NUMMER 1737 9 JANUARI 1937 34e Jaargang, No. 2

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18 (part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen, Dr. G. de Bruin, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp en Dr. J. W. Terwen (secretaris).

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695, postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Sectie voor Kolloïdchemie. — Oproep voor het analyst-examen 1e gedeelte (diploma A en B). — Aangeboden betrekkingen. — Gevraagde betrekkingen. — Plaatsing in werkverschaffing. — Menggebod voor benzol. — Miss D. Crowfoot en J. D. Bernal, X-Ray crystallography and the chemistry of sterols and sex hormones. — Prof. Dr. A. H. W. Aten, Het principe van polarografische metingen. — Drs. L. J. Klinkenberg, Anorganische complexe verbindingen van boortrifluoride. — Drs. J. J. Hermans, Diffusiepotentialen. — — Chemische kringen. — Personalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 7 November 1936 onder 14—29 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-lid:

103: Keppler (J. G.), chem. cand., Amsterdam-Z., Stadionweg 2; voorgesteld door Dr. C. A. Lobry de Bruyn te Amsterdam en Dr. T. van der Linden te Hilversum.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst 1936.

Blz. 35: Dazert (Ir. A. A. H. E.), Haarlem, Helmersstraat 11, ing. b. Kerlen & Co., N.V., den Haag.
„ 37: Dooren (Ir. J.), Dordrecht, Singel 85.
„ 49: Horssen (Dr. W. B. van), Leiden, Bakhuis Roozeboomstraat 28.
„ 57: Kruisheer (Dr. C. I.), Oegstgeest, Leidschestraatweg 8, dir. Rijkszuivelstation, Leiden.
„ 60: Lieth (Ir. G. W. P.), Semarang, Java (N. O.-I.), c. o. Intern. Crediet- en Handels-Vereeniging „Rotterdam".
„ 76: Schotte (Ir. E.), den Haag, Hart Nibbrigkade 118.
„ 82: Tjabbes (Dr. B. Th.), Delden, Beutelosche Weg 36 A.
„ „: Tuenter (drs. J. P. A.), Amsterdam-Z., Vossiusstraat 51 *huis*, scheik. a. h. chem. bact. lab. v/h Dr. A. C. Pliester.
„ 88: Weber—Molster (Dr. C. C.), Coswig (Anhalt), Louisenstrasse 39.
„ „: Weerd (Ir. L. N. M. de), Overveen, Prins Hendriklaan 103, chef v. h. lab. v/d N.V. Joh. Enschedé en Zonen, Grafische Inr.

Adresveranderingen, enz. van (candidaat-)leden, wier namen nog niet in de ledenlijst zijn opgenomen.

Blz. 42: Gonggrijp (J. H.), techn. stud., Delft, Spoorsingel 25.

* * *

Het Algemeen Bestuur is van 1 Januari 1937 af als volgt samengesteld:

Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Amsterdam, *Voorzitter.*
Dr. J. A. van den Andel, Haarlem, *Onder-Voorzitter.*
Dr. T. van der Linden, Hilversum, *Secretaris.*
Dr. G. J. van Meurs, Dordrecht, *Penningmeester.*
Dr. M. J. Schulte, Arnhem.
Dr. J. van Alphen, Leiden.
Ir. C. J. Snijders Jr., Arnhem.
Dr. H. G. K. Westenbrink, Amsterdam.
Dr. W. A. van Dorp, Naarden (aangewezen door de Ver. v. d. Ned. Chem. Industrie).

Dr. T. VAN DER LINDEN,
Hertog Hendriklaan 6,
Hilversum (telefoon 6255, na 6 u. n.m.).

Sectie voor Kolloïdchemie.

Het Bestuur is voor 1937 als volgt samengesteld:

Dr. J. H. de Boer, voorzitter.
Dr. Ir. R. Houwink, secretaris (Uiverlaan 7, Eindhoven).
Dr. A. Weidinger, penningmeester, postrekening 212571 (Amstel 244, Amsterdam).
Dr. J. A. van den Andel, gedelegeerde van het Alg. Bestuur der Nederl. Chem. Vereeniging.

De penningmeester verzoekt de contributie over 1937 (*f* 1.—) op zijn postrekening te gireeren of te doen bijschrijven, ter vermijding van inningskosten.

Oproep voor het Analyst-examen 1e gedeelte (Diploma A en B).

Aanmeldingen voor het **analyst-examen 1e gedeelte (diploma A en B)** worden *zoo spoedig mogelijk* en tot uiterlijk 16 Jan. a.s. ingewacht door Dr. J. van der Lee, Adrianalaan 163 te Schiebroek (Post Rotterdam-Noord).

De aangiften voor het examen moeten geschieden op *formulieren*, welke op aanvraag door ondergeteekende worden toegezonden. Zij moeten vergezeld gaan van:

1e. Geboortebewijs (dit behoeft niet op gezegeld papier);

2e. Verkregen getuigschrift op grond waarvan de candidaat geheel of gedeeltelijk is vrijgesteld van het examen naar de algemeene ontwikkeling.

[Dit stuk dient, behalve de omschrijving van het afgelegde examen (genoten onderwijs) ook *de volledige naam, geboorteplaats en -datum* te bevatten. Het moet zijn onderteekend door den Directeur of het Hoofd van de bezochte school of vanwege de betreffende examencommissie. Eventueel zal ook met een door den opleider gewaarmerkt afschrift van het getuigschrift genoegen worden genomen].

3e. Storting of overschrijving van *f* 10.— op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analyst-examen van de Ned. Chem. Vereeniging te Schiebroek (*Betaling van het examengeld op andere wijze wordt niet toegestaan*).

Voor verder op het examen betrekking hebbende gegevens wordt verwezen naar het Programma en de Lijst van grondstoffen en chemicaliën; zie Chem. Weekblad **31**, 86 (1934). Afdrukjes van de volledige eischen worden toegezonden na storting van *f* 0.25 op de hierboven genoemde postrekening.

Het schriftelijk examen in de vakken schei- en natuurkunde zal waarschijnlijk plaats hebben op 19 Februari a.s., terwijl

het mondelinge deel en de manipulaties zullen worden afgenomen in de laatste week van Maart of de eerste week van April.

Bij het in 1936 gehouden examen werd door verschillende commissies geconstateerd, dat bij de opleiding geen of slechts weinig aandacht was besteed aan bepaalde der in het programma genoemde „Algemeene prac isch analytische bewerkingen". In verband hiermede worden opleiders en candidaten nog eens speciaal aan dit gedeelte der eischen herinnerd.

Examen algemeene ontwikkeling.

De eischen voor dit examen en de redenen tot vrijstelling ervan zijn vermeld in nevenstaand programma.

Het examen kan slechts in aansluiting met het analyst-examen 1e gedeelte worden afgelegd en zal worden afgenomen tegelijk met het mondeling en practisch deel.

(Candidaten, die op grond van het schriftelijk examen in scheien, natuurkunde voor het analyst-examen 1e gedeelte zijn afgewezen, worden niet tot het examen algem. ontw. toegelaten).

De aanmeldingen voor het examen algemeene ontwikkeling kunnen tot uiterlijk 16 Januari a.s. geschieden bij ondergeteekende.

Formulieren hiervoor worden eveneens op aanvraag toegezonden. Deze aangiften moeten eventueel vergezeld gaan van getuigschriften, die recht geven op gedeeltelijke vrijstelling van het examen.

Met de voldoening van het examengeld (*f* 10.— voor het volledig examen algem. ontw., *f* 5.— voor één of twee vakken), diene men te wachten tot men van ondergeteekende bericht ontvangen heeft, dat men werkelijk tot het examen algem. ontw. is toegelaten Deze berichten worden omstreeks 15 Maart verzonden.

De mogelijkheid bestaat, dat bij uitzondering en slechts in bijzondere gevallen, geheel of gedeeltelijk vrijstelling kan worden verleend van het betalen van examengeld. Slechts indien daartoe door den opleider van den candidaat *een met redenen omkleed verzoek* aan de Centrale Commissie wordt gedaan, kan een verzoek in behandeling worden genomen.

Het Bureau der Centrale Commissie behoudt zich het recht voor om aanmeldingen, die te laat binnenkomen of niet aan de eischen voldoen, ter zijde te leggen, zoodat de betreffende candidaten niet worden opgeroepen.

Aan de opleiders wordt in overweging gegeven om de stukken van de door hen opgeleide candidaten te contrôleeren, alvorens ze aan ondergeteekende worden opgezonden.

Schiebroek,
Adrianalaan 163,
(Post
Rotterdam-Noord)

Dr. J. VAN DER LEE,
Secretaris van de Centrale Commissie
voor het Analyst-Examen

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. **)

Bij den Keuringsdienst van Waren te Amsterdam (Keizersgracht 732) kan voor eenige maanden een jonge chemicus geplaatst worden. Spoedige indiensttreding gewenscht. Salaris omstreeks *f* 2175.— per jaar. Aanmelding bij den waarnemend directeur Ir. Jan Straub.

Gevraagde betrekkingen *) (*plaatsing gratis voor leden*).

No. 269. Chem. drs. (scheikunde, natuurkunde, microbiologie), 33 jaar, $7^1/_2$ jaar werkzaam in de Java-suikerindustrie, zoekt verandering van positie (Indië of Nederland, eventueel ook buitenland).

No. 336. Dr. Ir., anorg. en phys. chemicus, met langdurige wetenschappelijke en technische ervaring als laboratorium- en bedrijfsleider, kennis van administratie en organisatie en veelzijdig onderlegd, zoekt passende betrekking in binnen- of buitenland.

No. 426. Scheik. ing. (Delft), 28 jaar, ook werktuigkundig goed onderlegd (massafabricage), ervaring in gasfabr., radioampen-fabricage, zoekt betrekking.

No. 455. Scheik. ing., dipl. Delft, 24 jaar, met practijkervaring, zoekt betrekking. Eventueel ook volontairsplaats met toelage.

*) *Men raadplege ook steeds de advertenties.*

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (*met ingesloten porto voor doorzending*). Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

Plaatsing in werkverschaffing door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds.

Voor werklooze chemici, die over eenige jaren ervaring na hun laatste examen beschikken, worden werkobjecten van technische strekking gezocht. Over organisatie en voorwaarden zie men het Chem. Weekblad van 21 Maart 1936, pag. 179.

Het werk kan beloond worden met f 1.300 à f 1.700 per jaar.

Aan vereenigingen en industrieelen, die in het algemeen bereid zouden zijn een chemicus onder nader te omschrijven voorwaarden te laten werken, wordt verzocht, zich aan de Commissie T. & C. voorloopig bekend te maken, terwijl ook werklooze chemici, afgestudeerd aan Universiteit of Hoogeschool, die meenen voor deze plaatsingen in aanmerking te kunnen komen, schriftelijk bericht kunnen inzenden aan het Bureau van genoemde Commissie, gevestigd Willem Witsenplein 6, den Haag.

Menggebod voor Benzol.

In aansluiting op het bij beschikking van den Minister van Financiën met ingang van 1 Februari 1937 ingestelde mengverbod voor benzine met andere voor motorbrandstof geschikte vloeistoffen is in de Staatscourant van 30 November 1936, No. 233, een nadere Ministerieele beschikking verschenen, bepalende, dat voor de verboden vermenging met benzine ook benzol en alle geheel of in hoofdzaak uit benzolkoolwaterstoffen bestaande, met of zonder bewerking of vermenging als motorbrandstof geschikte vloeistoffen, worden aangewezen. In verband hiermede is tevens bepaald, dat met ingang van 1 Februari 1937 alle benzol per kilogram ten minste 20 milligram furfurol, benevens 10 g aethyleendichloride, terpentijn of lijnolie moet bevatten.

Aangezien laboratoria en ook verscheidene bedrijven dergelijke vermengde benzol niet kunnen gebruiken, is verder bepaald, dat dit menggebod met bepaalde herkenningsmiddelen niet geldt voor blijkbaar voor eigen gebruik bestemde hoeveelheden van niet meer dan honderd liter benzol, mits de bezitter hiervan voldoende aannemelijk maakt, dat hij de benzol niet voor verboden vermenging van benzine bezigt en mits hij alle van hem verlangde inlichtingen en medewerking verstrekt ter opsporing van dengene, die hem die benzol geleverd heeft.

Voor zoover het grootere hoeveelheden betreft is bepaald, dat het menggebod o. a. niet geldt voor:

a. voor benzol, welke in afwachting van de daaraan te geven bestemming aanwezig is of tot opslag bestemd is in een benzolfabriek of in een bergplaats van een handelaar, voor zoover op schriftelijke aanvrage van den fabrikant of handelaar door den inspecteur der invoerrechten en accijnzen, in wiens inspectie de fabriek of bergplaats is gelegen, tot wederopzeggens onder de daarbij te stellen voorwaarden, hiertoe vergunning is verleend;

b. voor benzol, welke krachtens een geldige vergunning met vrijdom van invoerrecht is ingevoerd of waarvoor op schriftelijke aanvrage van den handelaar, verbruiker of anderen belanghebbende door den inspecteur der invoerrechten en accijnzen, in wiens inspectie de opslagplaats gelegen is, tot wederopzeggens onder daarbij te stellen voorwaarden geheele of gedeeltelijke vrijstelling van de toevoeging der voorgeschreven herkenningsmiddelen is verleend, omdat deze benzol bestemd is om anders dan als motorbrandstof gebezigd te worden voor doeleinden, waarvoor de vermengde benzol niet geschikt is.

Uit een en ander volgt, dat laboratoria en bedrijven, die slechts betrekkelijk kleine hoeveelheden benzol gebruiken en in voorraad hebben, hiertoe geen bijzondere vergunning behoeven, doch op de gewone wijze hun benzol van hun leverancier kunnen betrekken, die echter in het bezit van de vereischte vergunning moet zijn, waartoe hij zich tot den Inspecteur der invoerrechten en accijnzen ter plaatse moet wenden.

Voor de levering dezer kleinere hoeveelheden benzol moet de factuur in duplo uitgeschreven worden en de aflevering onder geleide van een dezer beide facturen geschieden. Voor grootere hoeveelheden dan 100 liter moet echter de verbruiker, hetzij laboratorium of bedrijf, zich evenals de leverancier van een vergunning van den Inspecteur der invoerrechten en accijnzen ter plaatse voorzien, waartoe men zich reeds nu tot dezen kan wenden.

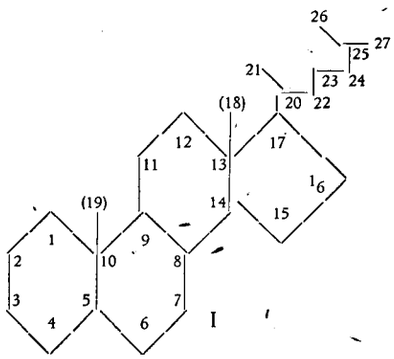
548.73 : 547.92

X-RAY CRYSTALLOGRAPHY AND THE CHEMISTRY OF STEROLS AND SEX HORMONES *)

by

D. CROWFOOT and J. D. BERNAL.

At the present time X-ray methods are becoming increasingly recognised as a valuable aid in the actual chemical investigation of organic compounds of unknown structure. But the rapid development of their use in this context may be said to date from 1932, only four years ago, when the first X-ray measurements were made on a group of six sterols including cholesterol, ergosterol and calciferol [1]). The investigation was begun almost by accident at the suggestion of Professor J. B. S. Haldane and had as its original aim the determination of the position of calciferol in the main sterol series. But the first measurements obtained showed clearly that the 1928 Windaus-Wieland sterol formula could not be correct and this encouraged Rosenheim and King to suggest a drastically revised version [2]), which, with the modification proposed by Wieland and Dane [3]), is that now accepted (I).



I

By chance a second X-ray investigation had meanwhile been undertaken at the suggestion of Dr. S. Zuckerman, on the sex hormones oestrone and oestriol [4]). At that time even the molecular formulae of these compounds were unknown, but their relationship to the sterols which was proposed shortly afterwards, was supported by the X-ray evidence. And it was on the basis of the crystallographic data that the assignment of the keto and hydroxyl groups to opposite ends of the oestrone molecule was first put forward. During the last four years the advances in the chemical investigations on both sterols and sex hormones have been exceedingly rapid and these have been paralleled by wide extensions in the use of X-ray methods. Combining these two aspects we can already attempt to form some estimate of how far X-ray measurements can be useful as a part of the technique of organic chemistry.

The chemical investigation of any molecular structure may be divided into certain stages, isolation and identification, analysis and molecular weight determination, a study of reactions and relations to other substances and finally synthesis. In the same way the X-ray investigation applied to chemistry may be subdivided as follows according to the information derivable at each stage:

1. Identification. 2. Measurement of the molecular weight. 3. Determination of the molecular symmetry. 4. Estimation of the molecular size and shape. 5. Determination of the position of every electron.

Except in a very few cases the X-ray investigation cannot be made independent of the chemical study but interlocks with it point by point. And the final stage of complete analysis can reveal the molecular structure with all the certainty of, and more refinement than, a chemical synthesis. So far the crystallographic analyses of the sterols have not been brought to this conclusion but the measurements obtained provide many examples of the usefulness of the earlier stages of the X-ray investigation.

Each X-ray photograph of an organic compound may prove a valuable means for its identification. The angular positions of the various X-ray reflections and their intensities provide a number of characteristics of more value than, for example, a single melting point. And for this purpose it is not necessary to have single crystals. Powder photographs were used by Brandenburger to distinguish the hydrocarbon $C_{26}H_{26}$ obtained by dehydrogenation from ergosterol, from $C_{25}H_{24}$ derived from cholesterol [5]). Single crystals do however provide a still more delicate test and crystals of even quite minute dimensions may often be used; the first crystal of $C_{25}H_{24}$ measured in 1932 had the approximate size $0.1 \times 0.01 \times 0.001$ mm and accordingly weighed about 10^{-9} gram or $\frac{1}{1000}$ μg. But perhaps the advantages of the X-ray method are best illustrated by the history of the Diels' hydrocarbon, $C_{18}H_{16}$. The X-ray photographs of this are easily distinguishable from those of cyclopentenophenanthrene with which Cook had attempted first to identify it. Of a series of synthetic hydrocarbons studied it appeared most similar to retene which bears an obvious structural relation to 3'-methyl cyclo penteno phenanthrene [6]).

Two synthetic preparations of 3'-methyl cyclo penteno phenanthrene were then shown to give X-ray photographs identical with those of Diels' $C_{18}H_{16}$ [7]) — in spite of the fact that they appeared to differ slightly from one another in melting point of derivatives and fluorescence. The discrepancies were afterwards shown to be due to traces of impurities and the essential correctness of the identity established by the X-ray method confirmed by purely chemical means [8]). This illustrates a quality of the X-ray measurements which, while it proved valuable here, might also be considered a limitation, i. e. it is not very sensitive to minute quantities of impurities nor can it be used to identify such impurities if mixed crystal formation occurs.

*) Naar een voordracht, gehouden door J. D. Bernal op 7 November 1936 voor de Nederlandsche Vereeniging voor Biochemie.

[1]) J. D. Bernal, Nature **129**, 277 (1932).

[2]) Chem. and Ind. **51**, 464 (1932).

[3]) Wieland and Dane, Z. physiol. Chem. **210**, 268 (1932).

[4]) J. D. Bernal, Chem. and Ind. **51**, 259 (1932).

[5]) Ruzicka, Thomann, Brandenburger, Fürter and Goldberg, Helv. Chim. Acta **17**, 200 (1934).

[6]) Bernal and Crowfoot, Chem. and Ind. **42**, 729 (1933).

[7]) Bernal and Crowfoot, J. Chem. Soc. 1935, 93.

[8]) Hillemann, Ber. **68**, 102 (1935); Diels and Rickert, ibid. **68**, 325 (1935); Gamble, Kon and Saunders, J. Chem. Soc. 1935, 644.

With a single crystal the dimensions of the unit cell can be determined with considerable accuracy. Combined with the density these give a measure of the cell molecular weight which must be an integral multiple of the true molecular weight. If the approximate magnitude of the molecular weight is known these measurements can be combined to supply an accurate value for it. For example the unit cell molecular weight of testosterone was found to be 1159 ± 24 which, assuming the presence of 4 molecules in the cell gives for the molecular weight of testosterone, 290 ± 6 [9]). This is closely in agreement with that required by the chemical formula $C_{19}H_{28}O_2$, 288, and it is certain that greater accuracy could easily be achieved by the X-ray method if desired. The method as used at present is particularly useful where formulae differing by one or more carbon atoms have to be distinguished; for example, it characterised the hydrocarbon obtained by selenium dehydrogenation of cholic acid as having the molecular weight corresponding to $C_{22}H_{18}$ [10]), not $C_{21}H_{16}$ as at first proposed.

After the measurement of the dimensions of the crystal unit cell it is a simple matter to determine the space group, that is, the symmetry conditions controlling the arrangement of the molecules in the crystal. These have two important properties from the present point of view. In the first place they restrict the number of chemical molecules in the crystal unit to multiples of certain symmetry numbers. In the example given above of testosterone, the symmetry found, that of a two-fold screw axis, requires there to be at least two units in the crystal cell. The asymmetric unit is here therefore two chemical molecules, but in the crystal structure of androsterone it proves to be only one [9]). A determination of the maximum molecular weight for androsterone from the crystal structure would therefore give the chemical minimum moleculair weight, and provide further proof that androsterone is a single substance. This process was actually carried out for calciferol in the first X-ray investigation of this substance. Though calciferol itself happens to crystallise with four molecules in the asymmetric unit, the moleculair compound, pyrocalciferol-calciferol adopts an arrangement where there are only two, one of calciferol, one of pyrocalciferol. Calciferol therefore could be characterised as a single chemical individual [11]).

As well as the maximum molecular weight, the space group determination gives a measure of the minimum molecular symmetry. This is not important in the sterol and sex hormone series since the molecules are all asymmetric. But one rather pleasant example was found, during some measurements along a side line, on the cis and trans hexahydrochrysenes prepared by Robinson and Ranage [11]).

One of these compounds proved to have a very simple crystal structure with only two molecules in the cell which were required by the space group a centre of symmetry. This must therefore represent the trans form. The second was one of the most complicated crystal structures so far found with 64 molecules in the unit, and the complication may be correlated with a difficulty in packing together the buckled-shaped cis molecules. It was perhaps a happy accident that the tubes containing the two substances had in the first place been wrongly labelled which provided the crystallographer with an additional unbiased test of the method.

The relation between the crystal structures of the cis and trans hexahydrochrysenes has been taken as some confirmation for the conclusion that the central junction of the sterol molecule has a trans configuration. This conclusion is practically required by the dimensions of the molecules found in the first sterol crystals examined, approximately $4\frac{1}{2} \times 7 \times 17$—20 Å. These molecular dimensions were deduced from the measured cell dimensions combined with the crystal optics and it is this combination that was the main experimental advance underlying the first application of crystallography to the chemistry of the sterols. In organic crystals the forces between the molecules are weak and therefore the anisotropy of the crystal can be taken as simply the product of the anisotropies of the individual molecules and their mutual orientations. Long molecules have themselves positive birefringence, flat molecules negative and round or compact molecules may be nearly isotropic. An approximately parallel orientation of molecules in a crystal will give the crystal anisotropy closely similar to that of the molecules and here it is easy to find the relative arrangement of the molecules in the crystal by accurate measurements of the crystal magnetic or optical anisotropy [12]). With arrangements of molecules having their axes much crossed to one another the optic character of the crystal may be inverted and in these cases it is not possible to discover the molecular arrangement without accurate knowledge of the actual molecular anisotropy i.e. this particular approach to the investigation of unknown structures may here break down. Certain sterol crystals do show these characteristics; for example, one modification of oestrone (oestrone 3). But fortunately the first sterol compounds to be examined proved to have a typically parallel arrangement of long molecules in the crystal, not unlike those of long chain alcohols. The crystals are flat plates showing positive birefringence with the direction of the greatest refractive index γ, inclined at a fair angle to the plane of the plate. The direction of γ adopted as that of the molecular length; β the width and α the thickness gave combined with the cell dimensions the possibility of measuring these three quantities which define the molecular size and shape.

The molecular arrangement found in the first sterol crystals examined proved to be of a double layer type commonly found among fatty acids and alcohols. This suggested that here association occurs between terminal hydroxyl groups and the hydroxyl group of cholesterol and ergosterol could accordingly be assigned to position 3 in the new skeleton. The correlation between double layer formation and the hydroxyl group at C3 has indeed been proved by further measurements among the sterols to be extremely rigid. Only the sex hormones form an important exception

[9]) Bernal and Crowfoot, Z. Krist. A **93**, 464 (1936).
[10]) Nature **134**, 809 (1934).
[11]) Chem. and Ind. **52**, 288 (1933).
[12]) Krishnan, Nature **130**, 313, 698 (1932); Krishnan, Guha and Banerjee, Phil. Trans. A **231**, 235 (1933); Krishnan and Banerjee, ibid. **234**, 265 (1935); Lonsdale and Krishnan, Proc. Roy. Soc. A **156**, 597 (1936); cf. Annual Reports of the Chemical Society, Crystallography, 412 (1933).

to the rule and the original theory that this exception might be due to the presence of hydroxyl and keto groups at opposite ends of the molecules has been amply confirmed by chemical methods. Apart from the sex hormones the main groups of compounds showing single layer structures include hydrocarbons, ketones and halogen derivatives which frequently crystallise with only two molecules in the unit cell related to one another by a two fold screw axis. This simplicity of molecular arrangement renders such derivatives a more suitable field than the sterol hydroxy compounds themselves for an exact analysis of sterol structures.

The two sterol crystals which have been so far examined in most detail are cholesteryl chloride and bromide [13]). The first photographs of these showed one very interesting feature. In certain directions "smear" lines occur running through the X-ray reflections (Fig. 1). Similar smears had also been observed on *p*-azoxy anisole and phenetole and there correlated with an irregularity of molecular arrangement in the direction of the molecular length; such irregularity might be produced by a tendency for sliding in this direction and it is notable that all these compounds form liquid crystals. The direction for the long axes of the molecules indicated by the smears in cholesteryl chloride and bromide is the same as that fixed by the optics — and so provides additional confirmation for the correctness of their interpretation.

Another approach to the determination of the molecular arrangement can be made by considering the intensities of the observed X-ray reflections. These are the expression of the exact electronic arrangement present and can ultimately reveal it though often only by very laborious processes. A certain amount of information can however be obtained even by mere inspection of the photographs. Planes which reflect X-rays very strongly must contain a large proportion of the atoms; and accordingly it is found that the (200) plane of cholesteryl chloride and bromide is the most powerful. This corresponds nearly with the plane of the ring system on the orientation fixed by the optics. A more exact expression of all the information derivable in this way directly from the observed intensities can be obtained by means of Patterson analyses. The intensities of the X-ray reflections vary as the square of the structure amplitude, F^2, and from them values of F^2 may readily be calculated. Patterson has shown that a Fourier series formed using these values as coefficients of the terms supplies a picture in which the vectors joining the peaks to the origin correspond in length and direction to interatomic distances in the crystal structure [14]). For cholesteryl chloride and bromide two dimensional plots of this kind have been made, the structure being projected normal to the screw axes (Fig. 2). These show two parallel ridges of irregular maxima, one of which must be correlated with interatomic distances within a single molecule and the second with distances between the two. The whole picture can only be explained by molecules relatively long parallel to the ridges and thin at right angles to them. These two directions correspond closely with those fixed by the optics as molecular length and thickness respectively.

In order to extend the crystal analysis beyond the rough measurement of molecular size and shape to that of the determination of atomic and electronic positions it is necessary to account accurately for the varying intensities of the observed X-ray reflections. It is usual to accomplish this by a process of trial and error, testing out different positions of the atoms in the crystal cell until one is found which gives fairly closely the observed results. Since, as described above, the intensity of an X-ray reflection depends upon F^2, the observed intensity can supply only the magnitude and not the sign of the F term. But the trial and error determination of the atomic positions should be sufficient to discover the signs corresponding to the observed reflections. Then from the complex amplitudes a Fourier synthesis may be formed to supply a picture of the electron density at every point in the cell. Many beautiful examples are known of the application of this method to the structure of simple well known organic molecules, but it is obviously difficult to apply such a method, which must involve at least a few assumptions concerning chemical structure, to very complicated partly obscure molecular structures. Only in one case, that of the phtalocyanines measured by J. M. Robertson, has it been possible to skip the "trial and error" stage of the investigation [15]). Here the crystal structure proves to have a centre of symmetry at which by chemical means different metal atoms may be inserted without disturbing the molecular arrangement. The contributions of these atoms — they are actually also of course at the centres of the chemical molecules — are known geometrically and the differences observed in the intensities of the different metal compounds can therefore be used to assign phases to the observed amplitudes. In this case therefore it was possible to determine the complete molecular structure without making any chemical assumptions and so to achieve, for the first time, a purely physical demonstration of the truth of organic chemistry.

Among the sterols it will not be possible ever to get an exact reproduction of the conditions in the phthalocyanines since the molecules are themselves asymmetric. An approximation to these conditions is found in cholesteryl chloride and bromide since one parameter of the halogens is nearly zero and the screw axis, for projections normal to itself, acts as a centre of inversion. Unfortunately, as the Patterson analysis shows, this projection does not provide a view of the extended ring system and for a direct approach to this some other group of sterol compounds will have to be sought. Already measurements have been made on over sixty sterols and sterol derivatives, besides sex hormones and aromatic hydrocarbons obtained from sterols. And of all these there are about half a dozen of which it seems worth while now to attempt more exact analyses even by the trial and error method if necessary.

The wide survey of sterols which has already been made by the X-ray method has opened up a number of special problems. Perhaps the most puzzling of these at the present moment is that of the structure of calciferol. Calciferol was one of the first six sterols

[13]) Bernal and Crowfoot, Trans. Faraday Soc. 29, 1032 (1933).

[14]) Phys. Rev. 46, 372 (1934); Z. Krist. 90, 517, 543 (1935).

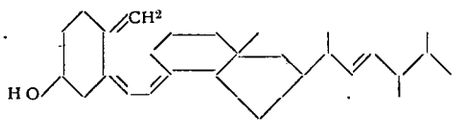
[15]) J. Chem. Soc. 1936.

to be measured. The crystal structure is rather more complicated than many but it is very closely similar to that of pyrocalciferol-calciferol and has obvious relations to the main ergosterol type, while dihydrocalciferol (which is also dihydrotachysterol) seems to be quite normal in crystallographic behaviour. Table I will illustrate this point. Yet the present chemical formulae for both calciferol (II) and dihydro-

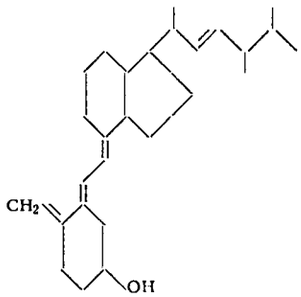
Tabel I.

Compound	Space group	n	a	b	c	β	c sin β
Ergosterol H_2O	$P2_1$	4	9.92	7.57	38.5	115°	34.82
Sitosterol H_2O	$P2_1$	4	10.3	7.55	37.5	110°	35.0
Stigmasterol H_2O	$P2_1$	4	9.51	7.59	37.2	100°	36.64
Dihydrocalciferol	$P2_1$	4	11.5	7.26	36.4	117°	32.4
Lumisterol	$P2_1$	4	20.3	7.25	38.4	152.5°	17.7
Calciferol	$P2_1$	8	20.5	7.2	35.6	102°	34 8
Calciferol-Pyrocalciferol	C2	8	20.2	7.35	35.4	100°	34.9
Suprasterol I	C2	8	25.0	7.5	35.1	129°	27.0
Suprasterol II	$P22_12_1$	8	13.4	10.4	35.4	—	—

calciferol require ring B to be broken [16]) and this would certainly produce a great distortion of the molecular shape. Physically indeed it would seem most probable that a molecule of this type would adopt a configuration such as III. And in this case



II.



III.

one would expect very much greater differences than those observed from the ergosterol type of structure.

It must be admitted that we have at present no solution to offer to reconcile this divergence of opinion. But in connection with the Vitamin D problem there is one other rather interesting point that seems worth mentioning. Crystallographically sitosterol is very much more similar to ergosterol than is stigmasterol (Fig. 3). Chemically antirachitic products can be obtained by irradiation of both ergosterol and of dehydrositosterol whereas that from dehydrostigmasterol is almost, if not quite, inactive. There seems possible a relation between the two sets of properties. It is reasonable to suppose that biological reactivity might be largely affected by the actual arrangement of the molecules in surface films and might accordingly have a quite relationship to the crystallography of the active compounds. This suggestion would receive a better test with the X-ray examination of the different antirachitic vitamins themselves. But of course that would not touch the main chemical problem of why it is sitosterol, and not stigmasterol, which in these particular directions shows the most similarity to ergosterol.

Oxford, Sommerville College, *Cambridge,* Emmanuel College, } Dec. 1936.

[16]) Windaus and Thiele, Ann. **521**, 160 (1935).

541.135.6

HET PRINCIPE VAN POLAROGRAFISCHE METINGEN *)

door

A. H. W. ATEN.

Wanneer men een stroom laat gaan door een cel met twee metaalelectroden, gevuld met een oplossing van een electrolyt, dan vindt er aan de kathode een reductie plaats (metaalafscheiding, ladingsverandering van een ion, zuurstofonttrekking, hydreering enz.) en aan de anode een oxydatie.

Om dezen stroomdoorgang te verkrijgen, is het noodig, dat men een spanning aanlegt, die grooter is dan de ontledingsspanning.

Wanneer men dus een spanning aanlegt, die, beginnende bij 0, steeds toeneemt, dan zal, zoolang de ontledingsspanning niet bereikt is, er geen stroom doorgaan.

Bij een hoogere spanning vindt er stroomdoorgang plaats. De stroomsterkte verandert aanvankelijk lineair met de spanning, maar nadert bij hoogere spanning tot een constante limietwaarde, den grensstroom.

Zet men in een figuur de stroomsterkte uit als functie van de aangelegde spanning, dan krijgt men de „stroomspanningslijn". Dit is dus een lijn, die aanvankelijk met de spanings-as samenvalt, dan steil omhoog loopt, daarna ombuigt, en ten slotte evenwijdig gaat loopen met de spanningsas. Dit laatste gedeelte is de grensstroom, waar de stroom niet toeneemt bij verhooging van de spanning.

De stroomsterkte wordt in dit gebied onder overigens gelijke omstandigheden (temperatuur, vloeistofbeweging), bepaald door de concentratie van de reageerende ionen in de vloeistof.

Omgekeerd kan men dus, uit de waarde van den grensstroom, de concentratie van de ionen bepalen.

Nu is het moeilijk aan een vaste metaalelectrode een reproduceerbare stroomspanningslijn te bepalen. In het gebied van den grensstroom is dit bij metaalafscheidingen practisch onmogelijk, doordat het oppervlak van de electrode steeds verandert.

Veel beter gaat dit, wanneer men als kathode een kwikdruppelelectrode gebruikt, waarbij het metaal zich als een amalgaam in een zich voortdurend vernieuwend kwikoppervlak afscheidt. (Heyrovsky). Het kwik druppelt hierbij uit een zeer nauw uitgetrokken capillair in de vloeistof, die zich in een klein kolfje bevindt, op den bodem waarvan een laag kwik ligt. Dit groote kwik-oppervlak is de anode.

Nu is bij een electrolyse de aangelegde spanning gelijk aan de som van de potentiaalsprongen aan

*) Medegedeeld in de vergadering der Sectie voor analytische chemie en microchemie op 29 December 1936.

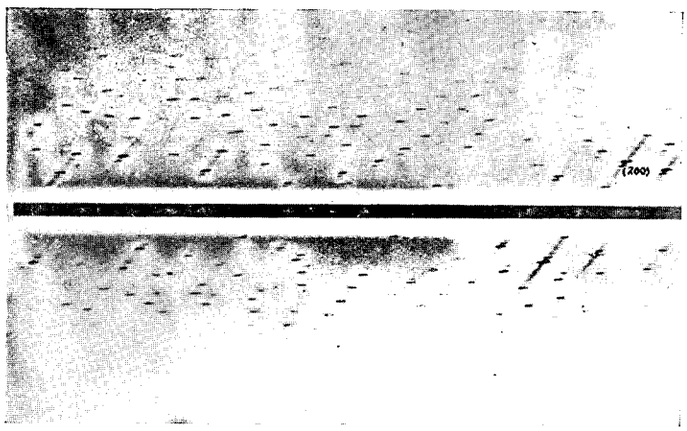


Fig. 1. Weissenberg photograph of cholesteryl bromide. Rotation axis [010] to show (h0l) reflections.

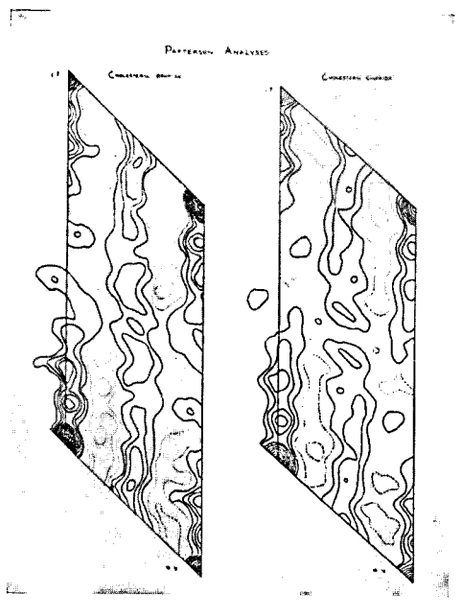
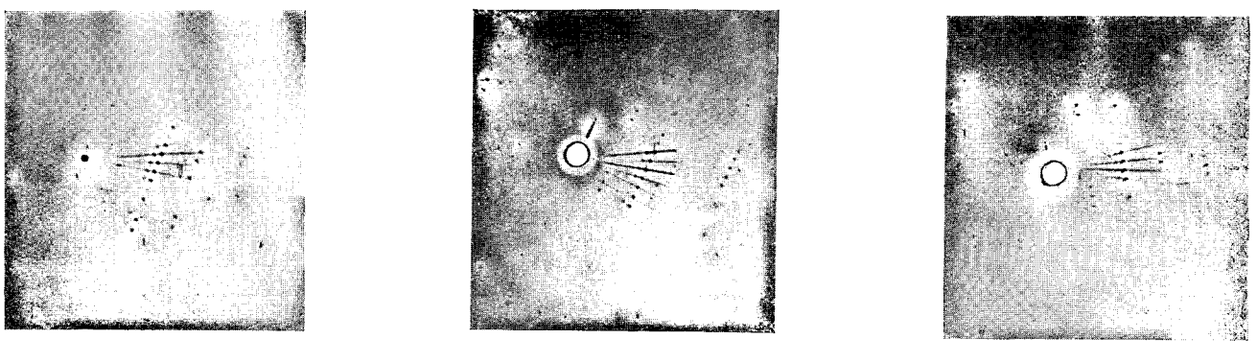


Fig. 2. Patterson analyses of cholesteryl bromide and chloride. Dotted lines show negative areas.



I. Ergosterol. II. Sitosterol (γ). III. Stigmasterol.

Fig. 3. Oscillation photographs of ergosterol (I), sitosterol (II) and stigmasterol (III) taken approximately about [001] to show the early orders of (h0l) reflections.

kathode en anode en het spanningsverlies in de vloeistof.

$$E = e_a - e_k + ir.$$

Doordat het anode-oppervlak zoo groot is, is de anode practisch onpolariseerbaar, en de anodepotentiaal is constant. Zoo noodig voegt men, om dat te bereiken, aan de vloeistof kaliumchloride en calomel toe.

Door het zeer kleine kathode-oppervlak is de stroomsterkte, waar men mee werkt, zeer klein, en daar r meestal ook klein is, is het product ir te verwaarloozen.

Daardoor geeft de aangelegde spanning direct de kathode-potentiaal, en de stroomspanningslijn geeft nu dus het verband tuschen kathode-potentiaal en stroomsterkte (kathodische stroomspanningslijn). Deze heeft nu, doordat het metaal zich als amalgaam afscheidt, een iets anderen vorm dan bij de afscheiding van een vast metaal. Zij begint n.l. bij de ontledingsspanning langzaam omhoog te loopen, dan steiler, en wordt bij den grensstroom weer horizontaal. Er is een buigpunt in de lijn aanwezig, dat ligt bij een stroomsterkte, die gelijk is aan den halven grensstroom. De hierbij behoorende potentiaal, door Heyrovsky en Ilkovic $\pi_{1/2}$ genoemd, is van bizondere beteekenis. Zij is n.l. een karakteristieke grootheid voor het zich afscheidende metaal, die in een eenvoudig verband staat met de normaalpotentiaal van het metaal. Kent men dus deze $\pi_{1/2}$ voor verschillende metalen, dan kan men uit de stroomspanningslijn door de waarde van $\pi_{1/2}$ bepalen, welk metaal zich afscheidt, en uit de grootte van den grensstroom vindt men de concentratie van dit metaal in oplossing.

Om deze stroomspanningslijnen op een gemakkelijke wijze te kunnen opnemen, heeft Heyrovsky een apparaat geconstrueerd (de polarograaf)[1]), dat bestaat uit een cylinder van isoleerend materiaal, waarop een meetdraad in twintig windingen gewonden is.

Het begin en het einde is verbonden met een accumulator. Deze cylinder draait om een as, en bij de draaiing beweegt zich een schuifcontact langs den meetdraad. Het begin, de positieve kant, van den meetdraad is verbonden met het groote kwikoppervlak, de kwikdruppelelectrode is door een spiegelgalvanometer verbonden met het schuifcontact. De draaiende cylinder is verbonden met een trommel met fotografisch papier. De spiegelgalvanometer werpt een lichtpunt op dit papier. Wanneer de cylinder met trommel draait wordt de stroomsterkte geregistreerd in de richting van een beschrijvende lijn van den trommel, en de spanning in een richting loodrecht daarop. Dit laatste geschiedt, doordat bij iedere omwenteling het papier even door een spleet belicht wordt. Men verkrijgt daardoor evenwijdige lijnen, die 0.1 of 0.2 V uit elkaar liggen. Uit de gefotografeerde stroomspanningslijn leest men dan de waarde van $\pi_{1/2}$ en van den grensstroom af. Met behulp van het z.g. „polarografisch spectrum", dat door Majer is opgesteld, en waarin de waarden van $\pi_{1/2}$ voor verschillende metalen zijn aangegeven, vindt men welke metalen aanwezig zijn.

Uit de grootte van den grensstroom vindt men hun concentratie, als men eerst met een gegeven opstelling en een bekende galvanometergevoeligheid voor een oplossing van een bekende concentratie een stroomspanningslijn heeft opgenomen. Op deze wijze kan men verschillende metalen naast elkaar bepalen, als hun afscheidingspotentialen ten minste 0.2 V uiteen liggen voor eenwaardige metalen, en 0.1 V voor tweewaardige metalen.

Wanneer in een neutrale of zure oplossing van enkelvoudige zouten de potentialen te dicht bij elkaar liggen, kan men dikwijls, door alkalische oplossingen te gebruiken, of oplossingen van complexen met cyaankalium of met tartraat een gunstigere ligging van de afscheidingspotentialen verkrijgen, zoodat ze wel naast elkaar bepaald kunnen worden.

Wat hier gezegd is over metaalafscheidingen is evengoed toepasselijk op andere reducties; en ook anodische reacties kunnen op deze wijze onderzocht worden.

Er doen zich echter eenige complicaties voor, die maken, dat het beloop van de stroomspanningslijn niet altijd zoo eenvoudig is, als boven werd voorgesteld.

In de eerste plaats vertoont de lijn golfjes, die veroorzaakt worden door het toenemen van de stroomsterkte bij het grooter worden van den kwikdruppel, en het afnemen wanneer de druppel loslaat. Wanneer men den galvanometer de juiste demping geeft is het meestal niet moeilijk door deze golfjes een lijn te trekken, die de juiste waarde oplevert.

In de tweede plaats is er dikwijls een maximum in de lijn aanwezig is, dat bereikt wordt vóór den grensstroom, en waar de stroomsterkte aanzienlijk grooter kan zijn, dan bij den grensstroom. Dit maximum is een verschijnsel van een niet-stationnairen toestand, en wordt veroorzaakt door adsorptie van de ionen, die ontladen worden.

Door toevoeging van andere stoffen, die geadsorbeerd worden in plaats van deze ionen (aromatische verbindingen, alkaloïden, colloïden, indifferente electrolyten) kan men dit maximum onderdrukken.

[1]) Zie Rec. trav. chim. 44, 496 (1925).

546.273.161—86

ANORGANISCHE COMPLEXE VERBINDINGEN VAN BOORTRIFLUORIDE*)

door

L. J. KLINKENBERG.

Door het werk van Kossel en Van Arkel en De Boer[1]) is gebleken, dat voor den opbouw en de eigenschappen van verbindingen drie factoren bepalend zijn: 1e. De waardigheid der ionen; 2e. de grootte der ionen; 3e. polariseerbaarheid. Voor de kristalstructuur blijkt nu de grootte der ionen een zeer belangrijke rol te spelen, hetgeen b.v. gedemonstreerd kan worden aan de isomorphe vervangbaarheid van het O''-ion door het F'-ion. Deze

*) Mededeeling in de gecombineerde vergadering der Secties voor physische chemie en kolloïdchemie op 29 December 1936.

[1]) A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Chemische binding als electrostatisch verschijnsel, Amsterdam, D. B. Centen.

vervanging berustend op het gelijke volume, door beide ionen ingenomen, welke we aantreffen in fluorbevattende silicaten, moet natuurlijk gepaard gaan met een compensatie van het ladingsverschil b.v. door vervanging van het $Ca^{\cdot\cdot}$-ion door het Na-ion.

Naast deze vervanging van het O''-ion door het F'-ion moeten we ook rekening houden met een subsitutie van het OH'-ion door het F'-ion, waarvoor ook voorbeelden uit de mineralogie zouden zijn op te noemen.

Deze twee bekende feiten van isomorphe vervangbaarheid zijn het uitgangspunt geweest voor een door Seifert[2]) ontworpen systematiek van fluorbevattende zuurstofverbindingen. Voor verbindingen met het coördinatiegetal 4 geeft Seifert de volgende tabel:

H_6BeO_4	H_5BO_4	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
H_5BeO_3F	H_4BO_3F	H_3SiO3F	H_2PO_3F	HSO_3F	
$H_4BeO_2F_2$	$H_3BO_2F_2$	$H_2SiO_2F_2$	HPO_2F_2	SO_2F_2	
H_3BeOF_3	H_2BOF_3	$HSiOF_3$	POF_3		
H_2BeF_4	HBF_4	SiF_4			

We zien, dat als centraal-ion, ionen optreden uit eenzelfde periode van het periodiek systeem, met deze uitzondering, dat in de tabel naar links gaande, op Si niet Al volgt, maar B. Dit hangt samen met de grootte van het Al-ion, waarbij meestal het coördinatiegetal 6 optreedt. Het belang van deze systematiek is daarin gelegen, dat verbindingen, die op één diagonaal van de tabel zijn gelegen, zich chemisch analoog gedragen. (Hier aangegeven door stippellijnen). Ter illustratie enkele voorbeelden van deze door Seifert genoemde „Diagonal-Verwandtschaft".

1e *Diagonaal* H_2SO_4 — H_2BeF_4. a. Alle kationen, die met zwavelzuur moeilijk oplosbare zouten geven, doen hetzelfde met H_2PO_3F. b. K- en NH_4-fluoberyllaat zijn isomorph met de overeenkomstige sulfaten. c. Er zijn aluinen bekend van fluoberyllaten en fluorophosphaten met de formules

$$K_2BeF_4 \,.\, Al_2(SO_4)_3 \,.\, 24H_2O,$$
$$\text{resp. } K_2PO_3F \,.\, Al_2\,(SO_4)_3 \,.\, 24H_2O.$$

2e. *Diagoanaal* $HClO_4$—HBF_4. a. $HClO_4$, HSO_3F en HBF_4 geven moeilijk oplosbare alkalizouten (uitgezonderd Na- en Li-zouten). b. Van genoemde zuren zijn de hexamineverbindingen van Ni en Co bekend. c. KBF_4 evenals KSO_3F vormt met $KClO_4$ mengkristallen.

Deze „Diagonal-Verwandtschaft" kon nu bevestigd worden door het structuuronderzoek der alkaliboorfluoriden. De boorfluoriden met inbegrip van $TlBF_4$ blijken n.l. isomorph te zijn met de overeenkomstige perchloraten en wel zoo, dat K-, Rb-, Cs-, NH_4- en Tl-boorfluoride, „barytstructuur" hebben, terwijl het $NaBF_4$ isomorph is met $NaClO_4$ en „anhydrietstructuur" heeft[3]). We hebben hier dus weer een merkwaardig geval van isomorphe reeksen, waarbij de lading van het centraal-ion sterk uiteenloopt; dit demonstreert nog weer eens de juistheid van de door Goldschmidt uitgesproken stelling, dat de valentie geen structuurbepalende factor is.

Nu vormt het molecule BF_3 behalve met de alkalifluoriden nog met vele andere, zoowel organisch als anorganische, verbindingen complexen. De vraag was nu, of ook andere anorganische complexen van BF_3 in het gegeven schema zijn te rangschikken.

We stellen ons deze vraag allereerst voor de hydraten van BF_3. Van BF_3 zijn twee hydraten bekend, n.l. $BF_3 \,.\, H_2O$ en $BF_3 \,.\, 2\,H_2O$. Beide zijn kleurlooze vloeistoffen, waarvan het smeltpunt ongeveer 5° is.

We zien nu, dat het monohydraat een plaats heeft in het schema en wel staat het in de diagonaal van H_2SO_4 — H_2BeF_4. Inderdaad vertoont het monohydraat van BF_3 overeenkomst met zwavelzuur.

Het is evenals dit een kleurlooze visceuze vloeistof, die ook de eigenschap bezit om cellulose te perkamenteeren. Met water verdund treedt evenals bij zwavelzuur contractie op. Een andere eigenschap, die nog sterker de overeenkomst tusschen de hydraten van BF_3 en zwavelzuur doet uitkomen is het electrisch geleidingsvermogen. Ter vergelijking vermelden we de waarden van het specifiek geleidingsvermogen van de hydraten van BF_3 en van SO_3.

$$BF_3 \,.\, H_2O : \varkappa_{25^0} = 42.0 \times 10^{-3} \text{ mho}$$
$$BF_3 \,.\, 2H_2O : \varkappa_{25^0} = 105.0 \times 10^{-3} \text{ ,,}$$
$$SO_3 \,.\, H_2O : \varkappa_{18^0} = 80 \times 10^{-3} \text{ ,,}$$
$$SO_3 \,.\, 2H_2O : \varkappa_{18^0} = 98 \times 10^{-3} \text{ ,,}$$

Een volledige bestudeering van het geleidingsvermogen is niet mogelijk, daar, bij aanwezigheid van ongeveer 30 gewichtsprocenten water, het boortrifluoride zoover gehydrolyseerd is, dat uit de oplossing boorzuur zich begint af te scheiden. Mede door deze hydrolyse is een interpretatie van de geleidingsvermogencurven niet mogelijk. Wel blijkt uit het geleidingsvermogen van de verdunde oplossingen van BF_3, dat een dergelijke oplossing niet zonder meer als een mengsel van een HF-oplossing en een boorzuur-oplossing mag beschouwd worden, daar het gevonden geleidingsvermogen aanzienlijk hooger is dan additief uit het geleidingsvermogen van een HF-oplossing en een boorzuuroplossing zou volgen.

De overeenkomst tusschen H_2SO_4 en $BF_3 \,.\, H_2O$ gaat echter niet zoover, dat beide verbindingen isomorph zijn. Zoowel van H_2SO_4 als van $BF_3 \,.\, H_2O$ werd bij ongeveer —50°C een Debije-Scherrer diagram opgenomen. Uit deze diagrammen kon besloten worden, dat beide verbindingen volkomen verschillende structuur moeten bezitten.

Een verrassender resultaat leverde het Debije—Scherrer-diagram van het dihydraat: $BF_3 \,.\, 2\,H_2O$.

[2]) H. Seifert, Z. Krist. 81, 396; 82, 15 (1932).
[3]) Nadere gegevens verschijnen in de Januari-aflevering (1937) van het Rec. trav. chim.

Het diagram vertoonde zoo'n sterke gelijkenis met dat van NH_4BF_4, dat dadelijk tot isomorphie besloten kon worden, zoodat de structuurformule van BF_3, 2 H_2O in overeenstemming hiermee dient geschreven te worden: (OH_3). $\begin{matrix} F & F \\ & B \\ F & OH \end{matrix}$ [4]).

Daar wij het dihydraat als het hydronium-zout van het zuur $HBF_3(OH)$ hebben leeren kennen, lag het voor de hand, om de door Meerwein en Pannwitz voor het eerst bereide verbinding $NaOH . BF_3$ te beschouwen als het Na-zout. Het Debije-Scherrer-diagram van $NaOH . BF_3$ bleek practisch gelijk te zijn aan dat van $NaBF_4$. Dit maakte het noodzakelijk afdoende te bewijzen, dat $NaOH . BF_3$ inderdaad een verbinding was en geen mengsel van $NaBF_4$ en $NaBO_2 . 2 H_2O$. Immers de volgende reactie is mogelijk.

$$4\ NaOH . BF_3 \rightarrow 3\ NaBF_4 + NaBO_2 . 2\ H_2O.$$

Een eerste aanwijzing, dat we hier niet met een mengsel te doen hadden, volgde uit de quantitatieve analyse van Na en F gecombineerd met de waarneming, dat op het Debije—Scherrer-diagram geen „vreemde" lijnen voorkomen. Een opname van een mengsel van $NaBF_4$ en $NaBO_2 . 2H_2O$ in de verhouding 3 : 1 vertoonde naast de reflecties van $NaBF_4$ ook die van $NaBO_2 . 2H_2O$. Toch was het wenschelijk, een nog afdoender bewijs te leveren. Daartoe werd zoowel van $NaOH . BF_3$ als van $NaBF_4$ de dissociatiespanning gemeten over een temperatuurtraject van 400°—700° C. Bij dezelfde temperatuur werd voor $NaOH . BF_3$ een lagere dissociatiespanning gevonden dan voor $NaBF_4$. Uit het verloop van de dissociatiespanning als functie van de temperatuur werd voor de dissociatiewarmte van $NaBF_4$ berekend 16.69 k-cal, voor $NaOH . BF_3$ 18.38 k-cal [3]). Het bovenstaande bewijst, dat $NaOH . BF_3$ inderdaad een goed gedefinieerde verbinding is.

We hebben dus kennis gemaakt met twee voorbeelden van een isomorphe vervanging van het F'-ion door het OH'-ion. Naast de door Seifert gevonden „Diagonal-Verwandtschaft" leidt de isomorphe substitutie van F door OH tot een mogelijke analogie tusschen de verbindingen van eenzelfde verticale kolom.

Over de structuur van een reeds langer bekende complexe verbinding van boortrifuoride, n.l. $BF_3 . NH_3$, hoop ik later in de gelegenheid te zijn een mededeeling te doen.

Leiden, Anorgan.-Chem. Lab. der Universiteit, December 1936.

[4]) L. J. Klinkenberg en J. A. A. Ketelaar, Rec. trav. chim. **54**, 959 (1935).

541.134

DIFFUSIEPOTENTIALEN.

I. Metingen betrekking hebbende op concentratie-elementen. II. Maxima en minima bij de diffusie van een mengsel van electrolyten,

door

J. J. HERMANS *).

I. Bij de diffusie van een electrolyt geraken de snellere ionen een oogenblik op de tragere vooruit. Hierdoor ontstaat een groote ladingsdichtheid met als gevolg een potentiaalverval, dat de snelle ionen vertraagt en de langzame versnelt, zoodat beide ionen met gelijke gemiddelde snelheid voortschrijden. De electrolyt als geheel diffundeert daarom alsof men met ongeladen deeltjes te doen had.

Reeds in 1889 leidde Nernst [1]) uit dit kinetische beeld der electrolytdiffusie de bewegingsvergelijkingen voor de beide ionen af en verkreeg daaruit den diffusiecoëfficiënt D en de diffusiepotentiaal L.

Drukt men D uit in dezelfde eenheden als de loopsnelheden l_1 en l_2, dan wordt

$$D = \frac{2\, l_1 l_2}{l_1 + l_2}$$

Anders geschreven:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2}\right),$$

zoodat blijkbaar D een gemiddelde is tusschen de beide loopsnelheden. Voor de electrische potentiaal tusschen twee punten met concentraties c_1 en c_2 volgde de uitdrukking:

$$L = \frac{RT}{F}\,\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2}\, log\frac{c_1}{c_2}$$

Daarbij onderstelde Nernst de oplossing „ideaal" en volledig in ionen gesplitst.

Nu kan men echter werkelijke electrolytoplossingen geenszins als ideaal beschouwen. Reeds bij kleine concentraties spelen de electrostatische krachten tusschen de ionen een groote rol.

Stellen we ons nu op het standpunt, dat de theorie van Debije-Hückel het juiste antwoord geeft op de vraag, hoe deze krachten in rekening moeten worden gebracht, dan is het niet moeilijk, om de theorie der electrolytdiffusie te corrigeeren. Evenals in de theorie van het geleidingsvermogen spelen twee effekten een rol: het electrostatische en het electrophoretische effekt. Het eerste wordt bij de geleiding veroorzaakt door de afwijking van bolsymmetrie in de ladingsverdeeling om een ion en wordt daar ook wel relaxatie-effekt genoemd. Bij de diffusie echter blijft de ladingsverdeeling om een ion bolsymmetrisch, omdat beide ionen met dezelfde gemiddelde snelheid voortschrijden; het electrostatisch effekt doet zich daarom alleen gelden in een verminderde neiging van de ionen, om zich naar plaatsen van lagere concentratie te begeven.

Het tweede (electrophoretische) effekt wordt bij geleiding èn bij diffusie veroorzaakt door de krachten, die op de omgeving van een ion aangrijpen.

*) Medegedeeld in de gecombineerde vergadering der Secties voor physische chemie en kolloïdchemie op 29 December 1936.

[1]) W. Nernst, Z. physik. Chem. **4**, 129 (1889).

De berekening voert, wanneer men zich bepaalt tot de eerste macht van $\sqrt{c}$, tot een uitdrukking van den vorm:

$$L = \frac{RT}{F}\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2}\left\{ \log \frac{c_1}{c_2} + A\left(\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}\right)\right\},$$

waarin A een theoretische constante voorstelt, die de ladingen en loopsnelheden der beide ionen bevat, verder de absolute temperatuur T en de diëlectrische constante en de wrijvingscoëfficiënt van het oplosmiddel. A is een som van twee termen: de electrostatische en de electrophoretische. Terwijl nu de diffusie zelf door beide effekten wordt vertraagd, kan de diffusiepotentiaal door deze twee verschillend worden beïnvloed.

En wel wordt de absolute waarde der diffusiepotentiaal door den electrophoretischen term steeds vergroot, door den electrostatischen soms vergroot, soms kleiner gemaakt, afhankelijk van de ladingen en loopsnelheden der beide ionen.

Zoodoend kan men drie typen van electrolyten onderscheiden: 1e. electrolyten zooals HCl-in-water met negatieve A, 2e. electrolyten als $BaCl_2$, Na_2SO_4 e.a. met positieve (tamelijk groote) A en 3e. electrolyten, waarbij de electrophoretische en de electrostatische term elkaar practisch opheffen, zoodat zij binnen de bereikbare nauwkeurigheid der waarnemingen aan de klassieke formule van Nernst voldoen (NaCl en LiCl).

Bij de diffusiepotentialen is de toestand nu zoo, dat men zich voorloopig geheel moet beperken tot de eerste macht van $\sqrt{c}$. Afgezien van het feit, dat de theoretische berekening van hoogere termen, evenals in de theorie der thermodynamische eigenschappen en die van het geleidingsvermogen der electrolyten, met weinig zekerheid kan geschieden, bestaat nog een onzekerheid van bijzonderen aard.

Voor de berekening van hoogere termen zou men n.l. den aktiviteitscoefficiënt f der beide ionen moeten kennen. Experimenteel is echter alleen de gemiddelde aktiviteitscoëfficiënt γ bekend. En nu is niet alleen de theoretische berekening der diffusiepotentiaal van de kennis der ionenaktiviteiten afhankelijk, maar ook in de metingen moet men van deze gebruik maken.

Een betrouwbare directe meting der diffusiepotentiaal is n.l. tot nu toe niet bekend [2]), en men maakt steeds gebruik van concentratie-elementen, b.v.

$$H_2/HCl_{c_1}/HCl_{c_2}/H_2.$$

De E.M.K. van dit element is

$$E = \frac{RT}{F}\log \frac{f_{1\,(H)}.c_1}{f_{2\,(H)}.c_2} + L,$$

terwijl men experimenteel slechts den gemiddelden aktiviteitscoëfficiënt

$$\gamma = \sqrt{f_H f_{Cl}}$$

kan bepalen, b.v. uit metingen van de keten:

$$H_2/HCl_c/AgCl/Ag.$$

Als meest voor de hand liggende poging werd getracht, de waarde van L uit de E.M.K. van concentratie-elementen aldus af te leiden, dat men de beide aktiviteitscoëfficiënten f_H en f_{Cl} beide gelijk aan γ stelt, en daaruit de electrodepotentiaal (eerste stuk van E) berekent.

[2]) Een interessante poging, om diffusiepotentialen onafhankelijk van ionenaktiviteiten te verkrijgen, vindt men vermeld bij Z. Szabò, Naturwiss. 24, 539 (1936).

Bij een electrolyt als $BaCl_2$ moet men dienovereenkomstig schrijven:

$$f_{Cl} = \sqrt{\gamma} \qquad f_{Ba} = \gamma^2$$

Het is gebleken, dat men aldus de metingen kan weergeven tot een concentratie van bijna 0.03 grmol. per l bij HCl en NaCl in water en tot 0.01 grmol. per l bij $BaCl_2$ in water.

Van de in de litteratuur vermelde metingen komen alleen die in aanmerking, welke bij kleine concentraties zijn verricht, en wel: HCl in water bij 18° [3]) NaCl in water bij 18° [3]), NaCl in water bij 25° [4]) en $BaCl_2$ in water bij 25° [5]).

Steeds bleek tot de bovenvermelde concentraties de theoretische formule voor L met de experimenteel gevondene overeen te stemmen. De optredende verschillen van ± 0.1 mV vallen binnen de reproduceerbaarheidsspeling der metingen.

Bij de waarnemingen van Mc. Innes en Brown betreffende NaCl was één der concentraties $c_1 = 0.1$, dus te groot om overeenstemming te mogen verwachten. Men moet zich daarom tevreden stellen met een half empirische half theoretische formule van den vorm

$$L = konst. - \frac{RT}{F}\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2}\left\{ \log \frac{c}{0.1} + A\sqrt{c}\right\}.$$

Evenzoo was in de metingen van Jones en Dole ($BaCl_2$) één der concentraties te groot, n.l. 0.05 n. De theoretische uitdrukking voor L luidt hier:

$$L = 18.42\ \{ {}^{10}\log c_1/c_2 + 2.00\,(\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2})\}$$

doch men moet dit beperken tot:

$$L = P - 18.42\ \{{}^{10}\log c/0.05 + 2.00\sqrt{c}\ \}$$

Daardoor verkrijgt men natuurlijk een grootere speling voor het voorstellen der experimenten. Dat echter de formule tamelijk „gevoelig" is, kan men daaraan erkennen, dat het niet gelukt, om de waarnemingen op overeenkomstige wijze voor te stellen met de formule van Nernst:

$$L = Q - 18.42.{}^{10}\log c/0.05$$

Dit blijkt uit de waarden van P en Q:

c =	0.001	0.005	0.01	
P =	6.0	5.7	6.1	mV
Q =	4.8	3.1	2.4	mV

Met een waarde P = 5.9 mV kunnen blijkbaar de drie waarnemingen bevredigend worden weergegeven, terwijl een dergelijke keuze voor Q niet mogelijk is.

Eigen waarnemingen met NaCl en $BaCl_2$ in water hebben de formule nog nader bevestigd. Ook HCl in een mengsel van 40 mol % alkohol en 60 mol % water voldoet op bevredigende wijze aan de theorie.

II. Diffundeert een mengsel van elctrolyten, dan heeft men te maken met een simultaan stelsel van bewegingsvergelijkingen. Dit stelsel is tot nu toe niet exact geïntegreerd en het heeft daarom weinig zin, om correcties aan te brengen voor de electrostatische krachten tusschen de ionen.

Intusschen levert de analyse der vergelijkingen, zooals die voor oneindige verdunning gelden, reeds eenige

[3]) H. Jahn, Z. physik. Chem. 33, 554 (1900); 41, 288 (1902).

[4]) D. A. Mc. Innes en A. S. Brown, J. Am. Chem. Soc. 57, 1356 (1935).

[5]) G. Jones en M. Dole, J. Am. Chem. Soc. 51, 1081 (1929).

interessante resultaten, waarvan er één nader zal worden besproken.

Stel, om de gedachte te bepalen, dat men een oplossing van NaCl in aanraking brengt met een oplossing van K_2SO_4; het NaCl links, het K_2SO_4 rechts. Beide electrolyten zullen diffundeeren, en men verwacht na eenigen tijd een concentratieverloop van dien aard, dat de concentraties van de Na- en de Cl-ionen van links naar rechts monotoon dalen, terwijl die van de K- en van de SO_4-ionen monotoon stijgen. In werkelijkheid echter kunnen in deze concentraties maxima en minima optreden, in aantal des te grooter, naarmate er meer verschillende ionen aan de diffusie deelnemen. Dat dit zoo is, kan men zich duidelijk maken aan het bijzondere geval, dat de beide oplossingen mengsels van electrolyten zijn, die een gemeenschappelijke ionsoort bevatten. Kiest men de concentratie van dit gemeenschappelijk ion bij het begin der diffusie links en rechts gelijk, dan lijkt voor dit ion geen enkele aanleiding aanwezig, om aan de bewegingen deel te nemen.

Alle andere ionen echter beginnen te diffundeeren en verwekken spoedig een potentiaalverval. Voor dit potentiaalverval is het meergenoemde gemeenschappelijke ion geenszins ongevoelig, en het begint daarom aan de diffusie deel te nemen onder vorming van twee of meer extrema in het concentratieverloop.

Waarnemingen, die dit verschijnsel vaststellen, schijnen nooit in de litteratuur te zijn vermeld. Eigen waarnemingen hadden echter spoedig het gewenschte resultaat, waarbij tevens bleek, dat men in 't algemeen niet eens bijzondere voorzorgen (thermostaat e.d.) behoeft te nemen.

Men brengt in een 50 tot 80 cm lange buis (middellijn 3 tot 10 mm) een oplossing van NaCl in 1 %-tige agar-agar, die naast 0,01 tot 0,1 g mol NaCl per *l* tevens 0,1 gram phenolphtaleïne per *l* bevat.

Na bekoeling giet men hierop natronloog van de concentratie 10^{-3} tot 10^{-4} g mol per liter, waarin eveneens 0,1 gram phenolphtaleïne per liter. De concentratie van het NaOH wordt zoo gekozen, dat men een roodkleuring verkrijgt die, in verband met de doorsnede van de buis, voor waarneming geschikt is. Na twee tot drie dagen neemt men in de waterige kolom, eenige centimeters boven het agar-agar een rooden band waar, die duidelijk intensiever is gekleurd, dan de daarboven staande oorspronkelijke oplossing. Deze band verplaatst zich langzaam naar boven, daarbij zich geleidelijk verbreedend; hij kan zich vier of vijf dagen handhaven.

Zelfs gelukt het een enkele maal, de omstandigheden zoo te kiezen, dat op den zesden of zevenden dag de waterige oplossing geheel ontkleurd is, met uitzondering van een rooden band in het midden.

Een minimum in de concentratie kan men waarnemen, wanneer men een oplossing van indigokarmijn (2.10^{-4} gmol per *l*) in water op een oplossing van HCl in 2 %-tige agar-agar (0,1 gmol HCl per *l*) schenkt. De concentratie van het intensief blauwgekleurde indigodisulfonzuur-ion vertoont na eenige dagen een duidelijk minimum. [6])

Leiden, Anorgan.-Chem. Lab. der Universiteit, Dec. 1936.

[6]) Aan Dr. J. van Alphen (Leiden) dank ik het voorstel, dit ion te beproeven.

CHEMISCHE KRINGEN.

Haarlemsche Chemische Kring. Maandag 11 Januari zal Dr. Ir. A. Korevaar (Delft) spreken over: „Het systeem der wetenschappen". Introductie aan te vragen aan het secretariaat, Versprongkweg 21.

Woensdag 27 Januari wordt een excursie gehouden naar de N.V. v/h. Gebr. Merens' Rubberfabrieken, Haarlem.

* * *

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 11 Januari a.s., 's avonds om 8 uur in het gebouw der H.B.S., 's-Gravendijkwal 58*b*. Dr. Ir. J. J. de Haas (Rotterdam) zal spreken over: „Spreiding en electrische potentiaal aan grensvlakken".

PERSONALIA, ENZ.

Dr. H. E. Th. van Sillevoldt. Einde December vond het afscheid plaats van Dr. van Sillevoldt, die op 31 December af is getreden als directeur van het Rijkszuivelstation te Leiden. Daarbij werd het woord gevoerd door den heer G. Nobel, voorzitter van de vereeniging „Het Kaasmerk", door Ir. Roebroek, directeur-generaal van den landbouw, door den heer G. J. Blink namens de Vereeniging voor zuivelindustrie en melkhygiëne, door Dr. J. G. Ubbels, waarnemend voorzitter van de afd. Leiden en omstreken der Hollandsche Maatschappij van Landbouw, door den heer A. Kooistra namens het Kaascontrôlestation Friesland en den Feder. Alg. Nederl. Zuivelbond, door den heer C. Bouwhuizen namens de Commissie van toezicht, door den heer J. Paro namens het College van directeuren van boter- en kaascontrôlestations en door den heer J. van der Koogh namens de drie Haagsche contrôlestations.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het propaedeutisch examen voor scheikundig ingenieur de heeren W. Lammers, C. J. de Rijk en C. Vermande.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is, bij beschikking van den Minister van onderwijs, kunsten en wetenschappen, in vasten dienst benoemd tot conservator bij de pharmacie Dr. H. Chr. Millius.

* * *

Voor de Haagsche Afdeeling van de Ned. Ver. „Chemilabor" zal de heer P. B. C. Vermeulen een lezing houden over „Vuurvaste materialen" (fabricatie en eigenschappen). Belangstellenden kunnen een introductie bekomen bij het Secretariaat, Schaarsbergenstraat 57, tel. 330326.

* * *

Octrooibescherming en Techniek. In de vergadering van 22 December 1936 van het Kon. Instituut van Ingenieurs heeft Mr. J. Alingh Prins, voorzitter van den Octrooiraad en directeur van het Bureau voor den Industrieelen Eigendom, gesproken over: „Octrooibescherming en Techniek".

Spr. ving zijn rede aan met te wijzen op de geweldige ontwikkeling der techniek.

Als voorbeelden van die ontwikkeling, welke voor ons land tevens van bijzonder belang zijn, werd gewezen op de sterk vermeerderde opbrengst in den landbouw (vindingen op het gebied der kunstmeststoffen), op de belangrijke verbetering van autobanden en op de sterk vergroote opbrengsten van suiker (vinden van nieuwe rietsoort).

De vooruitgang is uitsluitend te danken aan de uitvinders. Komt nu dezen uitvinders een belooning toe?

Bij de afschaffing der monopolies in Engeland in 1624 bleef bestaan het monopolie der uitvinders; in 1789 werden in Frankrijk alle voorrechten afgeschaft, behalve die der uitvinders, ten wier behoeve in 1791 zelfs een wet tot stand kwam om hun rechten te regelen; bij het tot stand komen der Sowjetrepublieken bleef eveneens een monopolie voor uitvinders bestaan.

Hoe wordt nu de uitvinder beloond? In den regel in den vorm van een octrooi, dat wil zeggen het uitsluitend recht tot exploitatie van de uitvinding. Aan den eenen kant staat hier het belang van den uitvinder, aan den anderen kant het belang van de gemeenschap. Het is billijk, dat ieder, die iets uitvindt, daarvoor ook een bescherming krijgt, maar anderzijds is voorwaarde daarvoor, dat de uitvinder zijn uitvinding ook openbaar maakt in het belang van de gemeenschap.

Voor de gemeenschap ligt het belang van de bescherming van den uitvinder in het volgende: voordat de uitvinding omgezet is in practische techniek, zijn er dikwijls enorme moeilijkheden te overwinnen, vaak ten koste van groote financieele offers. Is er nu geen bescherming, dan zal niemand die offers willen brengen en blijven de uitvindingen dus ongebruikt.

Het spreekt vanzelf, dat ook de mogelijkheid, beschermd te worden, een groote prikkel tot het doen van uitvindingen is.

Hoe wordt nu octrooibescherming verkregen?

Voor een geldig octrooi worden overal ter wereld drie eischen gesteld; wat uitgevonden is moet nieuw zijn; het moet een uitkomst geven op het gebied van de nijverheid, dat wil zeggen het moet practisch bruikbaar zijn, en het moet een uitvinding zijn. De bescherming is altijd van beperkten duur en geldt slechts voor een beperkt territoir. Hoofdzaak is echter, dat de uitvinding nieuw is. Dit probleem is niet zoo eenvoudig op te lossen; er zijn op de wereld ongeveer 10.000 serieuze technische tijdschriften en elk jaar worden in de verschillende landen ongeveer 150.000 octrooischriften gepubliceerd.

De uitvinder kan dus zelf omtrent de nieuwheid niet voldoende ingelicht zijn. In verschillende landen o. a. in Nederland laat men daarom aan de octrooiverleening een onderzoek op nieuwheid voorafgaan. Dit onderzoek kan nooit absoluut zijn, gezien de hoeveelheid materiaal; vandaar eerst openbaarmaking met het „appel au public" om zijn bezwaren kenbaar te maken.

Verder moet de uitvinding voor den vakman niet voor de hand liggen. Dit kenmerk is uiterst moeilijk, omdat bij de beoordeeling van deze vraag de oplossing tevens bekend is, zoodat het niet eenvoudig is, zich er onbevooroordeeld tegenover te plaatsen.

De twee hoofdpijlers, waarop de octrooiverleening berust, zijn dus beide onzekere grootheden. Teneinde dit bezwaar zooveel mogelijk te ondervangen, zou de Nederlandsche Industrie goed doen van de openbaar gemaakte octrooiaanvragen meer kennis te nemen dan nu geschiedt. Heeft men het octrooi eenmaal, dan kan dit gedurende vijf jaren nog door den rechter nietig verklaard worden op grond dat de uitvinding niet nieuw was of voor de hand lag. Een bezwaar tegen deze regeling is, dat het mogelijk is een octrooi vijf jaren lang niet te exploiteeren en niet in de practijk toe te passen; dan blijven bezwaren daartegen achterwege en kan men na vijf jaren dit octrooi niet meer nietig doen verklaren.

Men stelt zich een uitvinder onwillekeurig voor als iemand, die in zijn bedrijf iets nieuws gevonden heeft en dit in exploitatie wil brengen. In den laatsten tijd is het uitvinderschap echter geheel en al van karakter veranderd door het opkomen van de z.g. research-laboratoria. Men heeft het uitvinden georganiseerd en gesystematiseerd. Men heeft moderne wetenschappelijke methodes toegepast. Het werk van de research-laboratoria heeft een zekere gelijkenis met onze wetenschappelijke laboratoria. In een research-laboratorium, dat wetenschappelijk onderzoek doet met als einddoel techniek, is de wetenschap bijproduct; in een zuiver wetenschappelijk laboratorium, aan de universiteit b.v., is de techniek bijproduct. Voor een deel doen ze echter hetzelfde werk. In 1933 waren er in de Vereenigde Staten van N.-Amerika ± 1300 research-laboratoria met ongeveer 12000 onderzoekers. Als voorbeelden van dergelijke research-laboratoria in Nederland noemde spreker de laboratoria van Philips te Eindhoven en van de Bataafsche Petroleum-Maatschappij te Amsterdam. Er ontstaat een cirkelgang; de research-laboratoria geven een betere techniek en die betere techniek geeft weer nieuwe krachtige hulpmiddelen aan de research-laboratoria.

Door deze research-laboratoria is ook de positie van den uitvinder geheel gewijzigd; was deze vroeger zelfstandig, tegenwoordig staan zij in dienst van de groote concerns. Ook voor de kleine en middelbedrijven zullen de research-laboratoria grooter beteekenis kunnen krijgen dan thans het geval is. Een aantal bedrijven met gelijksoortige belangen zal zich kunnen vereenigen om op deze wijze op dit gebied hetzelfde te bereiken als de groote maatschappijen. Ook de Staat zal, wanneer het gaat om belangrijke uitvindingen, hulp moeten verleenen, teneinde deze om te zetten in een stuk techniek. Het is niet onmogelijk, dat de *Stichting voor toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek* middelen zal kunen vinden om belangrijke uitvindingen, die anders niet uitgewerkt zouden kunnen worden, tot verwezenlijking te brengen. Indien Nederland niet zorgt, in dit opzicht vooraan te komen staan, zullen andere landen dat wel doen en zal Nederland achterblijven.

Tenslotte wees spr. op het oeconomisch belang van een goede octrooibescherming.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

W. Spoon, Verkoolde plantaardige materialen uit Ned.-Indië en de bereiding van actieve kool. Ber. v. d. afd. Handelsmuseum v. d. Kon. Ver. Koloniaal Instituut, Amsterdam, 1936, 12 pp., f 0.40.

M. von Rohr, Ernst Abbe's Apochromate. Carl Zeiss, Jena, 1936, 62 pp.

A. H. B. Bishop and G. H. Locket, An elementary chemistry. Oxford, At the Clarendon Press, 1936, 401 pp., 4/6.

Neuere Fortschritte in der exakten Wissenschaften, fünf Wiener Vorträge, 3. Zyklus. F. Deuticke, Leipzig und Wien, 1936, 132 pp., RM. 3.60.

R. W. Gurney, Ions in solution. Cambridge University Press, 1936, 206 pp., 10/6.

H. G. Bodenbender, Zellwolle, ihre Herstellung, Verarbeitung und Verwendung. Chemisch-technischer Verlag Dr. Bodenbender, Berlin—Steglitz, 1936, 480 pp., 212 fig., RM. 18.— in linnen geb.

G. de Clercq, Brandstoffenjaarboek. 1937. Stooktechnisch Adviesbureau G. de Clercq, Amsterdam, 214 pp., f 0.60.

W. A. Bone and G. W. Himus, Coal, its constitution and uses. Longmans, Green and Co., London, 1936, 631 pp., 25/—.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

D. te A. De firma Merck te Darmstadt (wetensch. vertegenwoordiger: B. H. Valk, Amsterdam, Geuzenkade 18) deelt ons mede, dat „Merck's Reagenzienverzeichnis" *f* 9.50 kost en „Prüfung der chem. Reagenzien auf Reinheit" *f* 7.50.

S. te A. en B. te A. In zake de anti-corrosiemiddelen dinatriumphosphaat en natriumdichromaat, genoemd op blz. 288 en 289 van de „rubriek voor handel en industrie" kunnen wij U nog wijzen op de hoofdstukken „Influence of aqueous solutions of single salts upon iron" en „Influence of aqueous solutions of two or more electrolytes upon iron" in J. Newton Friend's „The corrosion of iron and steel" (London, 1911). Zie ook de paragraaf, getiteld „Action of inhibitive chemicals on the corrosion of iron" in U. R. Evans' „The corrosion of metals" (London, 1926).

J. te R. Zie: British chemicals and their manufacturers; the official directory of the Association of British chemical manufacturers (incorporated), 1937; London, Association of British Chemical Manufacturers, 166 Piccadilly, London, W. 1.

Z. te L. Zie voor het verkrijgen van accijnsvrijen alcohol Chem. Weekblad 1930, blz. 345.

v. Z. te 's-G. e.a. Er bestaat nog steeds gelegenheid, wenschen voor het *Tabellen*deeltje van het Chem. Jaarboekje in te zenden. Adres: Dr. G. L. Voerman, Mesdagstraat 7, den Haag.

VRAAG EN AANBOD.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door, *waarvoor men porto insluite.*

Ter overneming gevraagd

Chem. Zentralblatt 1933—1936.
Beilstein, Handb. org. Chem. Bde 1—24 en Erg. bde 1—22.
Gmelin's Handb. anorgan. Chem., 8. Aufl.
Abderhalden, Biochem. Handlexik. Bde 1—14.
Ann. chim. phys. 1841—1936.
N. Schoorl, Organische analyse I en II.
Dissertatie van E. J. W. Verwey.
Chem. Abstracts 1931.
Chem. Weekblad 1932 tot en met 1935.
Een kleine handcentrifuge voor het ontroomen van melk.

Ter overneming aangeboden:

M. de Haas, Thermodynamika, 1927.
Blasdale, Quantitative Analysis, 1928.

De opgaaf van het aangebodene en gevraagde wordt driemaal geplaatst. Wenscht men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaf noodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is.