo-ternárních (voda, amylalkohol, ethylalkohol a voda, amylalkohol, methylalkohol) netvoří všechny roviny soubytnosti svazek rovin procházejících jedinou přímkou. Pravidla o polárách a polárné rovině platí jen přibližně. Dostatečně přesně platí pravidlo středové přímky. Konjunkční přímky netvoří ani svazek paprsků, vycházejících z jednoho bodu, ani soustavu rovnoběžných sečen průsečné křivky. Pravidla o tečnách neplatí. Zákonitost soubytnosti jest dána vztahem mezi směrnicemi stop rovin soubytnosti v rovině xy a xz

$$d = me + \text{konst.}$$

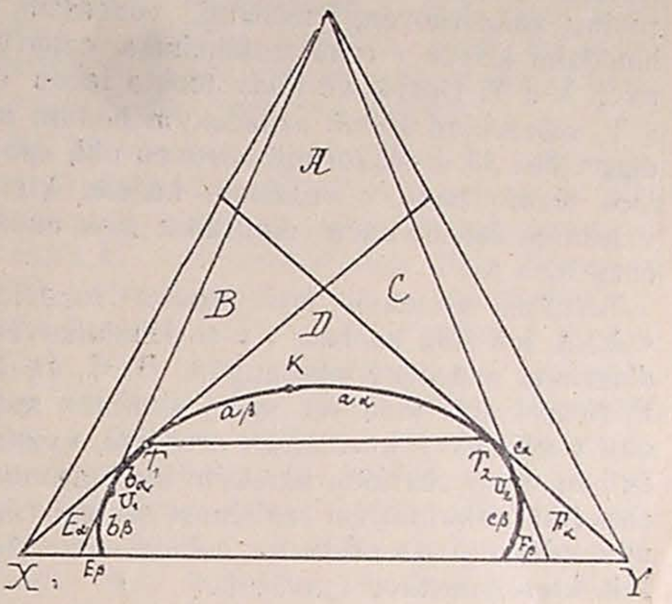
Srovnáním této rovnice s rovnicí dříve uvedenou vyplývá odlišné chování obou druhů soustav.

Zůstává ovšem otevřenou otázkou, zda se toto rozdělení udrží při diskusi dalších soustav soubytnosti a zda nebude lze nalézti i soustavy přísně ternární, v nichž by soubytnost byla dána způsobem popsaným u soustav pseudoternárních. Tyto otázky, stejně i ostatní důležité otázky, týkající se vztahů kvalitativních vlastností jednotlivých složek k poloze a rozměrům vzniklého fázového kužele a příslušného systému rovin soubytnosti, vymykají se již z rámce tohoto pojednání, jehož úkolem jest osvětliti základní pojmy a první roztřídění zjevů. Budou předmětem pozdějších studií.

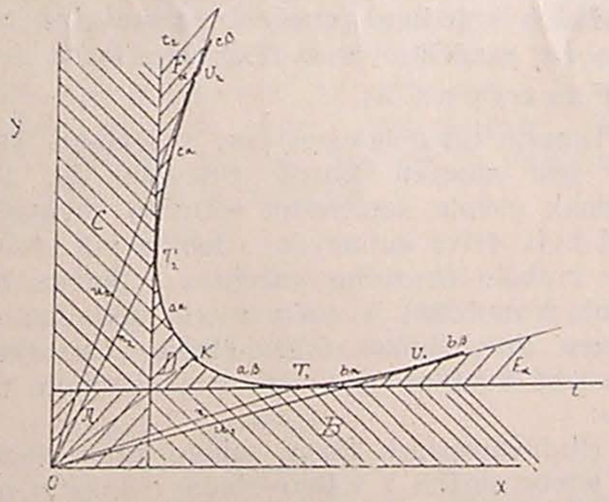
XXII.

Klasifikace fází v ternárních kapalných soustavách o jednom páru omezeně misitelných složek.

Funkční závislost kuželová dovoluje nám rozdělení všech fysikálně možných fází v určité soustavě na dvě hlavní skupiny: První skupinu tvoří fáze „nasycené“, které leží v prostoru mimo fázový kužel, a druhou skupinu tvoří fáze „nenasycené“, které leží právě na plášti fázového kužele. Z experimentálních zkušeností víme, že fáze, které náležejí jedné z obou skupin, se dále od sebe kvalitativně odlišují. Zavedením tečných rovin k fázovému kuželi daří se rozdělení jednotlivých skupin v řadu kvalitativně odlišných tříd.



Diagr. 32.



Diagr. 33.

A. Fáze nenasycené.

Roztřiďovací princip vyplývá nejlépe z diagramu čís. *32* a *33*. Diagr. čís. *33* představuje v průmětu na rovinu xy řez fázovým kuželem rovinou rovnoběžnou s rovinou xy. Vlastní řez kuželem představuje průsečná křivka, která označuje nasycené fáze při konstantním množství složky z. Mezi osami x, y a průsečnou křivkou je prostor fází „nenasycených“. Veďme nyní ke křivce, jež může míti tvar hyperbolický, tečny v rovině řezu.

Jedna budiž rovnoběžná s osou x a druhá s osou y. Tyto tečny se dotýkají průsečné křivky v bodech T_1 a T_2. Spojnice těchto dvou bodů s vrcholem kužele a tečny vytvořují dvě roviny tečné k fázovému kuželi. Jedna z nich prochází osou x a druhá osou y. Tyto dvě tečné roviny rozdělují prostor, jak právě vidíme na diagr. *33*. Na schematickém trojúhelníkovém diagr. čís. *32* jsou obě tečné roviny znázorňovány tečnami, vedenými k binodální křivce z rohů trojúhelníka, označených X a Y. Dotykové body těchto tečen T_1 a T_2 odpovídají stejně označeným bodům na diagr. čís. *33* a znázorňují zároveň obě spojnice těchto bodů s vrcholem kužele, které v prvním jmenovaném diagramu jsou označeny n_1 a n_2.

Tečnými rovinami jest prostor rozdělen v části, jež jsou na řezu i v trojúhelníkovém diagramu označeny písmeny A, B, C, D, E, F. Nenasycené fáze, jež svým složením spadají v některý z uvedených prostorů, vyznačují se svým charakteristickým kvalitativním chováním. Kvalitativní rozličnost se jeví různým účinkem po přídavku jednotlivých složek, které soustavu vytvářejí.

Z diagramu jest zřejmo, že veškeré nenasycené fáze v soustavách o třech kapalných složkách s jedním omezeně misitelným párem lze rozděliti v šest resp. osm typů.

Fáze typu A.

Tomuto typu náležejí fáze v jehlanu, který jest omezen jednak rovinami xz, yz, jednak oběma dotčenými tečnými rovinami, jež byly dříve definovány. Jehlan má vrchol ve vrcholu fázového kužele a v každé rovině rovnoběžné s rovinou xy základnu ve tvaru pravoúhlého čtyřúhelníka. Charakteristická kvalitativní vlastnost fází tohoto typu:

Přidáváme-li k fázím tohoto typu složku X anebo složku Y v libovolném množství, nevzniknou nikdy dvě kapalné fáze, nýbrž vždy jen kapalná fáze jediná.

Fáze typu B.

Tomuto typu fází náleží fáze, jež připadají do klínového prostoru, který jest s jedné strany omezen tečnou rovinou fázového kužele, procházející osou y a jest vytvořen rovinou xz, a druhou jmenovanou tečnou rovinou procházející osou x. Ostří klínu tvoří osa x.

Kvalitativní vlastnosti:

K fázím tohoto typu lze přidávati libovolné množství složky X, aniž kdy dostaneme dvě kapalné fáze. Přidáváme-li však k nim složku Y, nastane po určitém přídavku složky nutně porušení homogenity, ježto vzniknou dvě kapalné fáze.

Fáze typu C.

Fáze tohoto typu jsou svými vlastnostmi obdobné k fázím typu B. Jsou to fáze v klínovém prostoru, který je se strany omezen opět jednou ze zmíněných tečných rovin (tečnou rovinou procházející osou x) a jest vytvořen dvěma rovinami: rovinou yz a druhou tečnou rovinou (rovinou procházející osou y). Ostří klínu tvoří tentokrát osa y.

Kvalitativní vlastnosti:

K fázím tohoto typu lze přidávati libovolná množství složky Y, aniž nastane ztráta homogenity a aniž se vytvoří dvě fáze. Po určitém přídavku složky X nastává nutně ztráta homogenity a vytvářejí se dvě kapalné fáze.

Fáze typu D.

Fáze tohoto typu jsou v prostoru mezi fázovým kuželem a oběma tečnými rovinami.

Kvalitativní vlastnosti:

Přidáváme-li k těmto fázím i složku X i složku Y, vzniknou po určitém jejich přídavku dvě kapalné fáze.

Fáze typu E.

Fáze tohoto typu vyplňují prostor mezi fázovým kuželem, rovinou xy a tečnou rovinou procházející osou x, jak jest vyznačeno na diagramu na řezu.

Kvalitativní vlastnosti těchto fází: Postupným přídavkem složky Y dospějeme ke dvěma fázím. Postupným přídavkem složky X nikdy ke dvěma kapalným fázím nedospějeme.

Fáze typu F.

Fáze typu F vyplňují prostor mezi kuželem a tečnou rovinou procházející osou y a přilehlý k ose y, jak jest naznačeno na řezu v diagramu.

Kvalitativní vlastnosti: Postupným přídavkem složky X dospějeme ke dvěma fázím, postupným přídavkem složky Y nikdy ke dvěma fázím nedospějeme.

Toto rozdělení se zakládá vesměs na různém chování nenasycených fází po přídavku složek X a Y. Co se týče přídavku třetí složky Z, lze veškeré ternární kapalné soustavy o třech složkách s jedním omezeně misitelným párem rozděliti ve dvě skupiny. V jedné skupině přídavek složky Z neposkytuje žádného vodítka k rozlišení nenasycených fází. Po libovolném přídavku složky Z v takových soustavách nikdy nedospějeme ke dvěma kapalným fázím. U soustav takového druhu tečné roviny procházející osou z nedotýkají se fázového kužele v prostoru, jenž jest vytvořen kladnými hodnotami souřadnic. Dotykové přímky by spadly v prostor definovaný zápornými hodnotami souřadnic a fáze, jež by pak rozdělení umožňovaly, jsou fysikálně nemožné. Totéž platí o dotykových bodech tečen, vedených ke křivce binodální z rohu Z v trojúhelníkovém znázornění.

Existuje však druhá skupina kapalných soustav ternárních o jednom páru omezeně mísitelných složek. Poloha a tvar jejich binodální křivky (viz diagr. čís. *32*, *33*), resp. poloha a tvar fázového kužele, dovolují, že obě tečné roviny k fázovému kuželi vedené, nebo jen jedna, procházející osou z, mají dotykové přímky v prostoru, který jest vyznačen kladnými hodnotami souřadnic. Totéž platí o tečnách z rohu Z trojúhelníkové závislosti k binodální křivce vedených, jak vyznačuje diagr. čís. *32*. Budou se pak veškeré nenasycené fáze v takové soustavě rozdělovati ve dvě skupiny: I. nenasycené fáze, v nichž jakýkoliv přídavek složky Z nezpůsobí ztrátu homogenity a vznik dvou kapalných fází; II. nenasycené fáze, v nichž postupný přídavek složky Z způsobí heterogenitu. Diagram nám zároveň ihned podává, že do prvé skupiny budou náležeti veškeré fáze dříve popsaných typů A, B, C, D a část fází typu E a F. Druhá část těchto dvou druhů E a F se bude vyznačovati tím, že v nich přídavek složky Z způsobí vznik dvou kapalných fází. V takové ternární soustavě bude lze pak rozlišiti osm různých typů nenasycených fází.

Fáze typu A, B, C, D budou míti všechny kvalitativní vlastnosti dříve popsané. V nich všech jakýkoliv přídavek složky z heterogenitu nezpůsobí. Pak budou existovat nenasycené fáze $F\alpha$ a $E\alpha$, s veškerými dříve popsanými vlastnostmi těchto dvou druhů fází, k nimž se přidruží jako charakteristický další kvalitativní znak: jakýkoliv přídavek složky Z v těchto dvou fázích nezpůsobí vznik dvou kapalných fází. Vedle těchto dvou fází $E\alpha$ a $F\alpha$ budou kvalitativně odlišné fáze $E\beta$ a $F\beta$. Tyto fáze $E\beta$ a $F\beta$ budou míti všechny kvalitativní vlastnosti přináležící fázím E a F, od fází $E\alpha$ a $F\alpha$ budou se však odlišovati tím, že určitý přídavek složky Z v těchto fázích způsobí vznik dvou kapalných fází.

B. Fáze nasycené.

Stejně jako fáze nenasycené lze od sebe odlišiti i fáze nasycené. Pomůckou k rozlišení bude nám diagram čís. *32*, *33*. Diagramy obsahují průsečnou křivku, tečny k ní, rovnoběžné jednak s osou x, jednak s osou y, dotykové body těchto tečen T_1 a T_2. Obě tečny náleží k tečným rovinám, jichž dotykové přímky na kuželi jsou n_1 a n_2 (spojnice dotykových bodů s vrcholem kužele).

Na křivce jest označen bod K, odpovídající kritickému ternárnímu poměru, a jeho spojnice s vrcholem kužele, kritická ternární přímka k. Dotykové přímky dříve jmenovaných tečných rovin, n_1 a n_2, rozdělují plášť kužele ve tři hlavní části. Poněvadž povrch kužele tvoří fáze „nasycené“, jest jimi dáno prvé rozdělení fází nasycených. Nasycené fáze se pak liší vzájemně zase svými kvalitativními vlastnostmi. Odlišnost se projeví po nepatrném diferenciálním přídavku některé ze složek, jež tvoří ternární soustavu. Hlavně bude probráno rozdělení na základě přídavku složek x a y.

Bylo dříve řečeno, že lze rozlišiti nejprve tři hlavní druhy fází nasycených v určité ternární soustavě. Fáze těchto typů lze pak ještě dále rozdělovati na podskupiny. K vyjádření určitého typu „nasycených“ fází bude užíváno písmen malých, k vyjádření pododdílů písmen řeckých.

Fáze typu a.

Fáze leží na kuželi mezi přímkami n_1 a n_2. Poměr $x:y$ v těchto fázích jest menší nežli příslušný poměr v přímce n_1 a větší, nežli jest příslušný poměr $x:y$ v přímce n_2.

Kvalitativní vlastnosti:

Diferenciálním přídavkem složky X anebo složky Y vzniknou ihned dvě kapalné fáze. Tyto fáze jsou pro obě složky, X a Y, nasyceny. Jsou to fáze nasycené dvojím směrem.

Kritická ternární přímka rozděluje oblast fází nasycených typu a ve dvě části.

V jedné části jsou nasycené fáze typu $a\alpha$, v nichž poměr x/y je menší nežli v kritické ternární přímce, v druhé části jsou nasycené fáze typu $a\beta$, v nichž poměr x/y jest větší nežli v kritické ternární přímce.

Nasycené fáze typu b.

Tyto fáze leží na oné části kuželového

pláště mezi přímkou n_1 a průsečnicí fázového kužele s rovinou xy.

Kvalitativní vlastnost:

Diferenciálním přídavkem složky X nevzniknou dvě fáze, avšak diferenciálním přídavkem složky Y vzniknou ihned dvě kapalné fáze. Fáze tohoto druhu se jeví nasycenými pro složku Y, jsou to fáze nasycené jedním směrem.

Fáze typu c.

Fáze tohoto typu jsou obdobné k fázím typu b. Leží na plášti fázového kužele, a to v oné části, která jest vymezena přímkou n_2 a druhou průsečnicí fázového kužele s rovinou xy.

Kvalitativní vlastnost: Diferenciálním přídavkem složky Y nevzniknou dvě fáze, avšak diferenciálním přídavkem složky X vzniknou dvě fáze.

Krajními případy nasycených fází typů b a c jsou fáze na přímkách n_1 a n_2.

V nasycených fázích typů b a c jsou možné, podle toho, o jaké soustavy běží, dvě podskupiny α a β. Vznik těchto dvou podskupin ve fázích obou dotčených typů závisí na rozměrech a na poloze fázového kužele resp. na tvaru a poloze binodální křivky soustavy. Rozhodující okolností jest, zda poloha a tvar fázového kužele dovoluje, aby polohu dotykové přímky tečných rovin, vedených k fázovému kuželi osou z, bylo lze vyjádřiti vesměs kladnými hodnotami všech tří souřadnic. Je-li tomu tak, lze nasycené fáze roztřiďovati ještě podle chování po diferenciálním přídavku složky Z. Toto další roztřídění bude se týkati pouze fází typu b a c. Dovolí-li poměry v určité ternární soustavě vésti tečné roviny osou z v řečeném smyslu, musí se tyto jmenované tečné roviny ve schematickém diagramu čís. 33 projeviti jako tečny k průsečné křivce vedené z počátku souřadnic. Tyto tečny jsou v diagramu označeny u_1 a u_2, jejich dotykové body U_1 a U_2. Spojnice těchto dotykových bodů s vrcholem fázového kužele (dotykové přímky tečných rovin) se kryjí v průmětovém diagr. čís. 33 s přímkami u_1 a u_2.

Dotyková přímka u_1 rozděluje oblast nasycených fází typu b ve dvě části. V jedné části, na plášti fázového kužele mezi přímkami n_1 a u_1 budou nasycené fáze typu $b\alpha$. Jejich kvalitativní vlastnosti budou totožné s vlastnostmi pro fáze typu b popsanými.

Jakýmkoliv přídavkem složky X nevzniknou dvě fáze, diferenciálním přídavkem složky Y dvě fáze vzniknou ihned. Naproti tomu diferenciálním, nebo jakýmkoliv přídavkem složky Z nikdy dvě fáze nevzniknou. Fáze tohoto typu jsou nasyceny jedním směrem.

Druhou část celkové oblasti pro fáze typu b budou tvořiti nasycené fáze typu $b\beta$. Budou na plášti kužele mezi přímkami u_1 a k_1.

Kvalitativní vlastnosti: Diferenciálním nebo jakýmkoliv přídavkem složky X nevzniknou dvě kapalné fáze. Po diferenciálním přídavku složky Y vzniknou dvě fáze. Stejně bude tomu i po diferenciálním přídavku složky Z, čímž se liší od předcházející podskupiny.

Jsou to fáze nasycené dvěma směry.

Také druhá dotyková přímka u_2 podává možnost k obdobnému rozdělení nasycených fází typu c. Přímka u_2 rozděluje celou oblast nasycených fází typu c ve dvě části.

V jedné části, na plášti fázového kužele, mezi přímkami n_2 a u_2 budou nasycené fáze typu $c\alpha$. Jejich kvalitativní vlastnosti budou: Diferenciálním nebo jakýmkoliv přídavkem složky Y nebo složky Z nevzniknou dvě fáze, avšak diferenciálním přídavkem složky X dvě fáze vzniknou. Jsou to fáze nasycené jedním směrem.

Druhou část celkové oblasti pro fáze typu c budou tvořiti nasycené fáze typu $c\beta$. Budou na plášti fázového kužele mezi přímkou u_2 a druhou průsečnicí fázového kužele s rovinou xy.

Kvalitativní vlastnosti: Diferenciálním nebo jakýmkoliv přídavkem složky Y nevzniknou dvě kapalné fáze. Avšak diferenciálním přídavkem složky X nebo složky Z dvě kapalné fáze vzniknou. Tím se od předcházející podskupiny typu c liší.

Jsou to opět nasycené fáze dvěma směry.

Rozličnost těchto různých druhů nasycených fází vynikne po následující úvaze.

U veškerých nenasycených fází lze, aniž vzniknou dvě fáze, měniti složení parciálně a diferenciálně šesterým způsobem:

1. a 2. lze zvyšovati a zmenšovati množství složky Z, 3. a 4. lze zvyšovati a zmenšovati množství složky X, 5. a 6. lze zvyšovati a zmenšovati množství složky Y.

Nazveme tyto možnosti parciální a diferenciální změny „směrovými volnostmi“. U fází nenasycených je takovýchto směrových volností, jakostné změny, jež nesou provázeny vznikem dvou fází, celkem jest. Jinak je tomu u fází nasycených.

U nasycených fází typu $a\alpha$ a $a\beta$ existují yto směrové volnosti:

1. lze zvyšovati množství složky Z;
2. lze zmenšovati množství složky Y;
3. lze zmenšovati množství složky X.

Celkem tedy tři směrové volnosti.

U nasycených fází náležejících dotykové přímce n_1 lze

1. zvyšovati množství složky Z, 2. zmenšovati množství složky Y, 3. zvětšovati množství složky X, 4. zmenšovati množství složky X. U fází tohoto druhu jsou tedy celkem čtyři směrové volnosti.

Tyto fáze představují v dané ternární soustavě fáze nasycené o maximálním poměru z/y.

Obdobně je tomu u nasycených fází ležících na dotykové přímce n_2. Při nich lze

1. zvyšovati množství složky Z, 2. zmenšovati množství složky X, 3. zvětšovati množství složky Y a 4. zmenšovati množství složky Y. Jsou tedy také u tohoto druhu fází celkem čtyři „směrové volnosti“. Tyto fáze představují nasycené fáze, které v dané soustavě jsou fázemi nasycenými o maximálním poměru z/x.

Oboje nasycené fáze n_1 a n_2 jsou nasycené fáze jedním směrem.

U nasycených fází typu $b\alpha$ lze

1. zvyšovati množství složky X, 2. zmenšovati množství složky Y, 3. zvyšovati množství složky Z.

Tyto fáze mají tři „směrové volnosti“.

U nasycených fází typu $c\alpha$ lze

1. zmenšovati množství složky X, 2. zvětšovati množství Y, 3. zvětšovati množství složky Z.

Fáze tohoto typu mají rovněž tři „směrové volnosti“.

Jiných vlastností jsou nasycené fáze na dotykové přímce u_1 a u_2.

U nasycených fází přináležejících přímce u_1 lze:

1. zvětšovati množství složky X, 2. zmenšovati množství složky Y, 3. zvětšovati množství složky Z a 4. zmenšovati množství složky Z.

Fáze tohoto typu mají zase čtyři „směrové volnosti“.

Stejně je tomu i u nasycených fází náležejících přímce u_2. V těchto fázích lze: 1. zmenšovati množství složky X, 2. zvětšovati množství složky Y, 3. lze zmenšovati množství složky Z, 4. zvětšovati množství složky Z způsobem parciálním a diferenciálním, aniž vzniknou dvě kapalné fáze. I tento druh nasycených fází má čtyři „směrové volnosti“.

(Fáze přímky u_2 jsou nasycené fáze o minimálním poměru x/y v dané soustavě a fáze přímky u_1 jsou nasycené fáze o maximálním poměru x/y v dané soustavě.)

U nasycených fází typu $b\beta$ se jeví tento přehled směrových volností:

1. lze zvětšovati množství složky X, 2. lze zmenšovati množství složky Y, 3. lze zmenšovati množství složky Z.

Tyto fáze mají celkem tři „směrové volnosti“.

U nasycených fází typu $c\beta$ se jeví poměry zcela obdobně:

1. lze zvětšovati množství složky Y, 2. lze zmenšovati množství složky Z, 3. lze zmenšovati množství složky Z.

I tyto fáze mají tři směrové volnosti.

Ve světle tohoto rozdělení nasycených fází jeví se pak poměry soubytnosti v soustavách ternárních o třech kapalných složkách s jedním párem omezeně misitelných složek, ve kterých všechny roviny soubytnosti procházejí jednou přímkou, způsobem zvláštním.

V těchto soustavách bylo odvozeno, že nasycené fáze na dotykové přímce n_1 tečné roviny, která prochází osou x, a nasycené fáze ležící na dotykové přímce n_2, tečné roviny procházející osou y jsou fáze soubytující. V důsledku toho musí v takové ternární soustavě platiti tyto vztahy:

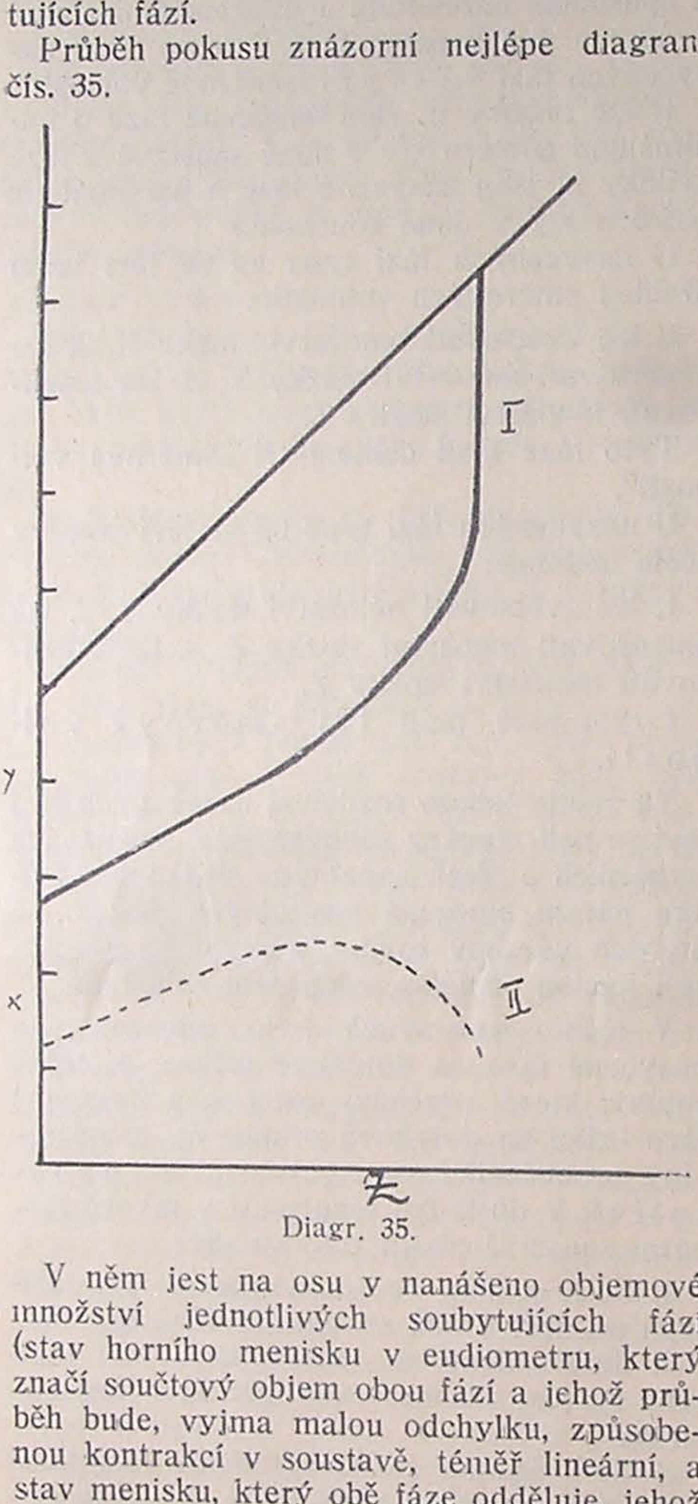
1. Je-li jednou ze soubytujících fází fáze typu $a\alpha$, jest druhá soubytující fáze typu $a\beta$.
2. Je-li jednou ze soubytujících fází fáze typu n_1, jest druhou soubytující fází fáze typu n_2.
3. Je-li jednou ze soubytujících fází fáze typu b, jest druhou soubytující fází fáze typu c.

Podobné rozlišení u fází typu $b\alpha$, $b\beta$, μ_1 a $c\alpha$, $c\beta$, μ_2 nelze zatím odvoditi.

XXIII. Fenomen mizení jedné fáze.

Mějme skleněnou trubici tvaru eudiometru, zdola kalibrovanou. Do této trubice odměřme určité množství složky X (na př. vody) a pak určité množství složky Y (na př. ethyletheru). Po ustavení rovnováhy přidávejme po částech složky Z (na př. acetonu). Po každém přídavku složky Z a po ustavení rovnováhy odčítejme objemové množství soubytujících fází.

Průběh pokusu znázorní nejlépe diagram čís. 35.



Diagr. 35.

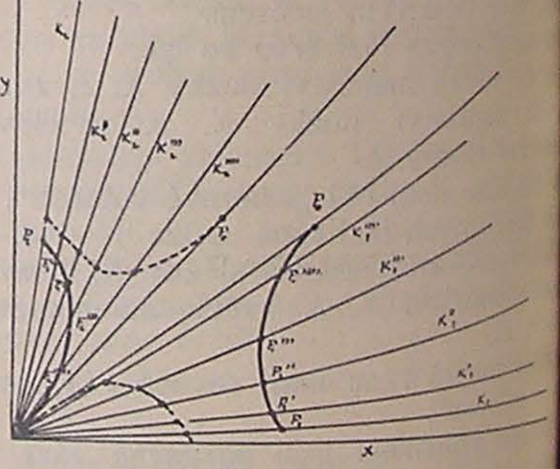
V něm jest na osu y nanášeno objemové množství jednotlivých soubytujících fází (stav horního menisku v eudiometru, který značí součtový objem obou fází a jehož průběh bude, vyjma malou odchylku, způsobenou kontrakcí v soustavě, téměř lineární, a stav menisku, který obě fáze odděluje, jehož průběh podle přídavku složky z vyznačuje křivka I., již nazveme „fázovou"). Na osu x nanášíme objemové množství přidané složky Z. Pak pozorujeme zjev, jenž jest v literatuře popsán jen letmo[3]) a jemuž nebyla věnována dosud větší pozornost.

Vyjdeme-li od nějakého určitého množství a poměru složek x_0/y_0, má fázová křivka příkladem tento průběh: Zatím co horní meniskus stoupá téměř lineárně, stoupá meniskus, jenž obě fáze od sebe odděluje, zprvu taktéž téměř lineárně. Po určitém přídavku složky Z počne měniti svůj směr, až konečně prudce stoupá. V tomto okamžiku množs jedné fáze rychle stoupá, kdežto množs druhé fáze klesá. Konečně v jednom okam ku, po určitém přídavku složky Z, fázo křivka protne přímku, která značí součto množství obou fází. V tomto okamži jest množství horní fáze rovno nule.

Případ se stane zajímavějším, změníme výchozí množství složek x_0 a y_0 a zárov i jejich poměr, ponechávajíce pro názorno na př. celkové množství složek stejné ($x_0 + y_0 = x_0' + y_0'$). Zmenšeme na p množství složky X, a o kolik jsme toto mno ství naproti prvému pokusu zmenšili, o tol zase zvětšme množství složky Y.

Fázová křivka (II) nabude jiného zajím vého tvaru. S počátku má průběh obdob křivce (I-). Po určitém přídavku složky Z s dostaví opět ohyb křivky, avšak tentokrát v směru obráceném. Nastává nejprve pozvol a pak rychlé mizení fáze druhé — spod

Tento zjev lze při vhodném uspořádání po kusu postihnouti ve všech ternárníc kapalných soustavách o jednom pá ru omezeně misitelném. Vysvětlení nejlép znázorňuje diagram čís. 34, zobrazující sta v průmětě na rovinu xy.



Diagr. 34.

Výchozí fáze binární o složkách X a Y jso dány bodem F_0, který leží uvnitř kužele. Př slušné dvě soubytující binární fáze zjistím kosodélníkovou konstrukcí v rovině xy n přímkách k_1 a k_2. Přidáváme-li nyní po čás kách množství složky Z, znamená to, že b dem F_0 pohybujeme ve směru kolmice, spu těné na rovinu xy v bodě F_0. Znajíce pří slušné vztahy, stanovíme po každém přída ku složky Z příslušnou rovinu soubytnost Roviny soubytnosti protnou pak daný fázo vý kužel v příslušných přímkác

oubytnosti, na nichž kosodélníkovým
ešením nalezneme příslušný soubytující pár
ází. Jest jasno, že přímky soubytnosti, jež
sobě příslušejí, se budou protínati vždy v
střejším úhlu. Obě přímky budou se blížiti
odu F_0, avšak přímky soubytnosti s jedné
rany rychleji. Právě poloha výchozího bo-
jest rozhodující. Kdyby ležel bod F_0 (slo-
ení výchozího poměru a množství složek X
Y) blíže k přímce k_2, přibližovaly by se
nému rychleji soubytné přímky se strany
uhé. Dostoupíme-li při postupném přídav-
složky Z po kolmici z bodu F_0 až na po-
ch fázového kužele, dostaneme obecně jed-
fázi, a to onu fázi, jež odpovídá rychleji
přibližujícím přímkám soubytnosti.

Pro každou ternární soustavu existuje
čitý poměr složek X : Y. Vyjdeme-li od
oměru většího, přidávajíce složku Z, zmizí
dna fáze, vyjdeme-li od poměru menšího,
mizí druhá fáze. Hraniční poměr složek
:Y je dán poměrem složek X : Y v kritic-
é ternární přímce.

XXIV. Fázový kužel. a věta rozdělovací.

Mějme dvě binární soubytující fáze. Tyto
ze jsou vytvořeny dvěma kapalnými slož-
ami X a Y. Budiž přidávána k těmto dvěma
zím třetí složka (Z), která se s oběma slož-
ami X a Y mísí neomezeně. Po přídavku se
ytvoří vždy nové dvě kapalné ternární fá-
e. S určitého stanoviska lze na tuto tvorbu
ových dvou soubytujících fází pohlížeti
k, jako by šlo o rozdělování složky Z mezi
úvodní dvě soubytující fáze binární. Pře-
ížíme-li současné změny ve složení
ou soubytujících fází, co se týče složek
a Y, jež nutně musí nastati, vyvstává tu
oblém: v jakém poměru se rozděluje slož-
a Z mezi dvě soubytující fáze?

Tento problém zaměstnává odedávna che-
iky a podaných řešení jest velmi mnoho.
adatelé nepřestávali ovšem jen na tako-
ých případech, kdy třetí složka Z, jež se
zděluje mezi dvě binární soubytující fáze,
st kapalná a vlastností v úvodu popsaných,
řešili problém zcela obecně.

Mezi první badatele v tomto směru mož-
počítati Berthelota a Jungflei-
he[1]). Na základě experimentálních vý-
edků dospěli k výsledku, že poměr kon-
ntrace rozdělované látky v jedné fázi ke
oncentraci téže látky v druhé fázi jest kon-
antní, ačkoliv jim neunikla ani změna ani konvergence rozd. podílu. K témuž výsledku dospěl později i Nernst[27]), jenž své experimentální výsledky podložil úvahami thermodynamickými a doplnil úvahami o komplikovanějším mocninovém rozdělování v takových soustavách, v nichž předpokládá, že rozdělovaná látka v jedné nebo v druhé fázi mění svůj molekulární vztah. Rozdělovací vztah jest dán rovnicí

$$K = \frac{c_1}{c_2} \quad (48) \quad \text{anebo rovnicí} \quad K = \frac{c_1^n}{c_2} \quad (49)$$

podle poměrů.

(c_1 = koncentrace rozdělované látky v jedné fázi, c_2 = koncentrace rozdělované látky v druhé fázi, n = konstanta, souvisící s molekulárním stavem rozdělované látky, a k je tak zv. rozdělovací koeficient.)

V stejný výsledek vyznívají i práce van't Hoffa[28]), Riecke[29]), Jakovkina[30]) a i Šilova a Lepinové[10]) a mnoha badatelů jiných. Příslušnou obsáhlou literaturu uvádí Herz[31]). Georgievics[35]) aplikoval tyto výsledky k své teorii barvení. Velmi zajímavě řeší rozdělovací problém R. M. Woodman[32]). Podle něho lze rozdělovací poměry vystihnouti těmito vztahy:

$$aa_1 + bb_1 = s_1 \quad (50) \qquad aa_2 + bb_2 = s_2 \quad (51)$$

v nichž a_1, b_1 jsou procentová množství složek omezeně misitelných v jedné fázi, a a_2, b_2 procentová množství týchž složek v druhé soubytující fázi, s_1 a s_2 jsou pak procentová množství složky Z v obou fázích a hodnoty a, b určité konstanty, jejichž podíl ve formě a^n/b nebo a/b^n udává rozdělovací koeficient.

Sledujme nyní, kterak se jeví rozdělovací poměry ve světle odvozených vlastností fázového kužele a rovin soubytnosti. Bylo dříve ukázáno, že při známé funkci kuželové a při známé funkci (e) lze v dané ternární kapalné soustavě o jednom páru složek omezeně misitelných vypočísti složení obou soubytujících fází (x_1, y_1, z_1 a x_2, y_2, z_2), známe-li výchozí množství složek (x_0, y_0, z_0) z něhož obě soubytující fáze vznikají. Z výpočtu vyplývá, že

$$x_1 = f_1 (x_0, y_0, z_0), \quad y_1 = f_2 (x_0, y_0, z_0),$$
$$z_1 = f_3 (x_0, y_0, z_0)$$

atd. Tvar příslušných funkcí jest velmi komplikovaný a vyplývá z řešení kvadratických rovnic.

Tím však jest i dáno, že i rozdělovací poměr z_1/z_2 jest dán pro určitou soustavu určitou funkcí

$$z_1/z_2 = \frac{f_3\,(x_0,\ y_0\ z_0)}{f_3\,(x_0,\ y_0,\ z_0)}\ ,\ \text{neboli}$$

rozdělovací poměr složky Z závisí na přítomném množství všech tří složek v obou soubytujících fázích a nemůže býti konstantní.

Obecně jest udáván pro rozdělování třetí složky vztah

$$k = \frac{c_1}{c_2} \qquad (53),$$

v němž, jak bylo uvedeno již dříve, c_1 značí koncentraci složky Z v jedné a c_2 koncentraci v druhé fázi.

Jestliže pojem koncentrace složky Z rozvedeme aproximaticky jako poměr množství složky z_1 ve fázi k celkovému množství všech složek v jedné fázi, lze rovnici (53) psáti ve formě:

$$(K = \frac{z_1\,/\,(x_1 + y_1 + z_1)}{z_2\,/\,(x_2 + y_2 + z_2)} \qquad (53)$$

a tak dospějeme ke tvaru

$$\frac{x_2 + y_2 + z_2}{x_1 + y_1 + z_1} = k\,.\,\frac{z_2}{z_1} \qquad (54)$$

Sledujme tuto rovnici do důsledků:

Místo uvedeného tvaru lze onu rovnici psáti ve formě

$$\frac{U_2}{U_1} = k\ \frac{z_2}{z_1} \qquad (55),$$

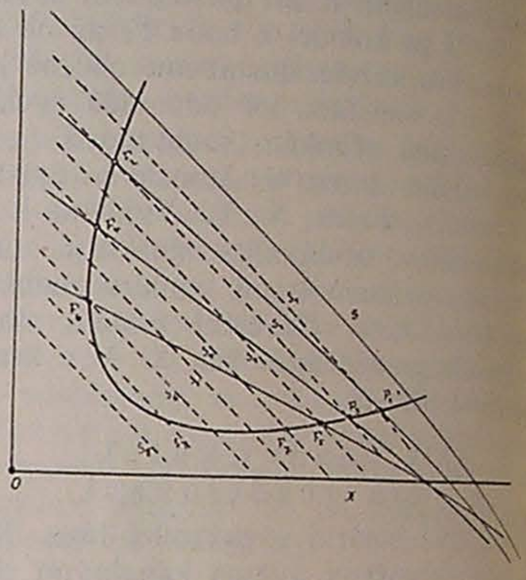
při čemž U_1 znamená celkové množství jedné soubytující fáze a U_2 množství druhé soubytující fáze.

V další úvaze budeme sledovati takové případy, v nichž $U_1 = U_2$ (56). Rovnice (55) se pak změní ve tvar

$$\frac{z_1}{z_2} = k' \qquad (56)$$

neboli: ve všech případech, kdy spolu soubytují stejná celková množství fází, měla by býti množství složky Z v jednotlivých fázích v jednom určitém konstantním poměru, jenž jest právě dán t. zv. dělicím poměrem. Sledujeme-li právě tyto fáze na fázovém kuželi, dospějeme snadno k závěru obrácenému.

Volme nějaké určité U. Veškeré fáze, pro něž platí, že $x_1 + y_1 + z_1 = U$, budou ležeti v jedné rovině stálého množství. Tato rov na protne všechny osy x, y, z v stejný úsecích, jež se budou rovnati U. Ke vše třem hlavním rovinám, vytvořeným osam bude stejně skloněna a protne je v přímkách jež spolu vytvoří rovnostranný trojúhelní (trojúhelník fázový). V této rovině bud ležeti všechny fáze, odpovídající daném vztahu. Budou to jednak fáze „nenasycené jednak fáze „nasycené“. Fáze „nasycené budou ležeti právě na průseku řečené rov ny fázovým kuželem. Tyto vývody sledu me na diagramu čís. 36, jenž jest průmětem situace do roviny xy. Křivka v diagram nakreslená jest průmětem průsečné křivky (binodální křivky) do této roviny. Rovi stálého množství protíná rovinu xy v přím ce s. Na průsečné křivce mějme bod F Tento bod znázorňuje určitou fázi $(x_1, y_1, z_1$ Tato fáze jest nasycena a jest schopna ko existence. S touto fází koexistuje mnoho fá zí, u nichž bude poměr x/y a ż/y určit konstantní. Tyto fáze vytvoří přímku na po vrchu kužele. Jedna z těchto fází bude mí celkové množství složek $x_2 + y_2 + z_2 = U$ Bude tedy ležeti právě tam, kde druhá přím ka soubytnosti protne danou rovinu stálého množství. Tato fáze jest taktéž nasycena, a proto musí nutně ležeti někde na křivce průsečné.



Diagr. 36.

Pro tento případ nabývá právě platnos vztah odvozený v rovnici (56).

Musí tedy býti $z_2 = k'z_1$.

Předpokládejme, že diagram zobrazuj vztahy v některé zcela určité soustavě, pr již hodnotu rozdělovacího koeficientu, odvozenou ze zředěných roztoků, známe:

Hodnota k′ budiž příkladem rovna 2.

Pak ovšem bod fázi F_2 znázorňující, nalezneme velmi snadno. Je-li ve fázi F_1 množství složky z_1, bude ve fázi F_2 množství složky $2z_1$.

V diagramu jsou přímky s_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s_6 atd. Tyto přímky jsou průsečnicemi roviny stálého množství s rovinami rovnoběžnými s rovinou xy. Tyto přímky musí býti nutně rovnoběžné s přímkou s. Roviny, rovnoběžné s rovinou xy, jejichž průsečnice s rovinou stálého množství jsou přímky s_1, s_2, s_3, s_4 atd., jsou charakterisovány konstantním množstvím složky Z u všech bodů určité přímky. Roviny byly zvoleny právě tak, jak jest z diagramu viděti, aby konstantní množství složky Z v prvé se rovnalo právě z_1, v druhé $2\ z_1$, v třetí $3\ z_1$, u čtvrté $4\ z_1$ atd. Charakterisuje tedy přímka s_1 všechny body v rovině stálého množství, jejichž $z = z_1$, přímka s_2 body, jejichž z se rovná $2\ z_1$, přímka s_3 body, jejichž z se rovná $3\ z_1$, atd.

V případě dříve diskutovaném bylo odvozeno, že fáze F_2, soubytující s fází F_1 a mající stejné celkové množství složek U, musí míti při daném rozdělovacím koeficientu množství složky z dvojnásobné nežli fáze F_1. Obsahuje-li fáze F_1 množství z_1, musí fáze F_2 obsahovati množství $2\ z_1$. V našem znázornění musí tedy fáze F_2 ležeti na přímce s_2, jež jest právě geometrickým místem všech bodů v rovině stálého množství, jejichž z rovná se $2\ z_1$. Poněvadž pak fáze F_2 jest fází soubytující, musí ležeti na plášti kužele. Ale pak musí ležeti hledaná soubytující fáze F_2 na průsečíku průsečné křivky s přímkou s_2. Přímka s_2 protíná průsečnou křivku ve dvou bodech. Oba dva body F_2 a F_2' by vyhovovaly dané podmínce. Volme jeden bod F_2 (kdybychom volili druhý, dospěli bychom k stejným závěrům) a sledujme i další obdobná řešení. Spojnice bodů F_1 a F_2 určuje nám pak průsek příslušné roviny soubytnosti s rovinou stálého množství a jest jednou z přímek konjunkčních.

Vyjděme dále od nasycené fáze F_3, která opět leží v rovině stálého součtu množství všech tří složek.

Tato fáze jest vytvořena množstvími složek x_3, y_3, z_3. Budiž z_3 rovno právě $2\ z_1$. Hledejme nyní k této fázi příslušnou fázi soubytující o konstantním celkovém množství součástek rovném U (její složení bude x_4, y_4, z_4). Platí-li v soustavě konstantnost rozdělovacího koeficientu, musí $z_4 = k'\ z_3$. Poněvadž jsme zvolili soustavu, v níž předpokládáme, že $k' = 2$, a poněvadž z_3 se rovná $2\ z_1$, musí se $z_4 = 4\ z_1$. Bude tedy příslušná fáze ležeti na přímce s_4, a to tam, kde tato přímka protne průsečnou křivku. Příslušná spojnice $\overline{F_3\ F_4}$ bude opět určovati příslušnou rovinu soubytnosti.

Obdobně lze postupovati dále. Volíme-li v rovině stálých množství jinou fázi F_5, o množství složky z rovném $3\ z_1$, zjistíme obdobně koexistující fázi F_6 o množství složky z rovném $6\ z_1$.

Pokračujeme-li však v takovém určování soubytujících fází na př. u fáze F_7, jejíž z se rovná $4\ z_1$, dospíváme k rozporu. Příslušná soubytující fáze měla by míti obsah složky roven $8\ z_1$. Avšak žádná taková fáze, jejíž $x_8 + y_8 + z_8 = U$ a jejíž $z_8 = 8\ z_1$, není fází nasycenou. Přímka s_8 neprotíná průsečnou křivku. Počínaje určitým obsahem Z, nelze k dané soubytující fázi odvoditi druhou soubytující fázi, jejíž složení by vyhovovalo konstantnímu rozdělovacímu poměru. Avšak i k takovým fázím jsou fáze soubytující experimentem přesně určeny. Z toho plyne, že dělicí koeficient nemůže v dané soustavě zůstati konstantní. K témuž rozporu, k němuž jsme dospěli v dané soustavě, dospěli bychom v každé jiné soustavě, nechť by dělicí koeficient měl hodnoty jakékoliv, nechť by binodální křivka měla jakýkoliv možný tvar. Jen tenkrát, kdyby v určité soustavě měl dělicí koeficient hodnotu rovnou 1, nedospěli bychom k rozporu. Dělicí koeficient by mohl býti konstantní pouze v takových soustavách, v nichž by byl roven jedné, tedy v případech naprosto výjimečných. Avšak to, co bylo odvozeno o dělicím koeficientu, definovaném rovnicí $k' = z_1/z_2$, bylo by lze dokázati i o dělicím poměru definovaném vztahem $k'' = z_1/z_2^n$. I při takovémto dělicím koeficientu dospěli bychom k stejným rozporům. I takto definovaný konstantní dělicí koeficient nemůže ze stejných důvodů vystihnouti všechny, v určité soustavě nastávající poměry. Dělicí koeficient nemůže býti konstantou, nýbrž jest hodnotou měnivou. Jeho hodnota se mění ve dvou mezích. Jednou mezí je hodnota, kterou lze získati ze složení soubytujících fází, v nichž obsah rozdělované složky jest relativně velmi malý, a druhou mezí bude jednička (jak již poznamenává Klobbie[33]). Neboť, čím se soubytující fáze budou svým složením blížiti kritickému poměru, tím jejich složení bude bližší (v kritickém bodě by spolu splynuly), tím více se bude hodnota z_1 blížiti hodnotě z_2 a jejich poměr bude konvergovati k jedné. Tato konvergence dělicího koeficientu od hodnoty plynoucí z roztoků, pokud se týče složky z „zředěných“, k hodnotě jedničky nemusí se ovšem díti přímo, nýbrž jest i možný přechod přes určité hodnoty minimální nebo maximální, jichž existence bude záviseti ovšem na tvaru fázového kužele a na poloze rovin soubytnosti. Jest jasno, že dělicí koeficient, tak neb onak definovaný, může býti v určitých soustavách přibližně konstantní až do určitého hraničného přídavku rozdělované látky. Po překročení určité hranice se musí vždy projeviti konvergence k jedničce. Hranice, od kdy se konvergence znatelně projeví, bude od soustavy k soustavě jiná. Bude arci relativně vyšší v oněch soustavách, v nichž rozdělovací koeficient i při relativně malých množstvích rozdělované látky jest blízký jedničce. Na druhé straně, v takových soustavách, v nichž rozdělovací koeficient ve „zředěných“ roztocích jest velmi odlišný od jedničky, projeví se konvergence zřetelněji. V principu však jest změna dělicího koeficientu ve všech soustavách stejné podstaty, jsouc způsobena existencí kritického ternárního poměru. Nejeví se tedy soustavy, v nichž se dělicí koeficient již při relativně malých množstvích rozdělované látky mění, nikterak odlišnými od soustav, v nichž zřetelná změna dělicího koeficientu nastává teprve při relativně vyšších přídavcích rozdělované látky. Oba dva případy se liší od sebe jen zdánlivě. Ve skutečnosti jsou však stejným projevem stejné zákonitosti ve složení dvou soubytujících fází.

**Konstantnost nebo změna dělicího koe
cientu v určitých soustavách nemůže bý
spolehlivým kriteriem pro roztřiďování d
licích jevů v určité skupiny.**

Fázovým kuželem a rovinami soubytnos
nebudou však řízeny pouze rovnovážné st
vy v soustavách ternárních a jednom pá
složek omezeně misitelných, nýbrž i rovn
vážné stavy v soustavách o dvou re
o třech párech omezeně misitelných slože
Není důvodů, proč by vývody o rozdělov
cím koeficientu neměly míti platnosti i v so
stavách, v nichž rozdělovaná látka za da
teploty není kapalinou.

Studium fázového kužele se dotýká t
mnoha technologických problémů. Z nich n
mátkou lze uvésti na příklad: souby
nost slitin, pochody barvířsk
pochody vyčiňovací a bobtna
v technologii koželužské. Ko
stantnost nebo změna dělicíh
koeficientu bývá důvodem př
zařadění určitých pochodů d
určitých skupin (poměr původ
barvířské teorie Wittovy
k teorii Georgievicsově[35])). Př
mnohé rozdělovací pochody bý
vá konstantnost nebo změna d
licího koeficientu důvodem př
vytvoření zvláštní kategori
rozdělovacích zjevů (Georgi
vics[35]), „sorpce“). Mnohdy jes
změna dělicího koeficientu d
vodem pro předpoklad vznik
nových sloučenin (chemická te
rie barvířství vlny).

**Stává se otevřenou otázkou, zda všech
vývody, připjaté k měnivosti dělicího koe
cientu, jsou správné a zda roztřiďování zj
vů na základě téhož argumentu se děje pr
vem, či zda mnohé z těchto pochodů, dne
odlišně pojímaných, netvoří vlastně pou
různé variety všeobecného divisního probl
mu, který však není ničím jiným, než pro
blémem složení dvou soubytujících fází!**

Literatura.

[1] Berthelot a Jungfleisch, Ann. ch
phys. (4), 26, 396, 1872.

[2] Český výraz soubytnost navržen byl pr
Votočkem prof. Waldovi (Wald. Chemie fá
str. 7).

[3] H. W. Backhuis Roozeboom: Die he
terogenen Gleichgewichte vom Standpunkte d
Phasenlehre, zvláště pak III. sešit, 2. díl této k
hy, jehož autorem jest F. A. H. Schreinemakers
Braunschweig, 1913. Práce, jež vykonal Schre

kers a jeho žáci, jsou obsaženy v Zeitschr. f. ys. Chem.

) Alex. Findlay, The phase rule and its plications, 1920.

) A. C. D. Rivett, The phase rule and the dy of heterogeneous equilibria. Oxford 1923, 129.

C. Tuchschmidt a O. Follenius, BB. 4, 1871.

) W. Bancroft, Phys. Rev. 3, 130, 1895, rn. Phys. Chem. 1, 34, 1895.

) Ch. B. Curtis, Journ. Phys. Chem. 2, 371, 8.

) H. Pfeiffer, Zeitschr. phys. Chem., 9, 470.

9) N. Šilov a L. Lepinova, Zeitschr. phys. em. 101, 360.

1) J. Friedländer, Zeitschr. phys. Chem., 385, 1901.

2) W. Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chem., 2. 684. 2. vyd.

3) T. G. Donnan, Chem. News, 90, 139, 1904.

4) Guthrie, Phil. Mag. (V.), 18, 495, 1884.

5) Rothmund, Zeitschr. phys. Chem., 26, 446, 8.

6) Füchtbauer, Zeitschr. phys. Chem., 48, . 1904.

7) W. Herz, BB., 31, 2671.

8) J. Baborovský, Theor. a fys. chemie, vyd., str. 404.

9) Obdoba přímky stálé váhy (F. Wald, Che- fasí 1918, str. 10).

0) Fontein, Zeitschr. phys. Chem. 73, 212.

[21] Wright, Proc. R. Soc., 49, 174. 1891, 50. 375, 1892.

[22] Azariah Lincoln, Journ. Phys. Chem., 4, 161, 1900.

[23] Cailletet a Mathias, Journ. de phys. II., 5, 560, 1886. C. r. 120, 1202, 1886; E. Mathias. Le point critique des corps purs. Paris 1904.

[24] Rothmund, Zeitschr. phys. Chem. 26, 473, 1898.

[25] van Laar, Zeitschr. f. anorg. Chem., 104, 57, 1918.

[26] A. Kříž: F. Wald's Theory of phases and of chemical stoechiometry. Collection III., 1./2., 10, 1931.

a L 1933
č 13

[27] W. Nernst, Zeitschr. phys. Chem., 8, 110.

[28] Van't Hoff, Zeitschr. phys. Chem., 5, 322.

[29] Riecke, Zeitschr. phys. Chem. 7, 97.

[30] A. Jakovkin, Zeitschr. phys. Chem. 18, 585, 1895.

[31] W. Herz, Verteilungssatz, Stuttgart, 1909.

[32] R. M. Woodman, Chem. News, 140, 1.

[33] Klobbie, Zeitschr. phys. Chem., 24, 631.

[34] O. Witt, Lehne's Färberzeitung, 1890/91, I.

[35] Georgievics, Zeitschr. phys. Ch. 83, 269, 1913; 84, 853; 87, 669; 90, 47; 90, 340; 91, 441, 1916; Monatsh. f. Ch. 1894, 705; 1895, 245; 32, 1075, 1911; 33, 45, 1912; 34, 733, 1912; 34, 751, 1913; 35, 643; 36, 391; Kol. Zeitschr. 10, 31, 1912; 14, 69, 1914; 28, 253, 1921; Chem. Z. 38, 445.

[36] Výraz „přímka konjunkční“ byl nám navržen p. prof. Dr. Baborovským. G. Tammann (Lehrbuch d. heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig 1924) používá výrazu „Konoda“.

Tiskem E. Beauforta v Praze.