

## PRIKAZI KNJIGA

## BOOK REVIEWS

*Proгнозы D. I. Mendeleeva v atomistike. III,*

B. M. Kedrov

Izd. Atomizdat, Moskva 1979,

str. 184.

Ovo je treći, posljednji dio trilogije Bonifacija Mihajloviča Kedrova (prikazi ranijih dijelova mogu se naći u *Croat. Chem. Acta* 51 (1978) A54, 52 (1979) A42). U knjizi se opisuje rad Mendeljejeva na problemu smještanja rijetkih zemalja u periodni sustav (prvo poglavlje), njegov stav prema mogućnosti dijeljenja atoma i transmutacije elemenata (treće poglavlje) te spekulacije o tome koji se elementi nalaze na samom početku i na samom završetku periodnog sustava (četvrto poglavlje). U drugom se poglavlju opisuju i analiziraju istraživanja što ih je Mendeljejev vršio na koordinacijskim spojevima te neke njegove ideje o strukturi anorganskih spojeva; to poglavlje po sadržaju nema gotovo ništa zajedničkoga s osnovnom tematičkom monografijom.

Mendeljejev je svakako imao genijalnu intuiciju i s pomoću nje učinio mnoga značajna predviđanja. Na žalost, on je svoju »metodu« pokušavao primjenjivati i tamo gdje za to nije bilo znanstvenog opravdanja i gdje (kako danas vidimo) nije imao nikakvih izgleda na uspjeh. Ovaj dio Kedrovljeve monografije bavi se uglavnom takvim epizodama iz istraživačkog opusa velikoga ruskog učenjaka.

Otrprilike u vrijeme kada je Mendeljejev razrađivao svoj periodni sustav počeli su se jedan za drugim otkrivati elementi koje danas ubrajamo u skupinu rijetkih zemalja. Za njih u periodnom sustavu uopće nije bilo mjesta. Tu anomaliju Mendeljejev nije uspio riješiti do konca svoga života. Štoviše, nalazio se na sasvim krivom putu, budući da je nastojao ove elemente rasporediti u sve skupine svojega sustava umjesto da ih ujedini u jednu novu zajedničku familiju. Pored radova samog Mendeljejeva i njegovih suradnika, u prvom je poglavlju dosta opširno izložena i kontroverzna povijest otkrića rijetkih zemalja.

U svojim ranim istraživanjima (oko 1870.) Mendeljejev je ozbiljno razmatrao mogućnost da atomi imaju nekakovu strukturu. Subatomske čestice koje bi izgrađivale sve atome zvao je ultimatima; nije smatrao da su oni električki nabijeni. U to je vrijeme Mendeljejev u nekom smislu anticipirao i defekt mase. U kasnijim pak godinama potpuno je napustio takva shvaćanja i svrstao se među one znanstvenike koji su se opirali otkriću elektrona i radioaktivnosti. O tome se opširno govori u trećem poglavlju.

Znanost 19. stoljeća nije uopće bila u stanju odgovoriti na pitanje o tome što u periodnom sustavu treba doći ispred vodika i poslije urana i da li se tamo uopće nešto može nalaziti. Što je Mendeljejev razmišljao o granicama periodnog sustava, možemo pročitati u četvrtom poglavlju. Izgleda da je on izvodio pokuse u cilju otkrivanja etera — elementa lakšeg od vodika.

Na kraju knjige daje se i kraći sažetak cijele trilogije.

Oni koje je zanimalo pročitati prva dva dijela monografije bit će svakako zadovoljni i ovom, trećom knjigom.

I. GUTMAN

*NMR. Basic Principles and Progress. Vol. 17,*

Urednici: P. Diehl, E. Fluck i R. Kosfeld,

Izdavač: Springer-Verlag, 1981 god.

17. volumen ovog već dobro poznatog niza s područja NMR spektroskopije posvećen je  $^{17}\text{O}$  i  $^{29}\text{Si}$  NMR spektroskopiji. Značajka oba članka jest iscrpnost pregleda osnovnih načela i mogućnosti primjene tih tipova spektroskopije, te uvrštenje niza tabličnih prikaza dosada objavljenih rezultata. To posebice vrijedi za članak o  $^{29}\text{Si}$

NMR spektroskopiji, koji kao dodatak donosi vrlo opsežnu kompilaciju  $^{29}\text{Si}$  kemijskih pomaka, koja pokriva vremensko razdoblje od 1956.—1980. god. Nadalje, oba članka uz eksperimentalne podatke uključuju i pregled teorijskih istraživanja. Tako se npr. iscrpno analizira primjena računskih metoda u interpretaciji i računanju kemijskih pomaka i konstanti sprege, pri čemu autori posebno ističu korisnost primjene semi-empirijskih računa u interpretaciji navedenih spektroskopskih parametara.

Za ilustraciju čitaocima pobliže zainteresiranim za primjenu  $^{17}\text{O}$  i/ili  $^{29}\text{Si}$  NMR spektroskopije navest ćemo još i neke od specifičnosti svakoga od pojedinih prikaza.

J.-P. Kintzinger započinje članak o  $^{17}\text{O}$  NMR spektroskopiji razmatranjem magnetskih svojstava  $^{17}\text{O}$ , da bi zatim prešao na kraću analizu  $^{17}\text{O}$  kemijskih pomaka i konstanti sprege nuklearnih kvadrupola. Zatim slijedi detaljna rasprava o  $^{17}\text{O}$  kemijskim pomacima u organskim, anorganskim i metaloorganskim spojevima kisika, te nešto sažetiji prikaz konstanti sprege karakterističnih predstavnika prethodno razmatranih skupina spojeva. Opširnije se raspravlja i o problemima vezanim uz mjerenja i interpretaciju relaksacijskih vremena. Posljednje poglavlje posvećeno je primjeni  $^{17}\text{O}$  NMR spektroskopije. Analizira se mogućnost primjene u određivanju strukture organskih i metaloorganskih spojeva, proučavanju kemijskih ravnoteža i reakcijskih mehanizama, proučavanju vodikove veze, vezanju vode u biološkim stanicama i sl.

Autor članka o  $^{29}\text{Si}$  NMR spektroskopiji, H. Marsmann, također posvećuje početna poglavlja analizi osnovnih pojmova bitnih za uporabu i interpretaciju rezultata  $^{29}\text{Si}$  NMR spektroskopije. U nastavku postupno se obrađuju pojedini  $^{29}\text{Si}$  NMR parametri kao što su kemijski pomaci, konstante sprege silicija s drugim jezgrama, te relaksacijska vremena. Jedno od poglavlja posvećeno je primjeni  $^{29}\text{Si}$  NMR spektroskopije u strukturnoj analizi silicijevih spojeva. Posebno je naglašena njezina uloga u karakterizaciji strukture polimernih siloksana.

M. ECKERT-MAKSIC

*The Unitary Group, Lecture Notes in Chemistry 22,*

J. Hinze ed.,

Springer-Verlag, Berlin, 1981.

Dvadeset i drugi volumen niza »Lecture Notes in Chemistry« posvećen je primjeni unitarnih grupa na izračunavanje matičnih elemenata energije prilikom interakcije velikog broja elektronskih konfiguracija. Naime, razvitak brzih elektronskih računala u posljednjih tridesetak godina omogućio je kvantitativno određivanje valnih funkcija atoma i (manjih) molekula. Točne *ab initio* metode daju detaljan uvid u elektronsku strukturu molekula. No takvi su računi, izuzetno složeni zbog proračuna elektronske korelacije, koja zahtijeva uzimanje u obzir ogromnog broja ( $\sim 10^9$ ) elektronskih konfiguracija. Izračunavanje vlastitih vrijednosti tako velikih matrica, posebno u slučaju otvorenih elektronskih ljuski, ne bi bilo moguće bez pomoći unitarnih grupa. Djelotvorne algoritme razvili su za tu svrhu Paldus i Shavitt, oslanjajući se na ranije radove Gelfanda, Biederharna i Moshinskog. Ova knjiga prikazuje »state of art« (stanje umijeća) na tom području a temelji se na predavanjima održanim 1979. god. na savjetovanju u Bielefeldu, SR Njemačka. Ona predstavlja logički nastavak i nadopunu 12. volumena iste serije koji nosi naslov *The Permutation Group in Physics and Chemistry*. Obje monografije zanimljive su za teorijske kemičare koji se bave računima visoke točnosti.

Z. MAKKSIC

*Advances in Polymer Science and Technology*, vol. 36.

Urednik: H. J. Cantow, Institut für Makromolekulare Chemie der Universität, Stefan-Meier Str. 31, Freiburg i. Br. BRD.

Springer-Verlag, Heidelberg 1980.

Ovaj volumen niza sadržava tri revijska članka u kojima su dani prikazi ovih područja polimerne kemije:

R. Jenkins i R. S. Porter, University of Massachusetts, Amherst, U.S.A.: *Neometane dimenzije stereoregularnih polimera*.

To je prvi pregled rezultata mjerenja neometanih dimenzija molekula stereoregularnih polimera. Autori su zaslužni za prikupljanje i analizu tih rezultata, jer

se iz prezentiranih podataka jasno otkriva ovisnost neometanih dimenzija i stereoregularnosti. Neometane dimenzije izravno su povezane s konformacijom. Budući da o konformaciji ovise mnoga svojstva polimera kao što su npr. elastičnost gume, hidrodinamika i termodinamika otopina polimera, optička i druga svojstva, poznavanje tih zakonitosti može korisno poslužiti za bolju karakterizaciju polimera i povezivanje njihovih svojstava sa stereoregularnosti.

Uz pregled metoda mjerenja neometanih dimenzija, a to su rasipanje svjetla i viskozimetrija u  $\Theta$  i termodinamički dobrim otapalima, rezultati su tablično prikazani za osam različitih ataktičkih i stereoregularnih polimera. Iz prikazanih podataka jasno se uočava ovisnost neometanih dimenzija o stereoregularnosti. Ta se ovisnost manifestira u vrijednosti  $K_0$ , konstanti u Flory-Fox-ovoj jednadžbi  $[\eta] = K_0 M^{1/2}$  koja vrijedi za  $\Theta$ -uvjete. Za većinu ispitivanih polimera  $K_0$  je za oko 11 do 50% veći u stereoregularnih nego u ataktičkih oblika. Znatno rasipanje rezultata proizlazi iz činjenice što opisani polimeri nisu dovoljno karakterizirani u pogledu stereoregularnosti.

Prikaz je napisan na 18 stranica i sadržava 94 referencije.

Z. Rigbi, Technion Israel Institute of Technology, Haifa: *Ojačanje gume čađom*.

U opsežnom članku na 47 stranica autor daje prikaz teorijskih razmatranja ojačavanja gume čađom. Složeni fenomen jakog efekta ojačavanja, koji osobito dolazi do izražaja u povećanju istezne čvrstoće te otpornosti na abraziju i kidanje, i još je danas predmetom mnogih spekulativnih rasprava. Razmatrani su mehanizmi interakcija čađa-polimer i prikazani su idealizirani modeli za teorijska objašnjenja na bazi sila kemisorpcije i van der Waalsovih sila. U prikazu se posebno razmatraju pojave što se javljaju u eksperimentima pod većim opterećenjima, tj. točki kidanja ili u njezinoj blizini. Rasprava o eksperimentalnim podacima i teorijska razmatranja upućuju na najprihvatljiviju teoriju koja ojačanje vulkanizata tumači mehanizmom »saltacije«, tj. relativnim gibanjem čestica polimera s obzirom na čestice čađe pod djelovanjem naprezanja. Saltacijom dolazi do popuštanja visokih lokalnih naprezanja i jednolične raspodjele stresova što rezultira u ojačanju vulkanizata.

Pregled sadržava 100 literaturnih citata.

J. Pospíšil, Czechoslovak Academy of Science, Prag. *Transformacija fenolnih antioksidansa i uloga njihovih produkata u dugoročnim svojstvima poliolefina*.

Autor ovoga prikaza pripada u svijetu vodećoj školi na tom području. Spomenimo da u iscrpnom pregledu literature koji sadržava 302 literaturna citata, 63 pripadaju autoru. Na 56 stranica, u mnoštvu reakcijskih shema prikazani su reakcijski mehanizmi degradacijskih procesa, mehanizmi stabilizacije i reakcija koje dovode do transformacije fenolnih antioksidansa koje se zbivaju usporedo s procesom starenja polimera. Fenolni antioksidansi koji se najčešće primjenjuju za stabilizaciju poliolefina sistematizirani su u tri skupine: monohidrički fenoli, dihidrički fenoli i fenolni oksidi. Funkcijske transformacije integralni su dio stabilizacijskog kapaciteta, i njihovo poznavanje nužno je za razmatranje odnosa između strukture i djelotvornosti stabilizatora. Produkti transformacija igraju važnu ulogu u raznim stadijima starenja polimera. Poznavanje tih produkata važno je također sa stajališta higijene i toksikologije. Na kraju je dan pregled nekih komercijalnih tipova antioksidansa.

F. FLAJSMAN