

RECENZIJJE

BOOK REVIEWS

J. Avery: *The Quantum Theory of Atoms, Molecules and Photons*, McGraw Hill — London, 1972 (cijena 249,20 nd).

Kvantna teorija atoma, molekula te njihove interakcije s fotonima nalaze se na pola puta između fizike i kemije. Mnoge knjige posvećene ovom području, a namijenjene kemičarima, izbjegavaju upotrebu iole kompliciranijeg matematičkog aparata što može dovesti do simplificiranja određenih problema. Pristup J. Averyja jednostavan je i jasan, ali istovremeno i egzaktn. Za čitanje knjige nije neophodno detaljno poznavanje matematike jer autor daje kratko i jezgrovito osnove matematičkih metoda koje koristi. Tako su u trećem poglavlju diskutirana svojstva Hermit-skih operatora i Hilbertovog prostora, a u četvrtom je dana teorija angularnog momenta. Sve je to popraćeno iscrpnim dodacima na kraju knjige u kojima možemo naći osnovne teoreme teorije grupa, osnove tenzorske analize, računa smetnje kao i diskusija o projekcionim operatorima. Posebno su korisna razmatranja o malim vibracijama sistema čestica te Löwdinova metoda simetrične ortogonalizacije atom-skih orbitala koja se koristi u nekim semiempirijskim MO shemama. Ove dopune znatno olakšavaju čitanje knjige. U petom poglavlju diskutira se priroda kemijske veze, njezin kovalentni i ionski karakter. Izvode se Hartree-Fockove jednadžbe za molekule i razmatraju se klasične semiempirijske metode za pi-elektrone, kao što su Hückelova te PPP (Pariser-Parr-Pople) metoda. Od MO metoda koje obuhvaćaju sve valentne elektrone spominje se CNDO/2 metoda. Ovdje je autor vjerojatno trebao opisati neku bolju varijantu kao što je to npr. INDO, odnosno MINDO aproksi-macija. U šestom poglavlju razmatraju se elektronska struktura kristala, njihova translaciona simetrija te posljedice koje iz nje proizlaze. U sedmom poglavlju izložene su osnove teorije potrebne za razumijevanje vibracije i rotacije molekula. Autor s punim pravom pridaje veliku važnost spektroskopiji pa uz klasičnu daje i kvantnu elektrodinamiku. Diskutiraju se s dosta detalja inducirana apsorpcija i emisija fotona, te kružni dikrozam i disperzija optičke rotacije. U posljednjem poglavlju prikazani su neki aspekti teorije kristalnog polja, a posebno sprezanje između spina i orbitalnog angularnog momenta elektrona. Prva dva poglavlja, začinjena mnogim anegdotama, daju historijski pregled razvoja kvantne teorije i valne jednadžbe materije i znatno doprinose čitkosti i zanimljivosti ove knjige. Knjiga se može preporučiti studentima trećeg stupnja fizike i kemije, kao i svima onima za koje kemija nije samo fenomenologija.

Z. B. MAKSIĆ

H. Bensch: *Handbuch der Analytischen Chemie, Elemente der dritten Haupt-grupe, Aluminium*, Springer Verlag, Berlin, 1972, II izdanje, 716 str., 47 slika.

Pred nama je drugo dopunjeno izdanje knjige posvećene aluminiju, koja spada u veliku seriju priručnika analitičke kemije koje su urednici W. Fresenius i G. Jander.

Knjiga, uz uvodno poglavlje u kojem su opisane osnovne karakteristike Al (III) iona u vodenim otopinama i dan je pregled kompleksa aluminija s anorganskim i organskim ligandima, te pojedinih helata, podijeljena je na tri dijela: postupci određivanja aluminija, postupci odvajanja aluminija i posebni postupci.

U prvom dijelu obrađeni su gravimetrijski, volumetrijski, fotometrijski, fluorometrijski, nefelometrijski, polarografski, spektrofotometrijski i na kraju radiokemijski postupci određivanja aluminija.

U drugom dijelu prikazani su postupci odvajanja aluminija, i to: taloženje i sutoaloženje aluminija, taloženje ostalih elemenata bez i uz maskiranje aluminija, ekstrakcija, elektroliza na živinnoj katodi, kramotografija, te odvajanje aluminija iz aluminijских legura pomoću klorovodika.

Kao posebni postupci obrađeni su određivanje aluminija u legurama željeza mjerenjem termoelektričkog potencijala, određivanje metalnog aluminija mjerenjem

volumena istisnutog vodika prilikom otapanja u kiselinama ili lužinama, volumetrijsko određivanje metalnog aluminija na osnovu njegovog redukcijskog djelovanja na otopine metalnih soli, određivanje aluminijevog oksida u aluminiju i aluminijevim legurama, te određivanje aluminijevog oksida u željezu i čeliku.

Svaka od opisanih metoda, gdje je to bilo moguće, obrađena je prema shemi: princip i područje primjene, vođenje postupka, izvori pogrešaka i dodatne napomene. Ovakav način obrade olakšava primjenu opisanih metoda prilikom rješavanja konkretnih problema u praksi. Na kraju svakog poglavlja dan je popis literature (ukupno nešto manje od 3000 referenci).

Ovaj bi priručnik, već samo radi obrade mnogobrojnih analitičkih postupaka, trebao biti inventar svakog analitičkog laboratorija.

A. BARIĆ

L. Lang (Editor): *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972, Svezak XVII, strana 400.

Sedamnaesti svezak serije *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region* predstavlja doprinos 32 istraživača, a obuhvaća 196 spektara raznih organskih molekula s heteroatomima (npr. krotonaldehid, benzaldoksim i njegovi derivati, *p*-toluensulfonska kiselina, derivati benzaldehida, 2-etoksifenol, derivati pirimidona, fenilbenzoat, derivati dehidrodibenzo (b, e) tiepina, trifenilklorosilan, itd.). Tako je u ovoj seriji dosada prikazano 3211 spektara različitih anorganskih i organskih molekula, i serija predstavlja za sada jedinu zbirku spektara koja se sustavno popunjava već više od jednog desetljeća.

N. TRINAJSTIĆ

Fortschritte der chemischen Forschung (Topics in Current Chemistry), Herausgeber: A. Davidson *et al.*, No 25, 1972. *Catalysis*, Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1972.

Zbog velikog interesa u industriji i znanosti kataliza je postala veoma aktivno područje kemije. To je razlog da je 25. svezak ove edicije posvećen istraživanjima katalitičkih procesa. Malo začuđuje da je naglasak stavljen na heterogenu katalizu, iako su moderna katalitička istraživanja prvenstveno orijentirana prema homogenoj katalizi. Za 25. svezak načinjen je izbor od pet priloga iz veoma raznovrsnog i opsežnog područja katalize. Sigurno je da bi se moglo sastaviti niz ovakvih izbora koji bi bili jednako vrijedni po kvaliteti, a možda i bolji. U svakome od pet priloga pregled najnovije literature završava se s prosincem 1970. ili siječnjom 1971.

J. Manassen: *The Catalytic activity of Organic and Metallo-Organic Compounds in Heterogeneous Systems*, strana 1—38. Autor je originalno podijelio katalitičke reakcije na tri prototipa: kiselina kataliza (skupina A), redoks kataliza (skupina B) i kataliza simetrijskih zabranjenih reakcija (skupina C). Nedostatak ovakve podjele je u tome što nema oštih granica između skupina A, B i C, nego postoje brojne reakcije koje predstavljaju međustupnjeve između tri glavna reakciona tipa A, B i C. Najveći dio članka posvećen je diskusiji o slijedećim heterogenim katalitičkim reakcijama: aktivaciji molekularnog vodika, zatim dekompozicijama vodikova peroksida, hidrazina, mravlje kiseline, didušikova oksida te oksidaciji i dehidrogenaciji ugljikohidrata. U ovim reakcijama istaknuta je katalitička uloga organskih polimera i makrocikličkih kompleksa kovinskih iona, kao što su italocijaninski kompleksi i njima po strukturi slični tetrafenilporfirini. Članak je popraćen sa 134 reference.

R. L. Banks: *Catalytic Olefin Disproportionation*, strana 39—69. Otkriće ove reakcije pripada samom autoru koji je 1964. godine našao da se linearni olefini mogu prevesti u ekvimolarnu smjesu olefina s kraćim i duljim lancem u katalitičkoj konverziji koju karakteriziraju visoka specifičnost i djelotvornost. Tipičan primjer je disproporcionacija propilena u eten i *n*-buten. Autor je u prilogu, na temelju podataka iz 113 referenci, iscrpno prikazao ovu disproporcionaciju olefina koja se u literaturi naziva različitim imenima, kao npr. »olefinska reakcija«, »olefinska dismutacija«, »olefinska metateza« itd. Nabrojeno je preko 100 katalizatora i najvažniji reakcijski uvjeti pod kojima djeluju (tlak, temperatura, brzina protoka, konverzija reaktanata i selektivnost). Također su diskutirani priprema i sastav katalizatora, zatim fizikalna svojstva, te aktivacija, regeneracija i inhibicija katalizatora.

W. Strohmeier: *Homogene katalytische Hydrierung*, strana 71—104. Prikazani su kompleksni spojevi iz osme grupe periodnog sistema koji djeluju katalitički

kod homogene hidrogenacije pod blagim uvjetima (tlak manji od 5 atm i temperatura niža od 100°). Na žalost, prikaz nije potpun jer se ograničava na one kompleksne spojeve u kojima se centralni atom nalazi u nižim valentnim stanjima. Ovakvi kompleksi katalitički hidrogeniraju supstrat, prvenstveno, putem tzv. »nezasićenog mehanizma« u kojemu se supstrat najprije koordinira na kompleks, a zatim reagira s molekulom vodika. Alternativni mehanizam je »hidridni mehanizam« u kojemu supstrat reagira s prethodno formiranim hidridnim kompleksom. Ispuštanjem kompleksnih spojeva u kojima se nalaze kovinski ioni u višem oksidacionom stanju preskočeni su mnogi važni problemi katalitičke hidrogenacije, kao što su npr. mehanizmi aktiviranja molekule vodika. U prilogu je tabela sa 77 nezasićenih ugljikovodika i popisom kompleksnih spojeva koji mogu katalizirati homogenu hidrogenaciju ovih spojeva pod blagim uvjetima. Referenci ima 63.

G. M. Schwa b: *Elektronik der Trägerkatalysatoren*, strana 105—116. U ovom kratkom prilogu s 29 referenci autor je opisao međusobni utjecaj katalizatora i nosača katalizatora kod heterogene katalize.

F. Steinbach: *Heterogeneous Photocatalysis*, strana 117—154. Autor je opisao katalitičke efekte promjene distribucije elektrona u kvantnim nivoima na površini katalizatora koja se postiže obasjavanjem s vidljivim ili ultravioletnim svjetlom. Djelovanje katalizatora u heterogenoj katalizi uvijek je popraćeno redistribucijom elektrona u kvantnim nivoima, i to samo na površini katalizatora, pa su fotosorpcija i fotokataliza od velikog značenja za tumačenje katalitičkih procesa. Međutim, primjeri fotosorpcije na relativno jednostavnim sistemima (ZnO i TiO₂) pokazuju da su to komplicirani procesi. Poteškoća je u tome što stabilne ravnoteže i stacionarna stanja kod fotosorpcije ne moraju odgovarati prijelaznim stanjima kemijskih reakcija koje se zbivaju na površini katalizatora. Diskutirano je nekoliko katalitičkih procesa, npr. oksidacija CO na NiO i ZnO, zatim izotopna izmjena H₂—D₂ na MgO i dekompozicija izopropanola na ZnO. U stanovitoj mjeri dano je tumačenje ovih procesa. Referenci ima 105.

M. PRIBANIĆ

Topics in Current Chemistry, No. 30., *Nuclear Quadrupole Resonance*, Springer Verlag, Berlin, 1972.

Trideseta monografija renomirane serije *Topics in Current Chemistry* posvećena je nuklearnoj kvadrupolnoj rezonanciji. Knjiga je podijeljena u četiri poglavlja, od kojih se svako odnosi na jedan određeni aspekt n. q. r. spektroskopije. Prvo poglavlje napisao je A. Weiss, a nosi naslov *Efekte kristalnoj polja u nuklearnoj kvadrupolnoj rezonanciji*. Autor obrađuje probleme n. q. r. spektroskopije kristala kako s eksperimentalnog stanovišta, tako i sa stanovišta teorijske interpretacije eksperimentalnih podataka. Gradijente električnog polja na mjestu jezgri koje se ispituju autor diskutira u slučaju ionskih kristala u okviru približenja točkastih naboja, odnosno multipolnog modela. Kod kovalentnih kristala ovakav pristup je pregrub zbog značajnog prekrivanja orbitala valentnih elektrona pa autor koristi za interpretaciju eksperimentalnih rezultata semiempirijsku shemu Townes — Daileya. U drugom poglavlju *NQR spektroskopija dušika* L. Guibe razmatra eksperimentalne i teorijske teškoće koje prate n. q. r. dušika. Eksperimentalne teškoće proizlaze iz činjenice da su inteziteti spektara i do deset puta slabiji od onih koje, na primjer daje Cl. Autor posve ispravno konstatira da do danas još nije pronađen zadovoljavajući teorijski pristup jer n. q. r. parametri dušika jako ovise o malim promjenama elektronske gustoće u neposrednoj okolini jezgre. Autor pokušava interpretirati kvadrupolne konstante dušika pomoću polarizacije atomskih orbitala i ionskog karaktera veze (Townes-Dailey metoda). Razmatrane su slijedeće porodice molekula: nitrili, tiocijanati, amidi i amini, te peteročlani i šesteročlani prsteni koji sadrže dušik kao supstituent. *Određivanje kvadrupolnih konstanti jezgri pomoću mikrovalne spektroskopije* napisao je W. Zeil. Ovo poglavlje je izrazito matematičkog karaktera. Autor pokazuje na lijep i sustavan način kako uslijed sprežanja spina jezgre i rotacije molekule dolazi do cijepanja, odnosno do hiperfine strukture rotacijskih nivoa. Ovaj efekt omogućava eksperimentalno mjerenje kvadrupolnih konstanti jezgri u molekulama koje se nalaze u plinovitom stanju. Matrični elementi operatora kvadrupolne interakcije dobiveni su primjenom Wigner-Eckartovog teorema, kao i korištenjem nekih svojstava produkta tenzorskih operatora. Ukratko: W. Zeil daje i objašnjava matematički aparat koji je potreban za ekstrakciju nuklearnih kvadrupolnih konstanti iz mikrovalnih spektara.

Posljednje poglavlje *Nuklearna kvadrupolna rezonancija. Teorijska interpretacija* napisao je E. A. C. Lucken. Razmatran je utjecaj vibracije jezgri na nuklearne kvadrupolne konstante. Autor zaključuje da je taj utjecaj, osim kod halida alkalnih metala, malen, pa se jezgre mogu smatrati čvrstima u prostoru. Diskutira se Sternheimerovo zasjenjenje koje dolazi od polarizacije potpuno popunjenih (dakle sferno simetričnih) ljuski elektrona. Ono je malen kod atom prve periode jer sadrže jedino $(1s)^2$ ljusku. Međutim, kod teških atom Sternheimerovo zasjenjenje postaje značajno pa npr. kod Cl iznosi 17%. Townes-Dailey pristup i njegova primjena na dvoatomske AB, troatomske AB₂, te piramidalne molekule AB₃ i XAB₃ tipa sačinjavaju posljednje starnice ove interesantne monografije. U knjizi se spominje semiempirijsko računanje kvadrupolnih konstanti klora pomoću MINDO/2 metode jednog domaćeg istraživača (N. Trinajstić).

Z. B. MAKSIĆ

Stereo- and Theoretical Chemistry, Fortschritte der chemischen Forschung (Topics in Current Chemistry), Band 31, pp. 1—139, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg- New York, 1972.

Svezak broj 31 serije *Fortschritte der chemischen Forschung* sastoji se od triju članaka iz područja stereokemije (1) i teorijske kemije (2).

Prvi članak: *Stereochemical Reaction Cycles* (pp. 1—43) napisali su profesor D. J. Cram i Dr J. M. Cram s University of California at Los Angeles. Autori diskutiraju principe stereokemijskih ciklusa. Prvi je takav pristup uveo Walden (P. Walden, *Chem. Ber.* 28 (1895) 1287, 2766; 29 (1896) 133; 30 (1897) 3146) u vezi s optičkom inverzijom. Kako stereokemijski ciklusi postaju kompleksniji zgodno je postaviti neke opće sheme koje bi olakšale predviđanje novih stereokemijskih ciklusa. Pri tome su naravno potrebne nove konverzije i nova terminologija. Autori uvode i objašnjavaju neke nove nazive (npr. triligostat je reakcijski ciklus s tri statična liganda) i daju karte nekih stereokemijskih ciklusa (npr. atropizomera). Članak je popraćen s 32 literaturne reference, zaključno sa sredinom 1971.

U slijedećem članku: *Quantum Biochemistry at the All-or Quasi-All-Electron Level* (pp. 45—103) Dr A. Pullman (Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris) daje pregled primjene aproksimativnih molekularno-orbitalnih metoda koje uključuju sve valentne elektrone na neke važne biomolekule (purini, pirimidini, amino-kiseline, porfirini, kinoni, steroidi, nukleozidi, nukleotidi, monosaharidi, itd.). Ovaj se članak vrlo lijepo nadovezuje na raniju knjigu autorice i njenog supruga dra B. Pullmana: *Quantum Chemistry* (Interscience, New York 1963), koja je obuhvatila detaljan studij velikog broja biološki važnih molekula pomoću jednostavne Hückelove (topološke) MO metode. Članak pokazuje da su u većini radova autori bili usmjereni na utvrđivanje raspodjele naboja i određivanje konformacije pojedinih biomolekula. To je jasno zašto. Aktivnost bioloških molekula, a naročito polimernih, vrlo je često ovisna o njihovoj konformaciji. Autorica navodi razne MO metode (EHT, CNDO, PCIO, Ab initio) pogodne za predviđanje konformacije. Izlazi da su najčešće u upotrebi EHT ili PCIO metode. Članak je popraćen s 199 literaturnih referenci, zaključno s početkom 1971. (1971. samo vlastite reference autorice).

Treći i posljednji članak: *The Theory of Radiationless Processes in Polyatomic Molecules* (pp. 105—139) napisao je profesor K. F. Freed s University of Chicago. U ovom članku autor razvija kvantno-mehaničku teoriju prijelaza bez emisije zračenja kod višeatomskih molekula. Procesi bez zračenja mogu se podijeliti na nekoliko tipova: procesi kod kojih dolazi do pucanja veze ili pregrađivanja, procesi kod kojih se zbiva ionizacija i procesi kod kojih ne dolazi ni do pucanja veze ni do ionizacije. Ovi treći naročito zanimaju autora i predmet su ovog preglednog članka. Članak je popraćen s 62 literaturne reference, zaključno s početkom 1971.

Interesantno je napomenuti da se redakcija serije *Fortschritte der chemischen Forschung*, koja izlazi već nekoliko godina, trudi da poboljša kvalitetu svoje publikacije odabiranjem vrhunskih stručnjaka u području koje obrađuju, međutim, s tiskanjem strašno kasni. Na primjer svi ovi članci stigli su izdavaču pred više od godinu dana pa su sada za aktivnog istraživača zastarjeli. Izgleda da cijela serija dobiva više edukativni smisao, a manje donosi svježje pristupe kojima inače autorski pre-

gledni članci obiluju. Naime, ideje su vrlo svježje kada članci stignu izdavaču, ali potencijalnom korisniku dolaze sa zakašnjenjem, bar što se tiče aktivnog pomicanja granice saznanja u kemiji.

N. TRINAJSTIC

Nonaqueous Chemistry, Fortschritte der chemischen Forschung (Topics in Current Chemistry), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1972.

Ovaj svezak sadrži tri članka. Prvi je članak: B. Kratochvil and H. L. Yeager, *Conductance of Electrolytes in Organic Solvents* (58 str.). U članku je opisana vodljivost elektrolita u organskim otapalima. Zadnjih godina je porasla primjena nevodjenih otapala kao medija za studij solvatacije i reakcijskih mehanizama. U tom istraživanju tehnika mjerenja vodljivosti pomogla je u razjašnjavanju mnogih aspekata svojstava iona u nevodjenim otapalima. Ponovno povećanje zanimanja za ovu tehniku rezultat je toga što je dobijen izraz koji uspješno korelira ovisnost vodljivosti o koncentraciji u razrijeđenim otopinama. Osim toga, ova tehnika omogućuje da se s dovoljnom točnošću procijeni stvaranje ionskih parova. Određivanje preciznih graničnih vodljivosti i konstanti ionskih asocijacija zahtijeva posebnu pažnju u konstrukciji i upotrebi aparature za mjerenje vodljivosti, kao i kod čišćenja otapala i kemikalija. Ovaj članak se sastoji od slijedećih dijelova: eksperimentalni aspekti (9 str.), tabele (31 str.) i korelacije (13 str.). U eksperimentalnim aspektima opisuju se tehnika mjerenja te aparati i materijal koji su potrebni za mjerenje vodljivosti. U tabelama su date vrijednosti za graničnu vodljivost, graničnu ionsku vodljivost i konstantu asocijacije za niz elektrolita u raznim otapalima. U korelacijama je data diskusija rezultata za jedno otapalo (acetonitril) sa željom da se pokaže mogućnost interpretacije u sadašnjem razvoju ove tehnike. Osim toga, u ovom poglavlju data je usporedba rezultata za razna otapala. Na kraju članka nalazi se popis citirane literature koji sadrži 150 referenci.

Drugi članak je: V. Gutmann, *Ionic and Redox Equilibria in Donor Solvents* (56 str.). U ovome članku diskutiran je problem redoks ravnoteže u donorskim otapalima. U odsustvu termodinamskih podataka za veliku većinu kemijskih interakcija, naročito u nevodjenim otopinama, koncept doniciteta (donorskog broja) izvanredno je koristan za tumačenje: stvaranja donor-akceptor kompleksa, ionizacije kovalentnih spojeva s donorskim molekulama, stvaranje autokompleksa, brzine supstitucije otapala, solvatacije metalnih iona i redoks ravnoteža u nevodnom mediju. Navedeni fenomeni i interakcije opisani su i diskutirani iscrpno u ovom članku. Koncept doniciteta koristan je vodič za selekciju pogodnog medija za određeni eksperiment i za predviđanje, u najmanju ruku kvalitativno, svojstava odabrane otopine. Članak sadrži 12 tabela, 28 slika i 124 literaturna citata.

Treći članak je: S. L. Smith, *Solvent Effects and NMR Coupling Constants* (70 str.). Niz godina nakon početka upotrebe NMR tehnike smatralo se da su konstante sparivanja spinova nezavisne od utjecaja otapala, osim u slučajevima gdje su zbog otapala nastale velike promjene u vezivanju i konformaciji molekule. S druge strane, već od početka se znalo da kemijski pomaci ovisе o prirodi otapala i razrjeđenju. Danas se zna da u gotovo svim slučajevima gdje dolazi do promjene kemijskog pomaka zbog otapala dolazi i do promjena konstanti sparivanja. Ovaj članak pokušava objasniti prirodu interakcija otapalo—otopljena tvar i utjecaj tih interakcija na konstante sparivanja. Članak se sastoji od četiri poglavlja. Poslije Uvoda, u drugom poglavlju obrađuju se teorijski pojmovi povezani sa sparivanjem spinova jezgara te neke postavke o interakcijama otopina—otopljena tvar. U trećem poglavlju iznose se praktički primjeri o zavisnosti konstanta sparivanja od primijenjenih otapala. Utjecaj otapala na konstante sparivanja podijeljen je na slučajeve direktno povezanih jezgara, jezgara odijeljenih s dvije veze, te s tri i četiri veze. Na kraju se nalazi Zaključak iz kojeg se vidi da konstante sparivanja direktno vezanih jezgara variraju 1—5% s promjenom otapala, dok se ostale mijenjaju još i više. Autor zaključuje da još postoji mnogo neriješenih problema u ovom području i da zbog utjecaja otapala na konstante sparivanja spinova treba s dodatnom oprežnošću donositi ocjene o strukturi, kao i neke druge korelacije, na temelju konstanti spreživanja. Popis literature sadrži 83 reference, a članak ima 39 tabela i 8 slika.

K. HUMSKI
LJ. JEFTIC