

CHEMIE FASÍ

napsal

Prof. F. WALD

s 27 vyobrazeními v textu

předloženo dne 8. února 1918

Univerzita Karlova
Nakladatelství Karolinum
2004

F. WALD: CHEMIE FASI

1. Pod tímto názvem jsem předložil v únoru r. 1918 České Akademii spis, jenž jest výsledkem mého pětadvacetiletého úsilí o reformu chemické theorie. Za nepříznivých poměrů válečných potřeboval tisk mnoha měsíců, takže spis vyšel teprve nedávno. Maje o něm podati autorský referát, vynasnažím se, abych pomíjeje všechny podrobnosti, vytkl vůdčí myšlenky své práce a tím usnadnil pochopení její. Netajím si, že se můj spis daleko odchyluje od názorů a myšlenek v chemii obvyklých; při jeho koncepci byl jsem také zaujat zcela obtížemi svého úkolu, takže mi nebylo možno ohlížeti se tuze na potřeby čtenáře, jemuž jest předmět méně blízký; proto spis vyžaduje na čtenáři pozornosti a trpělivosti zcela neobvyklé. Byl jsem také povahou svého předmětu nucen používati alespoň tu a tam úvah polydimensionálně-geometrických, což zajisté také nepřispěje k popularnosti mé práce; na štěstí jsem však vystačil alespoň při výkladu základních myšlenek s obyčejnou geometrií.

Všecky dosavadní theorie zjevů chemických vycházely od představy, že v přírodních látkách hotově jsou už napřed dány (preexistují) jisté látky, totiž prvky; z nich že vznikají slučováním látky nové, totiž sloučeniny, a z těch dále různé směsi nebo roztoky. Ve sloučeninách i roztocích trvají atomy prvků nezměněny, ale ovšem skryty. Atomy různé se slučují po jednom nebo jeden či dva atd. se slučují se dvěma, třemi atd., ale celkový počet sloučených atomů nedosahuje zpravidla čísel příliš velikých. Atomy určitého prvku jsou stejné, atomy různých prvků různé.

Z těchto názorů vyplývá, že chemickou theorii dnes uznávanou lze nazvatí synthetickou: Vysvětluje všechny chemické zjevy konec konců slučováním daných prvků. O prvcích se tu předpokládá, že je známe a že jich můžeme přímo ke svým pracím chemickým používati; že si na př. můžeme poříditi zlato, železo, kyslík, chlor atd., a s těmi že své práce chemické počínáme.

Nezáleží mi nijak na tom, zdali skutečně v přírodě preexistují prvky či nikoliv a zdali ve sloučeninách ještě trvají atomy prvků nebo ne. Neptám se také, jak z daných prvků můžeme dojiti k sloučeninám a konečně ke všem jiným známým látkám vůbec, neboť nepopírám, že synthetická theorie chemická nás v otázkách právě zmíněných poučuje velmi uspokojivě. Ptám se však, jak bude vypadati chemie, když popru její základní předpoklad, že totiž prvky jsou nám dány jakožto známé látky, jakožto hotové preparáty, s nimiž lze chemickou práci počíti. Předpokládám tedy zcela naopak, že prvků ještě neznám a že mám na př. jen látky »složené«, nevěda, zdali jsou jednoduché či složené, čisté či nečisté, že nemám zdání o tom, z kterých prvků by mohly býti složeny, ba že dosud nevím vůbec, zdali nějaké prvky jsou.

Toto popření všech předpokladů synthetické theorie chemické ovšem nevyplývá z pouhé umíněnosti, nýbrž jde za určitými cíli: Především jest jasno, že ve stejně intelektuálních poměrech byli v chemii naši předkové; neznali prvků, nemohli vůbec věděti, zdali jsou nějaké prvky, a jaké prvky jsou — třeba o tom měli jisté názory, v něž věřili; také nedovedli napřed pověděti, zdali látky jimi k pracím chemickým používané jsou jednoduché nebo složené, čisté nebo nečisté. Z tohoto stavu se vypracovali průběhem svých pokusů k názorům, jež dnes shrnuje synthetická theorie chemická, a jest tedy jasno, že zásadně musí býti možno dojiti z onoho stadia naprosté chemické nevědomosti řadou pokusů k rozlišení látek čistých a nečistých, dále k rozlišení sloučenin a prvků a tím konečně k poznání prvků samot-

ných. Jde tu tedy o cíl ideální: pochopiti, jak byl možný pokrok od úplné chemické nevědomosti až tam, kde synthetická theorie chemická počíná své výklady.

Vedle tohoto ideálního cíle mám však při své negaci předpokladů synthetické theorie chemické na mysli ještě cíl jiný, velice praktický: chci se dopátrati jistých důležitých vědomostí, jež dosud chemikům ušly. Jde tu o nějaké obecné zákony, o nichž jsme dosud neměli ani zdání.

Myšlenka, že by mohly býti důležité, obecné zákony chemické, o nichž jsme neměli dosud ani tušení, mohla by se zdáti pošetilou, a vyžadovala tedy odůvodnění alespoň do té doby, než jsem zákony ty skutečně našel. Opíral jsem se tu o to, že jest zřejmě nemožno udati a vylóžiti z dnešní synthetické theorie chemické postup, jakým by bylo možno dojiti pokusy chemickými ze stadia chemické nevědomosti k dnešnímu vědění: O tom máme jen záznamy historické, nikdo však nedovede pověděti, jak by si počínal, kdyby byl nucen sám chemické práce začíti od prvopočátku. Již více než před dvacíti lety škádlival jsem chemiky otázkou, co by dělali, kdyby byli na příklad Juliem Vernem přeneseni na Měsíc, kde není chemických továren na reagenty, kde není ani jediného hotového chemického preparátu označeného chemickou vignetou, a kde snad není ani jediné látky nám známé ze života pozemského. Nedočkal jsem se nikdy odpovědi; když jsem pak později (1903) v rozhovoru vykládal dvěma nejčelnějším německým chemikům, dosud žijícím, svůj úmysl obrátiti všechny chemické úsudky způsobem zde vyznačeným od látek neznámého, proměnlivého složení nazpět až k prvkům, odvětil mi jeden z nich krátce: To nedovedete, to jest příliš těžké.

2. Zákony mnou hledané vztahují se k f a s í m, a jest tedy třeba, abych tento pojem vysvětlil; učiním to na příkladech. Mluvíme-li v chemii na př. o vodě, nemyslíme tím pouze vodu kapalnou, neboť chemická značka vody H_2O může stejně značiti též vodní páru nebo led; právě tak značí C v che-

mii stejně amorfni uhlík jako tuhu nebo diamant, Hg rtuť kapalnou nebo zmrzlou nebo v páry proměněnou. Chemické značky prvků a sloučenin nepraví nám tedy nic o skupenském stavu látek, ani o jejich možných obměnách, a jsou tedy v, jistém smyslu velmi abstraktní, zůstavující nám na vůli množství představ podrobnějších. Jsou abstraktní i potud, že na příklad voda H_2O nemusí býti čistá, ale může býti v roztoku soli nebo sody, nebo ve zředěné kyselině sírové, nebo že se vyskytuje jakožto součást vlhkého plynu, třeba vzduchu.

Fase jest pojem obecnější, ale také konkrétnější; mějme na příklad vedle sebe pod zvonek vývěvy led, kapalnou vodu a vodní páry ve styku rovnovážném; pak značí led fasi jednu, kapalina fasi jinou a pára fasi třetí. Chemický pojem vody H_2O se nám tu rozpadá na tři pojmy, podle různých fasi, jež rozlišíme pouhým pohledem.

Není však třeba, aby voda byla čistá; můžeme v ní míti rozpuštěné různé látky, třeba soli, líh, čpavek atd.: Kapalina bude tu stále tvořiti jednu fasi, pára vodní s jinými těkavými látkami fasi druhou, led fasi třetí; vyloučí-li se některá další látka tuhá, nebo užijeme-li třeba jisté soli v dostatečném přebytku, bude nám tvořiti fasi čtvrtou; stejně se může vyskytnouti nějaká fase pátá, buďto zase tuhá nebo kapalná (na př. olej) atd. Nazýváme zkratka f a s i každou část takové rovnovážné směsi, kterou lze smysly rozeznati, jakožto část o sobě stejnorodou, od ostatních odlišnou. Fase nemusí ovšem býti celek, ale může býti rozptýlena v částice jako bubliny, kapky, krystalky nebo klky.

Pojem fase není ovšem nový, nový jest jen název; odjakživa vedl skoro každý důležitější chemický pokus k tomu, že vznikaly vedle sebe různé fase, jež se pak chemik snažil od sebe oddělit, nebo alespoň k tomu, že nějaká daná fase (ať plyn, nebo nějaká kapalina nebo tuhá látka) vlivem okolností nebo operací své vlastnosti měnila. Nelze oddělit chemicky ze sloučeniny nějaký abstraktní prvek, ale jen určité fase: Rozložíme-li ohrátím na př.

kysličník rtuťnatý HgO v Hg a O , mění se původní prášek HgO (fase tuhá) ve fasi plynou, z níž dodatečně lze ochlazením vyloučiti kapalnou rtuť, a zbude pak plynný kyslík.

Název fase zavedl do chemie fysikální J. W. G i b b s roku 1876; nejznámější theorem G i b b s ů v jest shrnut v tak zvaném pravidle o fasích, jímž se tu však nemohu obírat. Ve své theorii fasi rovnovážně se stýkajících studoval G i b b s také změny chemické, jímž jsou vydány takové fase. Při tom však zaujal obvyklé stanovisko synthetické theorie chemické, to jest předpokládal, že již známe (a máme jakožto preparaty pohotově) látky, z nichž lze každou fasi jednotlivě připravit, a o přípravě ve všech chemických obměnách, v nichž se během rozbíraných pokusů může vyskytnouti.

G i b b s se tedy ve své theorii n e o b í r a l takovými případy, v nichž fasová soustava vzniká z látek, jež nejsou »součástmi« utvořivších se fasí. Proto také nelze z jeho theorie nabýti poučení o otázkách, jež jsem shora vytkl; jeho theorie vyčerpává vlastně jen s y n t h e s i fasí se stýkajících, nedotýká se však podstatně jejich chemické analýse. Tuto analytickou chemii fasí vypracovati, vzal jsem si za úkol. Nedovedeme si podle synthetické theorie chemie vyložiti postup od látek neznámého složení k čistým sloučeninám a konečně k čistým prvkům, a to již z toho důvodu, že ve smyslu této theorie nelze vůbec mluvit o fasích jinak, než že předpokládáme znalost prvků a složení všech látek, o něž běží; kromě toho jest tu však ještě důvod hlubší: Neznáme chemie fasí, a jakmile se pokusíme nehléděti k speciálním chemickým vědomostem o složení látek, jsme úplně v koncích. Ztratily se nám všechny obecné znalosti o vzájemném působení fasí, jež vede k poznání jejich neznámých součástí.

Mohlo by se ovšem namítnouti, že přece jest zvláštní odvětví chemie, jež se obírá chemickým rozborem látek neznámého složení, totiž analytická chemie; avšak ta námitka, jest úplně lichá, neboť v t é t o chemii analytické pracuje chemik vždy s řadou reagentů, o nichž musí věděti, jaké mají

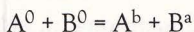
chemické složení. Zde se však předpokládá, že pracujeme s látkami, jejichž složení vesměs jest ještě neznámé. Teprve ke konci práce poznáme složení všech látek užitých. Na počátku práce však ani nevíme, zdali nějaké prvky jsou.

3. Jda za problémem právě rozvinutým, snažil jsem se nejprve ve svém spise objasniti podrobně vzájemné chování látek, jež musíme pokládati za příslušné do jedné a téže fáse, na př. plynné, nebo vodné. Vadí tu nemálo, že není dosud názvů pro různé fáse; v pojem fáse shrnujeme dle Gibbse určitou rozmanitost látek různě složených, jichž úhrn však – vzhledem k složení – tvoří o h r a n i č e n é k o n t i n u u m, obdobně jako body na úsečce, jako body rovinného obrazu (třeba trojúhelníku), nebo body ohraničeného tělesa trojrozměrného. Jednotlivé ukázky fáse, odpovídající bodům, nazval jsem v a r i e t a m i fáse (po úradě s prof. Votočkem). Shledávám pak, že variety dané fáse tíhnou vždy k tomu, aby se sloučily beze zbytku ve varietu s t ř e d n í. Jen variety tuhé fáse nebývají v dohledné době schopny takového sloučení. Z této obecné vlastnosti variet dané fáse ovšem vyplývá, že touto cestou nelze dospěti k chemické a n a l y s i, jelikož nemůže vésti leda k utvoření látek ještě složenějších, než byly variety původní.

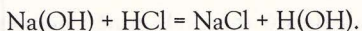
Mám na zřeteli tudíž dále vzájemné působení fasí různých, o němž jsem stanovil některé zcela nové poučky. Tvrdím především, že skutečně jednoduchý případ vzájemného působení fasí může nastati jen při styku dvou fasí, při němž nevzniká fáse třetí nebo čtvrtá. Opírám se tu o to, že fáse jakožto tělesa mohou se jen po dvou stýkati v ploše, při čemž pokládám za samozřejmé, že chemické reakce musí se dít ve styčných plochách, nejsou však vázány na styk fasí v čarách nebo bodech. Tři fáse se mohou stýkati jen v linii, čtyři jen v bodech. Jsem pak přesvědčen, že zjevy, jichž se účastní zdánlivě na př. tři fáse (třeba rozklad vápence $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$) dělí se ve skutečnosti alespoň ve dvě elementární reakce dvoufázové;

na př. mohl by kysličník vápenatý býti do jisté míry rozpustný v uhličitanu, a teprve dodatečně by se z něho vylučoval — ovšem mohlo by se tomuto požadavku axiomatickému vyhověti též obdobným způsobem jiným.

Studuji proto dále již jen jednotlivé reakce dvoufasové, a shledávám pak, že vzájemné působení variet dvou různých fasí obecně nevede k tomu, aby se sloučily v jedinou zplodinu, nýbrž že obecně nám po reakci zbývají zase obě fase; jedné přibude, druhé ubude, ale žádná nezmizí úplně. Reakce se tedy počíná dvěma varietami daných fasí a končí se zase dvěma (byť si chemicky změněnými) varietami obou fasí. Vyjádříme-li to rovnicí na způsob obvyklých rovnic chemických, nabudeme ovšem výraz o čtyřech členech, na př.



Tu značí A^0 váhu původní variety fase A, B^0 váhu původní variety fase B. Dále jest A^b značka pro váhu výsledné variety fase A; index b připomíná, že právě vznikla působením fase B. Konečně značí B^a váhu výsledné variety fase B, a index a nám praví, že byla získána vlivem fase A. Synthetická theorie chemická si úmyslně nevšímá fasové příslušnosti látek; kromě toho však staví v čelo svých úvah slučování dvou látek v jednu novou, t. j. základní její rovnice chemické jsou trojčlenné, vzhledem k počtu účastných látek (jako na př. $Hg + O = HgO$) a vzbudilo kdysi značný podiv, když se ukázalo, že namnoze jest třeba uznati čtyřčlenné rovnice chemické, značící obyčejně nějakou substituci, na př.



Tím získávám značný náskok, jelikož se moje úvahy počínají především složitějšími pochody chemickými, než jest holé slučování látek.

Změny váhy při vzájemném působení obou daných variet fasí znázorňuji jednoduchým výkresem. K těmto změnám váhy lze si pak snadno přimyslet i změny, jimž současně a souvisle jest vydána jakost jedné i druhé fase. Bylo by zajisté možno vyjádřiti tyto změny jakostí též geometricky,

změnami jistých dalších souřadnic, ale vznikla by tu přirozeně jistá nesnáze, jelikož jakosti nelze přímo měřiti, a lze jich leda vyjádřiti stupnicí (jako změny teploty). Důležitější jest však okolnost, že bychom již ani při vzájemném působení dvou fasí obyčejně nevystačili s obrazy vzatými z obyčejné geometrie, nýbrž že bychom tu potřebovali již prostoru čtýřrozměrného, existujícího jen v hlavách matematiků. Tím hůře byli bychom na tom, kdyby šlo o reakce většího počtu fasí.

Tím, že si k změnám váhy prostě přimýšlím změny jakostné, s nimi spojené, ušetřím tedy značný počet dimensí, a mohu i problémy poněkud složitější probírat na obrazech vzatých z obyčejné geometrie trojrozměrné. Odtud pak může i čtenář polydimensionální geometrie neznalý snadně přejíti k úvahám, jež vlastně vyžadují geometrie polydimensionální, neboť snadně je pochopí ze zřejmé analogie; každý dovede sledovati přechod od případů zobrazených v rovině k případům, vyžadujícím obrazu trojrozměrného, tak, že nenarazí na, zvláštní obtíže, má-li toto rozšíření představ sledovati na případy o čtyřech, pěti atd. rozměrech.

V práci své rozbírám pouze případ, kdy obě fáse A a B mění při reakci svrchu napsané současně a souvisle svou jakost svého. Zatím jsem shledal, že jest třeba vzíti též v úvahu případy jednodušší, při nichž se jakostné změny týkají pouze jedné z obou fasí, kdežto se druhá mění jen vázkově, nikoliv jakostně, a dále případy, v nichž není jakostných změn vůbec.

Přehlédnutí těchto jednodušších případů způsobilo mně i některým mým čtenářům mnohé nesnáze; byl jsem nucen rozlišovati reakce »chemické« v užším smyslu slova od reakcí »fyzikálních«, při čemž jsem rozdíl obou nedovedl dosti zřejmě definovati. Doplním svou práci v tomto směru pozdějším pojednáním. Zatím stačí vytknouti, že se obírám ve svém spise jen reakcemi fasí, jež obecně reagují za současných jakostných změn obou fasí, a jen výjimečně, i když použijeme zcela určitých variet jejich, mo-

hou se prostě sloučiti nebo přeměnití jedna ve druhou. Variety takové nazýváme pak látkami čistými, a poznáváme je právě podle toho, že dávají jednodušší reakce než variety obecné, t. j. reakce, jejichž rovnice mají jen dva nebo tři členy ze dvou různých fází místo obecných, čtyř členů.

Mohu ihned dodat, že opominutí shora zmíněných případů nemá podstatného vlivu na získané výsledky, a doplněním úvah ve směru naznačeném se úvahy stávají jen obecnějšími a přiléhavějšími; odpadají do konce různé nesnáze, s nimiž mi bylo dosud zápasiti.

Musím ještě vytknouti, že patrně reagují všechny variety fáse A se všemi varietami fáse B stejnoměrně.

V rovnici $A^0 + B^0 = A^b + B^a$ lze nahraditi danou varietu fáse B, to jest B^0 , kteroukoli jinou varietou fáse B, jestliže jen změním také přiměřeně váhu její tak, aby fáse B byla stále v přebytku, aby tedy zplodina A^b byla fází B^0 nasycena. Získáme pak z variety A^0 , dané jakosti i množství, vždy totéž A^b , stejné jakosti a stejného množství jako prve. Kdybychom naopak vyšli od případu, v němž B^0 bylo nasycením fází A převedeno v B^a , můžeme místo původního A^0 použití kterékoli jiné variety fáse A, změním-li ovšem též množství její tak, aby stačilo k nasycení fáse B. Zůstává pak B^0 a B^a stále totéž, kdežto A^0 a A^b se mění. Samozřejmě jsou z pravidla toho vyňaty konečné variety obou fází, t. j. nelze na př. nahraditi varietu B^0 varietou B^a , nebo varietu A^0 varietou A^b , neboť těch by, k nasycení fáse druhé bylo patrně třeba množství nekonečné.

Chemické práce se nemohou ovšem omezovati na vzájemné působení dvou fází A a B, k tomu jest třeba fází více. Studuji tedy po řadě případy se třemi, čtyřmi atd. fasemi A, B, C ...; předpokládám při tom, že se vystřídají všechny dvojice fází AB, AC, BC..., a to tak, že na př. první zplodina B^a jest vydána působení fázové variety C^0 , čímž vzniknou variety B^{ac} a C^b . Tuto z nich pak podrobíme působení dříve získané variety A^b a nabudeme variet A^{bc} a C^{ab} . Tim vzniká určitý pracovní postup, vyznačující se řadou

fasových dvojic AB, BC, AC, o němž předpokládám zatím, že jest ukončen, když každá fase reagovala jednou s každou jinou.

Pořad, v němž fase uvádíme ve styk, lze ovšem různě změnit, ale chemické zkušenosti nás nutí předpokládati, že zpravidla na zvoleném postupu nezáleží, jelikož na konec dospíváme k týmž zplodinám. Reakční postupu lze znázorniti jistým způsobem (jehož zde nemohu rozváděti) lomenými čarami, složenými z úseček; všechny postupy dohromady pak dávají složité obrazce, jež se počínají v určitém bodě počátečním a na konec se sbíhají v témže bodě konečném. Obrazy ty nazývám r e a k č n í m i sítěmi.

Z obrazů těch vyplývá již překvapující a důležitý výsledek: Jednotlivé fase jako A nebo B atd. představují se nám (při určitém způsobu zobrazování), jakožto jakostné rozmanitosti obdobné rovnoběžně ohraničeným obrazcům geometrickým, nebo tělesům na př. rovnoběžníkům nebo hranolům. Lze tu rozeznávati variety obecné (uvnitř hranolu) a variety povrchové (na stranách, hranách, vrcholech hranolu), při čemž povrchové variety vznikají z obecných postupem práce chemické, t. j. působením nových a nových fází. —

Z těchto obrazců a příslušných rovnic nelze však ještě dojiti k tomu, abychom poznali »s l o ž e n í« užitých látek. Jelikož skutečně lze k poznání tomu dospěti, jest třeba doplniti dosavadní předpoklady nějakým zvláštním doplňkem: Shledávám pak, že dlužno předpokládati o krajních variétách fází (t. j. o těch, jež na obraze fase odpovídají vrcholům rovnoběžného obrazce nebo tělesa (třeba polydimensionálního), že dávají reakce jednodušší než ostatní variety, že dávají reakční rovnice troj- a dvojčlenné místo obecných čtyřčlenných. Zmínil jsem se ostatně o této vlastnosti jejich již shora. Jakmile však tímto způsobem dojdou k rozlišení vrcholných variet fází v prvky a sloučeniny, nabývám ihned základního zákona chemického slučování: Prvky se slučují podle Daltonova zákona jednoduchých poměrů.

Není pak již těžko dojíti též s malou změnou předpokladů k druhému zákonu Daltonovu, k zákonu slučování podle poměrů množných, jímž vznikají chemické vzorce jako H_2O nebo H_2SO_4 atd. s celistvými, racionálními indexy.

Dalšími, nepatrnými změnami předpokladů dojde se též k důsledku, že v případech výjimečných vedou k určitým zplodinám jen určité chemické postupy; pak není tedy jedno, v jakém pořádku jsme uváděli různé fáse ve styk. Tím pak jest dán klíč k chemii »strukturní.« Každá změna předpokladů znamená ovšem pokaždé, že užití f a s e mají určité, odchylné vlastnosti. Celá theorie tedy směřuje vlastně k tomu, aby objevila vlastnosti jednotlivých fasí jakožto rozmanitostí, neboli pojmových celků, objímajících nekonečná množství variet sobě podobných, fysikálně i chemicky příbuzných.

Běžné pojmy chemické, jako sloučenina a prvek, stanovené beze všeho zřetele k fasím, ukazují se tu jakožto pojmy druhotné, užitečné jen při myšlení chemicky synthetickém: Pro studium prvotní chemické analýse, analýse bez reagií, jsou tyto pojmy naprosto neupotřebitelné.

4. Byl bych patrně mohl dáti svému spisu stejným právem název »Theorie chemické analýse«, ale byl bych k názvu tomu musil připsati ihned výklad, že není tím míněna obyčejná chemická analýse s reagensii známého složení, nýbrž analýse původní, poučující nás o složení všech užitých látek vůbec. Proto jsem volil název srozumitelný bez dalšího výkladu a vytykající hlavní výsledek práce: Chemie fasí.

Dosud bylo v chemii pokládáno za samozřejmé, že jest taková analýse chemická, o níž tu pojednávám, možná: Vždyť máme její výsledky stále na očích. Věc byla tak samozřejmá, že vůbec nikdy nikdo o ní nepochyboval, a také proto nikdo nevytykal, že jest možná. Nikdo si nepovšiml toho, že synthetická theorie chemická není schopna tuto nepopíratelnou možnost

učiníti pochopitelnou; nepovšiml si, že podle obecně uznaných, byť nikde nevyslovených názorů synthetické theorie vlastně této možnosti není, neboť podle této theorie lze si mysliti, že se každá fase může skládati zcela volně ze všech existujících prvků a sloučenin. Prvků jest však asi sto, známých sloučenin asi tři statisíce — o možných, dosud neprozkoumaných sloučeninách ani nemluvě. Kdyby fase odpovídaly ve svém složení těmto názorům, nebylo by vůbec možno dojíti od látek složených k látkám čistším, chemicky jednodušším. Podle těchto názorů bylo by možno, že bychom byli nikdy nic nezvěděli o prvcích a sloučeninách, a že bychom měli jen samé látky neznámého složení. K důsledkům těmto, patrně nesprávným, ovšem nikdo nedošel, neboť nikdo nebral těchto názorů, se synthetickou teorií chemickou srovnatelných vážně. Bylo však třeba vyšetřiti, kterými vlastnostmi fází se umožňuje analýse látek složení vesměs neznámého. Tímto výzkumem jsem se zabýval, a došel jsem tím k nové, analytické teorii chemické, která nepředpokládá, že známe už napřed chemické složení látek, s nimiž práce chemické počínáme, a která teprve na konec nás poučuje o tom, kolika prvků nabudeme za daných podmínek a která udává též složení sloučenin i všech jiných variet fází, jež se průběhem práce vyskytly nebo vyskytnouti mohly. Nabýváme tedy také poučení o tom, z jakých prvků a sloučenin lze složiti určitou fází, a které prvky a sloučeniny se buďto v určité fází vůbec vyskytovati nemohou, nebo jen v množství zákonitě závislém na určitých okolnostech.

Ovšem jde zatím jen o teorii těchto zjevů, nikoliv o konkrétní provedení theorie na určitých příkladech, tak že schází práci mé právě to, čeho si chemikové většinou váží, jelikož si v abstraktně theoretických úvahách nijak nelibují. Theorie sama vyžaduje ještě některých doplňků, ač v hlavních rysech jest hotova. Dlužno však uvážiti, že tu jde o problém dosud zcela přehlížený, domněle tak obtížný, že se zdál zatím naprosto neřešitelným. Nová theorie předkládá tu chemické praxi výzkumné celou řadu úkolů ex-

perimentálních, jež dosud zůstaly zcela nepovšimnuty; nedostává se nám na př. pouhého registrování a pojmenování různých fází, tím méně lze se dočísti v dané chemické literatuře spolehlivých údajů o tom, i o jaké fáse běží vlastně při každé jednotlivé z těch nesčetných reakcí chemických, jimiž se chemie obírá. Fází plynnou máme ovšem jen jednu, ale kapalných jest již počet značný, a fází tuhých jest snad několik set.

Theorie nová jest tedy také výzvou k experimentální práci zcela novým směrem, výzvou k práci, jež byla dosud vůbec nemožná, jelikož nikdo netušil, jaký by mohla míti význam, ba ani jaké by si měla vytýkati úkoly. Nebylo ideje, jež by práci tímto směrem vedla.

Analytická theorie chemická ovšem také nikde neodporuje výsledkům, jež jsou pokusy zaručeny a v synthetické theorii uloženy; avšak nová theorie dává nám řadu nových poznatků, jež byly teorií synthetické nepřístupny. Zvedá současně chemické úvahy na matematické stanovisko tak povýšené proti dosavadnímu, že jsme si o něm dosud sotva troufali sníti; vždyť dosud stačila skoro ke všem výpočtům čistě chemickým prostá trojčlenka, a jen v otázkách fysikálně-chemických bylo třeba hlubších vědomostí matematických. Slova tato jsou ovšem řečena se stanoviska chemického: Matematikovi se bude zdáti celá ta theorie úžasně prostičkou. Uplatňuje se tu skutečnost, že se mezi vědami přírodními chemie řídí nejprostšími zákony, takže mezi nimi stojí geometrii — pokud tato jest vědou přírodní — nejbliže.

František Wald

práce chemické počínáme prvky, a klade tudíž počet původních látek, nutných k pracím chemickým, za *rovný počet* prvků.

Nikdo však nepochybuje o tom, že k pracím chemickým stačí mnohem menší počet výchozích (ovšem „složených“) látek, z nichž si chemik řadou operací postupně za sebou prováděných dovede připravit všechny látky ostatní. Kdyby byly všechny chemické reakce thermodynamicky zvratny, stačilo by tedy $n + 1$ látek původních, kde jest n sice číslo ještě neznámé, ale zajisté daleko menší počtu prvků. Vyžadují-li práce chemická většího počtu původních látek, jest to způsobeno jen okolnostmi energetickými.

11. *Závěr.* Jest tomu právě pětadvacet let, kdy pojal jsem ideu zrevi-
dovati všechny dosavadní chemické způsoby myšlení, abych je sprostil
hypothetických představ a uplatňoval v nich jen *chemické zkušenosti způsobem fenomenologickým* dle vzoru daného *Machem*.

Jako každý, kdo vydává se na pouť neznámými končinami, měl jsem o cestách, po nichž se budu bráti, i o výsledcích své cesty představu mlhavé i namnoze nesprávné; bloudil jsem i později velmi často, a mnohokrát jsem se zmýlil. Ale i na cestách bludných poznával jsem nové a nové končiny neznámého toho světa, tak že na konec vyjasnily se úplně *cíle*, k nimž jest mi směřovati: Vysvětliti si možnost chemické *analýse* prací se samými látkami *neznámého* „složení“, tedy i bez jakýchkoli reagentů se složením známým, a dále objasniti si, které čisté látky určitá fáse může „obsahovati“ jako součásti a které nikoliv.

Také cestu, po níž lze dojíti cíle toho, jsem časem poznal jasně; není možno vázati se napřed jakýmikoliv předpoklady o prvcích a sloučeninách, k nimž se na konec dojde, není ani dovoleno předpokládati, že se k nim dojíti musí.

Cesta sama byla svízelná, ba dle úsudku mnohých naprosto beznadějná; na Sjezdu chemiků v Berlíně roku 1903 byl jsem v soukromé rozmluvě vyzván dvěma nejčelnějšími (dosud žijícími) chemiky, abych jim pověděl, kam vlastně směřuji. Když jsem vyložil, že chci chemické usuzování obrátiti od látek neznámého složení nazpět k čistým látkám a sloučeninám, odvětil mi jeden z nich krátce a resolutně: *Das treffen Sie nicht, das ist zu schwer.*

Zatím ovšem uplynulo již zase patnácte let, a byly někdy chvíle, kdy sám jsem uvažoval o tom, zdali jsem si snad přece neuložil úkol přesahující moje síly, úkol, jehož se jiní, zajisté neméně odvážní, děsí.

Byl bych velmi nevděčným, kdybych na tomto místě nevzpomněl muže, jenž mne svou důvěrou v práci moji posiloval a jenž celou váhu své osobnosti vynaložil k tomu, aby mi umožnil přechod z praxe na učitelskou stolicí vysoké školy, když bylo zřejmo, že jinak nebylo by mi možno se věnovati práci tak, jak toho nezbytně vyžadovala. Bez opory W. Ostwaldovy byl bych, při obecném téměř nepochopení svých snah, musil klesnouti.

Před dvěma lety již již se mi zdálo, že jsem u cíle; jednoduchá lineární rovnice, postavená vedle rovnice stálosti vah, zdála se řešiti všechny záhady, ale na konec se ukázalo, že z ní nelze dobýti poučky, již jsem zatím byl poznal jako nejdůležitější, že totiž elementární reakce mohou se týkati jen dvou fází, a rovnice jejich že obecně musí vykazovati čtyři členy. Nastala mi tedy práce nová, úplná přestavba celé budovy, avšak zmohl jsem ji tentokráte v době velmi krátké; a výsledek předkládám touto publikací. Nevidím nikde závažné otázky chemické, jež by zde nebyla řešena, byť jsem mnohdy o ní pronesl jen několik slov; o mnohých nezávažných jsem pomlčel, jelikož jest řešení na snadě. Zdálo se mi nutným vylíčiti celou stavbu nových názorů chemických ve velkých liniích, aby byla zřejma jejich jednoduchost i nekonečná možnost rozvoje v podrobnostech. Nebylo by ani moudré ani spravedlivé, kdyby někdo na mně žádal, abych podal také ještě *analytický* doklad vztahující se k určitým prvkům, sloučeninám a fázím, vždyť o fázích nevíme dnes téměř pranic, čeho bych tu mohl užiti, poněvadž všechno vědění k tomu potřebné utonulo v moři zapomenutí; a nezbývá než vše odhaliti znova. Nemáme fase ještě ani spočítané a pojmenované, natož bychom věděli něco bližšího o nich, zvláště o tom, jak bychom se vlastními reakcemi jejich dodělali poznání jejich součástí; chemie toho dovedla, ale nikdo neví vlastně, jak se to stalo, jelikož při hledání prvků a čistých sloučenin nikdo na fase ani nevzpomněl, vždyť sám pojem fase byl teprve v době novější jasně vytčen. Ani četnými, moderními pracemi metallografickými nezlepšily se valně vědomosti naše o fázích v onom směru, v němž bychom nejvíce potřebovali poučení, totiž ve směru *analytickém*;

práce ty vesměs vycházejí od daných prvků a směřují k poznání *synthetickému*; nelze jim to klásti na úkor, vždyť stanovisko analytické jest chemické theorii úplně nové – ač na něm stojím čtvrt století.

Přírodní výzkum patrně nespočívá jen na hledání fakt, jež bez *ideí* zůstávají neplodna; zajisté mohou nenadále a nahodile objevená fakta otevření duchu zcela nové světy, jak se to stalo na př. Roentgenovi, ale neméně často mají fakta pozorovaná jen tehdy badateli srozumitelný smysl, přistupuje-li k práci s ideou předem pojatou, jež dovoluje mu klásti přírodě *otázky* a pochopovati pozorované skutečnosti jakožto *odpovědi*. Na theoretickém díle Gibbsově máme příklad, jak byly výzkumy velmi rozsáhlé a důležité vlastně umožněny teprve tím, že předem byl Gibbsem dán theoretický koncept, zbudovaný zajisté též na jednotlivých skutečnostech, ale přece jen shrnující tyto skutečnosti v celou soustavu myšlenek úzce souvisících a ukazujících experimentátorovi, čeho vlastně si má všimati, aby práce jeho nevyněla na prázdno. Nelze mi ovšem předvídati, zdali myšlenky moje najdou ihned půdu příznivou, či zdali doba jejich přijde až po dospění nových generací; ale jest nyní zajisté *možno* pracovati zcela novým směrem, dosud úplně zanedbaným. Látky chemicky nečisté (byť si čisté mechanicky) dojdou zase ku cti; metody, jimiž dosud čistíme takové suroviny, získají zvýšený zájem theoretický. Nejvíce nám sejde na tom, které prvky určité fáse „obsahovati“ *nemohou*.¹⁾ Fase bude třeba bedlivě registrovati a opatřiti názvy i tříditi, jakož i udávati při každé, jaké má tvary vrcholné. Nebude již dovoleno v úvahách theoretických jen tak z hola předpokládati, že každá látka těká, a může se tedy nalézati ve fazi plynné, nebo že každá kapalina se rozpouští v každé jiné; snad jest to pravda, ale snad také není, a není-li to správné, jest to fakt velmi důležitý.

Chemie se ovšem nemůže rázem zhlosti pojmu čistých látek v obvyklém smyslu, bez ohledu na fasovou příslušnost, neboť by se tím ztratil klíč k dosavadní literatuře, jelikož by tím padl i pojem prvku a sloučeniny: ale bude třeba delšího stadia přechodného, v němž se bude bedlivě zaznamenávati, které prvky a sloučeniny se nemohou neod-

1) Dále záleží na tom, které prvky mohou se objeviti ve fazi jen chemicky sloučené s jinými, nebo tím způsobem, že jiné prvky substituují. Zbytek prvků jest pak teprve neodvislý ve smyslu Gibbsově a určuje počet n jakostných dimensí fáse.

visle vyskytovat v určitých fásích, zatím již spočítaných a pojmenovaných. Časem dostaví se pak fasové pochopení chemických method dělení, a s ním náležité *urovnání* vrcholů každé fase jednotlivé. Bude pak možno také dojíti k racionelnímu označování vrcholných variet fasových dle fasí, jichž působením na fasi danou lze k těmto varietám vrcholným dojíti. Základem takové systematiky bude výběr fasí zvláště účinných, význačně analytických; snad dojde tu i k sporům o vhodné volbě. Ale zajisté dospějeme takto k soustavě chemické, v níž zmizí dosavadní rozlišování prvků a sloučenin, a výchozími látkami budou ty, jež poskytují největší rozmanitost zplodin, poskytující nejvíce zplodin vrcholných – tedy látky po většině „složené“.

Z fasového označení zplodiny bude zřejmo, jakým způsobem byla (nebo alespoň mohla být) získána za pomoci fasí standartních, a jakých ještě může poskytnouti zplodin, než bude chemicky vyčerpána tak, že stává se látkou chemicky neúčinnou, již lze oživit jen cestou obrácenou, zpětnou, na účet nových energií, snad i nových látek. Nebude již pochybností o směru reakčním, jelikož bedlivě budou rozlišovány reakce jdoucí směrem určitým a reakce zvrátne. Také součinnost jiných činitelů vedle pouhého styku látek původních (katalysatorů, činitelů fysikálních) bude lze platným a jednoduchým způsobem registrovati. Reakce, jimiž se mění „hladce“ jedna varieta fasová v jinou, budou ovšem též bedlivě zaznamenány, jelikož se jimi spoluurčuje jakostná rozmanitost fasí, a umožňuje se souvislost s nynější chemií, nedbající fasí. Základní představy geometrie polydimensionální stanou se časem nezbytnou potřebou každého chemika, ostatně již nyní zřejmě se hlásící i v pracích syntheticky chemických.

Patrně zbývá ještě dosti práce experimentální i systematicky-theoretické pro několik generací, ale konečným výsledkem jejím bude celkový přehled všech chemických reakcí a všech chemických i fysikálních vlastností fasí, o němž jsme si dosud netroufali ani snít. Kéž bych se mohl domyslíti otázek, jakými se bude chemie obíratí potom!

V Praze dne 3. února 1918

Poznámka. Pan prof. Dr. G. Zába laskavě opravil spis můj po stránce jazykové, začez mu vřele děkuji.

OBSAH

	Str.
1. Úvod	21
2. O fasi	25
3. Vzájemné působení různých fasi	32
4. Operační postupy	46
5. Zvláštní poloha reakční sítě ve fasovém simplexu. Prvky a sloučeniny	57
6. Zvláštní tvary sítě reakční	63
7. Pořádek operací	74
8. Stanovení prvků a sloučenin při velkém počtu fasi	78
9. Zvratnost chemických reakcí	87
10. Dodatek: Vážkové a jakostné variace původních látek	94
11. Závěr	101