

Alotropi i polimorfi: sličnosti i razlike

Radoslavić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:665493>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Ivana Radoslavić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

ALOTROPI I POLIMORFI: SLIČNOSTI I RAZLIKE

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Zagreb, 2020.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

31. srpnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

25. rujna 2020.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD	1
1.1. Rendgenska strukturna analiza	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME.....	6
2.1. Alotropi ugljika.....	6
2.2. Polimorfija na primjeru kalcijevog karbonata i sumpora.....	15
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XX

§ Sažetak

Mnoge tvari mogu egzistirati u različitim strukturnim i kristalnim oblicima bez promjene njihova sastava. Takvo ponašanje tvari nazivamo alotropija i polimorfija. Međutim, u praksi mnogi ta dva pojma miješaju što dovodi do brojnih problema i nedoumica.

Jöns Jakob Berzelius je 1841. bio prvi koji je uporabio naziv alotropija. Opisao ju je kao pojavu u kojoj tvar posjeduje isti sastav, ali različita svojstva. Početkom 20. stoljeća razvojem rendgenske strukturne analize, alotropija je definirana kao pojava u kojoj isti kemijski element posjeduje različite strukturne modifikacije (IUPAC). Najpoznatiji primjer te pojave jesu alotropi ugljika među kojima su grafit, dijamant, fuleren i grafen. Prema IUPAC-ovim definicijama, polimorfe elementarnih tvari možemo nazvati alotropima, što je svakako zbunjujuće jer se jedan pojam nepotrebno prelijeva preko drugoga. Međutim, postoji način kojim se to može izbjeći. Ako su atomi istog kemijskog elementa u dvama elementarnim tvarima drukčije kemijski povezani onda su te dvije elementarne tvari međusobno alotropi (ovo tumačenje je bliže prvotnom shvaćanju alotropije). Iz toga slijedi da niti jedan par polimorfa nisu alotropi i, obratno, niti jedan par alotropa nisu polimorfi.

Nadalje, polimorfija se u znanstvenim krugovima spominje stotinjak godina prije alotropije kada je njemački liječnik Martin Heinrich Klaproth 1788. opisao tri različite kristalne strukture kalcijeva karbonata; aragonit, kalcit i vaterit. Polimorfija je pojava u kojoj ista tvar posjeduje dvije ili više različitih kristalnih struktura.

Alotropi i polimorfi bitni su u svakodnevnom životu jer varijabilnost u strukturi iste tvari omogućava upotrebljivost te tvari u raznim domenama života zbog različitih kemijskih i fizikalnih svojstava. Najvažnija upotreba alotropa ugljika je grafit u olovci te dijamant za brušenje i izradu nakita. Kod polimorfa u farmaceutici i agronomiji najvažnija su njegova fizikalna svojstva. Djelatna tvar obično sadržava molekule koje se vežu za neki receptor i „liječe“. Ukoliko djelatna tvar kristalizira u nekoliko polimorfa različitih fizikalnih svojstava onda može doći do razlike u djelovanju (primjerice, ukoliko je jedan polimorf manje topljiv od drugog onda se njegovom konzumacijom i otapanjem oslobodi manje molekula djelatne tvari i proces liječenja nije učinkovit).

§ 1. UVOD

1.1. Rendgenska strukturna analiza

Rendgenska strukturna analiza jedna je od najvažnijih tehnika u određivanju trodimenzijskih molekulskih i kristalnih struktura (u čvrstom agregacijskom stanju). Njezin je razvoj iznjedrio brojne spoznaje o važnim molekulama, odgonetnuti su mnogi reakcijski mehanizmi i funkcije biološki važnih molekula, poput proteina, proteinskih kompleksa i DNA. Moderni udžbenik kristalografije na početku najčešće sadrži definiciju koja glasi: „kutovi između dva odgovarajuća lica na kristalima bilo koje čvrste kemikalije ili minerala su konstantni i karakteristični za pojedini kristal.“ Upravo se ta zakonitost smatra prvim znanstvenim stavom u kristalografiji uopće. Na prvi pogled, zakon se čini vrlo intuitivnim, no u stvarnosti iza njega stoji dvotisućljetni interes promatranja prirodnih kristala. Švicarski prirodoslovac Conrad Gessner 1564. naveo je da se kristali međusobno razlikuju po kutovima te shodno tomu i po figuri. Priča o otkriću rendgenskih zraka datira iz 1895. kada je profesor sa Sveučilišta u Würzburgu, Wilhelm Conrad Röntgen, provodeći eksperimente uočio da su različiti materijali poput papira, metalne folije, drveta i nekoliko tekućina transparentni prema novoj vrsti zraka. Otkriće rendgenskih zraka promijenilo je naš svijet, a otkrića dobivena njihovom primjenom posredno i neposredno su odgovorila na brojna pitanja u gotovo svim područjima znanosti. Do velikog napretka u eksperimentalnim metodama i teoriji difrakcije rendgenskih zraka došlo je u razdoblju od 1912. do 1920. Max von Laue, William i Lawrence Bragg i mnogi drugi značajno su pridonijeli razvoju kristalografije, a potomji su i odredili prve strukture nekih tvari poput natrijevog klorida, dijamanta i drugih. U periodu koji je uslijedio otkrivene su brojne fundamentalne stvari koje su značajno utjecale na daljnji razvoj eksperimentalnih i teorijskih zakonitosti od otkrića strukture benzena, grafita, brojnih proteina do strukture DNA i ribosoma.^{1,2}

1.2. Važnost u poznavanju razlike u strukturi istog spoja

U današnjem visokorazvijenom svijetu znanosti (pogotovo u farmaceutskoj industriji) poznato je da kemijska čistoća nije jedini čimbenik koji doprinosi učinkovitosti pojedinih spojeva već i formulacija ima značajan utjecaj na to svojstvo. Fizički raspored atoma u kristalnoj strukturi ima veliki potencijal da utječe na fizikalno-kemijska svojstva lijekova, a to se uvelike odražava na terapijske rezultate. Polimorfizam se odnosi na različite strukturne oblike kemijskih tvari. Ono što čini razliku između polimorfnih oblika istog spoja su fizikalno-kemijska svojstva poput otapanja, topljivosti, higroskopnosti te kemijske i fizičke stabilnosti. Primjerice određena će se djelatna tvar vezati na receptor i na taj način „liječiti“. Kristalizacija u različite polimorfe dovodi do drugačijih fizikalnih svojstava koja su odgovorna za razlike u djelovanju. Više od 50 % aktivnih farmaceutskih sastojaka ima više od jednog polimorfnog oblika. Upravo zbog velike učestalosti polimorfizam i pseudomorfizam* u lijekovima dolazi do razlike u svojstvima lijeka. Razlike između polimorfa farmaceutskih čvrstih tvari nastaju zbog razlika u termodinamičkoj stabilnosti te zbog razlika u molekularnoj pokretljivosti, posebno kod amornog oblika. Zbog navedenog već u razdoblju razvoja lijeka bira se termodinamički najstabilniji oblik lijeka, gdje je glavni parametar da najstabilnija tvar ima minimalni potencijal za pretvaranje u drugi oblik i njegova najveća kemijska stabilnost u određenim uvjetima. Izlaganje lijeka varijabilnim okolišnim uvjetima poput vlage i vanjske temperature može biti uzrok faznoj promjeni kemijske tvari.^{3,4}

Poznati primjer važnosti polimorfizma u farmaceutskoj industriji je Ritonavir, koji je inhibitor proteaza za imunodeficijenciju čovjeka za virus (HIV), na tržištu se taj lijek zove Norvir. Pripravljavanje i istraživanje Norvira obavljeno je 1996., a distribuiran je za oko 18 mjeseci. Tvrtka Abbott koja je provodila njegovo plasiranje na tržište primijetila je čudnu pojavu u kojoj se lijek nije otapao već se taložio u organizmu. Uslijed velikog broja istraživanja lijeka nakon te pojave utvrđeno je da je razlog takva neočekivanog „ponašanja“ lijeka bio novi termodinamički stabilniji i manje topljivi polimorf istog lijeka, koji se naziva forma II. Tvrtka je nakon toga pokušala sintetizirati polimorf forme I koji se pokazao učinkovitim, ali sinteza te forme pokazala se izuzetno teškom (kasnije je ipak lijek došao u uporabu, ali u formi

*Presudopolimorf – u praksi označava solvat (nastaju kada tvar kristalizira iz otopine na način da u kristalnu strukturu ulaze i molekule otapala). Pojam označava "lažni" polimorf, tj. polimorf koji to nije. On nije pravi polimorf jer nema isti kemijski i molekulski sastav kao i "srodni" spoj, razlika je u tome što pseudopolimorf sadrži otapalo.

suspencije). Navedeni primjer jasno prikazuje da je važno pripravljanje određenog polimorfnog oblika uslijed postojanja njih više, a posebno je potrebno istražiti interkonverziju postojećih formi. Najčešće se najstabilniji oblik preferira na tržištu zbog transformacije metastabilnog oblika u druge stabilne oblike. Metastabilan oblik obično ima veću topljivost od stabilnog oblika, i on se pretvara u stabilne oblike kao rezultat spontanih transformacija, dok se obrnuti proces nikada ne događa.⁵

1.3. DEFINICIJSKE RAZLIKE ALOTROPIJE I POLIMORFIJE

Prilikom istraživanja definicijskih razlika alotropije, nailazi se na sljedeću definiciju: „Alotropija ili alotropizam, od starogrčkog ἄλλος (allos), što znači „drugi“, a τρόπος (tropos), što znači „način-oblik“, je svojstvo nekih kemijskih elemenata da postoje u dva ili više različitih oblika, u istom agregacijskom stanju.“⁸ Drugi internetski izvor definira pojavu alotropije kao: „Alotropija je postojanje kemijskog elementa u dva ili više oblika, koji se mogu razlikovati u rasporedu atoma u kristalnim tvarima ili u pojavi molekula koje sadrže različit broj atoma.“⁷ Srednjoškolski udžbenik kemije navodi: „Alotropija je svojstvo nekih kemijski čistih tvari da se pojavljuju u dva ili više strukturalnih oblika koji se međusobno razlikuju po fizikalnim i kemijskim svojstvima.“⁶ Holtzclawov udžbenik Opće kemije nudi definiciju alotropa koja glasi: „Alotropi su dvije forme istog elementa s različitim strukturama u istome stanju.“⁹ Na sličan način alotropi su opisani u Changovom udžbeniku Kemije te definicija glasi: „Alotropi su dvije ili više različitih formi istog elementa koje se značajno razlikuju u kemijskim i fizikalnim osobinama.“¹⁰

Svaka navedena definicija o pojavi alotropije navodi kako je za istu ključno postojanje dvije ili više različitih formi istog elementa, dok je u pojedinima navedeno da se takve forme razlikuju po fizikalnim i kemijskim svojstvima. Takve razlike u svojstvima odgovorne su uz varijabilnost strukture za njihovu različitu uporabu (grafit/dijamant). Možemo zaključiti kako je IUPAC-ova definicija srž prethodno navedenih, a ona glasi: „Alotropi su strukturne modifikacije elemenata.“¹¹

Polimorfiju Encyclopaedia Britannica opisuje kao „Polimorfija je stanje u kojem kruti kemijski spoj postoji u više od jednog kristalnog oblika; oblici se pomalo razlikuju u fizikalnim, a ponekad i kemijskim svojstvima, iako su njihove otopine i pare identične.“¹² Internetski izvor Wikipedie nudi definiciju polimorfije koja glasi: „Polimorfija je postojanje nekog elementa, kemijskoga spoja ili minerala u dva ili više oblika koji se razlikuju po kristalnoj strukturi te fizikalnim i kemijskim svojstvima, a ne razlikuju se po kemijskome sastavu.“¹³ Američki kemičar Walter McCrone definirao je pojavu polimorfije riječima: „Polimorf je čvrsta kristalna faza određenog spoja koja je rezultat mogućnosti najmanje dva kristalna uređenja molekula tog spoja u čvrstom stanju.“¹⁵ Purohit i Venugopalan proučavanu su kemijsku pojavu opisali: „Polimorfizam dolazi od grčke riječi, polus = mnogo i morph = oblik. Prema tome, ona

je definirana kao sposobnost neke tvari da postoji kao dvije ili više kristalnih faza koje imaju različite rasporede ili formacije molekula u kristalnoj strukturi. To u suštini znači da u različitim polimorfima ista molekula posjeduje više kristalnih struktura. Ako je ta razlika zbog pakiranja to se naziva polimorfizmom pakiranja i ako je zbog razlike u konformaciji, naziva se konformacijski polimorfizam. Pojedini polimorfi razlikuju se u fizikalnim svojstvima (topljivost, slobodna Gibbsova energija, talište), kinetičkim svojstvima (brzina otapanja) i mehaničkim svojstvima (tvrdoća).¹⁴ Nadalje, Holtzclaw definira polimorfiju kao: „pojava u kojoj ista tvar posjeduje dvije ili više različite kristalne strukture“.⁹

Iz prethodno navedenih definicija pojave polimorfije jasno se da zaključiti kako u njima nema velike razlike. Svaka definicija opisuje polimorfiju kao pojavu tvari s različitim kristalnim strukturama, dok neke navode da promjene u kristalnoj strukturi dovode do promjene u fizikalnim svojstvima tvari.

Dakle, može se zaključiti kako je polimorfija pojava gdje se tvari istog kemijskog sastava razlikuju u međusobnom povezivanju, bez promjene u strukturi gradivnih jedinica. Primjerice, kalcijev karbonat izgrađen je od kalcijevih i karbonatnih iona. U prirodi se može naći u tri različite kristalne forme, aragonit, kalcit i vaterit. Svaka je forma izgrađena od istih iona, ali se njihove kristalne strukture razlikuju, a posljedično tome i svojstva.

S druge pak strane, alotropiju definiramo kao pojavu različitih strukturnih modifikacija nekog elementa. Problemi nastaju kad, prema IUPAC-ovim definicijama, polimorfe elementarnih tvari možemo nazvati alotropima, što je svakako zbunjujuće jer se jedan pojam nepotrebno prelijeva preko drugoga. Međutim, postoji način kojim se to može izbjeći. Ako su atomi istog kemijskog elementa u dvama elementarnim tvarima drukčije kemijski povezani onda su te dvije elementarne tvari međusobno alotropi (ovo tumačenje je bliže prvotnom shvaćanju alotropije). Iz toga slijedi da niti jedan par polimorfa nisu alotropi i, obratno, niti jedan par alotropa nisu polimorfi. Primjer alotropije su vrlo poznati grafit, dijamant i fuleren. Također, rompski i monoklinski sumpor su polimorfi jer su obje forme izgrađene od molekula, ne samo istog sastava već iste konektivnosti (svaki je atom sumpora, u molekuli S₈ – kovalentno povezan s dva atoma sumpora). Takvim tumačenjem grafit i dijamant zadovoljavaju taj aspekt alotropije, dok su rompski i monoklinski sumpor dva polimorfa jednog te istog alotropa. Posjedovanje iste kovalentne povezanosti, ali različitog pakiranja određuje polimorfiju. Tako, kristalne forme sumpora koje su izgrađene od molekula S₈ i S₁₂ različiti su alotropi sumpora.^{16,17}

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

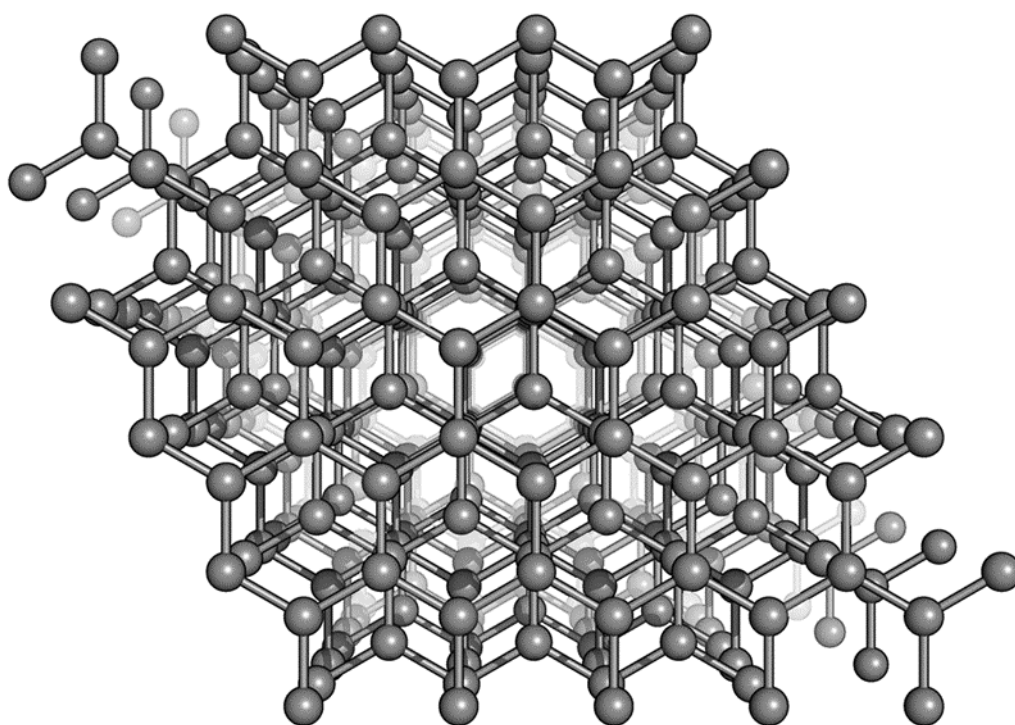
2.1. Alotropi ugljika

Pojam alotrop je uveo 1841. Jöns Jacob Berzelius nakon proučavanja rada njemačkog fizičara Moritza Frankenheima, čija je tema bila termički prijelaz između crvenog i žutog oblika HgI_2 te monkolinski i rompski sumpor. Te je transformacije Frankeheim u djelu nazvao izomerizmima, pojam koji je nekoliko godina ranije uveo Berzelius te je iste definirao kao tvari koje imaju identičan sastav, ali različita svojstva. U razdoblju 1840.-ih i 1850.-ih godina razvojem organske kemije Berzeliusove definicije stvarale su pomutnju tamošnjim kemičarima. Polimerizam je bio ekvivalentan statusu izomerizma, a izomerizam je bio povezan s metamerizmom, dok je alotropija bila usmjerena isključivo na neorgansku kemiju. Do 1870.-ih godina izraz nije bio u potpunosti jasan, pa je W. S. Jevons uputio pošalicu na tu temu rekavši „znatiželjna stanja, kojima kemičari raspolažu nazivajući ih alotroptnim; izraz koji se slobodno koristi kada su zbunjeni onim što se događa.“ Otto Lehmann je 1877. predložio da se termin alotropizma koristi prilikom označavanja varijacije određene tvari, spoja ili elementa. Pod tim se podrazumijevalo sve promjene izazvane promjenom temperature, bilo promjenom agregacijskog stanja ili u polimorfizmu. Lehman je razlikovao temeljne uzroke alotropizma pojmovima „fizička izomerija“ i „fizički polimerizam.“ Potkraj 19. stoljeća korištenjem riječi alotrop, koja opisuje faze istog sastava, bila je raširena u literaturi te se takvo razmišljanje zadržalo sve do četrdesetih godina prošlog stoljeća. U ranim desetljećima 20. stoljeća pojavom rendgenske strukturne analize postalo je očigledno da se Lehmannova razlika između fizičke i kemijske izomerije te polimerizma nije više mogla održati.^{18,19}

Najpoznatiji alotropi ugljika su grafit, dijamant i fuleren. Nešto manje poznat alotrop je grafen. Fizikalna svojstva ugljika variraju od alotropa do alotropa. Na primjer, dijamant je najtvrdi prirodni materijal koji je poznat dok je grafit toliko mekan da je s njim moguće pisati. U atmosferi se ugljik pojavljuje u obliku ugljikovog dioksida te je kao takav otopljen u prirodnim vodama čineći pritom netopljive karbonate kalcija i magnezija. Znanstvenici Richard Smalley, Robert Curl i Harold Kroto su 1996. dobili Nobelovu nagradu za kemiju za otkriće novog alotropa ugljika, kojeg su nazvali buckminsterfullerene tj. fuleren.^{20,21}

Grafit je tvar visokog tališta, dobre električne vodljivosti te je mutnog metalnog sjaja. Ovaj alotrop ugljika je slojevite strukture u kojoj je svaki atom ugljika povezan s tri susjedna

atoma čineći šesteročlane prstene. Kutovi i duljine veza su gotovo jednaki onima u molekuli benzena (120° , odnosno $1,41 \text{ \AA}$), delokalizirani π -elektroni su razlog zbog kojeg grafit provodi električnu struju. Interakcije među slojevima su slabije (udaljenost $3,35 \text{ \AA}$) što omogućuje slojevima da kližu jedan preko drugog. To dovodi do opće poznatog svojstva grafita, mekoće. S druge pak strane jake kovalentne veze između atoma ugljika u sloju uzrok su visokog tališta. Struktura grafita prikazana je na slici 1.²²

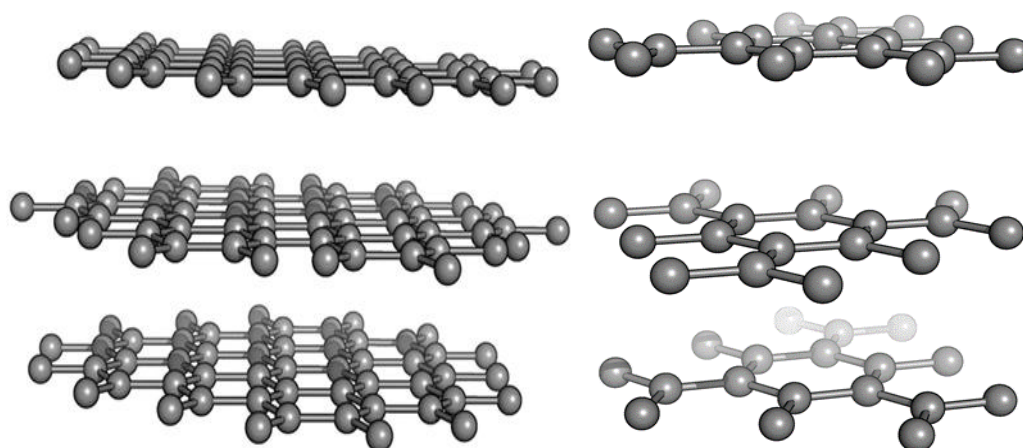


Slika 1. Prikaz strukture grafita.

Proces pretvorbe dijamanta u grafit je termodinamički favoriziran, što pokazuje i iznos Gibbsove energije te reakcija ide izrazito sporo.



Postoje dvije strukturne modifikacije grafita, „normalni“ oblik je α -grafit te se on mljevenjem može prevesti u drugi oblik grafita tj. β -grafit (ako strogo vodimo računa o konektivnosti, onda su α - i β -grafit polimorfi). Prelazak iz α -oblika u β -oblik događa se pri temperaturi od 1298 K. Grafit pokazuje veću reaktivnost od dijamanta, dok dijamant gori pri temperaturi većoj od 1170 K. α -grafit je heksagonski dok je β -forma grafita romboedarska (klasifikacija je prema kristalnim sustavima). U heksagonskom obliku slojevi grafita slažu se po shemi ABABAB-, u romboedarskom grafitu slaganje slojeva ide po principu ABCABC-; u kojem je četvrti sloj položajem jednak prvom. Strukture α - i β -forme grafita prikazane su na slici 2.



Slika 2. Struktura β -grafita (lijevo) i struktura α -grafita (desno).

Grafit se može ponašati kao akceptor ili donor elektrona prema atomu ili ionu koji prodire između slojeva u njegovoj strukturi pri čemu nastaje interkalacijski spoj. Na primjer, atom kalija donirajući svoj valentni elektron reducira grafit i ion kalija prodire između slojeva. Postoje dvije opće vrste interkalacijskih spojeva grafita:

1. Bezbojni, spojevi koji ne vode električnu struju, slojevi ne posjeduju pravilne položaje već su savinuti zbog zasićenosti C-atoma (atomi ugljika povezani jednostrukom vezom) i gubitka π -sustava.
2. Obojeni, električni vodiči u kojima je planarnost i π -delokalizacija zadržana.

Reakcijom flouora i grafita pri 720 K (ili pri nižoj temperaturi uz prisustvo flouorovodika) nastaje polimerni ugljikov monoflourid CF_n ($n \geq 1$). Nastali produkt je krutina i njegova boja je ovisna o broju n odnosno broju atoma flouora u spoju. Struktura sintetiziranog spoja je slojevita i najčešće se koristi kao mazivo jer je od grafita otpornije na atmosfersku oksidaciju pri visokim temperaturama. Kada se suvišak kalija tretira s grafitom, nastaje paramagnetičan spoj u boji bakra kao $K^+[C_8]^-$. Na taj način, kalijevi ioni prodiru između slojeva što uzrokuje strukturne promjene istog interkalacijskog spoja, razmak između slojeva povećava se od 335 do 540 pm. Zbog dodavanja elektrona u delokalizirani π -sustav električna vodljivost spoja KC_8 je veća nego vodljivost α -grafita. Grijanjem produkta dolazi do njegova raspada te nastanaka niza novih spojeva uz eliminaciju metala.²⁰

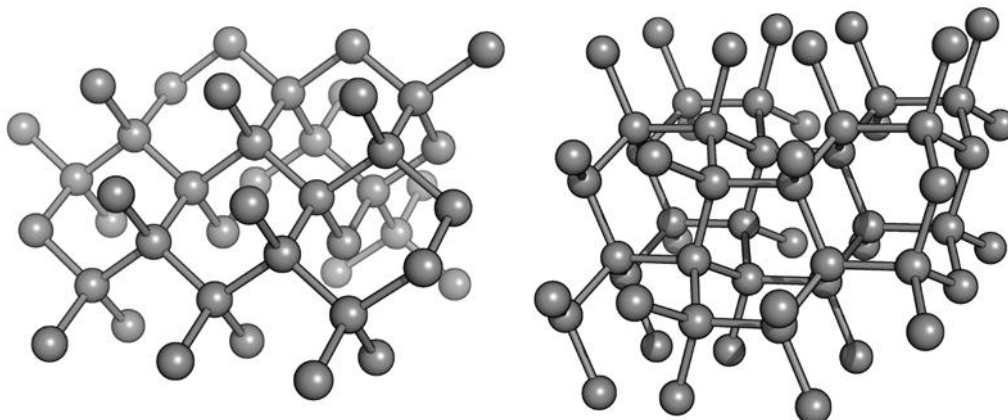
Dijamant je najtvrdi mineral na Zemlji, visokog je sjaja, bez mirisa te dolazi u različitim oblicima, nije duktilan odnosno ne može se oblikovati ili rastezati te nije viskozan. Djelovanjem jakih kiselina i baza ne pokazuje kemijsku reaktivnost. Dijamant izgara u zraku ili kisiku pri temperaturi od 700 do 875 °C pri čemu nastaje ugljikov dioksid. Površina dijamanta može biti oksidirana u prisustvu male količine oksidansa pri visokoj temperaturi. Svaki atom ugljika u dijamantu okružen je s četiri atoma ugljika u tetraedarskom okruženju.^{18,23,24,25}

Električna provodnost dijamanta je loša, iako se neke vrste dijamanta koriste kao poluvodiči. Dijamant posjeduje visoku specifičnu težinu, izrazito je gust iako ima malu atomsku masu. Uzrok sjajnosti dijamanta je visoka disperzija i visok indeks loma. Zbog niske površinske energije dijamanta i visoke atomske gustoće njegova je površina biološki inertna. Upravo iz toga je razloga dijamant koristan materijal za biomedicinu.^{26,27}

Veliki postotak prirodnih dijamanta starosti je od milijardu do 3,5 milijarda godina te ih je većina nastala na dubinama između 150 i 250 kilometara u Zemljinom plaštu. Dijamant

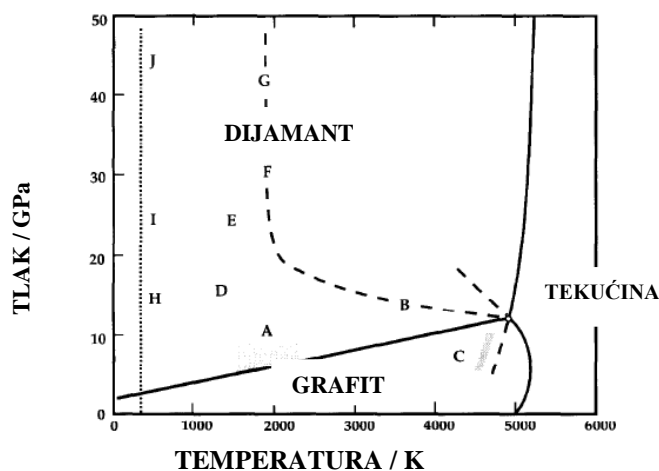
ima najveći broj atoma po jedinici volumena te je zbog toga najtvrdi i najmanje podložan pritiscima. Optička prozirnost dijamanta proteže se od dalekog infracrvenog do dalekog ultraljubičastog svjetla. Imitacijski dijamant može se sintetizirati iz ugljika visoke čistoće pri uvjetima visokog tlaka i temperature ili iz ugljikovodičnog plina kemijskim taloženjem para. Sintetički se dijamant također može izrađivati od kubičnog cirkonija i silicijevog karbida. Glavna razlika između imitacijskog, sintetičkog i prirodnog dijamanta detektira se pomoću optičkih tehnika ili mjerenjem toplinske vodljivosti. Čistoća, kristalna savršenost i orijentacija parametri su koji određuju tvrdoću dijamanta, tako je tvrdoća veća za besprijeorne, čiste kristale orijentirane u smjeru $\langle 111 \rangle$ (duž prostorne dijagonale jedinične ćelije dijamanta). Specifična struktura dijamanta tzv. dijamantna struktura ili rešetka, odgovorna je za njegova svojstva: visoko talište i veliku tvrdoću. Druge tvari koje posjeduju identičnu kristalnu strukturu nosioci su navedenih svojstava, to su primjerice elementi silicija i bora te kemijski spojevi karbida (SiC i B_4C). Lipofilnost i hidrofobnost dijamanta omogućuju da njegova površina ne bude vlažna vodom, ali se zato može lako vlažiti i zalijevati uljem. To se svojstvo koristi pri vađenju dijamanta, pri čemu se koristi ulje prilikom izrade sintetskog dijamanta. Prikaz strukture dijamanta nalazi se na slici 3.²⁸

Lonsdaleit (dobio je ime u čast Kathleen Lonsdale), u literaturi se još naziva heksagonskim dijamantom (misli se na kristalni sustav). Nastaje prilikom udara meteorita u Zemlju koji sadrži grafit, zbog velike topline i stresa grafit se transformira u dijamant, ali uz posjedovanje heksagonske kristalne rešetke grafita. Smečkasto-žute je boje te je proziran, posjeduje indeks loma od 2,40 do 2,41. Teoretska tvrdoća veća je nego tvrdoća dijamanta (58 % veća), ali u stvarnosti pokazuje nižu tvrdoću, uzrok tome je prisutnost nečistoća u kristalnoj strukturi. Istraživanja su pokazala kako se kristalna struktura dijamanta sastoji od međusobno povezanih šesteročlanih prstena u konformaciji stolice, dok su u lonsdaleitu neki prstenovi u konformaciji čamca. Prikaz strukture lonsdaleita prikazan je na slici 3.^{37,47}

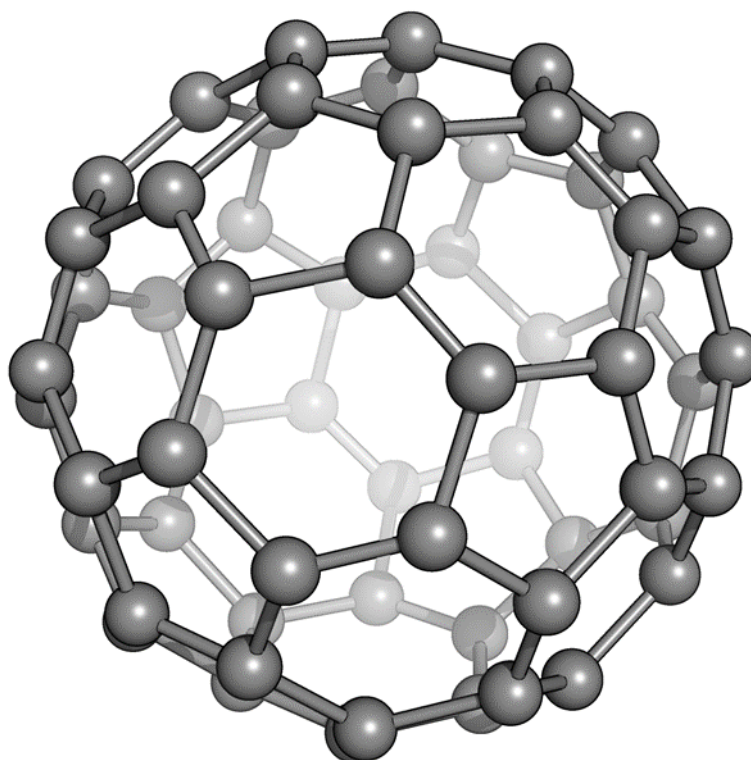


Slika 3. Struktura dijamanta (lijevo) i struktura lonsdaleita (desno).

Znanstvenik Leipunskiya je 1939. predložio je ravnotežni dijagram ugljika (ovisnost tlak-temperatura) kojeg je 1963. F. P. Bundy doradio. Navedeni je dijagram sadržavao ravnotežne oblike: grafita, dijamanta i tekućeg stanja. Teorijski i eksperimentalno utvrđeni su ravnotežni uvjeti prijelaza između grafita i dijamanta, vidljivi na dijagramu prikaznom na slici 4. Granica između grafit i dijamant stabilne regije kreće se od 1,7 GPa / 0 K do trojne točke dijamant/grafit/tekućina 12 GPa / 5000 K. Nadalje, linija taljenja grafita proteže se od trojne točke grafit/dijamant/tekućina na 0,011 GPa / 5000 K do trojne točke grafit / dijamant / tekućina na 12 GPa / 5000 K. Dijamant posjeduje liniju taljenja pri temperaturi i tlaku većoj od trojne točke.^{28,29,30}

Slika 4. Fazni dijagram ugljika.²⁹

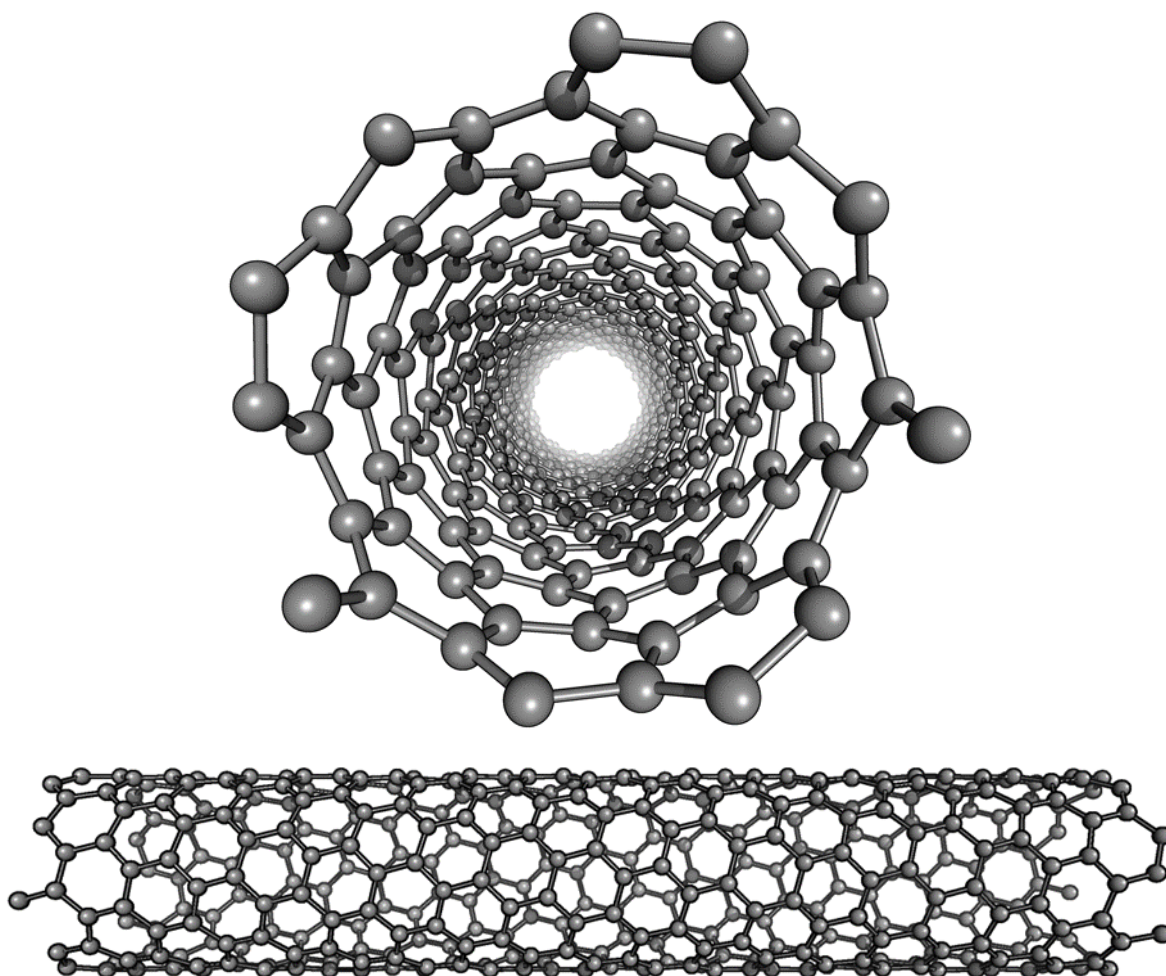
Znanstvenici Kroto, Smalley i njegovi suradnici otkrili su da kad se grafit podvrgne laserskom zračenju pri temperaturi većoj od 10 000 K, nastaje novi alotrop ugljika tj. fuleren. Ime „fuleren“ potječe od arhitekta Buckminster Fullera koji je bio poznat po projektiranju kupola zasnovanih na konveksnim poliedrima izgrađenim od trokuta. Glavni sastojak smjese fulerena sastoji se od molekula C_{60} i C_{70} , a takva smjesa nastaje kada se grafitna čađa stvara isparavanjem grafitne šipke (utjecajem električnog luka između njih) u heliju pri 130 bara. Otapanje fulerena u ugljikovodiku ili halogeniranom ugljikovodiku omogućuje njegovo razdvajanje kromatografijom na stupcu glinice. Strukturu C_{60} znanstvenici su odredili uporabom rendgenskih zraka na kristalu pri niskoj temperaturi i elektronskom difrakcijom u plinskoj fazi. Struktura fulerena C_{60} prikazana je na slici 5.



Slika 5. Struktura fulerena C_{60} .

Istraživanje fulerena dovelo je do identifikacije ugljikovih nanocjevčica. Ugljikove nanocjevčice sadrže jednu ili više koncentričnih cilindričnih cijevi koje su oblikovane u

grafenske listove čiji se krajevi mogu zatvoriti s „fulerenskim kapama“ koje sadrže šest peteročlanih prstenova atoma. Prikaz strukture nanocjevčica ugljika nalazi se na slici 6. Grafen posjeduje vrlo visoku električnu vodljivost, neproziran je i čvrst, a njegove karakteristike pogoduju materijalima koji se koriste u električnim uređajima, baterijama i u skladištenju plina. Njegova je cijena jako visoka, a metoda kojom se sintetizira najčišći grafen je ljuštenje, prilikom čega se površina mehanički otkida od grafitnog kristala. S vremenom je razvijena nova metoda koja proizvodi grafen jednostavnom kemijskom reakcijom u kojoj se tri dana metalni natrij zagrijava s etanolom. Sintetizirani se spoj sastoji od spojenih listova grafena koji se ispiru i suše te se odvajaju. Kvaliteta tako dobivenih slojeva nije na razini onih dobivenih ljuštenjem, ali iskoristivost postupka mnogo je veća od spomenute. Molekule C_{60} pokazuju mali stupanj aromatičnosti, reakcije te molekule pokazuju prisutnost lokaliziranih dvostrukih i jednostrukih C–C veza, pa tako C_{60} podliježe adicijskim reakcijama.^{20,31} Naposljetku su otkrivene mnoge strukture fulerena s različitim brojem ugljikovih atoma: C_{24} , C_{28} , C_{32} , C_{36} , C_{50} , C_{60} i C_{70} .⁴⁶ Valja napomenuti da uz obrađene postoji još čitav niz alotropa ugljika, ali su, zbog opsega rada, namjerno izostavljeni.



Slika 6. Presjek i struktura nanocjevčica ugljika.

2.2. Polimorfija na primjeru kalcijevog karbonata i sumpora

Martin Heinrich Klaproth njemački je liječnik i kemičar koji je 1788. identificirao i opisao prvi slučaj tvari koji je posjedovao različite kristalne oblike, to su bila tri oblika kalcijevog karbonata: aragonit, kalcit i vaterit. Polimorfija je svojstvo da se tvari istog kemijskog sastava razlikuju u svojim kristalnim strukturama tj. da se sastoje od jednakih molekula, atoma i iona, ali su različito razmještene u kristalu. Jedan od primjera polimorfije su rompski i monoklinski sumpor, oba polimorfa sastoje se od prstenaste molekule S_8 . Prednost polimorfizma očituje se u tome što materijalu ostaje očuvan njegov kemijski identitet u odnosu na drugi polimorf te time postoji povezanost između aktivnosti spoja i čvrste strukture.^{5,16}

Međumolekulske interakcije, primjerice elektrostatske interakcije, vodikove veze, van der Waalove interakcije veoma utječu na rasporeda atoma u kristalu. Iako slabe interakcije poput $C-H \cdots O$ vodikove veza one izrazito doprinose stabilizaciji određenog rasporeda molekula u kristalu. Pojava polimorfije prisutna je i kod velikih bioloških molekula poput proteina. Kristalizacija u različitim kristalnim oblicima proteina omogućava različite konformacije peptidnih jedinica. Jedan od najpoznatijih primjera je hemoglobin koji je poznat u monoklinskim, rompskim i tetragonskim modifikacijama.¹³ Slična je stvar i s inzulinom.

U prirodi se kalcijev karbonat javlja u tri kristalna oblika, aragonit, kalcit i vaterit. U aragonitu ioni su raspoređeni tako da je svaki Ca^{2+} ion okružen s devet CO_3^{2-} iona, dok u kalcitu Ca^{2+} i CO_3^{2-} ioni raspoređeni su tako da je svaki Ca^{2+} ion je 6-kordiniran s obzirom na karbonatne kisikove atome. Energetska razlika između dva spomenuta polimorfa je $< 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, gdje je kalcit termodinamički povoljniji oblik, s druge je pak strane aragonit kinetički stabilniji.³¹ Polimorf kalcijevog karbonata, kalcit zauzima oko 4 % Zemljine kore, te tvori stijene znatne mase. Kalcit sačinjava veliki dio tri glavne vrste stijena: magnetske, sedimentne i metamorfne. Sedimentni oblik kalcita čini vapnenac, a isti se pod djelovanjem visokih temperatura i pritiska metamorfnih događaja preobrazi u mramor. Aragonit je nestabilniji od kalcita te se pri $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pretvara u kalcit, čak i u uvjetima koji vladaju u okolišu aragonit prelazi u kalcit. Još rjeđi polimorf kalcijevog karbonata je vaterit, topljiviji je od kalcita i aragonita, a u prisustvu vode vaterit se pretvara u druga dva polimorfa kalcijevog karbonata. Kalcit je ime dobio po grčkoj riječi „chalixu“, što znači vapno. Postoji oko tisuću različitih oblika koje kristali

kalcita mogu formirati. Druga važna svojstva kalcita su flouescencija[†], fosfoescencija[‡], termoluminiscencija[§], triboluminiscencija^{**}. Iako svaki kalcit ne pokazuje navedena svojstva, neki vrlo dobro pokazuju ta svojstva, primjerice u New Jerseyju je masivni kalcit bio obogaćen malom količinom mangana zbog čega je uzorak flouescirao jarko crvenu svjetlost pod UV svjetlom. Vaterit pripada heksagonskom kristalnom sustavu, kalcit trigonskom, a aragonit rompskom kristalnom sustavu. Strukture polimorfa kalcijevog karbonata prikazane su na slici 7. Eksperimentalnim istraživanjima utvrđeno je da se vaterit može transformirati u aragonit pri 60 °C, a za tu transformaciju potrebno mu je 60 minuta, a za pretvorbu u kalcit 24 sata. Važna karakteristika povezana s kalcijevim karbonatom je biomineralizacija. Biomineralizacija se odnosi na stvaranje biominerala (kosti, zubi, ljušture..) u organizmu, a broj identificiranih minerala koji imaju ta svojstva je 50, od kojih je kalcijev karbonat bio najčešći. Danas većinu nalazišta kalcijevog karbonata čine ostatci uginulih morskih bića koje su sačinjavale školjke i kostur od kalcijevog karbonata te su komprimirane u obliku vapnenca i krede.^{20,33,34,35,39,40,41,42}

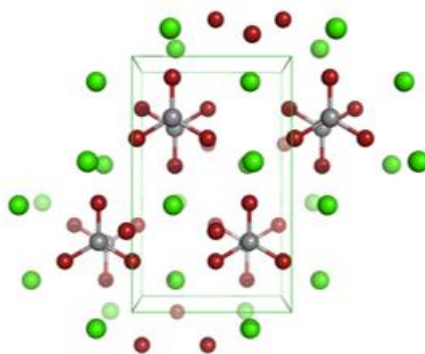
Povećanje količine polimorfa kalcijevog karbonata bitno je za shvaćanje promjena u okolišu na prostoru velikih oceana. U unutarnjim morskim školjkama aragonit je glavni polimorf. Kao najstabilniji polimorf kalcijevog karbonata kalcit je i najmanje topljiv u vodi, dok je vaterit najmanje stabilan, ali i najtopljiviji polimorf kalcijevog karbonata. Manipuliranje rasta i nukleacije izvodi se dodavanjem kristalnih modifikatora, uključujući biopolimere, anorganske soli i makromolekule.^{18,36}

[†]Flouescencija – zračenje svjetlosti za vrijeme osvjetljavanja. Flouescencija nastaje kada foton upadnog zračenja pobudi elektron iz molekule u neko pobuđeno stanje.

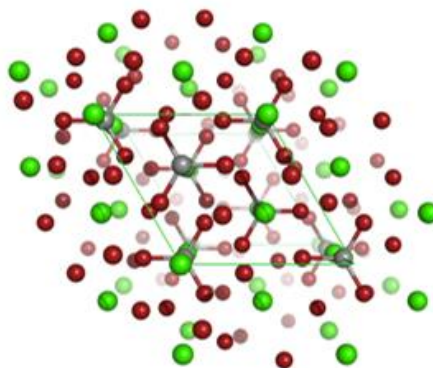
[‡]Fosfoescencija – pojava svijetljenja po prestanku osvjetljavanja. Tijelo apsorbira kvant svjetlosti (foton) $h \cdot \nu$ pa može emitirati ili čitavu energiju ili samo dio te energije, a u tom slučaju mora frekvencija ν biti manja.

[§]Termoluminiscencija – oblik luminiscencije koju pokazuju određeni kristalni materijali, kada se prethodno apsorbirana energija od elektromagnetskog zračenja ili drugog ionizirajućeg zračenja ponovno emitira kao svjetlost nakon zagrijavanja materijala.

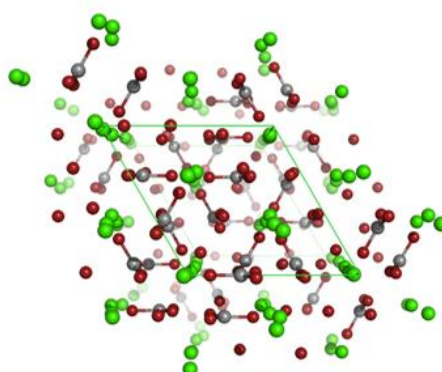
^{**}Triboluminiscencija – emisija svjetla pobuđena struganjem ili lomljenjem komada, odnosno velikih kristala nekih kemijskih tvari.



a)



b)



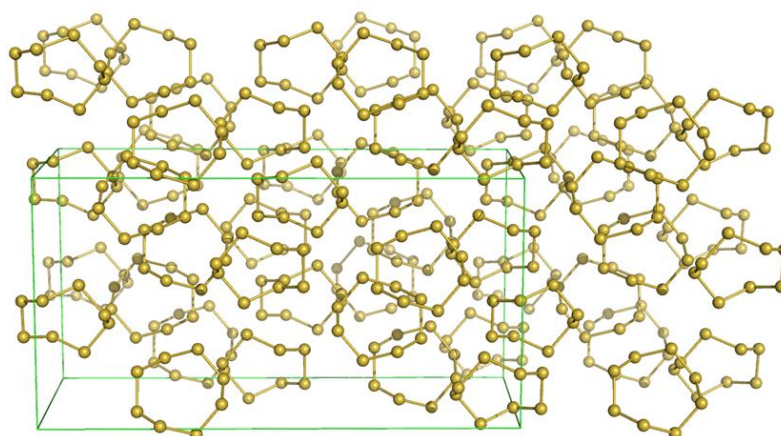
c)

Slika 7. Polimorfi kalcijevog karbonata: **a)** aragonit; **b)** kalcit i **c)** vaterit.

Iako postoje brojni alotropi sumpora, monoklinski i rompski sumpor dva su polimorfa sumpora, odnosno u svojoj strukturi posjeduju iste molekule, dok je način njihova međusobna rasporeda u kristalnoj strukturi različit. S druge strane, možemo zaključiti kako su to polimorfi alotropske modifikacije S_8 tj. ciklooktasumpora. Ime navedenih polimorfa potječe od kristalnih sustava koje posjeduju. Monoklinski znači „jednom nagnut“, dok je rompski ime dobio po rombu tj. rompskoj bipiramidi.³⁸ O ovoj smo temi i odluci zašto ih zovemo polimorfima pisali u uvodu.

Taljenje rompskog sumpora utvrđeno je pri temperaturi od 113 °C, dok pri temperaturi većoj od 160 °C žuta tekućina potamni te je viskozija jer se prstenovi sumpora otvaraju i polimeriziraju. Konačni rezultat je spiralna molekula S_n odnosno polimer koji se može razvući u talinu, takav materijal nalik gumama prelijevanjem u vodu tvori tzv. plastični sumpor. Daljnjim zagrijavanjem boja sumpora postaje sve tamnija, uzrok tome je što se dugački lanci kidaju na kraće te sumpor ponovno prelazi u tekući.³¹

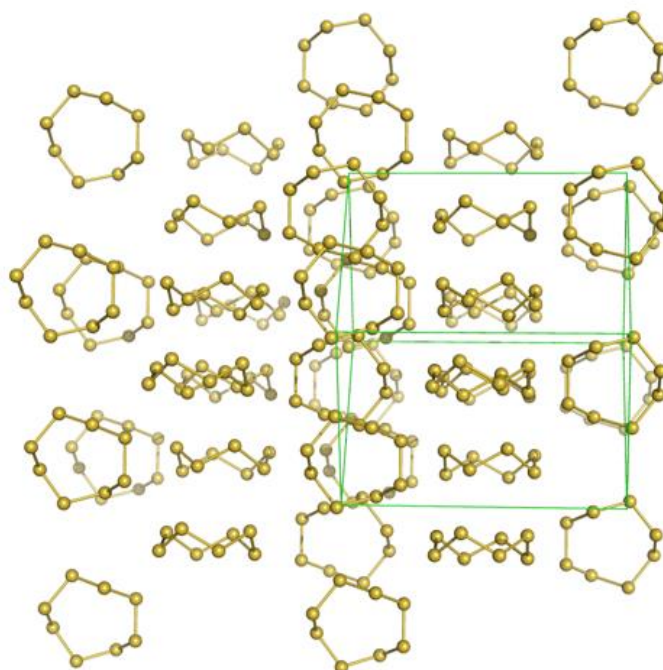
Rompski sumpor je najstabilnija forma sumpora. Priprava rompskog sumpora izvodi se otapanjem običnog sumpora u prahu ugljikovog disulfida (CS_2), takva se zasićena otopina filtrira, dok se na sobnoj temperaturi filtrat ostavlja da ispari. Kristali su žute boje čije je talište 385,8 K. Nije topljiv u vodi, ali se otapa u benzenu, eteru i alkoholu. Rompski sumpor je oblik koji prevladava u „cvjetovima sumpora“, „valjanom sumporu“ i „sumpornom mlijeku.“ Duljina S–S veze je 206 pm, a kutovi S–S–S iznose 108°. Rompski se sumpor zbog slabog provođenja topline koristi kao električni izolator, a molekule su orijentirane slojevito. Kristalna struktura rompskog sumpora prikazana je na slici 8.^{43,44,50,51}



Slika 8. Kristalna struktura rompskog sumpora.

Monoklinski sumpor stabilan je pri normalnom tlaku na temperaturi od 95 °C. Na temperaturi većoj od 95 °C stabilnija forma je rompski, ali čisti kristali metastabilne monoklinske forme mogu se tjednima očuvati na sobnoj temperaturi. Kristalograf D. E. Sands odredio je strukturu monoklinskog kristala pomoću difrakcije rendgenskih zraka. Parametri jedinične ćelije iznose $a = 11,02 \text{ \AA}$, $b = 10,96 \text{ \AA}$, $c = 10,90 \text{ \AA}$, $\beta = 96,7^\circ$. Kristalna struktura monoklinskog sumpora prikazana je na slici 9.^{48,49}

Monoklinski sumpor topljiv je u ugljikovom disulfidu. Kristali monoklinskog sumpora oblika su igle te su blijedožute boje. Priprava monoklinskog sumpora sastoji se u otapanju romboedarskog sumpora. Hlađenjem takve otopine u posudi se načine dvije rupe u kori te se izlije preostala tekućina. Nakon tog procesa dobivaju se igličasti kristali u obliku kristala β -sumpora uz uklanjanja kore. Kod sumpora je definirana tzv. prijelazna temperatura prisutna pri 369 °C. Pri toj je temperature α -sumpor stabilan dok iznad te temperature stabilnost β -sumpora je veća. S obzirom da rompski i monoklinski sumpor sadržavaju S_8 molekulu, njihovo pakiranje identičnih molekula uvjetuje različite kristalne strukture.^{45,46}



Slika 9. Kristalna struktura monoklinskog sumpora.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. K. Molčanov, V. Stilinović, *Angewandte Chemie International Edition* **53** (2013) 638–652.
2. J. C. Brooks-Bartlett, E. F. Garman, *Interdisciplinary Science Reviews* **40** (2015) 244–264.
3. A. S Raw, M. Scott Furness, D. S Gill, R. C Adams, F. O Holcombe Jr., L. X Yu, *Advanced Drug Delivery Reviews* **56** (2004) 397–414.
4. <http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/odgovor.php3?sif=6257> (datum pristupa 2. travnja 2020.)
5. J. P. Brog, C. L. Chanez, A. Crochet, K. M. Fromm, *RSC Advances*, **3** (2013) 16905–16931.
6. B. Tkalčec, A. Petreski, *Kemijski elementi i njihovi spojevi*, Školska knjiga, Zagreb, 2015, str. 61.
7. *Allotropy*, 20. srpnja 1998., *Britannica*,
<https://www.britannica.com/science/allotropy> (datum pristupa 10. travnja 2020.)
8. *Allotropy*, 22. rujna 2001., *Wikipedia*,
<https://en.wikipedia.org/wiki/Allotropy> (datum pristupa 2. travnja 2020.)
9. H. F. Holtzclaw, W. R. Robinson, *General Chemistry*, D. C. Heath and Company, Toronto, 1988, str. 300., str 593.
10. R. Chang, *Chemistry*, Higher Education, New York, 2005, str. 55
11. *Allotropes*, 24. veljače 2014., *IUPAC Gold Book*,
<https://goldbook.iupac.org/terms/view/A00243> (datum pristupa 2. travnja 2020.)
12. *Polymorphism*, 20. srpnja 1998., *Britannica*,
<https://www.britannica.com/science/polymorphism-crystals> (datum pristupa 10. travnja 2020.)
13. *Polimorfija*, 12. studenog 2006., *Wikipedia*,
https://hr.wikipedia.org/wiki/Polimorfija#cite_note-1 (datum pristupa 2. travnja 2020.)
14. R. Purohit, P. Venugopalan, *Resonance* **14** (2009) 882–893.
15. S. J. Coles, T. L. Threlfall, G. J. Tizzard, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 1623–1628
16. <http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/odgovor.php3?sif=8931> (datum pristupa 4. travnja 2020.)

17. *Lecture 5b. Structure of the elements (non-metals, B, C)*, 19. veljače 2015., *The Department of Chemistry, The University of the West Indies, Mona, Kingston 7, Jamaica*, http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/CHEM1902/IC10K_MG_struct_elementsBC.html (datum pristupa 4. travnja 2020)
18. S. Janeš, *Matka: Časopis za mlade matematičare* **90** (2014) 90–92.
19. W. B. Jensen, *Journal of Chemical Education*, **83** (2006) 838–839.
20. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, Shriver and Atkins, *Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2010, str. 318–320., 356–357., 404–405.
21. *Carbon*, 15. kolovoza 2001., *Wikipedia*, <https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon> (datum pristupa 7. travnja 2020.)
22. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II. dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1991, str. 816–818.
23. *Your information on diamond*, 3. rujna 2012., *Blogger*, <http://diamondsanddrillbits.blogspot.com/2012/11/physical-and-chemical-properties-of.html> (datum pristupa 31. ožujka 2020.)
24. N-H. Cho, K. M. Krishnan, D. K. Veirs, M. D. Rubin, C. B. Hopper, B. Bhushan, D. B. Bogy, *Journal of Materials Research* **5** (1990) 2243–2248.
25. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, Freeman, SAD, 2010, str. 354–357.
26. *Physical Properties of Diamonds, Evolve Diamond*, <https://www.evolvediamonds.com/physical-properties-of-diamond/> (datum pristupa 12. travnja 2020.)
27. *Diamond Properties & Types*, 25. ožujka 2019., *ThoughtCo* <https://www.thoughtco.com/diamond-properties-and-types-602111> (datum pristupa 4. travnja 2020.)
28. *Diamond*, 12. studenog 2011., *Wikipedia*, <https://en.wikipedia.org/wiki/Diamond> (datum pristupa 4. travnja 2020.)
29. F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. U. Mao, A. F. Goncharov, *Carbon*, **34** (1996) 141–153.

30. V. D. Blank, V. D. Churkinac, B. A. Kulnitskiy, I. A. Perezhogin, A. N. Kirichenko, V. N. Denisov, S. V. Erohin, P. B. Sorokin, M. Yu. Popov, *Materials Today: Proceedings* **5** (2018) 26179–26182.
31. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Pearson Education Limited, London, 2005, str. 286, 348–349.
32. *Fullerene*, 24. listopada 2001., *Wikipedia*,
<https://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene> (datum pristupa 7. travnja 2020.)
33. *The Mineral Calcite, Amethyst Galleries, Inc.*,
<http://www.galleries.com/calcite> (datum pristupa 31. ožujka 2020.)
34. *Calcium Carbonate – CaCO₃ – Polymorphs, ChemTube3D, The University of Liverpool*
<https://www.chemtube3d.com/ss-caco3/> (datum pristupa 2. travnja 2020.)
35. N-H. Cho, K. M. Krishnan, D. K. Veirs, M. D. Rubin, C. B. Hopper, B. Bhushan, D. B. Bogy, *Journal of Materials Research* **5** (1990) 2243–2248.
36. R. A. Boulos, F. Zhang, E. S. Tjandra, A. D. Martin, D. Spagnoli, C. L. Raston, *Scientific Reports* **4** (2014) 1–6.
37. *Allotropes of carbon*, 25. ožujka 2004., *Wikipedia*,
https://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_carbon (datum pristupa 4. rujna 2020.)
38. <http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/odgovor.php3?sif=10222> (datum pristupa 4. rujna 2020.)
39. *Fluorescencija*, 31. prosinca 2006., *Wikipedia*,
<https://hr.wikipedia.org/wiki/Fluorescencija> (datum pristupa 4. rujna 2020.)
40. *Fosforescencija*, 18. studenog 2006., *Wikipedia*,
<https://hr.wikipedia.org/wiki/Fosforescencija> (datum pristupa 4. rujna 2020.)
41. *Thermoluminescence*, 19. ožujka 2004., *Wikipedia*,
<https://en.wikipedia.org/wiki/Thermoluminescence> (datum pristupa 4. rujna 2020.)
42. *Triboluminiscencija*, 13. studenog 2006., *Wikipedia*
<https://hr.wikipedia.org/wiki/Triboluminiscencija> (datum pristupa 4. rujna 2020.)
43. *Sulphur And Its Allotropic Forms, BYJU'S*,
<https://byjus.com/chemistry/sulphur-and-its-allotropic-forms/> (datum pristupa 25. travnja 2020.)

44. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Map%3A_Inorganic_Chemistry_\(Housecroft\)/16%3A_The_Group_16_Elements/16.04%3A_The_Elements/16.4C%3A_Sulfu](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Map%3A_Inorganic_Chemistry_(Housecroft)/16%3A_The_Group_16_Elements/16.04%3A_The_Elements/16.4C%3A_Sulfu) (datum pristupa 25. travnja 2020.)
45. *Sulphur- Allotropic Forms*,
<https://www.toppr.com/content/concept/sulphur-allotropic-forms-203803/>(datum pristupa 15. travnja 2020.)
46. C. Miesch, E. Pentzer, T. Emrick, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Vol. 7, University of Massachusetts Amherst, Amherst, USA, 2012, 287–312.
47. <https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Lonsdaleite.html> (datum pristupa 4. rujna 2020.)
48. L. K. Templeton, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem*, **15** (1976) 1999–2001.
49. D. E. Sands, *J. Am. Chem. Soc.* **6** (1965) 1395–1396.
50. B. E. Warren and J. T. Burwell, *J. Chem. Phys.* **3** (1935) 6–8.
51. *Sumpor*, 6. travnja 2013., *Wikipedia*,
<https://hr.wikipedia.org/wiki/Sumpor> (datum pristupa 6. travnja 2020.)