

Werken aan scheikunde

*24 memoires van hen die de
Nederlandse Chemie
deze eeuw groot hebben gemaakt*

Uitgegeven door Delftse Universitaire Pers in 1993.
(Copyright 1993 by Delft University Pers).

Met toestemming van IOS Press, Amsterdam
op de KNCV/CHG website geplaatst.

Hoofdstuk

Aafje Looijenga-Vos
Herinneringen aan de kristalchemie
(Oorspronkelijke pagina's: 443-464)

Herinneringen aan de kristalchemie

Aafje Looijenga-Vos



- 29 april 1928 *geboren te Marum*
1941-1944 *MULO Zwartsluis*
1945-1946 *Christelijk Lyceum (HBS B Zwolle)*
1946-1952 *studie Scheikunde Rijksuniversiteit Groningen*
1948-1951 *ZWO student-assistent bij Prof.dr. P. Terpstra, bewerking Baker Index*
of Crystals
1952 *doctoraal examen (met lof)*
1952-1955 *doctoraal assistent bij de hoogleraren J.J. Hermans en E.H. Wiebenga*
1955 *promotie (Groningen) bij Prof.dr. E.H. Wiebenga (met lof). Titel*
Proefschrift: De kristalstructuur van P₄S₁₀ en P₄S₇
1955-1967 *wetenschappelijk (hoofd) medewerker, later lector, Rijksuniversiteit*
Groningen
1955-1956 *gewerkt aan kristallografische instituten te Glasgow, Leeds, Oxford en*
Cambridge (ZWO stipendium)
1967-1983 *hoogleraar Structuurchemie, Rijksuniversiteit Groningen*
1967-1968 *gewerkt in Amerikaanse instituten te Washington DC, Oak Ridge,*
Brookhaven en Pittsburgh
1968-1972 *secretaris Faculteit Wiskunde en Natuurwetenschappen*
1972-1975 *voorzitter programma commissie van het Tiende Internationale Congres*
van de 'International Union of Crystallography', Amsterdam 1975

1977-1982 *secretaris commissie 'International Tables for Crystallography'*
(International Union of Crystallography)
1970-1976 *lid (soms voorzitter) van verschillende commissies ten behoeve van de*
lerarenopleiding
1980 *gewoon lid Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*
1982 *gehuwd met Dr. H. Looijenga*
1985 *oma geworden*
1987-1990 *secretaris Vrije Sectie Koninklijke Nederlandse Akademie van*
Wetenschappen
1993 *oma van vijftien kleinkinderen*

Werkgebied: röntgenkristallografisch structuuronderzoek

Inleiding

Herinneringen aan de kristalchemie, hoe kun je die het beste verzamelen?

In dit artikel is de volgende weg gevolgd: het verre verleden werd opgediept uit de herinneringen die vele pioniers uit dit vakgebied hebben neergeschreven in het boek *Fifty years of X-Ray diffraction* (P.P. Ewald, ed.; N.V. A. Oosthoek's uitgeverij, Utrecht 1962). Het werk van de Nederlandse pioniers J.M. Bijvoet en Carolina H. MacGillavry kwam verder nog in beeld uit de belevenissen die A.F. Peerdeman mij vertelde en uit gesprekken met MacGillavry's medewerker Beatrix Koch. In het onderstaande is dit alles samengevat en aangevuld met enkele persoonlijke herinneringen van de auteur. Dit zonder te streven naar volledigheid en met een onvermijdelijke persoonlijke inkleuring. Vragen die tijdens het opschrijven van de herinneringen bij mij opkwamen, werden graag door mijn kristallografische vrienden beantwoord.

Het ontstaan van de kristalchemie

In het begin van deze eeuw leek de anorganische chemie op een dood spoor te zijn gekomen. Nog in juni 1913 zegt de Amerikaanse fysico-chemicus H.C. Jones in zijn boek *A new era in chemistry*: 'Wij weten niet wat de formule is van keukenzout of van ijs, en wij hebben geen betrouwbaar middel om ook maar deze eenvoudigste dingen voor de vaste stof te bestuderen. Onze onkunde van de vaste stof is vrijwel volledig.' Juni 1913 was het laatste moment dat een dergelijke uitspraak kon worden gedaan. In 1912 hadden Von Laue, Friedrich en Knipping hun beroemde proef over de afbuiging van röntgenstralen door kristallen al wereldkundig gemaakt. Zij plaatsten een kristal in een polychromatische röntgenbundel en vonden op een achter het kristal geplaatste fotografische plaat een patroon van scherpe stippen. Deze proef steunde de reeds door Huygens geponeerde hypothese, dat het kristal een driedimensionaal rooster is waarin de inhoud van de zogenaamde eenheidscel zich steeds herhaalt. Von Laue leidde af dat elke

stip op de fotografische plaat wordt gekarakteriseerd door de golflengte van de afgebogen straling en door drie gehele getallen: de Laue-indices h , k en l .

W.L. Bragg te Cambridge (Engeland) was de eerste die inzag, dat de ontdekking van Von Laue de door Jones vermelde impasse zou kunnen doorbreken. Reeds in juni 1913 verkreeg hij de structuren van NaCl, KCl, KBr en KI uit Laue-opnamen. De beschrijving van een afgebogen bundel hkl als een reflectie van de invallende bundel tegen een serie netvlakken (hkl), speelde daarbij een belangrijke rol. Zijn vader, W.H. Bragg, bouwde een röntgendiffractometer voorzien van een ionisatieteller. Bij de meting van de reflectie-intensiteiten werd het éénkristal nu in een monochromatische bundel geplaatst en door draaiing om een as in de voor de reflecties hkl vereiste standen gezet. Binnen een jaar leidde dit tot de bepaling van de structuren van diamant, zinkblende (ZnS), fluoriet (CaF₂), pyriet (FeS₂) en calciet (CaCO₃). Een nieuwe tak van de kristallografie, de röntgenkristallografie, was geboren!

Het faseprobleem

De weg die de Braggs volgden bij hun structuurbepaling was eenvoudig. De door hen onderzochte kristallen hebben een hoge symmetrie en betrekkelijk weinig atomen per eenheidscel. Bij bekende celgeometrie betekent dit, dat de aanwezige symmetrie de posities van (vrijwel) alle atomen vastlegt. Het was daarom mogelijk om voor deze kristallen een model voor de structuur op te stellen en uitgaande daarvan de intensiteiten van de afgebogen bundels te berekenen. Klopte dit met de waarnemingen, dan was het model goed; zo niet, dan moest een nieuw model worden geprobeerd. Deze methode van 'trial and error' werkt echter niet wanneer de eenheidscel veel atomen bevat waarvan de posities niet door symmetrie vastgelegd zijn, zoals bij de meeste organische verbindingen. In dit geval moet de structuur van het kristal, of beter zijn elektronendichtheidsverdeling, verkregen worden door Fourier-sommatie van de afgebogen röntgengolven, de zogenaamde structuurfactoren. Daartoe moeten hun amplituden én fasen bekend zijn. Helaas zijn alleen de amplituden direct te meten. Deze moeilijkheid staat bekend als het faseprobleem en heeft de geschiedenis van de röntgenkristallografie sterk bestempeld.

Anorganische kristalchemie

De met de methode van 'trial and error' mogelijke röntgenanalyse van anorganische kristallen, leidde al snel tot een anorganische kristalchemie. Zo formuleerde Goldschmidt reeds omstreeks 1925 de principes die de pakking van ionen in ionen-kristallen beheersen, en zagen W.L. Bragg en medewerkers al rond 1928 voor silicaten het verband tussen structuur en Si:O verhouding. De ontdekking in 1916 van de poedermethode door Debye en Scherrer, en onafhankelijk daarvan door Hull, was de sleutel tot de structuurbepaling van slecht kristalliserende metalen en legeringen, en de analyse van fase-diagrammen. Zo ontdekte Hume-Rothery in 1926 de zogenaamde elektron-verbindingen: vaste oplossingen die zijn gekarakteriseerd door het gemiddelde aantal valentie-elektronen per atoom. Dit aantal hangt af van het structuurtype en is, bijvoorbeeld, 3/2 voor de inwendig gecentreerde kubische structuur van CuZn, Cu₃Al en Cu₅Sn.

Structuurfactor $F(hkl)$ en intensiteit $I(hkl)$

De door één cel verstrooide golf heet structuurfactor $F(hkl)$, met amplitude $|F(hkl)|$ en fase $f(hkl)$. Voor een centrosymmetrische structuur is $F(hkl)$ reëel, dus $F(hkl) = +|F(hkl)|$ of $-|F(hkl)|$. Voor geschikte textuur van het kristal geldt, afgezien van enkele correctie factoren, voor de intensiteit van de reflectie hkl :

$$I(hkl) = |F(hkl)|^2$$

De röntgenstralen worden verstrooid door de elektronen. Het verstrooiend vermogen van een atoom neemt toe met toenemende kernlading Z . $F(hkl)$ wordt berekend door de golven verstrooid door de atomen, met inbegrip van faseverschillen ten gevolge van wegverschillen, bij elkaar op te tellen. Voor de afgebogen bundel $-h, -k, -l$ is de stralengang in het kristal tegengesteld aan die voor hkl . Alle fasen veranderen van teken dus:

$$I(hkl) = I(-h, -k, -l)$$

(Wet van Friedel)

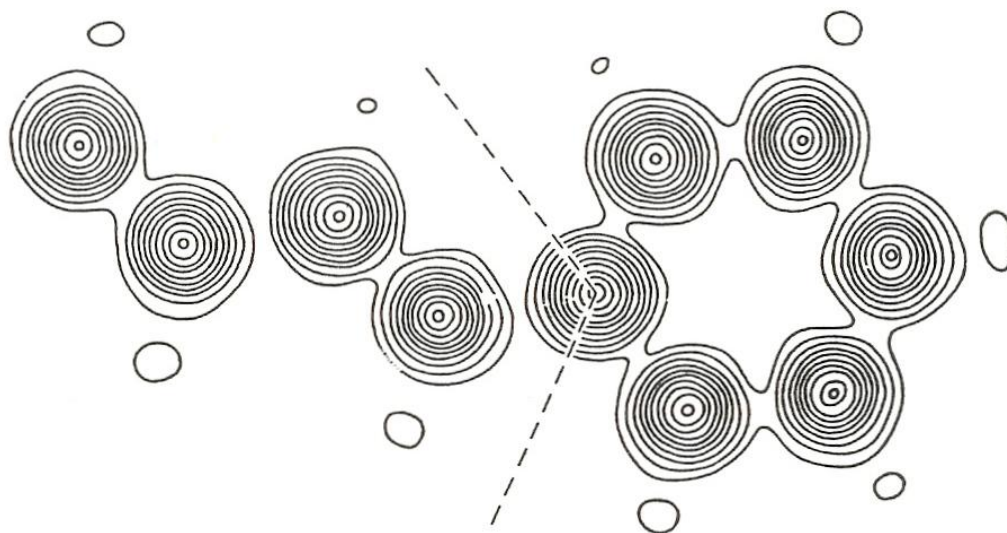
De Utrechts-Amsterdamse school

Ook in Nederland leidde de ontdekking van Von Laue tot nieuwe research. Zoals: (1) theoretisch werk door Debye en Lorentz, (2) bestudering van kristalsymmetrie uit Laue-opnamen door Jaeger en Haga, (3) theoretische onderbouwing van de diffractie aan vloeistoffen door Zernike en Prins, en (4) metallografisch onderzoek bij Philips in Eindhoven door Van Arkel en Burgers. In dit artikel benadrukken wij het in de chemie verankerde onderzoek van de Utrechts-Amsterdamse school, dat zich later ook naar andere Nederlandse universiteiten heeft uitgebreid.

Het begon in 1919 met het werk van J.H. Keesom (dezelfde die later in Leiden helium vloeibaar zou maken) en N.H. Kolkmeijer in het Veterinaire Instituut (!) te Utrecht. Al spoedig kwamen J.M. Bijvoet en A. Karssen uit de afdeling van A. Smits van de toen nog Gemeentelijke Universiteit in Amsterdam hier het vak leren. De toen begonnen samenwerking tussen Utrecht en Amsterdam is jarenlang zeer intensief gebleven, getuige het bekende leerboek 'Röntgenanalyse van kristallen' van Bijvoet en Kolkmeijer. In het boek 'Fifty years of X-ray diffraction' beschrijft Bijvoet het begin van de röntgenanalyse in Amsterdam als volgt:

Fourier-sommatie

De elektronendichtheid kan men opgebouwd denken uit een groot aantal vlakke cosinus golven. Voor elk der golven bepalen de indices hkl de stand van de vlakken van constante dichtheid en de periode. Met elke dichtheidsgolf hkl correspondeert een afgebogen bundel hkl met structuurfactor $F(hkl)$. De amplitude van de dichtheidsgolf hkl is evenredig aan $|F(hkl)|$; zijn fase, die aangeeft hoe ver de dichtheidsgolf in de cel moet worden opgeschoven, is gelijk aan $\phi(hkl)$. De elektronendichtheid kan pas door Fourier-sommatie uit de structuurfactoren worden verkregen als de fasen $\phi(hkl)$ met behulp van speciale methoden zijn bepaald.



Als voorbeeld is gegeven de elektronendichtheidsverdeling voor de helft van een molecule 1,8-difenyloctatetraeen. Eerste hoogtelijn op $1e/\text{\AA}^3$, interval $1e/\text{\AA}^3$. De C-atomen worden op de hoge en de H-atomen op de lage maxima in de dichtheid geplaatst (W. Drenth, Dissertatie universiteit Groningen, 1956).

‘Bragg’s model voor de structuur van keukenzout veroorzaakte in Amsterdam grote opwinding. Smits was ertegen. Hij had verwacht dat je in het kristal geïsoleerde NaCl-moleculen zou waarnemen. Maar het onjuiste standpunt had één gelukkige consequentie. Mijn helaas jong overleden vriend A. Karssen en ikzelf werden gestimuleerd om snel met röntgenanalyse van kristallen te beginnen. Voor onze dissertaties bepaalden wij de kristalstructuren van LiH en NaClO₃. Het werk aan LiH was een eerste stoutmoedige poging om - op basis van de atoombanen van Bohr - de valentie-elektronen te lokaliseren.’

$|^2$ of Patterson-functie

In 1934 ontdekte Patterson, dat men het vectordiagram van de structuur direct uit de gemeten intensiteiten kan berekenen. De zogenaamde Patterson-functie is opgebouwd uit vlakke cosinus golven hkl met amplitude $|F(hkl)|^2$ en maximum in de oorsprong (geen fase-probleem!). Een Patterson-piek AB op afstand $\mathbf{r}(AB)$ van de oorsprong correspondeert met de vectoriële afstand $\mathbf{r}(AB)$ tussen twee atomen A en B in de structuur. Zijn hoogte is evenredig aan $Z(A)Z(B)$. Dit betekent dat het vectordiagram van het zwaar-atoom deel van een structuur bestaande uit weinig zware en veel lichte atomen, sterk naar voren komt.

Ook in zijn latere Amsterdamse jaren concentreerde Bijvoet zich op de anorganische chemie. Vooral dihalogeniden en het verschijnsel allotropie hadden zijn belangstelling. Als bijzonderheid werd door twee van zijn medewerkers, Carolina H. MacGillavry en H.J. Verweel, de kristalstructuur van een organische verbinding bepaald: barnsteenzuur. Bij dit uit 1936 daterende onderzoek werd voor het eerst in Nederland een Patterson-synthese berekend. De hulpmiddelen? Een tabellenboek van goniometrische functies, een rekenlineaal en een goed rekenhoofd. Gelukkig was één projectie voldoende om de structuur te vinden. De intensiteiten werden niet, zoals Bijvoet eigenlijk had gewild, moeizaam gemeten met een Bragg-diffractometer, maar met behulp van een Weissenberg-goniometer verzameld op fotografische film en visueel geschat. In 1939 vertrok Bijvoet naar Utrecht om daar Ernst Cohen als hoogleraar in de algemene en anorganische chemie op te volgen.

Bijvoet in Utrecht

Bijvoet bleef in Utrecht tot zijn emeritaat in 1962. Van zijn breed georiënteerde werk bespreken wij zijn fundamentele bijdrage tot de röntgenkristallografie. Al spoedig na aankomst in Utrecht achtte hij de tijd rijp om te komen tot een systematische methode voor de analyse van organische kristallen. Aanleiding was de structuurbepaling van het centrosymmetrische ftalocyanine door J.M. Robertson te Glasgow, waarbij de tekens van de structuurfactoren werden gevonden door vergelijking van de intensiteiten van de isomorfe verbindingen ftalocyanine en Ni-ftalocyanine. De röntgenanalyse van asymmetrische natuurprodukten vereiste generalisatie tot de fasebepaling van niet centrosymmetrische structuren. Uitgangspunten voor de zogenaamde isomorfe vervangingsmethode waren: 1. gebruik van de Patterson-functie om zware atomen, zoals bijvoorbeeld Br, te lokaliseren, en 2. de mogelijkheid om zo'n zwaar atoom isomorf door een lichter atoom te vervangen. Zo werden voor de structuurbepaling van strychnine de intensiteiten gemeten aan twee zouten: het selenaat en het sulfaat. De latere hoogleraar A.F. Peerdeman, die in 1947 als hoofdvakstudent in de eindfase van de structuurbepaling meewerkte met de promovendi C. Bokhoven en J.C. Schoone, wordt nog steeds enthousiast als hij over dit onderzoek vertelt:

Anomale verstrooiing

Treedt op indien de golflengte $\lambda(\text{R}\ddot{\text{o}})$ van de opvallende röntgenstralen in de buurt ligt van de golflengte $\lambda(\text{abs})$ van een absorptiekant van een atoom. Voor $\lambda(\text{R}\ddot{\text{o}})$ weinig kleiner dan $\lambda(\text{abs})$ treedt bij het anomaal verstrooiende atoom een kleine extra fasesprong op.

Overgang van hkl naar -h, -k, -l doet deze extra sprong niet van teken omkeren. Voor een niet-centrosymmetrisch kristal zijn de intensiteiten van hkl en -h, -k, -l nu niet meer gelijk. De 'hand' van het kristal bepaalt welke van de twee intensiteiten de grootste is.

'Gezien de lange meet- en rekentijden waren Fourier-synthesen van projecties berekend. In tegenstelling tot de centrosymmetrische projectie, liet de tweede benodigde niet-centrosymmetrische projectie beide optische antipoden door elkaar heen zien. Het was niet eenvoudig om met gebruik van geometrische gegevens de moleculen uit elkaar te halen. De absolute configuratie was nu nog niet bekend. Dat is een algemeen probleem. Bijvoet vond de oplossing! Hij herinnerde zich dat Coster, Knol en Prins zo'n 20 jaar geleden de polariteit van ZnS hadden vastgesteld door toepassing van anomale verstrooiing. Het zou mogelijk moeten zijn om deze methode ook te gebruiken voor de bepaling van de absolute configuratie van een organisch molecuul. Dat was een geweldige uitdaging! Als promovendus werkte ik vanaf 1948 aan dit probleem. Wij begonnen met een Na, Rb-zout van wijnsteenzuur waarvan de structuur (afgezien van de absolute configuratie) bekend was. In principe is dan intensiteitsmeting van één paar reflecties hkl en -h, -k, -l voldoende om de 'hand' van het molecuul vast te stellen. Gezien de beperkte meetnauwkeurigheid, gebruikten wij Zr-straling om de anomale verstrooiing van het Rb-atoom zo groot mogelijk te maken. Bijvoet ontdekte ergens een oude demonteerbare röntgenbuis waarvan enkele onderdelen ontbraken, uit Amsterdam leenden we een kwik-diffusie pomp en Philips gaf ons het benodigde Zr-plaatje. Pas na tien pogingen hield de buis het de benodigde 200 uur vol. Vandaar dat we, om meer ijzers in het vuur te hebben, ook werkten aan het nikkelzout van appelzuur, waar nikkel de $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ -straling normaal, maar de $\text{Cu}(\text{K}\beta)$ -straling anomaal verstrooit. Toch won het Na, Rb-tartraat de race. Om zeker van onze zaak te zijn maten wij de intensiteiten van 14 paren hkl en -h, -k, -l op fotografische film. Daaruit volgde ondubbelzinnig dat de Fischer-conventie, toevallig, overeenkomt met de werkelijke absolute configuratie van wijnsteenzuur. Later merkten wij bij het onderzoek aan tyrosine. HBr, dat gebruik van 'gewone' $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ -straling ook tot de juiste oplossing zou hebben geleid.'

En Peerdeman vervolgt: 'Het aantal isomorfe kristallen nodig voor een structuurbepaling is te beperken door gebruik te maken van het anomale effect. In Utrecht wordt, nu onder leiding van mijn opvolger Kroon, de anomale diffractie-methode voor fasebepaling nog steeds verbeterd. Natuurlijk worden daarbij naast $I(\text{hkl})$ ook de intensiteiten $I(-\text{h}, -\text{k}, -\text{l})$

gemeten. Het anomale effect van de zware atomen is verder uit te buiten door alle metingen te doen bij twee golflengten waarvoor de anomale verstrooiing van de zware atomen sterk verschilt. Geschikte golflengten kunnen tegenwoordig gemakkelijk worden ingesteld bij gebruik van synchrotronstraling. In de praktijk kan de fasebepaling bemoeilijkt worden door gebrekkige isomorfie en door het optreden van wanorde, vooral bij eiwitkristallen die zo'n 50% 'amorf water' bevatten. De structuurbepaling vereist daardoor vaak meer isomorfe kristallen dan de theorie aangeeft en het gelukt helaas niet altijd om de benodigde kristallen te laten groeien.'

MacGillavry in Amsterdam

In Amsterdam werd Bijvoet opgevolgd door Carolina H. MacGillavry. Zij bestudeerde onder andere de polymorfie van zwavel- en fosforzuuranhydriden. In haar oratie van 1950 zegt ze daarover: 'Sommige zuuranhydriden komen in verschillende kristalvormen voor, met totaal verschillende fysische en soms chemische eigenschappen. Erger was dat hun gedrag inbreuk scheen te maken op de gevolgtrekkingen der thermodynamica, dit onaantastbaar geachte fundament der natuurwetenschappen. Mijn leermeester Smits heeft jarenlang betoogd dat deze tegenspraak opgeheven werd door aan te nemen dat men hier niet met één, maar met twee of meer soorten chemische individuen te maken heeft. Reeds in 1884 sprak Hautefeuille het vermoeden uit, dat men hier met polymerisatie te doen heeft. Het moderne structuuronderzoek heeft dit bevestigd: in één hunner kristalvormen zijn deze anhydriden aanwezig in de vorm van kleine afgesloten moleculen, in de andere kristalvormen, bij dezelfde bruto-samenstelling, in de vorm van door het hele kristal lopende keten-, plaat-, of netpolymeren.'

Tussen 1940 en 1950 kreeg ook het vroegere onderzoek aan barnsteen zuur een vervolg. Het gelukte MacGillavry (fig. 1) toen om de alternering in fysische eigenschappen, zoals smeltpunt en oplosbaarheid, in de reeks van de α,ω -alkaan-dicarbonzuren te verklaren: de torsie die de pakking van de carboxylgroepen aan de oneven ketens oplegt, geeft deze ketens een relatief hoge energie-inhoud. Nog een andere 'witte plek op de kaart', om haar afscheidscollege uit 1972 te citeren, moest worden ingevuld: de structuur van vitamine A en verwante verbindingen, met het oog op de grote fysiologische betekenis, onder andere voor het proces van het zien. Uit röntgenanalyse van zo'n tien aan vitamine A verwante verbindingen (het vitamine zelf was hiervoor niet geschikt) bleek dat de geconjugeerde keten in alle moleculen zwak gekromd is, wat duidt op sterke *intramoleculaire* afstoting tussen niet gebonden atomen, en dat de gesubstitueerde cyclohexeenring in één kristal twee (of meer) conformaties kan aannemen. De draaiingshoek van de ring om de C(ring)-C(keten) binding is sterk variabel, hierin is kennelijk ook de invloed van *intermoleculaire* wisselwerking merkbaar.

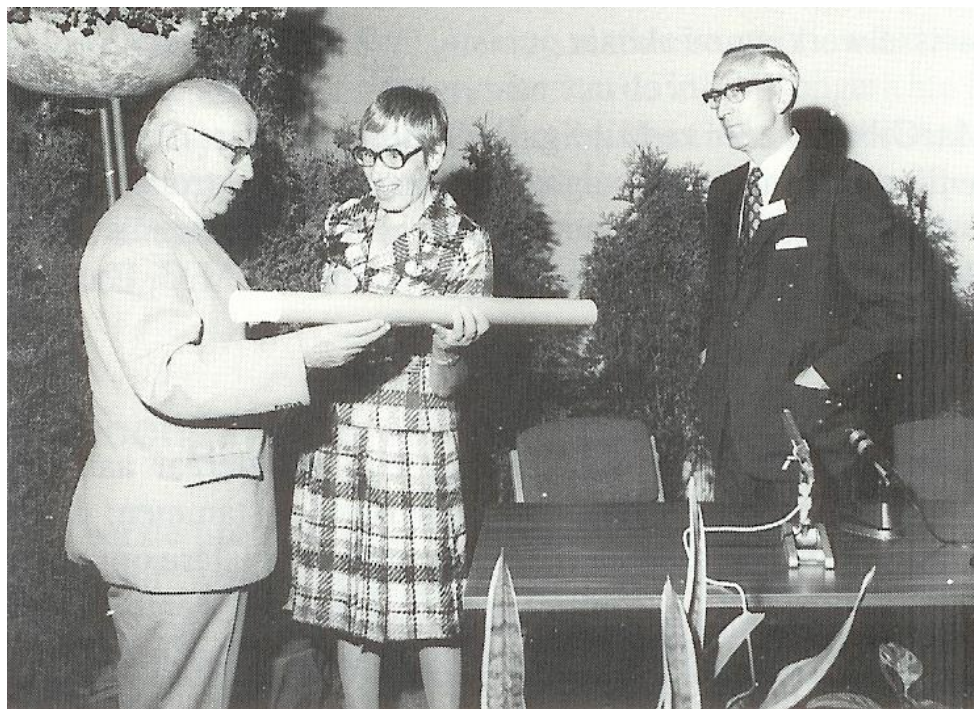


Fig. 1. Carolina MacGillavry krijgt in 1973 het diploma behorende bij het erelidmaatschap van de KNCV uit handen van de voorzitter Prof.dr.ir. J.C. Vlugter. Ook Prof.dr.E.C. Kooiman zal dit diploma uitgereikt worden.

Evenals Bijvoet was MacGillavry zeer veelzijdig. Enerzijds schreef ze diepgaande artikelen, zoals over de fijnstructuur in de afbuigingsrichtingen bij elektronendiffractie. Anderzijds kon zij anderen deelgenoot maken van haar kennis door populariserende artikelen en voordrachten en door de toepassing van M.C. Escher's werk in het onderwijs.

Voortzetting van de traditie

Verschillende leerlingen van Bijvoet en MacGillavry zijn hoogleraar aan een Nederlandse universiteit geworden. Uit de groep van Bijvoet stammen: E.H. Wiebenga (RU Groningen), A.F. Peerdeman, J.C. Schoone, hun latere opvolger J. Kroon (RU Utrecht), F. Jellinek (RU Groningen) en D. Feil (U-Twente). Door MacGillavry zijn opgeleid: C. Romers (RU Leiden), B.O. Loopstra (UvAmsterdam) en H. Schenk (UvAmsterdam). Sommigen van hen zijn reeds door een volgende generatie kristallografen opgevolgd.

Een eerste kennismaking

Uw auteur maakte als eerstejaars student in 1946 kennis met de röntgenkristallografie tijdens het college algemene chemie van E.H. Wiebenga, die toen juist hoogleraar in Groningen was geworden. Met name de uitspraak, dat je door toepassing van

röntgendiffractie de atomen kon zien liggen, imponeerde me geweldig. Het college van de hoogleraar P. Terpstra wekte mijn belangstelling voor kristalmorfologie. Al vrij gauw werd ik bij hem ZWO-studentassistent voor de 'Baker index of crystals'. De berekening van de voor dit identificatiesysteem benodigde karakteristieke hoeken uit morfologische gegevens, was langdurig en saai, maar het gebeurde in een stimulerende omgeving. In de discussie tussen Piet Hartman en Wypko Perdok zag je de eerste kiemen ontstaan van hun latere 'Periodic Bond Chain' of PBC-theorie, die een verband legt tussen uitwendige morfologie en inwendige structuur van een kristal.

Als wetenschappelijk forum voor de Nederlandse kristallografen fungeerde in die tijd de stichting FOMRE (Fundamenteel Onderzoek der Materie met Röntgen- en Elektronenstralen), in 1946 opgericht om geld voor apparatuur te bemachtigen. In 1951 maakte ik tijdens een FOMRE-dag in Delft voor het eerst kennis met verschillende Nederlandse kristallografen: Bijvoet (hij sprak mij nog aan over mijn hoofdvak-onderzoek bij Wiebenga), MacGillavry, Burgers, Bouman, Peerdeman, de Wolff en vele anderen. Als leuke herinnering aan die dag gaven mijn nieuwe Delftse vrienden me een mooi aluinkristal. Hij staat nog steeds in ons pronkkastje! De kennismaking met de internationale kristallografische wereld vond later plaats tijdens congressen van de in 1948 opgerichte IUCr, de 'International Union of Crystallography'. Bijvoet en MacGillavry speelden daarin een belangrijke rol. Bijvoet was onder andere redacteur van acht delen van de anorganische serie van *Structure Reports*, en MacGillavry van het deel *Physical and Chemical Tables* van de *International Tables for X-ray Crystallography*.

Wiebenga's eerste promovendi

Zijn eerste promovendus op het gebied van de röntgenkristallografie was D.W. Smits uit Amsterdam. Hij assisteerde Wiebenga bij het inrichten van het laboratorium. Zo ontwierpen en bouwden zij samen een integrerende Weissenberg-goniometer met bijbehorende densitometer. Daarna kon Smits zijn promotie-onderwerp 'De kristalstructuur van glycyl-l-tyrosine. HCl' aanpakken. Daarbij bleek dat met de gebouwde apparatuur voor die tijd snel en nauwkeurig intensiteiten $I(hkl)$ konden worden verzameld. Steeds was Donald Smits erop gebrand het rekenwerk zo veel mogelijk te bekorten. Reeds in 1949 konden dankzij zijn inspanningen in Groningen Fourier- en Patterson-synthesen worden berekend met behulp van IBM-ponskaarten voorzien van goniometrische functies. De machinale sommaties gebeurden na sluitingstijd in de tabaksfabriek van Theodorus Niemeijer NV. Van de geboden faciliteiten maakten de andere promovendi dankbaar gebruik.

Het was voor ons allen een boeiende ervaring om vanaf omstreeks 1950 het ontwikkelingsproces van de röntgenkristallografie mee te maken. De isomorfe vervangingsmethode had, althans in principe, de poort geopend tot de structuurbepaling van grote biologisch belangrijke moleculen. Misschien zelfs wel tot die van eiwitten!

Voor kleinere moleculen met onbekende chemische structuur zou wellicht de bouw uit een Patterson-functie afgeleid kunnen worden. Dat deed mijn keus vallen op de fosforsulfiden, verbindingen die me al tijdens het practicum organische chemie hadden geïntrigeerd. Ik begon met P_4S_{10} . Na kristallisatie van de verbinding kostte het me nog negen maanden om eerst de intensiteiten van zo'n 1000 reflecties te meten en daarna de benodigde driedimensionale Patterson-functie te berekenen. Tot onze grote opluchting lukte de interpretatie, ondanks sombere voorspellingen van de voor mij gezaghebbende Utrechtse groep, die zwaar tilde aan het vrijwel gelijke gewicht van de te lokaliseren vier P- en tien S-atomen. Het kristal bleek te bestaan uit losse P_4S_{10} moleculen, opgebouwd uit een P_4S_6 skelet analoog aan het N_4C_6 skelet in hexamethyleen tetramine met verder aan elk P-atoom nog een S-atoom. Daarna volgde er voor P_4S_7 een verrassende ontdekking: de in het kristal aanwezige P_4S_7 moleculen bevatten, in tegenstelling tot de verwachting, een P-P binding tussen driewaardige P-atomen! Toen Wiebenga dat hoorde zei hij: 'Meteen een publikatie schrijven, dan kan Bijvoet die overmorgen meenemen naar de Akademie.' Verder drong hij erop aan dat ik mijn onderzoek zou afronden. De structuren van de resterende verbindingen P_4S_3 en P_4S_5 werden later door Sjors van Houten bepaald.

Een promovendus waarmee ik veel optrok was Klaas Boswijk. In het kader van het project 'Interhalogeenverbindingen en polyhalogeniden' bestudeerde hij de moeilijk hanteerbare verbinding ICl_3 . Weissenberg-opnamen die na veel moeite van een in een capillair gegroeid kristal waren verkregen, zagen er wegens vervierling van het kristal zeer gecompliceerd uit. Voor mij was het leuk zo nu en dan een stimulerende opmerking over die puzzel te maken. Op zijn beurt hielp Klaas mij altijd als er wat mis was met de röntgengenerator. En dat gebeurde nogal eens! Het ICl_3 kristal bleek, in tegenstelling tot de door anderen bepaalde structuur van ClF_3 , opgebouwd te zijn uit vlakke I_2Cl_6 moleculen bestaande uit twee ICl_4 groepen die een Cl.....Cl zijde delen. Later zou blijken dat in I_2Cl_6 , evenals in de andere niet-fluor bevattende complexe moleculen en ionen uit de groep, de chemische binding voornamelijk verzorgd wordt door gedelokaliseerde p(s) elektronen.

Wiendelt Drenth keek, evenals Donald Smits, naar de organische kant. Hij maakte als eerste in de groep Weissenberg-opnamen van een tot lage temperatuur, 175 K, afgekoeld kristal. Het doel was de nauwkeurige meting van de geometrie van het 1,8-difenyloctatetraeen molecule. Hoewel later een meer nauwkeurige precisering van de structuur mogelijk was, kon hij toch al duidelijk de invloed van conjugatie op de bindingslengten waarnemen. De beschikbare faciliteiten waren echter in de verste verte niet toereikend voor de bepaling van de structuur van een eiwit. Zelfs voor een klein eiwit zou alleen de berekening van de elektronendichtheidsverdeling al ettelijke tientallen jaren gevegd hebben. En wie begint daaraan? Jan Drenth, een broer van Wiendelt, had de moed om al in deze tijd het eiwit papaïne en enkele isomorfe zwaar-atoom derivaten daarvan te kristalliseren en aan een voorlopig onderzoek te onderwerpen.

Een indringende herinnering behoud ik aan het verblijf van enkele maanden in Oxford

(Engeland) in 1956. Dorothy Hodgkin had toen het gigantische onderzoek aan vitamine B₁₂, C₆₃H₈₈O₁₄N₁₄PCo, vrijwel afgerond. Bij de structuuropheldering gebruikte zij het principe dat ze in 1945 ook had gevolgd voor cholesteryljodide, één van de eerste organische verbindingen waarvoor röntgenkristallografie de structuurformule vaststelde. Daar vervulde het sterk verstrooiende I-atoom bij de fasebepaling een sleutelrol. Het Co-atoom in vitamine B₁₂ was daarvoor echter eigenlijk niet zwaar genoeg. Met veel vernuft en vrouwelijke intuïtie gelukte het toch om de structuur uit opeenvolgende Fourier-synthesen op te diepen. Dorothy zei tegen mij: 'Er zijn intensiteitsverschillen op de Weissenberg-opnamen die ik voor de gekozen ruimtegroep niet verwacht. Kijk daar eens naar.' Ik vond de oorzaak: anomale verstrooiing van de gebruikte Cu(K α)-straling door de Co-atomen! De daarna voor vitamine B₁₂ gevonden absolute configuratie klopte met de uit de wijnsteenzuur-reeks bekende configuratie van de erin voorkomende ribose groep.

Toenemende mogelijkheden in de periode 1960-1970

Door de enorme versnelling van het rekenwerk en de voortgaande automatisering van de metingen, kwamen in deze periode ook in Nederland de potentiële mogelijkheden van de röntgenanalyse sterk tot bloei. In Groningen deed in 1958 de ZEBRA (Zeer Elementaire Binaire Reken Automaat) zijn intrede, daarna kwam al in 1964 de snellere en meer gebruiksvriendelijke Telefunken TR4. Bij de aanschaf daarvan speelde Donald Smits, nu als directeur van het universitaire rekencentrum, een grote rol. Rekenwerk dat voor de komst van de ZEBRA en de TR4 een jaar zou hebben gevegd, kostte nu slechts minuten. Jan Drenth bouwde voor zijn onderzoek aan eiwitten een automatische densitometer om intensiteiten van precessie-opnamen te verzamelen. In samenspraak met de Nederlandse kristallografische groepen ontwikkelde de firma Enraf-Nonius de halfautomatische röntgendiffractometer AD3. Daarna ontstond uit verdere ontwikkelingen in overleg met vooral de groepen in Groningen en Utrecht reeds in 1969 de CAD4 (een viercirkel 'Computer Automated Diffractometer'). Vanaf die tijd kon door voortgaande verbetering van het programmasysteem de meting van de intensiteiten steeds meer aan de computer overgelaten worden. Met CAD4 en TR4 zou de Patterson-functie van P₄S₁₀ niet pas na negen maanden, maar al na een paar dagen op mijn bureau gelegen hebben.

De geschetste vooruitgang bood perspectieven naar drie kanten.

1. Uitbreiding van het onderzoek naar steeds grotere systemen. Ook in Nederland konden nu structuren van eiwitten worden bepaald. Dat bleek in 1968 toen Jan Drenth en medewerkers de bouw van het papaine molecuule opdiepten uit een driedimensionale Fourier-synthese met een scheidend vermogen van 2,8 Å, die was getekend op plastic platen. Naast het eiwit zelf waren er vijf isomorfe zwaar-atoom derivaten nodig om het faseprobleem op te lossen.

2. De precisering van structuurmodellen. Er werden kleinste kwadraten-programma's opgezet waarmee intensiteiten corresponderend met structuurmodellen, zo goed mogelijk

bij de waargenomen intensiteiten aangepast konden worden. Gebruikelijke variabelen daarbij zijn de posities der atomen en de parameters die voor elk atoom de anisotrope temperatuurbeweging karakteriseren. Zo konden wij de standaarddeviatie van de bindingslengten in het vroeger onderzochte 1,8-difenyloctatetraeen reduceren tot zo'n 0,004 Å.

3. Snelle structuurbepaling ten behoeve van niet-kristallografisch onderzoek.

Dit vereiste automatisering van de fasebepaling. Zo namen computers steeds meer de 'hand interpretatie' van de Patterson-functie over. Daarnaast ontstond uit de reeds voor 1940 aanwezige kiem een geheel andere benaderingswijze van het faseprobleem: fasebepaling aan de hand van waarschijnlijkheidsrelaties tussen amplituden en fasen van structuurfactoren. Aan de ontwikkeling van deze zogenaamde 'Directe Methode' wordt in Nederland nog steeds veel aandacht besteed. Eerst in Utrecht door Peerdeman en medewerkers, later ook in Nijmegen toen zijn leerling P.T. Beurskens daar hoogleraar werd. Verder in Amsterdam door de groep van H. Schenk en in Leiden door R.A.G. de Graaff, een leerling van Romers. De Groningers volgden de ontwikkelingen op de voet door de bijeenkomsten van de DM-club bij te wonen. Ik (fig. 2) paste de directe methode voor het eerst toe in 1967. Dat gebeurde in het 'Naval Research Laboratory' te Washington D.C., waar Isabella Karle de theoretische faserelaties van J. Karle en H. Hauptman in een praktisch hanteerbare vorm gegoten had. De mislukking van de structuurbepaling van tetrafenylhydrazine liet zien, dat er voor niet-centrosymmetrische kristallen nogal eens moeilijkheden optreden. Daarentegen gaven de centrosymmetrische kristallen van de vermeende verbinding 1,1'-difenyl-2,4-cyclobutadion $C_{16}H_{12}O_2$ in slechts ruim één dag hun geheim prijs. Tot onze verrassing bleek het koolstofskelet van de moleculen niet te bestaan uit een vierring met daaraan twee fenylgroepen, maar uit een gefuseerde vijf- en zevenring met als substituent één fenylgroep.

Centrale voorzieningen

Het toenemende aantal computerprogramma's maakte coördinatie noodzakelijk. Zo ontstond in 1967 op initiatief van de werkgroep 'Faseprobleem en Rekentechniek' het door ZWO gesubsidieerde project 'Coördinatie kristallografische rekenprogramma's'. Deze coördinatie werd eerst in Groningen en later in Utrecht verzorgd door Roeli Olthof-Hazekamp. Daarnaast leidde de Utrechtse filosofie over de toepassing van röntgenkristallografie voor niet-kristallografische problemen, in 1971 tot de oprichting van het nu alom bekende centrum voor 'participatie-onderzoek', een SON-RUU project onder de dagelijkse leiding van A.L. Spek. In 1992 had dit centrum reeds meer dan 700 aanvragen, de meesten uit de coördinatie- en organometaal-chemie, verwerkt. Slechte kristalliseerbaarheid van de te onderzoeken verbinding, zoals vaak het geval is voor middelgrote biologisch belangrijke moleculen, vormt tegenwoordig de grootste bottleneck voor een (snelle) structuurbepaling.



Fig. 2. Aafje Vos in het 'Naval Research Laboratory'; het model toont de zojuist gevonden structuur van $C_{16}H_{12}O_2$. Najaar 1967.

Een landelijk participatie-onderzoek project op het gebied van de neutronendiffractie begon in 1976. Toen kwam bij het Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN) te Petten een éénkristal diffractometer ter beschikking voor het onderzoek aan de Nederlandse universiteiten. De dagelijkse leiding van dit project berustte bij R.B. Helmholdt die na zijn promotie in Groningen naar het ECN was vertrokken. Daar voor dit éénkristalwerk relatief grote kristallen zijn vereist (circa 20 mm^3 ; voor röntgen diffractie circa $0,01 \text{ mm}^3$), wordt echter voor niet-organische verbindingen meestal gebruik gemaakt van de reeds sinds 1960 bij het ECN aanwezige mogelijkheid tot neutronenpoederdiffractie. Deze techniek kan vaak snel tot goede resultaten leiden, zoals bleek tijdens de hausse van het hoge T_c -supergeleidingsonderzoek. Ook voor de bepaling van de rangschikking van de momenten in magnetische verbindingen is de poedertechniek zeer geschikt.

Variatie in probleemstelling

Het aantrekkelijke van de kristallografie is, dat je vanuit dit vakgebied een bijdrage kunt leveren aan andere disciplines zoals de mineralogie, de natuurkunde, de biologie en de diverse takken van de chemie. Vanaf 1960 deed deze diversiteit in Groningen drie stromingen ontstaan. Franz Jellinek gaf na zijn benoeming tot hoogleraar in de anorganische chemie een nieuwe impuls aan de kristallografie op dat vakgebied. Daarnaast vertakte de röntgenkristallografie in Wiebenga's laboratorium zich in twee stromingen: de eiwitkristallografie onder leiding van Jan Drenth, en de kristalchemie onder leiding van de auteur van dit artikel. Eelco Wiebenga die steeds de stimulerende kracht achter ons werk was geweest, verlegde het zwaartepunt van zijn belangstelling naar de theoretische chemie. Jellinek's groep hield zich bezig met vaste stof-chemie, waarbij vooral chalcogeniden van overgangsmetalen in de belangstelling stonden. Alleen zijn groep maakte veelvuldig gebruik van diffractie aan poeders. De groep eiwitkristallografie strekte zijn werkterrein uit naar steeds grotere eiwitmoleculen. Zelfs de structuur van het eiwit enterotoxine, verwant aan het cholera verwekkende eiwit cholera-toxine, ontkwam onlangs niet aan de greep van Jan Drenth's opvolger Wim Hol. Het dichtst benaderde de kristalchemie de eiwitkristallografie tijdens het onderzoek van enkele oligopeptiden. Een leuke vondst daarbij was, dat in kristallen van het heptapeptide Met-Glu-His-Phe-Arg-Trp-Gly de peptideketens zodanig door waterstofbruggen verbonden zijn, dat ook in dit peptide de voor eiwitten bekende 'β-pleated sheet' structuur optreedt. Meestal was echter de belangstelling van de groep niet biochemisch gericht, zoals zal blijken uit de volgende paragraaf.

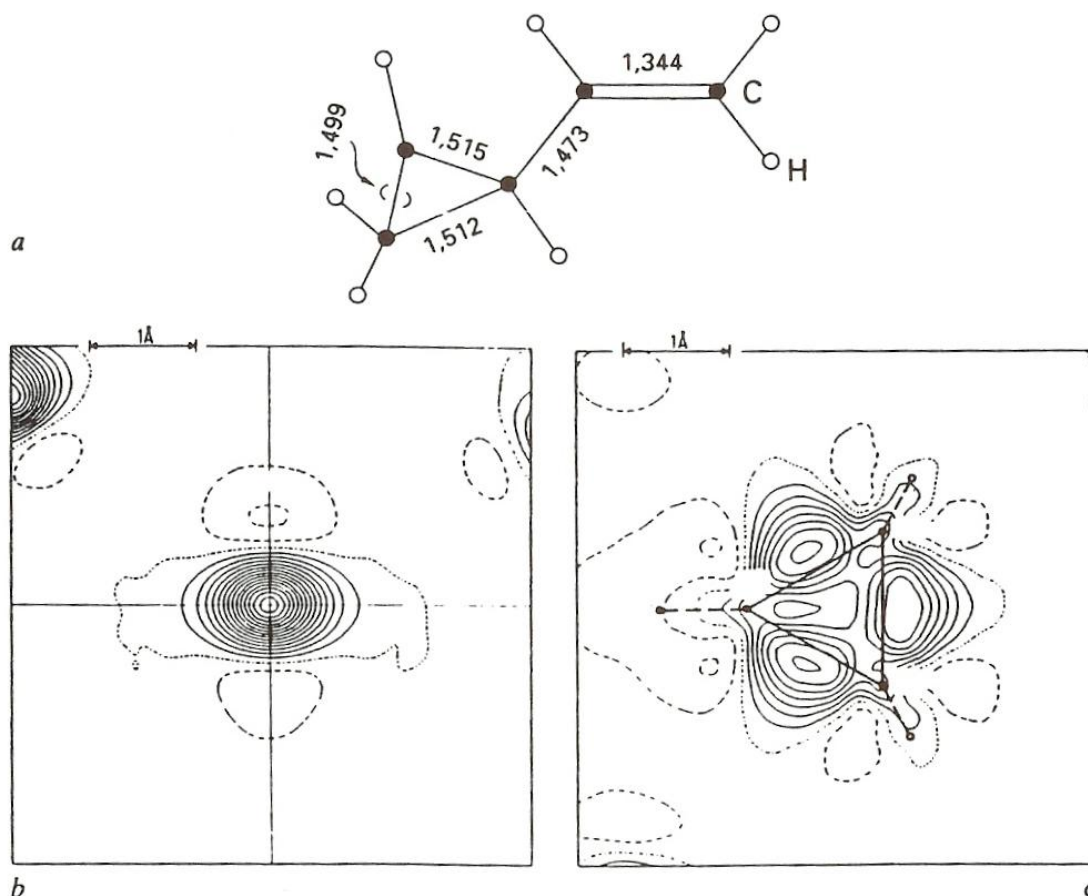
De kristalchemie in Groningen, een bloemlezing

Rond 1960 raakten wij geïnteresseerd in de cyclofosfazenen vanwege de in de literatuur voorkomende tegenstrijdige meningen over de chemische binding in deze moleculen. Eerst werden de structuren van de verwante verbindingen $(NSF)_4$, $(NSCl)_3$ en $\alpha-(NSOCl)_3$ bepaald. Daarna concentreerde het onderzoek zich op cyclofosfazenen opgebouwd uit 3, 4, 5 en 6 eenheden $-[N=P(A,A')]$ met voor A,A' een halogeenatoom of een organische groep. Daaruit bleek dat, in tegenstelling tot $(NSF)_4$, de bindingen in de vaak niet vlakke ring van een cyclofosfazeen molecule binnen de meetfout even lang zijn. Uit de gevonden geometrie van de diverse ringen kon tenslotte een schatting verkregen worden van de bijdrage van $d\pi-p\pi$ overlap tot de chemische binding. Drie promovendi op dit gebied bleven na hun promotie de subfaculteit trouw: Gerrit Wiegers versterkte de anorganische chemie en volgde later Jellinek op. Ton Wagner had jaren lang de dagelijkse leiding van het onderzoek aan de cyclofosfazenen en ging daarna naar de theoretische chemie. Johan van de Grampel synthetiseerde bij 'toeval' de verbinding $cis-NPCl_2 \cdot (NSOCl)_2$, waarin voor het eerst een gemengd ringsysteem bestaande uit (NP) en (NS) eenheden werd waargenomen. Voor hem was dit een eerste stap op de weg naar de synthese van nieuwe lineaire polymeren met cyclische $[N,P/S]_n$ systemen als functionele zijgroepen.

Naast het onderzoek aan de cyclofosfazen ontwikkelde zich het project 'bindingsdichtheid'. Dat was erop gericht zoveel mogelijk details in een structuur waar te nemen. Het voor dit werk vereiste hoge scheidend vermogen hoopten wij te bereiken door: (1) gebruik van kortgolvlige röntgenstraling (meestal Mo(K α)-straling met $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) en (2) afkoeling van het kristal, tot ongeveer 100 K, om de temperatuurbeweging van de atomen te verkleinen. Natuurlijk moesten ook de intensiteiten $I(hkl)$ aan hoge eisen voldoen. De grondslag voor nauwkeurige intensiteitsmetingen aan een éénkristal met behulp van een diffractometer, werd omstreeks 1962 gelegd door Gerrit Verschoor en Evert Keulen. Van hun ervaring maakten later Fré van Bolhuis, Jan de Boer en diverse promovendi, ook bij de uitvoering van andere projecten, dankbaar gebruik. Voor de gedetailleerde uitwerking van de zeer nauwkeurige $|F(hkl)|$ waarden waren ook hier snelle computers onontbeerlijk. Gelukkig konden wij vanaf 1972 beschikken over een snelle Cyber 74/16 en vanaf 1980 over zijn opvolger de Cyber 170/760. Dat stelde ons in staat het gebruikelijke 'Onafhankelijk Atoom-model' bestaande uit bolvormige anisotroop trillende atomen aan te vullen met (multipool)functies, die aangeven hoe de elektronendichtheidsverdeling afwijkt van de dichtheid corresponderend met het OA-model. De aanpassing van het uitgebreide model aan de $|F(hkl)|$'s gebeurde met het programma VALRAY ontworpen door R.F. Stewart, hoogleraar aan de Carnegie-Mellon universiteit in Pittsburgh, USA. Met deze collega had ik jarenlang contact, ook door wederzijdse bezoeken. Daarnaast wisselden wij regelmatig research-ervaring uit met de groep van D. Feil (U-Twente). Het was steeds spannend om het multipool-deel van het structuurmodel, de zogenaamde bindingsdichtheid, te zien. Uit een tiental verbindingen waarvoor de bindingsdichtheid werd bepaald, is vinylcyclopropan als voorbeeld gekozen. Helaas is het scheidend vermogen niet voldoende om de verwachte scherpe bindingsdeformaties dichtbij de atoomkernen waar te nemen.

In 1968 benutte ik een bezoek aan P. Coppens, een leerling van MacGillavry die hoogleraar in Buffalo, USA geworden was, om samen met hem in het 'Brookhaven National Research Laboratory', neutronendiffractie aan cyaanuurzuur te doen. Dat was onder andere nodig om de posities van de H-atomen nauwkeurig vast te leggen. Voor de gemiddelde N-H bindingslengte had het nauwkeurige röntgenwerk van Verschoor $0,832(14) \text{ \AA}$ opgeleverd. Neutronendiffractie - gunstig verstrooiend vermogen voor H! - gaf $1,0315(9) \text{ \AA}$. Hieruit bleek opnieuw dat de traditionele röntgenverfijning H te dicht bij zijn buuratoom plaatst, doordat het daarbij bepaalde zwaartepunt van de (ijle) H elektronenwolk geenszins samenvalt met het proton, maar in de richting van het buuratoom verschoven is.

Chemische binding in vinylcyclopropan



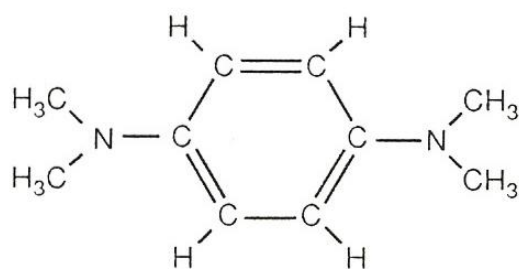
a. Ruimtelijke structuur met C-C bindingslengten in Å. De bindingslengten wijzen op conjugatie tussen de driering en de vinylgroep. Het elektronenzuigend karakter van deze groep klopt met de waargenomen ongelijkheid van de bindingen in de driering.

b. Bindingsdichtheid in vlak loodrecht op en gaande door centrum van C=C. De horizontale lijn stelt de snijlijn met het vlak van de π -elektronen voor; de dichtheid is in deze richting uitgerekt.

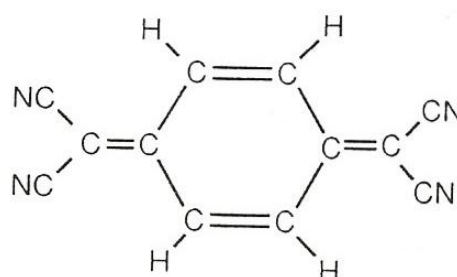
c. Bindingsdichtheid in het vlak van de driering. De ligging van de maximale dichtheid aan de buitenkant van de ring, laat zien dat de ring-bindingen te beschrijven zijn als 'gebogen bindingen'.

Bij b. en c.: eerste getrokken hoogtelijn op $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$; interval $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$ (D. Nijveldt, Dissertatie universiteit Groningen, 1985).

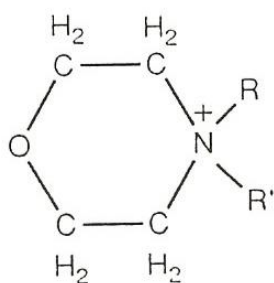
Naast bovengenoemde 'eigen' projecten, verrichtte de groep veel onderzoek samen met anderen. De samenwerking met de organische chemie en organometaal-chemie bracht ons in aanraking met sterk variërende verbindingen. Een kristallografisch hoogtepunt vormde de bepaling van de absolute configuratie van een organisch molecule op grond van de geringe anomale verstrooiing van Cu(K α)-straling door zuurstof. Dat gebeurde in 1972 voor d-spiro [3,3] heptaan-2,6-dicarbonzuur C₉H₁₂O₄. De toenemende vraag naar structuurbepalingen leidde omstreeks 1980 tot een aparte afdeling participatie-onderzoek. Met de fysische chemie ontstond een goed contact toen uit het promotie-onderzoek van Jan de Boer bleek, dat in TMPD.C1O₄ geen mol-ionische TMPD ketens voorkomen. Later ontstond er een samenwerkingsproject op het gebied van de organische halfgeleiders. Bestudeerd werden (thio)morfolinium-TCNQ complexen van het type RR'(T)M⁺(TCNQ)₂⁻ met R, R' = -H of -Alkyl.



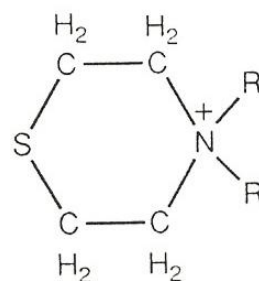
TMPD



TCNQ



RR'M⁺



RR'TM⁺

Kristallen van deze verbindingen bevatten quasi-ééndimensionale TCNQ-kolommen waarin de vlakke TCNQ-moleculen op verschillende manieren gestapeld kunnen zijn. Röntgenanalyse liet de bouw van de kolommen zien, gaf een goede schatting van de (negatieve) lading op de individuele TCNQ-moleculen en toonde tevens aan dat wanorde van de kationen een veel voorkomend verschijnsel is. Combinatie van deze resultaten met fysische metingen en theoretische modellen, gaf een goed inzicht in de sterk met de

structuur van de kolommen variërende elektrische en magnetische eigenschappen, en in de veelvuldig voorkomende faseovergangen. Dit project bewijst dat de groep omstreeks 1980 in korte tijd de kristalstructuren van een groot aantal analoge verbindingen, hier wel zo'n 20, kon bepalen. Behalve aan CAD4 en Cyber was dat te danken aan de stimulerende begeleiding van het experimentele werk door Jan de Boer (fig. 3). Na mijn vertrek in 1982 heeft hij zijn werk voortgezet in het kader van de anorganische vaste-stof chemie.

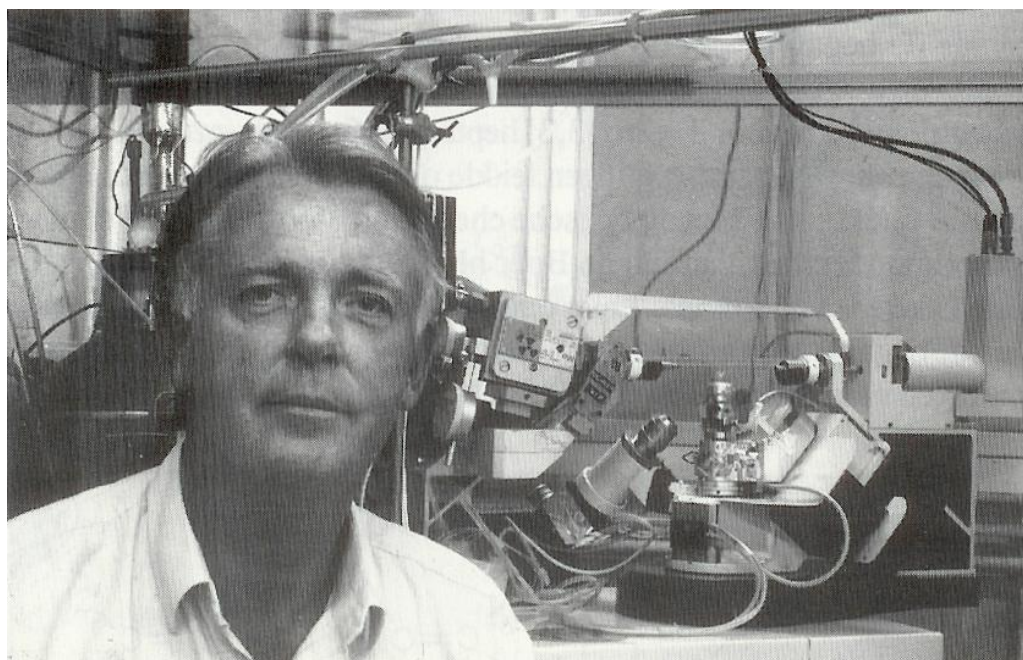


Fig. 3. Jan L. de Boer met op de achtergrond de CAD-4F in Groningen. Voorjaar 1992.

Nieuwe ontwikkelingen na 1970

Een trend die na 1970 ook aan ons niet geheel voorbijging, was de groeiende belangstelling voor een kwantitatieve beschrijving van de intra- en intermoleculaire interacties in molecuulkristallen. Op die manier zou men immers pakking en eigenschappen van deze kristallen kunnen begrijpen, en misschien zelfs kunnen voorspellen.

Intermoleculaire interactie-energieën worden veelal benaderd met semi-empirische atoom-atoom potentiaalfuncties, voor intramoleculaire deformaties moeten aan de uitdrukking voor de energie speciale termen worden toegevoegd. Onze groep bestudeerde voor 'verbindingen met sterische hinder' hoe moleculen reageren op sterke intramoleculaire afstoting tussen niet direct gebonden atomen. Zo bleek voor 2,3-di-t-butylchinoxaline, dat afstoting tussen de naburige t-butyl groepen het fragment C(t-butyl)-C(2, ring)-C(3, ring)-C(t-butyl) sterk deformeert: de C-C bindingen zijn wel zo'n 0,05 Å langer en de C-C-C

hoeken ruim 9° groter dan in analoge verbindingen met niet-ruimte-vullende substituenten. In een ander project werden atoom-atoom potentiaalfuncties gebruikt om het dynamische gedrag van een uit starre moleculen opgebouwd gedacht naftaleenkristal te stimuleren. Doel van deze berekening was na te gaan hoe inelastische verstrooiing van röntgenstralen aan de normaalvibraties het profiel van een röntgenreflectie, en dus zijn gemeten intensiteit $I(hkl)$, beïnvloedt. Tijdens discussies over inter- en intramoleculaire interacties in Utrecht, werd ons gewezen op mogelijke valkuilen bij de keuze van de parameters voor de atoom-atoom potentiaalfuncties. In de Utrechtse groep hield men zich toen al bezig met de ontwikkeling van zo goed mogelijke 'force fields', met name voor de vroeger door hen gemeten waterstofbruggen in gasvormige en kristallijne carbonzuren. Bij dat werk worden niet alleen series bekende kristalstructuren, maar ook spectroscopische en thermodynamische grootheden gebruikt om de interactieparameters te bepalen. 'Force fields' spelen tegenwoordig een belangrijke rol bij simulaties van het gedrag en de bouw van moleculen en kristallen met behulp van de moleculaire mechanica en dynamica.

Tenslotte mag niet onvermeld blijven, dat in de jaren zeventig de zogenaamde incommensurabele kristallen die niet voldoen aan het driedimensionaal tralie-concept, vaste voet kregen in de denkwereld van de kristallografen. In Nederland was dat vooral te danken aan de systematische beschrijving van de incommensurabele structuur van natriumcarbonaat door de Delftse hoogleraar P.M. de Wolff. Samen met de theoretisch fysici Janner en Janssen in Nijmegen, toonde hij aan dat incommensurabele kristallen voldoen aan kristallografische concepten, mits deze worden gegeneraliseerd tot meer dan drie dimensies. Ook de sinds 1984 bekende quasi-kristallen die met hun 'onmogelijke' (soms vijftallige) symmetrie het driedimensionaal tralie-concept tarten, zijn op deze wijze te beschrijven.

Oude en nieuwe contacten

Met vooral enkele Duitse en Franse kristallografen kreeg ik een intensief contact tijdens het werk aan de *International Tables for Crystallography*. De voorbereiding van de uitgave van deel A over symmetrie van ruimtegroepen, vereiste diepgaande discussie om nomenclatuur en benaderingswijze van de verschillende auteurs op één lijn te brengen, en om de tekst ook voor 'gewone' röntgenkristallografen leesbaar te houden. Wij besteedden onze energie niet tevergeefs. Het in 1983 verschenen boekwerk (prijs f 170 voor privé gebruik) is nu al aan zijn derde druk toe! Ik kon de afronding van de voorbereidingen nog juist meemaken voor het begin van een nieuwe levensfase in het jaar 1982. Dit nieuwe begin in huwelijk en gezin, betekende tevens het afscheid van een boeiende periode in mijn leven. Van mijn belevenissen in de wereld van de kristallografen, geven de in dit artikel opgehaalde herinneringen slechts een summiere indruk. Gelukkig is het contact met mijn kristallografische vrienden nog niet geheel verbroken. Zo geniet ik nog steeds van de Lunterense bijeenkomsten van de 'Discussiegroep voor Kristal- en Structuuronderzoek' die als wetenschappelijk forum de plaats van onze vertrouwde

FOMRE heeft ingenomen. Bij het horen van de woorden: ‘Moderne geautomatiseerde data-verzamelingsapparatuur heeft de tijd benodigd voor een routine data-verzameling teruggebracht tot de orde van een dag. Snelle ‘dedicated’ werkstations lossen tegenwoordig voor doorsnee-structuren het faseprobleem vaak binnen één minuut op’, besef ik met een schok, dat de structuurbepaling van P_4S_{10} nu slechts ongeveer één dag zou hebben gekost. De kristallograaf trekt verder en ontgint met diverse technieken nieuwe gebieden. Zoals: quasi-kristallen, incommensurabele structuren, het dynamische gedrag van kristallen, de bouw van oppervlakken, multilaag-structuren, medicijnontwerp op basis van bekende structuren. Maar toch, wat had het oude ‘handwerk’ een grote bekoring!