

RECENZIJJE

BOOK REVIEWS

»Structure and Bonding«, vol 12, »Progress in Theory«, Springer Verlag, Berlin 1972.

U ovom broju poznate serije »Struktura i (kemijska) veza« možemo naći slijedeće revijske članke: P. v. Herigonte piše o elektronskoj korelaciji sedamdesetih godina ovog stoljeća. Naime, odavno je poznato da prikaz gibanja elektrona u prosječnom potencijalu ostalih sasvim ne zadovoljava, jer njegova svojstva ovise o trenutačnim položajima drugih elektrona. Problem korelacije gibanja elektrona bio je centralna tema kvantne kemije prije desetak godina. Unatoč tomu, još uvijek ne postoji konačan odgovor na pitanje koja svojstva i u kojoj mjeri ovise o korelaciji. Ipak, danas se može sa sigurnošću tvrditi da je korelacija mnogo manje značajna nego što se to prije smatralo. Tako npr. barijera »kišobraskih« vibracija NH_3 ne ovisi o korelaciji, a isti je slučaj i s barijerom interne rotacije etana. U oba ova primjera može se dobro slaganje u eksperimentom dobiti upotrebom elastičnoga osnovnog skupa funkcija u SCF-računima *ab initio*. Smatra se također da jednoelektronska svojstva, kao što je dipolni moment, vrlo malo ovise o korelaciji elektrona. Ovdje, ipak, ima i izuzetaka — kod vrlo malih dipolnih momenata kao što je to npr. dipolni moment ugljikovog monoksida. SCF-računi pokazuju da se ovdje radi zaista o dipolnom momentu koji je blizak nuli, ali ne mogu predvidjeti njegov smjer. Tek uključivanjem korelacije dobiva se ispravan polaritet ove molekule ($\text{C}^-\text{—O}^+$) što je u skladu s eksperimentom. Da rezimiramo, u proučavanju problema korelacije elektrona urađeno je mnogo ali područje je još uvijek otvoreno.

D. W. Smith daje u poglavlju »Ligandno polje kompleksa Cu(II)« pregled eksperimentalnih i teorijskih studija kompleksa Cu(II), čiji su ligandi elementi dušik i kisik te halogenidi. Kompleksi Cu(II) zanimali su kemičare čitav niz godina zbog svojih fascinantnih boja, raznolike stereokemije kao i jednom pozitivnom »šupljinom« u d-ljuski (konfiguracija d^9) zbog čega su pogodni za teorijska istraživanja. Pored revijskog prikaza eksperimentalnih podataka autor diskutira primjenu teorijskih modela: (a) kristalno polje, (b) metoda kutnog prekrivanja, (c) semiempirijske MO-metode i (d) račune *ab initio*. Autor zaključuje da je za d-d prijelaze najpogodniji empirijski model (b) te najvećim dijelom diskutira rezultate (uglavnom originalne) postignute tom metodom. Jedan je od najvažnijih rezultata ovih računa zaključak da je cijepanje d-orbitala posljedica stvaranja kovalentnih veza, iako se niti elektrostatsko odbijanje ne može zanemariti. Korektan račun mora uzeti u obzir oba efekta. U članku se spominje rad na difuznom naboju dvoje domaćih autora (V. Bonačić i M. Randić).

U. Mayer i V. Gutman u članku »Fenomenološki pristup proučavanju međudjelovanja kation—otapalo« diskutiraju modernu teoriju solvatacije iona. Iznose se nedostaci Bornove formule koja se temelji na interakciji iona i dipola molekula otapala. Diskutiraju se kvantnomehanički računi koji daju kvalitativne rezultate, ali ipak omogućavaju donošenje ovih zaključaka: (a) hidratacija iona uključuje prijenos naboja što je karakteristika stvaranja kovalentnih veza, i (b) vodikove veze do kojih dolazi između molekula vode susjednih ljuski hidratacijskog grozda mnogo su jače od onih u samoj vodi.

J. C. Speakman autor je članka »Kisele soli karboksilnih kiselina. Kristali s vrlo kratkim vodikovim vezama.« On daje revijski prikaz eksperimentalnih rezultata, uglavnom kristalografskih studija dimenzija i geometrije, slanih soli mono- i di-karboksilnih kiselina. Ove soli su zanimljive stoga, što kod njih dolazi do stvaranja jakih vodikovih veza. Diskutira se opća teorija vodikovih veza, a posebno »vrlo kratkih« $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$ veza što po autorovoj klasifikaciji znači da je $\text{O} \dots \text{O}$ udaljenost manja od 2,50 Å. Ove veze su približno ili potpuno simetrične a njihova energija doseže i do 10 kcal/mol. Radi usporedbe navodimo da je energija obične

vodikove veze oko 2 kcal/mol. U ovom poglavlju posebno su istaknuti radovi Prof. Hadžija a spominje se i neki drugi domaći autori (S. Bratož, L. Golić i A. Novak).

S. E. Harnung i C. E. Schaffer u članku »Realni ireducibilni tenzorski skupovi i njihova primjena u teoriji ligandnog polja« proširuju metodu ireducibilnih tenzora, koju je razvio Racah, na skup realnih kuglinih funkcija. Skup ovih funkcija vrlo je koristan za razmatranje spektara molekula koje pripadaju konačnim grupama točke ili kontinuiranim grupama aksijalne simetrije zbog toga što su mnogo bolje prilagođene ovim grupama, a dobiva se i na slikovitosti. Izračunani su matricni elementi operatora ligandnog polja za empirijski model kutnog prikriivanja.

Z. B. MAKSIĆ

Ivan Filipović i Stjepan Lipanović: *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb 1973.

Autori obogaćuju našu relativno siromašnu kemijsku literaturu udžbenikom s gotovo tisuću stranica. Knjiga predstavlja uravnotežen prikaz modernih koncepcija u kemiji, a u isto vrijeme je realistična, tako da stvarno predstavlja udžbenik. Uspjeh nekoga udžbenika najviše i ovisi o ravnoteži između teorijskih principa i koncepcija koje uzbuđuju i zadivljuju čitaoca svojom smjelošću s jedne strane, i neposredne primjene tih principa i koncepcija u deskriptivnoj kemiji s druge strane. Taj moment osobito je važan za onog čitaoca koji se usmjeruje prema tehnologijama ili graničnim područjima kemije i drugih disciplina.

Prva polovica knjige posvećena je teorijskim principima i obrađuje strukturu materije, kemijsku vezu, kemijske reakcije, njihovu dinamiku i energetiku u homogenim i heterogenim sistemima. Oko 30 strana teksta posvećeno je nuklearnim reakcijama. Druga polovica knjige posvećena je »sistematici« i obrađuje elemente po periodskom sustavu, kako bi student uočio slična svojstva elemenata istih skupina. Takav pristup je i najčešći, iako se pojavljuju i udžbenici koji, za sada s manje uspjeha, odstupaju od toga već tradicionalnog pristupa, te organiziraju kemijsku materiju oko tipova reakcija u kojima tvari sudjeluju (reakcije precipitacije, kiselo-bazne reakcije redoks-reakcije, reakcija kompleksnih iona itd.)

Ima se dojam, da knjiga pokazuje i fleksibilnost u prezentaciji materijala, tako da se određena poglavlja koja se mogu učiniti suviše opširna, mogu i ispustiti, a da se ne gubi kontinuum. Nomenklatura nije uvijek konsekventno sprovedena, a to je možda i dobro, jer čitaocu moraju postati bliski i znanstveni i trivijalni nazivi spojeva.

Za uspješan studij kemije potrebno je da čitalac paralelno rješava probleme vezane uz materiju koja se studira. U velikim svjetskim kemijskim školama stavlja se na taj dio studija najveći naglasak. Vjerojatno autori i na to misle, te u budućnosti žele izdati aneks u obliku riješenih problema vezanih uz materiju onako kako je prezentiraju.

Autori u više navrata uspješno pokazuju studentu, posebno u području kemijske veze, da je naše kemijsko znanje manjkavo, da teorije samo djelomično zadovoljavaju i da, zapravo, nema konačnog i potpunog razumijevanja prirodnih fenomena, već da sva istraživanja predstavljaju samo približavanje istini.

Nema sumnje da su autori popunili jednu veliku prazninu u našoj kemijskoj literaturi i zaslužuju, u tom smislu, puno poštovanje i priznanje.

S. AŠPERGER

W. C. Price, S. S. Chissik, and T. Ravensdale (Eds), »Wave Mechanics. The First Fifty Years«, Butterworths, London 1973. (cijena 445.70 Nd)

Upravo se navršila pedeseta obljetnica jedne doktorske disertacije, vjerojatno jedine u povijesti nauke, koja je autoru donijela Nobelovu nagradu kao zaslužen priznanje. Čitalac vjerojatno pogađa da je riječ o L. de Broglie-u i njegovoj ideji o valovima materije sažeto izraženoj u glasovitoj formuli $\lambda = h/p$. Ova ideja snažno je utjecala na razvoj fizike u prvoj polovini stoljeća a posebno na E. Schrödingera koji je de Broglievu ideju na elegantan način preveo na jezik diferencijalnih jednažbi. Rezultat ove interakcije bila je Schrödingerova jednažba koja predstavlja temelj najvećeg dijela moderne fizike kao i srodnih joj grana nauke. U povodu ovog jubileja izdavačka kuća Butherworths izdala je knjigu posvećenu L. de Broglie-u u kojoj poznati stručnjaci pišu o najznačajnijim dostignućima valne

mehanike. Od mnogobrojnih doprinosa izdvojiti ćemo nekoliko članaka od kojih među prvima treba spomenuti onaj samog slavljenika. U svom članku L. de Broglie iznosi slijed misli koji ga je naveo na ideju valova materije te svoje sumnje u Kopenhagensku interpretaciju kvantne mehanike. J. C. Slater daje iz prve ruke pregled uzbudljivih otkrića u periodu od 1924—26. g. M. J. S. Dewar u briljantnom članku raspravlja o važnosti dobro odabrane parametrizacije u semiempirijskim metodama te o njihovom položaju i ulozi u današnjoj kvantnoj kemiji. A. i B. Pullman daju pregled najvažnijih rezultata koje je dala kvantna biokemija. L. Pauling i I. Keaveny diskutiraju o hibridizaciji s posebnim osvrtom na d-orbitale a C. A. Coulson piše o utjecaju valne mehanike na organsku kemiju te kao najzanimljivije doprinose spominje hibridizaciju, pojam aromatičnosti, hiperkonjugaciju i Woodward-Hoffmannova pravila. K. R. Roby piše o matematičkim osnovama koncepcije kemijske veze a K. H. Johnson daje revijski prikaz SCF- X_α metode koja po svemu sudeći otvara nove perspektive u kvantnoj kemiji i čvrstom stanju. W. C. Price daje pregled rezultata fotoelektronske spektroskopije, C. E. Shaffer piše o simetriji i teoriji ligandnog polja a A. T. Amos o spinu i Paulijevu principu. Konačno, spomenimo i članak R. Daudela o lokalizaciji elektrona i predožbi kemijske veze. U knjizi se spominju i neki radovi domaćih autora (R. Blinc, S. Bratož, D. Hadži, Z. B. Maksić i M. Randić). Većina znanstvenih radnika nažalost si ne će moći dozvoliti luksuz da kupi ovu vrijednu knjigu zbog cijene no ona bi svakako trebala naći svoje mjesto na polici svake knjižnice.

Z. B. MAKSIĆ

P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, editors: *NMR-Basic Principles and Progress-Grundlagen und Fortschritte*

Vol. 2: H. J. Keller: *NMR-Untersuchungen an Komplexverbindungen*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1970, 88 str., 22 slike, 326 referenci. Cijena DM 32.—

Knjiga predstavlja pregled primjene nuklearne magnetske rezonancije na para- i dijamagnetične kompleksne spojeve. Nakon uvodnoga teorijskog dijela (7 str.) razmatraju se nmr-svojstva metalnih kompleksa u čvrstom stanju (10 str.), a zatim uz navođenje tipičnih primjera iz literature rezultati n. m. r. visokog razlučivanja na dijamagnetičnim kompleksima u otopini (30 str.).

Ovi se rezultati mogu podijeliti na kemijske pomake (centralnoga metalnog atoma, ^{31}P , ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{19}F , ^1H) i konstante sprežanja (kombinacije navedenih jezgara). Posljednje poglavlje posvećeno je utjecaju vremenski zavisnih procesa te istaknuto veliko značenje ove metode za praćenje brzih reakcija kao npr. izmjene liganada i intramolekularne pregradnje kompleksnih spojeva. Danih 326 referenci, revijskih i originalnih radova, pokriva vrijeme do 1969.

Ova knjiga vidik u jedno područje n. m. r.-spektroskopije koje je relativno slabo poznato. Kemija kompleksnih spojeva upravo posljednjih godina doživljava novi procvat u kojem i n. m. r. treba odigrati važnu ulogu. Preporučuje se istraživačima na području kemije kompleksnih spojeva i zainteresiranima za n. m. r. spektroskopiju.

Vol. 4: *Natural and Synthetic High Polymers — Lectures presented at the Seventh Colloquium on NMR Spectroscopy*, Aachen, April 13—17, 1970 (Conference Chairman: R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg- New York 1971, 309 str., 202 slike. Cijena DM 64.—

Knjiga sadržava 17 predavnja održanih na 7. Kolokviju o nmr-spektroskopiji u Aachenu (SR Njemačka), 13—17. travnja 1970. Referati daju niz primjera primjene nmr-spektroskopije u kemiji prirodnih i umjetnih polimera. Sastav, struktura i konformacije, kinetičke studije procesa polimerizacije i ispitivanja pokretljivosti, magnetske relaksacije ispitivanih spojeva problemi su glavnog interesa. Neka predavanja o novim konceptima statistike kopolimera, o istraživanju dielektrične relaksacije, i. r.-spektara i e. s. r.-spektara polimera nisu vezane uz n. m. r.-tehniku već opisuju dopunske metode istraživanja polimera.

Knjiga može biti od koristi istraživačima koji rade na prirodnim i umjetnim polimernim spojevima.

L. KLASINIC

G. Habermehl, S. Göttlicher und E. Klingbeil: *Röntgenstruktur-analyse organischer Verbindungen, Eine Einführung*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1973, 268 stranica.

Ova je knjiga u stvari XII svezak serije *Anleitung für chemische Laboratorium-praxis*, koju je do ovog volumena uređivao H. Mayer-Kaup, a od sada je uređuje F. L. Boschke. Podijeljena je u osam poglavlja od kojih prvih sedam predstavljaju osnove kristalografije, difrakcije rendgenskih zraka na kristalima, eksperimentalne tehnike, metoda određivanja kristalne i molekularne strukture i utočnjavanja koordinata atoma i temperaturnih parametara atoma. Vrijedno je, mada kratko, suvremeno obrađeno područje određivanje faza strukturalnih amplituda. Osmo poglavlje zanimljivo je stoga što se na konkretnim primjerima objašnjavaju pojedine metode određivanja kristalne odnosno molekularne strukture. Obuhvaćeno je nekoliko desetaka instruktivnih primjera, od jednostavnih kao što je kompleks srebro-perklorata s benzenom pa preko struktura poput vitamina B₁₂ do onih vrlo kompliciranih kao što su strukture hemoglobina i mioglobina. Na kraju knjige nalazi se koristan dodatak o matematičkim osnovama rendgenske strukturalne analize.

Knjiga nije namijenjena specijalistima iz područja rendgenske strukturalne analize, već širem krugu organskih kemičara sa ciljem da se pokaže koliko je rendgenska strukturalna analiza napredovala upotrebom automatskih difraktometara i elektronskih računala i kako ju je moguće upotrijebiti za određivanje strukture organskih spojeva. Dobro bi bilo bada bi takvi poticaji našli odjeka i u našoj sredini gdje rendgenska strukturalna analiza nije ni izdaleka našla dovoljnu primjenu u organskoj kemiji. Ova se knjiga može toplo preporučiti studentima, znanstvenim radnicima i svima onima koji se žele upoznati s tehnikama i metodama određivanja strukture s pomoću difrakcije rendgenskih zraka, kako je to u svojoj engleskoj priručnoj riječi istakla Isabella Karle, poznati američki kristalograf.

B. KAMENAR

W. Schneider: *Neutronenmesstechnik und ihre Anwendung an Kernreaktoren*, Walter de Gruyter, Berlin-New York 1973, 454 + 12 str, 128 slika.

Neutronska fizika područje je nuklearne fizike, koje je do svojega punog zamaha došlo upravo primjenom nuklearne energije. U doba u kojemu su dosadašnji izvori energije, čije su potrebe svakim danom sve veće, blizu točke iscrpljenja, dobivanje energije iz jezgara atoma jest i ostaje jedan od najperspektivnijih vidova snabdjevanja čovječanstva energijom. Od 1938. kada je proces nuklearne fisije otkriven, preko 1942. kada je Fermi pustio u rad prvu kontroliranu lančanu reakciju na tom principu, pa sve do danas to je ostao jedini kontrolirani proces dobivanja nuklearne energije i njezina iskorištavanja u mirnodopske svrhe. U potrazi za novim procesima i tehnikama dobivanja nuklearne energije (količine urana na zemlji također su ograničene) poznavanje strukture atomske jezgre, te sila koje u njoj vladaju, od presudne je važnosti. Isto tako vrlo je važno poznavati i sve procese pretvorbi tih jezgara, tzv. nuklearne reakcije, koje nastaju prilikom oslobađanja energije. Neutron kao jedan od osnovnih sastavnih elemenata jezgre ima u svima procesima vrlo važnu, ako ne i najvažniju ulogu: sjetimo se samo procesa fisije.

Primjena neutrona i u razne druge svrhe (npr. terapija tumora u medicini, analitičke metode bazirane na bombardiranju uzoraka neutronima i sl.) također iziskuje poznavanje te vrsti čestica i njezinih svojstava.

Imajući u vidu te činjenice, knjigu o kojoj govorimo treba toplo pozdraviti. Osnovna ideja knjige jest upoznavanje s mjernim tehnikama za neutrone. Ne treba isticati da se bez dobrog neutronskeg detektora neutronska fizika niti ne bi mogla razvijati. Koliko je detekcija neutrona osnovna karika u daljnjem radu na tom području, toliko treba imati u vidu i poteškoće u tom radu. Kao nenabijenu česticu neutron je moguće detektirati samo indirektno, dakle preko nekog nuklearnog procesa u mediju detektora u kojemu neutron proizvodi nabijene čestice, koje se onda detektiraju preko ionizacije koju vrše.

Knjiga ima pet poglavlja od kojih se prva tri odnose na detekciju neutrona uopće, a posljednja dva na mjernu praksu i detekciju na reaktorima. Prvo, ujedno i uvodno poglavlje, pruža nužne osnove za razumijevanje tehnike detekcije neutrona. Preko opisa nuklearnih reakcija u kojima sudjeluju i neutroni, autor objašnjava pojam udarnog presjeka, njegovu ovisnost o energiji te opisuje rezultirajuće neutronske spektre, uvodeći podjelu neutrona po njihovoj energiji na

visokoenergetske, brze, intermedijarne, epitermalne i termalne. Samo mjerenje toka i energije neutrona vrši se u neutronsom polju koje okružuje izvor. Uz opis geometrijskih parametara mjerenja u tom polju autor ukazuje i na varijacije toka neutrona, specijalno s obzirom na absorbere. Osobita je pažnja posvećena i korekcijama prilikom neutronske detekcije u vezi s vremenom ozračivanja i mjerenja.

Opsežno poglavlje posvećeno je opisu i principu detekcije raznih vrsta neutronske detektora, počevši od onih koji neutrone detektiraju preko neutronske aktivacije medija detektora u kome neutroni aktiviraju određene radioaktivne izotope. Opisani su i detektori na principu ionizacije medija (kao npr. ionizacijske komore punjene određenim plinom, npr. BF_3), zatim kalorimetrijski detektori te njihova primjena. Impulsni detektori obično su ili plinom punjeni proporcionalni brojači, ili scintilacijski ili poluvodički detektori. Dan je pregled i detektora s optičkim registriranjem toka neutrona (npr. fotografske emulzije, Wilsonova komora i sl.), te detektora na osnovi kemijskih ili fizikalnih efekata uzrokovanih neutronske zračenjem.

Daljnji je dio knjige posvećen kalibriranju i načinu upotrebe pojedinih detektora. Između ostalog tu su opisani i razni izvori neutrona preko Ra-Be izvora do akceleratora i reaktora, dani su standardi za neutronske tokove neutrona pojedinih energija, metode određivanja jakosti pojedinih izvora, te prikaz eksperimentalnih tehnika vezanih uz reaktore, koje se upotrebljavaju u neutronske fizici za dobivanje tokova neutrona u svrhu pojedinih eksperimenata.

U narednom poglavlju opisane su tehnike detekcije neutrona, raspodjela toka neutrona i njihove energije u reaktoru, primjena neutronske spektrometrije, te integralnih tehnika (po energiji) u detekciji neutrona raznih energija. Opisano je određivanje ukupnog toka neutrona u nekom intervalu vremena, te je dan pregled instrumentalnih sistema za vršenje opisanih mjerenja.

Posljednje poglavlje ukazuje na specijalne zadatke neutronske detekcije pri radu s reaktorima, kao npr. određivanje nuklearnih podataka, mjerenje neutronske polja, monitoriranje reaktorskih eksperimenata i sl. Posebno je mjesto posvećeno usporedbi pojedinih metoda detekcije neutrona kao i području njihove upotrebe s obzirom na energiju neutrona.

Općenito uzevši knjigu treba preporučiti svakome tko se bavi ili namjerava baviti neutronsom detekcijom u bilo kojem okviru. Knjiga je pisana jednostavnim jezikom sa samo najnužnijim i pojednostavnjenim matematičkim aparatom.

Vrlo pomno napisana, s obiljem navedene literature (oko 450 referiranih radova i materijala), opisom simbola upotrebljenih u tekstu i slikama, indeksom po subjektima, te kratkim pregledom mjernih sistema ta knjiga svakako ispunjava prazninu koja postoji na području mjernih tehnika za neutrone. S obiljem materijala skupljenim na jednom mjestu predstavlja veliku olakšicu i za iskusnije znanstvene radnike. Knjiga je izdana na njemačkom jeziku što jedino donekle ograničava njenu upotrebu u znanstvenim krugovima, koji se pretežno služe engleskim jezikom.

B. RENDIĆ

G. Liptay. *Atlas of Thermoanalytical Curves (TG-, DTG, DTA-Curve Measured Simultaneously)*, Vol. 2 i 3, Adakémiai Kiadó, Budapest 1973, 1974; 161 str. (Vol. 2), 160 str. (Vol. 3).

Prvi svezak »Atlasa termoanalitičkih krivulja« bio je već prikazan u ovoj rubrici (*Croat. Chem. Acta* 44 (1972) A27). U 2. i 3. svesku nalaze se termogravimetrijske, diferencijalno-termogravimetrijske i DTA-krivulje za daljnjih 150 tvari (anorganskih i organskih spojeva te kompleksnih uzoraka), snimljene aparatom Derivatograph MOM«. Opis krivulja i svi potrebni podaci dani su na jednak način kao i u prvom svesku.

VL. SIMEON