

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 8

Henk Schenk
Kristallografie

(Oorspronkelijke pagina's: 165-175. Noten: 357-359)

8. Kristallografie

Henk Schenk

INLEIDING

De driedimensionale bouw van de materie heeft lang voor het begin van de vorige eeuw de wetenschap geïntregeerd. Modellen voor de ruimtelijke structuur van kristallen werden opgesteld, maar konden niet geïnterpreteerd worden. Dat veranderde toen in 1912 M.T.F. von Laue en zijn medewerkers de diffractie van röntgenstralen aan kristallen ontdekten en W.H. Bragg zijn fameuze wet afleidde. Dit opende de mogelijkheid om uit diffractie-experimenten de elektronendichtheid te berekenen.¹

Het is evenwel niet zo dat uit zo'n experiment direct de driedimensionale afbeelding van de elektronendichtheid volgt. Bij een diffractie-experiment valt een evenwijdige bundel monochromatische röntgenstralen op een kristal. Het kristal kan nu in alle oriëntaties gezet worden ten opzichte van de opvallende bundel en daarbij treedt af en toe diffractie op. Er ontstaat dan door interferentie een bundel die een afbuigingshoek met de invallende bundel maakt. De intensiteit daarvan kan worden gemeten. Deze is evenredig met de amplitude van een vlakke elektronendichtheidsgolf en de periodiciteit ervan is een functie van de afbuigingshoek (wet van Bragg). Het experiment resulteert dus in kennis over een groot aantal dichtheidsgolven met alle mogelijke oriëntaties, meestal 25 tot 100 keer zoveel als er atomen in het molecuul zijn. Helaas geeft het experiment geen informatie over de plaats van de maxima van de dichtheidsgolven met betrekking tot de gemeenschappelijke oorsprong. Als dit zogenaamde 'faseprobleem' is opgelost, met andere woorden elke dichtheidsgolf op de juiste plaats is gezet, kan de elektronendichtheid worden gevisualiseerd.

Kristallografisch methodenonderzoek heeft zich intensief bezig gehouden met het oplossen van dat faseprobleem. Daarbij mocht men niet uit het oog verliezen dat de uiteindelijke elektronendichtheid ook nog moest worden berekend. Aan de hand van het volgende voorbeeld kunnen de vele praktische moeilijkheden worden geïllustreerd: een kristallijne stof van een molecuul met twintig atomen geeft in een diffractie-experiment al snel een resultatenreeks bestaande uit 1000 intensiteiten. Voor de 3D-afbeelding moet dan voor 10.000 plaatsen een fouriersommatie met 1000 termen worden uitgerekend. In het pre-computertijdperk was dat een hels karwei, maar in het tijdvak tussen 1945 en 1980 zorgde een stormachtige ontwikkeling ervoor dat hier nu geen rekening meer mee gehouden hoeft te worden. De snelle opkomst van de computer maakte steeds ingewikkelder rekenwerk mogelijk in steeds kortere tijd.

De kristallografie heeft zich tot een volwassen wetenschap ontwikkeld, waarin een veelheid

van onderwerpen wordt onderzocht met röntgen- en elektronenstralen en neutronen. Een congres van de International Union of Crystallography (IUCr) heeft doorgaans meer dan 200 verschillende onderwerpen op het programma staan. Het gaat niet alleen om de structuur zelf, maar ook om *real-time* structuurveranderingen in bijvoorbeeld materialen, om structuur-activiteitsrelaties, en om apparatuurontwikkeling. Ook zeer grote virusstructuren, kleine structuren uit poedergegevens, motoreiwitten en intercalaten, *real-time* vaste stof reacties en toepassingen van polymorfisme, komen tijdens deze congressen aan bod. Een veelheid van interessante onderwerpen, kortom, die op atomaire schaal bestudeerd kunnen worden.

De Nederlandse bijdrage aan de ontwikkeling van de kristallografie is niet gering geweest. In 1945 werkten in Nederland twee van de beste kristallografen ter wereld: J.M. Bijvoet en C.H. MacGillavry. Onder hun bezielende leiding ontwikkelde de röntgenkristallografie zich voorspoedig, zoals we hieronder zullen zien. Daarnaast besteed ik aandacht aan de opkomst van een Nederlandse kristallografische instrumentenindustrie, aan de grote invloed die de computerrevolutie had op de kristallografie, en aan de groeiende samenwerking binnen de internationale kristallografische gemeenschap. Deze telde in 1945 ongeveer duizend leden, maar groeide in de daaropvolgende 35 jaar uit tot het tienvoudige. Internationale samenwerking is dan sterk afhankelijk van een goede organisatie. De kristallografie koos er in 1946 voor een 'Union' op te richten in het kader van de International Council of Scientific Unions (ICSU). Nederlanders speelden in die International Union of Crystallography een belangrijke rol.

DE NEDERLANDSE KRISTALLOGRAFIE EN DE UTRECHTS-AMSTERDAMSE SCHOOL

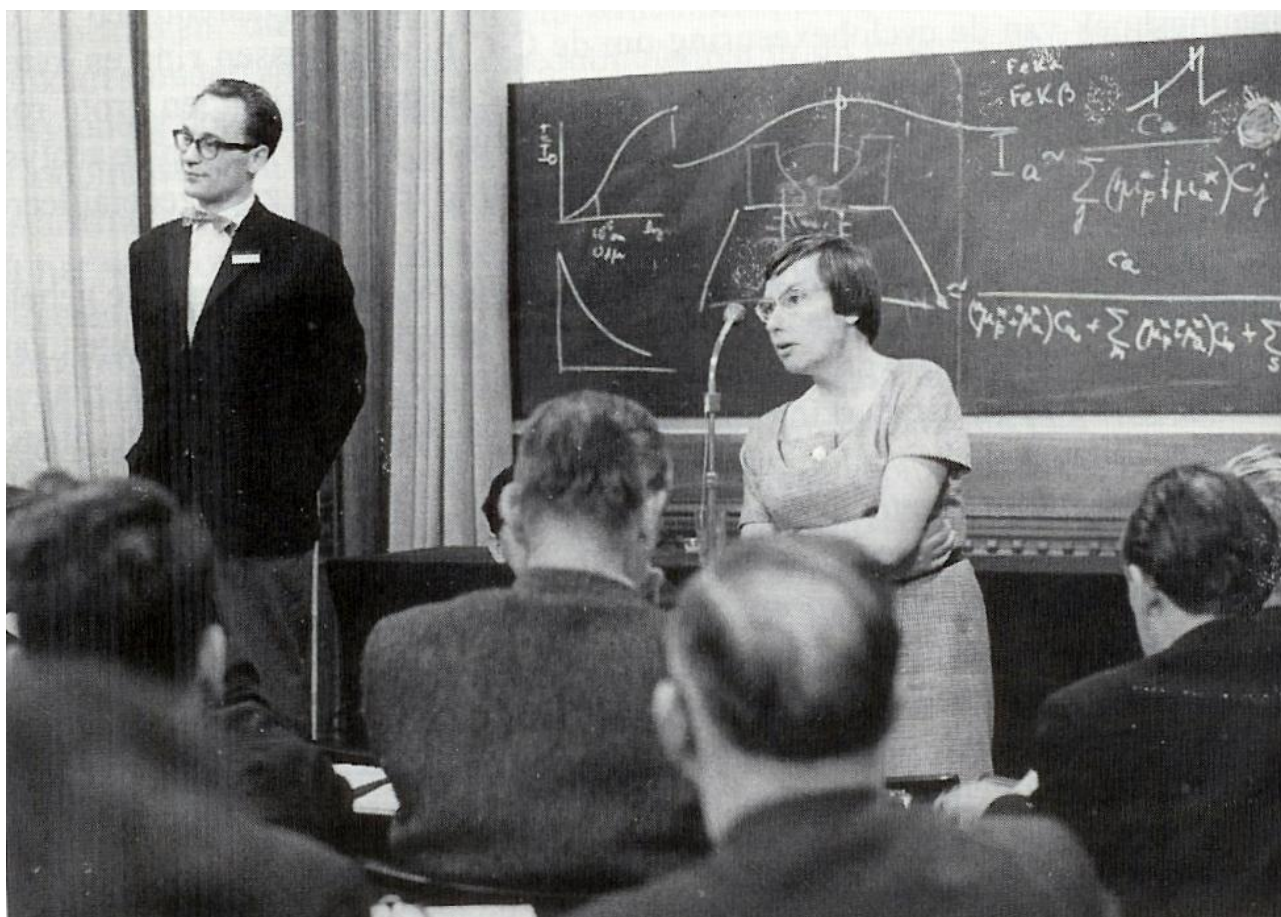
De ontwikkeling van de kristallografie in de periode 1945-1980 is sterk verbonden met het werk van Bijvoet en zijn leerlingen.² Zij vormden de zogeheten Utrechts-Amsterdamse school. Bijvoet werd in 1929 in Amsterdam benoemd tot lector in de kristallografie en thermodynamica. Hij was een zeer goede docent en gebruikte moderne röntgendiffractietechnieken voor zijn onderzoek. In 1939 aanvaardde hij een benoeming tot hoogleraar algemene chemie in Utrecht, waar hij als docent al even populair werd als hij in Amsterdam was geweest.³ Zijn meest briljante onderzoek, samen met zijn medewerkers A.F. Peerdeman en A.J. van Bommel, is zonder meer de absolute configuratiebepaling van moleculen met behulp van de anomale verstrooiing. Deze in 1951 ontwikkelde methode wordt nog dagelijks gebruikt en leeft voort in de veel gebruikte termen 'Bijvoet pairs' en 'Bijvoet differences', die in het Engels moeilijk zijn uit te spreken. Bijvoet kreeg de Nobelprijs echter niet. Het is eigenlijk verbazingwekkend dat een zo belangrijke ontwikkeling niet de eer heeft gekregen die deze verdiende.⁴

De Utrechtse kristallografiegroep was omvangrijk.⁵ Na Bijvoets emeritaat in 1962 werd Peerdeman, die in 1955 bij hem was gepromoveerd, zijn opvolger. J.C. Schoone, een andere leerling van Bijvoet, werd tot lector benoemd. Voorts zijn heel veel structuurbepalingen in Utrecht verricht door J. Kroon, J.A. Kanters en anderen, veelal van optisch actieve verbindingen zoals suikers. Centraal in dit onderzoek stond de waterstofbrug, waarbij systematisch de positie van de H-atomen werd nagegaan. H. Krabbendam, Kroon en hun studenten leverden significante bijdragen aan de ontwikkeling van de theorie van de 'directe methoden' (vaak afgekort tot DM) en leidden bijvoorbeeld faserelaties af op grond van 'Bijvoet-ongelijkheden'. Zij maakten ook een programma voor faseverfijning op basis van de Sayre-vergelijking. Als direct gevolg van de toenemende kracht van deze en andere methoden in het vakgebied, werd in 1971 in Utrecht het SON-project 'Kristallografisch Participatie-Onderzoek' gestart onder leiding van A.L. Spek.

Dit project ontwikkelde zich in een decennium tot een landelijk centrum, dat vele structuren heeft opgelost ten behoeve van het chemisch onderzoek binnen SON.⁶

In Amsterdam kreeg zijn leerlinge en medewerker MacGillavry na Bijvoets vertrek naar Utrecht in 1939 de verantwoordelijkheid voor het Laboratorium voor Kristallografie. In 1946 werd zij lector en in 1950 buitengewoon hoogleraar.⁷ MacGillavry zag direct na de oorlog het belang in van de directe methoden, waarvoor D. Harker en J.S. Kasper de eerste stappen hadden gezet. Deze methoden berekenen via mathematische procedures de fases rechtstreeks uit de intensiteiten van de reflecties. MacGillavry kon afleiden dat de ongelijkheden van Harker en Kasper hun fase-limiterende mogelijkheden ontleenden aan de niet-negativiteit van de elektronendichtheid. Zij was daarmee even dicht bij de oplossing van het faseprobleem als de latere Nobelprijswinnaars H.A. Hauptman en J. Karle. Haar promovendus J.A. Goedkoop droeg eveneens essentieel bij tot de vroege ontwikkeling van de directe methoden, onder andere door het implementeren van de kristallografische symmetrie in het ongelijkhedenconcept. Tijdens een verblijf in Amerika, bij R. Pepinsky, kreeg hij hierover een forse aanvaring met Karle, die hem min of meer het recht ontzegde zich op dit terrein te begeven. Het voorval illustreert fraai hoe groot ook toen reeds de competitie in de wetenschap kon zijn.⁸

Net als Bijvoet was MacGillavry zeer veelzijdig en richtte zij haar aandacht op veel verschillende onderwerpen. Een tiental structuurbepalingen van carotenoïden en verwante



Figuur 8.1: In november 1961 organiseerde Philips Bedrijfsapparatuur Nederland, in samenwerking met het Laboratorium voor Kristallografie een 'leergang röntgenspectrografie'. Een van de sprekers was P.J. Gellings van Werkspoor (links), die later hoorleraar in Twente zou worden. De vooraanstaande Amsterdamse kristallografe C.H. MacGillavry leidde de discussie (zie CW 57 (1961), 633-636).

verbindingen hebben de structuur van vitamine A heel nauwkeurig in kaart gebracht, waarbij het pionierswerk van C.H. Stam niet onvermeld mag blijven. Deze structuurbepalingen waren verre van triviaal in een tijd waarin het oplossen van één structuur jaren werk kostte.⁹ In 1950 werd MacGillavry als eerste vrouw tot lid van de Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen benoemd. Van 1961 tot 1974 was zij algemeen secretaris van de KNAW.

In 1972 werd MacGillavry opgevolgd door B.O. Loopstra. Deze was in 1958 bij haar gepromoveerd en werkte vervolgens tot zijn benoeming aan de UvA bij het Reactor-Centrum Nederland (RCN). Loopstra heeft in het verlengde van zijn werk in Petten telluur- en seleenverbindingen onderzocht. H. Schenk, in 1969 bij MacGillavry gepromoveerd, kreeg in 1979 een benoeming op persoonlijke titel. Hij en medewerkers schreven het DM-programma SIMPEL op basis van symbolische additie, onderzochten het effect van kristallografische symmetrie en kwamen met zogeheten 'kwartetten', nieuwe faserelaties op basis van zeven structuurfactoren, en 'kwintetten'. Zij ontwierpen ook een veelbelovende faseverfijningstechniek voor eiwitten, in een tijd waarin voor deze stoffen nog geen verfijningen voor handen waren.

De aanpak van de Utrechts-Amsterdamse school werkte ook door in Groningen, nadat E.H. Wiebenga daar in 1946 tot hoogleraar was benoemd als opvolger van F.M. Jaeger. Hij was vanaf 1939 assistent geweest bij Bijvoet en in 1940 bij hem gepromoveerd. Samen met zijn eerste hoofdassistent, de uit Amsterdam afkomstige D.W. Smits, ontwierp en bouwde hij de integrerende Weissenbergcamera, die het voor het eerst mogelijk maakte om betrouwbare diffractie-intensiteiten te registreren.¹⁰ Smits werd later de eerste directeur van het computercentrum van de RUG. Wiebenga had een goed oog voor mogelijkheden en kwaliteit. Het was de periode van de groei en het aantal chemici was nog beperkt. Twee briljante leerlingen van hem, A. Vos en J. Drenth, werden al vroeg in hun carrière tot hoogleraar benoemd in twee van Wiebenga's favoriete richtingen, de anorganische kristallografie en de eiwitkristallografie, terwijl hijzelf zich meer met de theoretische chemie ging bezig houden.¹¹

De eiwitkristallografie in Groningen heeft zich internationaal onder leiding van Drenth tot een vooraanstaande groep ontwikkeld.¹² In de jaren vijftig en zestig werd internationaal grote vooruitgang geboekt in het structuuronderzoek van eiwitten. M.F. Perutz (1954) liet zien dat de isomorfe vervangingsmethode ook voor eiwitten werkte, en M.G. Rossmann en D.W. Blow (1962) ontwierpen de 'molecular replacement'-techniek, waarbij een eiwitstructuur wordt bepaald aan de hand van een model, opgesteld op grond van een eiwit met een bekende structuur en een homologe aminozuurvolgorde.¹³ De Groningse groep kon op deze verworvenheden voortbouwen. In 1968 was de structuurbepaling door Drenth en zijn medewerkers van papaine, een eiwit met een polypeptideketen van 212 aminozuren (molecuulgewicht 23000), met een resolutie van 2,5 Å een prestatie van formaat.¹⁴ Later trok ook de structuurbepaling van p-hydroxybenzoathydroxylase met ongeveer het dubbele molecuulgewicht de aandacht.¹⁵ Belangrijk was ook de ontdekking van W.G.J. Hol, P.Th. van Duijnen en H.J.C. Berendsen in 1978 van het belang van het dipoolmoment van de α -helix voor de eigenschappen van eiwitten.¹⁶

Vos werd een autoriteit op het gebied van de kristalchemie onder meer door haar werk aan cyclofosfazen en organische halfgeleiders. Haar bijzonder nauwkeurige diffractie-experimenten leidden tot het zichtbaar maken van zeer subtiele elektronische effecten. Dat daarbij de meettechniek geperfectioneerd moest worden en alle correcties op de juiste wijze moesten worden behandeld, waren grote uitdagingen die geheel waar gemaakt konden worden. Ook haar medewerker J.L. de Boer speelde hierbij een belangrijke rol.¹⁷

In de loop van de jaren vijftig en zestig kwam er ook buiten Utrecht, Amsterdam en Groningen belangrijk kristallografisch onderzoek van de grond. In de meeste gevallen werd dit geleid door kristallografen die bij MacGillavry (C. Romers), of bij Bijvoet (G.D. Rieck, D. Feil, P.T.H.J. Beurskens) waren gepromoveerd.

Romers was vanaf 1952 in Leiden werkzaam, na in 1948 in Amsterdam bij MacGillavry

gepromoveerd te zijn en na een kort verblijf in Bandung. Hij werd in 1962 benoemd tot lector in de structuurchemie en werd later hoogleraar. Zijn groep was heel sterk in conformatie-analyse en paste deze toe op een groot aantal steroïden. Ook werkten Romers en zijn medewerkers aan het in kaart brengen van de structuur van nucleïnezuuren. Later begon R.A.G. de Graaff in Leiden de Harker-Kasper- en Goedkoop-ongelijkheden te gebruiken voor moeilijke en grote structuren. Die ontwikkeling zou uitmonden in het DM-programma CRUNCH.

Aan de TH Eindhoven leidde Rieck, die in 1945 bij Bijvoet was gepromoveerd, een materiaalkunde-groep die kristallografische methoden gebruikte om voorkeursoriëntaties van magnetische materialen te bestuderen bij uiteenlopende omstandigheden zoals hoge temperatuur.¹⁸

Feil promoveerde in 1961 bij Bijvoet en werkte enige jaren als lector in Kaapstad. Kort na de oprichting van de TH Twente werd hij daar in 1965 lector in de fysische scheikunde en enkele jaren later hoogleraar chemische fysica. Zijn onderzoek bewoog zich op het grensvlak van kristallografie en kwantumchemie, ook in theoretisch opzicht. Pyrazine was de eerste structuur waarvan de groep de ladingsdichtheid bepaalde. Feil heeft ook veel betekend voor de kristallografie en de wetenschap in het algemeen in ontwikkelingslanden. Hij werkte met name aan projecten in Bandung, Nigeria en Zambia, en in 1975 initieerde hij de Vakgroep Ontwikkelingskunde aan de TH Twente.

Beurskens, gepromoveerd bij Bijvoet in 1965, was vanaf 1970 tot zijn emeritaat in de jaren negentig eerst lector en later hoogleraar kristallografie in Nijmegen. Hij schreef in het begin van de jaren zestig in Pittsburgh samen met zijn vrouw G. Beurskens-Kerssen een van de allereerste DM-programma's. In Nijmegen ontwikkelde hij DIRDIF, een programmasysteem dat uitgaande van een klein bekend deel van een structuur de overige details bepaalt. DIRDIF wordt nog steeds veelvuldig gebruikt over de hele wereld. Beurskens en zijn medewerkers speelden een leidende rol bij het ontwikkelen van directe methoden voor structuren met zware atomen. Deze methoden maken eveneens deel uit van DIRDIF.

Alleen aan de TH Delft is de Utrechts-Amsterdamse school niet doorgedrongen en aan de VU is de kristallografie nooit beoefend. Bij de VU bestonden er wel plannen om kristallografisch onderzoek te starten, maar na de eerste bezuinigingen rond 1970 bleef het daarbij en ging men voor onderwijs en onderzoek in de kristallografie samenwerken met de groep van MacGillavry aan de UvA.

In Delft werd het kristallografische onderzoek geleid door de van Philips afkomstige hoogleraren H.B. Dorgelo en W.G. Burgers, die drie jaar bij Bragg in Londen had gewerkt, en door P.M. de Wolff, een leerling van Dorgelo.¹⁹ De Wolff werd in 1942 hoofd van de röntgenafdeling van de Technisch Fysische Dienst TNO-TH te Delft. Op suggestie van Burgers maakte hij een focuserende camera volgens het principe van A. Guinier.²⁰ Dit lukte hem voortreffelijk, hetgeen hem later het commentaar ontlokte: "Het was net of je nu eindelijk de goede bril te pakken had om naar poederdiffractie te kijken".²¹ Hierdoor werden onderzoeken mogelijk die men vroeger voor vrijwel uitgesloten hield. In 1951 promoveerde De Wolff bij Dorgelo en in 1959 werd hij hoogleraar in de theoretische en toegepaste natuurkunde aan de TH Delft. De Wolff heeft voor de bepaling van celconstanten uit poederdiffractiegegevens het betrouwbaarheids criterium M_{20} ontwikkeld, dat nog dagelijks gebruikt wordt. Hij was jarenlang de enige kristallograaf in de wereld die zich bezig hield met gemoduleerde structuren, een veld dat nu vele beoefenaren telt. Hij ontdekte dat de modulatie als een vierde dimensie van de structuur kon worden opgevat. Vanaf 1972 werkte hij op dit gebied samen met A.G.M. Janner en T.W.J.M. Jansen van de Katholieke Universiteit Nijmegen. Zij bereikten bijzondere resultaten en kregen in 1998 de Zweedse Gregori Aminoff Prize "for your contributions to the theory and practice of modulated structure refinements." De Wolff had een veel te zwakke gezondheid om in Stockholm de medaille zelf uit handen van de

koning te ontvangen en Janner en Jansen brachten de prijs bij hem thuis, twee weken voor hij overleed.²²

Bij het RCN (het latere ECN) brachten Goedkoop en Loopstra, twee leerlingen van MacGillavry, onderzoek met behulp van neutronendiffractie van de grond. Nog voor de onderzoeksreactor in Petten was gebouwd, begonnen zij hun werkzaamheden in Kjeller in Noorwegen.²³ Later vormden Loopstra, B. van Laar en H.M. Rietveld de groep die de diffractieapparatuur ontwierp en bouwde. Loopstra toonde aan dat een golflengte van 2,6 Å optimaal is voor poederdiffractie met neutronen. Daarnaast werd de profielverfijningsmethode ontwikkeld die later bekend werd als de ‘Rietveld Refinement’. De betreffende publicatie in *Acta Crystallographica* is de citatiekampioen van de Nederlandse scheikunde.²⁴ Rietveld kreeg in 1995 de Gregori Aminoff Prize “[in] recognition of his development of profile refinement methods for the analysis of powder diffraction data.”

J.L. de Vries en P. Braun, leerlingen van MacGillavry, en Van Bommel, leerling van Bijvoet, waren leidende figuren bij Philips. Braun ontwikkelde een Patterson-interpretatieprogramma, dat een heel goede naam kreeg en onder meer gebruikt werd voor structuuronderzoek voor Duphar, dat toen tot het Philips-concern behoorde.²⁵ Philips speelde daarnaast een toonaangevende rol op het gebied van de elektronenmicroscopie.²⁶

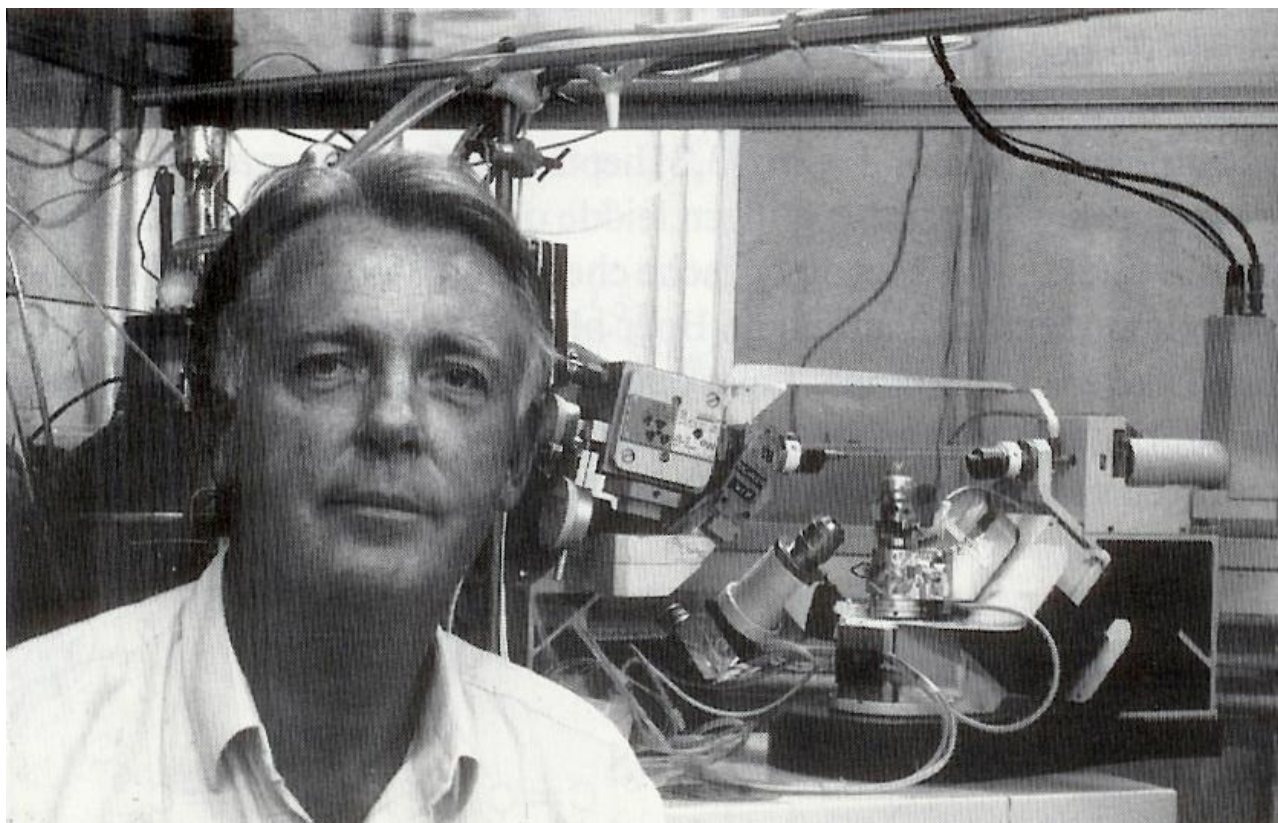
Bij Akzo werd de kristallografie geleid door M.G. Northolt, een leerling van De Wolff die promoveerde bij MacGillavry. Hier lag de nadruk op de analyse van vezels en de relatie tussen structuur en eigenschappen.

De in 1969 bij Bijvoet gepromoveerde T.C. van Soest was de kristallograaf van Unilever Research. Daar werd veel kristallografisch werk verricht aan natuurlijke vetten, margarine en hun componenten, de triacylglycerolen.

Het kristallografische onderzoek in Utrecht, Amsterdam en Groningen – en later elders – kon vanaf 1948 profiteren van een in dat jaar opgerichte tweede-geldstroomorganisatie op dat terrein: de Stichting Fundamenteel Onderzoek der Materie met Röntgen- en Elektronenstralen (FOMRE). Deze organisatie, die voortkwam uit uitgebreide gedachtenwisselingen van Nederlandse kristallografen op conferenties, heeft een belangrijke rol kunnen spelen in de ontwikkeling van de kristallografie in Nederland. Jaarlijks was er een door iedereen bezochte FOMRE-dag, die later tot een jaarlijkse tweedaagse bijeenkomst werd uitgebreid. Veel uitstekend onderzoek en geavanceerde apparatuur zijn door FOMRE gefinancierd. In 1978 ging FOMRE op in de stichting Scheikundig Onderzoek Nederland (SON) en werd voortgezet als de SON-werkgemeenschap voor Kristal- en Structuuronderzoek.²⁷

Naast FOMRE was er landelijk ook de meer informele ‘Directe Methoden Club’ (DMC). In de jaren zestig waren het onderzoekers als Beurskens, Kroon, Krabbendam, en Schenk die de belangstelling voor directe methoden in Nederland nieuw leven inbliezen. Direct na het IUCr-congres in 1969 vormden zij met hun promovendi en studenten – en later ook met De Graaff – de DMC, waarin het onderzoek uit Nijmegen, Utrecht, Amsterdam en Leiden zonder slag om de arm tot ieders voordeel werd bediscussieerd. Het Nederlandse DM-onderzoek heeft mede daardoor een vooraanstaande plaats in de wereld kunnen innemen. Ook de andere groepen toonden altijd ruime belangstelling voor de bijeenkomsten van de DMC.

Bovenstaand overzicht laat zien dat de meeste Nederlandse kristallografen in de periode 1945-1980 op de een of andere manier verbonden waren met de Utrechts-Amsterdamse school. Het laat onvermeld het grote aantal doctoraalstudenten en promovendi dat in de loop der jaren in de kristallografie is opgeleid. Sommigen van hen maakten carrière in het buitenland. Als voorbeeld noemen we P. Coppens, een leerling van MacGillavry, die als genaturaliseerd Amerikaan van 1993-1996 president van de IUCr is geweest. Gedurende de gehele periode was de kristallografie populair als bijvak en hoofdvak omdat scheikundige structuren weliswaar in het platte vlak worden



Figuur 8.2: De Groningse kristallograaf J.L. de Boer mengde zich in de jaren zeventig in de discussies over de herstructurering van het Wetenschappelijk Onderwijs (zie hoofdstuk 3). Op de achtergrond op deze foto uit het voorjaar van 1992 prijkt de Groningse CAD-4F.

afgebeeld, terwijl het vak in feite over driedimensionale moleculen gaat. Veel chemici waren dan ook gefascineerd door de structuren die met kristallografische methoden bestudeerd konden worden. Daarnaast had ook het gebruik van de computer aantrekkingskracht op jonge wetenschappers, zeker in een tijd dat de informatica nog in de kinderschoenen stond.

DE KRISTALLOGRAFISCHE INSTRUMENTENINDUSTRIE

In de naoorlogse periode hebben zowel Enraf-Nonius als Philips Analytical zich ontwikkeld tot grote spelers op de wereldmarkt voor diffractieapparatuur. De in 1948 te Delft opgerichte N.V. Nederlandsche Instrumentenfabriek 'Nonius' (vanaf 1965 Enraf-Nonius) werkte veel samen met universitaire groepen. De Wolffs ontwerp (1948) van de focuserende poedercamera, de Guinier-deWolff camera, werd door Nonius met succes op de markt gebracht. Ongeveer 1100 stuks werden er verkocht. Van de integrerende Weissenbergcamera voor één-kristalonderzoek van Wiebenga en Smits (1950) werden 550 exemplaren verkocht.²⁸ Eveneens in nauwe samenwerking met de universitaire wereld ontwikkelde Enraf-Nonius de eerste automatische driecirkel-één-kristal-diffractometer CAD3, en later het legendarische viercirkel-instrument, de CAD4. Enraf-medewerker S. Poot speelde daarbij een zeer belangrijke rol door tijdens een discussie in Groningen een alternatief te bedenken voor het kunnen oriënteren van een kristal in alle mogelijke richtingen.²⁹ Deze in de CAD4 ingebouwde kappa-geometrie laat alle ruimte boven het kristal vrij voor de experimentator terwijl bij alle andere methoden het kristal moeilijk bereikbaar is. Met name de Utrechtse groep is altijd actief betrokken geweest bij het ontwikkelen van zo goed mogelijke

software en de uiteindelijke meetprocedures.

Philips Analytical had natuurlijk de steun van het Philips Natuurkundig Laboratorium bij het ontwikkelen en verbeteren van instrumenten, maar werkte ook samen met verschillende universiteiten. Gedurende zeer veel jaren was de drijvende kracht De Vries, die van 1946 tot 1954 bij MacGillavry had gestudeerd en gewerkt.³⁰ De door Philips ontwikkelde ‘1050-goniometer’ was legendarisch wat betreft stabiliteit en precisie. Bij dagelijks gebruik gedurende vele jaren was er nauwelijks achteruitgang in de nauwkeurigheid te bespeuren. Vele duizenden van deze goniometers vonden hun weg naar de laboratoria met verschillende generaties van besturings- en registratie-apparatuur. De eerste computerautomatisering met de ‘1710’ was eveneens een mijlpaal.

KRISTALLOGRAFISCH REKENEN

Röntgendiffractiemetingen leveren intensiteiten op die evenredig zijn met het kwadraat van de amplitudes van de bij de reflecties behorende elektronendichtheidsgolven. De relatieve plaatsen van deze golven ten opzichte van elkaar zijn echter niet te meten in het gewone experiment, maar wel noodzakelijk om de elektronendichtheid te kunnen berekenen. Zoals hierboven aangegeven moet altijd eerst het ‘faseprobleem’ worden opgelost: zonder oplossing geen afbeelding.

De elektronendichtheid wordt berekend via tijdrovende fouriersommaties: $\sum A_n \cdot \cos(n \cdot x)$, voor vele waarden van x , met behulp van een groot aantal gemeten waarden van A_n . Daarom zijn kristallografen altijd bezig geweest om rekenmethoden te verbeteren en aan te passen aan de meest moderne mogelijkheden.³¹ In 1936 hadden C.A. Beevers en H.S. Lipson het berekenen van eendimensionale fouriersommaties tot optellingen gereduceerd door de waarden van $A \cdot \cos(n \cdot x)$ voor een serie coördinaten x op smalle strookjes stevig papier te zetten voor veel combinaties van amplitudes A en gehele getallen n . Om een eendimensionale fouriersommatie uit te voeren, behoefden slechts de relevante (A, n) strookjes uitgezocht en onder elkaar gelegd te worden en dan werd de functie gevonden door voor elke x de optelling te maken. Dit was een enorme vereenvoudiging van het werk. De Beevers-Lipson strips waren dan ook in elk kristallografisch laboratorium te vinden. In 1949 werd in Groningen door Smits een ponskaartversie van de strips geïntroduceerd, die met behulp van de boekhoudmachine van Theodorus Niemeijer NV ook de optelling automatiseerde. Dat was weer een flinke stap vooruit.³²

Omstreeks 1950 eindigde – in de terminologie van MacGillavry – de handmatige ‘fourierperiode’ en begon de ‘computerperiode’. IBM had in 1944 H.H. Aikens Mark-1 computer gebouwd en in 1946 kwam de ENIAC-computer gereed, de eerste moderne computer.³³ Al in 1947 rapporteerde Pepinski over zijn zelf ontworpen analoge rekenmachine X-RAC, die kristallografische fouriersommaties kon uitvoeren en die het resultaat op een scherm toonde. Ook konden de fases worden gevarieerd, zodat de machine hulp kon geven bij het oplossen van het faseprobleem. MacGillavry werkte in 1949 enige tijd bij Pepinsky in Auburn, Alabama, daarna gevolgd door Goedkoop en De Vries. Ook D. Sayre was enige tijd medewerker in Pepinski’s lab. Hij zou net als MacGillavry en Goedkoop betrokken raken bij de ontwikkeling van directe methoden (Sayre’s Equation), maar hij wordt hier vooral genoemd omdat hij in 1954 bij IBM in het kleine team werkte dat de allereerste Fortran-*compiler* ontwikkelde. Dit was de allereerste *compiler* voor een hogere programmeertaal, die bovendien van 1957 tot 1977 de computerwereld zou domineren.

In veel Nederlandse universiteiten werden eind jaren vijftig twee modellen computers gebruikt, de in Engeland geproduceerde maar door de PTT ontwikkelde ZEBRA, en de door het

Mathematisch Centrum en Electrologica ontworpen X1.³⁴ Beide computers konden aanvankelijk slechts in machinetaal worden geprogrammeerd. In Amsterdam maakte E.W.M. Rutten-Keulemans programma's voor de X1 om fouriersommaties te berekenen en kleinste-kwadraten-structuurverfijningen uit te voeren. Beide veel gebruikte programma's hielpen de kristallografen hun productiviteit aanzienlijk te verhogen. Frappant is dat voor fourierprogramma's heel lang de manier van rekenen, zoals door Beevers en Lipson was voorgesteld, het meest efficiënt bleek te zijn.

Rond 1965 werd een nieuwe generatie computers aangeschaft zoals de X8 en de TR4. Deze machines waren zo'n honderd keer sneller en hadden meer mogelijkheden, ook wat de programmeertalen betreft. In Groningen bracht Smits zoveel verbeteringen aan in het bedrijfsysteem van de TR4, dat fabrikant Telefunken Smits' versie als het officiële *operating system* uitbracht. De kleine computerproducenten hielden de concurrentie echter niet vol. Omstreeks 1972 beschikten de meeste universitaire rekencentra als derde generatie over Control Data CYBER-computers, met als gevolg dat nu overal de Fortran-programma's van andere kristallografische onderzoeksgroepen gebruikt konden worden.

Toen de hogere programmeertalen hun intrede deden, bijvoorbeeld Algol60 voor de X1, konden naast de fouriersommaties ook andere kristallografische methoden prima omgezet worden naar computerprogramma's. Naarmate de computers sneller werden betekende dit een verdere efficiëntieverbetering. Ook in Nederland wierpen vele jonge kristallografen zich met veel enthousiasme op het ontwikkelen van kristallografische methoden in de vorm van computerprogramma's. Al in 1967 werd door FOMRE het project 'Coördinatie Kristallografische Rekenprogramma's' gestart met R. Olthof-Hazekamp als drijvende kracht. De bedoeling was om de Nederlandse kristallografie zo efficiënt mogelijk gebruik te laten maken van de in de wereld geproduceerde computerprogramma's. Het project ontwikkelde zich uitstekend en werd eveneens al snel het 'exportbureau' van door Nederlanders ontwikkelde programma's. Hierdoor kon Nederland essentiële bijdragen leveren aan grote programmabibliotheken als XRAY en XTAL.

Computers deden ook hun intrede om apparaten te besturen. Zo kwamen onder andere computerbestuurde diffractometers op de markt, waardoor men nu een volledige set diffractie-intensiteiten van een kristal in enkele dagen kon meten, waar dat voorheen vele weken kostte.

DE NEDERLANDSE INBRENG IN DE INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY

In maart 1944 hield P.P. Ewald, één van de kristallografen van het eerste uur, een pleidooi voor het oprichten van een internationale kristallografische vereniging of unie. Als vervolg hierop organiseerde Sir W.L. Bragg in juli 1946 in Londen een internationaal congres, dat door 120 kristallografen werd bezocht waaronder een flink aantal Nederlanders. Er ontstond een commissie om een internationale organisatie op te zetten met daarin de Nederlanders Bijvoet, J.A.A. Ketelaar en P. Terpstra. Daarnaast werden er subcommissies voor een 'Journal', voor 'Structure Reports' en voor de zogeheten 'International Tables' ingesteld.³⁵

Het 'Journal-comité' stond onder leiding van Ewald, met Ketelaar als een van de zes leden. Er werd voor gekozen het tijdschrift in eigendom te geven van de op te richten internationale unie (IUCr) en daarom werden door dit 'Journal-comité' zowel een plan voor het tijdschrift als de ontwerp-statuten voor de IUCr gemaakt. De toen gekozen doelen van de IUCr staan nog steeds centraal: "(1) to promote international co-operation in crystallography; (2) to promote international publication of crystallographic research and crystallographic works;

(3) to facilitate standardization of methods and units in crystallography; and (4) to form the focus for the relation of crystallography to other sciences.”³⁶

Nadat de statuten en het plan waren goedgekeurd, werd er toelating tot de International Council for Scientific Unions gevraagd. Deze werd verkregen op 7 april 1947. In Cambridge University Press (CUP) vond men een mede-uitgever, zodat in april 1948 de *Acta Crystallographica* van start konden gaan met Ewald als redacteur. Zijn voorwoord is nog altijd zeer de moeite waard en in vele opzichten actueel.³⁷

In de zomer van 1948 werd het eerste ‘IUCr General Assembly and Congress’ georganiseerd in Harvard University met meer dan 300 deelnemers, waaronder MacGillavry die haar paper ‘On Patterson Transforms of Fiber Diagrams’ presenteerde. Het eerste Executive Committee (EC) werd verkozen met W.L. Bragg als president en ook werd besloten om een drietal *International Tables* te gaan uitgeven. MacGillavry werd lid van die commissie en redacteur van het derde deel, dat de titel *Physical and Chemical Tables* kreeg. Rieck werd later mede-redacteur en ook andere Nederlanders, zoals B. Koch, hebben in belangrijke mate bijgedragen. Het genoemde derde deel kwam uit in 1962 en is vele jaren intensief gebruikt in de kristallografie. Eind jaren zeventig werd Vos redacteur van het eerste deel van de tweede serie *Tables* (over symmetrie), waarvan tot 2002 al meer dan 9000 exemplaren werden verkocht. In 1950 werd Bijvoet lid van de commissie die de *Structure Reports* verzorgde. Hij zou negen delen van dit standaardwerk redigeren.³⁸

In 1951 werd Bijvoet tijdens het tweede IUCr-congres in Stockholm tot president gekozen, als opvolger van Bragg. In dat jaar stopte CUP door capaciteitsproblemen als uitgever van de *Acta* en werd de firma Munksgaard (Denemarken) bereid gevonden het over te nemen. Bijvoet was van mening dat *Acta* beter via een Nederlands bedrijf konden worden uitgegeven en bereidde een overgang naar Oosthoek voor. De crisis die als gevolg daarvan dreigde werd in 1955 door zijn opvolger R.W.G. Wyckoff bezworen toen deze besloot de verandering van uitgever uit te stellen. Van uitstel kwam afstel en nog steeds heeft de IUCr een hechte relatie met Munksgaard. Overigens is de IUCr door de jaren heen eigenaar gebleven van de kristallografische tijdschriften, nu zeven in totaal.

In 1954 werd Smits als algemeen secretaris gekozen en MacGillavry als lid van de EC. Smits bleef 12 jaar in functie en heeft bijzonder veel voor de IUCr betekend. “By the time Smits retired”, schreef D.W.J. Cruickshank, “the task had become too much for one person and the post was split between a General Secretary and a Treasurer. In Moscow, Geert Boom was elected General Secretary and I was elected Treasurer. Despite Kathleen Lonsdale’s assurances that the work loads would not be heavy, Geert Boom and I both found that the amount of day-to-day work involved in the running of the Union surpassed acceptable levels”. Boom en Cruickshank zorgden daarop voor een wettelijke status voor de IUCr in Zwitserland en voor het aanstellen van een uitvoerend secretaris.³⁹

Het meest succesvolle boek van de IUCr, *Symmetry Aspects of M.C. Escher’s Periodic Drawings*, werd geschreven door MacGillavry. Hierin wordt de symmetrie uitgelegd van een groot aantal prachtig uitgevoerde reproducties van de periodieke patronen van Escher. In totaal zijn 25.000 exemplaren verkocht en er is ook een Japanse vertaling van.⁴⁰

In 1969 inviteerde FOMRE het tiende IUCr-Congress naar Nederland. Dit congres werd in 1975 in Amsterdam gehouden. Nobelprijswinnaar D. Hodgkin was IUCr-president, Feil voorzitter van de organisatiecommissie en Vos voorzitter van de programmacommissie. Het congres, waarbij vrijwel alle Nederlandse kristallografen organisatorisch waren betrokken, werd een groot succes. MacGillavry hield de openingslezing over ‘Order and Beauty’, waarvan een Nederlandse bewerking in het *Chemisch Weekblad* verscheen.⁴¹ Drie jaar later organiseerden jongere kristallografen met veel succes het IUCr-satelliet-congres over ‘Crystallographic Computing’ op de campus van de TH Twente.

Al met al hebben de Nederlandse kristallografen significante bijdragen geleverd tot de groei en bloei van de IUCr. Zij doen dat tot op de dag van vandaag. Twee voorbeelden daarvan tot slot: Spek schreef de validatieprogramma's die door de redactie van *Acta Crystallographica* dagelijks worden gebruikt, en de auteur van dit hoofdstuk was president van de IUCr in de periode 1999-2002.

Noten

HOOFDSTUK 8: KRISTALLOGRAFIE

¹ W. Friedrich, P. Knipping en M. von Laue, 'Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen', *Bayerische Akademie der Wissenschaften zu München. Sitzungsberichte der Mathematisch-Physikalischen Klasse* (Juni 1912), 303-322; W.H. Bragg en W.L. Bragg, 'The reflection of X-rays by crystals', *Proceedings of the Royal Society of London*, Series A 88 (1913), 428-438; W.L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society of London*, Series A 89 (1914), 248-277. Over de geschiedenis van de kristallografie, zie: P.P. Ewald (red.), *Fifty years of X-ray diffraction* (Utrecht 1962); H.A.M. Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2: De ontwikkeling van chemie en chemische technologie, 1900-1950* (Delft 1997), 90-92; R.W. Cahn, *The coming of materials science* (Amsterdam 2001), 66-72, 176-178; P.J.T. Morris en A.S. Travis, 'The rôle of physical instrumentation in structural organic chemistry in the twentieth century', in: P.J.T. Morris (red.), *From classical to modern chemistry: The instrumental revolution* (Cambridge 2002), 57-84, aldaar 62-65. Zie verder Crystallography Journals Online. Alle 'back-issues' van *Acta Crystallographica* vanaf de start in 1948 zijn hierin opgenomen als pdf-files. Daardoor kan men een goede kijk krijgen op de publikaties van de Nederlandse kristallografie. Ook alle officiële stukken van de IUCr zijn zo bereikbaar: <http://journals.iucr.org/>.

² Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 2*, 103-108. Zie ook: 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, aldaar 130-142.

³ H.A.M. Snelders, 'Bijvoet, Johannes Martin', in: J. Charité (red.), *Biografisch woordenboek van Nederland*, deel 2 (Den Haag 1985), 89-90; J.A.A. Ketelaar, 'Leven van een scheikundige', in: *Werken aan scheikunde. 24 memoires van hen die de Nederlandse chemie deze eeuw groot hebben gemaakt* (Delft 1993), 89-97, aldaar 91-93; E.H. Wiebenga, 'Hoe was het ook weer', in: *Werken aan scheikunde*, 209-221, aldaar 211-215; A. Looijenga-Vos, 'Herinneringen aan de kristalchemie', in: *Werken aan scheikunde*, 443-464, aldaar 444-452.

⁴ J.M. Bijvoet, A.F. Peerdeman en A.J. van Bommel, 'Determination of the absolute configuration of optically active compounds by means of X-rays', *Nature* 168 (1951), 271-272; A.F. Peerdeman, A.J. van Bommel en J.M. Bijvoet, *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Academie van Wetenschappen*, Serie B 54 (1951), 16-19. De ontwikkeling van dit onderzoek is attractief beschreven door A. Looijenga-Vos, die Peerdeman daarover zelf aan het woord laat. Zie: Looijenga-Vos, 'Herinneringen aan de kristalchemie', 449-450. Zie ook: A. Looijenga-Vos en J. Kroon, 'Bijvoet en spiegelbeeld', in: H. van Bekkum en J. Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken. Uitvinders en uitvindingen in de eeuw na Van 't Hoff* (Amsterdam 2001), 40-41.

⁵ J.M.M. Kessels, 'De Subfaculteit der Scheikunde', in: H.W. von der Dunk, W.P. Heere en A.W. Reinink (red.), *Tussen ivoren toren en grootbedrijf: De Utrechtse Universiteit 1936-1986* (Maarssen 1986), 408-417, aldaar 410-413.

- ⁶ Vgl. hoofdstuk 11: Jan Steggerda, 'Anorganische chemie'.
- ⁷ C.H. MacGillavry, 'Chemische kristallografie vroeger, nu en straks', in: *Werken aan scheikunde*, 39-63; Looijenga-Vos, 'Herinneringen aan de kristalchemie', 450-452; M. Bruinvels-Bakker en A. de Knecht-van Eekelen, 'Carolina H. MacGillavry: eerste vrouw in de Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen', *Gewina* 20 (1997), 309-331; M.Th. Bruinvels-Bakker, 'Mac Gillavry, Carolina Henriette', in: *Biografisch woordenboek van Nederland*, deel 5 (Den Haag 2001), 318-320.
- ⁸ Bruinvels-Bakker en De Knecht-van Eekelen, 'Carolina H. MacGillavry', 319-323.
- ⁹ Vitamine A was een product van Philips-Duphar. MacGillavry was wetenschappelijk adviseur van Philips. Vgl. MacGillavry, 'Chemische kristallografie vroeger, nu en straks', 41, 50-51; C.H. Stam, *De kristalstructuur van een trikliene modificatie van vitamine A zuur*, proefschrift Universiteit van Amsterdam 1963; C.H. Stam en C.H. MacGillavry, 'The crystal structure of the triclinic modification of vitamin A acid', *Acta Crystallographica* 16 (1963), 62-68; R.M. Sprenger, 'Ten behoeve van de gezondheid van mens, dier en plant': *De geschiedenis van Duphar 1930-1980* (Weesp 1992), 33, 57, 67-68, 72-75, 82, 92, 95-96.
- ¹⁰ E.H. Wiebenga en D.W. Smits, 'An integrating Weissenberg apparatus for X-ray analysis', *Acta Crystallographica* 3 (1950), 265-267; Wiebenga, 'Hoe was het ook weer', 215-216.
- ¹¹ Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland* 2, 108; Wiebenga, 'Hoe was het ook weer'.
- ¹² Zie ook: J. Drenth, *Principles of protein X-ray crystallography* (New York, etc. 1994).
- ¹³ J. Drenth, met medewerking van E.F.J. van Bruggen, 'Structuuronderzoek van biologische macromoleculen in de periode 1950-1980', voorstudie ten behoeve van het onderhavige boek, Groningen, 3 mei 2001; D.W. Green, V.M. Ingram en M.F. Perutz, 'The structure of haemoglobin, IV. Sign determination by the isomorphous replacement method', *Proceedings of the Royal Society of London A* 225 (1954), 287-307; M.G. Rossmann en D.W. Blow, 'The detection of sub-units within the crystallographic asymmetric unit', *Acta Crystallographica* 15 (1962), 24-31.
- ¹⁴ J. Drenth, J.N. Jansonius, R. Koekoek, H.M. Swen en B.G. Wolthers, 'Structure of papain', *Nature* 218 (1968), 929-932.
- ¹⁵ J. Drenth, W.G.J. Hol en R.K. Wierenga, 'Crystallization and preliminary X-ray investigation of p-hydroxybenzoate hydroxylase from *Pseudomonas fluorescens*', *Journal of Biological Chemistry* 250 (1975), 5268-5269.
- ¹⁶ W.G.J. Hol, P.T. van Duijnen en H.J.C. Berendsen, 'The a-helix dipole and the properties of proteins', *Nature* 273 (1978), 443-446.
- ¹⁷ Looijenga-Vos, 'Herinneringen aan de kristalchemie'.
- ¹⁸ Vgl. G.D. Rieck en J.J. Walraven, 'De faculteit Scheikundige Technologie', in: M. Bakker en G. van Hooff (red.), *Gedenboek Technische Universiteit Eindhoven, 1956-1991* (Eindhoven 1991), 205-214, aldaar 205, 207.
- ¹⁹ G.A. van Schootbrugge, *50 jaar TPD in beweging. Een halve eeuw natuurkunde voor de praktijk* (Delft 1991), 45-47; 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. Vgl. ook J. Bouman (red.), *Selected topics in X-ray crystallography from the Delft X-ray institutes* (Amsterdam 1951); G. Albers e.a., 'Optimaal regelen', in: E. van Oost e.a. (red.), *De opkomst van de informatietechnologie in Nederland* (Den Haag 1998), 102-117, aldaar 105-107.
- ²⁰ P.M. de Wolff, 'Multiple Guinier cameras', *Acta Crystallographica* 1 (1948), 207-211.
- ²¹ A. Looijenga-Vos, 'Pieter Maarten de Wolff, 23 juli 1919 – 10 april 1998', in: [Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen], *Levensberichten en herdenkingen 1999* (Amsterdam 1998), 51-56.
- ²² Ivar Olovsson, '1998 Aminoff Prize to Janner, Janssen and de Wolff', *IUCr Newsletter* 6(2) (1998), 14. Ook op: <http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/news/people/janner.html>.
- ²³ Vgl. Henkens, 'Physics of condensed matter', 139-141; J.A. Goedkoop, *Geschiedenis van de Noors-Nederlandse samenwerking op het gebied van de kernenergie* ('s-Gravenhage 1968); J.A. Goedkoop, *Een kernreactor bouwen. Geschiedenis van de Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland. Deel 1: periode 1945-1962* (Bergen 1995).
- ²⁴ H. van Bekkum, persoonlijke mededeling, 2001. Zie ook: H. Schenk en H. van Koningsveld, 'Een scherper beeld van atomen', in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 60-61. In 2002 leidde een zoekactie op het internet naar de woordcombinatie 'Rietveld Refinement' tot 3320 hits.
- ²⁵ Vgl. Henkens, 'Physics of condensed matter', 135-136.

- ²⁶ Drenth en Van Bruggen, 'Strukturonderzoek van biologische macromoleculen'; H.B.G. Casimir, *Het toeval van de werkelijkheid. een halve eeuw natuurkunde* (Amsterdam 1983), 339-340; P. Kruit en D.J.J. Kool-Tijssen, 'Jan Bart le Poole: van meter naar micron', in: Wakker e.a. (red.), *Delfts goud*, 250-263.
- ²⁷ Vgl. hoofdstuk 2: Wim Hutter, 'Chemie, chemici en wetenschapsbeleid'.
- ²⁸ Wiebenga, 'Hoe was het ook weer', 215; J. Mooij, *Instrumenten, wetenschap en samenleving. Geschiedenis van de instrumentenfabricage en -handel in Nederland 1840-1940*, proefschrift KU Brabant, 29 april 1988, 165-167.
- ²⁹ S. Poot, Nederland's octrooi nr. 6817709 (1968); US Patent nr. 3636347 (1972).
- ³⁰ MacGillavry, 'Chemische kristallografie vroeger, nu en straks', 54.
- ³¹ MacGillavry, 'Chemische kristallografie vroeger, nu en straks', 45-46; Looijenga-Vos, 'Herinneringen aan de kristalchemie', 447.
- ³² Looijenga-Vos, 'Herinneringen aan de kristalchemie', 453.
- ³³ MacGillavry, 'Chemische kristallografie vroeger, nu en straks', 46-47.
- ³⁴ MacGillavry, 'Chemische kristallografie vroeger, nu en straks', 41; Wiebenga, 'Hoe was het ook weer', 217; Looijenga-Vos, 'Herinneringen aan de kristalchemie', 455. Zie voorts voor een overzicht van de introductie computers in Nederland: Van Oost e.a. (red.), *De opkomst van de informatietechnologie*, 118-159, aldaar 120-128, 137-141, 157.
- ³⁵ P.P. Ewald, *Nature* 154 (1944), 628-631; Ewald (red.), *Fifty years of X-ray diffraction*; H. Kamminga, 'The International Union of Crystallography: Its formation and early development', *Acta Crystallographica* A45 (1989), 581-601. Dit artikel staat, zonder illustraties, ook op <http://www.iucr.org/iucr-top/iucr/history.html>. Vgl. Snelders, *De geschiedenis van de scheikunde in Nederland* 2, 90-91.
- ³⁶ Kamminga, 'The International Union of Crystallography'.
- ³⁷ P.P. Ewald, 'Editorial preface', *Acta Crystallographica* 1 (1948), 1-2. De tekst is gemakkelijk te vinden op het internet via Crystallography Journals Online op <http://journals.iucr.org/>.
- ³⁸ Zie ook de IUCr-website, waarop onder andere de verslagen van bijeenkomsten, historische beschouwingen, de samenstelling van 'executive committees' staan. Zie <http://www.iucr.org/iucr-top/iucr/>.
- ³⁹ D.W.J. Cruickshank, 'Aspects of the history of the International Union of Crystallography', *Acta Crystallographica* A54 (1998), 687-696.
- ⁴⁰ C.H. MacGillavry, *Symmetry aspects of M.C. Escher's periodic drawings* (Utrecht 1965).
- ⁴¹ C.H. MacGillavry, 'Orde en schoonheid, een kristallograaf kijkt naar Nederland', *Chemisch Weekblad* (1977), 65-67.