

## KRYŠTALOGRAFIA NA ÚSTAVE ANORGANICKEJ CHÉMIE SAV

S. Ďurovič

*Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta, 842 36 Bratislava*

Jubilantom dnešných Rozhovorov sú samotné Rozhovory - ich 250. repríza. Ja sám sa považujem za odchovanca Rozhovorov, resp. ľudí okolo nich, združených v našej Kryštalografickej spoločnosti, ktorá sa vyvinula z pôvodnej Odbornej skupiny pre skúmanie materiálov pomocou ionizačného žiarenia. Preto bude môj príhovor obsahovať aj prvky laudátia na Rozhovory. Svojho času som pre potreby tejto spoločnosti zostavil "Desatoro prednášajúceho", kde v jednom bode zdôrazňujem, že prednášky sa nikdy nemajú čítať, ale že výnimkou sú nekrológy a laudátiá. A preto prosím o porozumenie, ak sa budem pozeráť do papiera častejšie, než býva mojim zvykom, a ak budem osoby menovať skôr familiárne než oficiálne.

Príhovor začnem rekapituláciou vzniku a vývoja kryštalografického pracoviska na Ústave anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied (ÚACH SAV) a potom spomeniem výsledky jeho práce, i v previazanosti na Rozhovory a osobnosti okolo nich, jeho súčasný stav i perspektívy, pričom si dovoľm aj niekoľko osobných reminiscencií.

Slovenská akadémia vied bola založená 18.6.1953 a krátko potom, 27.6.1953 vzniklo Oddelenie anorganickej chémie pri Chemickom ústave SAV. V jeho rámci začala v roku 1956 pracovať trojčlenná kryštalografická skupina pod vedením Františka Hanica, a táto sa stala neskôr, po vzniku samostatného ÚACH, základom Laboratória štruktúr. Pretože Oddelenie nemalo spočiatku samostatné priestory, "hostovali" jednotlivé jeho laboratória na katedrách bratislavských vysokých škôl. Fera Hanica a jeho dve spolupracovníčky: Dalmu Štempelovú, neskôr Gyepesovú a Irinu Čakajdovú "pritúlili" na Katedre fyziky Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského (UK) v laboratóriu dnes už nebohého Jána Maďara.

Ako veľa dôležitých udalostí, aj záujem Fera Hanica o štruktúrnú kryštalografiu a štruktúrnú analýzu, bol dielom náhody. V roku 1951, kedy Hanic končil svoje štúdiá na Odbore chemicko-technologického inžinierstva Slovenskej vysokej školy technickej (SVŠT) v Bratislave, pozval vtedajší vedúci Mineralogicko-petrografického ústavu SVŠT, prof. Dr. Rudolf Lukáč doc. Dr. Adélu Kochanovskú usporiadať prednáškový kurz o Radiokryštalografii. Tento kurz navštevoval aj Fero Hanic a výsledkom jeho záujmu o vec bola ponuka aspirantúry u doc. Kochanovskej na Ústave technickej fyziky ČSAV v Prahe - neskoršej Mekke čs. kryštalografov. Treba zdôrazniť, že vlastným Ferovým školiteľom bol Vladimír Syneček. Fero obhájil svoju kandidátsku dizertačnú prácu "Štruktúra tetraedrických iónov  $MO_4^{n-}$ " v roku 1956.

Laboratórium štruktúr fungovalo v zostave, rozšírenej neskôr o Milana Handloviča, Ivana Kaprálika, elektro-technika Karola Jurča a technických asistentiek Zlatice Klčovanskej a Olgy Šályovej, neskôr Čorbovej až do roku 1962 kedy bol Fero Hanic vymenovaný za riaditeľa ústavu, potreboval za seba náhradu vo funkcii vedúceho Laboratória a spomenul si na mňa.

Ja som v tom čase pracoval na rezortnom Výskumnom ústave hutnickej keramiky, kde som popri rutinných fázo- vých analýzach a mineralogických rozboroch žiaru- vzdorných materiálov a surovín na ich výrobu, ukončil svoju kandidátsku dizertačnú prácu "Kryštalová štruktúra mullitu a jej vzťah ku štruktúre sillimanitu". Ako naznačuje tento názov, bol som už vtedy oddaným vyznávačom štruktúrnej kryštalografie a moja cesta k tomuto odboru bola tiež výsledkom zhody náhod.

Na jar roku 1949 usporiadal v Bratislave prof. Dr. Jiří Novák z Karlovej univerzity v Prahe prednáškový kurz o štruktúrnej kryštalografii. Aj za týmto kurzom bola iniciatíva prof. Lukáča. Ako prvoročník Odboru chemicko-technologického inžinierstva SVŠT som chodil na tieto prednášky. Bol to môj prvý kontakt s "poriadnou" kryštalografiou a záujem o ňu ma už nepustil. Po skončení vysokoškolského štúdia na Chemicko-technologickú fakultu ČVUT v Prahe som nastúpil ako asistent na Mineralogicko-petrografický ústav SVŠT. Podľa plánu som sa mal venovať polarografii a absolvoval som aj jednoma- sačný kurz na Polarografickom ústave ČSAV v Prahe u prof. J. Heyrovského, ale napokon prevládla kryštalografia. Spolu s jedným z mojich prvých poslucháčov, Vladimírom Kupčíkom, sme vytvorili tandem, ktorý si zakrátko osvojil základy štruktúrno-analytického "remesla". Tieto fakty spomínam preto, že naša práca síce priamo nesúvisela s prácou Hanicovej skupiny na SAV, ale jej vývoj bol rozhodujúcim spôsobom ovplyvnený Rozhovormi a osobnosťami okolo nich a premietol sa neskôr významným spôsobom aj do práce Laboratória štruktúr v SAV. Koniec- koncov, bol to práve Vladimír Syneček, ktorý ma počas prázdninovej praxe na Ústave technickej fyziky ČSAV v Strešoviciach naučil teoretickým základom rgt. štruktúrnej analýzy. Avšak bol to neskôr Allan Línek, dobrá duša čs. kryštalografie, ktorý nám umožnil výpočty na zariadeniach, ktoré spolu s Ctíradom Novákom a ostatnými spolupracovníkmi zostrojil, a neskôr nám dal k dispozícii aj programy pre prvé komerčné počítače, nehovoriac už o jeho záujme o našu prácu a o jeho radách, ktoré sme my, začiatovníci v odbore, tak veľmi potrebovali.

Ja som musel fakultu v roku 1960 z politických dôvodov opustiť, avšak mojim šťastím bolo, že som už dlhší čas externe spolupracoval s už spomenutým Výskum- ným ústavom hutnickej keramiky, kde ma prijali na plný úväzok a kde mi umožnili usporiadať aj moje prvé Rozhovory na Smolenickom zámku. Vlado Kupčík dostal v tom čase posilu v osobe Emila Makovického, absolventa Prírodovedeckej fakulty (mimočodom tiež môjho poslucháča). Obidvaja položili základy štruktúrneho výskumu minerálov skupiny sulfosolí. Je iróniou osudu, že sa neskôr obidvaja z politických príčin stali emigrantmi, pričom jedného po čase vymenovali za profesora na univerzite v Göttingene a druhého na univerzite v Kodani.

Laboratórium štruktúr na ÚACH SAV pracovalo v plnej zostave: štyria vedeckí pracovníci, jeden aspirant (Dušan Mikloš), jeden odborný pracovník a tri technické



sily až do roku 1970, kedy bol Fero Hanic v rámci "normalizácie" vylúčený z KSČ a zbavený funkcie riaditeľa. Novým riaditeľom sa stal Edmund Kanclíř. Laboratórium týmto stratilo svojho patróna, práca sa skomplikovala, ale pokračovala ďalej až do roku 1981, kedy nastúpil nový riaditeľ Miroslav Zikmund a väčšina tvorivých pracovníkov Laboratória sa stala funkcionármi ústavu. Na tomto mieste uvádzam aj mená našich technických asistentiek. Boli to postupne Marika Pateková-Fellnerová, Mária Kováčová a Silvia Václavová. Krátko pred nástupom nového riaditeľa som bol aj ja vo funkcii vedúceho Laboratória nahradený Dušanom Miklošom. Vtedy prakticky prestala experimentálna práca a Laboratórium už iba vegetovalo až do roku 1990, kedy v rámci reorganizácie ústavu zaniklo. Odvtedy pokračujeme v práci v drasticky redukovanej zostave ako pracovná skupina v rámci Oddelenia teoretickej chémie.

Pre kontinuitu kryštalografického výskumu bolo rozhodujúce, že v roku 1980 nastúpil do Laboratória talentovaný absolvent Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Ľubomír Smrčok, ktorý sa (opäť z politických dôvodov, pretože nechcel vstúpiť do KSS) nemohol stať aspirantom na fakulte. Ľubo je teraz nekorunovaným šéfom našej skupiny, pozostávajúcej z troch vedeckých pracovníkov (z toho dvaja penzisti: Dalma Gyepesová a ja) a dvoch doktorantov (Marian Ďurík a Ondrej Pritula)

Dostávame sa k významnejším výsledkom kryštalografického výskumu a logicky začnem Ferom Hanicom a jeho skupinou. Ešte počas "hostovania" na Katedre fyziky navrhol a skonštruoval spolu s Janom Maďarom a mechanikom Kissom prototyp precíznej komory, ktorý sa v niektorých, avšak patentovateľných detailoch líšil od Buergerovho modelu. Tieto komory sa neskôr u nás vyrábali aj komerčne a dostali sa na viaceré domáce ba i zahraničné pracoviská. Hlavný Hanicov prínos však spočíva v tom, že zachytil začiatok výskumu koordinačných zlúčenín medi na Katedre anorganickej chémie SVŠT a vyriešil kryštalové štruktúry dvoch modifikácií  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ . Tým vzbudil záujem vedúceho katedry, Jána Gaža, ktorý začlenil štruktúrnú analýzu do pracovného programu svojej katedry, a neskôr, uplatniac svoj politický vplyv, presadil aj nákup monokryštalového difraktometra SYNTEX, na ošoh celej bratislavskej kryštalografickej komunity. Fero vyškolil osem aspirantov, ktorí našartovali výskum štruktúr na viacerých fakultách bratislavských vysokých škôl ba aj v Brne. So svojim teamom vyriešil počas svojho pôsobenia na našom ústave vyše 35 štruktúr, prevážne koordinačných zlúčenín, ale boli tu aj organické látky - medzi nimi vitamín B6.

Za zmienku stojí, že štruktúry sa spočiatku riešili "ručne", pričom sa intenzity jednotlivých difrakcií na weissenbergogramoch stanovovali vizuálne a neskôr z integrovaných snímok fotometricky. Fourierove syntézy sa počítali pomocou Beeversových-Lipsonových "štripsov" a ručnej kalkulačky. Štripsy sa prefotografovali z originálov požičaných opäť z Fyzikálneho ústavu ČSAV.

Fero Hanic nadviazal spoluprácu aj s Ústavom pre výskum štruktúr Akadémie vied v Berlíne, najmä s jeho riaditeľkou prof. Dornberger-Schiffovou, zakladateľkou teórie OD štruktúr. Oni dvaja rozhodli, že by sa aj niekto z

nášho ústavu mal zaučiť do tohoto remesla - a vybrali mňa. V dôsledku toho som v roku 1965 strávil pol roka na berlínskom ústave, spočiatku ako učeň, neskôr ako asistent na Letnej škole o OD štruktúrach v Berlíne. Krátko na to som strávil dva roky na Geologickom departmente McGillovej univerzity v Montreali, kde sa mi s veľkou dávkou šťastia podarilo vyriešiť OD štruktúru  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  práve pomocou vedomostí získaných v Berlíne. V Montreali som ukončil aj svoju prácu na spresnení kryštalovej štruktúry mullitu. Ďalšie dva roky som strávil v Göttingene v rámci Humboldtovej nadácie. Tento pobyt mi sprostredkoval Vlado Kupčík, medzičasom už profesor a riaditeľ Mineralogicko-kryštalografického ústavu. Vlado síce vo svojich rozmarných chvíľach vyhlásil, že "OD teória je židoluteránsky výmysel na mätenie mozgov", ale v duchu jeho ďalšieho bonmotu, že "Dornberger-Schiffová je Allah a Ďurovič je Mohammed" ma požiadal, aby som viedol dvojsemestrový kurz o OD štruktúrach.

Počas mojej neprítomnosti viedol Laboratórium formálne Milan Handlovič, avšak v skutočnosti Fero Hanic.

Spomedzi výsledkov a výkonov pracovníkov Laboratória za obdobie 1970-1990 spomeniem aspoň tieto:

- usporiadanie jednotýždňového kurzu o OD štruktúrach v Choceradoch na Sázave,
- vyriešenie kryštalovej štruktúry Ge-mullitu (s P.Fejdim) a monokryštalová štúdia termickej transformácie sillimanitu (s D.Gyepesovou),
- vyriešenie štruktúr hexakis(chromičnan)-chromanu dekávápenátého  $\text{Ca}_{10}(\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}_4)_6(\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4)$  (M.Handlovič a D. Gyepesová)
- a trichlorotris(tetrahydrofurán)títania(III)  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (D. Mikloš, M. Handlovič a V.S. Kuzmin (Moskva)), realizácia krátkeho filmu "Kryštály a štruktúrna analýza" (s D. Miklošom, réžia J. Kořán, Krátky film, Praha),
- v rámci úspešnej spolupráce s prof. Dornberger-Schiffovou, OD interpretácia základných typov vrstevnatých silikátov a neskôr, v účinnom partnerstve so Zdeňkom Weissom vypracovanie jednotnej geometrickej teórie ich polytypizmu. Tu poznamenávam, že som sa so Zdeňkom Weissom zoznámil práve prostredníctvom Rozhovorov,
- Dušan Mikloš vypracoval v rámci svojej dizertačnej práce rozsiahlu monokryštalovú štúdiu o polytypizme cronstedtitu. Výsledky však nepublikoval a kryštály doslova zapadli prachom, vychádzajúc z pôvodného programu DIFZÁZ napísaného Zdeňkom Weissom a Janom Krajíčkom vypracoval Ľubo Smrčok PC verziu - program DIFK na simuláciu práškových difrakčných záznamov, vhodný aj na analýzu monokryštalového difrakčného obrazu polytypických látok,
- s D. Gyepesovou a D. Miklošom sme vypracovali 53 kryštalografických hesiel pre Chemický náučný slovník - fyzikálna chémia (ALFA, Bratislava),
- v rámci členstva v *ad-hoc* Komisii IUCr pre názvoslovie modulovaných, neusporiadaných a polytypických štruktúr sme s K.Dornberger-Schiffovou a B.Zvjaginom vypracovali zásady pre konštrukciu deskriptívnych symbolov pre polytypy,

- na požiadanie Výkonného výboru IUCr som vypracoval kapitolu "Layer stacking in general polytypic structures" pre Vol.C Medzinárodných kryštalografických tabuliek.
- usporiadali sme tri trojdňové semináre "Kryštalografia a kryštalochémia silikátov" v Stupave,
- Laboratórium bolo koordinátorom viacročnej práce na československom kryštalografickom názvosloví, do ktorej sa zapojili viacerí účastníci Rozhovorov. Pretože išlo o náročnú a nevďačnú prácu (názvoslovie každý používa ale takmer nikto necituje), uvádzam tu s vďakou a menovite, autorov všetkých kapitol, ktoré sme stihli spracovať a vďaka iniciatíve Zdeňka Weissa aj vydať v rámci Bulletinov našej spoločnosti: Boris Gruber, Slavomil Ďurovič, Pavel Fejdi, Lubor Žák, Ivan Červeň, Václav Valvoda, Jaroslav Fiala, Lubomír Smrček, Josef Kuběna, Viera Trnovcová, Václav Holý, Dušan Korytár, Jindřich Hašek, František Pavelčík, Marián Čerňanský, Ivo Kraus, Jiří Ječný a Ján Maďar.

Po roku 1990 sa Ľubo Smrček vrátil do našej pracovnej skupiny. Bol totiž z Laboratória "odídený", pretože preňho "nebolo miesto" a je kuriózne, že vedenie Laboratória mu ešte predtým prácu s monokryštálmi výslovne zakázalo. Odišiel našťastie iba do susedného laboratória nášho ústavu. Ľubo, ktorý sa medzičasom intenzívne venoval práškovej difrakcii, si rýchlo osvojil aj potrebné vedomosti z monokryštálovej štruktúrnej analýzy, oprášili

sme kryštály cronstedtitu a v spolupráci s Vaškom Petříčkom, Jirkom Hyblerom a Zdeňkom Weissom sme pokračovali v ich štúdiu. Cronstedtit zaujal aj Toshihira Kogureho (Tokio), špecialistu v odbore vysokorozlišovacej transmisnej elektrónovej mikroskopie (HRTEM), pre jeho dobrú odolnosť voči elektrónovým lúčom, čím sme získali ďalší pohľad na tento skutočne modelový minerál pre štúdium polytypizmu. Na svete sú už prvé výsledky aj publikácie. Aj spolupráca s Milanom Riederom na štruktúrnych štúdiách slúd už priniesla prvé výsledky.

Ľubo sa postupom času viac sústredil jednak na kvantovochemické analýzy fylosilikátov, ale najmä na teóriu rietveldovského spresňovania, kde si vybudoval aj solidnú medzinárodnú prestíž svojimi teoretickými analýzami, ktorými uvádzal dosť rozšírené rozprávkky o možnostiach tejto metódy na pravú mieru. Súčasne sa intenzívne venuje alternatívnej metóde riešenia (organických) štruktúr a interkalátov z práškov pomocou ich modelovania na základe minimalizácie potenciálnej energie a experimentálnou verifikáciou navrhnutých modelov pomocou Rietveldovej metódy. Jeho pričinením máme dnes na ústave práškový difraktometer STOE. Ľubo sa stal spoluorganizátorom pravidelných každoročných Regionálnych konferencií o práškovej difrakcii (RPDK), z ktorých desiatka bude v tomto roku v Liptovskom Mikuláši.

## ÚTRŽKY Z HISTORIE RENTGENOVÉ LABORATOŘE NA KATEDŘE ANORGANICKÉ CHEMIE PŘÍRODOVĚDECKÉ FAKULTY UNIVERSITY KARLOVY V PRAZE

### I. Císařová

*Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43 Praha 2*

Je zřejmé, že na rozdíl od mnohých jiných věcí, pracoviště je tím váženější, čím je starší. A tak jsme podnikli hluboký výzkum počátků Rentgenovy metody na Albertově. Bohužel rozsáhlé, dosud neobjevené práce Cimrmanovy v této oblasti, zůstaly neobjeveny i nadále, dochovala se pouze jeho fotografie, na níž spolu s Františkem Josefem I., jistě ne náhodou, otevírají budovu nynějších chemických kateder právě deset let po objevu paprsků X.

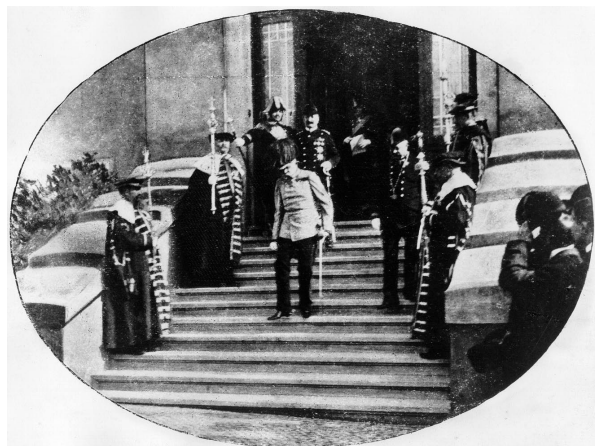
Járu Cimrmana je vidět v pozadí za mocnářem ve dveřích budovy. O předmětu, který drží v ruce, se vedou spory, převažujícím názorem je, že se jedná o první prototyp Cimrmanovy kyvadlové rtg. lampy, z níž se dochoval pouze držák, který zůstal nepochopen a byl později patentován jako metronom.

Slibný začátek přerušila světová válka, a tak dokumentované rentgenové experimenty do budovy chemických kateder přicházejí až poté, co nacismus vyštval z Německa koncem třicátých let českobudějovického rodáka Jana Böhma. Profesor Böhm pracoval v oblasti rentgenové difrakce a spektrografie již od konce první světové války. Spolupracoval s K. Weissenbergem na konstrukci rentgenového goniometru a vybudoval rentgenovou laboratoř ve Freibergu. S jeho příchodem na Fyzikálně-chemický ústav pražské německé university jsou pak spojovány první experimenty používající rtg. záření.

Z té doby se bohužel také nic nedochovalo, rentgenový přístroj Siemens s Debyeovými-Scherrerovými komůr-

kami předválečné výroby byl zrušen v důsledku neočekávané návštěvy hygienika v roce 1959.

Tím přišla laboratoř o jediný experimentální přístroj a je zásluhou profesora Josefa Louba, že to nebyl konec i celé laboratoře, nýbrž že se zde naopak obor rtg. difrakce dále rozvíjel.



Panovník odchází z českého chemického ústavu Na Slupi vyprovázen geniem české vědy J. Cimrmanem