

De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 3

De ontwikkeling van de chemie
van 1945 tot het begin van de jaren tachtig

Redactie:
Ernst Homburg en Lodewijk Palm

Uitgegeven door Delft University Press in 2004
(Copyright 2004 by Delft University Press)

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

Chemie in meervoud

Hoofdstuk 11

Jan Steggerda
Anorganische chemie

(Oorspronkelijke pagina's: 213-229. Noten: 365-367)

11. Anorganische chemie

*Jan Steggerda**

VOORGESCHIEDENIS

Twee mijlpalen uit het begin van de twintigste eeuw zijn voor de ontwikkeling van de anorganische chemie van grote betekenis geweest: het baanbrekende werk, omstreeks 1900, van A. Werner over de structuur van complexe verbindingen (Nobelprijs scheikunde 1913) en ongeveer tien jaar later de ontwikkeling van de röntgendiffractie als methode voor de opheldering van de structuur van kristallijne verbindingen door vader en zoon Bragg (Nobelprijs natuurkunde 1915). Vooral dat laatste pionierswerk maakte een sterke ontwikkeling mogelijk van de structuurchemie van de kristallijne anorganische verbindingen. Er ontstond een anorganische vaste-stofchemie, waar met veel succes een overzicht werd verkregen van synthese en structuur van anorganische verbindingen. In Nederland, zoals op vele andere plaatsen, werd de vaste-stofchemie het werkgebied van de kristallografie, een gebied dat in Nederland sterk was ontwikkeld: denk aan F.M. Jaeger in Groningen en de Utrechtse-Amsterdamse school met als middelpunt J.M. Bijvoet.¹ Tegen 1940 leek het gebied in kaart gebracht, de ‘chimie minérale’ leek af, al bleef het inventariserende onderzoek ook na 1945 de anorganische vaste-stofchemie in Duitsland en de Scandinavische landen nog enige jaren domineren. In Nederland is, net als in de Verenigde Staten en elders, vooral door de ontwikkeling in de elektronische industrie, een verandering van interessen opgetreden zoals hieronder zal blijken.

De invloed van het röntgenografisch structuuronderzoek op de ‘natte’ chemie van metaalcomplexen bleef bescheiden. Op de theorie van Werner werd wel voortgebouwd maar de grote opbloei kwam pas na 1945.² Dat werd zeker veroorzaakt door de duistere onderscheiding, die gebleven was tussen primaire en secundaire valenties, maar ook door de onbegrepen invloed van de gedeeltelijk gevulde d-orbitalen in overgangsmetalen. In tegenstelling tot de vaste-stofchemie maakte dat deel van de anorganische chemie dan ook tot ongeveer 1940 een wat verwarde indruk: een veelheid van stoffen met weinig begrip over hun samenhang en reactiviteit. Het academisch onderwijs in ‘metaalcomplexen’ bleef vaak beperkt tot een propedeutische cursus, of het werd ongeveer gelijkgesteld aan de analytische chemie van waterige oplossingen.

* Ik bedank mijn collega's die ten behoeve van dit hoofdstuk voorstudies hebben gemaakt: C. Haas (vaste-stofchemie in Nederland), F. Meijer (bijdragen van het Philips Natuurkundig Laboratorium) en W. Drenth (homogene katalyse in Nederland). Hun werk is mij zeer van pas gekomen.

De organometaalchemie werd, afgezien van Grignard-, alkylzinkverbindingen en dergelijke, als een voetnoot in de leerboeken der organische chemie afgedaan.

Nog juist voor de oorlog werd een belangrijke en ingrijpende verandering van de nomenclatuur van de metaalcomplexen ingevoerd, ingegeven door de opvattingen van A.E. Stock en gerealiseerd door een IUPAC-commissie onder voorzitterschap van W.P. Jorissen (lector fysische chemie in Leiden en mede-oprichter van de KNCV). Als voorbeeld: de oude naam kaliumferricyanide werd nu kalium-hexacyanoferraat (III), wat een aanzienlijke verheldering en mogelijkheid voor systematisering gaf.³

In Nederland heeft het *Leerboek der anorganische chemie* van A.F. Holleman, stammend uit 1898, nieuwe edities beleefd tot 1959 (aanvankelijk herzien door E.H. Buchner en later door E.H. Wiebenga) toen zijn opzet door de opgetreden snelle ontwikkelingen al verouderd was.

Het boek *Chemische binding als electrostatisch verschijnsel* van A.E. van Arkel en J.H. de Boer, gepubliceerd in 1930 toen beiden werkzaam waren bij het Philips Natuurkundig Laboratorium, heeft in Nederland grote invloed gehad op onderwijs en onderzoek in de anorganische chemie en speciaal op de vaste-stofchemie. Vele Nederlandse chemici zijn in de jaren na 1945 opgeleid met het electrostatische bindingsmodel dankzij het leerboek *De chemische binding* van J.A.A. Ketelaar, waarin naast de kwantummechanische theorie van de covalente binding ook volop aandacht wordt geschonken aan de electrostatische theorie.⁴

OPLEVING OMSTREEKS 1940

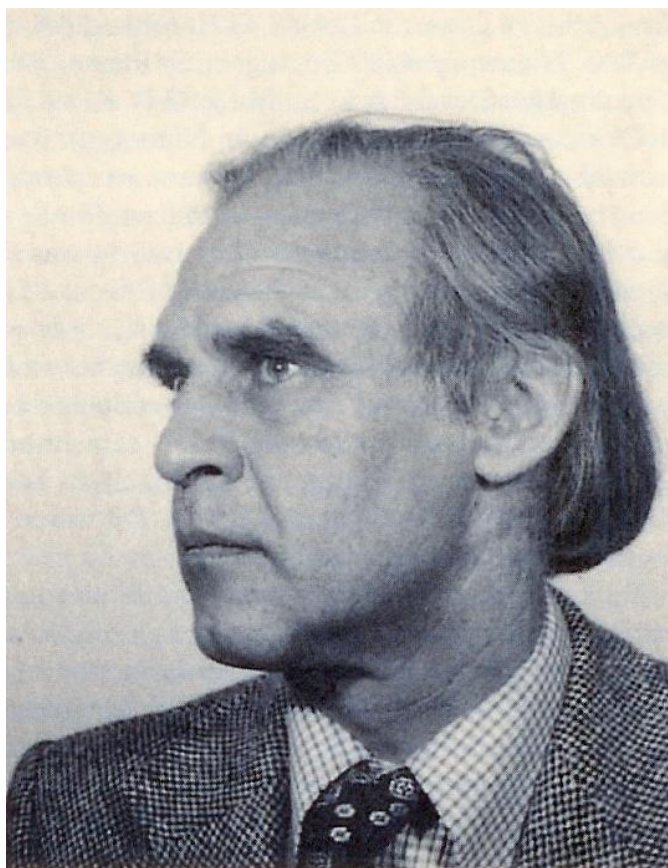
De opleving van de anorganische chemie na omstreeks 1940 had in vele opzichten te maken met de Tweede Wereldoorlog. De ontwikkeling van kernwapens en kernenergie vroeg om gedetailleerde kennis van actiniden en hun oplosbare verbindingen (Nobelprijs 1951: E.M. McMillan en G.T. Seaborg). De vraag naar raketbrandstof gaf de impuls voor een hernieuwde aandacht voor de boranen (Nobelprijs 1976: W.N. Lipscomb). Door de blokkade gedwongen ontwikkelden Duitse chemici processen voor synthetische benzine en andere strategisch belangrijke materialen, met steenkool als uitgangsstof. Na het Fischer-Tropsch-proces in de jaren twintig kwam er in 1938 de baanbrekende vinding van O. Roelen (Ruhrchemie) van de door Co-verbindingen gekatalyseerde hydroformylering van olefinen (oxo-proces), terwijl W. Reppe (IG Farben) omstreeks die tijd de acetyleen-chemie ontwikkelde.⁵ De kennis van organometaalverbindingen en het besef van homogene katalyse namen daardoor sterk toe. Het gebruik van organische liganden die de verbindingen oplosbaar maken in niet-waterige oplosmiddelen en de ontwikkeling van spectroscopische technieken voor de bepaling van structuur en reactiviteit waren natuurlijk ook van gewicht. Het belang, speciaal voor de petrochemische industrie, bleek groot. In Nederland heeft het Amsterdamse Shell-laboratorium (afgekort KSLA) na 1945 een rol van betekenis gespeeld bij de herleving van de belangstelling voor coördinatie- en organometaalchemie aan de universiteiten.

De stroomversnelling waarin de vaste-stofchemie terecht kwam werd vooral veroorzaakt door de groeiende interesse van de elektrotechnische industrie. Die dateerde al van voor de oorlog maar werd onder invloed van de vraag naar apparatuur voor de oorlogvoering verder versterkt. In het bijzonder de ontwikkeling van radar en 'solid state electronics', het belang van magnetische materialen en de ontdekking van de transistor (1948) laten zien hoe de vaste-stofchemie in een stroomversnelling terecht kwam. De industrie speelde bij dit onderzoek een voortrekkersrol. Grote onderzoeksgroepen werden gevormd in de researchlaboratoria van Philips, Bell Telephone, IBM, General Electric en Siemens. Belangrijke doorbraken zijn af te lezen uit de onderwerpen waarvoor de Nobelprijs voor natuurkunde werd toegekend: in 1956 aan W.B. Shockley, J. Bardeen en W.H. Brattain voor halfgeleiders en het transistor-effect,

in 1970 aan L.E.F. Néel voor anti- en ferromagnetisme, in 1972 aan Bardeen, L.N. Cooper en J.R. Schrieffer voor de theorie van de supergeleiding, en in 1973 aan L. Esaki, I. Giaever en B.D. Josephson voor tunneleffecten in halfgeleiders en supergeleiders.⁶

In Nederland en in de Verenigde Staten was de aandacht na 1940 niet langer primair gericht op synthese en structuur, maar vooral op de fysische eigenschappen, op de relatie van deze eigenschappen met de chemische samenstelling en structuur, en op de vraag naar een voor de industrie aantrekkelijke bereidingswijze. De nadruk verschoof daardoor naar werk waarbij werd gepoogd nieuwe materialen te maken met interessante eigenschappen die deze materialen geschikt maken voor industriële toepassing – een gebied dat nu ‘materiaalkunde’ wordt genoemd.⁷

De twee gebieden, vaste-stofchemie enerzijds en coördinatie- en organometaalchemie anderzijds, dreven tot verschillende disciplines uiteen. Dat kwam allereerst doordat juist in de naoorlogse vaste-stofchemie enkele belangrijke concepten uit het klassieke chemische repertoire op losse schroeven kwamen te staan. In plaats van de ‘ideale’ verbinding met vaste ‘multipelere proporties’ bleken defecten zoals dislocaties, vacatures en afwijkingen van de vaste stoichiometrie van doorslaggevend belang te zijn. In de coördinatie- en organometaalchemie bleef het concept van ‘ideale’ structuur met vaste stoichiometrie vooralsnog onverkort houdbaar. Bovendien liep de voor het onderzoek benodigde apparatuur sterk uiteen en werd deze voor beide gebieden in de loop der jaren zeer kostbaar. Beide gebieden vroegen ook uiteenlopende praktische vaardigheden en theoretische kennis van de onderzoekers. Het verschil tussen de twee gebieden werd in Nederland verder geaccentueerd door het feit dat de belangstelling voor de vaste-stof bij de industrie reeds vóór 1940 heel groot was, met name bij Philips.⁸ De industriële belangstelling voor coördinatie- en organometaalchemie begon pas later, na 1950, op gang te komen, vooral bij Shell. De toepassingsmogelijkheden van organometaalverbindingen voor homogene katalyse stimuleerden industriële belangstelling, maar in Nederland groeide



Figuur 11.1: De Groningse hoogleraar F. Jellinek verrichte tot zijn pensionering in 1986 vooraanstaand onderzoek op het gebied van zowel de coördinatiechemie, als op dat van de vaste-stofchemie.

die pas na de doorbraak van K. Ziegler en G. Natta, omstreeks 1955. Daarna werd homogene katalyse gaandeweg ook een interessegebied in het Nederlandse universitaire onderzoek.

Door al die omstandigheden maakten de twee gebieden na 1945 gescheiden ontwikkelingen door, zowel in de onderzoekspraktijk als in het onderwijs. Tekenend is de situatie in Leiden. Leerstoelhouder Van Arkel zag coördinatieverbindingen allereerst als vaste kristallijne stoffen met bijzondere structuurkenmerken. Reeds voor zijn aftreden als hoogleraar voor anorganische chemie in Leiden, in 1964, werd E.W. Gorter aangesteld voor de vaste-stofchemie. Daarnaast was reeds begin 1960 W.L. Groeneveld tot lector benoemd, met de coördinatiechemie als specialisatie. F. Jellinek, hoogleraar anorganische chemie in Groningen, is er het langst, tot zijn pensionering in 1986, in geslaagd om zich op beide gebieden te profileren. Wel werden aan het Groningse Laboratorium voor Anorganische Chemie de hoogleraren C. Haas en H.J. de Liefde Meijer benoemd, die respectievelijk vaste-stofchemie en coördinatie- en organometaalchemie als onderzoeksterreinen hadden.

In het nu volgende overzicht zullen die gespecialiseerde takken van de anorganische chemie dan ook in afzonderlijke paragrafen worden behandeld. Ter wille van de overzichtelijkheid is ook de homogene katalyse door verbindingen van overgangsmetalen in een afzonderlijke paragraaf ondergebracht.

VASTE-STOFCHEMIE

De Nederlandse situatie, Philips en het universitaire onderzoek

In Nederland werd ook in de universitaire instituten het onderzoek van de chemie van de vaste stof sterk geïnspireerd en gestimuleerd door het Philips Natuurkundig Laboratorium in Eindhoven.⁹ Een groot aantal medewerkers van Philips aanvaardde na een aantal jaren onderzoekservaring op dat laboratorium een positie als hoogleraar aan een Nederlandse universiteit (Van Arkel en Gorter in Leiden; G.H. Jonker, A.J. Burggraaf en T.J.A. Popma in Twente; Haas en W.C. Nieuwpoort in Groningen; G. Blasse, J.J. Kelly, W. van Gool en J.H. van Santen in Utrecht; J.M. Stevels, A.L. Stuyts en G.D. Rieck in Eindhoven; W.G. Burgers, J.H. de Boer en B. Okkerse in Delft; en J. Bloem in Nijmegen). In de meeste gevallen deden zij in de universitaire laboratoria onderzoek dat verwant was aan het onderzoek dat zij bij Philips verrichtten. Een kenmerk van het Nederlandse vaste-stofonderzoek is de nauwe samenwerking tussen chemici en fysici. In de industriële laboratoria was een dergelijke samenwerking normaal; het onderscheid tussen chemie en fysica was hier steeds meer diffuus en irrelevant geworden. Deze intensieve samenwerking tussen beide disciplines werd door de van het Philips Natuurkundig Laboratorium afkomstige hoogleraren als het ware naar de universiteiten 'geëxporteerd' en mede hierdoor ontstond aan deze universiteiten een tamelijk unieke situatie, met internationaal vooraanstaand onderzoek.¹⁰ De samenwerking tussen fysici en chemici leidde in Groningen tot de oprichting van het Materials Science Center (1970) en in Nijmegen tot het Research Institute for Materials (1976). Dit waren onderzoekscholen *avant la lettre*, die beide zeer succesvol hebben gewerkt.

In de periode 1945-1980 waren er bij Philips meerdere typen materiaal van belang. Daarop waren fundamenteel en toepassingsgericht onderzoek op het Natuurkundig Laboratorium en vaak ook bij de Nederlandse universitaire onderzoeksgroepen gericht.¹¹ De volgende categorieën kunnen worden onderscheiden: (a) Magnetische materialen, zowel metaallegeringen als de keramische ferrieten. De toepassingen waren eerst in motoren, spoelen en transformatoren; vervolgens in geheugens voor computers en daarna in magnetische en (later) magneto-optische recording. (b) Fosforen voor TL-lampen en voor TV-buizen. In deze periode vond de ontwikkeling plaats van fosforen van lanthanide-verbindingen. (c) Halfgeleider-materialen.

Belangrijk waren silicium en germanium voor diodes, transistoren en geïntegreerde schakelingen (IC's), en GaAs voor halfgeleiderlasers. Aanvankelijk lag de nadruk op kristalgroei, roosterfouten en zuiverheid, later op dunne lagen en epitaxie. (d) Glas is belangrijk voor de fabricage van lampen en van TV-buizen. De nadruk lag eerst op glasstructuur en samenstelling, later meer op smeltprocessen (louteren). Het onderzoek kreeg een nieuwe impuls door de toepassing van glasvezels in optische communicatie en de daarvoor vereiste extreme zuiverheid. (e) Metalen waren belangrijk voor magnetische- en constructiematerialen. De ontdekking dat LaNi_5 een grote capaciteit heeft voor opslag van waterstof vormde de basis voor Philips octrooien voor oplaadbare metaalhydride-batterijen. Deze zijn nu sinds jaren op de markt: een succesvol product van Nederlands speur- en ontwikkelingswerk.¹² Onderzoek van structuur, fasendiagrammen, diffusie en chemische reacties van metalen en intermetallische verbindingen werd door oud-Philips medewerkers ook aan de Technische Hogescholen uitgevoerd: aan de TH Delft van 1940 tot 1967 onder leiding van Burgers en aan de TH Eindhoven van 1959 tot 1982 door Rieck en zijn medewerkers. Deze groepen zijn gaandeweg, vooral na 1980, tot researchinstituten op het gebied van de metaal- en materiaalkunde uitgegroeid.¹³ (f) Aan het einde van de periode 1945-1980 begon ook organisch- en polymeerchemisch onderzoek binnen Philips een rol te spelen. Deze gebieden waren daarvoor wel van belang geweest voor coatings op kabels, maar in de jaren zeventig werden ook de materialen zelf veel actiever onderzocht. Voorbeelden zijn de vloeibaar-kristallijne materialen voor beeldschermen, de fotopolymerisatieprocessen voor precisie replicatie (optische platen), de kleurstoffen voor registratielagen en de fotoresistmaterialen voor de structureringsprocessen op geïntegreerde circuits.

In 1964 werd op initiatief van Jellinek de SON-werkgemeenschap Chemie van de Vaste Stof opgericht. In deze werkgemeenschap participeerden de werkgroepen van Jellinek uit Groningen, Gorter en W.M.H. Sachtler uit Leiden, P.J. Gellings uit Twente, G.C.A. Schuit, Stevels en Rieck uit Eindhoven, en Van Santen uit Utrecht. De relatie met de industrie werd gewaarborgd door vertegenwoordigers van Philips (Haas) en Shell (P. Cossée). In de loop van de volgende jaren sloten nieuwe werkgroepen zich hierbij aan. Geleidelijk trad er een verschuiving op van onderzoek naar de relatie tussen samenstelling, structuur en eigenschappen van stoffen naar een meer op directe toepassing gerichte materiaalkunde. Deze verschuiving komt tot uiting in het feit dat de SON-werkgemeenschap in 1985 haar naam wijzigde in Chemie van de Vaste Stof en Materiaalkunde. De aandacht ging ook in de jaren daarvoor in toenemende mate uit naar de studie van de microstructuur van polykristallijne materialen, de chemische processen die een rol spelen bij de bereiding en verwerking, zoals sinteren, chemische reacties, de ionengeleiding en de poedertechnologie. Soms werden de vergaderingen gemeenschappelijk gehouden met de FOM werkgemeenschap voor vastestoffysica. De verslagen, die de werkgemeenschap jaarlijks maakte ten behoeve van het SON-jaarverslag, zijn een rijke bron van informatie.¹⁴

Vaste-stofchemie en defectchemie

Het verband tussen de bezetting door atomen of atoomgroepen van bepaalde kristallografische plaatsen en de 'gewenste' chemische en fysische eigenschappen van het materiaal, alsmede het ontwikkelen van geschikte bereidingswijzen van die stoffen zijn belangrijke onderwerpen van de vast-stofchemie en de zogeheten 'defectchemie'.¹⁵ Het onderzoek naar ferrieten is hiervan een goed voorbeeld. De spinelstructuur is een kubisch bijna-dichtste bolstapeling van O^{2-} -ionen met metaal-ionen op de tetraëdrische en octaëdrische plaatsen. Deze kationen-verdelingen bepalen de magnetische en elektrische eigenschappen (E.J.W. Verwey, Gorter).¹⁶ Hieruit kwam onderzoek voort naar de 'geleide valentie' (Verwey, P.W. Haaijman). Via de inbouw van afwijkend geladen ionen worden ionen in het moederrooster in een andere valentietoestand gedwongen.

Een voorbeeld is NiO waar de inbouw van Li^+ een even grote hoeveelheid Ni^{2+} naar Ni^{3+} laat overgaan om de ladingsneutraliteit te handhaven. Het bleek dat defecten in de kristallen (puntfouten zoals interstitiële atomen en vacatures, dislocaties, stapelfouten) van grote invloed zijn op de chemische en fysische eigenschappen. Zo wordt de elektrische geleiding van halfgeleiders in hoofdzaak bepaald door kleine concentraties van vreemde atomen en puntfouten. De reactiviteit is sterk afhankelijk van de concentratie van puntfouten, terwijl dislocaties de mechanische eigenschappen bepalen. De kennis van de defectchemie heeft geleid tot een beter inzicht in de chemische reactiviteit van vaste stoffen (sinteren, korrelgroei). Hiermee werd een wetenschappelijke basis gelegd voor verdere vooruitgang in de materiaalkunde van polykristallijne materialen.

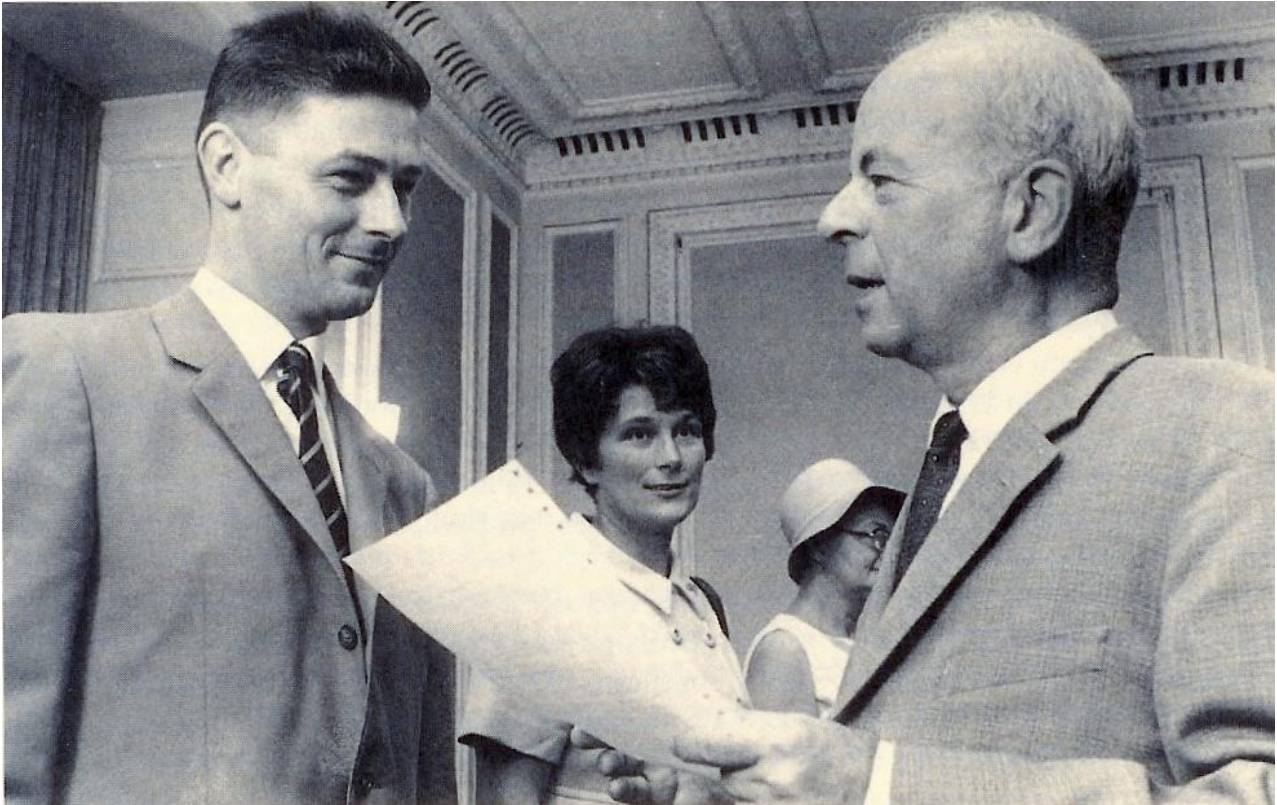
De defectchemie kan beschouwd worden als een onderdeel van de thermodynamica en de fasenleer. Nederlandse onderzoekers hebben op dit gebied een belangrijke rol gespeeld (J.D. van der Waals, H.W. Bakhuis Roozeboom, omstreeks 1900). In de periode na 1945 zijn belangrijke bijdragen geleverd tot de fasenleer en defectchemie door (ex-)medewerkers van Philips (Burgers, J.L. Meijering, F.A. Kröger en H.J. Vink). Zij gaven een thermodynamische basis aan de algemene defectchemie, waarbij naast het ladingscompensatie-mechanisme dat hierboven is beschreven, ook ion-vacatures werden beschouwd. Deze theorie geeft het verband weer tussen de concentraties van verschillende elektronische en atomaire imperfecties en de samenstelling van de gasfase waarmee het kristal bij de bereidingswijze in evenwicht is. Door de samenstelling van de co-existerende gasfase te kiezen, kunnen de imperfecties en vreemde ionen in het kristal worden vastgelegd en daarmee tevens de fysische eigenschappen. W. Albers en Haas ontwikkelden een thermodynamische theorie van de variatie in de samenstelling van verbindingen binnen hun existentiegebied. Dit gebied is in het algemeen breed voor metallische verbindingen en smal voor halfgeleiders en isolatoren.¹⁷

Fluorescentie, fosforen

Bij Philips werd veel onderzoek verricht aan de luminescentie van vaste stoffen, met het oog op toepassingen in TL-buizen en in kleurentelevisie. Het in de defectchemie verworven inzicht werd toegepast bij activatoren en co-activatoren in fosforen (Kröger, Vink, H.A. Klasens, Van Gool).¹⁸

Blasse deed in dienst van het Philips Natuurkundig Laboratorium zijn promotie-onderzoek aan magnetische materialen. Na zijn promotie bij Gorter in 1965 concentreerde zijn werk zich op luminescentie. Tussen 1965 en 1970 publiceerde hij meer dan 100 artikelen op dit gebied, veelal samen met A. Brill (de beroemde 'Blasse & Brill' artikelen). Zij onderzochten fosforen van het type $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}$. De energieschema's, de selectieregels voor de overgangen van de lanthanide-ionen en de interactie met het moederrooster werden opgehelderd. Op basis van de afstanden tussen het lanthanide-ionen en de moederrooster-ionen waren schattingen mogelijk van het rendement van de luminescentie. Verder werden fosforen ontdekt waar de energie geabsorbeerd wordt in een sensibilisator-centrum en vervolgens overgedragen aan de activator. Aluminaatfosforen geactiveerd met Eu^{2+} of Ce^{3+} , al dan niet in combinatie met Tb^{3+} of Mn^{2+} , vonden toepassing in TL-lampen. In 1970 werd Blasse benoemd tot hoogleraar scheikunde van de vaste stof te Utrecht, als opvolger van Van Santen. Op dezelfde dag trad ook H.W. de Wijn in dienst als hoogleraar natuurkunde van de vaste stof en tot op de dag van vandaag werken scheikundigen en natuurkundigen samen op het grensvlak van de twee vakgebieden in wat nu het Ornsteinlaboratorium heet.

Bij zijn werk aan luminescerende materialen werd Blasse bijgestaan door G.J. Dirksen die prachtige kristallen liet groeien en luminescerende verbindingen maakte. Blasse slaagde erin door theoretische beschouwingen en door systematische studie van ionen in kristallen met verschillende roosterparameters een beter inzicht te krijgen in de voor de luminescentie belangrijke grootheden.



Figuur 11.2: Philips-onderzoeker G. Blasse nam in 1970 de felicitaties in ontvangst van zijn (toekomstige) Utrechtse collega W. van Gool, ter gelegenheid van de verlening van de Gouden KNCV-medaille. Blasse kreeg de prijs voor zijn werk aan fosforen.

Met behulp van het op deze wijze verkregen inzicht bleek het mogelijk een aantal nieuwe materialen te maken met een hoge lichtopbrengst. Voor zijn prominente rol op het gebied van het wetenschappelijk onderzoek ontving Blasse diverse onderscheidingen, onder andere in 1970 de Gouden Medaille van de KNCV en in 1992 de Gilles Holst medaille.

Covalente halfgeleiders

De uitvinding van de transistor in 1948 gaf een grote impuls aan het onderzoek van covalente halfgeleiders. Omdat Philips een kruislicentie-overeenkomst had met Bell – waarbij de Philips-inbreng voor een belangrijk deel was gebaseerd op de *know-how* met betrekking tot ferrietten – had Philips toegang tot de technische en wetenschappelijke resultaten.¹⁹ Belangrijk werd het groeien van grote zuivere éénkristallen, het onderzoek van de defectchemie en de stoichiometrie en de synthese van nieuwe halfgeleiders en fosforen zoals GaAs, InSb, InP, ZnTe, met veelbelovende elektrische en optische eigenschappen. Van belang waren groei van het kristal uit een smelt en epitaxiale groei op een substraat door ontleding van een over het substraat gevoerde gasvormige verbinding (chemical vapour deposition). Door het succesvolle onderzoek konden deze methoden op grote schaal toepassing vinden bij de fabricage van halfgeleider-componenten. Bloem werkte sinds 1952 aan dit onderwerp bij Philips. Na zijn benoeming in 1970 tot buitengewoon hoogleraar te Nijmegen leidde hij ook daar een researchgroep op het gebied van de kristalgroei en de defectchemie van halfgeleiders. Samen met zijn medewerker en latere opvolger L.J. Giling bestudeerde hij met succes de groei van Si en GaAs met MOCVD (metal-organic chemical vapour deposition). Door de zeer hoge eisen aan zuiverheid, éénkristalliniteit en dislocaties ontwikkelde zich parallel hieraan een heel terrein van analytische technieken en oppervlakte-analysemethodes om chemische verontreinigingen op ‘parts per billion’ niveau te kunnen aantonen en om

structuurinformatie op atomair niveau te verkrijgen.²⁰

De ontwikkeling van 'solid state electronics' veroorzaakte een sterke belangstelling voor methoden om grote en zuivere éénkristallen te laten groeien. Een belangrijke bijdrage tot de theorie van de kristalgroei vormde de zogenaamde 'periodic bond chain'-theorie van P. Hartman en W.G. Perdok uit 1955. In deze theorie wordt het kristaloppervlak gekarakteriseerd door het aantal en de sterkte van de verbroken chemische bindingen. Met de theorie kan de stabiliteit van kristalvlakken worden berekend, waardoor de morfologie van het kristal kan worden voorspeld.²¹

In de werkgroep van P. Bennema in Nijmegen werd succesvol onderzoek gedaan aan vrijwel alle aspecten van de kristalgroei. Met behulp van theoretische modellen, met computersimulaties en met geavanceerde experimentele methoden voor de observatie van het kristaloppervlak tijdens de groei, werd een beter inzicht verkregen in het mechanisme van de kristalgroei. De resultaten hielpen bij de oplossing van praktische problemen ook buiten het domein van de elektrotechnische industrie.²²

Hoogtepunten bij Philips uit deze periode, ook op het vlak van de octrooien, waren de leger-diffusie techniek, die leidde tot een goedkope massafabricage van de hoogfrequent POB (pushed-out-base) Ge-transistor,²³ en de zogeheten LOCOS-techniek (local oxydation of silicon), ontwikkeld door E. Kooi. De LOCOS-techniek maakt gebruik van het feit dat een zeer dun laagje Si_3N_4 de groei van een SiO_2 laag op een Si-oppervlak volledig tegen houdt. Dit werd de basis van een precisie-structureringstechniek door nitride- en oxidegroei te combineren met specifieke etstechnieken. Dit proces wordt tot heden door alle IC-fabrikanten gebruikt. De opkomst van de halfgeleider-laser na 1970 heeft geleid tot veel onderzoek aan III-V materialen. Hier speelt de groei van zeer dunne, perfect-epitactische lagen door middel van MOVPE (metal-organic vapour phase epitaxy) een doorslaggevende rol. In de jaren na 1980 leidde dit tot 'quantum-well' structuren waar laagdiktes in de orde van grootte van nanometers relevant zijn.²⁴

Verbindingen van overgangsmetalen

Oxiden en chalcogeniden van overgangsmetalen vormden een centraal thema in de vastestofchemie in Nederland. De overgangsmetaalatomen hebben een gedeeltelijk gevulde d-schil. Karakteristiek voor d-elektronen is de vrij sterke lokalisatie op het overgangsmetaalatom; zij kunnen niet vrij door het kristal bewegen zoals de geleidingselektronen of de gaten in de valentieband bij halfgeleiders en metalen. Een gevolg van de lokalisatie is een sterke interactie tussen de elektronen op één atoom. Een en ander resulteert in de bijzondere eigenschappen van verbindingen van overgangsmetalen, zoals de sterke kleur en het magnetisme.

Het onderzoek van de vaste verbindingen van overgangsmetalen kreeg een sterke impuls door het onderzoek van Verwey in het Philips Natuurkundig Laboratorium. Hij onderkende in 1947 als eerste het bijzondere karakter van de d-elektronen van Fe in Fe_3O_4 en realiseerde zich dat de elektrische en magnetische eigenschappen van de sterk gecorreleerde d-elektronen in deze stof niet kunnen worden beschreven met de zogeheten 'bandentheorie'. Die bandentheorie kon wel het gedrag van de buitenelektronen en de elektrische geleiding van halfgeleiders goed verklaren. Het onderzoek van de oxiden van overgangsmetalen groeide uit bij Philips – en later ook bij de Nederlandse universiteiten en in vele andere laboratoria in de wereld – tot een zeer omvangrijk gebied van onderzoek. Er werden tal van nieuwe verbindingen gesynthetiseerd met interessante elektrische, magnetische en optische eigenschappen. Het onderzoek leidde tot allerlei praktische toepasbare materialen (permanente magneten, fosforen, diëlektrica, materialen met hoge magnetoweerstand, fotogeleiders, enzovoorts).²⁵

Jonker bestudeerde bij Philips in de jaren rond 1960 magnetische oxiden van

overgangsmetalen, in het bijzonder de oxiden met gemengde valentie. Vooral zijn werk aan LaMnO_3 en daarvan afgeleide verbindingen trok de aandacht vanwege de merkwaardige elektrische en magnetische eigenschappen van deze stoffen. Juist in de laatste jaren is er opnieuw belangstelling voor deze materialen, in verband met de studie van de eigenschappen van gecorreleerde 3d-elektronen en de ontdekking van zeer grote magneto-weerstandeffecten in deze verbindingen. In 1969 werd Jonker benoemd tot gewoon hoogleraar 'materiaalkunde voor de elektrotechniek' aan de Technische Hogeschool Twente (THT). Hij startte er onderzoek van keramische materialen met voor de elektrotechniek interessante eigenschappen, zoals een hoge diëlektrische constante of een niet-lineaire temperatuurafhankelijkheid van de elektrische weerstand.

Burggraaf werkte vanaf 1959 bij Philips, waar hij onderzoek deed aan glas, met name aan de diffusie in en door glas, en aan de wisselwerking tussen gasontladingen en het glasoppervlak. Hij promoveerde hierop bij Stevels in 1965. In 1969 werd hij benoemd tot hoogleraar voor anorganische materiaalkunde aan de THT. Aanvankelijk zette hij daar het onderzoek van ferro-elektrische oxiden dat Jonker bij Philips gedaan had voort, maar vanaf 1977 hield zijn grote werkgroep zich bezig met een breed scala van onderwerpen op het gebied van de materiaalkunde en de materiaaltechnologie.²⁶ Ultra-fijnkorrelige materialen en de invloed van korrelgrenzen hierin en voorts materialen met elektrische geleiding door zuurstofionen waren de belangrijke thema's. Zijn werk legde mede de basis voor de succesvolle ontwikkeling van keramische membranen en voor het latere Nederlandse programma van nano-gestructureerde materialen.²⁷

Jellinek promoveerde in 1957 bij Bijvoet op de röntgenstructuurbepaling van chroomsulfiden en muscarine. In 1958 werd hij benoemd tot lector voor anorganische chemie in Groningen. Na een verblijf in een aantal buitenlandse laboratoria werd hij in 1961 hoogleraar in Groningen. Deze functie vervulde hij tot 1986, toen hij wegens gezondheidsproblemen vervroegd met emeritaat ging. Hij startte met zijn medewerkers C.F. van Bruggen en G.A. Wiegers onderzoek aan binaire overgangsmetaalchalcogeniden. In 1968 trad Haas toe tot de werkgroep; het was de bedoeling in het onderzoek ook de fysische eigenschappen te betrekken en te trachten de relatie te begrijpen tussen fysische eigenschappen, structuur en chemische samenstelling.²⁸ Chroomsulfiden, een onderwerp dat Jellinek uit zijn promotie-onderzoek bij Bijvoet had meegenomen, bleek zo rijk aan uiteenlopende verbindingen en fasen met interessante magnetische en elektrische eigenschappen, dat het ook in Groningen nog veel aandacht kreeg. Het onderzoek beperkte zich niet daartoe, maar werd uitgebreid tot sulfiden, seleniden, telluriden en halogeniden van 3d, 4d en 5d-overgangsmetalen. Bij het onderzoek van de elektrische eigenschappen en de stoichiometrie van de sulfiden van overgangsmetalen bleek dat de elektrische geleiding in vele gevallen niet plaats vindt door de d-elektronen van de overgangsmetaal-atomen, zoals vroeger werd ondersteld, maar door elektrongaten in de 3p-schil van zwavel. Later is gebleken dat iets dergelijks ook het geval is bij sommige oxiden van overgangsmetalen en bij de supergeleiding in de hoge-temperatuur supergeleiders. Met foto-elektronspectroscopie, als methode van onderzoek van de chemische binding en elektronenstructuur van vaste stoffen, werd belangrijk werk verricht door de werkgroep van G.A. Sawatzky. Haas en Sawatzky interpreteerden de foto-elektronspectra van Cu^+ - en Cu^{2+} -ionen in vaste stoffen. De analyse van die spectra is een belangrijke methode geworden voor de experimentele bepaling van de concentratie van Cu^{2+} in hoge-temperatuur supergeleiders.

Een interessant onderwerp van de Groningse groep waren de lagenverbindingen zoals TaS_2 en TaSe_2 met een 'ladingsdichtheidsgolf': een periodieke verandering van de concentratie van de ladingsdragers in deze metallische materialen. De ladingsdichtheidsgolf induceert een periodieke vervorming van het kristalrooster, die met röntgendiffractie kan worden waargenomen. De periode van deze golven is incommensurabel met de periode van het basisrooster.

In 1970 ontdekte P.M. de Wolff (Delft) dat voor de beschrijving van de symmetrie van deze gemoduleerde verbindingen een vierde dimensie nodig is. Samen met de Nijmeegse fysici A.G.M. Janner en T.W.J.M. Janssen werd de baanbrekende theorie van de hoger-dimensionale superruimtegroepen ontwikkeld. Uit zorgvuldige analyse van het diffractiepatroon van allerlei stoffen bleek later dat gemoduleerde en incommensurabele verbindingen zeker geen zeldzaamheid zijn. De superruimtegroepen worden nu overal toegepast op de vele gemoduleerde structuren die men later vond.

COÖRDINATIE- EN ORGANOMETAAL CHEMIE

De Nederlandse situatie, organisatie en uitrusting

Gedurende de eerste jaren na de Tweede Wereldoorlog waren in Nederland maar drie groepen actief op het gebied van de coördinatie- en organometaalchemie. In Leiden was dat Van Arkel met zijn leerlingen, waaronder Groeneveld, die daar lector anorganische chemie zou worden. Hun onderzoek was gericht op de bereiding en structuur van vaste oxo- en halogenocomplexen. Dit was het gevolg van Van Arkel's grote aandacht voor het elektrostatische bindingsmodel van W. Kossel, dat op deze kristallijne complexen van sterk elektronegatieve liganden goed van toepassing bleek te zijn.²⁹ Op de UvA was dat de groep van H. Gerding, waaronder de latere hoogleraar D.J. Stufkens. Hun onderzoek beperkte zich eveneens tot die categorie verbindingen, waarvan de structuur werd bepaald met behulp van ramanspectroscopie.³⁰ Op het KSLA werden direct na de oorlog de researchdoelstellingen geformuleerd door L.J. Oosterhoff. Tot de leidinggevendenden in de groepen, die zich met coördinatie en organometaalchemie bezig hielden, behoorden E. Sweep, Schuit, J.H. van der Waals en E.L. Mackor en na 1955 Cossée.³¹

In Utrecht was Bijvoet belast met de leeropdracht anorganische chemie en in Groningen zijn leerling Wiebenga. Hun overigens zeer belangrijke werk lag niet direct op het gebied van de coördinatie- en organometaalchemie.³² Wel moet hier Wiebenga's onderzoek van polyhalogeenverbindingen worden vermeld, dat veel aandacht heeft gekregen. Niet alleen legde het de basis voor het begrip van de structuren van de omstreeks 1980 ontdekte edelgasverbindingen, maar het verhelderde ook het verband tussen elektronenconfiguratie en coördinatie in het algemeen. In Delft doceerden F.E.C. Scheffer en G. Meyer de anorganische chemie, maar hun onderzoek betrof voornamelijk de fasenleer.

Gezien deze beperkte basis getuigde het van een vooruitziende blik en durf om de '3rd International Conference on Coördination Chemistry' in 1955 in Amsterdam te organiseren. Shell-chemici waren de initiatiefnemers. Zij konden gebruik maken van het netwerk van hun collega Van der Waals en van Britse industriële en universitaire onderzoekers. De conferentie trok ongeveer honderd chemici, waaronder een aantal coryfeeën zoals E.O. Fischer, J. Bjerrum, J.S. Griffith, J. Chatt, R.S. Nyholm, G.K. Schwarzenbach, R.S. Mulliken en S.I. Weissman. Onder voorzitterschap van Van Arkel werden er zestig voordrachten gehouden, waaronder van Nederlandse zijde door Van Arkel, Groeneveld en Gerding en door Mackor en enkele van zijn KSLA-collega's. De conferentie besloeg een breed gebied. Cyclopentadiënyl-verbindingen, thermodynamica en mechanismen van reacties in waterige en niet-waterige oplossing en chelaatcomplexen waren enkele van de onderwerpen die aan bod kwamen. Gedurende de daarop volgende jaren kwamen er juist op die gebieden grote doorbraken. Tot dan toe waren dat in Nederland nagenoeg onbekende terreinen, deze conferentie droeg er echter toe bij dat de aandacht voor enkele van die onderwerpen ook hier snel op gang kwam. Voor een aantal gevallen is een relatie met de conferentie direct aanwijsbaar. E. de Boer (KSLA, vanaf 1965 hoogleraar in Nijmegen) deed zijn promotiewerk bij Weissman, K. Vrieze (KSLA) promoveerde

bij Nyholm, en de belangstelling van Jellinek voor de zogeheten ‘sandwich-complexen’ zal mogelijk zijn aangestoken door de voordracht van Fischer, die op dat terrein een pioniersrol speelde.³³

In de direct daarop volgende jaren werden aan de toen snel in omvang en aantal groeiende chemische afdelingen van de Nederlandse universiteiten en hogescholen nieuwe hoogleraren en lectoren voor anorganische chemie benoemd, die zich gingen bezig houden met coördinatie- en organometaalchemie. In Utrecht was dat G.J.M. van der Kerk (benoemd 1957), in Groningen Jellinek (1958) en De Liefde Meijer (1971), in Leiden Groeneveld (1960) en aan de TH Eindhoven Schuit (1961).³⁴ In Nijmegen werd J.J. Steggerda in 1962 benoemd, aan de TH Twente Gellings (1964), aan de VU in Amsterdam F. Bickelhaupt (1964) en S. Balt (1974) en in 1973 J. Reedijk aan de TH Delft.

Nadat SON in 1956 was gesticht, werden er werkgemeenschappen ingesteld voor de verschillende chemische disciplines. Pas in 1966 waren de chemici die zich met coördinatie- en organometaalchemie bezig hielden voldoende talrijk en zelfbewust om een werkgemeenschap Coördinatie- en Organometaalchemie op te richten. Het initiatief werd genomen door Van der Kerk en Gellings, die de eerste secretaris en voorzitter werden. In 1992 veranderde de naam in werkgemeenschap voor Coördinatiechemie en Homogene Katalyse, een indicatie voor de gaandeweg verschoven interesses.³⁵

De bloei van de coördinatie- en organometaalchemie zou niet mogelijk zijn geweest zonder de beschikbaarheid van nieuwe fysisch-chemische methoden. De aanschaf van de hiervoor benodigde apparatuur kon wegens de hoge kosten niet altijd zonder slag of stoot worden gerealiseerd. Maar in de jaren zestig en zeventig vloeiden toch via de eerste en tweede geldstroom zo veel middelen toe, dat een adequate uitrusting werd verwezenlijkt. De beschikbaarheid van instrumentarium en meetmethoden van NMR maakten het al spoedig mogelijk routinematig niet alleen ^1H en ^{13}C , maar ook de voor deze chemie relevante kernen als ^{14}N , ^{35}Cl , ^{31}P , ^{19}F en ^{195}Pt te meten. ESR-spectroscopie heeft ook veel bijgedragen aan de kennis van coördinatieverbindingen. In Nederland hebben Gellings en zijn medewerkers (THT) en E. de Boer en zijn groep (KUN) ESR-spectra gemeten van coördinatieverbindingen en daaruit interessante conclusies getrokken over de structuur en ladingsverdeling rondom de metaalcentra. Ook Mössbauer-, ESCA- en EXAF-spectroscopie hebben hier toepassing gevonden. Vibratie-analyse met infrarood- en ramanspectroscopie werd door de toenemende verfijning en gebruiksvriendelijkheid van de apparatuur eveneens belangrijk voor de structuuropheldering. Nieuwe elektrochemische methoden hebben zich na 1945 aangediend, die thermodynamische en kinetische parameters van opgeloste stoffen kunnen meten en ook lang- en kortlevende producten van redoxreacties kunnen identificeren. Het onderzoek van J.H. Sluyters en M. Sluyters-Rehbach (RUU) heeft in die ontwikkeling een belangrijke rol gespeeld. In Nijmegen heeft J.G.M. van der Linden die elektrochemische methoden bij zijn studie van coördinatieverbindingen gebruikt; de apparatuur en *know-how* waren ook voor andere Nederlandse groepen beschikbaar.

Ondanks alle verfijnde spectroscopische methoden bleek de opheldering van de kristalstructuur met röntgendiffractie toch vaak de enige weg om tot zekerheid over de structuur te komen. Daar is dan ook in Nederland overvloedig gebruik van gemaakt. Het was onmogelijk om op alle universiteiten het kostbare instrumentarium en de benodigde expertise te realiseren. Daarom werd in 1971 door SON, op initiatief van de werkgemeenschap voor Coördinatie- en Organometaalchemie, A.L. Spek (later hoogleraar in Utrecht) aangesteld aan het Utrechtse Laboratorium voor Structuurchemie, om ten behoeve van de verschillende werkgroepen kristalstructuren op te helderen. Gesteund door de Utrechtse wetenschappelijke infrastructuur heeft deze centrale faciliteit een cruciale rol gespeeld in het succes van het Nederlandse onderzoek.

Coördinatiechemie

Bethe's kristalveldtheorie (1929) was gericht op fysici, die bezig waren met de studie van kristallijne lanthanide-verbindingen. Het belang van deze theorie voor de coördinatiechemie werd pas na 1950 duidelijk door de praktische toepassingen ervan door Nyholm. Ontdaan van zijn kwantummechanische en mathematische complicaties werd het in zekere zin gepopulariseerd voor gebruik door chemici. Als 'ligandveld-theorie' heeft het veel bijgedragen tot een beter begrip van de samenhang van elektronenconfiguratie, aard en aantal van de liganden, coördinatiesymmetrie, reactiviteit en magnetische en spectroscopische eigenschappen. De leerboeken van L.E. Orgel (1960) en van F.A. Cotton en G. Wilkinson (1962) maakten door het gebruik van die theorie een heel moderne indruk. Ze hebben internationaal, ook in Nederland, een grote rol gespeeld in de vernieuwing van het universitaire onderwijs.³⁶

In Leiden is onder leiding van Van Arkel – en vanaf 1953 ook van Groeneveld – gewerkt op het gebied van de coördinatiechemie. Dit gebeurde aanvankelijk met kristallijne chloro- en oxocomplexen, maar vanaf het einde van de jaren vijftig realiseerde Groeneveld een belangrijke verruiming van het gezichtsveld door onderzoek van complexen met organische liganden zoals nitrillen, sulfoxiden, alcoholen, pyrazolen en imidazolen ter hand te nemen. Doordat die complexen oplosbaar waren konden veel nieuwe aspecten worden bestudeerd. Samenstelling, structuur en spectroscopische en magnetische eigenschappen werden geconfronteerd met ligandveld-beschouwingen. Een reeks van promovendi bij Van Arkel en Groeneveld heeft daar het voor Nederland nieuwe vak van de coördinatiechemie geleerd. De meest prominente onder hen is Reedijk die in 1968 bij Groeneveld promoveerde. Hij werd niet lang daarna lector voor anorganische chemie aan de TH Delft en bleef dat tot 1979, toen hij hoogleraar werd in Leiden. Zijn wetenschappelijk werk toont geen breuken bij die twee verhuizingen, niet wat de thematiek betreft en evenmin wat betreft de grote productiviteit. De studie naar de synthese, structuur en eigenschappen van lichte-overgangsmetaalcomplexen met organische N-donoren als liganden, zoals pyrazolen en imidazolen was een blijvende lijn. Ferromagnetische interacties in lineaire polymeren van door fluor gebrugde metaalcentra, zoals Cu(II), Co(II) en Ni(II), werden gemeten en theoretische modellen van die interacties ontwikkeld.³⁷

Steggerda en zijn medewerkers ontdekten dat biureetcomplexen van Cu door lucht geoxideerd kunnen worden tot de zeer uitzonderlijke oxidatietoestand III van Cu. Ook Ni(III)- en spin-triplet Co(III)-verbindingen bleken stabiel. Complexen van dithiocarbamaat hebben de groep intensief bezig gehouden. Een grote reeks van nieuwe overgangsmetaalcomplexen met interessante stoichiometrie en structuur werden gesynthetiseerd. Ook hier konden abnormaal hoge oxidatietoestanden als Cu(III), Ni(III) en Ni(IV) worden bereikt.³⁸

Organometaalchemie

Alkylverbindingen van metalen zijn al lang bekend, denk aan de zinkalkyl verbindingen, die reeds in 1849 beschreven zijn door E. Frankland, het Grignard-reagens dat uit 1899 stamt, en het antiklopmiddel tetraethyllood, dat reeds vanaf de jaren twintig op grote schaal werd geproduceerd. Toch zijn deze verbindingen pas na 1950 systematisch en intensief bestudeerd en zijn er vele duizenden nieuwe organometaalverbindingen gesynthetiseerd. De ontdekking dat ook in de natuur een metaal-alkylverbinding een belangrijke rol speelt, namelijk in het co-enzym B12, waarin aan Co een alkyl is gebonden (D. Crowfoot, Nobelprijs 1964) heeft sterk de aandacht getrokken.

In Utrecht hebben Van der Kerk en zijn medewerkers vanaf 1950 succesvol onderzoek gedaan aan organotin-verbindingen. Dat werk werd op initiatief van en gefinancierd door het International Tin Research Institute uitgevoerd bij het Organisch-Chemisch Instituut van TNO. Organotinverbindingen wonnen in die tijd snel aan betekenis als fungiciden, houtconserveringsmiddelen en 'antifouling'-middelen. Na 1980 kwam hun toepassing door de

milieuzorg echter onder druk te staan. De ontwikkeling in Utrecht van syntheseroutes, structuurophelderingen en reactiviteitsbepalingen leverden behalve octrooien ook veel internationale weerklank op. Op het organisch-chemisch laboratorium van de Utrechtse Universiteit werd door Van der Kerk en zijn leerlingen onderzoek gedaan naar de interessante eigenschappen van zinkhydride-verbindingen. Daaruit bleek dat in de coördinatiesfeer van het zink-ion waterstofoverdracht kan plaatsvinden tussen 1,4-dihydropyridine en een carbonyl bevattende verbinding, die beide gelijktijdig aan het zink zijn gebonden. Het genoemde 1,4-dihydropyridine ontstaat door waterstofoverdracht van ZnH_2 naar pyridine. J. Boersma, die hierop in 1968 promoveerde, bleef daarna aan het laboratorium verbonden en zette het werk aan organozink verder voort.³⁹

In het molecuul van een metaalcluster-verbinding zijn meerdere metaalatomen direct naast elkaar gelegen in een zogeheten 'cluster'. De eerste voorbeelden zijn al oud, maar ze kwamen sterk in de belangstelling toen Cotton in 1965 aantoonde dat in $Re_2Cl_8^{2-}$ een viervoudige binding aanwezig was tussen de twee Re-atomen. In snel tempo werden talloze nieuwe verbindingen van dit type gemaakt, vaak met carbonylgroepen als perifere liganden. Bijzonder opzienbarend was het werk van P.Chini met de synthese en structuuropheldering van grote clusters zoals $Rh_{13}(CO)_{24}H_5$ en $Pt_{26}(CO)_{32}^{2-}$. Vergelijkbaar werk deed J.G. Noltes, in 1958 bij Van der Kerk gepromoveerd, op het Organisch-Chemisch Instituut TNO, waar hij een onderzoeksgroep leidde op het gebied van organokoper, -zilver en -goud-clusterverbindingen. Door intramoleculaire coördinatie via de organische groep bleken de clusters stabiel genoeg voor succesvol, diepgaand onderzoek, dat veel aandacht heeft getrokken. Noltes' groep synthetiseerde R_4M_4 met $M = Cu, Ag, Au$ en Li en $R = 2-Me_2NC_6H_4$. In de 4-kernige metaalskeletten zijn de metaal-metaalafstanden zeer kort. Ze worden gebruggd door arylgroepen met 2e-3c bindingen, hetgeen voor aryl een zeer uitzonderlijke situatie is. Ook 6-kernige, octaedrisch gebouwde skeletten zoals $R_4Cu_6Br_2$ werden gesynthetiseerd. Door reactie met metaalzouten treedt er in deze clusterverbindingen selectieve C-C-koppeling op onder de vorming van Ar-Ar. De dynamiek van de 2e-3c gebonden arylgroepen werd met NMR bestudeerd.⁴⁰

Bij het werk van Van der Kerk en Noltes zijn vele promovendi betrokken geweest, waaronder De Liefde Meijer (promotie 1963, later hoogleraar in Groningen) en G. van Koten (promotie 1974, later hoogleraar aan de UvA en in Utrecht; Gouden KNCV medaille 1982).

Bickelhaupt promoveerde in 1957 bij G. Wittig in Heidelberg. Na post-doc stages in de Verenigde Staten en een werkkring bij het researchlaboratorium van Boehringer in Mannheim werd hij in 1964 hoogleraar organische chemie aan de VU in Amsterdam. Hij heeft daar intensief onderzoek gedaan naar organomagnesium-verbindingen, met name naar het Grignard-reagens $RMgHal$. Alhoewel dit sinds lang een van de meest gebruikte 'synthons' was, ontbrak nauwkeurige kennis van structuur en eigenschappen merkwaardigerwijze nagenoeg geheel. Het werk van Bickelhaupt en zijn leerlingen heeft daarin verandering gebracht. Dat onderzoek was moeilijk wegens de zeer grote gevoeligheid van deze stoffen voor vocht en zuurstof. De invloed van de organische rest R, het halogeen Hal, het oplosmiddel, de temperatuur en sporen verontreinigingen is zeer groot. De structuren van de verbindingen en de gecompliceerde evenwichten die in oplossing optreden werden met veel succes bestudeerd. Ook de vorming van het Grignard-reagens uit metallisch Mg werd onderzocht. De stoichiometrie oogt bedrieglijk eenvoudig maar het mechanisme bleek beduidend ingewikkelder. De radicalen die hierbij een rol spelen werden met behulp van de CIDNP-effecten in de NMR-spectra bestudeerd. Er werden interessante nieuwe klassen van organomagnesium-verbindingen ontdekt, waarin Mg is opgenomen in een ring, zoals in het geval van magnesiumcyclohexaan, en die waarin twee Mg-atomen op korte afstand in hetzelfde molecuul zitten.⁴¹

De binding van etheen aan Pt was sinds 1827 bekend in het Zeise's zout – $K(PtCl_3(C_2H_4))$ – maar onbegrepen wat betreft structuur en binding. Na 1945 hebben deze π -gebonden etheen-,

allyl- en acetyleenderivaten veel aandacht gekregen, allereerst vanwege hun bijzondere structuur en bindingswijze, maar vervolgens ook door hun interessante reactiviteit en veronderstelde rol in katalytische processen (G. Wilke, Max Planck Institut, Mülheim a/d Ruhr). Het concept van de 'π-back donation' van Chatt en L.A. Duncanson uit 1953 was een grote doorbraak voor het begrip van structuur, stabiliteit en elektronische eigenschappen. Onder de zeer vele onderzoekers, die op dit terrein werkzaam waren moeten als pioniers worden aangemerkt Fischer, Wilkinson en Cotton.

Vrieze studeerde in Leiden bij Van Arkel, waarna hij - in dienst van het KSLA, waar hij sinds 1964 werkzaam was - in Londen ging werken bij Nyholm, een vermaarde autoriteit op het gebied van de coördinatiechemie. Hier promoveerde hij in 1966. Op het KSLA hield hij zich vervolgens bezig met fundamenteel onderzoek, met name naar het dynamisch gedrag (fluxionaliteit) van metaalcomplexen, bestudeerd met NMR-spectroscopie.⁴² In 1971 werd hij hoogleraar voor anorganische chemie aan de UvA, als opvolger van Gerding. De research nam na de komst van Vrieze een geheel andere wending, maar de groep heeft nog sterk kunnen profiteren van de aanwezige expertise op het gebied van spectroscopie (A. Oskam en Stufkens). Vrieze heeft met een grote groep promovendi en met medewerking van later benoemde docenten zoals Van Koten, P.W.N.M. van Leeuwen (KSLA, later hoogleraar aan de UvA) en C.J. Elsevier (later hoogleraar aan de UvA) een groot researchprogramma opgezet. In de voor deze geschiedenis relevante periode van 1970 tot 1980 lag de nadruk op de studie van complexen van hetero-olefines. Dat zijn olefinische verbindingen, waarin een of meer C-atomen zijn vervangen door N, S of O. Zo werden bestudeerd imines, di-imines, azo-verbindingen, sulfinen en sulfinylanilines. Het onderwerp was van belang voor het begrip van organische en van katalytische reacties. Vrieze en zijn groep zijn er in geslaagd om vrijwel alle coördinatiemogelijkheden voor N=S bevattende liganden te realiseren in afhankelijkheid van een aantal factoren, waarvan de lading op het metaal de belangrijkste bleek te zijn. Interessant is de analogie van de π-gebonden N=S met het π-gebonden etheen, die zich uit in analoog fluxioneel gedrag en chemische reactiviteit.⁴³

Steggerda (KUN) en zijn leerlingen – met name D.H.M.W. Thewissen en zijn latere opvolger A.W. Gal – hebben aan dit gebied bijgedragen door de studie van complexen met heterogesubstitueerde alkeen-, alleen- en allylderivaten van Rh, Ir en Pt, die bijzondere structuren en eigenschappen bleken te vertonen.⁴⁴

De synthese en structuuropheldering van ferrocen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ door T.J. Kealy en P.L. Pauson (Glasgow) is een mijlpaal gebleken in de ontwikkeling van de organometaalchemie. Het Fe-atoom ligt daar, als bij een sandwich, tussen de twee evenwijdige vlakke cyclopentadienyl-ringen in. In hoog tempo zijn daarna een groot aantal van deze zogeheten 'π-complexen', of 'sandwichverbindingen', gemaakt, vooral door het pionierswerk van Fischer en Wilkinson, die daarvoor in 1973 de Nobelprijs ontvingen. In de jaren zestig werd de organometaalchemie van de lanthaniden snel ontwikkeld, inclusief de cyclopentadienyl-complexen. Er was een groeiend besef dat ze interessant zouden kunnen zijn als reagens en in katalytische reacties. Het begrip van hun structuur, reactiviteit en chemische binding ontwikkelde zich daardoor heel snel.

In Groningen waren Jellinek en zijn medewerkers succesvolle onderzoekers op dit gebied. De interesse van Jellinek lag voornamelijk op het gebied van de structuurchemie van metaalchalcogeniden, maar hij heeft zich ook intensief bezig gehouden met organometaalchemie. Zijn eerste bijdrage was het oplossen van de kristalstructuur van dibenzeenchroom. Dat heeft de toon gezet van het Groningse organometaal-onderzoek, dat zich concentreerde op cyclopentadienyl- en arylverbindingen van overgangsmetalen met weinig d-elektronen, vooral van Ti, Zr en Hf. Van groot belang was de komst naar Groningen van De Liefde Meijer in 1963. Uit Utrecht nam hij de kennis mee van organovanadium-verbindingen en de moeilijke experimentele techniek voor het

hanteren van die stoffen. Als er geen achttien bindingselektronen bereikt kunnen worden, zoals in vele verbindingen van metalen met weinig d-elektronen, zijn die stoffen zeer reactief. Hierdoor eiste het experimentele werk speciale voorzorgen, die maar op weinig andere plaatsen gerealiseerd konden worden. De vele nieuwe verbindingen die door De Liefde Meijer en zijn medewerkers werden gemaakt trokken door hun opvallende structuur en reactiviteit veel aandacht. Door de grote reactiviteit spelen deze verbindingen ook een rol in katalytische reacties. Een interessant voorbeeld van die reactiviteit bleek de reactie van Cp_2TiR met isocyanide $\text{R}'\text{NC}$, waaruit eerst $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R})\text{CNR}'$ wordt gevormd, daarna gevolgd door insertie van het isocyanide in de Ti-R-binding, waardoor $\text{Cp}_2\text{Ti-C}(\text{R})\text{-NR}'$ ontstaat. De reactie kan worden voortgezet met meerdere moleculen $\text{R}'\text{CN}$, met lineaire polymeren van isocyanide als resultaat. Soortgelijke reacties bleken ook mogelijk met CO en acetylenen.⁴⁵

In 1965 rapporteerden A.D. Allen en C.V. Senoff (Toronto) als eersten de binding van atmosferische stikstof aan een metaalcomplex en bereidden zo $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)^{2+}$. Daarmee ging een oude wensdroom in vervulling om een model te vinden voor het nitrogenase, dat zo'n belangrijke rol speelt in de natuurlijke stikstofcyclus. Deze vinding was aanleiding voor talrijke onderzoeken naar andere N_2 -bindende metaalcomplexen en naar de mogelijkheid om de gevormde N_2 -complexen te hydrogenen tot NH_3 . De belangrijkste pioniers waren Chatt en de Russische onderzoekers M.E. Volpin en V.B. Shur. De Groningse groep van Jellinek en De Liefde Meijer, waaronder met name J.H. Teuben, heeft met veel succes hieraan gewerkt. Zij hebben de binding van stikstof aan cyclopentadienyltitanium-verbindingen en de reductie tot hydrazine en ammoniak verwezenlijkt en systematisch bestudeerd. De interessante resultaten hebben de aandacht voor lange tijd vastgehouden. In 1986 werd Teuben als hoogleraar de opvolger van Jellinek.⁴⁶

Oxidatieve additie en de teruggaande reductieve eliminatie zijn belangrijke en vaak bestudeerde reacties, vooral omdat ze een rol spelen in katalytische cycli. Dit is vooral bestudeerd aan $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ en $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$. De reactie met XY tot $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{X})(\text{Y})\text{Cl}$ respectievelijk $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{X})(\text{Y})\text{Cl}$ is onder meer gerealiseerd voor $\text{XY} = \text{H}_2$, HCl , CH_3I , $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$ en O_2 . Het werk van L. Vaska en Wilkinson was hier baanbrekend. De oxidatieve additie van de C-H-binding is interessant en werd voor het eerst waargenomen bij de ortho-metallatie van fenyl in trifenylfosfinecomplexen. De inschuiving van een molecuul of een molecuulfragment in een metaal-ligand-binding is belangrijk in de synthese van nieuwe verbindingen maar vooral als stap in katalytische cycli. Een beroemd voorbeeld is de insertie van CO in een metaal-alkylbinding onder vorming van een metaal-acylverbinding. Fundamenteel werk op dit gebied werd verricht door T.H. Coffield (Ethyl Corp., Detroit). Interessante voorbeelden van oxidatieve addities, reductieve eliminaties en inserties zijn in het werk van de Nederlandse groepen van Vrieze, Jellinek, Steggerda en Noltes te voorschijn gekomen.

Metalen in biologische processen en farmacologische toepassingen

Dat metalen een rol spelen in biologische processen, speciaal in enzymatische reacties, is al lang bekend. Maar de systematische exploratie ervan kwam pas na 1945 op gang. De uitkomsten van het biochemisch onderzoek waren voor de coördinatiechemie erg interessant. Omgekeerd hebben studies aan goed gekozen modellen uit de hoek van de coördinatie- en organometaalchemie veel bijgedragen aan de opheldering van de structuur en het werkingsmechanisme van enzymen en andere biologisch actieve stoffen. De voornaamste metaal-bevattende biochemische verbindingen zijn hemoglobine, myoglobine, ferredoxyne, cytochroom-C, vitamine B12 en nitrogenase. Belangrijke pioniers op dit terrein waren R.H. Holm en G.N. Schrauzer.

In Nederland werd omstreeks 1980 een interuniversitaire werkgroep opgericht van biochemici en anorganici ter bestudering van modelsystemen van ijzerzwavelproteïnen. Hierin participeerden Reedijk (RUL), R. Prins (THE) en C. Veeger en H.J. Grande (beiden LUW).

B. Rosenberg en zijn medewerkers ontdekten in 1969 dat $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (cis-platina) effectief is als cytostaticum. Deze ontdekking leidde tot uitgebreid chemisch en farmacologisch onderzoek. Reedijk en zijn groep, in samenwerking met biochemici van de RU Leiden, hebben vanaf 1975 succesvol bijgedragen aan de studie van de structuur en eigenschappen van het cis-platina en aanverwante verbindingen. Het cis-platina werd toen al op grote schaal klinisch toegepast. Welke de voor het cytostatisch gedrag kenmerkende structurelementen zijn, was echter een belangrijke maar nog onbeantwoorde vraag. Deze vraag werd mede ingegeven door de wens alternatieven te vinden met minder bijwerkingen. Na 1980 is dat werk in Leiden in samenwerking met andere researchgroepen voortgezet en is de binding van cis-platinaverbindingen aan DNA bestudeerd.

HOMOGENE KATALYSE MET VERBINDINGEN VAN OVERGANGSMETALEN

Bij homogene katalyse bevinden de reagerende stoffen en de katalysator zich in dezelfde vloeibare fase. Zuren of basen werden als homogene katalysatoren reeds lang toegepast. Hier beperken we ons tot de homogene katalyse met behulp van complexen van overgangsmetalen. In tegenstelling tot de belangstelling voor heterogene katalyse, die in Nederland al vroeg bestond, kwam die voor homogene katalyse hier in vergelijking met elders heel laat op gang.⁴⁷ In de jaren vijftig waren er alleen enkele studies van W. Brackman, H.C. Volger en H. Hogeveen van het KSLA.⁴⁸ Pas in 1992 waren er zo veel meer groepen actief dat de SON-werkgemeenschap voor Coördinatie- en Organometaalchemie haar naam veranderde in werkgemeenschap voor Coördinatiechemie en Homogene Katalyse.

De binding van H_2 aan metaalcomplexen is reeds lang en intensief bestudeerd in verband met zijn rol in de cycli van de homogeen gekatalyseerde hydrogenering van alkenen. Pionierswerk is tussen 1930 en 1938 gedaan door W.O. Hieber in de bereiding van $\text{HCo}(\text{CO})_4$ en $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$. M. Iguchi (Japan) liet in 1942 zien dat een oplossing van $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ katalytisch actief is in de hydrogenering van butadiëen en styreen. In de jaren 1945-1970 is veel voorbeeldig werk gedaan door J. Halpern en M. Calvin. Enantioselectieve hydrogenering in een homogeen gekatalyseerde reactie werd voor het eerst in 1968 gerealiseerd door W.S. Knowles (Monsanto) in de bereiding van L-DOPA (een anti-Parkinson medicijn) aan een Rh-complex met chirale fosfines als liganden (Nobelprijs 2001). Na de pionierstijd kwam er een stroom van publicaties en octrooien op gang. In Delft hebben H. van Bekkum en zijn groep omstreeks 1970 het mechanisme van enkele homogeen gekatalyseerde hydrogeneringen bestudeerd.⁴⁹

Het oxo- of hydroformyleringsproces, waarbij uit olefinen en synthesegas (een mengsel van H_2 en CO) katalytisch aldehyden en alcoholen gemaakt kunnen worden, dateert van 1938. Het Wacker-proces, waarin onder invloed van Pd- en Cu-verbindingen etheen met O_2 wordt omgezet in acetaldehyde, stamt uit 1959. Beide processen zijn van groot belang gebleken voor de chemische industrie, maar opmerkelijk Nederlands onderzoek is noch voor het oxoproces, noch voor het Wacker-proces gerapporteerd.

De katalytische polymerisatie van etheen bij lage druk door Ziegler (Mülheim a/d Ruhr) in 1953 en van propeen door Natta (Milaan) in 1955, met Ti-verbindingen als katalysator had voor de fabricage van kunststoffen verstrekkende gevolgen. Reeds in 1955 kwam de eerste fabriek voor lage-druk polyethyleen in bedrijf. Ziegler en Natta werden in 1963 bekroond met de Nobelprijs.⁵⁰ Er is een onafgebroken stroom van studies naar reactiemechanismen en verbeteringen van de procescondities op gang gekomen, zowel voor de heterogeen als homogeen gekatalyseerde varianten. In Nederland hebben de medewerkers van het KSLA hieraan vanaf omstreeks 1960 substantiële bijdragen geleverd. Het reactiemechanisme, zoals in 1964 voorgesteld door Cossée (het zogeheten 'Cossée-Arlman mechanisme'), wordt tot op heden als meest waarschijnlijke

aangemerkt. Binnen het KSLA werd het onderzoek versterkt door de komst van Vrieze en Van Leeuwen. Die hebben hun kennis van zaken en interesses later, na hun benoeming tot hoogleraar aan de UvA, binnen het universitaire onderzoek ingebracht en zodoende een opleving van de interesse op het gebied van de homogene katalyse binnen de universitaire laboratoria in gang gezet.⁵¹

De copolymerisatie van alkenen met CO was al bekend sinds omstreeks 1950 door het werk van Reppe, die Ni-cyanide als katalysator gebruikte. In het KSLA is deze reactie wegens zijn veelbelovende commerciële mogelijkheden uitvoerig bestudeerd door E. Drent en zijn groep. Een doorbraak kwam toen bleek dat met Pd-complexen met bidentale fosfine-liganden polyketonen werden gevormd met zeer interessante eigenschappen. Het ontwikkelingswerk resulteerde omstreeks 1996 in een productiefabriek van Shell van het inmiddels 'Carilon' genoemde polymeer.⁵²

W. Drenth met zijn medewerkers, waaronder de latere Nijmeegse hoogleraar R.J.M. Nolte, ontdekten de door nikkel-ionen homogeen gekatalyseerde polymerisatie van isocyaniden. Dit is een opmerkelijke reactie, waarvan het mechanisme lijkt op het Cossée-mechanisme voor de polymerisatie van alkenen.⁵³

De olefine-metathese was bekend als heterogeen gekatalyseerd proces, maar vanaf de jaren 1960 is een breed spectrum van W- en Mo-verbindingen ontdekt, die de reactie homogeen katalyseren. C. Boelhouwer (van 1962 tot 1985 hoogleraar voor Chemische Technologie aan de UvA) en zijn medewerkers J.C. Mol en J.A. Moulijn (later hoogleraar TUD) zijn erin geslaagd homogene en heterogene katalysatoren te ontwikkelen waarmee het mogelijk was ook gefunctionaliseerde olefinen tot reactie te brengen. Hierdoor werd een reeks van interessante toepassingsmogelijkheden geopend.⁵⁴

Het voorafgaande laat zien dat ook in Nederland de term 'anorganische chemie' zijn functie heeft verloren. Vaste-stofchemie heeft een bloeiperiode meegemaakt; de Nederlandse bijdragen waren door de nauwe banden tussen Philips en de universitaire onderzoeksgroepen toonaangevend. Ook de organometaalchemie heeft zich spectaculair ontwikkeld; Nederlandse onderzoekers hebben daaraan interessante en originele bijdragen geleverd.

Noten

HOOFDSTUK 11: ANORGANISCHE CHEMIE

¹ H.A.M. Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2: De ontwikkeling van chemie en chemische technologie, 1900-1950* (Delft 1997), 101-108; E.H. Wiebenga, 'Hoe was het ook weer', *Werken aan scheikunde. 24 memoires van hen die de Nederlandse chemie deze eeuw groot hebben gemaakt* (Delft 1993), 209-221, aldaar 214-217; U. Kooystra, *Scheikunde aan de Groningse universiteit 1696-1946* (Groningen 1996), 55-60.

² S. Balt, *Herleving of vervolg? De recente geschiedenis van de anorganische chemie* (Openbare les, VU Amsterdam 1974).

³ A.J. Ihde, *The development of modern chemistry* (New York 1964), 587-588.

⁴ Snelders, *Geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2*, 118-120.

⁵ P.J.T. Morris, 'Ambros, Reppe, and the emergence of heavy organic chemicals in Germany, 1925-1945', in: A.S. Travis e.a. (red.), *Determinants in the evolution of the European chemical industry, 1900-1939: New technologies, political frameworks, markets and companies* (Dordrecht 1998), 89-122.

⁶ J.C. Slater, *International Journal of Quantum Chemistry* 1 (1967), 37. Voor de geschiedenis van de vastestoffysica, zie: L. Hoddeson e.a. (red.), *Out of the crystal maze: Chapters from the history of solid-state physics* (Oxford 1992) en J.C. Slater, *Solid state and molecular theory: A scientific biography* (New York 1975).

⁷ R.W. Cahn, *The coming of materials science* (Amsterdam 2001).

⁸ Snelders, *Geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2*, 176-179. Vgl. ook [E. Homburg], 'Philips en de vaste stof-fysica', in: L. Leydesdorff e.a., *Philips en de wetenschap* (Amsterdam 1980), 18-38.

⁹ Voor de na-oorlogse geschiedenis van het Philips 'Nat.Lab.', zie: M.J. de Vries, *80 Years of research at the Philips Natuurkundig Laboratorium (1914-1994). The role of the Nat.Lab. at Philips* (Eindhoven 2002); I.J. Blanken, *Een industriële wereldfederatie* (Zaltbommel 2002), 118-165.

¹⁰ Voor de ontwikkeling van de Nederlandse vaste-stoffysica, zie: L.S.J.M. Henkens, 'Physics of condensed matter', in: C. de Pair en J. Volger (red.), *Physics in the Netherlands: A selection of Dutch contributions to physics in the first 30 years after the second world war* (Utrecht 1982), deel 1, 113-330.

¹¹ Zie ook C.J.M. Rooijmans e.a., *Brabantse chemici 1927-2002. De geschiedenis van de Chemische Kring Eindhoven* (Eindhoven 2002); en '50 jaar Nederlandse Keramische Vereniging', themanummer van *KGK. Tijdschrift voor klei, glas en keramiek* 19 (1998), nr. 9.

¹² J.H.N. van Vucht, 'Intermetallische verbindingen: wortels en vruchten van twintig jaar onderzoek', *Philips Technisch Tijdschrift* 36 (1976), 140-150; K.H.J. Buschow, 'H₂-absorptie in intermetallische verbindingen', *Chemisch Magazine* (jan. 1980), 32-34.

- ¹³ Vgl. B.H. Kolster, 'Willem Gerard Burgers: een "gentleman scientist"', in: K.F. Wakker e.a. (red.), *Delfts goud: leven en werken van achttien markante hoogleraren* (Delft 2002), 182-197.
- ¹⁴ De SON-Jaarverslagen bevatten samenvattende overzichten en soms gedetailleerde onderzoeksresultaten per werkgroep, inclusief referenties naar de primaire literatuur. Bovendien vermelden ze de namen van medewerkers met hun bezoeken aan andere instituten en conferenties.
- ¹⁵ H.J. Vink, 'Bijdragen van het Philips Natuurkundig Laboratorium tot de chemie van de vaste stof', *Philips Technisch Tijdschrift*, 25 (1963), 183-205; G. Diemer, 'Vink met pensioen', *Chemisch Weekblad* 72 (2 april 1976), 3; E.J.W. Verwey, 'Vink, een principieel mens met gevoel voor humor', *Chemisch Magazine* (juni 1976), 307-308; F.A. Kröger, 'De "defect-chemie" van binaire verbindingen', *Chemisch Magazine* (juni 1976), 309-312.
- ¹⁶ Snelders, *Geschiedenis van de scheikunde in Nederland* 2, 179-180.
- ¹⁷ W. Albers en C. Haas, *Philips Technisch Tijdschrift* 30 (1969), 146.
- ¹⁸ G. Blasse, *Progress in Solid State Chem.* 18 (1988), 79. Vgl. ook A. Meijerink, 'Van Kröger tot Blasse. Luminiscentie van TL-buis en kleuren-TV', in: H. van Bekkum en J. Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken. Uitvinders en uitvindingen in de eeuw na Van 't Hoff* (Amsterdam 2001), 80-81.
- ¹⁹ Over de geschiedenis van het halfgeleider-onderzoek bij Philips, zie: J. Schopman, 'Wetenschap in bedrijf: ontwikkeling en organisatie van het halfgeleideronderzoek binnen de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken (1930-1955)', *Tijdschrift voor de Geschiedenis der Geneeskunde, Natuurwetenschappen, Wiskunde en Techniek* 5 (1982), 158-185; J. Schopman, 'Industrious science: Semiconductor research at the N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 1930-1957', *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences* 19 (1988), 137-172; Blanken, *Een industriële wereldfederatie*, 136-145.
- ²⁰ Zie een reeks artikelen in *Philips Technisch Tijdschrift* 34 (1974), 306-385.
- ²¹ P. Hartman en W.G. Perdok, *Acta Crystallogr.* 8 (1955), 49.
- ²² P. Bennema, *Terugblik op 40 jaar kristalgroei* (Afscheidsrede, KU Nijmegen 1997).
- ²³ P.J.W. Jochums, *Philips Technisch Tijdschrift* 24 (1962), 229.
- ²⁴ Over de ontwikkeling van LOCOS, zie: E. Kooi, *The invention of LOCOS* (New York 1991), en De Vries, *80 years of research*, 169-178.
- ²⁵ Snelders, *Geschiedenis van de scheikunde in Nederland* 2, 179-180; J.Th.G. Overbeek en G.W. Rathenau, 'E.J.W. Verwey. Bij zijn aftreden als directeur van het Philips Natuurkundig Laboratorium', *Chemisch Weekblad* 63 (1967), 3-7; De Vries, *80 Years of research*, 81-87. Zie ook H. Verwey-Jonker, *Er moet een vrouw in. Herinneringen in een kentering van de tijd* (Amsterdam 1988), 104-129.
- ²⁶ C. Stenger en A.J. Burggraaf, *The Journal of Physics and Chemistry of Solids* 41 (1980), 17.
- ²⁷ T. van Dijk e.a., *Physica Status Solidi, A: Applied Research* 58 (1980), 115.
- ²⁸ F. Jellinek, *Solid State Chemistry, Proc. 5th Materials Research Symposium*, july 1972, 625.
- ²⁹ Snelders, *Geschiedenis van de scheikunde in Nederland* 2, 110-118.
- ³⁰ H. Gerding, 'Onderwijs en wetenschap aan de universiteit van Amsterdam', in: *Werken aan scheikunde*, 1-17; Snelders, *Geschiedenis van de scheikunde in Nederland* 2, 53-54, 97.
- ³¹ Over het KSLA in de jaren vijftig, zie: J.H. Schweppe, *Research aan het IJ: LBPMA 1914 - KSLA 1989. De geschiedenis van het 'Lab Amsterdam'* (Amsterdam 1989), 133-185; W. Drenth, *120 jaar fysisch-organische chemie in Nederland 1874-1994* (Utrecht 2001), 19-29.
- ³² Snelders, *Geschiedenis van de scheikunde in Nederland* 2, 101-108; Wiebenga, 'Hoe was het ook weer', 209-221; A. Looijenga-Vos, 'Herinneringen aan de kristalchemie', in: *Werken aan scheikunde*, 443-464.
- ³³ Voor de geschiedenis van de coördinatiechemie, zie G.B. Kauffman (red.), *Coordination chemistry: A century of progress* (Oxford 1994).
- ³⁴ G.C.A. Schuit, 'Onderwijs en onderzoek in de vakgroep anorganische chemie en katalyse aan de Technische Universiteit in Eindhoven 1961 tot 1980', in: *Werken aan scheikunde*, 99-113.
- ³⁵ Ook voor de coördinatie- en organometaalchemie zijn de verslagen die de werkgemeenschap jaarlijks maakte ten behoeve van het SON-jaarverslag een rijke bron van informatie.
- ³⁶ L.E. Orgel, *An introduction to transition-metal chemistry: ligand-field theory* (London 1960); F.A. Cotton en G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text* (New York 1962).
- ³⁷ J. Reedijk, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* 88 (1969), 1451; J.C. Jansen, H. van Koningsveld en J. Reedijk, *Nature* 269 (1977), 318.
- ³⁸ J.Willemse, J.A.Cras, J.J.Steggerda en C.P.Keijzers, *Structure and Bonding* 28 (1976), 83. Zie voorts: J.J. Steggerda, 'Wind', in: *Werken aan scheikunde*, 483-494.

- ³⁹ G.J.M. van der Kerk, 'Utrechtse bijdragen tot de ontwikkeling van de organometaal- en coördinatiechemie in Nederland', in: *Werken aan scheikunde*, 185-208; Drenth, *120 jaar fysisch-organische chemie*, 17-18.
- ⁴⁰ G. van Koten en J.G. Noltes, *Journal of the American Chemical Society* 101 (1979), 6593.
- ⁴¹ H.W.H.J. Bodewitz, C. Blomberg en F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Letters* (1972), 281; A.L. Spek, G. Schat, H.C. Holtkamp, C. Blomberg en F. Bickelhaupt, *Journal of Organometallic Chemistry* (1977), 131, 331.
- ⁴² K.Vrieze, A.P. Praat en P. Cossée, *Journal of Organometallic Chemistry* 12 (1968), 533.
- ⁴³ G.van Koten en K.Vrieze, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* 100 (1981), 129.
- ⁴⁴ D.H.M.W. Thewissen, H.P.M.M. Ambrosius, H.L.M. van Gaal en J.J. Steggerda, *Journal of Organometallic Chemistry* 192 (1980), 101.
- ⁴⁵ J.H. Teuben en H.J. de Liefde Meijer, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* 1 (1980), 1.
- ⁴⁶ J.D. Zeinstra, J.H. Teuben en F. Jellinek, *Journal of Organometallic Chemistry* 170 (1979), 39.
- ⁴⁷ Zie hoofdstuk 10: J.J.F. Scholten, 'Heterogene katalyse'.
- ⁴⁸ Vgl. Drenth, *120 jaar fysisch-organische chemie*, 22-24, 26-29.
- ⁴⁹ H. van Bekkum, 'Catalysis and organic chemistry at Delft', in: J.J.F. Scholten (ed.), *A short history of the Dutch School of Catalysis* (Den Haag 1994), 95-102.
- ⁵⁰ H. Martin, *Polymere und Patente: Karl Ziegler, das Team, 1953-1998. Zur wirtschaftlichen Verwertung akademischer Forschung* (Weinheim 2002).
- ⁵¹ E.J. Arlman en P. Cossée, *Journal of Catalysis*, 3 (1961), 99; K. Vrieze, 'Piet Cossée: polymeriseren met titaan', in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 48-49; Drenth, *120 jaar fysisch-organische chemie*, 28-29.
- ⁵² D. Medema en A. Noordam, *Chemisch Magazine* (maart 1995), 127; E. Drent, 'Foutje: een nieuwe familie kunststoffen', in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 48-49; Drenth, *120 jaar fysisch-organische chemie*, 124-125. Later staakte Shell evenwel, in het kader van de concentratie op 'kernactiviteiten', deze veelbelovende ontwikkeling.
- ⁵³ R.J.M. Nolte, J. Zwikker, J. Reedijk en W. Drenth, *Journal of Molecular Catalysis* 4 (1978), 423; Drenth, *120 jaar fysisch-organische chemie*, 161-168.
- ⁵⁴ C. Boelhouwer, 'Chemische technologie van Delft naar Amsterdam', in: *Werken aan scheikunde*, 353-375, aldaar 369-371; J.C. Mol en J.A. Moulijn (red.), 'Toegepaste katalyse', in: [Vakgroep Chemische Technologie UvA], *C. Boelhouwer 40 jaar chemisch technoloog* (Amsterdam/ Alblusserdam 1987), 107-109, 119-146.