

# Mojih pedeset godina kemije\*

D. Grdenić

Zavod za opću i anorgansku kemiju  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu  
Ul. kralja Zvonimira 8, 10000 Zagreb

KUI 15/2000

Prispjelo 22. veljače 2000.  
Prihvaćeno 13. travnja 2000.

Autoru, rođenom 1919., danas profesoru emeritusu Zagrebačkog sveučilišta, otkriće merkuriranog diazometana (1946) bilo je najbolja preporuka za upis u poslijediplomski studij iz kemije organoživinskih spojeva u Institutu organske kemije Akademije znanosti u Moskvi (1946.-1948.), pod vodstvom profesora A. N. Nesmejanova, kojim se ospособio za određivanje molekulske strukture difrakcijom rendgenskih zraka na kristalu, a pod vodstvom profesora A. I. Kitajgorodskog. U Zagrebu (1948.) ostvario je uvjete za nastavak istraživanja, o čemu svjedoči tri znanstvena priopćenja (1949., 1950. i 1952.), kao početak rendgenske strukturne analize u Hrvatskoj.

Do preporoda hrvatske fizike i kemije došlo je osnivanjem (1950.) Instituta "Ruđer Bošković" u Zagrebu (IRB), pod vodstvom Ivana Supeka, profesora teorijske fizike na PMF-u. Suradnicima fakultetskih zavoda, koji su bili izabrani suradnicima IRB-a, bila je odobrena hitna nabava aparata, pribora, kemikalija i časopisa iz inozemstva, dok je IRB bio još u gradnji i dok uvoza sa Zapada još nije bilo. O napretku strukturne analize, koju je vodio autor kao suradnik IRB-a, nakon nabave Weissenbergovog rendgenskog goniometra, svjedoči rješenje molekulske strukture ftaliluree (1953.) i melitne kiseline (1960.), organskih spojeva bez tzv. teškog atoma.

Kao pročelnik Strukturno-anorganskog odjela IRB-a, autor je, pored živine kemije vodio istraživanje tekućo-tekuće ekstrakcije urana i teških metala kelatnim reagensima po njegovoj zamisli, pripravu ultračistog silicija, uzgoj monokristala germanija i silicija iz taline te ADP-a i Seignetteove soli iz otopine, određivanje molekulskog dipolnog momenta, paramagnetizma i primjenu spektroskopije NMR (1958.). Od strukturnih istraživanja autor ističe otkriće Arhimedove antiprizme kao koordinacijskog poliedra u acetilacetonatima četverovalentnih cirkonija, cerija, torija i uranija (1958.), te potvrdu stereokemijske uloge nepodijeljenog elektronskog para u spojevima dvovalentnog kositra (1961.) i trovalentnog antimona (1970.).

Od priloga živinoj kemiji autor ističe otkriće tris(kloromerkurio)oksonijeva klorida (1953.), tris(metilmekurio)oksonijevih soli postojanih u otopini (1958.), te merkuriranog oksonija u alifatskim organoživim spojevima (1983.). Uz to otkriće od "tri žive na jednom kisiku", ističe i otkriće "četiri žive na jednom uglijiku", u K. A. Hofmannovom etanheksamerkarbidu (1898.), kojem je autor sa suradnicima (1974.) odredio formula  $\text{CHg}_4\text{O}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$ . Autor drži da mu je struktura sastavljena od tetraedara  $\text{CHg}_4$  i piramida  $\text{OHg}_3$  povezanih zajedničkim vrhovima.

Obzorni članak *The Structural Chemistry of Mercury*, Quart. Rev. Chem. Soc. (London) 1965., kojim je autor uveo pojam efektivne koordinacije živina atoma i postavio pravila živine strukturne kemije, bio je najviše citirani članak jednog hrvatskog kemičara. Načelom konekcije (1981.), autor je predložio jedinstvenu strukturnu klasifikaciju anorganskih živinskih spojeva.

Činjenice i događaji što ih je autor izložio zajedno sa sjećanjima iz svoje dugodišnje znanstvene i nastavničke djelatnosti (1946.-1996.) prilog su povijesti jednog dijela hrvatske kemije u drugoj polovici minulog stoljeća.

Mojih pedeset godina kemije brojim od rukopisa mog prvog znanstvenog, nikad objavljenog priopćenja. Napisao sam ga 15. rujna 1946. u namjeri da u "Arhivu za kemiju" objelodanim reakciju živina acetamida s diazometanom kojom sam otkrio dotad nepoznat živin spoj empirijske formule  $\text{HgCN}_2$ . Rukopis na hrvatskom, podijeljen na uvodni i eksperimentalni dio s dvadeset pet referencija, još uvijek čuvam.

No prvo da kažem nešto o tome zašto sam upravo živinim acetamidom ušao u kemiju i pretežito se bavio istraživanjem živinskih spojeva.

## Živin acetamid

U ratnim okolnostima, početkom 1942., upoznao sam dr. Tomislava Pintera (1899.-1980.), tada asistenta i honorarnog predavača fizikalne kemije na Medicinskom fakultetu u Zagrebu<sup>1</sup>.

Kao apsolvent kemije na Filozofskom fakultetu u Zagrebu, na Pinterov prijedlog, bio sam postav-

\*Na osnovi predavanja što sam ga pod istim naslovom održao u Društvu kemičara Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, 6. studenoga 1996. u dvorani Kluba sveučilišnih nastavnika.



Slika 1 - Tomislav Pinter (1899.-1980.)

Fig. 1 - Tomislav Pinter (1899-1980)

ljen demonstratorom volonterom u kemijskom praktikumu za studente medicine.

Pinter je 1940. otkrio katalitičko djelovanje živina iona na razgradnju heksacijanoferata(II) u vodenoj otopini. Na temelju opažanja da vodena otopina kalijeva heksacijanoferata(II) na svjetlu, uz prisutnost kisika iz zraka, pomodri od nastalog topljivog berlinskog modrila i onda kad sadrži veoma malo živinih iona, Pinter je izradio kolorimetrijsku metodu za određivanje žive u tragovima. Svoju metodu Pinter je primijenio za određivanje žive u mokraći pacijenata liječenih organoživinim diureticima.

Tijekom tih istraživanja Pinter se zanimalo za organoživine spojeve. Njegovu pozornost privuklo je priopćenje o ramanskom spektru živina acetamida u časopisu *Zeitschrift für physikal. Chemie*, 1941. Autori R. Kahovec i K. Knollmüller, tada vođeći u primjeni ramanske spektroskopije za ispitivanje molekulske strukture, zaključili su da Ramanov spektar kristalnog živinog acetamida ne potvrđuje njegovu općenito prihvaćenu formulu  $\text{CH}_3\text{CONH-Hg-NHCOCH}_3$ . Zbog toga je Pinter prepostavio formulu  $\text{CH}_3\text{CONH-Hg-CH}_2\text{CONH}_2$  kojom je živin acetamid odredio kao nesimetričan organoživin spoj. Pinter mi je predložio provjeru njegove prepostavke kemijskim putem.

Slobodnu amidnu skupinu u Pinterovoј formuli odlučio sam dokazati metiliranjem diazometanom,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . Taj žuti plin pripremio sam na uobičajen način reakcijom kalijeve lužine s nitrozometilureom koju sam pripravio u tu svrhu. U to sam vrijeme, u lipnju 1942. napokon i diplomirao. Dospio sam ustanoviti da diazometan, uveden u etersku suspenziju živina acetamida, daje narančastožuti talog. Nisam ga istražio, nego sam u rujnu 1942. otisao u partizane.

U kolovozu 1945., kao profesor kemije na tek osnovanoj Višoj pedagoškoj školi u Splitu, vratio sam se u Zagreb, bio izabran asistentom profesoru Gilbertu Flumianiju na Kemijском odsjeku Filozofskog fakulteta i nastavio istraživati moju reakciju živina acetamida diazometanom.

Nakon reakcije, u eterskoj otopini preostao je jedino acetamid. Sva živa bila je u istaloženom spolu koji bi laganim dodirom žestoko eksplodirao, ruka mi je bila odbačena, a porculanski lončić za filtriranje raspršio se u prah. Udjel žive, određen gravimetrijski, točno je odgovarao formuli  $\text{HgCN}_2$ . Vodik u diazometanu zamijenio se živom, novi spoj bio je merkurirani diazometan. Osim analizom, dokazao sam to i izostankom reakcije s difenildiazometanom, koji sam, po Staudingeru, pripravio oksidacijom benzofenonhidrazona. Istovjetan i eksplizivan spoj dobio sam također reakcijom diazometana sa živinim propionamidom, sukcinimidom i benzamidom.

Mojim nalazima potvrdio sam općenito prihvaćenu formulu živina acetamida. Ramanske frekvencije, što se njome nisu dale objasniti, a zbog kojih je Pinter prepostavio vezu živa-ugljik, očito su pripadale međumolekulskim vezama u kristalu, koje sam, 1969., u suradnji s B. Kamenarom, ustanovio određivanjem kristalne strukture živina acetamida<sup>2</sup>.

Tada se već znalo da živin atom ne pravi dvostruku vezu s nekim drugim atomom, nego pravi dvije jednostrukе kolinearne veze putem svojih hibridnih orbitala  $sp$ , pa sam mom spolu prepostavio polimernu strukturu  $-\text{HgC}(\text{N}_2)-$ . Godine 1962. nastavak istraživanja predložio sam ing. Šimunu Nikoliću, kemičaru u tvornici PLIVA, kao temu za njegovu doktorsku disertaciju. Nažalost, on je slijedeće godine preminuo.

Ipak, moj merkurirani diazometan nije ostao nepoznat. Njegovu pripravu reakcijom diazometana živinim acetatom, a ne acetamidom, 1971. objavio je J. Lorberth, profesor na Sveučilištu u Marburgu, u časopisu *J. Organometall. Chemistry*, 1974. Izvjestio sam ga pismom o mom otkriću tog spoja prije dvadeset osam godina.

Nekoliko godina nakon rata nije bilo mogućnosti za postdiplomski studij na jednom od zapadnoeuropskih ili američkih sveučilišta, a izgledi za takav studij na sovjetskim sveučilištima bili su veoma mali. Ipak, pripremao sam se za odlazak u Moskvu, i prije svega, proučavao priopćenja o istraživanjima organoživinih spojeva koja je vodio profesor i akademik Aleksandr Nikolajevič Nesmejanov (1899.-1980.) u Institutu organske kemije Sovjetske akademije znanosti kojem je bio na čelu. Upućenost u njegovo područje, kao i moje iskustvo u radu sa živinim acetamidom i otkriće merkuriranog diazometana, smatrao sam najboljom preporukom profesoru Nesmejanovu da me primi za suradnika.

Moje se očekivanje ispunilo. Bio sam službeno upućen na "usavršavanje" u Sovjetski Savez i u listopadu 1946. našao se u Moskvi na brizi Ministar-



Slika 2 – Aleksandr Nikolajevič  
Nesmejanov (1899.-1980.)

Fig. 2 – Alexander Nikolayevich  
Nesmeyanov (1899-1980)

stva višeg obrazovanja SSSR-a. Ali, načelnik u Ministarstvu nije kandidate raspoređivao po njihovoj želji i, pored toga, nije bio ovlašten uputiti ih u bilo koji Akademijin institut. Zbog toga se moj privremeni boravak u jednom velikom studentskom domu, koji je nosio naziv *Studgorodok*, Studentski gradić, veoma otegnuo.

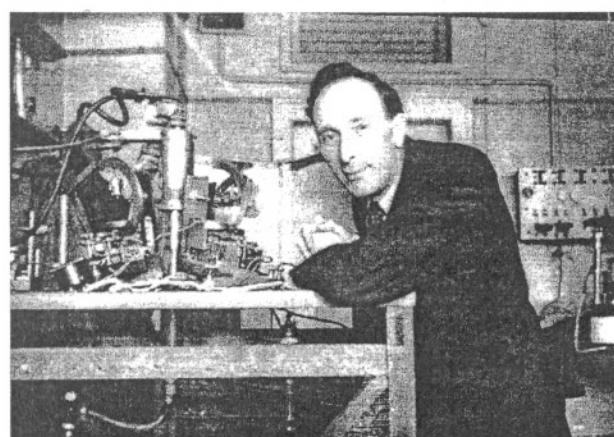
Napokon, zahvaljujući mojoj upornosti, ali i sretnim okolnostima, jednog dana početkom studenoga, uspio sam se javiti profesoru Nesmejanovu i zamoliti ga za razgovor. Sutradan u njegovoj radnoj sobi u staroj zgradi Lomonosovljeva sveučilišta, u kratkom razgovoru, dijelom na ruskom, dijelom na francuskom, došlo je do odluke o mojoj znanstvenoj budućnosti. Kad sam profesoru Nesmejanovu rekao da bih se najradije bavio primjenom fizikalnih metoda u organskoj kemiji, toplo mi je preporučio kristalnu strukturnu analizu difrakcijom rendgenskih zraka, jer da je to metoda kojom se određuje molekulska struktura, pa od te metode u organskoj kemiji valja najviše očekivati. U Institutu da je za tu metodu nedavno osnovao poseban laboratorij i povjerio ga A. I. Kitajgorodskom, doktoru fizike. S radošću sam prihvatio prijedlog Nesmejanova da s Kitajgorodskim određujem kristalnu strukturu organoživinih spojeva, koje će pripraviti po Nesmejanovljevom izboru.

Zbog nestašice prostora Nesmejanov me smjestio u svoju radnu sobu s još jednim od njegovih suradnika. Bio je to Aleksej Haritonovič Homenko, moj vršnjak, Ukrajinac, svestrano obrazovan, nadaren kemičar i umjetnik kemijskog eksperimenta. Maštao je o otkriću kojim bi stekao ugled i prestao živjeti u oskudici. Od njega sam doznao neophodne pojedinosti za rad u laboratoriju, ali i za svagdašnji život u poslijeratnoj Moskvi. No, prije svega naučio

me razgovarati na ruskom, upoznali smo jedan drugog i postali dobri prijatelji.

Nakon kemijskog, slijedio je kristalografski dio posla u malom rendgenskom laboratoriju koji je ujedno bio radna soba Kitajgorodskog. Dvokružni kristalografski goniometar nije mi bio novost. Još kao student dobrovoljno sam se pridružio praktikumu što ga je za studente mineralogije vodio docent dr. Ljudevit Barić (1902.-1984.), istaknuti i tada jedini hrvatski kristalograf. Ali, u snimanje rendgenograma, za mene veliku novost, uputila me *Sara Samsonovna Kabalkina*, postdiplomandica Kitajgorodskog, izvrsna fizičarka s diplomom Moskovskog državnog sveučilišta, koja je rješavala kristalnu strukturu 1,5-dikloroaftalena, kao prilog Kitajgorodskijevoj kristalokemiji organskih spojeva. Poslije se istaknula strukturnom analizom uzorka pod veoma visokim tlakom. Njenoj kolegialnosti dugujem moj brzi napredak na području za mene novom.

*Aleksandr Isaakovič Kitajgorodskij* (1914.-1985.), kad me je ljubazno i prijateljski primio u svoj laboratorij, bio je već poznat po "Priručniku za rendgensku strukturnu analizu", Moskva 1940. Na slici 3 iz 1947. vidimo ga uz rendgenski uređaj s kamarama za snimanje monokristala oscilacijom. Jednom od tih kamera snimio sam moje prve rendgenograme. Weissenbergov goniometar bio je u susjednom Institutu opće i anorganske kemije, u laboratoriju profesora G. B. Bokija. U to vrijeme, na načelu gustog slaganja molekula u kristalu organskih spojeva, Kitajgorodskij je osnovao organsku kristalokemiju, nakon što su W. H. i W. L. Bragg, V. M. Goldschmidt, O. Hassel i L. Pauling osnovali anorgansku kristalokemiju. "Kristalnom strukturom vladaju dva boga", govorio bi nam Aleksandr Isaakovič, "bog simetrije i bog gustog slaganja, a u većini struktura drugi nadvrla prvo-ga". Kitajgorodskij je pokazao da svih 230 prostornih grupa ne ispunjava uvjete gustog slaganja. Po-



Slika 3 – Aleksandr Isaakovič Kitajgorodskij (1914.-1985.) u Roentgenskom laboratoriju Instituta organske kemije Akademije znanosti u Moskvi god. 1947

Fig. 3 – Alexander Isaakovich Kitaygorodsky (1914-1985) in the X-Ray laboratory of the Institute of the organic chemistry, Academy of Science, Moscow 1947

dijelio ih je na one kojima je gusto slaganje ostvarivo, na one kojima je ograničeno, ali moguće i na one kojima nije moguće. Njegova *Organičeskaja kristallohimija*, Moskva 1955., te *Molecular Crystals and Molecules*, New York 1971., prva su djela na tom području. Njegova *Teorija strukturnoga analiza*, 1957., bila je preteča izravnih metoda strukturalne analize H. A. Hauptmanna i J. Karlea, nobelovaca 1985., a njegova *Introduction to Physics*, Moskva 1976., dobro mi dođe za bistrenje fizikalnih pojmovima, da navedem najvažnija djela pored niza priopćenja u časopisima<sup>3</sup>. U Akademiju znanosti SSSR-a nije bio izabran ni dopisnim članom.

## Aspirantura

Postao sam aspirantom, to jest, postdiplomcem Akademije znanosti, s obavezom da položim ispite iz dva strana jezika, iz organske kemije kao struke, iz kristalne strukturne analize kao specijalnosti, te iz filozofije. Nakon tri godine branio bih disertaciju i postao kandidat kemijskih znanosti, stupanj koji je na području prirodnih znanosti odgovarao našem doktoratu ili engleskom Ph.D. Viši stupanj u Rusiji bio je doktorat znanosti kao što je u Engleskoj D.Sc.

Prvo sam položio ispit iz francuskog i njemačkog, jezike koje sam učio u gimnaziji, dok sam u engleskom bio samouk. Trebalo je usmeno prevesti odlomak kemijskog teksta, stranog na ruski, i ruskog na strani jezik.

Za ispit iz organske kemije bio je propisan Karerov udžbenik, tada vodeći na sveučilištima diljem svijeta. Rusko izdanje, koje mi i danas dobro dođe, temeljito sam proučio i početkom 1948. ispit položio pred povjerenstvom od tri ugledna organičara, B. A. Kazanskog, D. N. Kursanova i S. S. Novikova, koji su izvrsno ocijenili moje odgovore.

Ispit iz kristalne strukturne analize položio sam pred Kitajgorodskim i I. V. Obreimovim, sjajnim fizičarem, čije sam kolokvije u susjednom Institutu za visoke tlakove redovito posjećivao.

Ispitu iz filozofije, zapravo iz marksizma-lenjinizma, nikad nisam pristupio, niti se za nj pripremao.

Nakon rezolucije Kominformbiroa jedva sam se vratio u Zagreb početkom srpnja 1948., zahvaljujući Nesmejanovu, jer bih inače u Moskvi bio prisilno zadržan do 1955.

U školskoj godini 1947./48. redovito sam slušao Nesmejanovljeva predavanja iz organske kemije studentima Moskovskog sveučilišta. Odlikovala su se jasnoćom i retorikom njegovano ruskog jezika, pa ih je slušati bio pravi užitak. Postala su mi uzorom. Njegovo moderno tumačenje kemijske veze u organskim spojevima bilo je 1949. politički osuđeno kao zapadnjačko, buržoasko i nazadno, zbog čega su Nesmejanov i, osobito njegovi suradnici, imali mnogo neprilika. Na mojim bilješkama Nesmejanovljevih predavanja temeljio sam moja predavanja

iz organske kemije studentima PMF-a u školskoj godini 1949./50. kad sam zamijenio profesora K. Balenovića dok je boravio u Zürichu kod profesora L. Ružičke. Studentima su se svidjela. I danas ih se rado sjećaju.

Kao kemičar na Moskovskom sveučilištu, suradnik profesora N. D. Zelinskog (1861.-1953.), slavnog po istraživanju alicikličkih spojeva i katalize s brojnim učenicima, Nesmejanov se 1929. istaknuo otkrivši merkuriranja aromatske jezgre reakcijom diazonijeve soli sa živinom solju. Otada se posvetio kemiji organoživinih spojeva, a zatim i organskim spojevima koji sadrže vezu ugljika s metalom, metaloidom i s nekim nemetalima. Zajedno s brojnim suradnicima uvelike je pridonio poznavanju tog graničnog područja između organske i anorganske kemije<sup>4</sup>.

## Biginelli i Jenkinsov spoj

Merkuriranje, to jest, uvođenje živina atoma u molekulu organskog spoja, lako se ostvari kod nezasićenih ugljikovodika adicijom dvostrukoj ili trostrukoj vezi. Klorvinilživin klorid,  $\text{Cl}-\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{HgCl}$ , poznat kao Biginellijski spoj, po talijanskom kemičaru koji ga je 1898. pripravio uvođenjem acetilena u solno kiselu otopinu živina(II) klorida, ponaša se dvojstveno ovisno o kemijskim uvjetima: ili kao merkurirani eten, ili kao kompleks živina klorida s etenom. Tom "kvazikompleksnom spoju", kako ga je nazvao, Nesmejanov je htio dozнатi molekulsku strukturu. Strukturalna analiza, koju je analognom bromidu već bio obavio Kitajgorodskij, nije dala konačan odgovor. Kristalići klorida, što sam ih pripravio i ispitao goniometrijski i rendgenogramom rotacije, bili su polisintetski sraslaci, nažalost neupotrebљivi za strukturalnu analizu. Nesmejanov mi je zatim predložio istraživanje bis(klorvinil)žive, Jenkinsova spoja iz god. 1921., koji se dobije simetrizacijom Biginellijskog spoja amonijakom, i koji je kristalan kao *trans*-, a tekuć kao *cis*-izomer. Nažalost, od lijepog kristala preostala je samo bezbojna kapljica: izložen rendgenskim zrakama izomer *trans*- pretvorio se u *cis*.

Kristalna struktura tih spojeva ostala je nedređena, a analogni spojevi supstituiranog acetilena nisu bili istraženi.

Potkraj mog boravka u Moskvi započeo sam strukturalnu analizu kumarinova spoja sa živinim kloridom koji nastaje, po Nesmejanovu, preko dvostrukih veza u laktonskom dijelu molekule. Strukturu je god. 1953. riješio Jurij Timofejevič Stručkov (1926.-1995.), kasnije vodeći ruski "strukturščik". Kao student bez desne ruke, radio je od jeseni 1947. svoj diplomski rad kod Kitajgorodskog, pa smo se dobro upoznali i sprijateljili.

Nakon neuspjeha sa strukturalnom analizom kvazikompleksnih spojeva, Kitajgorodskij je, u dogovoru s Nesmejanovim, predložio određivanje kristalne strukture organoživinih spojeva kao takvih, radi podatka o dužini kovalentne veze živa-ugljik i

o živinom van der Waalsovom radijusu. Ti podaci tada još nisu bili dobiveni kristalnom strukturnom analizom. Smatralo se da položaj ugljikova atoma pored živinog, nije moguće odrediti s obzirom na njihovu moć raspršenja rendgenskih zraka u omjeru 6:80. Osim toga, zbog velikog faktora apsorpcije rendgenskih zraka u kristalu živila spoja, jakosti refleksa nisu se mogle točno mjeriti. Pomnom računskom korekcijom na apsorpciju, to bi se moglo postići, držao je Kitajgorodskij.

## Difenilživa

Izbor je pao na difenilživu. Ovaj put sve mi je išlo od ruke, od priprave i kristalizacije, do snimanja i indiciranja rendgenograma. Po prostornoj grupi simetrije kristalne rešetke bilo je nedvojbeno da je molekula difenilžive centrosimetrična, da valentni kut C-Hg-C iznosi  $180^\circ$ . Naš nalaz Kitajgorodskij je objavio u "Izvještima AN SSSR za kemiju", 1948. Bi-lo je to moje prvo objavljeno znanstveno priopćenje.

Ali do našeg cilja, do određivanja duljine veze C-Hg nismo došli. S pomoću molekulskih kalotnih modela izrađenih od pleksiglasa i podataka o dimenzijama jedinične ćelije, upotrebom *strukturopskateљa*, naprave što ju je Kitajgorodskij konstruirao za proučavanje slaganja molekula na najgušći način, zaključili smo da strukturu difenilžive treba riješiti u tri dimenzije, jer bi u svakoj od tri projekcije uzduž kristalografskih osi došlo do prekrivanja. Bez električkog računala bio bi to mučan i dugotrajan posao. U to vrijeme u SAD-u i Engleskoj, Fourierovu sintezu elektronske gustoće u tri dimenzije računali su pomoću strojeva IBM na bušene kartice. Primjer za to bila je struktura penicilina koju je riješila Dorothy Hodgkin 1944. Kad su mu ta računala postala pristupačna, Kitajgorodskij je 1964. strukturu difenilžive povjerio B. Ziolkowskoj, suradnici iz Poljske. Ali, njoj su se iz otopine uvijek kristalizirali sraslaci. Na njen upit pismom, odgovorio sam joj da sam i ja koji put dobio sraslace zbog nepoznatog uzroka. Bili su dvojnici zakretom oko osi *b* za desetak stupnjeva.

Ipak, difenilživu nisam napustio. Zajedno s B. Kamenarom i A. Naglom, uporabom automatskog difraktometra i električkog računala, odredili smo joj kristalnu strukturu velikom točnošću, s malim indeksom neslaganja od 0,023 i objavili 1977. u *Acta Crystallographica*, časopisu Međunarodne kristalografske unije. Duljina veze C-Hg od 2,085 Å, bio je glavni rezultat tog dugotrajnog nastojanja. U Moskvi, prije trideset godina, taj mi rezultat nije bio pristupačan, pa je Nesmejanov predložio strukturu analizu alkilživinskih halogenida.

## Alkilživini halogenidi

Sjajne listićave tetragonske kristale metilživina klorida, zbog hlapljivosti, trebalo je za snimanja zaštititi celofanskom folijom. Iz podataka o veličini

jedinične ćelije i prostorne grupe simetrije, zaključili smo da su linearne molekule  $\text{H}_3\text{C}-\text{Hg}-\text{Cl}$  smještene paralelno uzduž tetragire, a zbog uskladenog pakiranja susjednih metilnih skupina njihova tetragonska simetrija nije statistički postojala, nije utjecala na difrakciju. Prema tome, za rješenje strukture dovoljno je bila projekcija raspodjele elektronske gustoće na ravninu *ac*, to jest, trebalo je mjeriti jakosti refleksa  $h0l$  i korigirati ih na apsorpciju rendgenskih zraka.

U tu svrhu, po uputama Kitajgorodskog, u mehaničkoj radionici, topnički teodolit prerađili su u spektrometar kojim se, oko zajedničke vertikalne osi, kristal mogao zaokrenuti za Braggov kut  $\theta$ , a ionizacijska komora za mjerjenje jakosti refleksa za kut  $2\theta$ . Prema ocu i sinu Braggu 1913., ukupna jakost refleksa bila mi je razmjerna površini maksimuma na grafikonu koju sam, za svaki pojedini refleks, njih četrdeset, izmjerio planimetrom. Ova klasična metoda mjerjenja refleksa bila je u našem slučaju mnogo bolja od Weissenbergove fotografiske. Uostalom, bila je kasnije potvrđena uvođenjem difraktometra s ionizacijskom komorom ili brojačem. Faktor apsorpcije za svaki refleks izračunao sam po formuli za kristalnu pločicu. Koordinatu *z* živila atoma, o kojem je jedino ovisio predznak strukturnih amplituda, odredio sam prethodno po jakosti refleksa  $00l$ , a Fourierovu sintezu raspodjele elektronske gustoće izračunao sam s pomoću Bevers-Lipsonovih traka. Uzbuden, crtao sam svoje prve konture jednakе elektronske gustoće u dijagramu na kome se, osim očekivanih pikova živila i klorova atoma, pojavio i pik ugljikova atoma, na razmacima Hg-Cl od 2,50 Å i Hg-C od 2,05 Å. Bio je to prvi podatak o duljini veze Hg-C u kristalu određen difrakcijom rendgenskih zraka.

Moje izvješće na ruskom o radu na alkilživnim halogenidima, Kitajgorodskij je dotjerao i objavio ga u *Zurnalu fizičeskoj himii*, 1949., koji mi je tada, kao i ostali ruski časopisi, bio nepristupačan. Ne sjećam se kad sam priopćenje prvi put vido.

## Kristalna strukturalna analiza i u Zagrebu

Nakon povratka s uspješnog studija u Moskvi, prva briga bila mi je nastaviti istraživanje. Za to je trebalo metodu kristalne strukturne analize uvesti na Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu. U Kemijskom institutu, gdje sam bio asistent, uvjetata za to nije bilo. U Fizičkom institutu, na moju sreću, bio je laboratorij za rendgenske zrake s uređajem za radiografiju i za analizu polikristalnog uzorka Debye-Scherrerovom metodom. Opremio ga je god. 1938. tadašnji predstojnik i graditelj Fizičkog instituta Filozofskog fakulteta na Marulićevu trgu 19, profesor Stanko Hondl (1873.-1971.). Kao studentu kemije i fizike od 1937. do 1939., profesor Hondl, svojim predavanjima spojio mi je fiziku s kemijom u shvaćanju materije i u pristupu istraživanju doveo me do strukturne kemije. Njegov naslijednik, od god. 1946., profesor Mladen Paić

(1902.-1997.), koji se vratio iz Pariza nakon sedamnaestogodišnjeg izbivanja, pokrenuo je radiografiju u suradnji s Institutom za lake metale u Zagrebu, a meni povjerio da uređaj za polikristalni uzorak prilagodim za monokristalni. Kameru "Unicam S25", neophodnu za tu svrhu, u dogovoru s profesorom Paćem, god. 1948., darovao je Fizičkom institutu W. A. Wooster, fizičar kristalograf na Sveučilištu u Cambridgeu, a za uzvrat ljetovao na Rabu. Tada se, naime, iz država na Zapadu, ništa nije moglo uvesti, ni znanstvena knjiga ni instrument. Beevers-Lipsonove trake, neophodne za sintezu dvodimenzionalnog Fourierova reda, kupio mi je dr. sc. Leo Randić, astronom na Geodetskom odsjeku Tehničkog fakulteta, mojom ušteđevinom, za svog studijskog boravka u Edinburghu, 1949./50. Tada ih je, naime, edinburški profesor kemije C. A. Beevers počeo izradivati za prodaju.

I literatura neophodna za nastavak mog istraživanja postojala je na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Na moju veliku radost, u knjižnici Fizičkog instituta, otkrio sam *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Berlin 1935., priručnik kojim se 230 prostornih grupa simetrije dovodi u vezu s opaženom difrakcijom rendgenskih zraka na kristalu. Zatim, u knjižnici Mineraloško-petrografskog instituta našao sam Grothovo kapitalno djelo *Chemische Kristallographie*, I do V, pa časopis *Zeitschrift für Kristallographie*, od početka izlaženja krajem 19. stoljeća, te sve sveske izvješća *Strukturbericht* od 1913. do 1939. Prema tome, u pogledu opreme i literature, imao sam uvjete za nastavak svog istraživanja, a time i za osnutak kristalne strukturne analize u nas, i za to bio zahvalan bivšim profesorima fizike i mineralogije koji su pratili razvoj znanosti, često u nepovoljnim novčanim uvjetima i političkim prilikama.

Na Silvestrovo, 1948., snimio sam prvi rotacijski rendgenogram monokristala natrijeva klorida radi određivanja efektivnog radiusa kamere s filmom. Nitko sretniji od mene na dočeku Nove godine u Klubu sveučilišnih nastavnika.

Osvjedočen u upješnost korekcije izmjerene jakosti refleksa na apsorpciju rendgenskih zraka u kristalu živinih spojeva, izradio sam postupak izračunavanja faktora apsorpcije za ekvatorijalne refleksе na prizmatskom kristalu i objavio ga u *Glasniku*, 1949., časopisu Hrvatskog društva matematičara i fizičara. Zatim sam ga skraćenog objavio u *Acta Crystallographica*, 1952. kad je dio tog postupka neovisno objavio jedan engleski kristalograf. Da bismo, u slučaju većeg broja refleksa, izbjegli dugotrajno računanje, kristal smo brusili u valjčić ili u kuglicu kad god bi svojstvo kristala to dopuštalo. Tek primjenom elektroničkih računala bio je konačno riješen problem faktora apsorpcije u struktornoj analizi difrakcijom rendgenskih zraka na kristalu.

Duljina veze Hg-Cl od 2,50 Å, što sam je, zajedno s Kitajgorodskim, ustanovio u kristalu metilživina klorida, podudarala se s literaturnim po-

datkom za duljinu te veze u kristalu kalomela, Cl-Hg-Hg-Cl, ali ne s podatkom od 2,25 Å u kristalu sublimata, Cl-Hg-Cl. Ponovio sam zato struktturnu analizu sublimata opisanu već 1934., ali na temelju onih refleksa kojih jakost izravno ovisi o razmaku između živinih i klorovih atoma. Te reflekse korigirao sam na apsorpciju svojim postupkom. Metodom "probe i pogreške" uvjerljivo sam potvrdio literaturni podatak od 2,25 Å. Bilo je nedvojbeno da duljina veze Hg-Cl ovisi o molekuli kao cjelini. U molekuli kalomela i metilživina klorida dulja veza Hg-Cl očito je djelomično ionska u suglasju s Paulingovim tumačenjem veze u molekuli halogenovodika. Mojim priopćenjem 1950. u *Arhivu za kemiju*, pod naslovom "Duljina kovalentne veze živa-klor", bila je objavljena prva strukturalna analiza difrakcijom rendgenskih zraka u Hrvatskoj.

No ne samo to, nego su tim priopćenjem u hrvatsku kemiju ušli pojmovi kao što je kovalentna i ionska veza, duljina veze, valentni kut, međatomski i međumolekulski razmak, kovalentni, ionski i van der Waalsovi radijusi, prostorna grupa simetrije i dr., kojih u hrvatskoj kemiji prije nije bilo. O pristupu strukturi molekula i kristala, kojim je Linus Pauling (1901.-1994.) učinio preokret u kemiji, posebno u anorganskoj, u Hrvatskoj se malo znalo. Njegovo djelo *The Nature of the Chemical Bond*, 1939., čitao sam tek u Moskvi, a zatim se 1947. pretplatio na rusko izdanje, koje je od ruskih kemičara bliskih vlasti bilo dočekano kao hereza. Paulingovim pristupom držao sam predavanja iz Opće, a zatim iz Anorganske kemije, iz Kristalokemije i Anorganske stereokemije, a 1973. napisao knjigu "Molekule i kristali", nadahnut upravo Paulingom.

Godine 1949. moju su pozornost privukli organski spojevi opisani u literaturi kao ciklički, sa živim atomom u šesteročlanom prstenu. Takav je bio i "živin dietilenoksid",  $Hg(CH_2\cdot CH_2)O$ , otkoven u kristalnom stanju 1901. Bilo je očito da mu je molekula dvostruka, jer kovalentne veze C-Hg-C čine kut od 180°, što nije moguće u šesteročlanom prstenu sa živim atomom. Doista, nakon izmjene jakosti refleksa *hol*, korigiranih na apsorpciju mojim postupkom, strukturalnom analizom po "metodi teškog atoma", s Fourierovom sintezom raspodjele elektronske gustoće u projekciji na ravni *ac*, ustanovio sam cikličku molekulu od dvanaest članova. Spoj je bio 1,7-dioksa-4,10-dimerkuraciklododekan,  $O(CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$ , s kolinearnim vezama C-Hg-C.

Bila je to prva potpuna strukturalna analiza difrakcijom rendgenskih zraka na kristalu u Zagrebu i u ovom dijelu Europe. Izložio sam je predavanjem u ožujku 1951., na jednom od redovitih Kolokvija Hrvatskog kemijskog društva i iznenadio slušatelje. Bila mi je objavljena sljedeće godine u *Acta Crystallographica*, časopisu Međunarodne unije za kristalografiju, osnovanom 1948. Ipak, rješenje strukture projekcijom nije bilo bez greške. Bilo je točno u pogledu veličine, ali ne i simetrije molekule. U postupku "probe i pogreške" umjesto centro-

simetrične varijante odabrao sam varijantu sa simetrijom osi drugog reda. To je, tek 1982., pokazala trodimenzionalna strukturalna analiza s refleksima  $hkl$  mjerom pomoću automatskog difrakтометра u suradnji s mr. Milenkom Bruvom.

Tako sam nakon povratka iz Moskve, u razdoblju od 1948. do 1951., pokazao da u Zagrebu mogu primijeniti metodu strukturne analize difrakcijom rendgenskih zraka na kristalu i njome dati nove priloge kristalokemiji i stereokemiji živinskih spojeva. Istraživanje u Moskvi, pod vodstvom Nesmejanova i Kitajgorodskog, dopunio sam istraživanjima u Zagrebu u doktorsku disertaciju "Rentgenografsko istraživanje nekih organoživinskih spojeva" i 1951. bio promoviran za "doktora kemijskih nauka".

Vijeće Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u škol.god. 1951./52. povjerilo mi je predavanja iz anorganske kemije koja je do tada držao dr. sc. Stanko Miholić (1891.-1960.) kao honorarni profesor, a 1952. izabralo me docentom. No jedino predavanja nisu me zadovoljila. Osnovao sam anorgansku kemiju kao znanstveno i nastavno područje, pored fizičke i organske kemije, kako je to, po tradiciji, na svim uglednim sveučilištima. Moj prijedlog za osnivanje Zavoda za opću i anorgansku kemiju prihvatio je Vijeće, a Ministarstvo prosvjete i školstva potvrdilo u listopadu 1952.<sup>5,6,7</sup>

## Živin fosfojidid

Jedini suradnik bio mi je diplomirani kemičar Mirko Kesler (1909.-1988.), koji je doktorirao 1958. disertacijom o dipolnom momentu alkilživinskih spojeva. Njegovi pokusi na mojim predavanjima Opće kemije ostali su studentima u trajnom sjećanju. Poslije, kao viši predavač Metodike kemijske nastave, Kesler je položio temelje izobrazbe za nastavnike kemije na našim srednjim školama.

Fran Tučan (1878.-1954.), profesor mineraloge, oduševljen uspjesima strukturne analize minerala difrakcijom rendgenskih zraka na kristalu, uputio je, potkraj 1951., svog asistenta Stjepana Šćavničara da kod mene doktorira na tom području. U to vrijeme, nakon što sam utvrdio ispravnu formulu živinog dietilenoksida, odlučio sam istraživati poznate živine spojeve dvojbene formule ili nepoznate strukture. Takvim sam zamjetio živin fosfid, što ga je 1898. pripravio francuski kemičar M. Granger i pripisao mu formulu  $Hg_3P_4$ . Ponovio sam pripravu grijanjem žive s difosfortetrajodidom u zataljenoj staklenoj cijevi pod tlakom i doista dobio opisane kristale, ali su sadržavali jod. Za elementarnu analizu izradio sam poseban postupak, jer u slučaju udjela žive, fosfora i joda, ona nije izravno izvediva, i dokazao da je Grangerov spoj zapravo živin fosfojidid,  $Hg_3P_2I_2$ . Šćavničar je obavio kristalografska mjerena, a Kesler suradivao analizom. Nakon našeg priopćenja na engleskom u Arhivu za kemiju, 1952., u drugom izdanju Brauerova

priručnika preparativne anorganske kemije, 1962., "živina fosfida" više nije bilo.

Dokaz postojanja živina fosfojidida bio je moj debi na pozornici anorganske kemije pripravom, analizom i utvrđivanjem formule jednom klasičnom živinom spolu, u literaturi zabilježenom pogrešnom formulom. Trideset osam godina poslije pokazalo se da je naša formula približna, a prava da je  $Hg_9P_5I_6$ , koja također odgovara rezultatima analize u granicama pogreške. Pokazao je to francuski kemičar M. Ledésert sa suradnicima 1990., potvrdio naše kristalografske nalaze i odredio kristalnu strukturu. Spoj pripada poluvodičima sastavljenih od elemenata grupe IIB-V-VII.

Diplomskim radom studenata K. Strunjaka i H. Dedića, 1955., otkrio sam živin arseno- i antimo-nojodid,  $Hg_3As_2I_4$  i  $Hg_3Sb_2I_4$ , i našao da su tetragonski. Da sam se prihvatio strukturne analize, bio bih ustanovio da su rompski, pseudotetragonski, sa 18 a ne 9 formulskih jedinica u osnovnoj ćeliji, kako je to 1967. utvrdio H. Puff, profesor kemije na Sveučilištu u Kielu. Struktura im je još uvijek nepoznata.

U tadašnjim zagrebačkim uvjetima kristalna strukturna analiza bila je naporna i dugotrajna. Weissenbergova goniometra nije bilo, pa je reflekse "nulte slojne linije" trebalo uzastopce snimiti na 18 filmova, filmove istovremeno razviti i fiksirati, pjege fotometrirati ili im jakost ocijeniti odoka, korigirati na apsorpciju, da bi se tek počelo s određivanjem atomskih koordinata. Zbog toga sam se odlučio za izradu Weissenbergova goniometra u Tehničkoj školi "Rade Končar" na temelju mojih uputa, za što sam uložio mnogo truda i vremena. Do izrade tog preciznog aparata nije došlo. U to vrijeme u Zagrebu je osnovan Institut "Ruđer Bošković", kojim su bile pružene mogućnosti znanstvenog rada u fizici i kemiji, a poslije i u biologiji, te prvoj poslijeratnoj nabavci aparata, pribora, kemikalija i literature iz inozemstva.

## Institut "Ruđer Bošković"

"...u svibnju 1950. pozvao me Boris Kidrič u svoje ministarstvo da mi priopći odluku Savezne vlade da će financirati institut teorijske fizike Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti u Zagrebu", sjetio se profesor Ivan Supek tog povijesnog događaja za hrvatsku znanost u "Novom vjesniku" od 9. lipnja 1992. Nakon što su u Vinči i Ljubljani bili osnovani instituti za primjenu nuklearne energije, Kidrič je uvidio da se Zagreb, kao najstarije sveučilišno i znanstveno središte u državi, ne smije izostaviti. Nakon što je Supek odbio rad na uranu i uvjerio ga da nema primjene bez osnovnog istraživanja, Kidrič je odobrio financiranje instituta za osnovna istraživanja iz fizike i kemije u Zagrebu. Institut je zatim bio osnovan, projektiran i građen po Supekovoj zamisli o području i svrsi istraživanja, a u suradnji s Odborom za izgradnju koji se, prema Supekovom prijedlogu sastojao od

matematičara, fizičara i kemičara, među kojima je bio i pisac ovih redaka.

U Institutu "Ruder Bošković" (IRB), kako ga je nazvao imenom genijalnog hrvatskog atomista 18. stoljeća, Supek je odmah, dok gradnja još nije ni počela, pokrenuo znanstveno istraživanje u odgovarajućim zavodima Prirodoslovno-matematičkog, a kasnije također i Tehničkog, Medicinskog i Farmaceutskog fakulteta. Pojedini suradnici tih zavoda postali su dobrovoljni suradnici IRB-a, bez honorara, jer su smatrali da su mogućnosti što im je pružio IRB za njihovo znanstveno napredovanje bila dovoljna nagrada. Na fakultetu ionako nisu imali uvjete za svremeno istraživanje.

Tih godina još nije bilo uvoza sa Zapada, pa ni uvoza kemikalija, staklenog pribora, aparata, a niti časopisa i knjiga. Na Supekov prijedlog, ministar Kidrič otvorio je IRB-u devizni račun u jednoj Zürichškoj banci s kojeg je Supek, svojim potpisom plaćao hitne, za istraživanje neophodne nabavke. Tako je već 1951. iz Cambridgea bio nabavljen Weissenbergov goniometar, kupljen poseban film za rendgenograme i bio pretplaćen časopis *Acta Crystallographica*. Time je u Zagrebu, u IRB-u, bila ostvarena europska razina kristalne strukturne analize.

I u ostalim područjima, osobito u fizici, gdje prije rata znanstvenog istraživanja gotovo nije bilo, bio je za kratko vrijeme postignut velik napredak. Supek je težište postavio na postdiplomsku izobrazbu mlađih suradnika u inozemstvu, koji bi u izgrađenom IRB-u nastavili svremenim istraživanjem. Ali, IRB bio je formalno institut Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti (JAZU). Njeno nazadno, autokratsko vodstvo na čelu s predsjednikom A. Štamparom i glavnim tajnikom M. Krležom, nije se slagalo sa Supekovim vođenjem IRB-a, predlagalo promjenu građevnog projekta i namjene novca doznačena od Savezne vlade, zahtijevalo izbor osoblja i dodjelu stipendija, odgovlačilo rješenja i sl. S time se Supek ni Odbor za izgradnju IRB-a nije složio. Nakon pismena prosvjeda 1953., redoviti članovi Supek i Paić bili su izbačeni iz Akademije. Bilo je očito da IRB-u u JAZU nema napretka, pa ga je zakratko preuzeila Vlada Republike Hrvatske. Uskoro zatim postao je jednim od nuklearnih instituta Savezne komisije za nuklearnu energiju osnovane 1955. Ipak, IRB je nastavio s osnovnim istraživanjima, a djelomice u vezi s primjenom nuklearne energije u mirnodopske svrhe<sup>6,7</sup>. No ne Komisija, nego Vlada republike Hrvatske, Supekovim zauzimanjem, financirala je izgradnju dviju zgrada za kemiju, čime je Supek uvelike zadužio hrvatske kemičare. Nakon Štamparove smrti, 1958., Supek i Paić bili su vraćeni u JAZU bez ponovnog izbora. I odnos prema mlađim znanstvenicima se promijenio, pa je 1959. i pisac ovih redaka bio izabran izvanrednim članom.

Sljedećih godina novo pokolenje znanstvenika IRB-a dalo mu je nov značaj, dijelom zbog zahtjeva Nuklearne komisije, dijelom zbog društvenog samoupravljanja. Godine 1960. bili su osnovani Sve-

učilišni instituti i to, za fiziku (M. Paić), za fizikalnu kemiju (M. Karšulin i B. Težak), za anorgansku i analitičku kemiju (D. Grdenić), za organsku kemiju i biokemiju (K. Balenović) i za botaniku (S. Horvatić) i njima bilo obuhvaćeno znanstveno istraživanje odgovarajućih Zavoda pojedinih fakulteta. Putem Sveučilišnih instituta, fakultetski zavodi došli su do znanstvenog novca prvi puta poslije rata. Učinili su mnogo za napredak fizike, kemije i biologije na Sveučilištu, ali su ipak bili ukinuti 1974., jer da nisu bili po Zakonu o udruženom radu.

Ovaj povijesni osvrt na poslijeratne prilike za razvoj kemije u Zagrebu (drugdje u Hrvatskoj tada je nije ni bilo), bio je potreban radi osvrta na moje priloge tom razvoju, što i jest predmet ovog prikaza.

## Ftalilurea i melitna kiselina

Za suradnika na kristalnoj strukturnoj analizi početkom 1952. svojevoljno mi se javio Aleksandar Bezjak, student kemije pred diplomskim ispitom na Tehničkom fakultetu, a danas umirovljeni profesor anorganske kemije na Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu u Zagrebu. Nakon što sam Kesleru povjerio mjerjenje molekulskih električnih dipolnih momenata, Šćavničaru strukturu živinih oksiklorida, za Bezjaka sam predviđao strukturnu analizu ozonida. Htio sam potvrditi kemijske dokaze o tri atoma kisika na mjestu dvostrukе veze određivanjem položaja kisikovih atoma u molekuli ozonida. Ali ozonidi, što smo ih pripravili ozonizacijom različitih nezasićenih organskih spojeva, nisu se kristalizirali, pa smo ih napustili. S. C. Abrahams, na Sveučilištu u Edinburghu, 1955., pokazao mi je projekciju raspodjele elektronske gustoće kojom zbog prekrivanja nije mogao riješiti strukturu ozonida jednog nezasićenog alicikličkog spoja.

Viktor Hahn (1912.-1970.), profesor organske kemije na Tehničkom fakultetu u Zagrebu, predložio je Bezjaku za diplomski rad molekulsku strukturu ftaliluree, radi odgovora na pitanje u kojem se od dva izomera javlja taj spoj, koji se kristalizira u lijepim monoklinskim kristalima. Metodom rendgenograma oscilacije snimili smo reflekse  $h0l$ , a položaji ugljikovih atoma benzenove jezgre određeni Pattersonovom sintezom, doveli su nas do Fourierove projekcije elektronske gustoće u kojoj su se razlučili svi ugljikovi i kisikovi atomi. U ftalilurei ftalirana je samo jedna amidna skupina uree, bio je odgovor na postavljeno pitanje. Objavili smo ga u *Arhivu za kemiju*, 1953. I električni dipolni moment molekule ftaliluree, što ga je u istom časopisu objavio Kesler, 1955., dobro se tumačio našom strukturnom formulom.

Ne jedino tim odgovorom, nego strukturnom analizom jednog organskog spoja formule  $C_9H_6N_2O_2$ , bez "teškog" atoma, bio je naš veliki uspjeh na međunarodnoj razini. Naši organski kemičari, koji su nepoznati strukturnu formulu rješavali tradicionalnim metodama razgradnje i do-

gradnje, nisu shvatili značenje našeg uspjeha. Zato s dovoljno razloga spominjem strukturu muskarnova jodida,  $C_9H_{20}O_2NI$ , koju je u to vrijeme, 1957., riješio utrechtski kristalograf F. Jellinek, kristalnom strukturnom analizom, dakle, metodom "teškog" atoma, što se i u Zagrebu moglo učiniti.

Kristalna strukturna analiza, kao metoda određivanja strukture organskih spojeva, bila je ftalilureom u Zagrebu uvedena onda kad je ona takvom postala i u svijetu. Slijedili smo njen napredak, tako da je Kamenar sa suradnicima mogao tom metodom riješiti molekulsku strukturu azitromicina (sumamedu),  $C_{38}H_{72}N_2O_{12} \cdot 2H_2O$ , struktura objavljena u *Perkin Transactions*, časopisu Engleskog kemijskog društva, 1986. što je također bio uspjeh na svjetskoj razini.

Od organskih spojeva moju je pozornost privukla melitna kiselina,  $C_6(COOH)_6$ , i njene metalne soli. Studentica Nada Katinčić, svojim diplomskim radom 1955. pripravila je priličnu količinu melitne kiseline. Isprva kuhanjem drvena ugljena u konc. dušičnoj kiselinici, a zatim oksidacijom heksametilbenzena, koji je također pripremlila. Bila je to dojmljiva repriza klasičnih kemijskih reakcija.

Nadaren za matematiku, Bezjak se prihvatio kristalne strukturne analize melitne kiseline, da bi iskušao svoju metodu izračunavanja faza strukturalnih amplituda na temelju Fourierova reda, koju je objavio u *Acta Crystallographica*, 1959. Rješenje strukture bilo je objavljeno u časopisu *Nature* (London), 1960., a Bezjak je poslije ustanovio da mu metoda nije općenito primjenljiva. Metalne melitate dosad nismo istražili.

Od organoživinih spojeva sa živinim atomom u prstenu, prihvatio sam se *o*-fenilenžive, tako nazvana spoja s jednim živinim atomom na jednu benzensku jezgru. Dimerna molekula strukturom antracena, u kojem bi ugljikovi atomi u položaju 9 i 10 bili zamijenjeni živinima, više nije bila prihvatljiva. Školske godine 1953./54. studentici Mariji Somogji-Marković, za diplomski rad, povjerio sam ebulioskopsko i krioskopsko određivanje molekulске težine tog spoja. Ali Udba nije dopustila Mariji da to učini u laboratoriju mog Odjela u IRB-u, pa je mjerjenje obavila u mom Zavodu na Strossmayerovom trgu u skromnijim uvjetima. Nakon niza mjerjenja, vjerojatna je bila trimerna molekula, ali ne i potvrđena, pa ih nismo objavili. Pattersonova projekcija, koju sam izračunao na temelju rendgenograma oscilacija, ukazivala je na trokut ili šesterošut živinih atoma. Nisam je riješio, jer je 1958. G. Wittig, tada već na glasu po ilidima, a nobelovac 1979., sa suradnikom objavio nalaz heksamerne molekulske mase toga spoja. Žurno sam objavio moju strukturnu analizu u *Chemische Berichte* kao potvrdu Wittigova nalaza. Nažalost, zaveden Wittgom, i ja sam pogriješio. Spoj nije heksamer, nego trimer sa strukturu od tri fenilena i tri živina atoma u prstenu s kolinearnim vezama C-Hg-C, kako je to dokazao engleski kemičar D. S. Brown sa suradnicima strukturnom analizom objavljenom u *Acta Crystallographica*, 1978. i u *Inorganica Chi-*

*mica Acta*, 1980. Da nisam dvojio u rezultate Marijinih mjerjenja, da sam interpretirao moju Pattersonovu projekciju ne obazirući se na Wittigovo priopćenje, potvrđio bih trimernu molekulu već 1960.

## Živini oksikloridi

Što se tiče živinih spojeva nepoznate strukture, odlučio sam se za živin oksid. Pripravio sam dovoljno velike, crvene kristale, dugotrajnim grijanjem žive ispod njena vrelista, ali sam odustao od strukturne analize. Zanimljiva mi je bila struktura živinih oksiklorida. Od njih nekoliko, Šćavniciću sam, za doktorsku disertaciju, predložio oksikloride empirijske formule  $2HgCl_2 \cdot HgO$  i  $HgCl_2 \cdot 2HgO$  (oksiklorid formule  $HgCl_2 \cdot HgO$  nije poznat). Prvi, žuti u kubičnim, drugi, crni, u monoklinskim kristalima, nastaju na mramoru uronjenom u otopinu živina klorida.<sup>8</sup> Za indiciranje refleksa i za mjerjenje njihova intenziteta poslužili smo se rendgenogramima snimljenim s pomoću Weissenbergova goniometra tek nabavljena iz Engleske za IRB. Bio je to veliki napredak zagrebačke strukturne analize. Rješenje strukture kubičnog oksiklorida bila je iznenađujuća novost: atom kisika okružen s tri živina atoma pojedinačno vezanih s klorovim atomom, a četvrti klorov atom u posebnom položaju. Prema tome, taj oksiklorid jest tris(klormerkurio)oksonijev klorid,  $(ClHg)_3O^+Cl^-$ . Bio je to prvi nalaz "merkuriranog" oksonija  $H_3O^+$ , pa smo ga objavili u časopisu *Nature* (London), 1953. Ali, nismo bili prvi. Prije nas, iste godine, njemački kemičar A. Weiss sa suradnicima, na Tehničkoj visokoj školi u Darmstadtu, objavio je takvo rješenje te strukture u časopisu *Zeitschrift für Naturforschung*, za koje nismo znali, jer tog časopisa nije bilo u Zagrebu (toga godišta nema ni danas). Potpuno izvješće o strukturnoj analizi tog oksiklorida objavili su 1953. u časopisu *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, a mi naše 1955. u *Acta Crystallographica*. Šćavnicić je zatim ustanovio da su kristali crnog oksiklorida građeni od živina kationa i polimernog aniona klorživina oksida, te da mu je formula  $Hg(OHgCl)_2$ . Riješio je i strukturu oksiklorida sa živom(I) i živom(II) empirijske formule  $Hg_2Cl_2 \cdot 2HgO$  u kojoj su molekule Cl-Hg-Hg-Cl, preko živinih atoma, vezane uz lanac -O-Hg- živina oksida. Taj se oksiklorid u prirodi javlja kao mineral terlinguit, što je Šćavniciću, kao mineralogu, bila velika zadovoljština.

## Kakodilov oksonij

Uskoro poslije osnutka Zavoda, stalnim asistentom bio je izabran Miljenko Malnar (1920.-1998.), diplomirani kemičar. Postao mi je suradnikom onda kad mi je njegova sposobnost vođenja poslova oko adaptacije prostorija dodijeljenih Zavodu bila najpotrebnija. Razumio se u gradnju i instalacije kao da je bio inženjer i poduzetnik, sklapao ugovore

s obrtnicima i pregledavao njihove troškovnike. Za kratko vrijeme Zavod je otvorio moderni studentski praktikum na prvom katu zgrade na Strossmayerovu trgu, da bi već 1962. uselio u nove prostorije u Zvonimirovoj ulici. Od 32 četvorna metra kad je osnovan, Zavod je 1955. imao 146, da bi od 1962. imao oko 1100 četvornih metara površine.<sup>5</sup> Bile su moderno opremljene zahvaljujući Malnarovo suradnji.

No, bilo je to jedno očitovanje Malnarova talenta. Drugo je bilo kemijski eksperiment u kojem je bio vješt, točan i strpljiv. Potaknut nalazom tris(klormerkurio)oksonijeva klorida, za doktorsku disertaciju predložio sam mu sintezu tris(kakodil)oksonijeve soli. Oksonijev kation, koji je krajem 19. stoljeća bio otkriven u slučaju etera, alkilnih oksida, htio sam ustanoviti i u slučaju drugih nemetalnih oksida, za što mi se najprikladnijim činio kakodilov oksid,  $(CH_3)_2As-O-As(CH_3)_2$ . Reakcijom s kakodilovim fluoridom od njega bih mogao dobiti željeni oksonijev fluorid,  $[(CH_3)_2As]_3O^+F^-$ . To je značilo ponoviti klasične, ali i opasne Bunsenove pokuse iz 1840. počevši od Cadetove tekućine. Sintiza oksonija nije išla kako je bilo zamišljeno, ali je zato Malnar prvi pripravio i opisao kakodilov fluorid i analogne fluoride, te 1960. obranio doktorsku disertaciju o fluoridima alkil- i arilarsina. Ti spojevi nažalost nisu bili pogodni za kristalnu strukturnu analizu. Godine 1968. Malnar je objavio pripravu i svojstva dialkilfluorostibina i trialkilfluorostibina.

U odabiru živinih spojeva nepoznate strukture, oko mi je zapelo za Millonovu bazu,  $NHg_2(OH)nH_2O$ , što ju je 1846. otkrio francuski vojni ljekar-nik E. A. N. Millon reakcijom živina oksida amonijevim hidroksidom. Strukturnu analizu kristaličnog uzorka trebalo je obaviti Debye-Scherrerovom metodom. To bi se dalo učiniti, jer su kristali kubični. Učinio je to W. N. Lipscomb na Minnesotskom sveučilištu 1951. i 1954., nobelovac 1976. i ustano-vio prostorni polimer merkuriranog amonija sa strukturon kristobalitova tipa, s hidroksidom ili anionom i vodom u prazninama. Bilo mi je tako uskraćeno istraživanje za koje sam se bio temeljito pripremio.

## Živin(I) nitrat i Pariški kristalografski kongres

Nakon toga odlučio sam se za strukturnu analizu živina(I) nitrata dihidrata, odavno poznate soli, ali nepoznatih strukturnih pojedinosti: razmak živinih atoma u kationu  $[Hg-Hg]^{2+}$  i njegovu koordinaciju s nitratnim anionom i kristalnom vodom. Ustanovio sam da su živini atomi, operacijom centra simetrije, razmaknuti na udaljenost od  $2,52 \text{ \AA}$ , što je bilo u suglasju s podatkom za kalomel. Ostali maksimumi u projekciji bili su razvučeni, pa koordinate kisikovih atoma nisu bile pouzdane. No, bilo je nedvojbeno da voda nije kristalna voda, nego da se vezala za živu u merkurirani oksonijev kation,  $[H_2O-Hg-Hg-OH_2]^{2+}$ . Rad mi je bio primljen kao

priopćenje na III. Kongresu Međunarodne unije za kristalografiju od 21. do 30. srpnja 1954. u Parizu.

Bilo je to moje prvo putovanje na Zapad i moje prvo sudjelovanje na jednom međunarodnom znanstvenom skupu. Katarina Kranjc (1915.-1989.), doktorandica profesora Paića s temom ogiba rendgenskih zraka pod malim kutem, od 1970. profesorica fizike na PMF-u, bili smo jedini sudionici Kongresa iz Zagreba i iz tadašnje FNR Jugoslavije. Institut "Ruđer Bošković" snosio je troškove puta i produljenog boravka radi mog upoznavanja s novim metodama strukturne kristalografije, dipolnog momenta, magnetokemije i ramanske spektroskopije u laboratorijima na Sorboni. Na II. Kongresu Unije u Stockholm, 1951., na kojem mi je bilo primljeno priopćenje o strukturi živina dietilenoksida, nisam sudjelovao jer ni Fakultet ni Ministarstvo nisu raspolagali za to potrebnim devizama.

Kongres u Parizu 1954. mnogo je značio za moj znanstveni životni put. Prvo, video sam i čuo predavati slavne znanstvenike poznate mi iz knjiga. Bili su to M. von Laue, W. L. Bragg, P. Ewald, G. Hägg, Kathleen Lonsdale, H. Lipson, J. Laval, J. Wyart, J. D. Bernal, A. L. Patterson, D. Harker, M. Perutz, Dorothy C. Hodgkin i drugi, na čijim se prilozima temeljilo područje kojem sam se posvetio.

Druge, trebalo je steći poznanstva, pa je koristilo biti predstavljen. Kranjevoj i meni u tome je svesrdno pomogla Rosalind Franklin (1920.-1958.), engleska kristalografinja. Na rendgenogramima koje je ona snimila temeljilo se rješenje strukture DNA dvostrukom uzvojnicom. Sprijateljili smo se s njom prigodom njena posjeta Zagrebu 1953. Nakon višegodišnje suradnje s profesorom Meringom, doktorirala je na Sorboni, pa nam je sklapala poznanstva također i s pariškim znanstvenicima. Od britanskih upoznala me s Alanom L. Mackayem, Bernalovim suradnikom na Birkbeckovom koledžu londonskog sveučilišta, s kojim me veže trajno prijateljstvo.

Treće, najvažnije, gđa Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910.-1994.), pristala je primiti me u Laboratorij za kemijsku kristalografiu Sveučilišta u Oxfordu kad sam joj pristupio nakon njena burnim pljeskom nagrađena predavanja o strukturi vitamina B<sub>12</sub>. Od rujna 1955., na polugodišnjoj stipendiji IRB-a, bio sam svjedokom završnih radova na strukturi B<sub>12</sub>.

## U Oxfordu kod Dorothy

Dorothy, slika 4, kako su je suradnici zvali, a na što sam se jedva privikao, povjerila mi je istraživanje feroverdina, bakterijskog pigmenta što ga je otvio biokemičar E. B. Chain, nobelovac za medicinu 1945., i dao Dorothy da mu odredi strukturu. Od zagasitozelenog praška uspio sam uzgojiti romboedarske kristale pogodne za strukturnu analizu. Nakon što sam odredio položaje željezovih atoma Pattersonovom projekcijom, napustio sam Oxford, a za ponuđeni mi nastavak istraživanja, nisam u



Slika 4 – Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910.-1994.) prigodom posjeta Zavodu za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Zagreb 1965.

Fig. 4 – Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910-1994) on the occasion of her visit to the Laboratory of the General and Inorganic Chemistry of the Faculty of Science, Zagreb 1965

Zagrebu imao uvjeta. Nije bilo ni IBM-ova računala na bušene kartice koji se tada rabilo u Oxfordu. Konačno rješenje strukture feroverdina sa suradnicima objavila je Dorothy dvama priopćenjima 1969. i 1973. sa mnom kao jednim od koautora.

U prosincu 1954. Dorothy mi je ugovorila posjete sveučilišnim laboratorijima poznatim po priložima kristalnoj strukturnoj analizi. Bio sam u Leedsu kod profesora E. G. Coxa, koji je te jeseni mojom preporukom, na specijalizaciju iz NMR spektroskopije, primio Sinišu Maričića, tada asistenta u Strukturno-anorganskom odjelu IRB-a kojem sam bio pročelnikom. Poslije povratka, Maričić je u IRB-u osnovao kemijsku primjenu NMR spektroskopije, prvu u nas, nakon što je takvom bila uvedena u SAD 1951.

U Glasgowu primio me je profesor John Mon-teath Robertson, koji je tridesetih godina odredio međuatomske razmake u molekuli naftalena i antracena, te rješio strukturu bakrova i platinova ftalocijanina. Pokazao mi je aparate i metode koje je rabilo, a ja sam održao predavanje o strukturi živinskih spojeva.

U Edinburghu, profesor C. A. Beevers pokazao mi je aparate vlastite konstrukcije i svoju metodu izračunavanja strukturnih faktora. Sve u svemu, zajedno s onim što sam doznao i naučio u Oxfordu, ovaj znanstveni izlet dobro mi je došao za nastavak rada u Zagrebu, gdje je u IRB-u već proradio rendgenski laboratorij Bezjakovom suradnjom.

Dok je prvi dio mog znanstvenog puta počeo u Moskvi, drugi je počeo u Oxfordu s kristalnom strukturnom analizom vrhunskom u svijetu. Dok su u prvom dijelu veze s mojim učiteljima bile prekinute, u drugom dijelu veza s Dorothy bila je trajna i korisna. Osjetio sam, već od prvog susreta, njenu naklonost prema meni kao sudioniku u borbi protiv nacizma, koja nam je bila zajednička u Drugom svjetskom ratu. Istraživanje strukture penici-

lina od 1942. bio je njen način sudjelovanja u toj borbi, kad se penicilin, kao glavno sredstvo protiv upale rana, nastojalo pripraviti sintezom.

Kao znanstvenica, Dorothy se zauzimala za bolji svijet, bila Paulingova sljedbenica, od 1976., bila predsjednicom Konferencije Paguash. Bila je 1965. izabrana dopisnim članom Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti i 1969. počasnom doktoricom Sveučilišta u Zagrebu<sup>9</sup>. Pomogla nam je savjetima. U svom laboratoriju Kamenaru je pružila gostoprимstvo 1964./65. i 1971./72., a on je zatim sve novo u strukturnoj analizi prenio u Zagreb.

Usporedno s radom na feroverdinu, u povoljnijim uvjetima od onih u Zagrebu, u Oxfordu sam dotjerao moje rješenje strukture živina(I) nitrata dihidrata. Nakon povratka u Zagreb, pripremio sam ga u priopćenje za Žurnal engleskog kemijskog društva, gdje je bilo objavljeno 1956. No, ni to rješenje nije bilo konačno. Tek 1975., u suradnji sa Sikiricom i Vickovićem, trodimenzionalno rješenje pokazalo je približnost dvodimenzionalnog, ali je ostao glavni podatak: merkurirani oksonij kao kation  $[H_2O-Hg-Hg-OH_2]$ , s točnim razmacima Hg-O od 2,13 i Hg-Hg od 2,508 Å. Zanimljivo bi bilo istražiti dehidrataciju te soli kao i pripravu bezvodnog živina(I) nitrata.

Osim u Millonovoj bazi, merkurirani amonij bio je otkriven i u strukturi dvaju povjesnih "bijelih precipitata": taljivog,  $Hg(NH_3)_2Cl_2$ , i netaljivog,  $(HgNH)_nCl_n$ . Upitao sam se na koji se način dušikov atom u piridinu veže sa živinim atomom u živinim halogenidima, pa sam strukturnu analizu dipiridinživina (II) klorida,  $HgPy_2Cl_2$ , predložio Ilji Krstanoviću, koji je tada bio asistent, a poslije profesor mineralogije na Rudarskom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Da ne izgubi piridin, kristal smo za snimanje zatalili, s nešto piridina, u kapilaru od kvarcnog stakla. Strukturu smo riješili na temelju rendgenograma po Weissenbergu i dvodimenzionalne Fourierove sinteze. Razmak Hg-N od 2,60 Å, u usporedbi s tim razmakom u netaljivom precipitatu od 2,05 Å, svjedočio je o slaboj koordinacijskoj vezi dušikova atoma sa živinim, zbog koje se linearna molekula živina (II) klorida nije deformirala.

### Alkalijski amalgami s arsenom i antimonom

Tada još nije bila poznata niti jedna kristalna struktura u kojoj bi živin atom bio vezan s fosforovim, arsenovim ili antimonovim atomom. Budući da su živini fosfidi, arsenidi i antimonidi, bili poznati samo kao prašci, a strukturu kristala fosfo-, arsено- i antimonojodida nisam riješio, odlučio sam se za amalgame koji bi sadržavali arsen ili antimon i bili kristalnima. U tome sam uspio otkrićem novih spojeva formule  $MXHg_3$ , gdje je M alkalijski metal, a X arsen ili antimon. Studentica Ljiljana Erdelez, diplomskim radom u škol. god. 1958./59., pripravila je  $NaAsHg_3$ ,  $NaSbHg_3$  i analogne spojeve

s kalijem, izravnom sintezom od komponenata. Debyegrami oštrih linija pokazali su da se dobivena talina sastoji od kristala. Zbog velike osjetljivosti na vlagu, suzdržali smo se od uzgoja i strukturne analize monokristala tih spojeva. Ljiljana, poslije udana *Aljinović*, uspješna je kemičarka i profesorica na Tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu.

Da mi je namjera bila doći do uzorka pogodnog za strukturnu analizu, svjedoči nastavak istraživanja diplomskim radom studentice *Nevenke Pivčević*, škol. god. 1960./61. Pripravila je analogne litijeve, rubidijeve i cezijeve spojeve, sve u kristalnom stanju, ali također veoma osjetljive na vlagu. Reakcija s vodom daje vodik, alkalijski hidroksid, elementarne arsen, antimon i živu, uz nešto oksida. Sadrže li katione alkalijskih metala i  $Hg-Hg-Hg^{2+}$ , te anione arsenida i antimonida, ostalo je pitanje bez odgovora.

Kao asistentica u IRB-u, *Nevenka*, udana *Brničević*, obranila je 1969. doktorsku disertaciju o oksalato-niobatima i tantalatima, koju je izradila pod vodstvom profesorice *Cirile Djordjević*. Na tom se području istakla istraživanjem klastera u kompleksima niobia i tantalita, a također i sintezom supravodljivih bakrovih oksida sa životinjom. Danas je znanstvena savjetnica i voditeljica laboratorija u IRB-u.

## U suradnji s Nyholmom

Za mog boravka u Oxfordu, u nastavi me zamjenila *Cirila Djordjević*, izabrana 1954. asistenticom u Zavodu za opću i anorgansku kemiju. Već godinu ranije, kao asistentici Tehničkog fakulteta, udovoljio sam njenoj želji za znanstvenim radom. Povjerio sam joj nastavak strukturne analize živinog etildiazoacetata,  $Hg(N_2C-COOEt)_2$ , ne radi žive nego radi strukture diazo-skupine, koja je trebala biti analogna onoj u diazometanu. Nažalost, struktura lijepih žutih rompskih kristala nije se mogla riješiti na temelju projekcije.

Da upotpunim određivanje duljine veze  $Hg-Hg$  u živinim (I) spojevima, s Cirilom sam, na temelju debyegrama, odredio duljinu te veze u živinu(I) fluoridu. Priopćenje o tome objavili smo 1956. pored moga o strukturi živina(I) nitrata dihidrata u istom časopisu.

Tijekom priprave živina(I) fluorida, Cirila je otkrila i kristalografski odredila živinu(II) hidroksid fluorid,  $Hg(OH)F$ . Priopćenje o tom dosad nepoznatom spoju u *Arhivu za kemiju*, 1955., bilo je njeeno prvo samostalno priopćenje.

Dorothinom preporukom otpočela je naša suradnja s *Ronaldom Nyholmom* (1917.-1971.), od 1955. profesorom anorganske kemije na *University College Londonskog sveučilišta*, koji je Wernerovu teoriju koordinacije preporodio teorijom ligandnog polja.

Rođen u australskoj rudarskoj obitelji, Nyholm se kao kemičar istaknuo na Sveučilištu u Sydneyu



Slika 5 – Sir Ronald Nyholm (1917.-1976.)

Fig. 5 – Sir Ronald Nyholm (1917-1976)

istraživanjem rođajevih kompleksnih spojeva.<sup>10</sup> S o-fenilen-bis-dimetilarsinom, kao bidentatnim ligandom, pripravio je kompleksne metale u neubičajenom oksidacijskom stupnju, na primjer, nikal(III) i nikal(IV). Na Sveučilištu u Londonu dao je zatim osnovne priloge anorganskoj kemiji. Brojne suradnike privlačio je ne samo kao znanstvenik, nego također i kao nastavnik i predavač. Velik je bio njegov doprinos reformi srednjoškolske nastave kemije, prvo u Engleskoj, a zatim diljem svijeta, sudjelovanjem na sveobuhvatnom pothvatu poznatom kao *The Nuffield Foundation Teaching Project*, od 1962.

Na stipendiji IRB-a, Cirila je kod Nyholma usvojila to novo u anorganskoj kemiji i 1959. na Sveučilištu u Londonu obranila doktorsku disertaciju o stereokemiji kompleksnih spojeva nekih prijelaznih metala. Bili su to kompleksi vanadija i niobia, na kojima je zatim uspješno radila u IRB-u i zatim, od 1967. kao profesorica na *College of William and Mary* u Williamsburgu, SAD.

Cirila je potaknula Nyholmovo zanimanje za kemiju u Hrvatskoj. Posjetio je Zagreb dva puta, održao predavanja, dao izjave za novine o izgledima znanstvenog istraživanja u maloj zemlji i odobrio težište na osnovnim istraživanjima u IRB-u. Čuvam kopiju njegovog glasovitog predavanja *Complex Compounds of the Transition Metals*, na X. Solvayevskom savjetovanju u Bruxellesu, u svibnju 1956. Tim je predavanjem opravdao primjenu teorije kristalnog polja kvantnog fizičara *H. Bethea* iz 1929. kao osnovu za teoriju ligandnog polja u kompleksnom spoju. Na temelju podataka o paramagnetizmu, podijelio je kompleksne na spin-slobodne i spin-sparene i time objasnio njihova fizikalna i kemijska svojstva. Nyholmovo tumačenje koordinacije u kompleksu izložio sam u mojoj knjizi "Molekule i kristali", 1973. Prerana smrt otela je anorgan-

skoj kemiji Nyholma, znanstvenika punog novih zamisli koje je kanio ostvariti sa svojim brojnim suradnicima. S Nyholmom je mnogo izgubio *University College* u Londonu, ali i anorganski kemičari u Zagrebu s kojima je tek počeo surađivati. Mene je potaknuo na razmatranje koordinacije u živinim spojevima, o čemu niže.

## Alkilživin oksonij i sulfonij

Otkriće tris(klormerkurio)oksonijeva kationa u kristalu žutog živinog oksiklorida, opravdalo je moju pretpostavku o postojanju tris(metilmerkurio)oksonija,  $(\text{H}_3\text{CHg})_3\text{O}^+$ , kao vrste postojane u otopini, a ne samo u kristalu. Trebalo je metilživinu oksidu,  $(\text{H}_3\text{CHg})_2\text{O}$ , dodati metilživinu sol izrazito ioniske naravi kakav je fluoborat,  $\text{H}_3\text{CHg}^+\text{BF}_4^-$ , i tako pripraviti tris(metilmerkurio)oksonijev fluoborat,  $(\text{H}_3\text{CHg})_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ . To je učinio *Franjo Zado* (rođen 1934., umro u SAD), moj student, svojim diplomskim radom 1956./57. Objavili smo to priopćenjem u svesku časopisa *Croatica Chemica Acta*, 1957., posvećenu Lavoslavu Ružički prigodom njegova 70. rođendana, zajedno s prethodnim podacima o strukturnoj analizi, koja do danas nije dovršena.

Moja studentica *Vesna Frey*, poslije udana *Marić*, svojim diplomskim radom 1958. pripravila je metilživin fluorid i odgovarajući merkurirani oksonijev fluorid.

Kao moj asistent u IRB-u, Zado je dokazao da je spoj, koji se vodio kao hidroksid,  $\text{H}_3\text{CHgOH}$ , zapravo oksonijev hidroksid,  $(\text{H}_3\text{CHg})_3\text{O}^+\text{OH}^-$ . Opsežno istraživanje koje je Zado opisao u svojoj doktorskoj disertaciji 1959., objavili smo upotpunjeno priopćenjem u Žurnal engleskog kemijskog društva, 1962. Merkurirani oksonij, kao pojavu u strukturi živinih i organoživinih spojeva, osim nas, ustanovili su poslije i drugi kemičari, ne samo u kristalu, nego i u vodenoj otopini. Metilmerkuriooksonij,  $\text{H}_3\text{CHgOH}_2^+$ , potvrđen je kao proizvod takozvane demineralizacije živinih iona organizmima u moru zagađenom živinim solima.

Studentica *Branka Markušić*, svojim diplomskim radom 1957./58. pripravila je analogne tris(metilmerkurio)sulfonijeve soli. Kratko priopćenje o tome objavili smo u Žurnal engleskog kemijskog društva, 1958. Godinu dana prije, na XVI. međunarodnom kongresu za čistu i primijenjenu kemiju u Parizu, moje priopćenje o organoživinom oksoniju i sulfoniju bilo je zapaženo. Struktura tris(metilmerkurio) sulfonijeva perklorata bila je predmetom doktorske disertacije *Stefana Poceva*, tada asistenta na Skopskom univerzitetu, pod vodstvom prof. *B. Kamenara*, šk. god. 1987./88.

## Arhimedova antiprizma kao koordinacijski poliedar

Kao Institut Savezne komisije za nuklearnu energiju, IRB je svoj zahtjev za financiranje trebao opravdati programom istraživanja na području

primjene nuklearne energije. Na konferencijama o mirnodopskoj primjeni nuklearne energije 1955. u Moskvi i zatim u Ženevi, na kojim sam prisustvovao, bio je "deklasificiran" niz postupaka za dobivanje urana i čistog grafita, pa je to područje bilo otvoreno istraživanju. Takoder se tada, mnogo znalo o svojstvima monokristala germanija i silicija, jer su 1956. Amerikanci *W. B. Shockley, J. Bardeen* i *W. H. Brattain*, za otkriće tranzistora dobili Nobelovu nagradu za fiziku. Priprava veoma čistih poluvodiča postala je jednim od vodećih zadaća primjenjene anorganske kemije. Zbog toga sam 1956. u programu istraživanja svog Odjela u IRB-u uvrstio tekućo-tekuću ekstrakciju metala, ponajprije urana, zatim grafit, pripravu čistog silicija, te uzgoj monokristala germanija i silicija iz taline, a zatim i uzgoj feroelektričnih i piezoelektričnih monokristala iz vodene otopine.

Smatrao sam da bi kelatni kompleks za ekstrakciju uranovih(IV) iona iz vodene otopine, bio bolji od tributilfosfata, TBP, za koji se tada doznalo. Studentica *Branka Čolig*, poslije udana *Korpar*, ustanovila je, svojim diplomskim radom 1957., da se dioktilpirofosforna kiselina,  $(\text{RO})\text{O}(\text{HO})\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})\text{O}(\text{OR})$ , koju sam joj predložio, može uspješno uporabiti za ekstrakciju urana iz vodene otopine. O tome smo objavili priopćenje u časopisu *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1959., i Komisiji za nuklearnu energiju opravdali financiranje našeg istraživanja.

Da bih ustanovio koordinaciju kisikovih atoma oko uranova atoma, u kompleksu s bidentatnim ligandom, što me zanimalo više nego ekstrakcija, bio mi je potreban kompleks u kristalnom stanju. Uranov kompleks s dioktilpirofosfornom kiselinom nije se kristalizirao. Ako ne uranov, a ono jedan aktinidov kompleks u kristalima, poslužio bi u tu svrhu. Takvim je bio opisan torijev(IV) acetilacetonat,  $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ .

Strukturu lijepih kristala tog klasičnog spoja riješio sam s *Borislom Matkovićem*, koji je tada bio izabran mojim asistentom u IRB-u. Putem dviju međusobno okomitih projekcija raspodjele elektronske gustoće, ustanovio sam da je svih osam kisikovih atoma oko torijeva atoma smješteno u vrhovima Arhimedove antiprizme na jedan od tri moguća položaja acetilacetonatovih liganada. Bio je to prvi slučaj Arhimedove antiprizme kao koordinacijskog poliedra u kompleksnom spoju, pa smo ga prethodnim priopćenjem objavili u časopisu *Nature* (London), 1958. Naš nalaz antiprizme istaknuo je *L. Pauling* u trećem izdanju svog djela, jer je za koordinaciju osam, dotad bio poznat jedino trigonski dodekaedar.<sup>11</sup> Da se koordinacija antiprizmom javlja i u strukturi acetilacetonata četverovalentnog cirkonija, cerija i urana, dokazali smo njihovom izomorfijom i objavili to posebnim priopćenjem 1959. Moje izvješće o tome na XVII. međunarodnom kongresu za čistu i primijenjenu kemiju, München 1959, bilo je primljeno sa zanimanjem, a 1961. *B. Matković* je na tu temu obranio svoju doktorsku disertaciju.

## Esteri bisfosfonske kiseline

Nastavio sam istraživanje ekstrakcije metala iz vodene otopine, jer je ono zbog moguće primjene opravdalo financiranje. Zbog hidrolize, odlučio sam mostni kisik u dioktilpirofosfornoj kiselini zamijeniti metilenskom skupinom. Sintezu alkilestera metilenbisfosfonske kiseline,  $(RO)_2(OH)P-CH_2-P(OH)O(OR)$ , a zatim i istraživanje ekstrakcije tim novim kelatnim kompleksom, povjerio sam asistentici *Heni Meider-Gorićan*. Tako sam se našao na području organofosfornih spojeva. Nisu mi bili nepoznati. Čuo sam o njima na kolovijima kod Nesmejanova u Moskvi od *M. I. Kabačnika* i od *B. A. Arbuzova*. Švedski kemičar *P. Nylen*, poznat mojim studentima po "Nylen-Wigrenovim zadacima iz stehiometrije", poslao mi je svoju doktorsku disertaciju na Sveučilištu u Uppsalu 1930. u kojoj je opisao sintezu estera metilenbisfosfonske kiseline. Hena, moja studentica s diplomskim radom 1956. o određivanju formule "merkuracikloheksana", pripravila je taj organofosforni kompleks, našla uvjete njegove primjene za ekstrakciju i separaciju metala iz vodene otopine i 1960. obranila svoju doktorsku disertaciju. Slijedila su priopćenja u časopisima Engleskog kemijskog društva, 1960. i 1964., te u američkom časopisu *Analytical Chemistry*, 1964.

S asistentom *Vjekoslavom Jagodićem* (1931.-1977.) uveo sam monoestere  $\alpha$ -anilinobenzilfosfonske kiseline za ekstrakciju metala iz otopine. Istražio ih je i doktorirao 1962. Uspješna je bila njegova primjena dioktilmetilenbisfosfonske kiseline za odjeljivanje germanija od arsena, što takoder svjedoči o radu na poluvodičima u mom Odjelu.

## Kristali silicija, germanija i ADP-a

Istraživanje poluvodiča pokrenuo sam 1956. potaknut literaturom kao i suradnjom s poduzećem "Radioindustrija" u Zagrebu s kojim sam otprije surađivao radi uzgoja piezoelektričnih kristala Seignetteove soli za gramofone. Suradnike za rad na poluvodičima uskoro sam našao. Te godine javio mi se *Boris Kamenar*, inženjer kemijske tehnologije u riječkom "Vulkanu" gdje je stekao iskustvo s taljenjem i lijevanjem metala. No, prije predviđenog uzgoja monokristala iz taline, Kamenaru je trebalo istražiti dobivanje čistog silicija redukcijom silicijeva tetraklorida. Već na I. jugoslavenskom savjetovanju o poluvodičima, Zagreb 1958., koje je pokazalo da smo u bivšoj državi bili među vodećima na tom području, Kamenar je izložio rezultate svojih istraživanja. To je učinio i na XVII. međunarodnom kongresu za čistu i primijenjenu kemiju, München 1959. Godine 1960. promoviran je za doktora kemijskih znanosti na temelju disertacije o novoj metodi za dobivanje veoma čistog silicija redukcijom silicijevih halogenida parama natrija. Priopćenje o tome objavljeno je u časopisu *Zeitschrift für anorgan. und allgem. Chemie*, 1963., a zatim i o pripravi elementarnog bora u istom časopisu 1966.

Obratili smo pozornost i na element galij, koji je kao galijev arsenid dobio ulogu germanija. zajedno s asistenticom *Drenkom Pavković-Sević*, prvi smo 1960. odredili udjel galija u istarskim, dalmatinskim i hercegovačkim boksitima.

U mom Odjelu IRB-a, zajedno s diplandima, grupa na poluvodičima bila je najbrojnija. Godine 1958. Petar *Pranić*, pod Kamenarovim vodstvom, svojim diplomskim radom izradio je laboratorijsku metodu pripreve silicijevih halogenida, a student *Zlatko Despotović*, uzgojio je monokristal germanija po metodi Czochralskog. Bio je to prvi uzgoj monokristala u bivšoj državi. *Zvonimir Ban* (1934.-1989.) svojim diplomskim radom 1959., uzgojio je monokristal silicija metodom lebdeće zone, koja se tada tek pojavila u literaturi, a *Milan Sikirica*, svojim diplomskim radom, od monokristala germanija, načinio prve točkaste i slojne diode u nas. Ban i Sikirica pripremili su ultračisti silicij metodom lebdeće zone rastaljene elektronskim snopom i o tome priopćili u *Croatica Chemica Acta*, 1962.

*Mladen Topić*, moj student, svojim je diplomskim radom 1957. izradio laboratorijsku metodu za uzgoj monokristala amonijeva dihidrogenfosfata, ADP, a kao moj asistent u IRB-u, doktorirao je 1965. disertacijom o utjecaju primjesa na uzgoj monokristala Seignetteove soli.

Naši sjajni laboratorijski uspjesi dobili bi na vrijednosti tek njihovom praktičnom primjenom. No, oni nisu naišli na odziv u Radioindustriji, zbog suzdržanosti od ulaganja u novo, zbog nedovoljnog novca za razvojna istraživanja, ali i zbog ovisnosti o elektroničkoj industriji u bivšoj državi. Poslije izostale primjene vratili smo se osnovnim istraživanjima.

Sikirica i Ban otkrili su novu fazu u trokomponentnom sustavu metalnih silicida i o njoj izvijestili na VI. kongresu međunarodne unije za kristalografsku, Rim 1963. Na temelju tog otkrića Sikirica je, 1963., promoviran za doktora kemijskih znanosti, a Ban, iste godine, na temelju disertacije o sintezi čistih silicida i borida teških metala metodom taljenja bez lončića. Strukturu ternarnih silicida urana ili torija s prelaznim metalima, primjerice  $ThCr_2Si_2$ , objavili su u časopisu *Acta Crystallographica*, 1965. Ta intermetalna faza, zastupljena u velikom broju slučajeva, ušla je u literaturu kao poseban strukturni tip ternarnih silicida.

Znanje i iskustvo stečeno tijekom istraživanja germanija i silicija bilo je plodonosno. Ban ga je primijenio u istraživanju slitina i intermetalnih spojeva i utemeljio područje koje u Hrvatskoj, poslije Franje Hanamana (1878.-1941.) znanstveno nije postojalo. Sa suradnicima, magistrima i doktorima znanosti, pod njegovim vodstvom, Ban je na tom području uvelike pridonio anorganskoj kemiji u IRB-u. A u Zavodu za opću i anorgansku kemiju PMF-a, svojim suradnikom *Milanom Pušeljom*

(1945.-1986.), koji se, poslije magisterija pod Banovim vodstvom i doktorata kod profesora *K. Schuberta*, u Institutu Maxa Plancka za istraživanje metala u Stuttgartu, 1975., do svoje prerane smrti istaknuo kristalnom strukturu amalgama.

## Molibdenilov acetilacetonat

U istraživanju s *Brankom Korpar*, uranij sam zamijenio molibdenom, a ekstrakciju sintezom kompleksnih spojeva, pretežito acetilacetonata. Njeni novi molibdenovi kompleksi spojevi, opisani u njenoj doktorskoj disertaciji 1961., poslije su bili osnovom Kamenarovi strukturalnih istraživanja.

Kristalima klasičnog molibdenilovog(VI) acetilacetonata, zajedno s *Emilijom Tkalcic*, suradnicom Instituta za kemiju silikata u Zagrebu, danas profesoricom na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, odredio sam jediničnu celiju i prostornu grupu, ali ne strukturu, suviše složenu za naše tadašnje mogućnosti. Ali to istraživanje nisam htio napustiti zbog tada nepoznate geometrije molibdenila,  $\text{MoO}_2$ . Analogni kompleksi s dibenzoilmetanom odabrala sam 1961. za diplomski rad mojoj studentici *Biserki Prodić*.

Strukturu smo pokušali riješiti postupkom "probe i pogreške" tako da smo sjenu žičanog modela molekule projecirali velikim reflektorom, posuđenim od "Jadran filma", na crtež projekcije raspodjele elektronske gustoće izračunane na temelju molibdenovog priloga difrakciji. Poslije sam od "Jadran filma" dobio račun na basnoslovnu svotu za iznajmljeni, a ne posuđeni reflektor, kako je bilo dogovorenno, i to jedva uspio dokazati. Ali, struktura je mogla biti riješena tek suradnjom sa *Živom Ružić-Toroš* (1944.-1998.), IRB, i dr. sc. *Ljubom Golićem*, profesorom na Sveučilištu u Ljubljani, i rješenje objavljeno u *Acta Crystallographica*, 1974. Doista, kisikovi atomi u  $\text{MoO}_2$  nalaze se pod kutem od oko  $100^\circ$ , ne kolinearno kao u uranilu,  $\text{UO}_2$ . Kao voditeljica strukturne analize u IRB-u, dr. sc. Biserka Kojić-Prodić, istaknula se rješenjem kristalne strukture niza anorganskih i organskih spojeva. Za svoje znanstvene uspjehe nagrađena je 1998. Nagradom Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti.

Pored spojeva molibdenila(VI), moju su pozornost privukli spojevi vanadila(IV), jer im stereokemijska nije bila poznata. Godine 1961. *Milanu Napijalu*, tada asistentu, a poslije profesoru eksperimentalne fizike na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, predložio sam za doktorsku disertaciju strukturnu analizu vanadilova(IV) bisacetilacetonata,  $\text{OV}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , postojanog kompleksnog spoja u lijepim plavim triklinskim paramagnetičkim kristalima. Izvrstan fizičar, kako teorijom tako i eksperimentom, Napijalo je uskoro, putem dviju projekcija raspodjele elektronske gustoće, ustanovio da se od pet kisikovih atoma oko atoma vanadija, vanadilov kisik nalazi na vrhu četverostrane piramide. Bez elektroničkog računala

bio je to velik uspjeh. Nažalost, nismo bili jedini. Profesor *D. H. Templeton* sa suradnicima, na Kalifornijskom sveučilištu u Berkeleyu, u časopisu *Journal of Chemical Physics* (1961), objavio je rješenje strukture toga spoja jednako našemu. Bio je to za nas veliki udarac. Promjena teme doktorske disertacije bilo je za Napijala jedino rješenje. Učinio je to kao fizičar, na moj poticaj, i 1965. doktorirao na Sveučilištu u Zagrebu disertacijom "GM-Difraktometrijsko merenje u rendgenografskoj strukturalnoj analizi". Suvremena tema u vrijeme pojave rendgenskih difraktometara s Geiger-Müllerovim brojačem umjesto fotografiskog filma. A ja sam, u mojoj knjizi, "Molekule i kristali", 1973., vanadil(IV) bisacetilacetonat naveo kao primjer koordinacijskog broja 5 s četverostranom piramidom kao koordinacijskim poliedrom.

## Nepodijeljeni elektronski par

Na I. kongresu za čistu i primijenjenu kemiju Jugoslavije, Zagreb 1960., Kamenar je sudjelovao s priopćenjem o kristalnoj strukturi kositrovog(II) klorida dihidrata,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Zašto baš kositar među metalima u našem istraživanju?

Pripremajući se za predavanja iz anorganske kemije za studente druge godine, uvjek bih se zapitao je li poznata molekulska i kristalna struktura spoja o kojem će govoriti. Tako sam 1959. ustanovio da kositrovom(II) kloridu dihidratu, jednom od najstarijih kositrovnih spojeva, struktura nije bila poznata. Ona je bila posebno zanimljiva zbog nepodijeljenog elektronskog para u kositrovu atomu. Po Sidgwick-Powellovom pravilu, nepodijeljeni elektronski par ima stereokemijsku ulogu kao i podijeljeni, pa su veze Sn-Cl pod kutem. Strukturnu analizu kristala tog spoja povjerio sam Kamenaru koji je tada dovršio svoj rad na siliciju. Ustanovili smo da formula kositrova(II) klorida dihidrata treba pisati  $\text{Cl}_2\text{SnOH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , s jednom molekulom vode kao ligandom kositrovu atomu, a s drugom kao kristalnom vodom. Gledano stereokemijski, kositrov atom je u tetraedru kojem su vrhovi klorovi atomi, kisikov atom od vode i nepodijeljeni elektronski par. Požurili smo se naš nalaz prethodno objaviti u *Proceedings Engleskog kemijskog društva*, 1960. U potpunosti objavili smo ga sljedeće godine u *Žurnalu tog društva*.

Stereokemijski utjecaji nepodijeljenog elektronskog para potvrdili smo i u slučaju dvosoli kositrova(II) klorida s kalijevim kloridom. Ustanovili smo da je ona zapravo hidrat dvosoli kalijeva triklorostanita s kalijevim kloridom,  $\text{KCl}\cdot\text{KSnCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , a stanic da ima konfiguraciju piramide i to objavili 1962.

Nepodijeljeni elektronski par ima stereokemijski utjecaj i u spojevima trovalentnog antimona. Na moj poticaj, potvrdio je to Ščavnicič strukturnom analizom antimonita,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , i 1960. dokazao stereokemijski učinak međusobnog odbijanja nepodijeljenih i podijeljenih elektrona, kako su to

pretpostavili 1957. R. Nyholm i R. J. Gillespie. Šćavničareva struktura antimonita potaknula me na rješavanje strukture kalijeva antimonilova tartarata, odavno poznatog pod nazivom *tartarus emeticus*, bljuvaći sriješ. Bilo je nepromišljeno, 1962., Weissenbergovim goniometrom i bez elektroničkog računala, prihvatići se strukturne analize necentrosimetričnog kristala formule  $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , makar i s racemičnom vinskiom kiselinom. U suradnji s Kamenarom, na temelju Pattersonove projekcije, došao sam do vjerojatnog ali pogrešnog rješenja strukture, koje sam, u žurbi, objavio 1965. Pogrešku, koju si ni danas ne mogu oprostiti, ispravio je Kamenar 1970. u suradnji s C. K. Proutom u Dorothynom laboratoriju u Oxfordu, zahvaljujući difraktometarskim i računalnim pogodnostima. Spoj nije monomer, nego dimer s dva antimonila premoštena dvama tartaratima u anionu  $[Sb_2(C_4H_2O_6)_2]$  u kojem antimonov nepodijeljeni elektronski par zauzima vrh kvadratne piramide kisikovih atoma oko antimonova atoma. Tako smo, ipak, u kemiju tog povijesnog spoja ušli njegovom molekulskom strukturu, što je zabilježio A. F. Wells u 4. izdanju svog priručnika *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford 1975.

Na temu stereokemijskog djelovanja nepodijeljenog elektronskog para, odlučio sam s Kamenarom rješiti molekulsku strukturu acetata trovalentnog arsena, antimona i bizmuta, koja je, čini mi se, i danas nepoznata. Priprava tih acetata bila je tema diplomskog rada 1967. No, istraživanje nije napredovalo, pa se Kamenar odlučio za strukturu metalnih acetata bez nepodijeljenog elektronskog para. Pod Kamenarovim vodstvom, Milenko Bruvo, suradnik u Zavodu, izradio je 1973. magistarski rad o strukturi silicijeva tetraacetata, koji je Kamenar, zajedno s Bruvom, objavio u časopisu *Zeitschrift für Kristallographie*, 1975. Bruvo je sudjelovao u strukturnoj analizi nekoliko spojeva primjenom automatskog difraktometra *Philips PW 1100* i vodio brigu o njegovom održavanju.

Napredak naše kristalografske pratio je profesor W. Nowacki, sudjelovao na naše dvije konferencije i redovito nam slao posebne otiske svojih radova. Pod njegovim vodstvom na Sveučilištu u Bernu, od 1975. do 1977. doktorirao je Antun Nagl, suradnik Zavoda, disertacijom o kristalnoj strukturi minerala jedne talijeve i dviju srebrnih sulfosoli, a zatim, 1982., dao prilog monografiji o postanku minerala kojoj je Nowacki bio jedan od urednika. Nagl se istaknuo sudjelovanjem u rješavanju kristalne strukture živinih, organoživinih i organskih spojeva. Od 1986. profesor je kemije na Tekstilno-tehnološkom fakultetu u Zagrebu.

Nakon povratka iz Oxforda, 1965., Kamenar nam je donio mnogo novog u strukturnoj analizi. Nabavkom instrumenata i računalnih programa nastojali smo postići europsku razinu naših istraživanja. Zagreb, s IRB-om i PMF-om, bio je vodeće središte na području kristalografske i strukturne kemije u SFR Jugoslaviji. Uz mene, tu su bili djelatni i S. Šćavničar, B. Kamenar, B. Matković, Z.

Ban, M. Sikirica, A. Bezjak, M. Topić, i bili poznati po priopćenjima u *Acta Crystallographica*, časopisu Međunarodne kristalografske unije. Tajnik Unije, cambridgeski profesor R. C. Evans, predložio mi je da kristalografe u tadašnjoj Jugoslaviji okupim u udruženje koje bi se učlanilo u Uniju. Na moj prijedlog, Jugoslavenska akademija znanosti i umjetnosti u Zagrebu osnovala je Jugoslavenski centar za kristalografsku strukturu za članove djelatne ne području kristalografske i njene primjene u cijeloj državi. Na prvoj skupštini Centra, održanoj u Zagrebu 1966., od tadašnjih 51 članova, bio sam izabran predsjednikom, a Kamenar tajnikom Centra. Na 25. Skupštini Centra u Topuskom 1990. zahvalio sam se na toj dužnosti, a Kamenar bio izabran predsjednikom. Godine 1991., na moj prijedlog, Centar je postao Hrvatska kristalografska zajednica pri Hrvatskoj akademiji znanosti i umjetnosti. Sva djelatnost Centra, ponajprije plenarna predavanja i znanstvena priopćenja na redovitim godišnjim konferencijama, zabilježena je u svećicama, u "Izvještaju", 1966.-1978., i "Godišnjaku" 1979.-1990., koji svjedoče o velikom napretku kristalografske i strukturne kemije u nas.

## Značajke živine kristalokemije

Moje predavanje "Strukturna kemija živinih spojeva" na već spomenutom Kongresu za čistu i primijenjenu kemiju u Zagrebu 1960., profesor R. Nyholm, gost Kongresa, nije razumio, jer je bilo na hrvatskom, ali je pomno pratio dijapoštitive i shvatio o čemu je bilo riječi. U razgovoru, nakon predavanja, predložio mi je da o strukturnoj kemiji žive napišem članak za *Quarterly Reviews* Engleskog kemijskog društva. Ali, održati predavanje i napisati članak sa strukturnim i literaturnim podacima, nije isto, pa je članak izašao tek 1965.

Raznoliku koordinaciju živinog atoma u kristalnoj strukturi živinih spojeva podijelio sam na karakterističnu i efektivnu. U prvoj, koja je digonska, trigonska ili tetraedarska, atomi su za živinu atom kovalentno vezani hibridnim orbitalama  $sp$ ,  $sp^2$  i  $sp^3$ , a u drugoj su svi atomi od živine atoma udaljeni na razmaku manjem od sume van der Waalsovih radijusa. U kristalnoj strukturi, dodirom živine atoma sa susjednim atomima, od karakteristične nastaje efektivna koordinacija. Digonska se dopuni do nepravilnog tetraedra ili oktaedra, trigonska do deformiranog tetraedra ili bipiramida, a tetraedarska ostane takvom. Vrijednosti od 1,28 Å i 1,55 Å za kovalentni, odnosno van der Waalsov radius živine atoma, do kojih sam došao obradom strukturnih podataka, potvrđile su podjelu na karakterističnu i efektivnu koordinaciju, a moj članak bio često citiran, tada najviše citiran članak jednog hrvatskog kemičara.

Za geokemijski priručnik, *Handbook of Geochemistry*, u Springerovoj nakladi, Berlin 1959., bio sam pozvan napisati sažet prikaz kristalokemije žive. Budući da je Priručnik bio namijenjen geoke-

mičarima i mineralozima, moj je prikaz ostao nepoznat anorganskim kemičarima. Nažalost, jer sam njime izložio suštinu strukturne kemije žive.

Osim u pojedinačnim molekulama, kao što je  $\text{HgCl}_2$ , ili u anionima (merkuratima), kao što je  $\text{HgCl}_3^-$  ili  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , karakteristična koordinacija zastupljena je u beskonačnim jedno-, dvo- i trodimenzionalnim tvorbama, kao što su lanci -O-Hg- u živinom oksidu, šesterokutne mreže  $\text{Hg}_3\text{O}_2$  u bažičnom sulfatu i prostorne rešetke  $\text{Hg}_2\text{N}$  u Millonovoj bazi. Zbog kovalentnih veza u njima, te se strukturne tvorbe ističu od ostalih dijelova kristalne strukture najkraćim međuatomskim razmacima. Njemački kristalograf, goettingenski professor *F. Laves*, takve je tvorbe u kristalnoj strukturi intermetalnih spojeva nazvao konekcijama.

Zamisao o konekcijama u kristalnoj strukturi živinih spojeva, iznenada mi je pala na pamet kao rektoru Sveučilišta na jednoj od dosadnih sjednica. Od bilješke, koju sam žurno načinio na listiću papira, kojom sam se uvjerio da je zamisao izvediva, nastalo je moje plenarno predavanje "Konekcije u strukturi živinih spojeva", koje sam održao na IV. kongresu za čistu i primjenjenu kemiju u Sarajevu, 1979.

Kad sam sljedeće godine, kao bivši suradnik *Dorothy Hodgkin*, bio pozvan da sudjelujem u Spomenici njoj posvećenoj, dotjerao sam i preveo na engleski moje sarajevsko predavanje kao moj znanstveni prilog. Bio je objavljen u Spomenici 1981. U čast Dorothy, ali, nažalost, ne na znanje kemičarija koji se bave živinom kemijom. U knjizi pod naslovom *Structural Studies on Molecules of Biological Interest – a Volume in Honour of Professor Dorothy Hodgkin*, nitko ne očekuje prikaz kristalne strukture živinih spojeva. Tako je moj značajan doprinos živinoj kemiji ostao nezapažen. Šteta, jer sam načelom konekcije njime obuhvatio kristalnu strukturu svih živinih spojeva.

Pored atoma s kojima je živin atom kovalentno vezan, također je vezan i s okolnim atomima u kristalnoj strukturi. Te dodatne veze, po svojoj su naravi, između koordinativnih, wernerovskih, i međumolekulskih, van der Waalsovih. One čine končnu, efektivnu koordinaciju oko živinog atoma po kojoj se kristalne strukture živinih spojeva jedino mogu podijeliti. U to smo se uvjerili šezdesetih godina struktrom niza živinih spojeva.

U strukturi Cirilinog živinog hidroksidfluorida,  $\text{HOHgF}$ , jednostavne, ali ne simetrične molekule, živa je u oktaedarskoj efektivnoj koordinaciji. Riješena u suradnji sa Sikiricom, 1973., primjenom analognog fotosomatora Fourierova reda po von Ellerovoj, bila je jedna od posljednjih struktura koju smo riješili bez elektroničkog računala.

Etilendiamin, en, kao bidentatni ligand zastupljen je i u živinoj kemiji. Kad je donorna sposobnost aniona mala kao kod perklorata, kation je  $(\text{en})_2\text{Hg}^{2+}$ , a kad je velika kao kod rodanida, onda je kompleks neutralan,  $(\text{en})\text{Hg}(\text{SCN})_2$ . U oba slučaja efektivna koordinacija zadovoljena je karakterističnom tetraedarskom koordinacijom. Rješenje tih

struktura bilo je predmetom magistarskih rada va mojih izvrsnih studenata *Tanje Duplančić* i *Prošpera Matkovića* 1974. i 1975. Doktorirali su na intermetalnim spojevima kod profesora *K. Schuberta* u Max Planck – Institutu za istraživanje metala u Stuttgartu, a zatim bili izabrani nastavnici na Metalurškom fakultetu u Sisku.

U slučaju jodida, s manjim donorskom sposobnošću od rodanida, etilendiamin i jodid raspodjele se na kation i anion, pa spoj ima formulu  $[(\text{en})\text{HgI}](\text{HgI}_3)\text{Hg}(\text{en})\text{I}_2$ , kako je to, u suradnji s *Ivanom Vickovićem*, diplomiranim fizičarem, pokazao Sikirica 1977.

Magistarskim radom na dotjerivanju kristalne strukture živina(I) nitrata dihidrata, 1976., pod vodstvom profesora Sikirice, Vicković je uveo programe za obradu difrakcijskih podataka elektroničkim računalom. Nakon studija matematičkih metoda u strukturnoj analizi kod *Davida Viterba*, profesora na Torinskom sveučilištu, Vicković je doktorskom disertacijom 1977. riješio strukturu nekih složenih organskih spojeva izravnom metodom. Tom metodom, koja je "izravna" zato jer se njome struktura rješava računskom obradom jakosti refleksa izmjernih automatskim difraktometrom, počelo je suvremeno razdoblje strukturne analize. Vicković je dobrim dijelom zaslužan što je i naša strukturalna analiza ušla u to razdoblje.

## Permerkurirani metan, acetaldehid i octena kiselina

U strukturi anorganskih živinih spojeva više se bitno novog nije moglo očekivati. Godine 1970. vratio sam se organoživinim spojevima s namjerom da riješim zagonetku spoja formule  $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$ , što ga je 1898. otkrio njemački kemičar *Karl Andreas Hofmann* (1870.-1940.), poslije poznat kao pisac udžbenika anorganske kemije u mnogo izdanja, i nazvao ga etanheksamerkarbid. Pripravio ga je merkuriranjem etanola u obliku natrijeva etilata dugotrajnim kuhanjem sa živinim oksidom. Pretpostavio je da do cijepanja veze C-C nije došlo, iako u to nije bio posvem uvjeren, pa je spoj smatrao permerkuriranim etanom, etanom u kojem su svi vodikovi atomi zamjenjeni živinima. Po dva para živinih atoma da su premoštena kisikovim, a na svaki od dva preostala živina atoma da je vezan hidroksid. Dokaz za to bila mu je bažična narav novog spoja: s koncentriranom dušičnom kiselinom pripravio je nitrat kojem je ustanovio formulu  $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ . Po analogiji s Millonovom bazom, Hofmannov merkarbid nazvao sam Hofmannovom bazom.

Netopljiva je, po debyogramu mikrokristalična, neprikladna za strukturnu analizu. Takav je i nitrat, pa sam *Branki Korpar* predložio pripravu soli s drugim kiselinama. Na našu veliku radost iz otopine Hofmannove baze u octenoj i u trifluorocetenoj kiselini, iskristalizirali su se igličasti kristali. Strukturalna analiza trifluoracetata, olakšana viso-

kom simetrijom njegovih tetragonskih kristala, otkrila nam je tetraedar živinih atoma oko ugljikova atoma u molekuli tetrakis(trifluoracetatomerkurio)metana  $C(HgOCOCF_3)_4$ . Naše otkriće žurno smo objavili u *Chemical Communications* Engleskog kemijskog društva, 1974.

Sljedeće godine, u Dubrovniku, pred zgradom Međunarodnog sveučilišnog centra, slučajno sam sreo Ivana Supeka u razgovoru s Linusom Paulingom. Nakon što me Supek pozvao da im se pri-družim, rekao sam Paulingu, među ostalim, i to da sam nedavno otkrio "četiri žive na jednom ugljiku". Pauling je primijetio da to zna, da je o tome čitao u *Chemical Communications*. Paulingova pri-mjedba dojmila me se kao pohvala. Zapamtio sam je i spominjem je ovom prilikom.

Pored Kamenara i Sikirice, u strukturnoj analizi sudjelovao je i Gligor Jovanovski, tada asistent, a danas profesor na PMF-u sveučilišta u Skopju. Doktorirao je pod Kamenarovim vodstvom disertacijom o kristalnoj strukturi metalnih saharinata, 1981.

Cijanid, što ga je pripravila Branka Korpar, kri-stalizirao se kao monohidrat,  $C(HgCN)_4 \cdot H_2O$ , kako smo to ustanovili 1978. Kristalnu strukturu acetata, koji je dihidrat,  $C(HgOAc)_4 \cdot 2H_2O$ , objavili smo u časopisu *Zeitschrift für Kristallographie*, 1979., u svesku posvećenom 70. obljetnici profesora W. Nowackija. Time smo ponovno dokazali da je Hofmannova baza derivat permerkuriranog metana, a ne etana, kako se to, prema Hofmannu, navodilo u kemijskoj literaturi.

Analogno kristalnoj strukturi bazičnih živinih soli, pretpostavio sam da kisikov atom i u Hofmannovoj bazi, kao oksonij, veže tri živina atoma iz tri tetraedra  $CHg_4$ , a za četvrti živin atom da je vezan hidroksid ili molekula vode. U prazninama tako nastale slojevite kristalne strukture nalaze se molekule kristalne vode i po dva hidroksida, jedan na oksoniju, i jedan na živin atom, pa bi formulu Hofmannove baze trebalo pisati  $CHg_4O(OH)_2 \cdot nH_2O$ , a analogno i njena nitrata  $CHg_4O(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ , kao i ostalih soli Hofmannove baze. Hidroksidi, koji se nalaze u sloju ili između slojeva, zamijene se nitratima, a da se struktura u osnovi ne promijeni. Hofmannova baza je ionski izmjenjivač kao i Millanova baza. Ali, u slučaju octene ili trifluoroctene kiselina nema izmjene, nego se oksonijevi mostovi pocijepaju, a permerkurirani metan se oslobođi u obliku  $C(HgX)_4$ , gdje je  $X = CH_3COO^-$ ,  $CF_3COO^-$ ,  $CN^-$ . Dubravka Matković-Čalogović riješila je 1996. strukturu analognih nitrata i sulfata,  $C(HgNO_3)_4 \cdot H_2O$ , odnosno  $[HgOH_2]C(HgSO_4)_2$ . Kćerka mog suradnika Borisa Matkovića u IRB-u, doktorirala je 1994. na kristalnoj i molekulskoj strukturi permerkuriranih alifatskih spojeva, istakla se u dodiplomskoj i postdiplomskoj nastavi, 1996. bila izabrana docenticom, a 1999. izvanrednom profesoricom u Zavodu za opću i anorgansku kemiju PMF-a. Studijskim boravkom na Sveučilištu u Padovi kod profesora G. Zanottia, riješila je strukturu molekule proteina iz enterotoksina bak-

terije *Escherichia coli* sastavljene od 4320 atoma, ne računajući vodikove. Zajedno sa sudionicima istraživanja, rješenje je priopćila u *Journal of Biological Chemistry*, 1999.

U Hofmannovo vrijeme merkuriranje alifatskih spojeva bila je novost u usporedbi s merkuriranjem aromatskih, kod kojih je zamjena vodikova atoma živinim bila pravilom. Hofmann je merkurirao također i acetaldehid i octenu kiselinu. Naša je zasluga proizvod merkuriranja u kristalnom stanju i određivanje formule strukturnom analizom u suradnji s Brankom Korpar, Sikiricom, Dubravkom Matković-Čalogović, Naglom i Bruvom, od 1982. do 1987.

Osim strukture kristaliziranih solvata s dimetilformamidom i dimetilsulfoksidom, tu je i struktura kondenzacijskih polimera preko oksonija. Riješeno je i pitanje "merkuretina", spoja koji nastaje taljenjem živina acetata, kao kondenzacijskog polimera: *tris(acetoksimerkurio)octene kiseline*,  $Ac[HgC(HgOAc)_2COO]_nH$ , gdje je  $n$  oko 10. U strukturi tih alifatskih organoživinskih spojeva neочекivano su se javile prstenaste tvorbe u slojevima i stupcima, omogućene vezama triju živinih atoma s kisikovim u oksoniju. Potanko sam ih opisao u mom plenarnom predavanju na X. skupu hrvatskih kemičara u Zagrebu 1987., objavljenom u časopisu *Kemija u industriji* iste godine.<sup>12</sup>

Odgovor na pitanje što je etanheksamerkarbid, spoj iz povijesti organoživine kemije te otkriće tetraedra od četiri živina atoma na jednom ugljikovu atomu, posebno ističem među mojim prilozima kemiji. Ali tu je i struktura permerkuriranih acetaldehida i octene kiseline, te njihovih spojeva u koji ma je kisik u ulozi oksonija. Također i otkriće oksonija u živinu oksikloridu, te priprava *tris(metilmerekurio)oksonijevih i sulfonijevih soli*. U uspjeh ubrajam i Arhimedovu antiprizmu kao koordinacijski poliedar u acetilacetonatu četverovalentnog torija, jer je dotad bila nepoznata u stereokemiji kompleksnih spojeva. Prilog kristalokemiji i stereoke-miji žive jest i moja podjela na karakterističnu i efektivnu koordinaciju živina atoma. To vrijedi i za konekcije kojima sam klasificirao anorganske živine spojeve.

## Zamjena veze C-Hg vezom C-N

Na kraju, vratio sam se pripravi novih spojeva. Na početku bilo je to u namjeri da formulu živina acetamida potvrdim kemijskim reakcijama, metodama preparativne kemije. Nedavno, u namjeri da vezu C-Hg zamijenim nekom drugom vezom. Nato me potaknuo postupak oksimerkuriranja i demerkuriranja, kojim je H. C. Brown, nobelovac 1979., vezu C-Hg zamijenio vezom C-H. Organoživinom spoju, pripravljenom adicijom živina acetata dvostrukoj vezi, uklonio je živu natrijevim borohidridom i očuvaо stereokemijsku istovjetnost spoja. Merkuriranje, dakle, otvara mogućnost naknadne

zamjene veze C-Hg vezom do koje se inače izravno ne dolazi.

Za reagens odabrao sam nitrozilklorid. Njime je već A. Baeyer, 1894., fenilživin acetat pretvorio u nitrozobenzen. Istraživanje reakcije, uz suradnju Branke Korpar, povjerio sam studentici Višnji Kotić, udanoj *Vrdoljak*, za njen diplomski rad (1992.), a zatim i za njen magistarski rad (1995.). Pokazalo se da osim očekivanih nitrozo-spojeva, odnosno ketoksima, nastaju također i nepoznati spojevi s nitrozo-skupinom i klorovim atomom na istom ugljikovom atomu. Naše smo nalaze objavili u *Croatica Chemica Acta*, 1996., u svesku posvećenom profesoru Stanku Borčiću (1931.-1994). Višnja je zatim, pod Kamenarovim vodstvom, doktorirala 1997. disertacijom o sintezi molibdenovih kompleksnih spojeva s tiokiselinama.

## Povijest kemije

I, na kraju, ne bi valjalo izostaviti moje priloge povijesti kemije. Kemijsko znanje uvijek sam promatrao kao novu spoznaju u zamjenu za staru, i tražio uzroke te zamjene. Zbog toga sam bio uvjeren da je povijesni pristup potreban u nastavi kemije.

Takav pogled na svrshodnost povijesti znanosti u nastavi imalo je i Vijeće PMF-a u Zagrebu, uskoro poslije njegova osnutka 1946. Na Supekov prijedlog, ono je uvelo obvezni dvosatni jednosemestralni kolegij iz povijesti matematike, fizike, kemije i biologije za studente četvrte, završne godine studija. Za kolegij Povijest kemije Vijeće je 1950. izabralo dr. sc. *Stanka Miholića*, koji tada honorarno predavao anorgansku kemiju. Istaknuo se u analitičkoj kemiji još od svog doktorata o određivanju natrijevih soli uranilovim acetatom kod profesora G. Janečeka, 1920. Bio je prvi hrvatski geokemičar. Kao veoma načitan kemičar, poznavao je povijest kemije. Njegov članak o razvoju kemije u Hrvatskoj i danas je dobar uvod u tu temu.<sup>13</sup>

Fakultetsko vijeće 1959., na prijedlog profesora B. Težaka, povjerilo mi je predavanja iz povijesti kemije. Tada sam već bio izvanredni profesor iz Opće i iz Anorganske kemije, znalo se kako predajem, pa se nije pitalo za moju kvalifikaciju iz povijesti kemije. Formalno je nisam ni imao, jer dotad nisam ništa objavio iz povijesti kemije. Program mojih predavanja sastavio sam po uzoru na poznata djela o povijesti kemije, čime sam zapravo osnovao kolegij Povijest kemije i opravdao povjerenje profesora Težaka. Predavao sam ga i nakon umirovljenja 1984. još do 1998., kad me je naslijedila dr. sc. Snježana Paušek-Baždar.

Prigoda za moj prvi pisani prilog iz povijesti kemije bila je stota obljetnica periodnog sustava Mendeljejeva, 1969., a moje predavanje na proslavi te obljetnice u JAZU bilo je objavljeno sljedeće godine.

Zatim sam, prigodom stote obljetnice početka sveučilišne kemijске nastave u Hrvatskoj, školske

godine 1975./76. napisao članak o razvoju te nastave do našeg vremena u časopisu *Croatica Chemica Acta*, 1975.

Godine 1977., u jubilarnom, pedesetom svesku tog časopisa, objavio sam opsežnu studiju o sveučilišnoj kemijskoj nastavi u 19. stoljeću, kojom sam pokazao da je kemija na Sveučilištu u Zagrebu bila utemeljena na europskoj tradiciji od Dumasa, Liebiga i Bunsena. Danas želim što tu studiju nisam objavio na engleskom. Na hrvatskom nije ušla u svjetsku literaturu iz povijesti kemije, a bila je prva i jedina na tu temu.

Od godine 1978. prionuo sam izučavanju "Fizikalne rasprave o postanku, naravi i koristi umjetnog zraka", koju je, na latinskom, objelodanio Zagrepčanin Josip Franjo Domin (1754.-1819.), djelatan u Mađarskoj. Hrvatskom izdanju tog prvog kemijskog djela jednog Hrvata, dodao sam komentar, rječnik i pogovor, za što mi je bilo potrebno proučiti djela flogistonskih kemičara Dominova doba, prvenstveno glavno djelo Josepha Priestleya (1733.-1804.), po kojem je Domin napisao Dio prvi svoje "Rasprave"<sup>14</sup>

Plod istraživanja bilo je i moje plenarno predavanje na XIII. skupu hrvatskih kemičara u Zagrebu 1993. o prvim hrvatskim kemičarima.<sup>15</sup> Ustrajao sam na tome da je prvi onaj hrvatski kemičar koji je prvi dao izvorni prilog kemijskoj znanosti. Bio je to *Julije Domac* (1853.-1928.) priopćenjem o strukturnoj formuli heksena pripravljenog iz manitolu objavljenom u bečkom časopisu *Monatshefte für Chemie*, 1881.<sup>16</sup>

I konačno, nakon mog dugogodišnjeg proučavanja literature o povijesti kemije, počeo sam, 1989., pisati opću povijest kemije i dovršio je rukopisom "Povijest kemije" na oko 1000 stranica i oko 300 slika u studenome 1998. Dok ovo pišem još nije u tisku.

## Literatura

### References

1. (a) *M. Proštenik*, Prof. dr. Tomislav Pinter, uz 65. godišnjicu života i 40. godišnjicu rada na Medicinskem fakultetu, *Farmaceutski glasnik* **21** (1965) 267. (b) *M. Proštenik*, Prof. dr. Tomislav Pinter (1899-1980), *Croatica Chemica Acta* **53** (1980) C1. (c) *D. Grdenić*, Tomislav Pinter – in memoriam, i *S. Ašperger*, *Znanstveni rad Tomislava Pintera*, Spomenica preminulim akademicima, sv. **13**, JAZU, Zagreb 1981.
2. Radi referencija na moja u ovom prikazu spomenuta priopćenja, vidi njihov popis uz članak: *B. Kamenar*, Drago Grdenić, The Third Recipient of the Božo Težak Medal of the Croatian Chemical Society, *Croatica Chemica Acta* **63** (1990) C19.
3. (a) *Uredništvo*, Aleksandr Isaakovič Kitajgorodskij (1914-1985). Nekrolog. *Kristallografija* **30** (1985) 1225. (b) *J. D. Dunitz*, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca N. Y. 1979.

4. (a) A. N. Nesmeyanov, Metallotropy and Dual Reactivity, *J. Organometall. Chem.* **100** (1975) 161. (b) J. Chatt, A. N. Nesmeyanov 1899.-1980., *Chemistry in Britain* **18** (1982) 275.
5. 30 godina Zavoda za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Izdanje Zavoda, Tisak Sveučilišne naklade Liber, Zagreb 1982.
6. Spomenica PMF. 120 godina nastave prirodoslovja i matematike na Sveučilištu u Zagrebu, 21. travnja 1876.- 21. travnja 1996, Zagreb 1996.
7. D. Grdenić, Prirodoslovno-matematički fakultet i Institut "Ruđer Bošković", u knjizi pod 6.
8. D. Grdenić, Tri žive na jednom kisiku, *Priroda* (Zagreb) **89** (1999), br. 862-864, str. 38.
9. (a) D. Grdenić, Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910-1994), Ljetopis Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti za god. 1994, knjiga 98, Zagreb 1995, str. 483. (b) G. Ferry, Dorothy Hodgkin: A Life, Granta Books, London 1998.
10. (a) A. MacColl, Sir Ronald Nyholm (1917-1971), *Chemistry in Britain* **8** (1972) 341. (b) W. H. Brock,
- The Fontana History of Chemistry, Fontana Press, London 1992, str. 604-618.
11. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3rd Edition, Cornell University Press, Ithaca N. Y. 1960, str. 177.
12. D. Grdenić, Struktura alifatskih organoživinih spojeva, *Kem. Ind.* **36** (1987) 287.
13. S. Miholić, The Development of Chemistry in Croatia, *Bulletin Scientifique* (Zagreb), Conseil des Académies de la RPF Yugoslavie **3** (1956) No 2, str. 33.
14. J. F. Domin, Fizikalna rasprava o postanku, naravi i koristi umjetnog zraka, s latinskog preveo T. Ladan. D. Grdenić, Komentar, rječnik i pogovor. S. Pašušek-Baždar, J. F. Domin (1754-1819), D. Grdenić, Josip Franjo Domin, and his Treatise, JAZU, Zagreb 1987.
15. D. Grdenić, Prvi hrvatski kemičari, *Kem. Ind.* **42** (1993) 171.
16. D. Grdenić, Julije Domac, prvi Hrvat u kemijskoj znanosti, *Kem. Ind.* **48** (1999) 107.

## SUMMARY

### My Fifty Years of Chemistry

D. Grdenić

The author (1919), Professor Emeritus of Zagreb University, discovered mercurated diazomethane (1946) when he was a university assistant. The discovery of this unusual organomercury compound was a good reference when he enrolled on the postgraduate studies at the Institute of Organic Chemistry of the Academy of Sciences in Moscow (1946-1948) under Professor A. N. Nesmeyanov, with the aim of investigating the structure of the organomercury compounds by means of X-ray crystal analysis under Professor A. I. Kitaygorodsky.

Upon his return (1948) to Zagreb, the author continued his research and founded X-ray crystal analysis, as evidenced by his three papers published in 1949, 1950 and 1952. The third one about the projection of electron density distribution in the crystal of mercury diethylene oxide, published in *Acta Crystallographica*, was the first in this field in Croatia and in this part of Europe.

A true revival of Croatian physics and chemistry began with the foundation (1950) of the Ruđer Bošković Institute (IRB) in Zagreb, in which the author took part, and which was financed by the Federal Commission for Nuclear Energy. Thanks to the purchase of a Weissenberg goniometer (1951) through the IRB, the author with one of his research students solved the structures of phthalylurea (1953) and mellitic acid (1960), the organic compounds without the so-called heavy atom, which was an achievement at the European level. With the discovery of tris(chloromercurio)oxonium chloride in the crystal structure of mercuric oxychloride (1953), and the synthesis of tris(methylmercurio)oxonium salts (1957), the author opened his own field in the structural chemistry of mercury.

As the head of the IRB Department of structural and inorganic chemistry, the author undertook the investigation of the liquid-liquid extraction of metals, the preparation of high purity silicon, the growth of single crystals of silicon and germanium from the melt, and the growth of ADP and Seignette's salt from the solution. He also determined molecular dipole moments, paramagnetic susceptibility, and founded (1958) the first NMR spectroscopy in Zagreb. Among the results of X-ray crystal analysis, the author emphasizes the Archimedean antiprism as the coordination polyhedron in the structure

of the zirconium, cerium, thorium and uranium acetylacetones (1958), which was quoted by L. Pauling in the 3rd edition of his *Nature of the Chemical Bond*. Well noted were the author's results on the confirmation of the stereochemical role of the unshared electron pairs in the compounds of divalent tin (1961) and trivalent antimony (1970).

The research carried on in the separate Faculty laboratories was united at the university level (1960). As the head of the University institute of inorganic and analytical chemistry, the author succeeded in purchasing new equipment for X-ray crystal analysis, particularly a four-circle automatic diffractometer (1972), and subsequently another one, so that his research at the Faculty of Science became independent of the IRB.

The author emphasizes the discovery of trimercurated oxonium, "three mercury on one oxygen", as he usually says, not only in inorganic but also in aliphatic organomercury compounds (1983), and considers its appearance characteristic of this kind of compounds. The author gives a distinct place to the discovery of "four mercury on one carbon", the permercurated methane in K. A. Hofmann's ethanehexamercarbide (1898). It was a derivative of methane, not ethane, its formula being  $\text{CHg}_4\text{O}(\text{OH})_2\cdot\text{nH}_2\text{O}$ , as established by the author with his co-workers (1974). According to the author, its structure consists of  $\text{CHg}_4$  tetrahedra and  $\text{OHg}_3$  pyramids, sharing apices.

The review article entitled The Structural Chemistry of Mercury, published in *Quart. Rev. Chem. Soc.* (London), 1965, by which the author introduced the notion of the effective coordination of the mercury atom, and laid down the rules of the structural chemistry of mercury, was the most cited paper ever written by a Croatian chemist. The author proposed (1981) a unique structural classification of the inorganic mercury compounds by means of connection.

The facts and events mentioned by the author, and his remembrances of his long-time scientific and teaching activities, are really a valuable contribution to the history of one part of Croatian chemistry in the second half of the past century.

Laboratory of General and Inorganic Chemistry,  
Faculty of Science, University of Zagreb  
Kralja Zvonimira 8, 10000 Zagreb, Croatia

Received February 22, 2000  
Accepted April 13, 2000