

postupak za slučaj, kad nisu prisutni elementi, koji bi tom kvalitativnom dokazivanju smetali<sup>3)</sup>.

Jednoj kapi alkalične ili slabo kisele otopine doda se u maloj porcelanskoj zdjelici ili na komadiću filter-papira kap molibdenskog reagenta (1,5 g amonijeva molibdata u 10 ccm vode i 10 ccm konc. HNO<sub>3</sub>) i jedna kap 0,1% octenokisele otopine benzidina. Suvišna se kiselina neutralizuje sa nekoliko kapi otopine natrijeva acetata; u slučaju kad se radi na filter-papiru, stavi se papir u pare amonijaka. U prisustvu germanija (ako nema SiO<sub>2</sub> ili P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) javlja se modra boja benzidinskog ili molibdenskog modrila. Na taj se način može dokazati 0,25 γ germanija u jednoj kapi (0,025 ccm). Granica osjetljivosti je 1:100000.

Isti su autori izradili metode za dokazivanje germanija u prisustvu nekih drugih metala. U prisustvu ZnO i PbS germanij se na ovaj način bez daljnega može dokazati i to u prvom slučaju do 0,01% a u drugome do 0,025%. U ostalim slučajevima mora se germanij najpre akumulirati (u glavnom destilacijom GeCl<sub>4</sub>) da bi se mogao dokazati, ali je tada i granica osjetljivosti mnogo manja. Mi ne ćemo ovdje opisivati sve te specijalne slučajeve, već samo upozoravamo na njih.

I P. A l i m a r i n<sup>4)</sup> izradio je metodu za makrokemijsko kvantitativno određivanje germanija u pepelu kamenog ugljena. Osim metode, koju niže iznosimo, on je prije toga izradio i neke druge, ali ova najnovija bit će po svojoj prilici i najbolja.

Germanij u pepelu ugljena ne može se potpuno ekstrahirati kiselinama, niti direktno rastaviti od drugih elemenata destilacijom (kao GeCl<sub>4</sub>). Pepero se tali sa sodom i sumporom. Talina izluži se vodom, doda joj se 10 ccm 15% natrijeva sulfita i kuha, dok se sve natrijeve soli ne otope. Vruća se otopina filtruje i ispere vrućom vodom. Filtratu se doda 1—2 ccm koncentrovanog H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i kuha 30 minuta. Ohladi se, neutralizuje sa 10%-nom sumpornom kiselinom uz p-nitrofenol kao indikator, doda 10 ccm 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 8—10 g amonijeva sulfata, otopi u malo vode i razrijedi na 300 ccm, zagrijeva do blizu vrenja i doda na svaki mg GeO<sub>2</sub> 0,5—2,0 ccm 5%-ne otopine tanina. Hladi se i filtruje, ispere 50%-nom otopinom amonijeva nitrata, koji sadrži malo HNO<sub>3</sub> i tanina, žari i važe kao GeO<sub>2</sub>. Male količine germanija talože se obično 8-hidroksilhinolinom. Taninski talog može se otopiti u smjesi amonijeva nitrata i koncentrovanog H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a organska se tvar oksiduje isparavanjem sa HNO<sub>3</sub> prije nego se taloži sa oksinom.

Mislim, da bi se na taj način dobiven talog GeO<sub>2</sub> mogao lako identifikovati gore pomenutom reakcijom sa molibdatom i benzidinom, a po potrebi i spektroskopski.

Iako nemamo još iskustva sa tim metodama, iznosim ih ovdje a redakcija Arhiva spremna je u svako vrijeme dati interesentima potrebne dalje informacije.

## OZNACIVANJE I NUMERIRANJE ORGANSKIH SPOJEVA PREMA DYSON-u.

E. Cerkovnikov uz suradnju M. Malnara i J. Ječmena ml.

Bez obzira na različite konvencije kemičari su i dalje prisiljeni, da kod davanja imena tvarima katkada upotrebljavaju druge nomenklature ili kombiniraju više različitih načina nazivanja spojeva. Razlog je tome

<sup>3)</sup> A. S. Komarevsky und N. S. Poluektoff, Mikrochemie, 18, 66 (1935).

<sup>4)</sup> И. П. Алимарин, Труды всесоюзной конференции по аналитической химии, 2, 371—92 (1943); cit. po Ch. Abs., 39, 3494 (1945).

taj, što postoji vrlo mnogo tvari komplikovane građe, koje bi nespretno bilo nazivati prema postojećim pravilima na pr.: 1, 3, 2', 2'-tetraklor-2, 2-dimetil-propan. Osim toga je za iste spojeve od starih vremena sačuvan čitav niz različitih imena: 2-klor-1,2,4-trimetil-benzol, 2'-klor  $\psi$ -kumol, 2,5-dimetilbenzil-klorid ili 1,4-dimetil-2-klormetil-benzol i t. d. Još se uvijek upotrebljavaju kod registracije spojeva i njihova trivijalna imena: germanin, benzantracen i t. d. Sve to komplicira sistematiku organskih tvari i stvara zabunu kod traženja spojeva u registrima.

Razvitkom organske kemije osjećala se potreba, da se pronade metoda za jednostavnije prikazivanje konstitucije organskih spojeva, kako bi se i ove tvari komplikovane građe dale racionalno označavati. Već su odavna kemičari tražili, da se uvede jedinstveni internacionalni znanstveni jezik. Međutim su već u prošlom stoljeću došli do zaključka, da mora postojati jedan jezik za svakdašnju upotrebu (kratka imena), a drugi za sistematizaciju i klasifikaciju organskih spojeva. G. 1879. pokušao je Watt da uvede stanoviti red u davanju imena u referatima i kod sistematskog prikazivanja organskih tvari. Wattova nomenklatura važila je sve do genevskog kongresa g. 1892. Nomenklatura, koja je stvorena u Liège-u g. 1930. ne primjenjuje se nažalost jednako ni na kontinentu, a ni u Americi. Genevsko-lieška nomenklatura ima ipak i svojih prednosti uz neke nedostatke: 1) Alkaloidi, hormoni, pigmenti, steroidi i t. d. nalaze se izvan sistematske nomenklature. 2) Čitav niz tvari iz reda spojeva sa kondenziranim prstenima, posjeduju nespretna i neupotrebljiva imena. Iz tih je razloga uveden veliki broj trivijalnih imena, što dovodi do suprotnosti sa logičnom konvencionalnom nomenklaturom. Tako se na pr. počelo upotrebljavati ime »pidin« i »dipidin« za spojeve, koji imaju piperidinske prstene. 3) Postoje poteškoće za davanje brojeva ugljikima u spojevima s nekoliko kondenziranih prstena.

Ti su razlozi prisilili kemičare, da traže novi sistem za leksikon organske kemije, u kojemu bi se dalo brzo, bez gubitka vremena, naći prema nekom strogo određenom poredku tražena tvar.

Takav novi način predložio je Dyson dne 21. listopada 1946. pa je obećao, da će g. 1954. biti njegovom sistemu obrađena sva literatura do g. 1950., a od g. 1957. novi će leksikon zakašnjavati samo par mjeseci za novim publikacijama. Princip Dysonova sistema je slijedeći: Strukturne formule označuju se nizom linearno poredanih simbola, koji su izabrani od slova i brojeva, a međusobno se odjeljuju zarezima i zagrada prema slijedećim pravilima: 1) Simboli se dijele u pojedine odlomke (sekcije). Svaki takav odlomak znači jednu operaciju. Na pr: C3. 2) Broj , koji stoji poslije slova, a nije odjeljen od njega niti zarezom, a niti s točkom zove se modulant. 3) Broj, koji stoji pred slovom, a nije odjeljen od njega točkom, ili zarezom naziva se lokant. Na pr.: 3-etil-heksan prema Dysonu C63C2. Broj 3 je lokant. Brojevi 6 i 2 su modulanti. Modulant pokazuje broj ugljika u lancu (prstenu), a lokant označuje mjesto u lancu ili prstenu neke funkcije ili grupe.

### Ugljikovodici:

#### Slovo C

označuje ugljikovodik, te stoji pred modulantom koji pokazuje broj ugljika u lancu ili prstenu: Etan C2. Propan C3. Dekan C10. i t. d. Ali metan se ne bilježi na C1, nego jednostavno samo sa C. Ugljikovodici sa razgranjenim lancem označuju se tako, da se najprije daje oznaka za najduži lanac. Zatim se pomoću broja (lokanta) označi mjesto razgranjenja, koje prati slovo C sa brojem (modulantom), a koji prikazuje broj ugljika u sprednom lancu. 2,2-dimetil-5-etil, 7-propil-dekan bio bi prikazan na sli-



### Optička izomerija

+ se označuje sa U1; — sa U2; racemat U3; mezoforna U4.

### Geometrijska izomerija cikloparafina

Sa slovom L bilježe se grupe i atomi, koji su nad ravninom, a slovom R oni, koji su ispod nje.

### Funkcionalne grupe

Spojevi sa kisikom: Kisik označujemo, ako je sam u hidroksilnoj skupini sa Q; u karbonilnoj grupi sa EQ; u epoksi grupi sa AQ; a u karboksilnoj grupi sa X.

### Karbinoli, fenoli, glikoli

Položaj hidroksilne skupine bilježi se prema općenitom pravilu, sa brojem pred slovom Q. Metanol: C. Q; 2-propanol: C3.2Q; glicerol C3.1,2,3Q; hidrokinon: B.1,4Q.

### Eteri

Eteri se prikazuju kao aloksi derivati najdužeg ugljikovog lanca. Oznaka za manji dio spoja stavlja se u zagradu. dietil eter: C2.Q (C2); metil-vinil eter: C2.E.QC.

### Aldehidi i ketoni

Acetaldehid: C2.EQ; acetone: C3.2EQ; acetofenon: B.C2.7EQ.

### Karbonske kiseline

—COOH skupina označuje se kao CX t. j.  $\text{CH}_3 \rightarrow \text{COOH}$ . Octena kiselina: C2.X; izopropionska C3.2CX; malonska: C3.1,3X; ftalna: B.1,2CX. Kod obilježavanja oksikiselina oznaka COOH skupine dolazi prije OH: mliječna kiselina C3.X.2Q.

### Esteri kiselina

Esteri se označuju prema istim principima kao i eteri. Etilni ester propionske kis. C3.X.(C2); metilni ester benzojeve kis. B.(XC2); propilni ester octene kiselina C3.(X.C2).

### Laktoni

Laktoni se prikazuju slovima AX. Lakton maslačne kis. C4.1-4AX.

### Heterociklički spojevi

Oznake za elemente: kisik Q, sumpor S, dušik N. Slovo Z označuje »zamjenu«. Na pr.: ZN znači, da je C u nekom spoju zamijenjen sa N: piridin B.ZN. kinolin K.ZN. tioidifenilamin T.9ZS.10ZN.

### Spojevi s dušikom

—NH<sub>2</sub> grupa označuje se sa slovom N: etilamin C2.N; N-etil propilamin C3.NC2.

### Amidi kiselina

Amidi kiselina označuju se prema istim principima kao i esterima: amid octene kiselina: C2.EQN; N-metilamid izovalerianske kiselina: C4.2C.4EQ.(NC).



### Nitrozo, nitro, azido spojevi

Grupe karakteristične za ove spojeve označuju se na slijedeći način:

$-\text{NO}:\text{N}1$ ;  $-\text{NO}_2:\text{N}2$ ;  $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} :\text{N}3$ ;  $-\text{N}=\text{N}-:\text{N}4$  1-nitrozo-4-nitrobenzol: B.N1.4N2. azobenzol: B $\theta$ .N4. Slovo  $\theta$ , koje stoji s desne strane neke oznake znači »podvostručiti« isti izraz. U našem slučaju azo grupa (N4) posjeduje 2 fenila (B $\theta$ ).

### Azoksi spojevi

Azoksi spojevi označuju se s YQN4: naftalin-azoksi-benzol K.2YQN4(B).

### Sumporni spojevi

Oznake: S (bivalentni na pr.: kod tiola) S, SO S1; SO<sub>2</sub> S2; SO<sub>2</sub>OH S3. Fenil merkaptan: B.S, metil-etil sulfid C2.SC, sulfanilamid B.S2N.4N.

### Spojevi s fosforom i arsenom

Oznake: za fosfor P, za arsen MAS na pr.: fenil fosfin B.P;salvarsan: B.0MAS4.4,10Q.3,9N.

### Ugljikohidrati

glukoza C6.2...6Q.EQ ili skraćeno: G6, EQ  
C6.1-5AQ.1...4,6Q „ G6.1-5AQ (ciklopoluacetalna forma)  
fruktoza: C6.1,3...6Q.2EQ „ G6.2EQ  
C6.2-5AQ.1----4,6Q „ G6.2-5AQ (ciklopoluacetalna forma)

Oznaka G6 označuje spoj sa 6 ugljikovih atoma u lancu povezanih sa 5 hidrosilnih skupina i jednom karbonilnom grupom, koja se notira prema općim principima.

Važnost Dysonova sistema sastoji se uglavnom u tome, što se svi organski spojevi dadu prenijeti zajedno s različitim važnima podacima na kartice, koje su bušene na poseban način. Pomoću specijalnih strojeva (»Facit«, »Multipo«) mogu se ove kartice po želji sortirati. Tako se na pr. mogu prema potrebi izvaditi iz kartoteke sve kartice s podacima o derivatima nekog spoja ili tvari s određenim funkcijama ili fizikalnim konstantama i t. d.

U Zagrebu, zasada ne postoji mogućnost, da se vodi kartoteka za literaturu ili skladište prema gornjem sistemu, ali je to moguće provesti u manjem opsegu, t. j. mogu se na običnim kartonima pisati Dysonovi simboli mjesto formula ili njihovih imena. Takve se kartice doduše ne mogu mehanički sortirati, ali ih je lakše srediti i s njima se služiti. Osim toga Dysonove se oznake mogu upotrebiti za kemijsku stenografiju. Nesumnjivo je mnogo jednostavnije i brže upotrebljavati za označivanje spojeva konvencionalna slova i brojeve, nego se služiti dugačkim imenima, odnosno strukturnim formulama.

Upotreba Dysonovog načina označivanja tvari važna je i iz didaktičkih razloga, pošto kemičare sili, da dobro nauče organsku kemiju, jer se bez solidnog znanja ne da sa uspjehom ovaj sistem primjenjivati. Ali do izražaja njegove pune vrijednosti doći će tek nakon izlaska »Beilsteina«, sastavljena prema Dysonu.

## LITERATURA

- Anon, Chem. Eng. News, **25**, 847 (1947); Chem. Abs., **41**, 3087 (1947).  
Dyson, A new notation and enumeration system for organic compounds, London 1947.  
Guy, G. Dutton, The chemical Age, **1947**, 251.  
Patterson, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 728 (1947).  
Williams, Analyst, **72**, 156 (1947); Chem. Abs., 4343 (1947).

## RENTGENSKA STRUKTURNA ANALIZA ORGANSKIH SPOJEVA

### I. Određivanje veličine i simetrije molekula

#### Drago Grdenić

Od sviju fizičkih metoda, koje se upotrebljavaju u organskoj kemiji, najviše uspjeha imaju bez sumnje metode rentgenske strukturne analize. Pokazalo se, osobito u posljednje vrijeme, da te metode mogu i u vrlo složenim slučajevima dati jednoznačan i točan odgovor. Takav je na pr. slučaj penicilina, kojem je definitivno određena struktura trodimenzionalnom Fourier-ovom sintezom funkcije elektronske gustoće na osnovu mjerenja interferencije rentgenskih zraka na kristalima rubidijeve soli benzilpenicilina. Prsten  $\beta$ -laktama nesumnjivo je utvrđen kao element strukture složene i asimetrične penicilinove molekule.

Metode rentgenske strukturne analize danas su vrlo savršene<sup>1)</sup>. Usavršavanje i dotjerivanje tih metoda teži svom konačnom cilju: određivanju strukture molekula neovisno od kemijskih metoda. Analiza rentgenskih interferencijalnih maksimuma trebala bi da postane onaj »supermikroskop«, koji bi učinio »vidljivim« međusobne položaje atoma u molekuli. Te težnje potpuno su razumljive, ako se uzme u obzir silne poteškoće i dugotrajnost kemijskih metoda kod složenih organskih molekula. Stvari međutim stoje tako, da do dana današnjega nije rentgenskom analizom određena ni jedna molekularna struktura, a da prije toga nisu organski kemičari dali opću strukturnu shemu. Pomoć rentgenske strukturne analize organskoj kemiji sastoji se dakle u odgovoru na pitanje: potvrđuje li rentgenska interferencija predloženu strukturu ili ne?

U proteklom vremenu od 35 godina od otkrića, učinile su rentgenske metode velike usluge kemiji. Te usluge, međutim, bile su od različitog značaja na područjima anorganske i organske kemije. Na osnovu rentgenografskih istraživanja u mnogome su se promijenila naša shvaćanja anorganskih spojeva. Riješeni su kapitalni problemi anorganske kemije, kao što su struktura silikata, polikiselina, kompleksnih jona i velikog broja minerala. Na rezultatima rentgenske analize anorganskih spojeva izgradila je kristalokemija svoje egzaktne temelje. Njeni dalekosežni zaključci odigrali su veliku ulogu u mineralogiji i geokemiji.

Međutim prilog rentgenske strukturne analize organskoj kemiji postaje od veće važnosti tek u posljednje vrijeme. Premda su organski spojevi bili objektom rentgenske strukturne analize već od samih njenih početaka, ipak je rezultat tih istraživanja bila samo potvrda kemijskih strukturnih formula postavljenih već davno prije. Tetraedrijski ugljikov atom, benzolov šesterokut i drugi elementi strukture organskih molekula, potvrđeni su i izmjereni rentgenskim putem. Istraživanju bili su podvrgnuti spojevi, čija je struktura bila van svake sumnje. No, iako nisu doneseni nikakvi kvalitativni novi rezultati, ipak je sabram kvantitativni materijal od ogromne važnosti. U kemijske strukturne formule uvedena je metrika. Postavljena su pitanja međuatomskih i međumolekularnih raz-

maka. Ti su rezultati bili od bitnog značaja za razvoj učenja o kemijskoj vezi, a kod organskih molekula specijalno o naravi kovalentne veze. Tu se je rentgenska strukturna analiza pokazala nadmoćnom nad drugim na pr. spektralnim metodama, koje su riješile pitanja duljine kemijske veze tek u slučaju vrlo simetričnih molekula građenih od svega nekoliko atoma.

Uskoro nakon uspješnog odgonetavanja strukture nekih jednostavnih spojeva, postalo je jasno, da treba carstvo kristala razdjeliti na dva svijeta: na jonske i na molekularne kristalne rešetke. Tako su se specifičirale metode, diferencirao se način prilaženja s jedne strane anorganskim spojevima, sa heteropolarnim vezama i time i jonskim rešetkama, a s druge strane organskim spojevima sa kovalentnim vezama unutar molekula i prema tome molekularnim kristalnim rešetkama.

Jonskim rešetkama prilazilo se je, što je u osnovnim linijama kod tipičnih jonskih spojeva i potpuno opravdano, sa stanovišta kompaktnog pakovanja kuglica. Tako su riješene strukture elemenata, osobito metala i soli. Nađeni jonski radiji prilično su konstantni u kristalnim rešetkama različitih spojeva. Ti jonski radiji postali su čvrsti oslonac u određivanju strukture jonskih kristala. Njihove su vrijednosti pouzdane zato, jer su dobivene neposrednim mjerenjem periode rešetke.

Molekularne rešetke pokazale su se daleko manje pristupačnima. Međuatomski razmaci u molekuli ne mogu se dobiti neposredno iz periode rešetke, jer molekula može biti prema osnovnim translacijama rešetke nagnuta pod proizvoljnim kutom, a udaljenosti i valentne kuteve tek treba odrediti i o njima prema tome a priori ne možemo ništa reći. Sve, što je u tom pogledu bilo rentgenskoj strukturnoj analizi na raspolaganje, bio je razmak atoma ugljika u diamantu 1,54 Å, valentni kut ugljika u diamantu 109,5°, zatim udaljenost atoma u grafitu unutar sloja 1,42 Å i razmak među slojevima 3,4 Å.

Konačni rezultat rentgenske strukturne analize sadržan je u podacima koordinata atoma, koji nisu vezani operacijama simetrije. To su tako zvani parametri rešetke. Pod koordinatom atoma smatra se srednji položaj atoma, srednji položaj atomske jezgre u kristalnoj rešetci. On se međutim eksperimentalno ne određuje. Rentgenske zrake ne rasijavaju se na jezgrama atoma, nego na elektronima. Iz podataka eksperimenta, putem Fourier-ove sinteze, izračuna se funkcija rasporeda elektronske gustoće u elementarnoj stanici, a time i u pojedinoj molekuli. Koordinate maksimuma te funkcije i jesu tražene koordinate atoma, jer na mjestima gdje se nalazi atom, gustoća elektrona ima neku maksimalnu vrijednost.

Sama Fourier-ova sinteza nebi predstavljala nikakvih poteškoća, kad bi se iz podataka eksperimenta mogle odrediti faze članova u Fourier-ovom redu. Drugim riječima eksperimentat daje samo apsolutnu vrijednost koeficijentata Fourier-ovog reda, dok su nam njihovi predznaci nepoznati. To dolazi otuda, što eksperimentalno mjerimo intenzivnosti rentgenskih interferencionih maksimuma. Te su intenzivnosti proporcionalne kvadratu strukturnih amplituda. Kvadratni korijen pak može biti ili pozitivan ili negativan. Kako su strukturne amplitude upravo koeficijenti u Fourier-ovom redu to je izbor predznaka prepušten nama na volju. Kod visoko simetričnih rešetaka, u kojima su atomi vezani operacijama simetrije, te onda ako ih je malo, možemo taj predznak odrediti pokusom. Treba, naime, za neki broj mogućih i razumnih varijanta strukture, izračunati strukturne amplitude i usporediti ih sa onima, koje su dobivene eksperimentom. U slučaju slaganja predložena varijanta najbliža je realnoj strukturi. Kod velikog broja atoma i kod niske simetrije rešetke, što je baš slučaj kod organskih kristala, bez pomoći neke opće strukturne sheme (a nju nam daje kemijska strukturna formula) izvršiti takvo isprobavanje

gotovo je nemoguće: broj mogućih varianata dat je astronomskom cifrom. Eto, u tome se sastoje poteškoće određivanja strukture molekula bez pomoći klasičnih metoda organske kemije.

Opisana faza istraživanja, poznata pod imenom »probe i pogreške« (»trial and error«), u zajednici sa Fourier-ovom sintezom funkcije elektronske gustoće, konačna je faza rentgenske strukturne analize. Damas je upotunjena i drugim metodama i sve se više razvija zahvaljujući primjeni ili točnih modela molekula ili složenog računskog aparata i moćnih mašina za računanje. Ta faza rentgenske strukturne analize zaslužuje posebnu pažnju i o njoj će biti govora drugi put. Ovaj puta ćemo se sadržati na metodama prve faze rentgenske analize, čiji rezultati često potpuno zadovoljavaju potrebama organske kemije, pa definitivno određivanje strukture nije tada ni potrebno. Metodika te faze strukturne analize, njeni najvažniji rezultati u posljednje vrijeme i jest tema ovog referata. Referat ne pretendira na to, da obuhvati svu noviju literaturu.

Ta prva faza rentgenske strukturne analize sastoji se u određivanju a) dimenzija elementarne stanice, b) broja molekula u elementarnoj stanici i c) prostorne grupe.

U principu mogu se ta tri navedena zadatka riješiti svima u praksi udomaćenim metodama: lauevskom, debyeovskom, braggovskom, metodom kristala koji rotira, kao i svim njenim modifikacijama. Ipak se najviše upotrebljavaju rentgenogrami kristala, koji rotira u određenom intervalu i osobito rentgenogrami snimljeni pomoću Weissenbergovog goniometra. To je zbog toga što organski kristali imaju redovito nižu simetriju, daju veliki broj interferencionih maksimuma, koji se kod svih tih metoda ne daju jednako lako dešifrirati.

Zadatak a) rješava se mjerenjem geometrijskih veličina na rentgenogramu. Međusobni položaj interferencionih maksimuma, dakle tamnih pjega ili linija na fotografskoj ploči ili filmu, ovisi o dimenzijama elementarne stanice. Dimenzije elementarne stanice karakteristične su za svaki pojedini spoj, pa prema tome svaki spoj daje svoj karakteristični rentgenogram. Identifikacija organskih spojeva pomoću debyeograma ne traži veću količinu tvari, nego što je potrebno za određivanje tališta, ne traje mnogo dulje, a sigurnija je.

Nije stoga čudo, da se u posljednje vrijeme sve više upotrebljava taj način identifikacije i ne samo kod čistih tijela nego i kod smjesa. Godine 1945. izašao je u Americi »X-Ray Diffraction Index«, a izdalo ga je »American Society for Testing Materials«, »American Society for X-Ray and Electron Diffraction« i »Institute of Physics«. Indeks sadrži 4.000 karata za 1300 elemenata i spojeva. Za svaku tvar navedene su 3 najjasnije linije, to jest njihov braggovski kut i njihova intenzivnost. Još iste godine izašao je i prvi suplement indeksa sa kartama za još 1500 različitih tvari. O analizi i identifikaciji kemijskih spojeva rentgenskim zrakama vidi prikaz<sup>2)</sup> sa obilnom literaturom. Razvitak organske kemije, a osobito biokemije, pun je primjera identifikacije pomoću rentgenskih zraka, pa ih ne ćemo na ovom mjestu posebno navoditi.

Dimenzije elementarne stanice organskih kristala najlakše se određuju pomoću rentgenograma rotirajućeg kristala. Ta se metoda sastoji u tome, da se na cilindričan film snimaju interferencioni maksimumi, koje daje kristal, koji rotira oko nekog racionalnog smjera to jest stvarnog ili mogućeg rebra na kristalu. U tom slučaju rasporede se interferencione pjege u paralelnim nizovima okomitim na smjer rotacije. Ti su nizovi razmješteni gore i dolje od ekvatorijalnog ili 0-tog niza. Ako je smjer osi rotacije kristala bio na pr. [001] to jest kristal je rotirao oko osi c onda se na ekvatorijalnom nizu nalaze pjege interferencije, čiji su lauevski indeksi

interferencije  $hk0$ , a više i niže od njega su pjega sa indeksima  $hk1$  i  $hk1$ ,  $hk2$  i  $h\bar{k}2$  i t. d. (Tako zvani uslov Polanyi-a). Iz razmaka između nizova pjega može se izračunati brd elementarne stanice. Ako je na pr. kristal rotirao oko osi  $c$ , pa ako su na filmu razmaka između  $n$ -tog i  $(n-1)$ -tog niza jednaki  $e_n$ , ako je radij cilindrične kamere  $r$  i upotrebljene zrake valne dužine  $\lambda$  onda je perioda rešetke po osi  $c$  jednaka:

$$c = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \left[ \arctan \frac{e_n}{2r} \right]}$$

Isto se tako odrede periode rešetke uzduž smjerova  $a$  i  $b$ . Volumen elementarne stanice izračuna se iz bridova  $a$ ,  $b$  i  $c$ , te kuteva  $\alpha$   $\beta$  i  $\gamma$  u općem slučaju (triklinskom) po formuli za kosokutni paralelepiped, a za slučaj rompskog kristala volumen  $V = abc$ .

U elementarnoj stanici molekularne kristalne rešetke može biti samo cijeli broj molekula. Osim toga podliježe taj broj i nekim ograničenjima u slučaju da rešetka ima izvjesne elemente simetrije. Ako je broj molekula u elementarnoj stanici  $Z$ , i ako je volumen elementarne stanice  $V \text{ \AA}^3$ , a  $N$  Avogadrov broj i  $\rho$  specifična težina kristala, onda se molekularna težina spoja  $M$  može izračunati po formuli:

$$M = \frac{V \cdot \rho \cdot N}{Z}$$

To znači, da iz podataka od 3 rentgenograma rotirajućeg kristala i specifične težine kristala možemo izračunati molekularnu težinu ili njen cijelobrojni višekratnik. To je jedna od najtočnijih metoda za određivanje molekularne težine, jer se specifična težina kristala i bridovi elementarne stanice mogu vrlo točno mjeriti.)\*

Ima mnogo primjera, koji danas već postaju klasični, a kojima možemo ilustrirati ulogu rentgenskog određivanja molekularne težine. Tako su na pr. J. D. Bernal i D. Crowfoot<sup>3)</sup> odredili veličinu elementarne stanice vitamina  $B_1$ . To je monoklinska stanica sa bridovima  $a = 12,62 \text{ \AA}$ ;  $b = 20,53 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,96 \text{ \AA}$ ; i kut  $\beta = 66^\circ 5'$ . Iz prostorne grupe  $C_{2h}^{52}$ , —  $P_{21/a}^2$  i uz pretpostvku, da je molekula asimetrična u takvoj stanici mogu biti najmanje 4 molekule. U tom je slučaju molekularna težina 358. To se odlično slaže sa molekularnom težinom 355 iz formule  $C_{12}H_{18}O_2N_4S \cdot 2HCl$ , koju je na osnovu kemijskih istraživanja predložio Windaus.

Postavlja se pitanje, sa kakvim uspjehom rješavaju metode rentgenske strukturne analize problem određivanja molekularne težine visokomolekularnih spojeva i polimera. Opće je poznato da je rentgenografskim pu-

\*) Konstante rešetke mjere se u  $\text{\AA}$ . Kod toga kao osnov služe vrijednosti valnih dužina rentgenskih zraka dobivene rentgenskom spektroskopijom, uglavnom mjerenjima Siegbahna. Upotreba  $\text{\AA}$  u rentgenskim mjerenjima osnivala se na uvjerenju, da je 1 kX (jedan kilo-iks) u kom su mjerene rentgenske valne dužine jednak 1 $\text{\AA}$ . Pokazalo se međutim, da tome nije tako, nego da je 1 $\text{\AA}$  nešto veći od 1 kX. Na godišnjoj konferenciji »X-Ray Analysis Group of the Institute of Physics« uz savjetovanje sa »American Society for X-Ray and Electron Diffraction« i sa prof. Siegbahnom došlo je do saglasnosti, da je koeficijent prelaza od jedne jedinice u drugu 1,00202 sa točnošću 0,003%. Kako su valne dužine određene sa točnošću 0,001% to je i njihova vrijednost u  $\text{\AA}$  točna na 0,004%. Redakcija »Acta Crystallographica« smatra, da se mogu u rentgenskim strukturnim radovima upotrebljavati i dalje  $\text{\AA}$ , no da se uvijek navede upotrebljena valna dužina. Ako je metoda vrlo točna, onda se jasno razlika između  $\text{\AA}$  i kX ne može više zanemariti i treba sve vrijednosti dati u kX (J. scienc. Instruments 24, 27 (1947) i Acta Crystall. 1, 46 (1948).

tem riješena struktura mnogih lančastih polimera, kako prirodnih tako i umjetnih, na pr. celuloze, kaučuka i gutaperke, polivinil-hlorida, polivinil-alkohola, poliamida i drugih. Međutim ta su istraživanja dala samo strukturnu jedinicu polimera, no ne njegovu molekularnu težinu. Lako je pokazati, da se međumolekularni razmaci u kristalu odražuju na bližim interferencionim maksimumima, koje određujemo iz tako zvanih interferencija nižega reda, dok međuatomski razmaci, fina struktura dolazi do izražaja u interferencionim maksimumima višega reda, pod većim kutovima k primarnom snopu zraka. Prema tome će se duljina rastegnuto polimerovog lanca moći mjeriti pomoću interferencionih maksimuma malo otklonjenih od primarnog snopa zraka, što predstavlja ogromne eksperimentalne teškoće. Tek u posljednje vrijeme u cilju ispitivanja mišićnih i nervnih tkiva, uopće fibrilarnih bjelančevina, i drugih vlaknastih tekstura, razvile su se metode mjerenja »pod malim kutem rasijavanja«. O tome vidi informativne članke pod <sup>4)</sup> sa literaturom.

Mnogo više uspjeha postigla je rentgenska strukturna analiza u određivanju veličine i molekularne težine globularnih bjelančevina. Najtočnije vrijednosti za molekularne težine tih tijela dobivene su rentgenskim putem. Rentgenska istraživanja bjelančevina nada sve su zanimivo poglavlje eksperimentalne analize. Iscrpni pregled tih istraživanja naći će čitaoci u informativnim člancima I. F a n k u c h e n a<sup>5)</sup> i D. C r o w f o o t<sup>6)</sup> sa literaturom.

Ovom prilikom treba bezuvjetno istaknuti rezultate istraživanja kristala konjskog methemoglobina. Ta su istraživanja otpočela već pred desetak godina. Sintezu svih pojedinačnih rezultata kroz taj period objavili su J. B o y e s - W a t s o n, E. D a v i d s o n i M. F. P e r u t z g. (1947?). Kako si nismo odredili zadatak, da govorimo o strukturnim pitanjima molekule, referirat ćemo na ovom mjestu samo o obliku i veličini hemoglobinove molekule. Citirani istraživači našli su monoklinsku elementarnu stanicu sa bridovima:  $a = 110 \text{ \AA}$ ,  $b = 64 \text{ \AA}$ ,  $c = 54 \text{ \AA}$  i  $\beta = 110^\circ$ . Kristali konjskog methemoglobina pripadaju klasi monoklinske hemimorfije i prostornoj grupi  $C_2 - C_2$  sa dvije molekule u elementarnoj stanici. Izgled suhog kristala i iz volumena elementarne stanice dobivena je molekularna težina 66.700, što je upravo toliko, koliko je nađeno iz kemijske analize uz pretpostavku da molekula hemoglobina sadrži 4 atoma željeza. Ni S v e d b e r g-ova vrijednost 69.000, dobivena ultracentrifugom, nije daleko od toga. Molekula ima oblik plosnatog valjka diametra  $57 \text{ \AA}$  i visine  $34 \text{ \AA}$  sa malo ispupčenim osnovkama. U navedenoj prostornoj grupi moraju biti 4 molekule, ako se molekule nalaze u općim položajima to jest ne nalaze se na elementu makrosimetrije. Kako su pak nađene samo dvije, slijedi iz toga, da i molekule methemoglobina imaju neki element simetrije. Kako u klasi  $C_2$  to može biti samo os simetrije drugoga reda slijedi, da se i molekule hemoglobina sastoje iz dvije identične polovice. To je prekrasna potvrda već ranijeg iskustva da se molekula hemoglobina u otopini mokraćevine cijepa na dvije polovine.

Na području istraživanja globularnih bjelančevina nisu izostali ni uspjesi u određivanju veličine i forme molekula virusa. Rentgenska istraživanja virusa datiraju od g. 1935. kad je S t a n l e y u poslao za rukom prirediti kristale virusa duhanskog mozaika. Do danas ispitani su kristali različitih virusa<sup>5)</sup>. U prošloj godnji objavili su J. D. B e r n a l i C. H. C a r l i s l e<sup>8)</sup> istraživanja »turnip yellow mosaic« virusa. Virus kristalizira u teseralnom sustavu sa osam molekula u elementarnoj stanici, čije je brid  $706 \pm 11 \text{ \AA}$ . Stanica sadrži 8 molekula, koje su slično razmještene kao atomi ugljika u kristalu diamanta. Razmak od centra do centra molekule je  $306 \text{ \AA}$ , a sloj vode među molekulama debeo je  $78 \text{ \AA}$ . Osobito treba



istaknuti, da mjerenje ovako velikog perioda rešetke (706 Å) znači ogroman napredak metodike malih kuteva difrakcije.

Forma kao i veličina elementarne stanice često jednoznačno potvrđuju ili opovrgavaju strukturu molekule predloženu na osnovu kemijskih istraživanja. Odrediti formu molekule pomoću forme kristala, dakle na osnovu goniometrijskih mjerenja, bio je san kristalografa i kemičara do otkrića rentgenske strukturne analize. »Topički parametri« Grotha kao i njegova »Chemische Kristallographie« u 5 svezaka svjedoče, koliko se očekivalo od kristalografskih mjerenja. No, iako se na osnovu kristalografskih mjerenja može stvoriti zaključak o formi elementarne stanice, ne može se ništa reći o njenoj apsolutnoj veličini, a jedino ona može dati odgovor, koji se odnosi na formu i veličinu molekule. Tako su sva ta nastojanja kristalokemije prošlog stoljeća dobila svoje neočekivano rješenje primjenom rentgenskih zraka. Vidi o tome lijepi prikaz u predavanju J. D. Bernala<sup>9)</sup>.

Kako smo vidjeli rentgenska strukturna analiza daje na osnovu razmjerno jednostavnih mjerenja apsolutnu veličinu elementarne stanice. Kako elementarna stanica sadrži cijeli broj molekula, mogu se povući dosta sigurni zaključci o veličini i formi molekule čija kemijska formula nije još sa sigurnošću ustanovljena. U tom pogledu imamo u povijesti organske kemije i biokemije mnogo primjera. U stvari su i svi radovi na rentgenskom istraživanju organskih molekula, u njenoj ranijoj razvojnoj periodu, tako i završavali: elementarna stanica ima te i te dimenzije, pa prema tome, vrlo je vjerojatno, da molekula ima takvu i takvu formu. Ilustrirat ćemo to na primjeru određivanja elementarne stanice naftalina i antracena. I naftalin i antracen kristaliziraju u monoklinskim kristalima. Njihove elementarne stanice imaju istu formu, a dimenzije su za naftalin  $a = 8,34 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,98 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,68 \text{ \AA}$ , a za antracen  $a = 8,58 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,18 \text{ \AA}$ . Jasno se vidi, da je elementarna stanica antracena dulja u smjeru  $c$  za  $2,5 \text{ \AA}$ , dok su ostali bridovi gotovo isti. To je upravo širina benzolovog šesterokuta. I naftalinova i antracena molekula razmještene su dakle na isti način, uzduž smjera [001], pa se je različita duljina njihova odrazila u povećanju brida  $c$ . Na isti se način može zaključivati i kod molekula nepoznate strukture.

Ta metoda traži poznavanja duljine kemijskih vezova, koji se pretpostavljaju u predloženoj strukturi. Pomoću tih međuatomskih razmaka postavlja se model molekule i ispituju se mogućnosti pakovanja toga modela u nađenoj elementarnoj stanici.

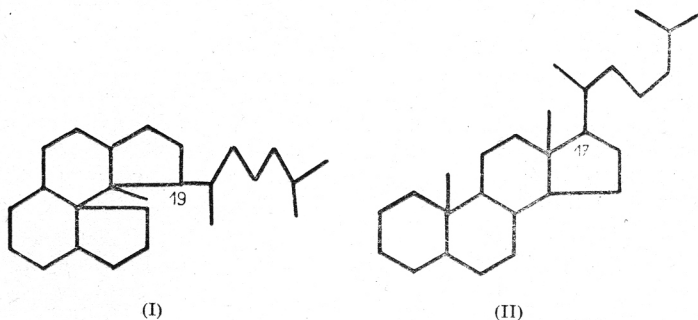
Danas nije više teško postaviti takav točni model molekule. Kao rezultat velikog broja ispitivanja međuatomskih razmaka, i to ne samo rentgenskim metodama, stoje nam na raspolaganje vrijednosti duljina kemijskih veza za različite slučajeve jednostavnih i složenih struktura. Na osnovu teoretskih razmatranja, u prvom redu na osnovu razmatranja valne mehanike, postavljena su pravila za ovisnost duljine veze o njenom mjestu i funkciji u danoj strukturi. Iscrpan pregled iz toga područja sa tablicama međuatomskih udaljenosti i literaturom nalazimo u monografijama L. Paulinga<sup>10)</sup> i Syrkina i Djatkine<sup>11)</sup>.

Nedavno je D. Crowfoot objavila<sup>12)</sup> funkciju rasporeda elektronske gustoće u molekuli vitamina D, dakle potpuno određivanje strukture rentgenskom analizom. To je lijep uspjeh rentgenske strukturne analize, ako se uzme složenost i asimetričnost molekule vitamina D. No i taj rezultat ima svoju dugogodišnju historiju. Ta klasa biološki važnih spojeva, klasa sterina, ispituje se rentgenskim metodama već davno. Baš primjeni tih metoda možemo dijelom zahvaliti odgonetavanje strukture sterinovitih molekula. Zato ćemo navesti primjer, koji po datumu nije



najnoviji no prekrasno ilustrira način, kako se iz veličine elementarne stanice može odrediti forma molekule.

Po Wieland i Windausu imali bi sterinij strukturni skelet (I). J. D. Bernal<sup>18</sup>) odredio je elementarnu stanicu holesterina  $a = 9,75 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4 \text{ \AA}$ ,  $c = 39,1 \text{ \AA}$ . Bernal je zaključio, da bi molekula sa formulom (I) bila prekratka za nađenu stanicu. Brid  $b$  je najkraći, što dokazuje, da molekule leže u plohi (010). On dalje zaključuje, da molekula mora imati duljinu oko  $17\text{--}20 \text{ \AA}$ , širinu  $7,2 \text{ \AA}$  a debljinu  $5 \text{ \AA}$ , i predlaže položaj metil-heptila na ugljiku (17) a ne na (19). I zaista, kad je konačno utvrđena konstitucija Dielsovog ugljikovodika kao ciklopentenofenamtrena, postavio je Wieland konačnu formulu (II), koja je zadovoljavala svim kemijskim



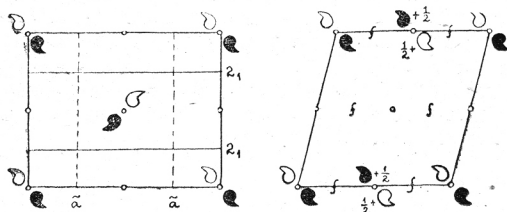
i kristalografskim zahtjevima. O razvitku i uspjesima rentgenske strukturne analize na području sterina vidi iscrpan prikaz od D. Crowfoot<sup>14</sup>).

Pitanje odnosa simetrije molekule i simetrije kristala bez sumnje je jedno od najviše tretiranih pitanja organske kristalokemije. Od velike je važnosti bilo pitanje, kako se organske molekule, kao složene prostorne građevine, pokoravaju zakonima simetrije kristalne rešetke, tako zvanim zakonima mikrosimetrije, simetrije diskontinuuuma. Zakoni simetrije rešetke otkriveni su mnogo prije (E. S. Fjodorov i A. Schoenflies, g. 1890—1894) nego li su potvrđeni rentgenskom interferencijom. Na osnovu tih zakona mogu postojati samo 230 prostornih grupa simetrije i ništa više. Koliko je ogromno značenje radova Fjodorova i Schoenfliesa može se ocjeniti tek danas, kad je pred nama već hiljade struktura određenih rentgenskim putem. Zakoni prostornih grupa simetrije otkriveni genijalnom spekulacijom ne samo da su potvrđeni rentgenskim zrakama, već su oni otvorili puteve rentgenskoj strukturnoj analizi. Određivanje prostorne grupe kristalne rešetke sastavni je dio svake rentgenske strukturne analize.

Prostorna grupa (simetrije) je kombinacija elemenata simetrije razmještenih po određenim zakonima u prostoru. Čisto teoretski može se shvatiti prostorna grupa kao beskonačni prostor, koji posjeduje svojstva simetrije. Ako u takvom prostoru zamislimo materijalnu točku, na bilo kom njegovom mjestu, djelovat će na točku operacije simetrije tako, da će točka zauzeti mjesta u uzlovima rešetke. Ta rešetka u općenitom slučaju neće biti primitivna već složena rešetka, to jest sastavljena od više primitivnih rešetaka složenih jedna u drugu. Elementi simetrije, koji sačinjavaju prostornu grupu centar su simetrije, ravnina simetrije, osi simetrije drugog, trećeg, četvrtog i šestog reda, ravnine simetrije sa klizanjem i helikoidalne osi drugog, trećeg, četvrtog i šestog reda, te inverziona os

trećega i šestoga reda. Najmanja jedinica rešetke, koja posjeduje sve elemente simetrije date prostorne grupe, elementarna je stanica rešetke. Čitava dakle rešetka nastaje operacijom translacije elementarne stanice za cijeli broj perioda translacije — bridova elementarne stanice — u sva tri smjera.

Među prostorne grupe, u kojima najčešće kristaliziraju organski spojevi, spada monoklinska holodrijska grupa  $C_{2h}$ . Neka nam ona posluži kao primjer. Elementarna stanica te grupe primitivna je Bravaisova stanica sa centrima simetrije, helikoidalnim osima drugoga reda okomitim na ravnine simetrije sa klizanjem. Centar simetrije  $C_i$  je takva operacija simetrije, koja svakoj točki sa koordinatama  $x, y, z$  dodijeli točku sa koordinatama  $-x, -y, -z$ . Helikoidalna os simetrije drugog reda u smjeru  $[010]$  takva je operacija simetrije, koja svaku točku, čije su koordinate  $x, y, z$ , preobrazi u točku sa koordinatama  $-x, y + \frac{1}{2}, -z$ . Ta se operacija dakle sastoji u zakretanju točke za  $180^\circ$  i pomakom za polovinu periode rešetke u smjeru osi, u našem primjeru osi  $b$  (koordinate  $x, y, z$  imaju periode rešetke kao jedinicu dužine). Ravnina simetrije sa klizanjem u smjeru  $[100]$  operacija je simetrije, koja svaku točku sa koordinatama  $x, y, z$  preobrazuje u točku sa koordinatama  $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z$ . To je dakle takva operacija simetrije, koja odrazuje točku i pomakne je u našem primjeru uzduž osi  $a$  za polovicu periode. Ravnina simetrije sa klizanjem siječe u našoj grupi periodu  $b$  na  $1/4$  razmaka. Kombinacija navedenih operacija simetrije i sačinjava našu prostornu grupu, koja se po internacionalno prihvaćenoj simbolici označava sa  $P2_1/a$ . Na slici 1. prikazujemo projekcije



Sl. 1

elementarne stanice sa elementima simetrije prostorne grupe  $P2_1/a$  na plohu  $(001)$  i na plohu  $(010)$ . Nesimetrična molekula prikazana je zarezom, koji je s jedne strane crn, a s druge bijel. Lako se na slici može provjeriti, da će se takva asimetrična čestica na taj način smjestiti u rešetci. Ravnina simetrije sa klizanjem označena je simbolom  $\bar{a}$ , a helikoidalna os sa  $\sim$ . Za takvu asimetričnu česticu kaže se, da se nalazi u općem položaju, jer ni jedna njena koordinata ne leži na ni jednom elementu makrosimetrije, u našem slučaju centru simetrije. Onda, kad se čestica nalazi u općem položaju, tada ona ima maksimalnu kratnost. U našem slučaju je kratnost 4, jer iz točke u općem položaju nastaju još tri točke u elementarnoj stanici. Iz toga slijedi i ovo pravilo, koje nema iznimke: ako je dokazana holodrijska grupa  $C_{2h} - P2_1/a$  i ako su u elementarnoj stanici nađene dvije molekule, onda te molekule ne mogu biti asimetrične, već posjeduju centar simetrije. One u rešetki leže na centru simetrije, simetrija rešetke je ujedno i simetrija molekule. Pokazat ćemo to kasnije na primjeru. Također ćemo pokazati, da ne vrijedi obrnuto, to jest ako molekula ima centar

simetrije i ako kristalizira u grupi  $C_{2h}^5$ , iz toga još ne slijedi, da mora zauzeti položaje u centrima simetrije, već može kristalizirati u općem položaju, sa kratnošću 4.

Već se iz ovoga vidi, koliki značaj ima za određivanje strukture molekule točno ustanovljenje prostorne grupe. Prostorna grupa može se odrediti rentgenskim putem, iz opće interferencione slike, no ne uvijek jednoznačno. Zato se danas kod stukturnih istraživanja traži, da se u dvojbjenim slučajevima kao dokaz odabrane prostorne grupe podnesu i druga fizikalna svojstva kao na pr. optička aktivnost, piroelektricitet i dr. Pokazat ćemo ukratko, kako se može rentgenskim putem odrediti prostorna grupa kristala.

Već je Laue nakon otkrića rentgenske interferencije na kristalu pokazao, kako se mogu interpretirati interferencijski maksimumi na prostornoj (kristalnoj) rešetki. Ako naime definiramo prostornu rešetku sa bilo koja tri nekonplanarna vektora,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  po kojima su atomi razmješteni u tri različite periode  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , onda možemo reći da postoji uslov da dođe do interferencionog maksimuma u datom smjeru onda, ako se zrake rasijane atomima po smjeru  $a$  razlikuju u putu za  $h$  valnih dužina, u smjeru  $b$  za  $k$  valnih dužina, a u smjeru  $c$  za  $l$  valnih dužina, gdje su  $h$ ,  $k$ ,  $l$  cijeli brojevi. Prema tome svaka pjega na rentgenogramu definirana je sa tri broja  $hkl$ , sa tri lauevska indeksa interferencije. Kasnije je Bragg pokazao, da se rentgenska interferencija može jednako dobro interpretirati tako, da se svaki interferencijski maksimum  $hkl$  shvati kao refleksija na plohama rešetke, čiji su milerovski indeksi ( $hkl$ ).

Pri interferenciji na primitivnoj rešetki, na primjer triklinskoj, kod koje se u uglovima paralelepipeda nalaze istovrsni atomi, postoje svi maksimumi  $hkl$ . U složenim rešetkama ne postoje svi, nego neki zakonomjerno iščezavaju, ili kako se kaže »pogašeni« su. Po pogašenim maksimumima i određujemo prostornu grupu. Ako je naime rešetka složena tako, da je u primitivnu rešetku umetnuto  $n - 1$  atom sa koordinatama  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  (u dijelovima periode) onda se amplituda rasijanih rentgenskih zraka jednom elementarnom stanicom može izraziti kao strukturalna amplituda  $F(hkl)$  pomoću lauevskog sumiranja:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{j=n} f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

gdje je  $f_j$  tako zvana atomska amplituda  $j$ -tog atoma, određena kao i strukturalna amplituda elektronom kao jedinicom, koji rasijava po klasičnim zakonima. Uzmimo dalje kao primjer, da složena rešetka ima helikoidalnu os drugoga reda, kao što je to na pr. slučaj kod grupe  $C_{2h}^5$  to jest dva atoma koja su njome povezana imaju kordinate  $x$ ,  $y$ ,  $z$  i  $-x$ ,  $y + \frac{1}{2}$ ,  $-z$ , onda je lako izračunati da za sve interferencije tipa  $0k0$  gornji izraz  $F(0k0) = 0$  onda kad je  $k = 2n + 1$ , to jest pogašene su sve interferencije sa neparnim  $k$ . Potrebno je dakle svim pjegama na rentgenogramu odrediti indekse interferencije, ustanoviti pogašenja i tako odrediti prostornu grupu.

Na nekoliko primjera pokazat ćemo, kako određivanje prostorne grupe može dati konačni odgovor o simetriji molekule. Već smo pokazali na primjeru methemoglobina, čije molekule leže na osi drugog reda u kristalnoj rešetki i prema tome imaju taj element simetrije i kao slobodne molekule. Taj je zaključak donesen na osnovu jednoznačnog određivanja prostorne grupe  $C_2 - C_2$ .

Difenil-živa  $C_6H_5 \cdot Hg \cdot C_6H_5$  kristalizira u monoklinskim holodrij-skim prizmama u prostornoj grupi  $P2_1/a$  sa dvije molekule u elementarnoj stanici<sup>15</sup>). Kako je kratnost te grupe 4, moraju te dvije molekule biti smještene u centrima simetrije, dakle i same imaju centar simetrije. To znači, da je valentni kut živinog atoma  $180^\circ$ , a oba benzolova prstena nalaze se u jednoj ravni.

Zanimiv je slučaj sa ciklooktatetraenom  $C_8H_8$ . Na osnovu kemijskih svojstava zaključujemo, da njegova molekula nije ravna. Ona naime nema aromatski karakter, već se ponaša kao svaki nezasićeni spoj sa pravim dvostrukim nekonjugiranim vezovima. Preostaju još tri prostorne konfiguracije koje mogu zauzeti atomi u molekuli ciklooktatetraena: a) forma »kruna«, svi atomi vezani u *trans* položaju, b) forma »kolijevke«, svi atomi vezani u *cis* položaju; c) forma »sedla«, atomi vezani naizmjenice u *cis* i *trans* položaju. Ranija spektralna istraživanja dala su rezultate u korist »sedla«, t. j. *cis-trans* konfiguracije. Rentgenska strukturna istraživanja koja je proveo H. S. Kaufman, I. Frankuchen i H. Mark<sup>16</sup>) na zamrznutom ciklooktatetraenu (taj je spoj zlatnožuta tekućina sa ledištem  $-70^\circ$ ), pomoću metode Debye-a, pokazala su da kristali imaju rompsku hemimorfnu prostornu grupu  $C_{2v}^{17}$ —Aba, sa 4 molekule u elementarnoj stanici. Ova prostorna grupa ima kratnost 8, pa prema tome slijedi, da molekule ciklooktatetraena leže na jednom elementu makrosimetrije u rešetci. Taj element može biti samo os drugog reda, jer grupe  $C_{2v}$  nemaju centra simetrije, a imaju samo os simetrije. Otpada dakle mogućnost *cis-trans* konfiguracije molekule. Po mjestu, koje stoji molekulama na raspolaganje, odabire autor *cis-formu* (»kolijevku«), a odbacuje *trans-formu* (»krunu«).

Nedavno su ispitani ponovno kristali azulena  $C_{10}H_8$ , tog zanimivog spoja sa kondenziranim nezasićenim prstenima od 7 i 5 članova<sup>17</sup>). Pokazalo se, da raniji rezultati po kojima bi molekula morala imati ravninu simetrije<sup>18</sup>) nisu točni. Rešetka ima prostornu grupu  $C_{5h}^{19}$ — $P2_1/a$  sa dvije molekule u elementarnoj stanici. Molekule bi prema tome morale imati centar simetrije, što je nespojivo sa strukturnom formulom dobivenom na osnovu kemijskih istraživanja. Zanimivi će biti rezultati potpune strukturne analize.

Osnovni i prvi radovi na problemu simetrije molekule u kristalnoj rešetci su radovi K. Weissenberga<sup>19</sup>). U stvari se njegovo shvaćanje može prikazati tako, kako smo to u navedenim primjerima određivanja molekularne simetrije i učinili. S tom razlikom što se Weissenberg služio svojom terminologijom. On polazi od pojma »dinada«, koju definira kao grupu čestica sa svojstvom, da su sve čestice u grupi međusobno jače povezane, nego bilo koje dvije čestice, koje pripadaju različitim grupama. Dinada mogu biti grupe čestica, vrpce, slojevi ili rešetke. Dinada može biti molekula ili više molekula povezanih simetrijom, što u tom slučaju za Weissenberga znači »asocijaciju«. »Mikrodinada« može biti molekula ili dio molekule. Tako je u slučaju difenil-žive mikrodinada fenilna grupa i živin atom, koji se putem simetrične operacije helikoidalne osi drugog reda slaže u vrpčastu dinadu. Vrpčasta dinada prelazi u mrežu putem ravnine simetrije sa klizanjem, koja opet translacijom daje rešetku. Ideje Weissenberga imale su veliki uticaj na starije strukturne radove na području organske kemije.

Ostao je međutim neriješen problem zbog čega i u kojim slučajevima simetrične molekule gube svoju simetriju u kristalnoj rešetci. Tim se pitanjem Weissenberg nije bavio. Ta je činjenica zaista neočekivana i u starijim radovima naći ćemo često, da se molekulama, koje su po

kemijskoj strukturalnoj formuli nedvojbeno simetrične osporava simetrija, a time i strukturalna formula, jer u kristalnoj rešetci ne zauzimaju odgovarajući stepen simetrije. Tako na primjer visoko simetrični benzol (molekularna simetrija  $D_{6h}$ ) kristalizira u rompskim kristalima, sa grupom  $D_{2h}^{15}$  i u rešetci zauzima samo centar simetrije, a odbacuje 7 ravnina simetrije, jednu heksaguru i 6 digira. Slično je sa mnogim benzolovim derivatima. Tako heksaklorbenzol kristalizira monoklinski u  $C_{2h}^5$  i sačuva samo centar simetrije. Isto vrijedi i za durol. Heksametil-benzol, kristalizira triklinski i ostaje mu samo centar simetrije. Pirenova, visoko simetrična, ravna kondenzirana aromatska molekula kristalizira u rešetci  $C_{5h}^5$ , sa 4 molekule u elementarnoj stanici, kako je to pokazao J. M. Robertson i J. G. White<sup>20</sup>). Molekula pirena »gubi« dakle sve svoje elemente simetrije, čak i centar simetrije i zauzima opći položaj u rešetci. Potpuno određivanje strukture (Fourier-sinteza) pokazalo je, da molekula u rešetci, nije u stvari izgubila svoju simetriju, no njena se simetrija ne podudara sa simetrijom rešetke, sa simetrijom kristala.\*)

Postavlja se sad pitanje: »Kada, u kojim slučajevima »gube« organske molekule svoju simetriju u kristalnoj rešetci? Zašto molekule u kristalu ne zauzmu one položaje, koji odgovaraju njihovom stepenu simetrije? Na to je pitanje odgovorio prvi A. I. Kitajgorodskij svojom teorijom pakovanja organskih molekula u kristalu, svojom »organskom kristalokemijom« (vidi lijepi prikaz pod <sup>22</sup>). Kitajgorodskij pošao je sa stavovišta, da su molekularne rešetke također građene po principu kompaktnog pakovanja molekula. Molekule će onda sačuvati svoju simetriju u rešetci, ako to ne ide na štetu kompaktnosti rešetke. Da dokaže svoju pretpostavku, morao je Kitajgorodskij pokazati, da molekularne rešetke imaju veliki koeficijent pakovanja. No to je povuklo sa sobom zadatak određivanja vlastitog volumena organskih molekula u rešetci, a taj se volumen bez točnog poznavanja međumolekularnih ili van der Waalsovih radija ne može izračunati. Međumolekularni radiji bili su osobito kod ugljika i vodika vrlo slabo poznati. Na velikom broju molekula odredio je Kitajgorodskij molekularni radius za ugljik 1,72 Å, a za vodik 1,17 Å. Dobiveni koeficijenti pakovanja kreću se od 0,6 do 0,8. Oni su prema tome vrlo veliki, ako se uzme da organske molekule imaju nepravilnu formu. (Kod kompaktnog kubičnog i heksagonalnog pakovanja kuglica koeficijent je 0,74). Iz toga slijedi, da se molekule pakuju tako, da izbočeni dio jedne molekule prijanja uz udubljeni dio susjedne molekule. Taj način pakovanja isključuje pakovanje molekula putem ravnine simetrije i putem osi drugog reda. Prema tome neće sve prostorne grupe biti podesne za organske spojeve. Dubokom analizom prostornih grupa dolazi Kitajgorodskij do zaključka, da organski spojevi moraju kristalizirati pretežno u nekoliko tipičnih grupa, dok veliki dio prostornih grupa uopće ne ulazi u obzir za organske spojeve. Provodeći statistiku organskih spojeva po prostornim grupama, a služeći se također tablicom W. Nowackog<sup>23</sup>), mogao je Kitajgorodskij utvrditi da se od 744 ispitanih spojeva, 127 ne pokorava njegovim pravilima. On je uvjeren da od tih 127 spojeva ima 120 pogrešno određenu prostornu grupu<sup>24</sup>). I zaista,

\*) Postoje i slučajevi, gdje molekule ili radikali zauzimaju u rešetci položaje, koji imaju viši stupanj simetrije nego što je njihova vlastita. To je opaženo najprije kod alkilnih grupa. Pojava je objašnjena rotacijom tih radikala ili cijelih molekula u kristalnoj rešetci, kod obične temperature. U posljednje vrijeme taj je problem opet aktuelan u vezi sa ispitivanjima strukture adamantana, hinuklidina i sličnih molekula koja je izveo W. Nowacki<sup>25</sup>). W. Nowacki zastupa mišljenje, da se ne radi o rotaciji već o statističkom rasporedu. Mi se ovaj put nećemo zadržati na tom problemu, nego drugom prilikom.

nekih 15 spojeva uzeo je sam u ispitivanje i odredio im prostorne grupe nanovo. Ranija određivanja bila su pogrešna. Istinske prostorne grupe pripadaju kompaktnim grupama Kitajgorodskog.

U zakonima organske kristalokemije, kako ih je formulirao Kitajgorodskij dobila je rentgenska strukturna analiza novu pomoć. Određivanje prostornih grupa ima još jedan moćni kriterij: kompaktnost pakovanja molekula. Kitajgorodskij je pokazao, da se na tom kriteriju može izraditi »geometrijska metoda«, kojom on s uspjehom zamjenjuje dugotrajni »trial and error«. To je veliki prilog metodici rentgenske strukturne analize učinjen za posljednje vrijeme. Zato radovi Kitajgorodskog zaslužuju poseban referat.

#### LITERATURA

- 1) Osnovi metodike rentgenske strukturne analize opisane su u kratko u knjizi: Bijvoet, Kolkmeijer i Mac Gillavry, Röntgenanalyse von Krystallen. Berlin 1940. Knjiga je pisana za kemičare, pa je u njoj navedena opsežna literatura. Vidi također i lijep prikaz A. I. Kitajgorodskog u Успехи химии 17, 287 (1948).
- 2) Annual Reports Progr. Chem., 30, 411 (1933); 44, 275 (1947).
- 3) Nature, 131, 911 (1933).
- 4) E. A. Poraž-Košić, Успехи химии, 16, 313 (1947) sa prevodom predavanja W. Nowackog u Schweiz. Chem. Zeit., 29, 235, 237 (1946).
- 5) Advances in Protein Chemistry. Vol. 2. New York 1945.
- 6) Успехи химии, 15, 214 (1946) ili Chem. Rev., 28, 215 (1941).
- 7) Proc. Roy. Soc., A 191, 83 (1947), sa literaturom ranijih radova.
- 8) Nature, 162, 139 (1948).
- 9) The Past and Future of X-Ray Crystallography. J. Chem. Soc., 1946, 646.
- 10) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. 2nd ed. Ithaca, N. Y. 1944.
- 11) J. K. Syrkini i M. E. Djatkina, Химическая связь и строение молекул. Москва-Ленинград 1946.
- 12) Nature, 162, 608 (1948).
- 13) Nature, 129, 277 (1932).
- 14) Vitamins and Hormones, Advances in Researches and Applications. Vol. 2.
- 15) A. I. Kitajgorodskij i D. R. Grdenić, Известия АН, отделение химических наук, 1948, 262.
- 16) J. Chem. Physics, 15, 414 (1947) i Nature, 161, 165 (1948).
- 17) H. Günthard, P. A. Plattner i E. Brandenberger, Experientia, 4, 425 (1948).
- 18) L. Misch i A. J. A. van der Wyk, cit. po Chem. Zentr., 1939, I, 388.
- 19) Z. Kryst. Min., 62, 13 (1925) i Z. physikal. Chem., A 139, 529 (1928).
- 20) J. Chem. Soc., 1947, 358.
- 21) Helv. Chim. Acta, 28, 1233 (1945), 29, 1798 (1946).
- 22) A. I. Kitajgorodskij, Успехи физических наук, 34, 122 (1948).
- 23) Helv. Chim. Acta, 26, 549 (1943).
- 24) A. I. Kitajgorodskij, Известия АН, отделение химических наук, 1948, 278 sa citatima ranijih radova.

## KRVOTVORNI FAKTORI VITAMIN B-KOMPLEKSA

M. Tkalčić

U posljednjih nekoliko godina opisano je više tvari, koje bi po svojim kemijskim i fiziološkim svojstvima spadale u jednu grupu. Među njima se mogu spomenut: vitamin M, vitamin Bc, *Lactobacillus casei* faktor, *Streptococcus lactis* R. faktor, faktor U, folna kiselina, i norit eluat faktor. Njihovo je zajedničko svojstvo sposobnost, da pospješuju rast bakterija i da stimulatивно djeluju na hematopoezu kod sisavaca. Radi toga su ove tvari važne kod liječenja makrocitnih anemija. Danas se pouzdano znade, da mnoge od ovih tvari imaju sličnu strukturu, ali njihov međusobni odnos još nije točno utvrđen. U pogledu nomen-