

27. XII. 1919

Konstatuj' svou reflexi,

ve své křesťanské odpovědi na
me' iederatim místě ve' redenci

duchy. Ať ubíhají a roduch

nepridají a nepřijímají se

maládo je retrospektivní

aspekty se svým životem.

7. 1. 1920
Každá mi se, se práce má jest
jeu st' nem svých i myslí.

2. Zlatá 22. XII. 919

Konstanz' paco ref. tone,

ra p'ia' telafou v'poum'ufu wa
me' o'derati'my me'je me' redem'

D'ky. d'eta ub'kaji' a r'odoo'

ne'p'i'olaji' a n'yxem' i'e
ma'la'fo i' retrospektivni
a'p'ak'api' se v'ojm' i'v'at'om.

7. ja' bod'ul v'ice v'ee' v'yxamul
ba d'ed' mi' se, se' p'ra'ce ma' jet
jeu' p'i' v'ee' an'ych i' n'yxel'ii.

Ne taj si asi vyhledat vrah du-
ševních dělníků a sice ut-
kali a mihadi u svých:

Dělníci rosně za uspa-
nění a o radně, myslím
že i ty slova jsou
jste společní a kousky
rodny, praměti a na
pr. Dera a i v ym, satelli-
qu tuum vyraem, jak
při jí před roky zruat.

Parte l'uscua' di el' ca,
due me' usci' une' porta
y a p'ia' sceto' porta
A scatt'iu' tuoc'um
nagu.

Tant' pal' al'aul'ing
pau' p'ess' p'ate' clauda
l'eta' a plus' l'uscua' sac-
cetti' d'uscua' a p'ieu
nidy' addany'

Waller.

M. Kolesari S. X. 907

Leontij' pravi ✓

rodnu a upisnu
gratulari na svrasim
partije' Vam' pozivom
vele zaslu'

Vas' stitez

Emil Trenc.

Kladno, am 23. Juni 1896.

Sehr geehrter Herr,

Herrn, Beruhert.

Ihrer freundlichen Aufforderung entsprechend werde ich Ihnen für
die neue, englische Zeitschrift für physikalische Chemie einen knappen,
aber möglichst ^{leichtverständlichen} klaren Bericht über das gegenwärtige Stadium
meiner Ansichten ^{betreffs des} Ursprungs der stöchiometrischen Gesetze
abfassen und in kurzer Zeit einsenden. Allerdings bin ich leider
nicht in der Lage englisch zu schreiben, und nehme daher notlage-
drungen Ihre Bereitwilligkeit ~~an~~ ^{den} Aufsatz über Ursprung der stöchiometrischen Gesetze
zu lassen. (im Ausdruck,)

Indem ich noch Ihrem verdienstvollen Unternehmen den
besten Erfolg wünsche, ^{bleibe} verbleibe ich

Hochachtungsvoll

F. Wald

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY.

EDITORS:

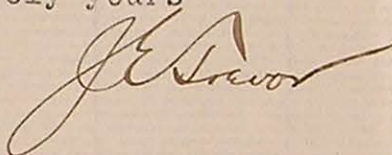
W. D. BANCROFT.
J. E. TREVOR.

ITHACA, N. Y., July 6, 1897
U. S. A.,

Dear Mr Wald

I beg you, on behalf of Mr Bancroft as well as for myself, to accept our very sincere thanks for the separate copies of your paper, Die Chemischen Proportionen, II, which you have kindly sent to us.

Very sincerely yours



F. Wald, Dr. Phil.

Bohemia, Austria

After 5 days, return to
THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY,
ITHACA, N. Y.

Trouve Hancock

to
Herrn F. Wald, Dr. Phil.

Kladno,

Böhmen,

Austria -



J.E. Trevor, Ithaca, N. Y. U.S.A.

14. 9. 1886

Nov. 3 4. 1886. 14

Mem. precloud (Pte) marked. etc. 16

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY.

EDITORS:

W. D. BANCROFT.
J. E. TREVOR.

ITHACA, N. Y.,
U. S. A., Sept. 17-1896.

Dear Dr. Wald: -

With many thanks on behalf of the Journal of Physical Chemistry we return you in this mail the MS of your paper, which has been translated and is already in type. A copy of the Journal will be forwarded to you soon.

It would please me very much to receive a set of separate copies of your papers which have been already printed, as I find them very interesting and useful, - if it will be convenient for you to send them to me -

Very sincerely yours,

J. E. Trevor.

The Journal of physical Chemistry.

vydavatelé.

W. D. Bancroft

J. E. Trevor

Ithaca, N. Y., U. S. A.

Feb' 14, - 1896.

Vážený Dr. Walde: -

Jsemoha díky za Journal of physical Chemistry vracím Vám tento poslou manuscript Vášeho pojednání, jež bylo přeloženo a je již v tisku. Jeden nýtkoh Journal bude Vám brzy zaslán.

Těšilo by mne velmi, kdybych od Váš dostal celou kolekci Vášich již uveřejněných prací, jelikož považoval, že jsou velmi zajímavé a prospěšné - bude-li Vám to možné a pošal mi je.

Velmi upřímný Váš

J. E. Trevor

KULTURNÍ KRONIKA**Osud v atomech**

Prof. dr. Vladimír Úlehla

Když padlo 12. března 1938 Rakousko, vyšla pohotově v červenci téhož roku v Londýně kniha Oswalda Dutche: *Thus died Austria* — Tak zemřelo Rakousko. Kdo četl tu knihu, ličící osudy našich sousedů až týden po té, co Hitler vtáhl do Vídně, byl zaléván podivením, jak strojově přesně špelo po leta k německé okupaci to, co se před tím zdávalo dennímu čtenáři býti náhodnou shodou místních událostí. A podivení se měnilo v hrůzu, když jsme si události ličené u sousedů chtít nechtíc srovnávali s tím, co se té doby odehrávalo u nás. Schůze ordnerů, bílé punčochy, jednání vlády s německými poslanci, zahraniční rozhlas, vymyšlené násilnosti atd., to tak všechno postupovalo podle téhož receptu, že se na konci našeho děje nemohlo rýsovat čtenáři tehdy nic než boj. Za dva měsíce poté zbyla z něho bohužel zrada a pád...

Že političtí novináři piší takové knihy, není neobvyklé. Ale neobvyklé je dostat do rukou knihu česky psanou a pojednávající takřka reportérsky o záležitosti tak výsostně vědecké a běžnému čtenáři dříve velmi odlehlé jako je atomová fyzika. O té píše Vilém Sandtholzer ve své knize *Uvolněné atomy*. Budiž řečeno, že to dělá dobře, spolehlivě, zábavně, napínavě i odpovědně. Velmi se poučil z moderních metod propagačních a reportérských. Nemůžete se ubránit dojmu, jakoby stál na pozorovací vížce při napínavém zápasu a hlásil rovnou do mikrofonu po vzoru pana Laufra své dojmy. Současně vidíte, jak neřekne nic, co by čtenáře mohlo vést na scestí, že nezatěžuje subjektivními dohady. Povídá poctivě, co se v té chvíli zápasu člověka s člověkem o tajemství atomové pumy rýsuje jako pravděpodobné, co jako skoro jisté, co lze jen jako jednu z nečekaných rozuzlovacích možností tušit. Po té stránce jako by mu byla vzorem výtečná detektivka, kde čtenář má dojem, že by mu autor rád pomohl rozluštit záhadu, která se přes dobrou vůli autorovu povleče ještě pár set stránek. Profesor Sandtholzer se netváří ani vědoucím, ani tajícím, ani naivním, ani nezúčastněným. Čtete mezi řádky, jak rád by věděl právě tak jako my, a jak by věděl, kdyby se mu jen někde podařilo najít vypadlý suk ve vysokém plotě. Jen nahlednout skulinou, a on už by našel východ z bludiště, roztrídil by nepořádnou hromadu zpráv a údajů v jednotný výklad. I obdivujete se chytrosti vymýšlející si ten pohled skulinou stejně jako zdržlivé poctivosti, která vymyšlený pohled nevydá za skutečný. Také to připomíná dnes spíš politického reportéra světového formátu než běžného vědce, jemuž se nebývá takto veřejně zpovídati ze své odborné nerozhodnosti a nevědomosti, neboť nepublikuje zprávu o svých studiích dříve, než má něco jistého pohromadě. A patří k tomu kus odvahy, aby se vědec odebral na veřejnost ve světle bezradně hledajícího. Kdo však za tištěným slovem hledá osobnost, pocítí právě v tomto případě uspokojivě, že autor je chlapík.

Ještě v jiném ohledu: Jedni dnes nad budoucností lidstva lkají, jiní zlomili hůl, třetí v poslední chvíli varují, čtvrtí se lehkomyšlně pochechtávají a přísazují svou třísku k ohníčku, aby, jak to napsal Ferdinand Peroutka, první před rozpoutanou smrští zalézali do díry. Nic z toho nezatěžuje Viléma Sandtholzera. Při četbě jeho knihy máte dojem hasiče, který stojí na žebříku u ohně, lodníka spouštějícího záchranný člun, zedníka odbourávajícího vyšší patro rozbombovaného domu. Je při tom, nemá pokdy. Kdyby bylo po jeho, nasadil by všechno, aby se tajemství rozřešilo co nejdříve, a aby se ho využilo jedině pro účely mírové. To z knihy jasně vysvitá. Ale prozatím po jeho není; tož nezdržuje marným povídáním. Přenechává politikům, aby byli takoví chlapíci ve svém oboru, jako je on ve svém.

Což předpokládá, že by jeho knihu měli politici číst. Měli by. Nejsem politik a četl jsem ji uprostřed největší naší přírody, v Tatrách. Co všechno mi musilo napadat, to snad napadne každému rozmyšlivému člověku. A věci politiků je, obracet nápady v činy, je-li to možno. Není naší politice možno nepřipínat se hlava nehlava k zádi vozu, nýbrž pokusit se nebojácně o skladebnou jednotu světa?

PŘÍSPĚVEK KE GENESI A DISKUSI FÁZOVÉHO PRAVIDLA. (O DVOU SOUBYTNÝCH FÁZÍCH, 5. SDĚLENÍ.)

A. K. Vlček.

Pravidla a zákony v soustavě, v níž soubytuji vedle sebe dvě fáze, platí i při řešení problémů v takových soustavách, kde vedle sebe soubytuje fází více, obecně libovolné množství, které v dalším budeme označovat písmenou f . Těchto f fází budiž vytvořeno zcela obecně n složkami (při čemž máme na mysli onen minimální počet složek, jehož je třeba k vyjádření všech poměrů v soustavě). Složky, které soustavu tvoří, buďtež $X, Y, Z, U \dots$ atd. Fáze, které v soustavě vznikají, buďtež $F_1, F_2, F_3 \dots F$. Předpokladem našich úvah bude pak určité zvolené tlak a teplota. Těmito dvěma »fyzikálními« volnostmi (podle označení Waldova)⁶⁾ předem disponujeme. Jednotlivé fáze budou vytvořeny určitými množstvím složek, tedy na př. fáze F_1 množstvím x_1, y_1, z_1, u_1 atd., fáze F_2 množstvím $x_2, y_2, z_2, u_2 \dots$ atd. Předpokládejme v další úvaze, že takových f fází skutečně existuje v nějaké uzavřené nádobě, která dovoluje zachování zvolených pracovních podmínek (teploty a tlaku). V soustavě budiž rovnováha. Z této podmínky vyplývá, že v soustavě, kterou uvažujeme, se rovnováha nezmění, jestliže část jedné, více nebo všech fází nějakou operací odebereme. Stejně se nezmění rovnováha, jestliže k dané soustavě f soubytujících fází přidáme libovolná množství nějakých fází, které budou svým složením shodné s fázemi, které v dané soustavě již soubytuji. Plyne z toho, že se rovnováha v dané soustavě nezmění, nechť měníme množství jednotlivých fází jakkoliv. Rovnováha v udané soustavě není závislá na množství jednotlivých fází, nýbrž jenom na jejich složení, t. j. poměru, v jakém složky jednotlivé fáze tvoří. (W i. O s t w a l d:⁵⁾ »Die relativen wie absoluten Mengen der Phasen haben somit keinen Einfluß auf das Gleichgewicht, und dieser Satz läßt sich, wie unmittelbar ersichtlich, auf ein Gleichgewicht aus beliebig vielen Phasen erweisen.«)

Musí být tedy *zákony, které určují soubytnost v určité soustavě o libovolném počtu fází, funkcí kvalit soubytujících fází a nejsou funkcí jejich kvantit.* Naše další úvahy omezí se tedy pouze na kvality soubytujících fází.

S tohoto hlediska bude geometricky představovat f soubytujících fází f přímek, položených v n -rozměrném prostoru, které budou procházet počátkem všech souřadnic. V $(n-1)$ -dimensionálním prostoru bude těchto f soubytujících fází reprezentováno f body, obecně v tomto prostoru položenými. Přímka, znázorňující fázi v prostoru n -dimensionálním bude přesně určena, budeme-li znáti $n-1$ určujících, neodvislou lineární rovnicí, stejně i bod v prostoru $(n-1)$ -dimensionálním bude určen, budeme-li znáti $n-1$ souřadnic. Z pojednání předcházejícího⁴⁾

plyne, že těmito určujícími elementy kvality fází obecně jsou neodvislé parciální poměry kvality, kterých pro každou fázi je $n-1$. Úkolem naší studie je pak rozhodnouti, zda polohy zmíněných přímek v prostoru n -dimensionálním, resp. polohy bodů v prostoru $(n-1)$ -dimensionálním, můžeme voliti zcela libovolně, či zda s ohledem na počet fází a složek existuje nějaké omezení ve volbě jejich polohy.

Nahoře uvedenou větu o neodvislosti rovnováhy od kvantity jednotlivých fází je nutně sledovati do důsledků. Rovnováha v soustavě o f fázích se nezmění, jestliže kvantity jednotlivých fází měníme tak, až klesnou na nulu. To jest: jestliže odstraníme úplně jednu ze soubytujících fází, zůstávají zbylé fáze opět v rovnováze. V takovémto úplném odebrání jednotlivých soubytujících fází můžeme pokračovat tak dlouho, až konečně nám zbudou pouze dvě, tvořící pak známý problém dvou soubytujících fází, jemuž byly věnovány studie předcházející.^{1, 2, 3)} Je jasno, že ke dvěma soubytujícím fázím můžeme v dané soustavě o f soubytujících fázích dospěti různými způsoby, při čemž vždy můžeme dospěti k jiné dvojici dvou soubytujících fází. Takových různých zbylých dvojic soubytujících fází může být obecně $\binom{f}{2}$. Jedna určitá fáze soustavy vyskytne se obecně v $f-1$ různé dvojici dvou soubytujících fází. Jeví se pak problém soubytnosti f fází jako *současný problém dvou soubytných fází, který se současně v soustavě $\binom{f}{2}$ krát vyskytuje, $\binom{f}{2}$ krát současně probíhá a opakuje.* Tím je dán *rozklad problému soubytnosti více fází v řadu současných rovnováh dvoufázových.*

Avšak pro každou dvojici soubytujících fází musí i v takovýchto soustavách platiti, co bylo dříve odvozeno.^{1, 2)} Musí pro ně platiti obě zákonitosti, které byly odvozeny a objasněny: 1. zákonitost o tom, že obě fáze musí být »nasyčeny«, to znamená, že každá z obou fází musí ležeti na určité funkční ploše, jak při znázornění n -dimensionálním, tak při znázornění $(n-1)$ -dimensionálním, jimiž tato zákonitost je pro danou dvojici soubytujících fází v dané soustavě vyjádřena; 2. zákonitost o *přidruženosti kvalit dvou soubytujících fází*, která je vyjádřena »konodami« v $(n-1)$ -dimensionálním znázornění, t. j. přímkami, které určují, které dva body (a tedy které dvě kvality) z obou ploch tvoří dvojici soubytujících fází. Pro každou dvojici ze soubytujících fází (sledujeme znázornění $(n-1)$ -dimensionálního) musí být dána předem v soustavě jiná a zvláštní dvojice funkčních ploch, z nichž na každé bude ležeti jedna ze soubytujících fází. Tyto funkční plochy budou

početně dány určitou rovnicí, již lze psát ve formě

$$\varphi(P_1, P_2, P_3, P_4, \dots, P_{n-1}) \leq 0 \quad (1)$$

při čemž písmenou P značíme opět neodvislé parciální poměry kvality a latinským indexem v závorce vpravo nahoře u symbolu vyznačíme opět jejich příslušnost k určité fázi. Tedy na př. pro dvojici soubytujících fází F_1 a F_2 musí platit, že fáze F_1 musí ležeti na funkční ploše nasycenosti dané rovnicí

$$\varphi_{12}(P_1^{(I)}, P_2^{(I)}, P_3^{(I)}, P_4^{(I)}, \dots, P_{n-1}^{(I)}) \geq 0 \quad (2)$$

index u symbolu φ znamená, že běží o funkční plochu, na níž leží fáze F_1 , a tato funkční plocha platí pro soubytnost s fází F_2 (druhý index u symbolu φ). Stejně i druhá funkční plocha nasycenosti, na níž musí ležeti fáze F_2 , bude dána početně rovnicí obdobnou

$$\varphi_{21}(P_1^{(II)}, P_2^{(II)}, P_3^{(II)}, \dots, P_{n-1}^{(II)}) \geq 0 \quad (3)$$

Funkční závislost soubytnosti fází F_2 a F_3 probíhá v určitých oblastech opět neodvisle. I pro soubytnost těchto dvou soubytujících fází musí být dány dvě jiné plochy, které jsou výrazem zákonitosti »nasycení« pro tyto dvě soubytující fáze. Musí být tedy v soustavě určitá plocha, na níž musí opět ležeti fáze F_2 a jejíž početní roucho bude

$$\varphi_{23}(P_1^{(III)}, P_2^{(III)}, P_3^{(III)}, P_4^{(III)}, \dots, P_{n-1}^{(III)}) \geq 0 \quad (4)$$

Obdobného tvaru bude i rovnice, která určuje plochu, na níž musí ležeti fáze F_3 , tedy

$$\varphi_{32}(P_1^{(III)}, P_2^{(III)}, P_3^{(III)}, \dots, P_{n-1}^{(III)}) \geq 0 \quad (5)$$

A tak by bylo lze pokračovati až do vyčtení všech funkčních ploch, které v soustavě musí být dány.

Pro další úvahy vyjmeme však fázi jedinou, na př. fázi F_1 . Tato fáze, jak bylo již dříve podotknuto, vytváří s ostatními f fázemi $f-1$ dvojic soubytujících fází. Tedy s ohledem k tomu, že tvoří s fází F_2 dvojici fází soubytujících, vyplývá, že fáze F_1 musí svým složením vyhovovat funkční ploše dané rovnicí (2). Vzhledem k tomu, že dále také tvoří s fází F_3 dvojici soubytných fází, plyne pro fázi F_1 opět další podmínka, že musí ležeti opět na odpovídající funkční ploše, dané rovnicí

$$\varphi_{13}(P_1^{(I)}, P_2^{(I)}, P_3^{(I)}, P_4^{(I)}, \dots, P_{n-1}^{(I)}) \geq 0 \quad (6)$$

Ze stejných důvodů, vzhledem k soubytující fázi F_4 , musí fáze F_1 ležeti opět na jiné další funkční ploše nasycených fází, jejíž rovnice bude

$$\varphi_{14}(P_1^{(I)}, P_2^{(I)}, P_3^{(I)}, P_4^{(I)}, \dots, P_{n-1}^{(I)}) \geq 0 \quad (7)$$

Vzhledem k fázi F_5 musí ležeti fáze F_1 opět na další jiné dané funkční ploše atd. Další úsudek je pak již jednoduchý. Je jasno, že s ohledem na $f-1$ fází, s nimiž daná fáze F_1 tvoří v soustavě dvojice soubytných fází, musí fáze F_1 le-

žeti na $(f-1)$ funkčních plochách, jimiž vůči dané fázi bude vyjádřena zákonitost nasycenosti. Tím však dospíváme k odpovědi na otázku, již jsme si nahoře kladli. Okolnost, že v soustavě je předem dáno tolik ploch, s kolika fázemi může fáze uvažovaná vytvořiti dvojici soubytujících fází, na nichž uvažovaná fáze musí nutně ležeti, představuje určitá omezení ve svobodné volbě kvality této fáze.

Tato omezení vycházejí právě z okolnosti, že jedna fáze soustavy tvoří $f-1$ dvojici soubytujících fází s ostatními fázemi. Je jasno, že počet omezení bude tím větší, čím větší bude f , to jest počet všech fází v soustavě, a tím menší, čím tento počet bude menší. Zvětšíme-li počet soubytujících fází v dané soustavě, zvětší se i počet omezení ve volbě kvality jedné fáze a obráceně bude tomu při zmenšení počtu soubytujících fází. Z vývodů dřívějších plyne, že kvalita určité fáze je úplně dána, známe-li $n-1$ neodvislý poměr kvality ($P_1, P_2, P_3, \dots, P_{n-1}$). Kdyby v dané soustavě nebylo žádného omezení ve volbě kvality, mohli bychom svobodně určovat všechny těchto $n-1$ faktorů. Soustavou daná omezení ve volbě mají formu neodvislých rovnic pro výpočet parciálních poměrů kvality. Tedy v soustavě předem pro určení $n-1$ parciálních poměrů kvality dáno $f-1$ rovnic. Mohou pak nastati tři případy:

1. $n-1 < f-1$, v tomto případě vymykají se poměry v dané soustavě danému předpokladu (zvolenému tlaku a teplotě);

2. $n-1 = f-1$. V tomto případě je počtem neodvislých rovnic kvalita každé fáze přesně dána. Nelze voliti libovolně ani jediný parciální poměr kvality — v soustavě neexistuje žádná kvalitativní volnost;

3. $n-1 > f-1$. V tomto případě kvalita jakékoliv jedné ze soubytujících fází není předem dána, počet neodvislých rovnic pro její výpočet všech parciálních poměrů je menší, než počet všech neznámých. V takových případech existuje určitá svobodná volnost, v soustavě lze několik parciálních poměrů svobodně voliti. Poněvadž po takto vykonané volbě musí být určeny všechny parciální kvalitativní poměry uvažované fáze, musí nutně platiti rovnice

$$n-1 = f-1 + q,$$

v níž písmenou q je označen počet neodvislých parciálních poměrů kvality, jež lze svobodně voliti a které nabývají významu kvalitativní volnosti soustavy. Z rovnice (8) pak již samo zřejmě plyne vztah

$$q = n - f,$$

počet kvalitativních volností určité soustavy z určité zvolené tlaku a teploty rovná se počtu složek zmenšenému o počet soubytujících fází. Rovnice tato není však ničím jiným, než Waltherův (⁶) úpravou fázového pravidla. Pravidlo toto v obecně známé širší formě, zahrnující také též volnosti fyzikální, bylo odvozeno po prvé W. Gibbsem⁷) na základě úvah termodynamických.

mických. Vedle prací P. Duhema,⁸⁾ P. Saurela⁹⁾ zabývající se tímž problémem, dospívají k stejným výsledkům obdobnými úvahami termodynamickými E. Riecke,¹⁰⁾ C. H. Wind,¹¹⁾ M. Planck,¹²⁾ a ve formě zjednodušené B. Roozeboom.¹²⁾ Bez úvah termodynamických dospívají k fázovému pravidlu W. Nernst¹³⁾ a zcela podobně W. Bancroft.¹⁴⁾ Proti Nernstovu odvození namítá C. H. Wind:¹⁵⁾ »Herr Nernst dagegen versuchte in seinem trefflichen Buche über Theoretische Chemie einen einfachen und auf allgemeinen Thatsachen fussenden Beweis für die Regel herzubringen. Nur kann man diesen Versuch nicht als gelungen ansehen, weil an einigen Stellen die Schlussweise nicht befriedigend ist, aníž by udal, v čem vlastně slabina Nernstova odvození vězí. Kritika každého odvozovacího způsobu je vždy problémem delikátním: jednak pro spletnost a jemnost myšlenkových pochodů, jednak z toho důvodu, že konečný výsledek každého odvození je vždy správný. Vždyť je již po dlouhá desetiletí obecně známým a neotřesným majetkem vědy. Omyl při odvození může vzniknouti již při předpokladech. A tak je tomu i při odvození Nernstovu. Východiskem při Nernstově odvození je předpoklad, že pro určení složení jakékoliv fáze vytvořené n složkami je základem n koncentrací jednotlivých složek, leč zavedeme-li pojem koncentrace v obvyklém smyslu pro množství určité složky v určitém stanoveném objemu fáze nebo váhově, jako množství v určitém váhovém množství fáze, postačí znáti koncentraci $n-1$ jedné složky, poněvadž koncentrace n -té složky je tím již dána. Naproti tomu odvození, které uvádí J. Baborovský,¹⁶⁾ taktéž bez termodynamických úvah, je tohoto Nernstova nedostatku prosté. Zcela odlišnou a samostatnou cestu volí F. Wald,¹⁷⁾ vycházející ze svého teorému akcí a reakcí.

Odvození, které bylo výše podáno, plyne jako důsledek rozložení širokého problému soubytnosti více fází v jednotlivé, možné soubytnosti dvojic fázových, a to bez jakýchkoliv předpokladů kvantitativních, které, jak bylo uvedeno, pro kvalitu soubytujiících fází v rovnováze jsou nerozhodující. Je jim podán geometrický význam pojmu kvalitatívni volnosti. Při $(n-1)$ -dimensionálním znázornění je pro každou jednotlivou z celkového počtu f soubytujiících fází, vytvořených n složkami, dána $f-1$ funkční plocha. Na průsečném útvaru těchto ploch, které představují příslušné kvalitatívni stavojevné rovnice, musí svou kvalitou ležeti v dané soubytujiící soustavě možná fáze. Všechny body z tohoto průsečného útvaru odpovídají všem kvalitám této fáze, jež se v soustavě soubytujiící mohou vyskytnouti. Počtem kvalitatívni volností je pak počet neodvislých souřadnic, které lze ještě voliti, aby na průsečném útvaru funkčních ploch byl přesně vymezen bod, fáze určité kvality. Tím jsou současně dány kvality všech ostatních fází soubytujiících. Neboť známe-li v určité soustavě dvou soubytujiících fází kvalitu jedné, je tím i kvalita druhé dána.

Zákonitostí o nasycenosti je pro ni předem v soustavě dána určitá plocha, na níž musí svou kvalitou ležeti a zákonitost o přidruženosti kvalit, formou přímky — konody určí na této ploše přesně bod-kvalitu druhé soubytujiící fáze. Poněvadž pak všechny fáze v soustavě tvoří s fází, jejíž kvalita byla dispozicí všemi kvalitními volnostmi přesně určena, dvojice soubytujiících fází, jsou na základě této okolnosti, že dispozicí všemi kvalitními volnostmi určeny i kvality všech ostatních fází, soubytujiících v dané soustavě. Počet kvalitatívni volností určité soustavy je počet neodvislých partiálních poměrů kvality, které lze v dané soustavě svobodně voliti a po jejichž volbě kvality všech fází soustavy jsou přesně určeny.

Literatura.

- 1) A. Vlček a K. Teige, Chem. Listy 1932, str. 65 a pokr.
- 2) A. K. Vlček, Chem. Listy, t. r.
- 3) A. K. Vlček, Chem. Listy, t. r.
- 4) F. Wald, Ann. d. Naturphil. 3, 283, 1904.
- 5) W. Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie, 1911, II., 2., 302.
- 6) A. Kříž, F. Wald's Theory of phases and of chemical stoichiometry, Collection III., 1.2., 10, (1931).
- 7) J. Willard Gibbs, Thermodynamische Studien, Lipsko 1892, str. 115. The scientific papers, New York & Bombay 1906, str. 96. (Nové otisky pův. prací z Trans. of the Connecticut Acad. z let 1874-78.)
- 8) P. Duhem, Journ. Phys. Chem. 2, 1 a 91, 1898.
- 9) P. Saurel, Journ. Phys. Chem. 5, 20, 1901.
- 10) E. Riecke, Zeitschr. phys. Chem. 1890, 6, 268.
- 11) C. H. Wind, Zeitschr. phys. Chem. 31, 390, 1897.
- 12) H. W. Backhuis-Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte I, str. 26.
- 13) W. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1921, 8. vyd., str. 687 (stejně vydání dřívější i pozdější).
- 14) W. Bancroft, The Phase Rule, N. York 1897.
- 15) C. H. Wind, l. c. II. Viz k tomu též R. Wegscheider, Zschr. f. phys. Ch. 43, 89, 1903 a H. Byk, Zschr. f. phys. Ch. 43, 114, 1903 a Nernstovu chabou odpověď, Zschr. f. phys. Ch. 43, 113, 1903.
- 16) J. Baborovský, Theor. a fys. chemie, Praha 1922, str. 293.
- 17) A. Kříž l. c. 6.
- 18) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik V. vyd., 1917, Str. 182 a další, Thermodynamik IV. vyd., 1914, str. 176 a další.

Summary

Antonín K. Vlček: Contribution to the Genesis and Discussion of the Phase Rule.

The problem of the phases coexistence is a function of their qualities, their quantities being not of decisive value. It is possible, therefore, to represent such a system of n components and f phases in the space of $n-1$ dimensions. If there are present — at a given pressure and temperature — f arbitrary phases, it means that in such a system the problem of two coexistent phases (f_2) is being repeated. Since for each such a couple must exist two funktion surfaces of saturation, it means that in the system of f phases there exist, in general, $2 \cdot (f_2)$ which equals $f(f-1)$ funktion surfaces (otherwise equations) to which the phases must respond by their quality. For the calculation of quality of any phase which is generally given by $n-1$ partial quality proportions, there are given, in consequence of the problem of two coexistent phases running at the same time, $f-1$ equations. If $n-1$ is greater than $f-1$ they the difference $(n-1) - (f-1)$ corresponds to the number of qualitative possibilities q which can be disposed in the given system. In such a case is valid the equation $n-f=q$ which represents the phase rule in Wald's arrangement for the case that in a given system both physical possibilities can be freely disposed with. This rule follows thus from the problem of two coexistent phases without any quantitative suppositions. At the same time, a geometrical point of view on its genesis and on the conception of qualitative liberty of the system is given.

Prague, May 1933.

Fr. Hruška.

Problém soubytnosti fází je funkcí jisté kvality,
kvantity jejich nejsou rozhodující. Je proto možno
představit si systém o n komponentách a f fázích
v prostoru $n - 1$ dimenzionálním. Epistruje-li za
daného tlaku a teploty f libovolných fází, znamená
to, že v takovém systému problém dvou soubytno-
ujících fází ($\frac{f}{2}$) se ~~ne~~^{uje} může opakovat. Jelikož pro kaž-
dou takovou dvojici musí existovat dvě funkční
plochy nasycenosti, znamená to, že v systému
o f fázích epistruje celkem 2. $(\frac{f}{2})$ ~~se~~^{je} rovná
 $f(f-1)$, funkčních ploch (jinec též rovnice),
jimž musí též fáze vyjít kvalitami odpoví-
dati. Pro výpočet kvality některé fáze, jež je obecně
dána $n-1$ partálními poměry kvality, slouží v dů-
sledku problému dvou soubytnujících fází ~~stejně~~^{talové soustavě}
 $f-1$ rovnice. Když $n-1 > f-1$, pozdíl jisté $(n-1) - (f-1)$,
odpovídá počtu volnosti kvality Q , jež možno v sou-
stavě svobodně voliti. V takovém případě platí rovnice
 $n - f = Q$, jež jest fázovým pravidlem, upraveným Waldem.
Pro případ, že v dané soustavě obě fázikální volnosti
možno svobodně voliti. Toto pravidlo je odvozeno z
problému soubytnosti dvojice fázových bez jakýchkoliv
předpokladů kvantitativních. Zároveň je podán geomet-
rický ~~výklad~~^{výklad} ke genesi tohoto pravidla a
výložím ~~svobodnou~~^{pojetím} volnosti daného systému.

Dr. Růžička

Das Problem der Phasenkoeexistenz ist die Funktionen ihrer Quantitäten, während ihre Quantitäten nicht entscheidend. Man kann sich deshalb ein System von n -Komponenten und f -Phasen im Raum von $n-1$ Dimensionen vorstellen. Wenn bei einem gegebenen Druck und Temperatur f -beliebige Phasen existieren, bedeutet das, dass in so einem System das Problem von zwei koeexistierenden Phasen (f_2) ^{binäres System} sich wiederholen kann. Weil für ^{ein} ~~ein~~ solches ~~System~~ immer 2 Funktionsflächen der Sättigung existieren müssen, bedeutet ^{das} ~~das~~, dass in einem System von f -Phasen im ganzen 2 existieren (f_2) ^{ist} gleich $f(f-1)$ Funktionsflächen (^{oder auch} Gleichungen), welchen auch die Phasen mit ihren Quantitäten entsprechen müssen. Für die Quantitätsberechnung irgendeiner Phase, welche im allgemeinen mit $n-1$ Partialquantitäten verhältnismäßig gegeben ist, ^{dienen} ~~dient~~ folgerichtig im System ~~der~~ zweier koeexistierenden Phasen $n-1$ Gleichungen. Wenn $n-1 > f-1$ ist, so die Differenz ³ ~~2~~ ^{$n-1-(f-1)$} entspricht den Quantitätenwahlfreiheiten Q , welche im gegebenen System beliebig gewählt werden können. In ~~so~~ ^{so} einem Fall gilt die Gleichung $n-f=Q$, welche eine ^{von} ~~der~~ ^{Wald} geordnete Phasenregel ist und zwar für den Fall wo man im gegebenen System beide physikalischen Freiheiten beliebig frei wählen kann. Diese Regel ist aus dem Problem der Koeexistenz zweier Phasen ohne jedwede Vorausannahme ^{vorans} ~~vorans~~ abgeleitet. Zugleich ist eine

geometrische Darlegung zur Genesiss dieser Regel
geben und erklärt auch den ^{eine Erklärung} Begriff der Quali-
täten des gegebenen Systems. gegeben

im Raum

K. Vlček, Př

hemický ob

Da

Qualität

möglich, e

(n-1) dim

Wenn

verschiedene P

Das Problem der Phasenkoexistenz ist eine Funktion der Phasenqualitäten, die Phasenmengen (Quantitäten) sind belanglos. Deshalb ist es möglich, ein solches System von n Komponenten und f Phasen in einem $(n-1)$ dimensionalen Raume darzustellen.

Wenn unter gegebenem Drucke und Temperatur in einem Systeme f verschiedene Phasen koexistieren, bedeutet ~~es~~^{dies}, dass sich in einem solchen Systeme das Problem der zwei koexistierenden Phasen $\binom{f}{2}$ mal wiederholt. Da für ein jedes Phasenpaar dann 2 Funktionsflächen der Sättigung existieren müssen, ~~bedeutet dies~~^{so ergibt sich} weiter, dass für das ganze System, wo f Phasen vorkommen, zusammen $2 \binom{f}{2} = f(f-1)$ solcher Funktionsflächen vorhanden sind. Es sind also für das betreffende System schon im Vorhinein $f(f-1)$ Gleichungen gegeben, welchen die Phasenqualitäten entsprechen müssen. Für die Berechnung einer bestimmten Phasenqualität, welche ganz allgemein durch $n-1$ Qualitätsproportionen gegeben ist, steht also eine Gesamtzahl von $f-1$ Gleichungen im Vorhinein zur Verfügung. Falls $n-1 > f-1$ ist, dann entspricht die Differenz $(n-1) - (f-1)$ der Gesamtzahl der Qualitätsfreiheitsgraden φ , welche im gegebenen Systeme noch frei bestimmbar sind. Für solche Fälle gilt also die Gleichung $n - f = \varphi$. Dies ist aber diejenige Form der Phasenregel, welche vom Wald abgeleitet wurde und zwar für solche Systeme, in ~~welchen~~^{denen} man mit zwei physikalischen Freiheitsgraden frei disponieren kann. ~~Auf solche Weise~~^{so} gelingt es, diese Form der Phasenregel ohne jeder quantitativen Voraussetzung unmittelbar von dem Probleme der zwei koexistierenden Phasen abzuleiten. Zugleich wird auch die geometrische Deutung der Genesis dieser Regel und der ~~Regel~~ Begriff der qualitativen Freiheitsgrade klar dargelegt.

K. Vlček

Vlček

fázové charakteristiky zúčastněných složek polohou na přímce podle pojetí Rothmundova (budiž po-
nomenáno, že Rothmundovo pojetí vystihuje fázovou charakteristiku jen zhruba a že přesněji by byla vy-
tížena polohou bodu v rovině²⁾ a vzájemné chování dvou složek pak vzdáleností takových dvou bodů, než alespoň v prvním přiblížení vy-
hovuje. (Viz diagram čís. 11), pak ten-
o řadový vztah vyplývá zcela ne-
uceně. (Bod X odpovídá složce X-vodě, bod
1 éteru ethyl. a bod Y₂ benzénu, body Z₁, Z₂,
Z₃ příslušným fázovým charakteristikám
methyl-, ethylalkoholu, kys. octové a acetonu.)
e zřetelno, že v dané soustavě dvou
ložek X a Y₁, resp. X a Y₂, čím se složka
blíží složce X (nebo vzdaluje slož-
ce Y), tím se také za jinak stejných
odmínek zvětšuje objem fáze
odné. Z daných experimentálních výsledků,
teré bude ovšem třeba ještě doplniti, vyplývá
ový důležitý poznatek pro chemii fází povahy
ákonité:

*Průběh fázových křivek v popsáných ternár-
ích soustavách, při konstantních složkách X a
a různých složkách Z, odpovídá poloze složky
v Rothmundově²⁾ řadě, resp. její fázové
charakteristice. Fázová charakteristika neur-
uje pouze chování složky v soustavách binár-
ích, nýbrž i v soustavách ternárních, z čehož
y se dalo souditi, že určuje její chování ve fá-
ových dějích vůbec. Poněvadž pak fázová cha-
akteristika, jak bylo v druhém sdělení²⁾ uvc-
eno, souvisí zřetelně s molekulární strukturou
ložky, vystává pak danými úvahami most,
terý by překlenul zdánlivou propast mezi běž-
ými pracovními ideami obvyklé chemie »kor-
uskulární« a ideami chemie fází, jak se jeví
ženiálním pojetí Waldově.¹²⁾*

(Z laboratoře pro vydělávání a barvení koží při
ském vys. učení techn. v Praze.)

Literatura.

1) Vlček a Teige: O dvou soubytných fázích,
Chem. Listy 26, 65, 1932.
2) Vlček: O dvou soubytných fázích (II. sdě-
ní: O klasifikaci kvaternárních soustav a o mi-
selnosti kapalin). Chem. Listy v tisku.
3) Vlček: O dvou soubytných fázích (III. sdě-
ní: O soubytnosti v soustavách kvaternárních)
red. Chem. Listů.
4) Vlček: O dvou soubytných fázích (IV. sdě-
ní: O všeobecném pravidlu o složení dvou sou-
bytných fází). V tisku.
5) Vlček: O dvou soubytných fázích (V. sděle-
ní: Příspěvek ke genesi a diskusi fázového pravi-
la.) Chem. Obzor 8, 83, 1933. Současně oprava ti-
lu!
6) Witt: Lehne's Färberz. 1, 1890/91.
7) Georgiewics, Sitz. Ber. Ak. Wien, IIb, 103,
1894. 104, 309, 1895. Mon. Hefte 15, 705, 1894. 16,
1895. 32, 319, 1911. 32, 655, 1911. 32, 1075, 1911. 33,
1912. 34, 733, 1913. 34, 751, 1913. 34, 1851, 1913. 35, 643,
1914. 36, 391, 1915. Z. phys. Ch. 83, 269, 1913. 84, 353,
1913. 87, 669, 1914. 90, 47, 1915. Kol Z. 10, 31, 1912. 14, 69,
1914. 28, 253, 1921. Ch. Z. 19, 426, 1895. 38, 445, 1914.
8) Meyer, Mel. Textilb. 6, 737, 1925. Meyer, Schu-
r a Bülow, Mel. Textilb. 7, 29, 1926. Finkentscher

a M., Mel. Textilb. 7, 605, 1926. 8, 781, 1927.
9) Kartaschoff, Mel. Textilb. 7, 28, 1926.
10) Brandenburger, Mel. Textilb. 10, 215,
1929.
11) Rothmund, Löslichkeit u. Löslichkeitsbe-
einflussung, Lipsko 1907, str. 118. Z. phys. Ch. 26,
489, 1898.
12) Wald, Chemie fází, Praha 1918.
13) Hofmeister, Arch. exp. Pathol. u. Pharm.
24, 247, 1888. 25, 1, 1889. 27, 395, 1890. 28, 210, 1891.
14) E Elöd, přednáška na Mezinár. kongresu ko-
želuzských chemiků, Amsterdam, září 1933.

Summary.

A. K. Vlček: On Two Coexistent Phases. (With Com-
munication: On the Effect of Hofmeister's Ion Series
Upon Heterogeneous Equilibria in Quaternary Systems
and Some Studies of Phase Curves in Ternary Systems.)

In the first part of present work [v. Vlček-Teige, Chem-
ické listy 26 (1932), 65], conditions of equilibria in sys-
tems of two and three liquid components of one couple
limitedly miscible were derived. The authors derived
there the conception of the phase cone, planes of co-
existence and respective rules pertaining to these con-
ceptions, especially the so-called rule on diameters upon
the straight line in relation to ternary critical phases.
In the second communication (Chem. listy in print), a
general classification of quaternary systems of liquid
components was given together with discussion on li-
mited and unlimited miscibility of two liquid components
from the standpoint of the bipolar theory. In the third
communication (Chem. listy in print), were derived con-
ditions of equilibria of two liquid coexistent phases in
quaternary systems. The idea of conoidal planes was de-
rived, and by means of these planes, there were first
time defined quaternary critical phases in mentioned
systems and fixed the conditions of congruency and in-
congruency of two coexistent phases of the given system
towards three phase components.

In the fourth communication (in print) were derived
the same conditions for systems of whatever number of
liquid components of one couple limitedly miscible. It
was derived that in each such a system there exist so
many systems of conoidal planes as there are qualitative
freedoms by Wald which can be disposed of in the given
system, and that general rule on composition of two
coexistent phases is given in such a system by the num-
ber of linear equations which equals to the square of
the mentioned freedoms of the system. In the fifth com-
munication [Chemický Obzor 8 (1933), 83-86] was shown
that the phase rule by Wald results from the problem
of two coexistent phases.

In the present study, the author asks himself in
which manner is manifested the effect of lyotropic
series at the formation of two coexistent phases in
which case he sees the basis for the majority of
cases in which the Hofmeister's ion series are applied.
He answers this question by means of methodics of so-
called »phase curves« giving at the same time their
theory; they are, so to say, voluminal isotherms of the
phase changes. In such a manner, he studies the fol-
lowing systems: water-benzene-acetone (chart No. 3),
water-ethylether-acetone (charts Nos. 2 and 8), water-ethyl-
ether-acetic acid (chart No. 7), water-ethylether-ethyl-
alcohol (chart No. 4), water-benzene-ethylalcohol (chart
No. 5). It follows from the results that the Hofmeister's
series make themselves useful every time at the for-
mation of two coexistent phases. Among the salts for-
ming this series, the sulfocyanide shows in case of so-
dium salts a hypsovoluminal effect, the remaining salts
in the series a bathovoluminal effect as compared with
pure water. Both the anion and cation series render
useful themselves, this making useful not resulting only
from the charge changes usually supposed, but following
directly from the affinitive equilibrium of all the com-
ponents present in the both coexistent phases. By means
of this is given the most simple model for a series of
cases in which the Hofmeister ion series make them-
selves useful.

Prague, December 1933.

Fr. Hruška.

— M a c h — a — W a l d — . —

V přírodních vědách zaujímají Mach a Wald zcela zvláštní, ojedinělé stanovisko.

Jest-li že logika moderních věd přírodních, fyziky a chemie, byla od dob newtonovských ve fyzice a od dob lavoisierovských, ^{v chemii} vysloveně racionalistická, přinášejí oba dva, Mach ve fyzice a Wald v chemii, podstatně nová hlediska.

Jsou hlasateli přírodovědeckého empirismu a pozitivismu, zcela založeného na známých prvcích filosofických, kterými Hume a Comte obohatili obecnou logiku. Oba se snaží očistiti pracovní názor, Mach ve fyzice a Wald v Chemii, od všelikých metafysických přídavek a popírají veškerou apriornost. Vědecký názor se má opíratí jen o zkušenosti a výsledky bádání je možno ověřiti opět jen zkušenostmi. Cílem vědeckého bádání je v první řadě přesné popsání zkušenosti.

Filosofický směr obou je stejný, je to empiriokriticismus a jeho následkem se oba stávají revisionisty ve svých vědních oborech.

Vedení těmito názory, staví se oba ve své době / : / proti bezmyslenkovému přijímání názoru atomistického, který nepopírají, ale který se jim jeví ve své době právě jedním apriori, racionalisticky a nikoliv empiricky odvozeným. Mach donutil fyziku k novým úvahám ^o atomu a vyvolal tak volnou cestu pro příchod nových názorů a přispěl tak ke kladení základů moderní vlnové mechaniky. Svým odporem k zákonu kauzality, svým odporem ke klasickému Newtonovu důkazu absolutní rotace, připravil cestu Einsteinovi, aby zdařilou syntésou výsledků pozitivistického empiriokriticismu a racionalismu vytvořil nový epochální názor relativistický na děje fyzikální i světové.

Waldova cesta byla svízelnější. I on donutil svými otázkami chemii k nové rozvaze o základních hodnotách chemického bádání v oblastech, kde byly dříve výsledky apriorního racionalismu bez kritiky přijímány. Prvním následkem střetnutí tohoto Waldova empiriokriticismu s panujícím názorem racionalistickým byla Waldova definice chemického individua, fundamentální důležitosti pro další vývoj tohoto vědního oboru. Druhou etapou je Waldův překvapující důkaz, že zkušenost běžných stoechiometrických chemických zákonů není nezvratným důkazem pro existenci atomární struktury hmoty, neboť tyto zákony lze odvoditi i b e z tohoto předpokladu.

A konečným úsilím je užasný pokus o nové, positivisticke, na holé zkušenosti se zakládající zvládnutí vědy chemické na základě principu fází.

Synthesa Waldova positivisticke-empirického fázového názoru s převládajícím názorem atomisticko-racionálním provedena dosud není.

Dnešní stav je takový: zatím co přední hlídka racionalisticko-atomárního názoru bombardují atomové jádro, nemůže chemie dosud na otázku, zda se na příklad aceton s glycerinem mísí / za daných pracovních podmínek / dáti racionelní, ale jen empirickou odpověď.

A právě synthetické řešení obou názorů, o nichž by bylo klamem se domnívati, že jsou kontradikční, vyústující do otázek: proč se látky v určité míře rozpouštějí, proč se omezeně nebo neomezeně mísí, proč tvoří fáze / : / přinese pro chemii řešení, o jehož epochálním významu nemůže býti již předem sporu.

Direktor P E I G! Emil V o r b a c h .

✓
E. Vorbach.

Kladno 25. Nov. 1908

2^{er}.

Lieber Freund!

Ich kann es nicht anders.
Müssen. Ihnen das Substrat
zurückbringen. Mit der Zeit
möchte ich Ihnen in Briefen

✓
Ih. Wohlgebohren

früher

Dr. Wald
R. K. o. o Professor

Prag

Weinberge 370



✓
Ih. Wohlgebohren
Jensen

Dr. Wald
k. k. o. o Professor

Prag

Weinberge 370



U
E. Vorbach.

Kladno 25f. Nov. 1908

Lieber Freund!

Ich kann es nicht anders.
lassen, Ihnen jedoch noch
wag zu bringen. Mir die Zeit
möchte ich Ihnen in Geste
drücken mit Ihnen können
Zwischen. Bitte Sie von
der allgemeinen Danksch.
wissen, welche dieser
Ihnen für Ihre Bemühung
mir von meinem gegliederten
Beitrag übergebenen noch
Sie in Geste begreift

Ihr ergebener

E. Vorbach