

**Prof. Dr. chem. h. c. V. M. Fišera  
zinātniskā darbība.**

<sup>4043b</sup>  
**A. Kešana un G. Vanaga referāts Latvijas ķīmijas biedrībā.**

Rīgā, 1934. g.

# Prof. Dr. chem. h. c. V. M. Fišera zinātniskā darbība.

A. Kešāna un G. Vanaga referāts Latvijas ķīmijas biedrībā.



Rīgā, 1934. g.

APRIL 10, 1934



701

---

Grāmatu spiestuves kooperatīvs  
„GRĀMATRŪPNIEKS“  
Rīgā, Pils ielā Nr. 14.

---



86206

bm



bm



## Prof. Dr. chem. h. c. V. M. Fišera zinātniskā darbība.

A. Kešāna un G. Vanaga referāts Latvijas ķīmijas biedrībā.

Ikviena pētnieka darbībā saskatāma kāda vadoša līnija. Nelaiķa prof. V. M. Fišera zinātniskā darbībā saskatāmas vairākas tādas līnijas. Savos pētījumos viņš bija ļoti daudzpusīgs: viņa zinātniskie darbi pieder fizikālai, analītiskai, neorganiskai un organiskai ķīmiķijai. Tam, ka viņš nav norobežojies kādā vienā darba laukā, par cēloni ir vairāki apstākļi. Pirmkārt, viņa pedagogiskā darbība bija ļoti dažāda: tūlīt pēc augstskolas kursa beigšanas viņš lasīja Rīgas politehniskā institūtā kursu „fizikālās ķīmijas metodu pielietošana analītiskā ķīmijā“, tad analītisko ķīmiju; Latvijas Universitātē viņš lasīja analītisko un organisko ķīmiju, bez tam vadīja un pārzināja arī praktiskos darbus šīm disciplinām pakļautās laboratorijās. Otrkārt, gadus 30 atpakaļ, kad Fišers uzsāka savas zinātnieka un pedagoga gaitas, ķīmijas disciplīnas vēl nebija tik plašas kā tagad, un tik strādīgs cilvēks, kāds viņš bija, varēja pārredzēt vairāk nekā vienu darba lauku. Treškārt, viņa zinātniskie pētījumi ar savām atziņām skāra vairākas ķīmijas novirzienus. Visi šie apstākļi kopā izaudzināja no viņa nevis šauru speciālistu, bet ķīmiķi-enciklopedistu.

Viņa pirmais darbs, doktora disertācija, kas strādāta Leipcigā 1907. g., sastāv no divām daļām: 1) „Über die Kinetik der Bildung und Verseifung von Salpetrigsäureestern“<sup>1)</sup> un 2) „Über Tris- und Oxytris-Diketohidrinden“<sup>2)</sup>. Diezgan neparasts šinī disertācijā ir tas, ka tā sastāv no diviem atsevišķiem darbiem, pie kam pirmais pieskaitāms fizikālai vai vispārējai ķīmijai, bet otrs ir tīri neorganiskas dabas. Tā tad jau šinī pirmajā darbā izpaužas Fišera rakstura īpatnība neaprobežoties ar kādu šauru nozari, bet pēc iespējas strādāt un iedziļināties dažādu ķīmijas novirzienu jautājumos. Sarunā ar saviem līdzstrādniekiem viņš allaž uzsvēra, ka viņam vismīļāki esot tā sauktie robežjautājumi, t. i. tādi, kas atrodas robežās starp organisko, neorganisko, fizikālo un analītisko ķīmiju, un ir grūti teikt, kurai no tām viņš ir devis vērtīgākos darbus. Minētā doktordisertācijā arī sākas pavedieni, kas pēc tam ir šķetināti gadiem ilgi.

Disertācijas pirmajā daļā tiek mērīts ātrums, ar kādu no slāpekļpaskābes rodas metil- un etilesteri. Rašanās ātrums ir liels, gan ne tāds

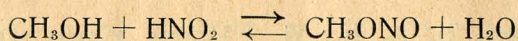
<sup>1)</sup> Z. f. phys. Chemie 65 (1908), 61.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 392 (1912), 328.

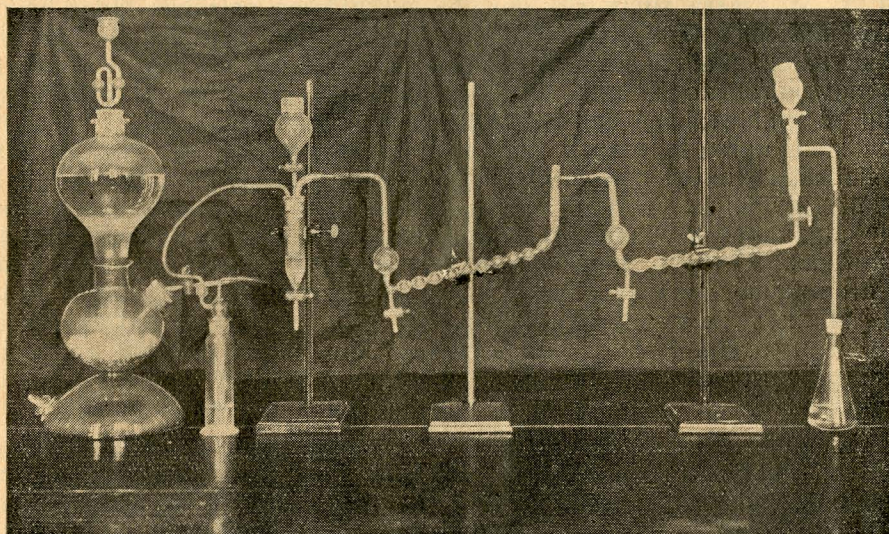


kā ionu reakcijās, bet daudzkārt lielāks nekā citu skābju esteru rašanās ātrums. Ar tikpat lielu ātrumu vāji skābā šķīdumā šie esterī atkal pārziepojas. Tikai sārmainos šķīdumos pārziepošanās norit tikpat lēni kā pie citu skābju esteriem.

Še gūtās atziņas tiek izmantotas trijos citos darbos. 1912. g. Fišers, kopā ar N. Steinbachu<sup>3)</sup>, izstrādā paņēmieni nītrītu atdalīšanai no nītrātiem kvalitatīvā un ļoti šaurās robežās arī kvantitatīvā analizē. Ņemot vērā, ka metilnītrīta viršanas temperatūra ir  $-12^{\circ}$ , bet etilnītrīta  $+17,5^{\circ}$ , ir iespējams apgriezenisko reakciju



vadīt augšējās šautras virzienā. Tā kā estera rašanās un arī pārziepošanās ātrums vāji skābā šķīdumā ir ļoti liels, tad pēc dinamiskā līdz-



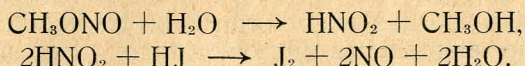
Nelaiķa prof. Fišera konstruētais aparāts vienvērtīgo alkoholu kvant. noteikšanai.

svara principa šo reakciju var virzīt kvantitatīvi attiecībā uz vienu no reaģējošām vielām virzienā no kreisās puses uz labo, ja otru reaģējošo vielu ņem pārākumā un gādā par to, lai reakcijas produkts — esteris pazustu no šķīduma, kas viegli izdarāms, jo tiklab metil-, kā etilesteris istabas temperatūrā ir gāzveidīgas vielas. Ja neitrālai analīzei piehiek metil- vai etilalkoholu lielā pārākumā, tad to vāji paskābina un caur maisījumu pūš ogļskābes vai gaisa strāvu, tad viss nītrīts estera veidā iziet gaisā. Šis nītrīta atdalīšanas paņmiens ir nesalīdzināmi labāks par sadalīšanu, iztvaicējot analīzi ar urīnvielu vai amonija chlorīdu, un ir plaši ieviesies mūsu Ūniversitātes laboratorijās.

<sup>3)</sup> Z. f. anorg. Chemie 78 (1912). 134.



Kādā citā darbā, kas veikts kopā ar A. Šmitu<sup>4)</sup>, ir izmantota tā pati alkilnitritu rašanās un pārziepošanās reakcija vienvērtīgo alkoholu kvantitatīvai noteikšanai. Reakcijas gaita gluži tāda pat, tikai šīnī gadījumā pārākumā tiekņemts natrija nitrits, tādēļ reakcija norit kvantitatīvi attiecībā uz alkoholu, un noteikšana tiek izdarīta speciālā aparātā, kas sastāv no divām savienotām bumbu caurulēm (sk. zīm.). Esteris, kas te rodas, pirmā bumbu caurulē tiek mazgāts ar konc. natrija bikarbonata šķīdumu, lai to atbrīvotu no līdzrautiem slāpekļa oksīdiem, un tad ievadīts otrā bumbu caurulē paskābinātā kalija jodīda šķīdumā, kur tas ar ūdeni pārziepojas par alkoholu un slāpekļpaskābi, bet pēdējā oksidē jodūdeņražā skābi par brīvu jodu:



Atbrīvoto jodu notitrē ar normētu natrija tiosulfāta šķīdumu. Tādā kārtā var atdalīt un kvantitatīvi noteikt vienvērtīgos alkoholus arī tad, ja tie ir kopā ar citām organiskām vielām, kas nav alkoholi. Šī metode dod labus rezultātus ar visiem zemākiem vienvērtīgiem alkoholiem, amilalkoholus ieskaitot. Amilnitritu viršanas temperatūra gan jau ir ap 100°, tomēr arī istabas temperatūrā šo esteru tvaika spiediens ir pietiekoši liels, un tie ar CO<sub>2</sub> gāzi kvantitatīvi tiek pārnesti pēdējā bumbu caurulē, kur tie reaģē ar paskābinātu kalija jodīda šķīdumu. Taču šī metode nav lietojama tad, ja kopā atrodas vairāki alkoholi.

Samazinot aparāta dimensijas un lietojot stipri atšķaidītu natrija tiosulfāta šķīdumu titrēšanai mikrobiretēs, šo pašu alkoholu noteikšanas metodi vār parvērst par mikrometodi, pie kam var noteikt 3—4 mg lielus alkoholu daudzumus ar pareizību līdz 99%.

Šis jaunais alkoholu kvantitatīvās noteikšanas paņēmieni sāk jau ieviesties zinātniskās un tehniskās laboratorijās. Tā vēl nesēn W. Enders<sup>5)</sup>, noteicot metilalkoholu koka sausas pārtvaices produktos, izmēģinājis dažādas metodes un atradis, ka Fišera-Šmita metode esot vislietderīgākā.

Beidzot 1929. g., kopā ar to pašu līdzstrādnieku A. Šmitu, Fišers vēlreiz izmanto slāpekļpaskābes esterificēšanas reakciju, liekot to pamatā nitritu atdalīšanai no citām vielām un kvantitatīvai noteikšanai. Kā reakcija norit kvantitatīvi arī attiecībā uz nitritu, redzams jau 1912. g. publicētā darbā, bet šās reakcijas izmantošana kvantitatīvā analizē kļuva iespējama tik tad, kad tehniski bija atrisināts jautājums par aparātu, kurā noteikšanu izdara. Laimīgā kārtā te noder tas pats aparāts, kurā izdara kvantitatīvu alkoholu noteikšanu (sk. zīmējumu), tikai šīnī gadījumā pirmā bumbu caurule nav vajadzīga, jo te esteram nekādas oksidējošas vielas līdzī neiet un to bez mazgāšanas var ievadīt tieši tai bumbu caurulē, kas satur paskābinātu kalija jodīda šķīdumu. Atdalīšanas un kvantitatīvās noteikšanas reakcija dod teicamus rezultātus arī tad, ja analizē ir klāt reducējošas vie-

<sup>4)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 57 (1924), 693; 59 (1926), 679; L. U. Raksti 9 (1924), 163; 11 (1924), 461.

<sup>5)</sup> Z. f. angew. Chemie 47 (1934), 227.



las, piem. divvērtīgās dzelzs sālis, kas nitritu reducē; tikai tādā gadījumā pirms paskābināšanas ar etiķskābi analīzei vēl jāpieliek kalija bihromāts, kas etiķskābā vidē kvantitatīvi oksidē slāpekļa oksidus par slāpekļpaskābi. Pavisam niecīgs ir to vielu skaits, ar kurām etiķskābā šķīdumā nitrits reaģē ātrāk nekā ar metilalkoholu un no kurām nitritu nevar kvantitatīvi atdalīt estera veidā un to noteikt. Pie tādām vielām pieder: hidroksilamins, hidrazīns, azīdi, anilīnsālis, bromāti, sulfīti, permanganāti un šķīstošie ferrocianīdi. Šo vielu klātbūtnē šis paņēmieni neder.

Pieturoties pie tā paša principa, Fišers un Šmits mēģinājuši noskaidrot arī chlōrapskābes eterificēšanās ātrumu un kvantitatīvi noteikt hipochlōritus un chlōrapskābi tās metilestera veidā, kā arī atdalīt tos no chlōrskābes un chlōrātiem. Bet noskaidrojies, ka chlōrapskābes esterificēšanās ātrums nav pietiekoši liels un ka daļa hipochlōrita pie tam pārvēršas par chlōratu. Labākā gadījumā gan dabūtas 99% no teorētiskā rezultāta, bet šie mēģinājumi nav novesti līdz galam. Tāpat nenobeigti paliek mēģinājumi chlōrapskābes esterī pielietot sintētiskiem nolūkiem.

Otrs temats, pie kura Fišers strādājis gandrīz visu mūžu, ir pētījumi par vielu izdalīšanos no pārsātinātiem šķīdumiem un ritmisku nogulšņu rašanos. Arī šis temats ir disertācijas<sup>6)</sup> temats un pilnīgi pieder fizikālai ķīmijai, bet te gūtās atziņas skar arī neorganisko, bet sevišķi analītisko ķīmiju. Ar šā darba pamatiem iepazīsimies tuvāk.

Ja kādu vielu, piem.  $\text{KNO}_3$  vai  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  izšķīdina karstā ūdenī vairāk, nekā šī viela šķīst istabas temperatūrā un tad šķīdumam, mērā stāvot, ļauj atdzist līdz istabas temperatūrai vai līdz  $0^\circ$ , tad tādu pārsātinātu šķīdumu zināmos apstākļos var uzglabāt diezgan ilgi, pie kam šķīdumā esošā viela neizkristalizējas. Bet ja tādā pārsātinātā šķīdumā pieber tās pašas vielas smalkus kristallu graudiņus, t. s. „kristalizācijas kodolus“, un šķīdumu intensīvi maisa, tad šķīdumā esošā viela sāk izkristalizēties, pie kam blakus pieliktajiem „kodoliem“ rodas arī jauni kristalizācijas centri.

Fišers novērojis, ka viņa pētītās vielas, izkristalizēdamās no pārsātinātiem šķīdumiem, izturas divējādi. Viena vielu grupa, ja šo vielu pārsātinātiem šķīdumiem pieliek kodolus, kristalizējas tūlīt, neatkarīgi no pārsātinājuma lieluma, pie kam visos gadījumos blakus pieliktajiem kodoliem rodas arī jauni kristalizācijas centri. Otrai vielu grupai pieskaitāmas vielas, kuru pārsātināti šķīdumi sākumā, zināmu laika sprīdi pēc kodolu pielikšanas, nerāda nekādas pārmaiņas; tikai vēlāk, kad šis laika sprīdis pagājis, sākas kristalizēšanās, un blakus pieliktajiem kodoliem sāk rasties arī jauni kristalizācijas centri. Šis laika sprīdis no kodolu pielikšanas līdz kristalizācijas sākumam, saukts par „indukcijas periodu“, ir atkarīgs no vielu dabas un pārsātinājuma lieluma. Vienām vielām tas ir īsāks, citām garāks, bet pie visām šās grupas vielām sastopama viena un tā pati likumība, proti, jo mazāks ir pārsātinājums, jo garāks ir indukcijas periods un otrādi, jo lielāks ir pārsātinājums, jo īsāks ir indukcijas periods. Pie ļoti lieliem pārsātinājumiem, piem. ja

<sup>6)</sup> Maģistra disertācija, aizstāvēta Haršovā 1914. g.



šķīdumā atrodas divreiz vai vēl vairāk vielas, nekā dotos apstākļos šķīst, indukcijas periods pavisam izzūd, un viela sāk kristalizēties tūlīt pēc kodolu pielikšanas. Pie ļoti maziem pārsātinājumiem indukcijas periods izstiepjas ļoti garš, un katrai šās grupas vielai var atrast tik mazu pārsātinājumu, pie kura jauni kristalizācijas centri vairs nerodas, bet viela izkristalizējas uz pieliktajiem kodoliem.

Pie pirmās grupas vielām pieder sāļis, kas sastāv no vienvērtīga aniona un vienvērtīga kationa, t. i. kuŗu ionu vērtību reizinājums ir 1 un kas kristalizējas bez ūdens, piem.:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OK}$  (kaliļa pikrats),  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{TlCl}$ ,  $\text{TlI}$ .

Pie otrās grupas vielām pieder sāļis, kuŗu sastāvā ir vismaz viens divvērtīgs ions, t. i. kuŗu ionu vērtību reizinājums ir lielāks par 1, piem.:  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (skābenskābe),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Mohra sāļis),  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gipss),  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Fišers piemin gan vēl trešo grupu, bet te viņam izdevies atrast tikai vienu sāli — natrija pikratu  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{ONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Arī šī sāļis sastāv no vienvērtīga aniona un vienvērtīga kationa, bet tā kristalizējas ar 1 mol. ūdens. Šās sāļis kristalizācijas gaita atšķiras no pirmās grupas sāļim ar to, ka te novērojams indukcijas periods, bet pirmās grupas sāļim tā nav, un no otrās grupas vielām ar to, ka šis indukcijas periods neizbeidzas arī pie ļoti augstiem pārsātinājumiem. Tā kā šai grupā atrasts tikai 1 piemērs, tad pagaidām grūti teikt, vai tiešām ir tāda vielu grupa, kuŗai piemīt šāda kristalizācijas gaita, vai varbūt novērotā parādība ir atkarīga no kāda blakus apstākļa.

Tālāk Fišeram izdevies pierādīt, ka pirmās grupas vielām šķīšanas ātrums ir vienāds ar kristalizēšanās ātrumu, bet otrās grupas vielām šķīšanas ātrums ir lielāks par kristalizēšanās ātrumu.

Meklējot pēc matēmatiskās sakarības, kas saista pārsātinājuma lielumu ar indukcijas perioda garumu, atrasta ļoti vienkārša izteiksme:

$$x : \sqrt{t} = k,$$

kur  $x$  ir pārsātinājums,  $t$  laiks (indukcijas periods) un  $k$  pastāvīgs skaitlis, raksturīgs katrai atsevišķai vielai. Ja šo funkciju attēlo grafiski, tad dabū taisni. Tādu pašu sakarību H. W. Morse un G. W. Pierce, L. Vanzetti u. c. atraduši starp laiku, kas pagājis no reakcijas sākuma līdz kārtas (riņķa) rašanās brīdim un kārtas (riņķa) atstatumu no caurulītes sākuma (difūzijas centra) pie ritmiskām nogulsņēm. Tas apstākļis, ka vielu kristalizēšanās gaita un ritmisko nogulšņu rašanās tiek izteikta ar vienu un to pašu matēmatisko funkciju, liek domāt, ka abām minētām parādībām pamatā ir vienādi cēloņi. Tādēļ Fišers līdztekus ar vielu kristalizēšanos sāka pētīt arī ritmisko nogulšņu rašanos, kas literātūrā pazīstamas zem „Liesegang'a riņķu” nosaukuma, un īsā laikā guva pārlicinošus rezultātus. Fišers dod šādu ritmisko nogulšņu rašanās teoriju.

1) Ritmiskās nogulsnes var rasties tik tad, ja viela kristalizējas ar indukcijas periodu. Ja viena viela difundē želatīnā, kuŗā atrodas kāda otra viela, kas ar pirmo dod



nogulsnes, tad sākumā nogulsnes rodas nepārtrauktā gaitā, jo te radušās vielas pārsātinājums ir ļoti liels. Bet tālāk, kur pārsātinājums ir mazāks, paiet zināms laiks, t. s. indukcijas periods, līdz kamēr viela sāk izkristalizēties. Radušies kristalizācijas centri uzsūc pārsātinājumu no tuvākās apkaimes, un tādēļ te jaunas nogulsnes nerodas. Reaģents difundē tālāk, un nākošā nogulšņu kārtā jau rodas lielākā atstatumā nekā iepriekšējā, jo pārsātinājums tur ir mazāks u. t. t. Jo tālāk no sākuma, jo lielāks ir atstatums starp kārtām (riņķiem).

2) Vielām ar mazu šķīstamību ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{Ca} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ritmisko nogulšņu kārtas atrodas tik tuvu viena pie otras, ka tās saplūst kopā. Bet ja šķīdumā ieved kādu vielu (želatīnu, agar-agaru, krāsvielas), kas pamazina šo vielu kristalizēšanās ātrumu, tad ritmiskās nogulsnes rodas gluži tāpat kā pie citām vielām.

3) Pirmās grupas vielas, kas kristalizējas bez indukcijas perioda, tiros ūdens šķīdumos nevar dot ritmiskas nogulsnes; bet ja šķīdumā ieved kādu vielu, kas pamazina kristalizēšanās ātrumu, tad arī šīs vielas var dot ritmiskas nogulsnes.

Visi šie atzinumi tik labi sakrīt ar novērojumiem, ka Liesegangangs, kurš pirmais sāka pētīt ritmiskās nogulsnes un kuŗa vārdā šī parādība ir nosaukta („Liesegangar riņķi“) Fišeram rakstītā vēstulē izteica savu atzinību par gūtiem sasniegumiem un atteicās no savu pētījumu turpināšanas, uzticot to Fišeram.

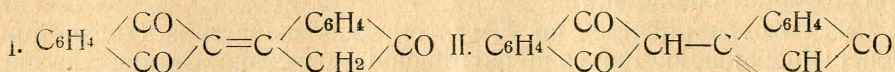
Pētījumiem par vienu kristalizēšanos no pārsātinātiem šķīdumiem ir ne tikai zinātniska, bet arī liela praktiska nozīme, proti kvantitatīvā analizē, jo vielu nogulsnešana svāra analizē pa lielākai daļai ir izkristalizēšana no pārsātināta šķīduma. Fišera atrastās likumības norāda uz to, ka kvantitatīvā analizē dotie priekšraksti attiecībā uz analīzes tilpumu, reaģenta daudzumu u. t. t. līdzšinējā sastingušā veidā visos gadījumos nav piemērojami. Tā piem. noteicot fōsforskābi ar ammōnija molibdatu, analīzes tilpumam pēc priekšraksta vienmēr vajaga būt 50 ccm, ne vairāk un ne mazāk. Šo rindiņu rakstītājam nācās piedzīvot, ka ammōnija molibdata metode, kas parasti dod gandrīz teorētiskus rezultātus, gadījumā, ja analizē bija 1—2 mg. fōsforskābes, nemaz nebija pielietojama, jo indukcijas periods bija bezgalīgi garš, un nogulsnes nemaz neradās. Izlīdzēties varēja tikai ar analīzes tilpuma samazināšanu. Tāpat tas ir arī ar citām kvantitatīvām nogulsnešanas analizēm. Tas redzams no L. Vinklera darbiem, kas pēdējos gadu desmitos izdarījis veselas analīžu serijas pilnīgi vienādos apstākļos ar nolūku noteikt korrektūru, ar kuŗas palīdzību atrastos rezultātus varētu tuvināt teorētiskiem. No šiem darbiem redzams, ka visos gadījumos, kad analizē ir maz vielas, rezultāti vienmēr ir mazāki par teorētiskiem, arī tad, ja lietotā metode parasti dod lielākus rezultātus. Visos šos gadījumos analizē pārsātinājums iznāk mazs, tādēļ nogulsnes izkrīt ļoti lēni vai neizkrīt nemaz. Fišera atrastās likumības nosaka, ka nogulsnešanas analizēs nedrīkst pārkāpt zināmu minimālo koncentrāciju un ka analīzes tilpums pieskaņojums vielas daudzumam analizē. Tāpat dažos gadījumos nedrīkst pārkāpt arī noteiktu maksimālo koncentrāciju, kā tas redzams no Fišera izstrādātās metodes kalcija atdalīšanai no magnija<sup>7)</sup>.

<sup>7)</sup> Z. f. anorg. Chemie 153 (1926), 62.



Pie šā temata — vielu kristalizēšanās no pārsātinātiem šķīdumiem Fišers strādājis vairāk nekā 20 gadus. Tas vārda pilnā nozīmē bija viņa mūža darbs un lielākais sasniegums no visa tā, ko viņš veicis. Publikācijās, kas attiecas uz šo tematu, minēti 11 līdzstrādnieki, pa lielākai daļai diplomandi; patiesībā to skaits bija lielāks. Pēdējā laikā viņš pētīja, kādi apstākļi noteic vielu izkristalizēšanos tīrā veidā, bet šie darbi palika nenobeigti.

Organiskās ķīmijas jautājumiem, izņemot Leipcigā strādāto disertāciju, Fišers piegriezās tikai sava mūža pēdējos gados. Kā pētīšanas objektu arī šinī gadījumā viņš izvēlas vielu no tās pašas disertācijā minētās grupas, proti indandionu (diketohidrindenu) un risina reiz uzsākto pētījumu pavedieni līdz savai nāvei. No pētījumiem, kas jau ir noslēgušies ar publicējumiem, jāmin šādi svarīgi ieguvumi. Kā zināms, keto-enolsavienojumi visparastāk kondensējas enolu veidā, reti keto-savienojumu veidā. Turpretim pie indandiona taisni pazīstama tikai keto-kondensēšanās. Tādēļ arī H a n t z s c h's ir izteicis domu, ka laikam arī te notiek enolkondensēšanās (jo norit sārmainā vidē!), un bindonam īsti ir II. struktūra.



Fišeram ar saviem līdzstrādniekiem G. Vanagu un diplomantiem<sup>8)</sup> izdodas šo jautājumu spīdoši atrisināt, pierādot, ka ir iegūstama viela II — izobindons un ka tā viegli pārvēršas par I, kādēļ arī sārmainā vielajā gala produkts ir bindons. Tādā kārtā te pirmo reiz panākta indandiona molekulu enolkondensēšanās. Kā blakus produkts šinī kondensācijā tiek iegūta kāda dzeltena viela, kas sārmos šķīst ar zilu krāsu un ko jau agrāk bij atradis Jonescu<sup>9)</sup>, bet Fišers piešķir tai citādu struktūru nekā Jonescu, lai gan neuzskata jautājumu par galīgi atrisinātu.

Šinī pašā grupā ir vēl otrs ilgi nenoskaidrots jautājums. Proti, ne tikai 2 indandiona molekulas var kondensēties par anhidro-bis-indandionu jeb bindonu, bet arī 3 molekulas, atšķeļot 3 mol. ūdens, var kondensēties par tribenzoilenbenzolu jeb truksenčinonu. Savādākais te nu ir tas, ka arī bindons tikpat viegli kondensējas par to pašu truksenčinonu, pie kam pat tādos šķīdinātājos (piridinā, etiķskābes anhidridā), kur tā atpakaļskaldīšanās par indandionu liekas pilnīgi izslēgta. Te ir devuši savas teorijas un schemas Stobbe un Jonescu, bet abas tās ir stipri teorētiskas un pieņem veselu rindu starpproduktu, kas tomēr ne ar ko nav pierādīti. Beidzot Fišers ar savu līdzstrādnieku A. Cīruli<sup>10)</sup> īsā laikā atrod šī jautājuma pārliecinošu atrisinājumu. Izrādās, ka iepriekš 2 bindona molekulas kondensējas līdzīgi tam, ka 2 indandiona molekulas, un dod anhidro-bis-bindonu. Šis produkts bija jau agrāk iegūts no vairākiem pētījumiem, bet tā struktūra nebija noskaidrota: domāja, ka tas ir truksenčinona izomērs, jo ļoti viegli par to

<sup>8)</sup> Lieb. Ann. 489 (1931), 97.

<sup>9)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 60 (1927), 1228.

<sup>10)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 65 (1932), 1852.



pārvēršas. Izrādās, ka patiesībā šī pārvērtība notiek, atskaldot 1 molekulu indandiona, ko izdodas fiksēt un kvantitatīvi noteikt, un reizē ar to viss kondensēšanās process, kas literatūrā cilāts ap 40 gadu, ir galīgi noskaidrots. Un ne Jonescu, ne Stobbe, kas līdz tam sirdīgi aizstāvēja savu teoriju, nav iebilduši ne vārda.

No citiem pētījumiem par šo vielu vēl jāmin par indandiona kondensēšanos ar izatinu. Līdz šim mēģinājumi bija izdarīti tikai sārmainā vielajā, pie kam izatins tad vispirms skaldās par izatinskābi un tā tad kondensējas par chinolilen-fenil-keton-karbonskābi. Izdarot kondensāciju neitrālā vidē — spirta šķīdumā, vai arī ledus etiķskābē, Fišers kopā ar Cīruli iegūst jaunu vielu: izatin- $\beta$ -di-indandionu, baltu vielu, kas dod oranžu dinatrija sāli. Šās vielas struktūru izdevās pierādīt ar vairāk atvasinājumu iegūšanu. Interesantākais te ir tas, ka arī kondensējot bindonu sārmainā vidē ar izatinu, iegūst šo pašu chinolilen-fenilketon-karbonskābi un kā no indandiona kondensēšanās ar izatinu redzams, te tā tad neapšaubāmi notiek bindona skaldīšanās atpakaļ par indandionu, tikai pagaidām paliek nenoskaidrots, kurā fazē tas notiek: pirms kondensēšanās ar izatinu, vai pēc; kondensēšanās produkts hidrolītiski atskalda indandionu.

Šis darbs ir nobeigts, un Fišers bij sācis to pārrakstīt iespiešanai, bet nepielūdzamā likteņa roka pārtrauca to pusceļā. Cerams, ka līdzstrādnieki to novedīs līdz galam<sup>11)</sup>.

Par šo pašu indandionu Fišers ir interesējies arī vēl citā virzienā. Kopā ar G. Vanagu tika izdarīti mēģinājumi ar nolūku panākt indandiona  $\text{CH}_2$  grupas dehidrēšanu un iegūt hipotētisko „indenigo“, t. i. diftaloletilenu. Tas tomēr neizdevās, jo izrādījās, ka vieglāk par oksidēšanos norit indandiona kondensēšanās par bindonu. To gan izdevās gludi vēlamā virzienā oksidēt un iegūt attiecīgos bis-bindonilēnus. Šos pētījumus patstāvīgi turpinājis G. Vanags<sup>12)</sup>.

Tālākie problemi, kas Fišeru ir nodarbinājuši, ir stereokīmijas jautājumi. Te Fišers aizskar gan lielus, vispārējus, principiālus, varētu teikt filozofiskus problēmus, gan arī šaurākus, tīri reālus jautājumus. Tā starp citu viņš ir interesējies par jautājumu, kā varēja rasties pirmais optiski aktīvais savienojums zemes virsū? Pamatojoties uz to, kā piem. vilna ar dažādu ātrumu adsorbē kādas racemiskas krāsvielas d- un l- komponentus, tā kā tādā kārtā iespējams iegūt optiski aktīvas krāsvielas no racemiskām, Fišers nāk uz domām, ka varbūt arī daži dabā atrodamie vai pagatavojami neorganisko vielu d- un l- kristalli ar dažādu ātrumu var adsorbēt racemata komponentus, un tā panākt racemisku savienojumu saskaldīšanu optiski aktīvās daļās. Dabā atrodams d- un l- kvarcs, bet tas viņam šķiet nepiemērots; viņš izvēlas  $\text{NaClO}_3$  kristallus, kurū d- un l-modifikācijas samērā viegli pagatavojamas, un izved mēģinājumus ar mandeļskābi. Taču izrādījās, ka šie kristalli adsorbē abas mandeļskābes modifikācijas puslīdz vienādi, visā visumā tomēr stipri maz, lai uz iegūtiem rezultātiem varētu droši balstīties. Viņa nodoms, atkārtot šo darbu citā variācijā, netika realizēts.

<sup>11)</sup> Patlaban iespiež Lieb. Ann.

<sup>12)</sup> L. U. Raksti, ķīm. II (1931), 153.

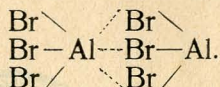


No citiem stereokīmijas jautājumiem Fišeru sevišķi ir nodarbinā-  
jusi azo-savienojumu stereoizomerija. Analoģiski attiecīgiem etilena sa-  
vienojumiem, kas dod cis- un trans-formas, arī te var gaidīt 2 līdzīgus  
izomerus. Par to ir daudz rakstīts literatūrā, bet noteiktas skaidrības  
vēl nav. Šā jautājuma noskaidrošanai Fišers izvēlas p, p'-azo-fenolu,  
kas eksistē 2 formās: sarkanā un zaļā. Viņš domā, ka tās varētu būt  
attiecīgās cis- un trans-formas un cerē to noskaidrot tādā kārtā: ja  
tie būtu stereoizomeri, tad tiem būtu dažādi valenču lauki un tie dotu  
dažādus molekulsavienojumus. Izrādās, ka šis azo-fenols tiešām dod  
ar skābju chlōrīdiem savienojumus, taču vēlāk noskaidrojās, ka te no-  
tiek starp abiem komponentiem ķīmiska iedarbība un nav iespējams at-  
tiecīgos savienojumus izolēt, lai arī tie, liekas, pirmā fazē rodas.

Meklējot pēc noderīgāka objekta, Fišers ar savu līdzstrādnieku A.  
Tauriņū<sup>13)</sup> pēc daudzu azo-savienojumu pārbaudīšanas beidzot ap-  
stājās pie benzol-azo-fenola, kam piemīt izcilas spējas dot molekulsavie-  
nojumus ar dažādiem neorganiskiem un organiskiem halogenīdiem, pie  
kam izrādās, ka katrs halogenatoms var saistīt 1 mol. benzol-azo-fenola,  
piem.  $\text{BCl}_3$  — 3,  $\text{SiCl}_4$  — 4,  $\text{SiHCl}_3$  — 3 mol. u. t. t. Te nu rodas izde-  
vība noskaidrot, vai piem. savienojumos  $\text{PCl}_5$  un  $\text{PBr}_5$  visi 5 halogenatomi  
ir vienādi vai nē, par ko literatūrā ir izteiktas dažādas domas. Rezultātā  
tiešām izdodas pierādīt, ka abi minētie savienojumi dod molekulsavienoju-  
mus ar 5 mol. benzol-azo-fenola un kā tādā kārtā visi 5 halogenatomi  
molekulā ir līdzīgas aktivitātes. No citiem interesantākiem ieguvumiem  
varētu minēt to, ka piem. ar  $\text{AlBr}_3$  (atšķaidītā  $\text{CS}_2$  šķīdumā) dabū nor-  
mālu savienojumu ar 3 mol. benzol-azo-fenola, bet citos apstākļos, piem.  
koncentrētā benzola šķīdumā 2 mol.  $\text{AlBr}_3$  savienojas ar 4 mol. benzol-  
azo-fenola. Redzams, te  $\text{AlBr}_3$  molekulas ir dimerā autokompleksā formā



kādēļ paliek brīvi tikai 4 (no 2 molekulām) kompleksā saistībā neaiz-  
ņemti Br-atomi. Ļoti konc.  $\text{CS}_2$  šķīdumā  $\text{AlBr}_3$  autokompleksa struktū-  
ra ir atkal cita:



Šie ieguvumi, kas apstiprināti arī no citiem autoriem ar citu meto-  
du palīdzību, norāda, cik noderīgs ir benzol-azo-fenols līdzīgu jautājumu  
atrisināšanā.

Vēlāk izrādījās, ka benzol-azo-fenols dod molekulsavienojumus arī  
ar Mg-organiskiem savienojumiem, ar t. s. Grignard'a šķīdumu un ka  
šie savienojumi varbūt dos iespēju noskaidrot vēl vienu otru jautājumu  
šo savienojumu struktūrā. Šos pētījumus uz Fišera ierosinājumu pat-  
stāvīgi turpina A. Tauriņš<sup>14)</sup>.

No citiem savienojumiem Fišers lielāku vērību ir piegriezis hekša-  
nitro-azo-benzolam. Tā ķīmiskā ziņā ir ļoti aktīva viela, skābā vidē

<sup>13)</sup> Ber deutsch. chem. Ges. 64 (1931), 236; Z. f. anorg. Chemie 205 (1932), 309.

<sup>14)</sup> L. U. Raksti, ķīm. II (1934), 321.



pastāvīga, bet vāju sārnu, pat ūdens un spirta ietekmē dažādi sadalās. Šo reakciju norisi Fišers kopā ar vairākiem diplomantiem ir pētījis, bet pilnīga skaidrība vēl nav iegūta.

Pašā pēdējā laikā Fišers kopā ar kādu līdzstrādnieku bija uzsācis jaunus plašus pētījumus par azo-savienojumu stereoizomeriju un cerēja, ņemot palīgā kā ķīmiskas, tā arī fizikālas metodes (parachori, dipolmomentus) tikt reiz šinī jautājumā pie skaidrības. Par nožēlošanu, likteņa roka pārtrauca šo darbu pašā sākumā.

No šā īsā pārskata redzams, ka Fišera darbi organiskā ķīmijā aptver ļoti dažādas nozares, uzrāda lielu vispusību. Var teikt, ka taisni organiskā ķīmijā pēdējā laikā viņa spēki sāka raisīties visā pilnībā, un varēja cerēt uz lielākiem vērtīgākiem ieguvumiem. Tas, ko viņš veicis tīri zinātniskā darbā, paliek ieguldīts ķīmijas žurnālos un ir vispārības mantojums uz laiku laikiem. Bet mums, viņa līdzstrādniekiem un skolēniem, kas diendienā esam strādājuši viņa tuvumā, mums ir mantojumā arī kas vairāk: tas ir tas gars, ko viņš nesa ap sevi, tas iespaids, ko viņš atstāja ar savu personu. Un tas bija liels. Uz viņu ar pilnu tiesību var zīmēt Nietzsche's vārdus no „Zaratustras“: „Vai tad es dzenos pēc laimes? Es dzenos pēc sava darba“. Un tiešām, darbs Fišeram bija viss, tam viņš atdevās ar sirdi un dvēseli, neprasot: ko es ar to iegūšu, kas man par to būs. Lai viņa gaišais tēls kā cēls paraugs mūžam paliktu mums piemiņā.





LU bibliotēka



220031518