

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

Caroline H. MacGillavry
Chemische kristallografie vroeger, nu en straks
(Oorspronkelijke pagina's: 39-63)

Chemische kristallografie vroeger, nu en straks

Caroline H. MacGillavry



22 januari 1904 geboren te Amsterdam

1921 scheikundestudie Universiteit van Amsterdam (na bèta-vooropleiding Barleaeus Gymnasium); leerlinge en assistente Prof.dr. A.Smits

1936-1939 assistente Dr. J.M. Bijvoet Universiteit van Amsterdam

1937 promotie (cum laude) bij Prof.dr. A.H.W. Aten sr. tot Doctor in de Wis- en Natuurkunde op het proefschrift 'Röntgendiffractie van Veelling-kristallen. De structuur van enige diamminen'. Ook enige tijd assistente bij Prof.dr. A.E. Arkel, Rijksuniversiteit Leiden. Vervolgens Conservator Laboratorium voor Algemene en Anorganische Chemie Universiteit van Amsterdam

1946 lector Chemische Kristallografie Universiteit van Amsterdam

1948-1949 Fellowship voor verblijf in de USA, onder andere bij Dr. Ray Pepinsky te Auburn en aan de Harvard University, Cambridge Mass. Deelname 1e Congress van de pas opgerichte (1947) Int. Union of Crystallography, als enige Nederlandse vertegenwoordiger

1950-1972 hoogleraar Chemische Kristallografie Universiteit van Amsterdam

1950 eerste vrouwelijke lid Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen

1954-1960 lid Executive Committee International Union of Crystallography

1961-1974 secretaris KNAW, Afdeling Natuurkunde; voorzitter vrije Sectie Scheikunde

1962 International Tables for X-ray Crystallography, Vol III, Gen. ed. Prof.dr. Dame Kathleen Lonsdale, F.R.S., Co-ed. Prof.dr. Caroline H. MacGillavry & Prof.dr. G.D. Rieck

1965 Symmetry Aspects of M.C. Escher's Periodic Drawings

1966 *Ridder in de Orde van de Nederlandse Leeuw*
 1969 *lid Deutsche Akademie der Naturforscher 'Leopoldina' Halle a/d Saale*
 1973 *erelid Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging*
 1974 *adviserend Lid van de KNAW, Vrije Sectie Scheikunde*
 1989 *erelid Nederlandse Vereniging voor Kristallografie tijdens Carolina*
MacGillavry Symposium op 8 december
 1993 *overleden op 9 mei te Amsterdam, op 14 mei ter aarde besteld te Utrecht*

werkkerrein: chemische kristallografie

Dr. J.H. Nieuwenhuijsen (haar neef de KNO-arts) tekende uit haar mond het volgende op dat we hier nagenoeg letterlijk willen weergeven

Studie aan de Universiteit van Amsterdam, hoofdvak fysische chemie. Na doctoraalexamen onderzoek over volume effecten bij de lagere temperatuurovergang van ammoniumfluoride. Ontdekking van hysteresis.

Begin dertiger jaren kristallografisch werk bij Bijvoet voor promotie. Gepromoveerd 1937. O.m. was Nieuwenkamp in die tijd assistent.

In 1937 gewerkt bij Van Arkel in Leiden op het practicum fysische chemie. Eind 1937 assistent alg. kristallografie bij Bijvoet. Hier was de zaterdagmiddag werkgroep opgericht om dynamische theorieën van Ewald, Von Laue en Bethe te bespreken. In 1939 werd Bijvoet hoogleraar in Utrecht en ik werd daar conservator. In 1947 werd het Eerste Europese Cristallografie Congres in de Royal Institution, London onder leiding van W.L. Bragg bezocht.

In de jaren 1948-49 naar USA, met onder andere, als enige vertegenwoordiger van Nederland bezoek aan het eerste congres van de International Union of Crystallography.

In de volgende jaren contacten met andere Universiteiten en Hogescholen. Zo Groningen met Jaeger, Bijntema, Terpstra, Perdok en Aafje Vos, Leiden met Romers, R.A.G. de Graaf en Els Rutten, Utrecht met Bijvoet en Wiebenga.

Er vond een colloquium in Delft plaats onder leiding van Dorgelo, met Van Reijen, Wene, Kreuger en P.M. de Wolf. Later de baan 'De Wolf' aangenomen, 1 à 2 dagen per week TH en TNO, Delft.

Belangrijk voor Carolina de oprichting van F.O.M.R.E.E. het contact met alle Nederlandse en Vlaamse kristallografen in industrie en aan universiteiten.

Over contracten; met Philips, Eindhoven als adviseur bij Vaste Stof Onderzoek onder E.J.W. Verwey voordat de Nederlandse natuurkundigen 'enig benul van vaste stoffen hadden'. In overleg ook onderzoek gedaan bij DSM in Limburg: gas, olie, kolenchemie, kunstmest (op apatiet-basis). Enige invloed op de ontwikkeling van computers. Henk Schenk wilde daarmee werken. Van Wijngaarden leidde daartoe het Mathematisch Centrum en Van de Bel, de hoogleraar in wis- en natuurkunde werkte met 'zebra', de rekenautomaat op algol.

Laten we nu Caroline H. MacGillavry weer zelf aan het woord, maar dan bijna 20 jaar geleden, namelijk in het Chemisch Weekblad van 18 januari 1974 (fig. 1).



Fig. 1. Op het Zomercongres van de KNCV in 1973 te Wageningen werd zij (samen met Prof.dr. E.C. Kooyman) tot erelid benoemd.

De röntgenografische kristalstructuurbepaling is door snellere meetapparatuur, groter arsenaal van theoretische methodes en gebruik van computers uitgegroeid tot concurrent van andere fysisch-analytische methodes. De toekomst biedt mogelijkheden voor holografie.

De indeling van de geschiedenis in tijdperken bevat een element van willekeur; toch komen in elke ontwikkeling af en toe stroomversnellingen voor, afgewisseld door perioden waarin de verbrede rivier kalmer voortkabbelt. Bij de ontwikkeling der chemische kristallografie heb ik in de ontdekkingen van Laue en Bragg (1912), de ontwikkeling van Fourier- en Pattersonmethodes (1928-1935) en de invoering van de computer in de kristallografie (omstreeks 1950) zulke stroomversnellingen onderkend en mijn indeling in perioden daarop gebaseerd. De tabel geeft een overzicht van het zo verkregen geschiedkundige beeld.

Overzicht van de ontwikkeling van de ...

periode	apparatuur	theorie
prehistorie (vóór 1912)	(optische) goniometer polarisatie-microscop	ruimtegroepen bolstapelingsmodellen
heroïsche periode 1912-1928 begin röntgenkristallografie	Laue-diagram ionisatiekamer film-methodes tot en met Weissenbergcamera	volledige theorie verstrooi- ing van röntgenstraling door kristallen, gezien als stapelings van atomen die als strooicentra fungeren; thermische beweging; anomale verstrooiing.
fourier-periode 1928-1950	betere röntgengeneratoren en -buizen leiden tot meten aan kleinere kristallen: minder systematische fou- ten. Geigertellers in plaats van visueel schatten of fotome- teren van films.	Fourier- en Pattersonreeks
computerperiode 1950-...	(automatische) kristal- diffractometers	
		statisch verband tussen fasehoeken van groepen (sterke) reflecties
	neutronen- en elektronen- verstrooiing; elektronen microscop	

... chemische kristallografie

tactiek en rekentechnieken	kristalstructuren	invloed op chemie en fysica
	isomorfieën mineralogische klassificatie	al het volgende
proefmodel op basis van pakking en voorafgaande ervaring; goed inzicht in diffractiepatroon. berekening van diffractie van proefmodel (met rekenlat of logaritmefel!) en vergelijking met waargenomen diffractie.	bevestiging hypothesen prehistorie. simpele anorganische structuren tot en met hoofdvertegenwoordigers der silicaten diamant hexamethylbenzeen natuurvezels	bevestiging Werner's coördinatie-theorie theorie electrostatische binding in anorganische ionenstructuren tetraëdrisch koolstofatoom benzeenring symmetrie D_{6h} chemie der lineaire polymeren; rubber-elasticiteit
zwaar atoom als aftelpunt isomorfe vervanging gebruik Patterson. Fourierreksen berekenen met Beevers-Lipson-strips, ponskaarten op IBM-telmachines, simpele analogonmachines. XRAC: fouriers op beeldbuis	legeringen anorganische halfgeleiders hydroxiden en kristallen met 'kristalwater' organische structuurbepalingen uit projecties van electronendichtheid; penicilline, aminozuren, dipeptiden, alkaloïden tot en met strychnine	metaaltheorie vaste-stof fysica keramische electronica waterstofbrug toetsing theoretische organische chemie α-helix golfplatenstructuren van eiwitten
digitale rekenmachines maken driedimensionale Patterson- en Fouriersommatie mogelijk; Patterson automatisch ontrafelen. methodische uitwerking faseverband toepassing anomale verstrooiing 'isomorfe vervanging' methode bij neutronendiffractie door (mengsels van) isotopen	purinen-pyrimidinen-nucleotiden vitamine B₁₂ proteïnen tot en met electronendichtheid; polypeptiden als modelstoffen voor enzymwerking tartraten magnetische structuren roostertrillingen uit inelastische neutronenverstrooiing	DNA-model moleculaire biologie absolute configuratie vaste-stof fysica

Prehistorie

In de tijd vóór de ontdekking van de diffractie van röntgenstraling door kristallen werd uit meting der macroscopische eigenschappen afgeleid dat het kristal kan worden beschouwd als een anisotroop, homogeen continuüm. In deze periode valt de eerste ontwikkeling der kristalfysica, zoals de kristaloptiek, de ontdekking van elektrische en magnetische effecten en hun samenhang met mechanische en thermische beïnvloeding door P. Curie, W. Voigt, F. Pockels en anderen.

Meting van de natuurlijke groeivorm der kristallen leidde tot hypothesen over de structuur op atomaire schaal: het kristal, op deze schaal een homogeen discontinuüm (Niggli), moet periodiek gebouwd zijn. De theorie der translatie-roosters, later uitgebreid tot die der ruimtegroepen, werd geheel ontwikkeld in een tijd waarin Wilhelm Ostwald aanbeval maar liever niet te veel over atomen te spreken, omdat men toch niet kon hopen hun bestaan experimenteel aan te tonen! Zelfs leidde speculatieve modelbouw, gebaseerd op stapeling van atomen (ionen?) als harde bollen van verschillende grootte (Barlow, Pope) onder andere tot een model voor NaCl dat achteraf juist bleek. Isomorfie van chemisch vaak niet nauw verwante verbindingen leidde tot de veronderstelling van analoge bouw, bijvoorbeeld bij NaNO_3 en CaCO_3 . De mineralogische classificatie der silicaten op basis van morfologische en fysische eigenschappen klopte niet met de chemische indeling die deze mineralen zag als ‘zouten’ van diverse hypothetische kiezelzuren.

Heroïsche periode

Het eerste tijdperk der röntgen-kristallografie werd door mij ‘heroïsch’ genoemd vanwege het werken met de - eerste zelf te bouwen - primitieve en onstabiele röntgenbuizen, het rekenen met geen ander hulpmiddel dan rekenlat of logaritmefabel en daar tegenover het ontwikkelen van vrijwel de volledige theorie der röntgenverstrooiing in een luttel aantal jaren. Tot verbazing der chemici werden de modelvoorstellingen uit de ‘prehistorie’ in het algemeen bevestigd. Geen wonder: de toen in hoofdzaak natte chemie verstoorde de kristalstructuur vaak grondig; soms zoals bij de silicaten, tot in de aard van de bouwstenen. Chemici en kristallografen van voor 1912 spraken niet over hetzelfde als ze het over NaCl hadden: de chemici bedoelden dan meestal ‘pekkel’, de mineralogen ‘steenzout’. Dergelijke misverstanden komen nog steeds voor.

De nauwkeurige en betrouwbare bepaling van de rangschikking der atomen in het kristal is mogelijke geworden door de ontdekking in 1912 van de interferentie verschijnselen van röntgenstraling aan kristallen. Vóór die tijd kon men reeds op grond van fysische eigenschappen hypothesen opstellen die later veelal bevestigd zijn. De ontwikkeling van theoretische methodes en de mechanisering van het rekenwerk, waarbij de rekenlat is vervangen door de computer, hebben geleid tot het ontrafelen van steeds ingewikkelder structuren. Hierdoor stimuleerde de chemische kristallografie de ontwikkeling van andere gebieden van chemie, moleculaire biologie en fysica van de vaste stof en leverde een schat van feitenmateriaal.

Fourier-periode

Bij meer ingewikkelde structuren is het vanwege het grote aantal atomen in de cel niet mogelijk om aan de hand van het diffractiepatroon direct de ligging van die atomen af te leiden. Uit de theorie van de röntgenverstrooiing volgt een verband tussen de intensiteit van de röntgenreflecties en de elektronendichtheid in een kristal. De berekening van elektronendichtheden vergt echter zeer veel rekenwerk en wordt pas redelijk uitvoerbaar rond 1928 door de ontwikkeling van rekentechnische hulpmiddelen. Dan ontstaan de nu uit de literatuur al overbekende afbeeldingen waarin de atomen als min of meer bolvormige concentratie van elektronendichtheid tevoorschijn komen. De elektronendichtheid in een kristal kan beschreven worden als een som van een zeer groot aantal vlakke golven met verschillende amplitude:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum A_h \cos(2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} - \alpha_h) \quad (1).$$

Hierin is:

$\rho(\mathbf{r})$ de elektronendichtheid op een afstand $\mathbf{r}$ van een geschikt gekozen oorsprong in het kristal.

$\mathbf{h}$ een vector die een schare netvlakken in het kristalrooster karakteriseert.

$\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}$ het scalaire produkt der vectoren $\mathbf{h}$ en $\mathbf{r}$.

$\sum_h$ de som over alle netvlakscharen in het kristal

De uitgeschreven term $\mathbf{h}$ van de zogenaamde fourier-reeks (1) stelt zo'n vlakke dichtheidsgolf voor, met amplitude A_h en vlakken van maximale dichtheid bepaald door $2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_h = 0 \pmod{2\pi}$, parallel en equidistant met de netvlakschare $\mathbf{h}$ maar verschoven ten opzichte van de oorsprong over een afstand die door de fasehoek α_h bepaald is. Men kan nu afleiden dat de intensiteit van de röntgenreflectie tegen de netvlakschare $\mathbf{h}$ evenredig is met A_h^2 . Dit suggereert de mogelijkheid uit de gegevens van het diffractie-effect de elektronendichtheid volgens (1) te berekenen. Maar elke term van de som (1) bevat nog de onbekende fase α , waarvan de waarde niet direct in het buigingsbeeld gevonden wordt. Dit 'faseprobleem' kan men op verschillende manieren pogen op te lossen, waarvan sommige in de tabel zijn vermeld. De Patterson-methode maakt gebruik van de Fourier-reeks der intensiteiten

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum A_h^2 \cos(2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (2)$$

waarin rechts louter bekende grootheden staan (géén faseprobleem!). De Pattersonfunctie $\rho(\mathbf{r})$ vertoont maxima voor die waarden van de vector $\mathbf{r}$, die met afstanden tussen twee atomen overeenkomen, onverschillig waar in de cel dat atoompaar zich bevindt. Afstanden tussen zware atomen, met grote elektronendichtheid in hun midden, geven hoge waarden van ρ , zodat hierdoor de rangschikking van althans de zware atomen, mits niet te

talrijk, wel te bepalen is. Van hieruit zijn dan de andere atomen te vinden door bijvoorbeeld de fasen te berekenen voor de rangschikking der zware atomen en deze fasen in de reeks (1) in te vullen. De lichte atomen komen dan naast de zware als lagere maxima in de elektronendichtheid opdoemen ('zwaaratoom'-methode). Directer worden de fasen voor de gehele structuur bepaald door de methode der isomorfe vervanging (J.M. Robertson, J.M. Bijvoet).

De meting van alle reflecties, hetzij door fotometreren van films, hetzij met tellers op een door de hand bediende diffractometer, waarop kristal en teller voor elke reflectie in de juiste stand gezet moeten worden, was in deze periode een vreselijk werk: het aantal reflecties loopt gauw in de duizenden. Het rekenwerk bij het uitvoeren van de sommen (1) en (2) voor een groot aantal punten $\mathbf{r}$ is onvoorstelbaar omvangrijk. Daarom werd het in de Fourier-periode meestal alleen uitgevoerd voor projecties van de elektronendichtheid langs een van de celribben. Hierbij zijn minder reflecties betrokken en minder punten $\mathbf{r}$.

Computerperiode

Omstreeks 1950 brak het tijdperk van de computers aan, dat ook de chemische kristallografie sterk heeft beïnvloed. De grote rekenautomaten hebben de tijd, nodig voor een driedimensionale berekening van de elektronendichtheid of voor berekening van het diffractie-effect van een gecompliceerde structuur, zo drastisch beperkt dat nu veel ingewikkelder kristalstructuren kunnen worden bepaald. Ook het experimentele werk werd geautomatiseerd door de ontwikkeling van automatische diffractometers, in- en uitvoer van gegevens geschiedt op ponsband. De uitvoerband gaat direct naar de computer om bijvoorbeeld een Pattersonsynthese te laten berekenen, die eventueel verder door computerprogramma's ontrafeld wordt (Braun en medewerkers).

Andere theoretische methodes gaan uit van het feit dat er bepaalde verbanden tussen de a priori onbekende fasen moeten bestaan. Immers het resultaat der sommatie (1) moet aan bepaalde voorwaarden voldoen: de elektronendichtheid moet overal positief zijn; ze mag niet meer (grote) maxima tonen dan er atomen in de cel zijn; die concentraties van elektronen moeten ongeveer bolsymmetrisch zijn, want in de atomen is dit bij benadering het geval. Dit leidt tot statistisch min of meer streng geldende verbanden tussen de fasen van groepen sterke reflecties. De methodische uitwerking van deze faseverbanden wordt ook aan de computer opgedragen. Door snellere meetapparatuur, groter arsenaal van theoretische methodes, efficiëntere computerprogramma's en sneller rekentuig werd de tijd, benodigd voor een kristalstructuurbepaling, zó bekort dat de methode thans in snelheid met andere, vooral in de organische chemie gebruikelijke fysische methodes als kernmagnetische resonantie en massaspectrometrie, kan concurreren. Daarbij zijn de bedragen die in apparatuur geïnvesteerd moeten worden zeker niet hoger. Het resultaat is een gedetailleerd beeld van de gehele structuur, desgewenst stereoscopisch getekend door de computer!

De kolom 'kristalstructuren' van de tabel laat zien hoe de diffractie-analyse steeds ingewikkelder problemen aan kan.

De laatste kolom van de tabel is wellicht de belangrijkste. Deze toont hoe de chemische

kristallografie, met name de nauwkeurige en betrouwbare bepaling van de rangschikking der atomen in het kristal een groot aantal gebieden van chemie en fysica, en hun industriële toepassingen heeft bevrucht of zelfs ontsloten.

Bezwaren en toekomstverwachtingen

Als bezwaar der röntgenografische structuurbepaling voelde men vroeger vooral de lange tijd. Zoals boven gezegd, geldt dit bezwaar niet meer. Een essentiëler bezwaar is mijns inziens dat de methode een te statisch beeld geeft van de atoomrangschikking, hoewel al in de 'heroïsche' periode de veranderingen die in cellulose optreden bij de vervaardiging van viscose- en acetaatzijde röntgenografisch gevolgd werden. Veranderingen die in de vaste stof optreden gedurende de tijd nodig om alle röntgen-reflecties te meten, worden meestal alleen beschouwd als lastige complicaties en niet als verschijnselen die zelf bestudering waard zijn, zoals in ons land W.G. Burgers en G.D. Rieck hebben laten zien.

Bestudering van processen in biologische systemen, bijvoorbeeld celmembranen, door diffractometrie zou misschien waardevolle resultaten kunnen opleveren. Toch is de totale meettijd van het gehele diffractie-effect van een kristal nog steeds betrekkelijk lang, doordat de duizenden reflecties tegen alle netvlakscharen met monochromatische straling na elkaar gemeten worden. Dit staat ook een directe toepassing van eventuele holografische methodes in de weg, afgezien van de technische moeilijkheid een voldoende coherente, monochromatische röntgenbundel te maken. Hiermee raken we het boven besproken faseprobleem. Het hologram legt immers het afbuigingseffect van een voorwerp vast in interferentie met de - omgeleide - primaire bundel, zodat ook in elke afbuigingsrichting de fase geregistreerd is. Hierdoor is het mogelijk het oorspronkelijke voorwerp in beeld uit het hologram te reconstrueren.

Merkwaardigerwijs is het principe van het röntgenografische hologram reeds in 1935 door Kossel en Voges gerealiseerd door de röntgenbron niet buiten, maar in het kristal te kiezen: atomen van het kristal worden tot uitzending van hun karakteristieke röntgenstraling gebracht. De bolgolf die zich van zo'n atoom uit door het kristal voortplant reflecteert onder de hoek van Bragg tegen de netvlakken; de gereflecteerde bundel interfereert met dat deel van de bolgolf dat zich in dezelfde richting voortplant. In zo'n Kossel-diagram worden dank zij het feit dat de primaire golf een bolgolf is en een vaste oorsprong in het kristal heeft - afgezien van herhaling door roostertranslatie, waarbij de omgeving niet verandert - de reflecties gelijktijdig geregistreerd, als het ware in fase contrast met de primaire golf. Zou uit zo'n diagram wellicht een vergrote afbeelding van de kristalstructuur geregenereerd kunnen worden door passende omkering van de stralingsweg met een véél langere golflengte? Als mogelijke toekomstige ontwikkeling zie ik dus onder andere:

- sneller en efficiënter meten door sterkere bronnen, eventueel andersoortige straling en verbetering van de registratie. Het gebruik en de mogelijkheden van neutronen- en elektronenstraling wordt in de tabel vermeld;
- daardoor ontsluiting van onderzoek aan veranderingen in de vaste stof, vooral

microsystemen en oppervlakken (al in ontwikkeling);

- fysische methoden voor directe meting van het faseverband; aangepaste vorm van holografie.

Een paar jaar eerder schreef Prof.dr. J.M. Bijvoet in hetzelfde Chemisch Weekblad (10 maart 1972) het volgende, met aanvullingen door haar medewerkers van het Laboratorium van Kristallografie.

Voor de alerte geest van Lien MacGillavry springen telkens ter kristallografisch onderzoek fascinerende onderwerpen op, een grillige weg leidt in haar werk dat door buitengewone verscheidenheid gekenmerkt is van top tot top. Bij haar afscheid van de Universiteit van Amsterdam wil ik pogen een indruk van dit werk te geven.

Allereerst haar dissertatie (1937, cum laude): *‘Röntgendiffractie van veellingskristallen’*. Deze gaat over het diffractiegedrag van kristallen van kwikdiaminechloride, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Normaal geldt: hoe groter een kristalcel (het molecuul), hoe dichter de door het kristal afgebogen röntgenbundels bijéén. Genoemde kristallen echter geven een diffractie heel precies gelijkend op dat van metallisch zilver! Veellingsvorming blijkt in het spel en neer te komen op een ‘random’ verdeling van één kwikatoom over zes roosterplaatsen.

De chronologische volgorde even aanhoudend, valt voor het jaar 1939 een uitgebreid overzichtsartikel te vermelden over kristal-diffractie, gepubliceerd in het Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde. In dit jaar eindigt, door mijn vertrek naar Utrecht, de dagelijkse samenwerking tussen Lien en mij. Ik had daarbij het gevoel dat de leerling haar leermeester in luttele jaren over ‘t hoofd was gegroeid. Een sprekend voorbeeld hiervan wil ik geven:

Er was een laboratorium colloquium gehouden over de ‘dynamisch’ theorieën der kristaldiffractie, waaronder die van Bethe voor elektronendiffractie. Hier werkt het kristalveld niet alleen in op de primaire bundel (de benadering der ‘kinematische’ theorie), maar ook op de afgebogen bundels. Voor alle deelnemers was deze bestudering ten einde met het gevoel iets van de theorieën te weten gekomen te zijn, uitgezonderd voor de nu scheidende hoogleraar. Zij past (*Physica*, 7 (1940) 329) in een scherpzinnig onderzoek de theorie toe met een opvallend resultaat: Uit de fijnstructuur der afbuigingsrichtingen waargenomen bij de doorstraling met elektronen van een micaplaatje berekende zij de grootte van de celverstrooiing in de betrokken reflecties. Dit staat in scherpe tegenstelling tot de situatie in de kinematische theorie, waar de grootte van de celverstrooiing zich niet geometrisch uit, maar alleen in de intensiteit van de reflectie. Ik weet dat dit zeer fraaie artikel haar veel voldoening gaf.

Vervolgens uit MacGillavry’s werk een voorbeeld dat geheel wiskundig georiënteerd is. Het gaat over de zogenaamde Harker-Kasper ongelijkheden, die betrekking hebben op ‘t meest fundamentele punt in de kristalanalyse, de oplossing van het ‘fase-probleem’. MacGillavry merkte allereerst op wat het is dat aan deze relaties ten grondslag ligt: het overall in de cel positief zijn der elektronen dichtheid. Van de betrekkingen geeft zij een bewonderenswaardige groepen-theoretische afleiding, die voor willekeurige symmetrie

van het kristal een rechtstreekse bepaling van de relaties mogelijk maakt.

Onderzoeken als de laatstgenoemde twee geven Carolina MacGillavry een aparte plaats onder onze röntgenanalytici. Hier valt niet alleen de beheersing der techniek op, maar evenzeer de keuze der onderwerpen, die uit een sterk gespreide interesse voortkomt. In haar oratie (1950) zegt zij: 'Het voortdurende contact met andere wetenschappen geeft aan de kristallografie een eigen bekooring'.

In de tweede helft der veertiger jaren vindt men in deze categorie van onderzoeken, die niet een directe structuurbepaling tot onderwerp hebben, publikaties onder andere over: discontinuïteiten in de ondergrondzwarting van Weissenberg opnamen; bepaling van orde parameters; bepaling van de statistiek der atoomafstanden voor een vezelstructuur. Gaan wij nu over tot de eigenlijke kristalstructuurbepalingen van MacGillavry en haar talrijke medewerkers, dan valt het weer op dat deze als regel niet één kristalstructuur betreffen maar een probleem. Als voorbeelden bespreken wij: de polymorfie der zuuroxyden, de alternering in eigenschappen in de reeks der twee-basische vetzuren, de invloed van bijmengsels in oplossing op de vorm van de uitkristalliserende verbinding.

In de bekende hygroscopische modificatie van fosforpentoxide PO_4 -tetraëders, met hoekpunten samenhangend, afgesloten bolvormige moleculen P_4O_{10} te vormen, wier losse samenhang de grote hygroscopiciteit verklaart. In de stabiele modificatie hangen de PO_4 -tetraëders door de gehele structuur heen samen en deze kristallen kunnen zonder merkbare aantasting geruime tijd in water liggen. Ook voor zwaveltrioxide wordt een modificatie gevonden met molecuulstructuur, ringvormige trimeren S_3O_9 , naast een asbestachtige modificatie waarin de SO_4 -tetraëders in oneindige spiraalvormige ketens samenhangen.

Chemisch interessant is ook de bouw, gevonden voor het N_2O_5 -kristal: dit blijkt de structuur van een zout te hebben $(\text{NO}_2)^+(\text{NO}_3)^-$, het nitraat van het onorthodoxe NO_2^+ ion. Analoom blijkt onder andere $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, het pyrosulfaat van dit ion: $(\text{NO}_2)^+(\text{HS}_2\text{O}_7)^-$. Verrassend is het voorkomen van het HSO_4^- ion in KHSO_4 : de ene helft als dimeer-, de andere helft in oneindige ketens.

Bepaald zijn de structuren van adipinezuur (even aantal C-atomen) enerzijds en van glutar- en pimelinezuur (oneven aantal C-atomen) anderzijds. De pakking van de COOH -groepen der zig-zag ketens blijkt in beide groepen practisch gelijk. Voor de oneven ketens brengt deze pakking een torsie in het molecule mede, die hun hogere energie-inhoud verklaart. Van ouds bekend is de invloed van ureum en pekeloplossing op de vorm der uitkristalliserende keukenzout kristallen. De naar buiten gerichte groei van een bepaald kristalvlak zal daarbij belemmerd worden door een onzuiverheid die er zich op afzet. Door de structuurbepaling van de verbinding $\text{NaCl} \cdot \text{ureum} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kon het structuurelement worden aangewezen dat voor de betrokken adsorptie verantwoordelijk is.

Gedurende de laatste tien jaren is, in verband met hun biologisch belang, een zeer uitvoerig onderzoek verricht naar de conformatie van aan vitamine-A nauw verwante verbindingen: ionylideencrotonzuur, vitamine-A-zuur, diketocaroteen en zijn dehydroderivaat. Reeds in een vroeger onderzoek had MacGillavry bevestigd dat in vitamine-A-zuur de geconjugeerde keten geheel trans is. In alle genoemde verbindingen, die een grote variatie in molecuulstapeling vertonen, blijkt deze keten voorts zwak gekromd, met de CH_3 -groepen aan de convexe zijde. Deze conformatie zal dus aan een

intramoleculair effect toegeschreven moeten worden, aan de sterische hindering tussen koolstofketen en aan gehechte CH₃-groepen; men kan verwachten dat zij in oplossing bewaard blijft. Daarentegen is de draaiingshoek van de cyclohexeenring om de C-C binding tussen ring en keten sterk variërend, hierin speelt de intermoleculaire wisselwerking een grote rol. Het gaat in ingenieuze structuurbepalingen - geen zwaar atoom, waarop de analyse gebaseerd kan worden -, wier resultaten, nauwkeurig verfijnd, zeer gedetailleerd vergelijkend bediscussieerd worden.

Eén van MacGillavry's publicaties behoort tot de meest geciteerden uit de gehele kristallografische literatuur: haar berekening van het verstrooiend vermogen van een groot aantal atomen op grond van het Hartree atoommodel; deze berekeningen zijn uitgevoerd in samenwerking met het Mathematisch Centrum. Grote dienst heeft MacGillavry de kristallografische wereld ook bewezen als Editor van Vol. III, *Physical and Chemical Tables*, van de International Tables for X-ray Crystallography. Eveneens een uitgave van de International Union of Crystallography is haar prachtige *Symmetry aspects of M.C. Escher's periodic drawings* (1965).

Lien MacGillavry had onder haar enthousiaste medewerkers steeds een aantal buitenlanders. Karakteristiek is haar virtuoze beheersing van het vak, waarmee zij onafgebroken haar medewerkers ter zijde staat. In het ontcijferen van geheimzinnige röntgenogrammen en raadselachtige Patterson diagrammen gelijkt zij haar zuster in die kunst, de Nobelprijswinnaar Dorothy Hodgkin. Zoals ik zelf, lang geleden, haar intense betrokkenheid en warme vriendschap dagelijks ervoer, zo is het gedurende meer dan dertig jaar haar leerlingen gegaan.

Deze medewerkers kunnen niet allen met name genoemd worden, men ziet echter de onderstaande lijst van bij MacGillavry bewerkte dissertaties. Eén uitzondering moet bij een beschrijving van het werk van dit laboratorium gemaakt worden voor A. Kreuger, die er een volstrekt unieke plaats had.

Op MacGillavry's veelzijdige gaven en interessen is herhaaldelijk een beroep gedaan (fig. 2). Zij was lid van het Executive Committee van de International Union of Crystallography. Vanaf 1961 is zij secretaris van de Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, waarvan zij in 1950 tot lid werd gekozen. Voorts is zij onder andere voorzitter van het 'Committee for the Award of International Fellowships' van de Int. Federation of University Women.

De oratie (1950) van Lien MacGillavry had tot titel: 'De kristallografie en haar beoefenaars'. Ieder die de zo uitzonderlijk erudite en innemende persoonlijkheid van de scheidende hoogleraar niet zelf kent leze dit meesterwerkje.

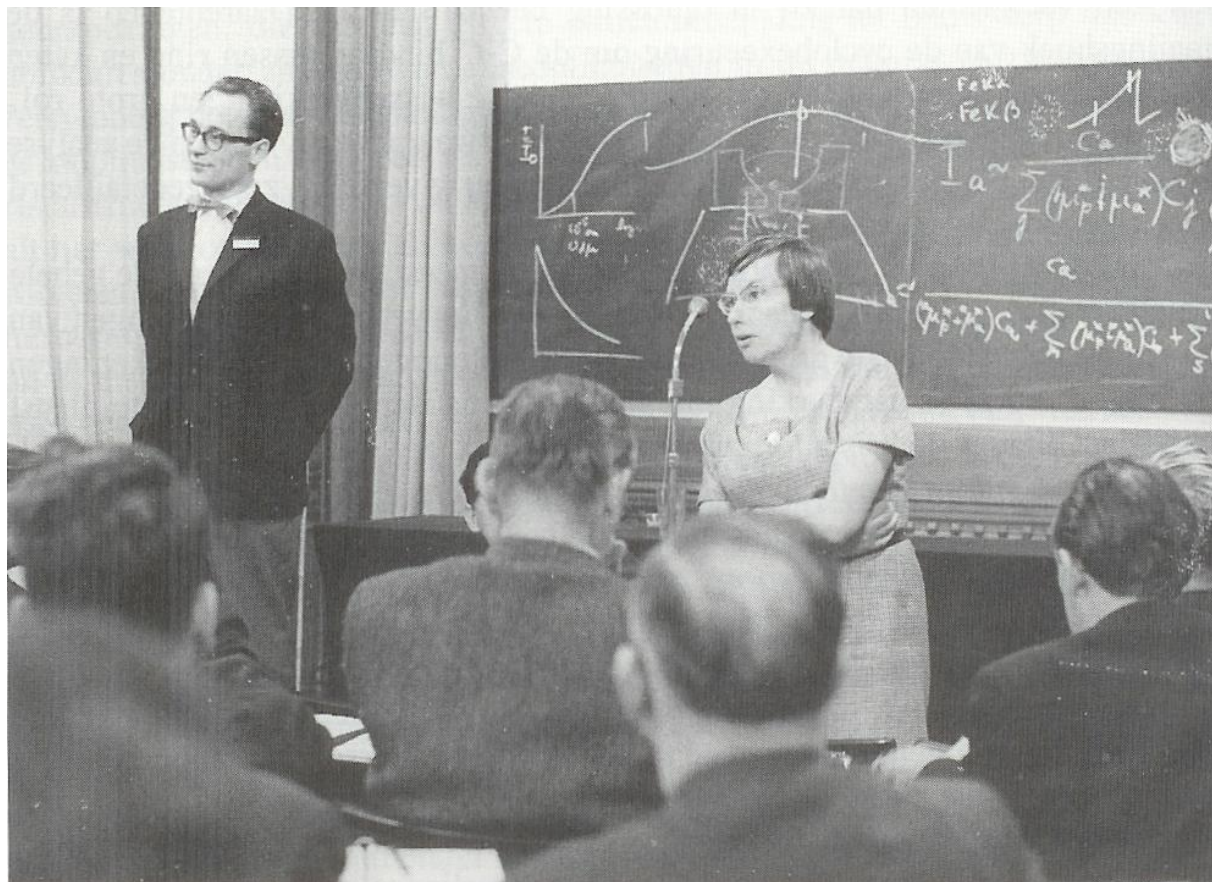


Fig. 2. Als discussieleidster.

Lijst van dissertaties

H.C.J. de Decker, *Phosphorpenoxyde* (Utrecht, 1941)

R. Westrik, *Physisch-chemische onderzoeken over zwaveltrioxyde* (Amsterdam, 1941)

J.W. Boon, *Structuuronderzoek bij enige permutoïde reacties, voornamelijk die uitgaande van KFeS_2* (Amsterdam, 1946)

P.A. Renes, *De kristalstructuren van aluminiumchloride, -bromide, -jodide en galliumchloride* (Amsterdam, 1946)

C. Romers, *Ammoniumtetrametafosfaat* (Amsterdam, 1948)

C. Brink, *Röntgenographisch onderzoek van complexe verbindingen tussen twee eenwaardige halogeniden* (Leiden, 1950)

K. Eriks, *De kristalstructuren van N_2O_5 en $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SO}_3$* (Amsterdam, 1952)

J.A. Goedkoop, *Theoretical aspects of X-ray crystal structure analysis* (Amsterdam, 1952)

J.W.M. Steeman, *De constitutie van enige nitreerzuren* (Amsterdam, 1953)

P.B. Braun, *The crystal structures of a new group of ferromagnetic compounds* (Amsterdam, 1956)

E.L. Eichhorn, *Structural studies of some vitamin A and some pyridine-N-oxide derivatives* (Amsterdam, 1956)

B.O. Loopstra, *X-ray and neutron diffraction investigation of calcium hypophosphite and phosphorous acid* (Amsterdam, 1958)

E. Fischmann, *Monoöximen van p-chloor en p-broomtoluchinon* (Leiden, 1959)

Ph. Coppens, *Structure and light sensitivity of the crystals of some aromatic nitro compounds* (Amsterdam, 1960)

D. van der Helm, *The crystal and molecular structures of rhodanine and the chelate iron cupferron* (Amsterdam, 1960)

J.H. Palm, *Habit modification in the system rocksalt-urea-water* (Amsterdam, 1962)

C.H. Stam, *De kristalstructuur van een trikliene modificatie van vitmamine-A-zuur* (Amsterdam, 1963)

A.L. Veenendaal, *De kristalstructuur van orthoftaalzuur bij -150 °C* (Amsterdam, 1963)

J.M. van den Berg, *Structural investigations on some inorganic compounds with reference to cation bonding* (Leiden, 1964)

F.C. Mijlhoff, *Some physical properties and structures of selenium trioxide* (Amsterdam, 1964)

J.C.J. Bart, *The crystal structures of canthaxanthin and 15,15'-dehydrocanthaxanthin* (Amsterdam, 1967)

M.G. Northolt, *X-ray crystallographic studies of two oligomeric models of linear polymers* (Amsterdam, 1968)

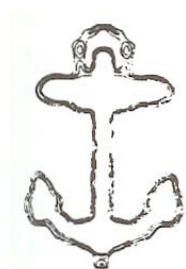
H. Schenk, *Automation of the symbolic addition method. Application to some compounds from the Vitamin-A chemistry* (Amsterdam, 1969)

G.W. Stephan, *De kristalstructuur van enige magnesiumcarbonaten* (Amsterdam, 1970)

H. van der Meer, *Heavy atom crystal structures Interpretation of the Patterson function by computer* (Amsterdam, 1971)

B. Koch, *On the crystal and molecular structure of two Vitamin-A-related compounds. Cis β -ionylidene acetic acid* (Amsterdam, 1972)

J.A. Goedkoop, Petten (NH) over Caroline MacGillavry



Dit contourdiagram (uit Ray Pepinsky (Editor), *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, Pennsylvania State Colleges, State College, Pa, 1952) werd geproduceerd door X-RAC, het einde van alle analogon fourier-synthese machines,

door Ray Pepinsky in 1949 gebouwd in Auburn, Alabama. Caroline MacGillavry (toen helemaal op zijn Engels uitgesproken) was gedurende het laatste stadium daarbij betrokken en zij programmeerde het anker, dat bij de officiële ingebruikneming op het beeldscherm verscheen ter ere van de geldgever, het Office of Naval Research. Het getuigt van haar speelse geest en haar gevoel voor vorm, die zo expliciet blijken uit haar boek over Escher's tekeningen, maar die vaak impliciet een rol speelden in haar kristalstructuur bepalingen. Het markeert ook het begin van de weg die zij toen voor een aantal van haar leerlingen baande naar de VS, waar sommigen bleven en waarvan de overigen met aanzienlijk verruimde blik terugkwamen. Welke symbolische betekenis zij op dit moment aan het anker wil toekennen, dat zij aan haar zelf overgelaten.

A. Kreuger over Caroline MacGillavry

40 jaar werkte ik daar, in hetzelfde lab., in dezelfde kamer. Eerst voor Prof. J.M. Bijvoet en dan voor Prof. C.H. MacGillavry. De nu in de mode zijn democratie aan de universiteiten, was daar al die jaren al heel gewoon. Onze boterham werd gezamenlijk met 'de baas' aan één tafel gegeten en de gesprekken waren interessant en veelzijdig. Aan deze tafel vooral bleek mij de ongelooflijk scherpe geest en de veelzijdigheid van deze vrouw, en ik heb het gevoel dat ik buiten de vele lessen over kristallografie (reflecties Kreuger, geen reflexen!) veel van haar geleerd heb. Van haar leerde ik na te denken, alvorens mijn (ondeskundige) mening te zeggen. Jammer dat zoveel weten, in één persoon opgestapeld, nu teruggetreden is.

J.L. de Vries over Caroline MacGillavry

Het tijdvak, waaraan ik terugdenk, was maar kort, 1946-1954; maar wel belangrijk. Een groei van conservatrice, via lectrice tot hoogleraar; voor kristallografie van het vrolijke kinderspel tot de automatische structuurbepaling. De Amsterdamse School kenmerkte zich door het speelse element en de intuïtieve benadering. Het spel: de Kleurenvlinger; de labkat midden in een chelaatstructuur; de praktische studie, na een röntgencursus, van andere dan röntgenfilmen inbegrepen de cuprierooster-trappen. Maar ook de intuïtie bij het interpreteren van wazige Patterson en Fourierdiagrammen en bij het inpassen van modellen. Om het belang hiervan te symboliseren werd indertijd de 'Shmoo' gekozen tot embleem van oud-leerlingen. Wat we in deze jaren ook op dit gebied leerden, zullen we ons blijven herinneren; gelukkig kwam dit ook in later samenwerking tot uiting, wat tot grote dankbaarheid stemt.

E.L. Eichhorn over Caroline MacGillavry

Je zou natuurlijk boekdelen kunnen schrijven over de intieme sfeer waarin op de Nieuwe

Prinsengracht kristallografie werd bedreven, en over de persoonlijke stijl van de prof. die een ieder die bij haar kwam werken zeer spoedig lid maakte van een gezellig werk-familie. Als ik na al die jaren welke mij van direct contact met het lab scheiden zou moeten uitleggen wat ik het meest heb bewonderd in mijn mentor, dan is het waarschijnlijk, naast het glasheldere inzicht in haar eigen vak, in de methodiek van structuuronderzoek, haar veelzijdigheid en de menselijke belangstelling in haar omgeving, haar studenten, het laboratoriumpersoneel en de poes! En ook dit bewust verscherpte instinct om uit grote en schijnbaar verwarrende massa's gegevens het juiste antwoord, de passende oplossing te halen; en zo nu en dan het enige foutje.

Donald W. Smits over Caroline MacGillavry

Tot de organisaties, die professor MacGillavry dank verschuldigd zijn voor haar actieve participatie in hun werk, behoort zeker de International Union of Crystallography. Onmiddellijk vanaf de oprichting van deze Union in de zomer van 1948 in Cambridge, Mass., heeft zij in verscheidene functies haar kennis en werkkraft ter beschikking van deze internationale gemeenschap van kristallografen gesteld. De eerste taak, die zij op zich nam, was het lidmaatschap van de Commissie voor de International Tables for X-ray Crystallography, met speciale verantwoordelijkheid voor deel III, Physical and Chemical Tables, waarvoor zij, tezamen met G.D. Rieck, de redactie voerde.

Betrekkelijk kort na de verschijning van dit standaard werk in juni 1962 werd professor MacGillavry nogmaals bereid gevonden een belangrijk publikatie voor de Union te verzorgen, namelijk de monografie *Symmetry Aspects of M.C. Escher's Periodic Drawings*, die in 1965 het licht zag. Van de andere functies, waarin professor MacGillavry aan het werk van de Union heeft deelgenomen, moet naast het lidmaatschap van enkele programma commissies voorsymposia en congressen, in het bijzonder haar lidmaatschap van het Executive Committee van 1954 tot 1960 worden genoemd. Van de vele Executive Committee leden, die ik als Algemeen Secretaris van de Union gedurende 12 jaar heb meegemaakt, behoorde zij tot diegenen, die dit lidmaatschap niet als een soort erefunctie beschouwden, doch die daadwerkelijk actief in de discussies en de - vaak omvangrijke - correspondentie deelnamen.

Gaarne maak ik van deze gelegenheid gebruik om haar nogmaals te bedanken voor de steun, die ik persoonlijk vooral gedurende de beginperiode van mijn secretariaat van haar heb ondervonden. Ik moge hieraan toevoegen er zeker van te zijn dat ook de toenmalige achtereenvolgende Presidenten, Dr. R.W.G. Wyckoff van 1954 tot 1957 en professor J. Wyart van 1957 tot 1960, eveneens veel van haar bijdrage in het werk van het Executive Committee hebben geprofiteerd, en, evenals de andere leden van het Executive Committee, haar humor en spontaniteit tijdens de soms langdurige zittingen zeer hebben gewaardeerd.

De medewerkers van het Laboratorium voor Kristallografie over Caroline MacGillavry

Als mensen vergeleken mogen worden met kristallen, dan is onze professor een ‘veelling’ kristal. Het valt niet mee om deze hoogleraar met haar veelzijdige, briljante geest te beschrijven. Veelzijdig is zij binnen haar vak: afleiding van moeilijke formules, een uitgebreide kennis van vakliteratuur; al kijkend naar een Weissenberg kon zij soms de kristalstructuur in principe oplossen. Maar ook veelzijdig buiten haar vakgebied: liefde voor muziek (kwartet spelen op ‘t lab), literatuur (citaten uit het hoofd), grote kennis van planten en dieren. Dit alles maakt het voor ons als simpele ‘eenlingetjes’ soms moeilijk haar te volgen. Begrijpelijk dat die ene functie op ons lab, dat onder haar leiding zelfstandig werd, haar niet volledig kon binden: zij leverde haar bijdragen op verschillende gebieden in wetenschap en maatschappij. Nu gaat zij met emeritaat, maar als wij in de komende jaren een Patterson proberen te ontrafelen, zal het zijn alsof Mac óver onze schouders meekijkt; dit als variant op haar eigen ondervinding toen háár leermeester naar Utrecht was vertrokken. We weten dat zij niet iemand is om stil te zitten en we hopen dat zij nog lang actief mag blijven, maar toch ook van haar rust zal kunnen genieten.

Dit artikel kwam een dag eerder uit dan haar afscheidsrede (11 maart 1972), als hoogleraar aan de Universiteit van Amsterdam, die we hier laten volgen.

Verantwoording

Aangekomen aan het eind van mijn - althans officiële - wetenschappelijke loopbaan, stel ik mijzelf de volgende vragen:

1. Wat heb ik voor de wetenschap betekend?
2. Wat heeft de wetenschap voor mij betekend?
3. Wat is de betekenis van mijn specialisme, de kristallografie voor de wetenschap?

Ik wil graag in dit laatste college-uur mijn antwoorden op deze drie vragen behandelen.

1. Wat heb ik voor de wetenschap betekend?

Mijn antwoord moet zijn een verantwoording, onder andere van het geld dat de gemeenschap in mij heeft geïnvesteerd. U, als deel van die gemeenschap, heeft het recht deze verantwoording van mij te ontvangen. Daarbij moet ik u helaas af en toe met definities vervelen. Dat is nodig omdat er vaak zo rommelig over ‘de wetenschap’ gepraat en geschreven wordt. B.v. kunt u soms in één zin lezen dat wetenschap ons inzicht in de natuur verwijdt, dat wetenschap ons auto's, kunstmest en radio's verschaft, dat de wetenschap ons milieu bederft, en dat de wetenschap middelen moet vinden om dat weer goed te maken (1). Enig inzicht dat het hier om geheel verschillende aspecten en gebieden van wetenschap gaat, schijnt bij zulke scribenten niet te bestaan. In dit college beperk ik

mij tot dat deel van de wetenschap waar ik me zelf mee bezig gehouden heb: onderwijs en onderzoek in een klein stuk van de chemie en een wat groter stuk kristallografie, en wel voornamelijk het laatste. Wat onderzoek betreft, is er sinds kort een nieuw modewoord: ‘grensverleggend’ onderzoek. Dat wordt als het hoogste beschouwd, zowel ideëel als financieel; dus pretendeert iedereen daar druk mee bezig te zijn. Men kan zich echter afvragen: ‘welke grenzen worden verlegd’. Daar zijn m.i. drie verschillende antwoorden op te geven. Bedoeld schijnen te zijn: de grenzen van de wetenschap zelf. Ik heb het voorrecht gehad te studeren in de tijd dat de grenzen van de klassieke fysica werden doorbroken: 1925, de geboorte van de kwantum-mechanica. Daar ik deze grootste grensverschuiving in mijn meest ontvankelijke jaren heb beleefd, weet ik dat mijn eigen prestaties in dit opzicht niet hoog aan te slaan zijn: hier en daar een kleine grenskorrektie, zoiets als Elten en Tudderen in 1945, of het invullen van een aantal witte plekken op de kaart, enclaves in het in grote trekken verkende terrein. Die witte plekken ontstaan vanzelf wanneer de grote pioniers in onbekende gebieden doordringen. De minder groten kunnen dan aardig werk doen; ik meen dat ik daar een redelijke bijdrage aan heb geleverd. Grensverleggend onderzoek zou ook kunnen betekenen: werk waarbij je je eigen grenzen verlegt. Dat moet je natuurlijk doen, tot het laatst van je aktiviteit, anders wordt je werk louter routine. Bovendien is dit voortdurend verwijden van je eigen horizon noodzakelijk voor de grote taak, die je als onderwijzer hebt: het verleggen van de grenzen van je studenten en medewerkers. De scheiding tussen ‘grensverleggend’ onderzoek, en onderzoek dat alleen voor het onderwijs belangrijk is, heeft dus geen zin als men niet behoorlijk definieert om welke grenzen het gaat: die van de wetenschap, die van de docent of die van de onderwijs-ontvanger.

Daar komt nog bij dat men studenten heel goed kan betrekken bij het uitvoeren van bovengenoemde grenskorrektes van de wetenschap, en bij het invullen van de witte plekken op de kaart. *Hun* grenzen worden dan meteen een flink eind verschoven en ze ondervinden daarbij iets van de pionierssensatie, die voor de wetenschapbeoefenaar de grootste beloning voor zijn inspanning is.

2. Wat heeft de wetenschap voor mij betekend?

Die betekenis ligt niet alleen in de triomf van het vinden, maar ook, misschien nog meer, in het proces van het zoeken. Het is heel boeiend, het gevoel te hebben iets op het spoor te zijn. Dat ‘iets’ kan zijn een inzicht nieuw voor jezelf, misschien zelfs nieuw voor de wetenschap. Het kan ook zijn een nieuw, elegant bewijs voor een allang bekende stelling; of een samenhang tussen verschillende takken van wetenschap die je duidelijk wordt wanneer je denkwijzen en denkmodellen (2) uit je eigen vak elders geheel onverwacht ontmoet en herkent. Dit zijn allemaal pure, primaire vreugden. Daar wil je dan anderen ook in laten delen: zo kom ik tot de secundaire bijdragen van de wetenschap aan de inhoud van mijn leven: leerlingen en vakgenoten, in binnen- en buitenland.

Een wijd vertakt net van vriendschapsbanden over de gehele wereld, waardoor ik tegen Kerstmis wel heel veel brieven moet schrijven. Deze menselijke kontakten hebben mijn leven bijzonder verrijkt. dat veel oud-leerlingen en medewerkers, zelfs sommigen van ver

weg, hier zijn gekomen voor deze gelegenheid, verheugt mij dan ook zeer; het geeft mij het gevoel dat ik ook voor hun wat heb kunnen betekenen.

3. Wat betekent de kristallografie, als apart onderzoeksgebied en aparte denkwijze, voor de wetenschap als geheel?

Dit is een vraag die ook anderen, speciaal diegenen die zich met het wetenschapbeleid van deze universiteit bezighouden, zich hebben moeten stellen, toen ik had aangekondigd, mij terug te willen trekken. Overwogen diende te worden, hoe het nu verder met het laboratorium voor kristallografie en zijn staf moest gaan. Dat zowel de subfakulteit scheikunde als de fakulteit van wiskunde en natuurwetenschappen zich uitgesproken hebben voor een nieuwe hoogleraar in de kristallografie zie ik als een teken dat wij, de staf van het laboratorium, onze taak binnen de fakulteit naar behoren hebben vervuld en aan onze opdracht een zinvolle inhoud hebben gegeven. Desondanks wil ik trachten, een expliciet antwoord op de vraag naar de betekenis van het vak kristallografie te geven.

Daar is ten eerste zijn logische opbouw. De wiskundige grondbeginselen der symmetrie, inclusief de periodiciteit, vormen het geraamte, dat bekleed is met het levende weefsel van fysica en chemie. Onze meest gebruikte onderzoeksmethode, bestudering van de buigingseffecten van röntgenstraling door kristallen, geeft directe, kwantitatieve en nauwkeurige resultaten en laat veel minder ruimte voor spekulatieve interpretatie dan sommige andere methoden voor het onderzoek der materie. Edukatief vind ik dit ook van groot belang. In de kristallografie kan de student stap voor stap een logisch betoog volgen, gebaseerd op een klein aantal grondbeginselen die van een overzichtelijk feitenmateriaal rekenschap geven. Voorts acht ik de training in de kristallografie uitermate nuttig voor het leren denken in driedimensionale structuren. Onlangs is in *Science* een artikel (3) verschenen waarin met voorbeelden werd aangetoond hoezeer het schematiseren op het tweedimensionale papier en het bekijken van zeer dunne, en daardoor in feite ook tweedimensionale, coupes in licht- en elektronenmikroskoop de onderzoeker konditioneert tot denken in een ruimte, die één dimensie minder bevat dan de voorwerpen van zijn onderzoek. Dit heeft in een aantal gevallen geleid tot hardnekkige totaal onjuiste interpretaties van de waarnemingen. Hoewel Van 't Hoff al bijna honderd jaar geleden de derde dimensie in de chemie heeft geïntroduceerd, staan er nog dikwijls heel zonderlinge platte zogenaamde structuurformules in chemische handboeken en publikaties. Is het symbolisch dat Van 't Hoff's borstbeeld te groot is voor de plaats waar het is opgesteld: in de vestibule van het laboratorium dat voor hém werd gebouwd?

De kristallograaf daarentegen is wel gedwongen in de driedimensionale ruimte te werken en dus te denken. Ik meen dat dit voortdurend activeren van het ruimtelijk denken de belangrijkste bijdrage van de kristallografie tot de natuurwetenschappen is. Hier staat tegenover dat de kristallograaf gemakkelijk in de verleiding komt, zich van de materie een te statisch beeld te vormen. Tijd en beweging, die voor de spektroskopisten en ook voor de synthetici zo belangrijk zijn, spelen in het denken van de kristallograaf een te kleine rol. Rooster- en molekuultrillingen, evenals konformatiewanorde, zijn wij geneigd als vervelende komplikaties te beschouwen, die onze statistisch geïnterpreteerde resultaten

onnauwkeurig maken. Daarom is het vooral voor de chemische kristallograaf zo belangrijk, het contact met de ‘echte’ chemici te onderhouden. Daarom ook verheug ik mij er op, dat een nauwere samenwerking met het reaktorcentrum in Petten binnenkort wel gerealiseerd zal worden. Diffractie van neutronen geeft veel betere mogelijkheden dan die van röntgenstralen, de bewegingspatronen van atomen in kristallen expliciet te bestuderen. Ook bijvoorbeeld magnetische structuren zullen dan in het kristallografische laboratorium aandacht kunnen krijgen. Maar ik wil hier niet voorbarig op in gaan; daar zal naar ik hoop spoedig op meer deskundige wijze over gesproken kunnen worden.

U zult zich afvragen, of de verantwoording die ik u gegeven heb wel alle hoofd-aspekten van de wetenschap en in het bijzonder van de kristallografie omvat. Het antwoord is neen. Wetenschap, en in het bijzonder natuurwetenschap, heeft behalve kulturele en edukatieve ook sociale en economische kanten (4). Ik heb alleen maar over de kulturele en edukatieve aspecten van mijn vak gesproken, terwijl het in de mode is, vooral naar de sociaal-economische gevolgen te kijken. Wat betreft de kristallografie gaapt tussen de zogenaamde zuivere wetenschap en haar maatschappelijke gevolgen een vrij brede kloof. Die wordt wel overbrugd; bijvoorbeeld via de fysica van de vaste stof en de elektronica belandt men bij dingen als geïntegreerde schakelingen; via polymeerchemie bij de technologie van de kunstvezels. Met deze bruggen heb ik me te weinig beziggehouden om me nu nog naar de andere kant van de kloof te begeven. Wie mij kent, weet dat ik toch niet ben wat door sommige taal- en denkkundig weinig begaafden met het woord ‘vakidioot’ betiteld wordt, een contradictio in terminis. Op maatschappelijk gebied heb ik wel wat gedaan, maar dat hoort in dit betoog niet thuis.

Om Old mother Grogan te parafraseren: ‘When I makes science I makes sociology’. Zoals u in Ulysses van James Joyce kunt nalezen (5), is het antwoord daarop: ‘Begob Ma’am, Godsend you don’t make them in the same pot’. Aan diegenen die er inderdaad een potje van maken, zou ik in overweging willen geven dat het logische verstand een betere invariant is dan maatschappelijke idealen en principes. Het bewijs voor deze stelling vindt u op elk internationaal wetenschappelijk kongres, waar blijkt dat de onderzoekers, ongeacht hun leeftijd, nationaliteit en politieke overtuiging, elkaar op basis van het logisch denken zeer goed verstaan.

Als onderwijzer ben je je bewust dat je werkt niet alleen voor het heden, maar via je leerlingen ook voor de toekomst. Daarom is het je belangrijkste taak, de invariant, het logisch denken, zo goed mogelijk in je leerlingen te ontwikkelen. Het mooie van onderwijzen is nu, dat daarvoor nodig is het ontwikkelen van die onbetrouwbare, door vaak ongekende factoren gedetermineerde grootheid, de gevoelsrelatie tussen mens en medemens. Het is deze relatie die ons hoogste goed is.

Noten

1. Voorbeeld: Raad van advies voor het Wetenschapsbeleid: *Enige algemene beschouwingen inzake het Wetenschapsbeleid*. ‘s Gravenhage, 16 september 1971, p. 2. ‘Zo veroorzaakt de wetenschap soms ontwikkelingen, waarvan men zich met bezorgdheid

afvraagt of een ongestoorde voortzetting wel in het belang van de mensheid is; in andere gevallen is het alleen de wetenschap die in staat moet worden geacht de ontwikkelingslijnen fundamenteel om te buigen. Maar tegelijkertijd is de wetenschap het hulpmiddel om inzicht te krijgen in deze ontwikkelingen en om modellen op te stellen die, rekening houdend met de mogelijke wisselwerking, leiden tot inzicht in de consequenties van alternatieve beslissingen voor de toekomst’.

2. Bijvoorbeeld het begrip symmetrie, of de bewerking genaamd ‘fourier-transformatie’.

3. H. Elis, *Science* 174 p. 993-1000 (1971).

4. Zie bijvoorbeeld G.A. Kolstad, *Physics Today*, February 1972, p. 23.

5. Ed. Vintage Books (1966) p. 12.

Dan nog het bericht dat haar leerling en indirecte opvolger Henk Schenk bij haar 85ste verjaardag in het Chemisch Weekblad van 19 januari 1989 schreef

Professor Dr. Carolina H. MacGillavry, één van de ereleden van de KNCV, wordt aanstaande zondag 85 jaar. Zij leidt nog steeds een leven vol wetenschap en wetenschappelijke interesse en heeft veelvuldig contacten met wetenschappelijke kennissen over de gehele wereld.

Persoonlijk ken ik haar iets langer dan 25 jaar, want als Kristallograaf ben ik in haar lab geboren in de strenge winter van 1963, en ik kan zeggen, dat wat ik altijd het meest in haar gewaardeerd heb: haar heldere kijk op alle zaken zowel menselijke als wetenschappelijke in die tijd nauwelijks veranderd is. Zij heeft grote verdiensten voor zowel de wetenschap als de organisatie daarvan. Zij is niet alleen lid van de Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, maar was daarvan ook meer dan tien jaar secretaris. Zij was niet alleen wetenschappelijk actief als kristallograaf, maar zat ook in het bestuur van de International Union of Crystallography, en is niet voor niets erelid van onze vereniging.

Haar bijdragen aan de kennis op haar vakgebied zijn vele en betreffen zeer verschillende onderwerpen. Bijvoorbeeld werkte ze reeds voor de oorlog aan het meten van fases, nog steeds een ‘hot item’. De Nobel-laureaat Jerome Karle vermeldt in elk overzichtsverhaal over Directe Methoden dat de observatie waarmee Herbert Hauptman en hijzelf hun opmars naar de Nobel-prijs begonnen, onafhankelijk ook door Carolina (of Mac, zoals ze onder haar leerlingen gewoonlijk wordt genoemd) was gemaakt. In de tijd dat ikzelf op haar lab begon was het hoofddoel méér te begrijpen van de structuur van vitamine A en dat is door een stuk of 20 structuurbepalingen in een tijd, dat dat nog niet zo vanzelfsprekend was als nu, uitstekend gelukt. Tegenwoordig is ze met veel plezier actief op het gebied van de symmetrie (fig. 3).

Altijd waren er buitenlanders op het lab aanwezig: met een Italiaan, nog steeds een van mijn beste vrienden, startten wij in mijn studententijd iedere maandag het werk met zingen onder begeleiding van de mechanische reken- en telmachines. Sinds twee jaar bestaat de stichting voor Crystallographic Studies die jaarlijks een stipendium toekent,

waarmee veelbelovende jonge buitenlandse wetenschappers uit één van de niet rijke landen een of twee jaar in Amsterdam hun studie voortzetten. Wij zijn er trots op dat 'Mac' de stichting toestemming gaf dit stipendium naar haar te vernoemen: het Carolina H. MacGillavry stipendium.



Fig. 3. Met Escher.

Tot slot nog enige informatie, die de redactie ontving van haar medewerkster Dr. Beatrix Koch, die ook MacGillavry's biografie samenstelde

Van Professor MacGillavry is bekend dat zij naast haar wetenschappelijke activiteiten (fig. 4) ook maatschappelijke functies heeft vervuld.

Zo is zij onder meer jarenlang als voorzitter van een Medisch-opvoedkundig Bureau zodanig actief geweest in de '60 en '70 jaren dat zij tot Erelid van der Amsterdamse Vereniging tot Oprichting en Instandhouding van deze bureaus werd benoemd.

Voor de Vereniging van Vrouwen met Academische Opleiding heeft zij zich verdienstelijk gemaakt als voorzitter van de Committee for the Award of International Fellowships (Int. Federation of University Women, omstreeks 1960) en in de periode 1968-1974 als lid van het Bestuur van de Stichting Fonds Doctor Catharine van Tussenbroek, een beurzen-fonds voor Nederlandse academisch-opgeleide vrouwen.

Ook bestaat er een naar haar vernoemd stipendium voor vakgenoten. Tevens zij vermeld dat in verband met deelname der Nederlandse kristallografen aan de International Union, alsmede ter verkrijging van de benodigde gelden voor de doorgaans zeer dure röntgenanalytische apparatuur in Nederland de Stichting FOMRE (Fundamenteel

Onderzoek der Materie met Röntgen- & Elektronenstraling) werd opgericht, waaraan Prof. MacGillavry veel heeft bijgedragen en waarvan zij tot 1972 voorzitter is geweest.

Zeven van haar 28 promovendi werden hoogleraar.

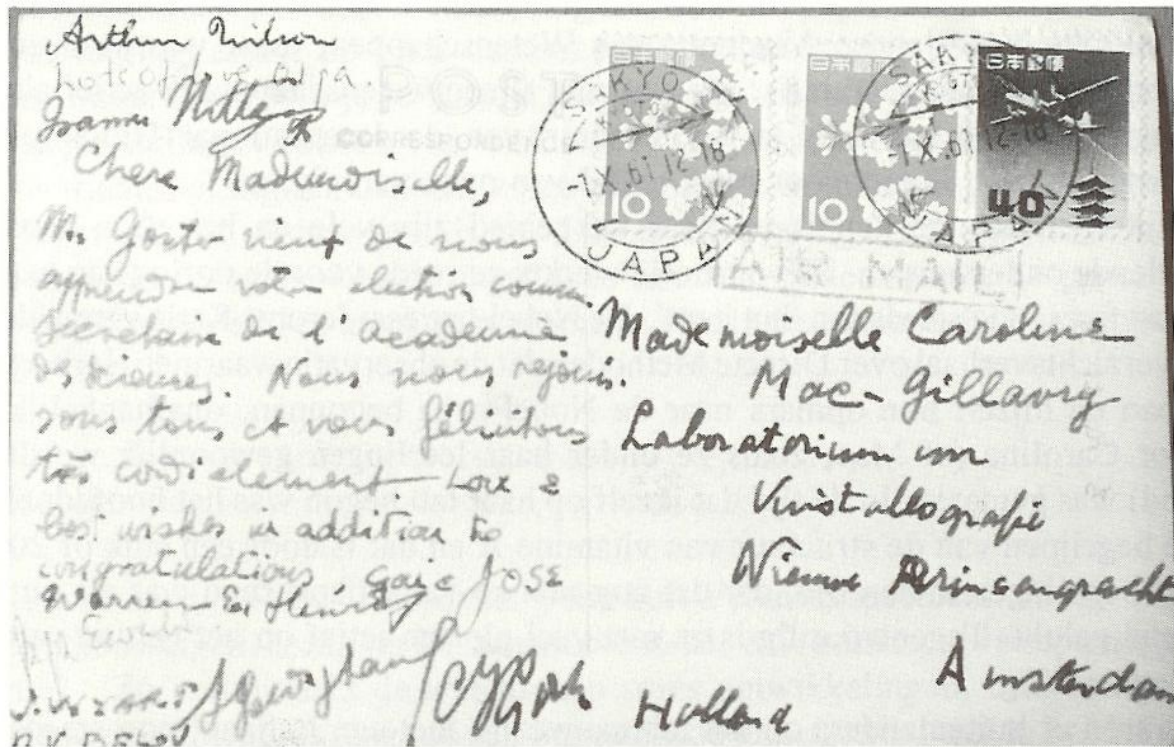


Fig. 4. Felicitatie uit Kyoto in verband met benoeming tot secretaris van de Afdeling Natuurkunde van de KNAW, postdatum 1 oktober 1961 getekend door:
A.J.C. Wilson, Olga Kennard, Isamu Nitta, Gai & José Donnay, B.E. Warren, N.F.M. Henry, P.P. Ewald, S. Goldsztaub, J. Wyart, N.V. Belov, C.J. Gorter.