

3) 2.5 g *symm.* Dimethyl-*o*-phenylendiamin, 5 g *o*-Dijod-benzol, 4 g trocknes K_2CO_3 und 0.1 g Kupferbronze C wurden 16 Stdn. in 30 ccm Amylalkohol zum Sieden erhitzt, mit Wasserdampf destilliert und als Rückstand ein rotes Öl erhalten, aus welchem sich bei längerem Stehenlassen 0.2 g Krystalle (Schmp. 185—185°) abschieden. Das nicht krystallisierende Öl wurde destilliert (Sdp. 140°, 15 mm). Es entstanden so 0.75 g gelbes Öl, das erstarrte (Schmp. 180°, halogenfrei). Beide Fraktionen wurden vereinigt und wiederholt aus Propanol umkrystallisiert. Lange, gelbe, oft sternförmig angeordnete Prismen (Schmp. 191°).

4.673 mg Sbst.: 14.425 mg CO_2 , 2.680 mg H_2O , 0.005 mg Rest. — 3.013 mg Sbst.: 0.255 ccm N (25°, 764 mm). — 0.0222 g Sbst. in 0.2243 g Campher: $\Delta = 14.35^\circ$. — 3.179 mg Sbst.: 5.055 mg AgJ ($OCH_3 + NCH_3$).

Gef. C 84.3, H 6.4, N 9.7, CH_3 10.14, Mol.-Gew. 276.

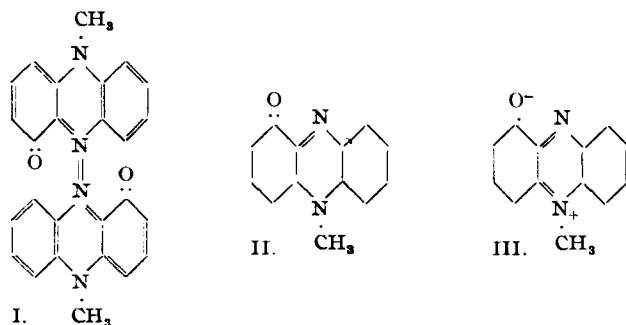
Es errechnet sich ein Atomverhältnis von $C_{11}H_{10}N$ oder $C_{22}H_{20}N_2$. Die Substanz wurde bisher nicht identifiziert.

4) 7.5 g *o*-Brom-anilin wurden in 35 ccm Nitrobenzol mit 2 g wasserfreiem K_2CO_3 und 0.1 g Naturkupfer C 16 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann mit Wasserdampf destilliert. Zunächst ging Nitrobenzol über, später setzten sich glitzernde Nadelchen (Schmp. 160—170°), die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Phenazin identifiziert wurden, im Kühler fest. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde ebenfalls lediglich Phenazin isoliert.

8. Heinz Hillemann: Beiträge zur Kenntnis des Phenazins, III. Mittel.¹⁾: Über die Stellung der Methylgruppe im Pyocyanin und über Versuche zur Synthese von Isopyocyanin.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Berlin u. Tübingen.]
(Eingegangen am 29. November 1937.)

Dem vom bacillus pyocyaneus erzeugten blauen Farbstoff Pyocyanin wurde von seinen Bearbeitern F. Wrede und E. Strack²⁾ Formel I zugeschrieben. Molekulargewichtsbestimmungen in Alkohol und Chloroform lieferten keine reproduzierbaren Werte. Nur in Eisessig erhielten die Autoren



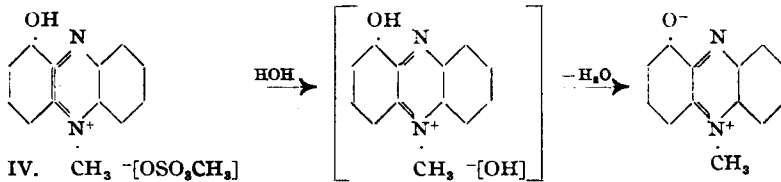
Ergebnisse, nach denen als Summenformel $C_{26}H_{20}O_4N_2$ anzunehmen war. Die Molekulargewichtsbestimmungen am Dihydro-pyocyanin (VI) deuteten auf eine Formel mit 13 C-Atomen. E. Friedheim und L. Michaelis³⁾

¹⁾ I. u. II. Mittel. s. voranst. Abhandlungen.

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **177**, 177 [1928]; **181**, 158 [1929].

³⁾ Journ. biol. Chem. **91**, 355 [1931]; L. Michaelis, Journ. biol. Chem. **92**, 211 [1931].

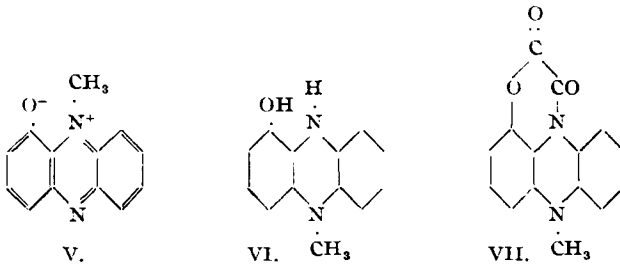
und B. Elema⁴⁾ erteilten dem Farbstoff auf Grund von Messungen der Redox-Potentiale an Pyocyansalzen die Formel II bzw. III. R. Kuhn und E. Valkó⁵⁾ konnten aus den Werten der Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser und Benzol Formel II bzw. III bestätigen.



Die Entscheidung zwischen II und III ist vorläufig nicht möglich. Die von Wrede und Strack erstmals durchgeführte Synthese durch Einwirkung von Alkali auf 1-Oxy-phenazin-methosulfat und die in meiner ersten Mitteilung beschriebene Neigung dieses Salzes zur Hydrolyse sprechen für eine Formulierung im Sinne von III.

Mit der Formel eines „Phenol-Betains“ stimmen alle chemischen Eigenschaften des Pyocyanins bestens überein⁶⁾. Auch die kürzlich von McIlwain⁷⁾ mitgeteilte photochemische Bildung von Pyocyanin aus Phenazin-methosulfat läßt sich mit Formel III in Einklang bringen. Allerdings unterscheiden sich II und III, wenn man die nach der Oktett-Theorie üblichen Elektronen-Formeln anwendet, nur durch die Zahl der freien Elektronen an Sauerstoff und Stickstoff.

Diese Zwiespältigkeit in der Konstitutionsauffassung besteht nur unter der Voraussetzung, daß von den beiden N-Atomen des Azinsystems das vom Sauerstoff weiter entfernte die Methylgruppe trägt. Andernfalls ist für das Molekül überhaupt nur Betain-Natur möglich (Formel V).



Da die Stellung der Methylgruppe im Pyocyanin im Sinne der Formeln II bzw. III bis jetzt noch nicht experimentell begründet ist, erschien

⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 807 [1931].

⁵⁾ B. **68**, 1538 [1935].

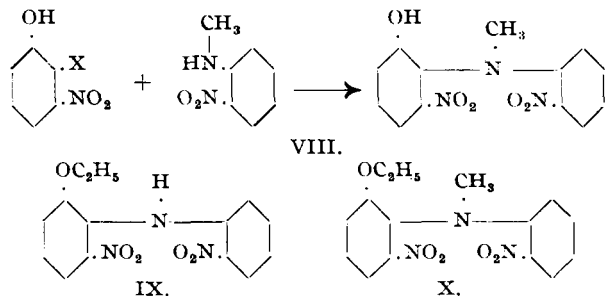
⁶⁾ Neigung zur Assoziation in polaren Lösungsmitteln; sehr gute Löslichkeit in Wasser; aus der wäßr. Lösung nicht durch Benzol oder Äther extrahierbar; Krystallisation mit Krystallwasser. Nach Vertreiben des Krystallwassers werden die Phenolbetaine in Äther oder Benzol löslicher, so auch Pyocyanin. Als Phenolbetain, welches den Stickstoff in einem nichthydrierten Ring enthält, ist Pyocyanin (gleich seinen Salzen) stark farbig. Säuren spalten das Betainsystem augenblicklich auf (vergl. Hans Meyer, „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“, Verlag Springer, Berlin 1931; R. Kuhn, Naturwiss. **20**, 618 [1932]).

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **1937**, 1704.

es mir sehr wünschenswert, hier Klarheit zu schaffen. Folgende Beobachtung hat sie erbracht. Behandelt man Leuko-pyocyanin (VI) mit Oxalylchlorid, so bildet sich unter Substitution von 2 H-Atomen des ersteren eine Oxalylverbindung VII, bei welcher die Oxalylgruppe ihre Haftstellen nur am Sauerstoff und Stickstoff des Leukopyocyanin-Moleküls haben kann.

Kernsubstitution kommt deshalb nicht in Frage, weil das Reaktionsprodukt sich schon durch längeres Schütteln mit Wasser quantitativ wieder spalten läßt. Die Haftstellen für den Oxalylrest müssen also das O-Atom und ein N-Atom sein. Es ist klar, daß solche Verknüpfung nur dann erfolgen kann, wenn im Leuko-pyocyanin die der Hydroxylgruppe benachbarte Aminogruppe nicht methyliert ist.

In mühsamen Versuchen wurde von mir auch die Synthese des zum Pyocyanin stellungsisomeren „Isopyocyanins“ (V) angestrebt, leider noch ohne Erfolg. Zunächst versuchte ich, zum Atomgerüst dieser Verbindung durch Kondensation von 3-Nitro-2-chlor-phenol mit *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin und darauf folgenden Ringschluß im Sinne der Phenazinsynthese von A. Eckert und H. Steiner⁸⁾ zu gelangen. Sowohl das Chlor-nitrophenol, als auch ähnlich gebaute Brom- und Jod-Verbindungen erwiesen sich aber für derartige Kondensationen als zu wenig reaktionsfähig. Bei hohen Temperaturen und langer Reaktionsdauer erfolgte neben weitgehender Verkohlung nur Selbstkondensation. Auch aus 3-Nitro-2-amino-phenol (XIV) und *o*-Jod-nitrobenzol ließ sich kein Diphenylaminderivat VIII erhalten. *o*-Jod-nitrobenzol erlitt Zersetzung, ohne daß die Reaktion in der gewünschten Richtung ablief. Bei der Anwendung des weniger zersetzlichen *o*-Chlor-nitrobenzols als Kondensationspartner führte die Reaktion stets zu einem einheitlich krystallisierenden roten Körper, der jedoch bislang als nicht trennbares isomorphes Gemisch anzusehen ist.

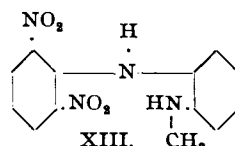
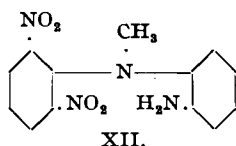
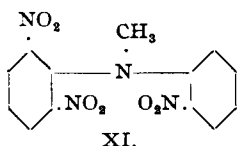


Aussichtsvoller gestalteten sich Kondensationsversuche mit dem Äthyläther des 3-Nitro-2-amino-phenols, indem sie zunächst die angestrebten Diphenylaminderivate IX und X ohne Schwierigkeit darzustellen erlaubten. Leider schlugen aber vielfältige Versuche, die Äthoxygruppe nachträglich zu verseifen, ausnahmslos fehl. Der Plan, den erwartungsgemäß leichter verseifbaren Benzyläther an Stelle von 3-Nitro-2-amino-phenol zu verwenden, konnte nicht verwirklicht werden, da die Darstellung des ersteren nicht gelang.

⁸⁾ Monath. Chem. **35**, 1153 [1914]; vergl. auch Kög1 u. Tönnies, A. **497**, 274 [1932].

Weiterhin wurde auch die Verknüpfung von 2,6-Dinitro-chlorbenzol mit *N*-Methyl-*o*-nitranilin in Angriff genommen. Abgesehen davon, daß schon 2,6-Dinitro-chlorbenzol nur in sehr geringen Ausbeuten erhältlich ist, verlief diese Kondensation so wenig ergiebig (XI), daß sich dieser Weg zum Isopyocyanin aus experimentellen Gründen nicht fortsetzen ließ.

Schließlich wurde versucht, die von F. Ullmann und G. Nadai⁹⁾ empfohlene Methode zur Darstellung von Diphenylaminderivaten, nämlich Kondensation nitrierter Phenol-*p*-toluolsulfonsäure-ester mit aromatischen Aminen für den vorliegenden Fall nutzbar zu machen, also *N*-Methyl-*o*-nitranilin mit 2,6-Dinitrophenol-*p*-toluolsulfonsäure-ester zu kondensieren.



Auch dieser Versuch verlief negativ. Dagegen gelang es, 2,6-Dinitrophenol-*p*-toluolsulfonsäure-ester mit *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin zu kondensieren. Ob dabei die gewünschte Verbindung XII oder das Isomere XIII entsteht, ist bis jetzt nicht entschieden. Die Versuche werden fortgesetzt.

Hrn. Hofrat Schlenk danke ich für Förderung und Unterstützung dieser Arbeiten.

Beschreibung der Versuche.

Leuko-pyocyanin und Oxalylchlorid.

1,5 g 1-Oxyphenazin-methosulfat wurden analog der von Hantzsch¹⁰⁾ für *N*-Methyl-dihydrophenazin gegebenen Vorschrift mit Zinkstaub und verd. HCl reduziert, mit Chloroform extrahiert, der Chloroformextrakt in einer Schlenk-Röhre unter Stickstoff mit einem Gemisch von Na₂SO₄ und NaHCO₃ getrocknet und entsäuert, in eine andere Schlenk-Röhre unter Stickstoff filtriert und im Vak. unter Stickstoff auf 5 ccm konzentriert. Nun wurden 10 ccm trocknes Pyridin und dann tropfenweise 5 g Oxalchlorid (gelöst in 10 ccm Chloroform) zugegeben. Die stürmische Reaktion wurde durch Kühlen gemäßig. Nach dem Zusetzen von Äther trennte sich ein Öl ab, das in Eis und verd. Schwefelsäure eingetragen wurde. Der ausgefallene braune Niederschlag wurde schnellstens abgesaugt, auf Ton gebracht und in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator getrocknet. Schmp. 206—213°, 300 mg. Die Verbindung löst sich schwer in Alkohol, der sich dabei grün färbt (Zers.). Beim Kochen mit Wasser bildet sich quantitativ Pyocyanin zurück, das als Pikrat (Schmp. 190°) isoliert wurde. Das braune trockne Reaktionsprodukt wurde in wenig Pyridin (über BaO getrocknet usw.) gelöst, filtriert, und vorsichtig bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Es kristallisieren feine hellbraune Nadelchen (VII), welche im zugeschmolzenen Röhrchen bei 209° sintern, bei 218—222° schmelzen (unt. Zers.).

⁹⁾ B. 41, 1870 [1908]; Földi, B. 55, 1535 [1922].

¹⁰⁾ B. 49, 511 [1916].

4.682, 28.48 mg Sbst.: 11.511, 70.18 mg CO₂, 1.694, 10.69 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₃N₂(266). Ber. C 67.7, H 3.8.

Gef. „ 67.05, 67.21, „ 4.05, 4.21.

Der analog mit Phosgen durchgeführte Versuch lieferte ein ähnliches Produkt vom Schmp. 221—222° (unt. Zers.), welches sich nicht umkrystallisieren ließ, da es sich sofort zersetzte.

N-Methyl-2.2'.6-trinitro-diphenylamin.

4.9 g 2.6-Dinitro-chlorbenzol¹¹⁾, 4 g (ber. 3.75) *N*-Methyl-*o*-nitranilin, 4 g K₂CO₃, 0.1 g CuJ und 15 ccm Amylalkohol wurden 10 Stdn. unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation. Aus dem Destillat wurden 2 g *N*-Methyl-*o*-nitranilin gewonnen. Der Rückstand wurde ausgeäthert. Als Äther-Rest blieb ein dunkles Öl, das nach Anreiben mit Methanol sehr wenig Krystalle abschied. Sie wurden in Aceton gelöst, mit Tierkohle zum Sieden gebracht, filtriert und nach dem Abdampfen des Acetons aus Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhielt gelbe Nadeln vom Schmp. 221—223° (XI).

1.527 mg Sbst.: 0.239 ccm N (23°, 763 mm).

C₁₃H₁₀O₆N₄(318). Ber. N 17.6. Gef. N 18.1.

N-Methyl-*o*-phenylendiamin und 2.6-Dinitro-phenol-*p*-toluol-sulfonsäure-ester.

1.4 g *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin und 3.6 g 2.6-Dinitro-phenol-*p*-toluolsulfonsäure-ester wurden mit 50 ccm Benzol 30 Min. zum Sieden erhitzt, in Äther aufgenommen, mit 1-proz. H₂SO₄, dann mit Soda gewaschen und als Äther-Rest eine dunkelrote Krystallmasse erhalten. Mehrmalige Krystallisation aus 10 Tln. Alkohol lieferte dunkelrote, seidenweiche Nadeln vom Schmp. 177° (XII bzw. XIII, Ausb. 1.35 g).

4.218, 22.70 mg Sbst. (bei 100° im Hochvak. getrockn., sublimiert): 8.390, 45.15 mg CO₂, 1.59, 8.64 mg H₂O. — 3.800, 2.419 mg Sbst.: 0.647 ccm N (23°, 748 mm), 0.417 ccm N (23°, 745 mm).

C₁₃H₁₂O₄N₄(288). Ber. C 54.17, H 4.17, N 19.44.

Gef. „ 54.25, 54.24, „ 4.22, 4.26, „ 19.39, 19.49.

Alle Versuche, einen Ringschluß zum Phenazoniumsystem durchzuführen, sind bisher gescheitert.

2.3-Diamino-phenol.

1 g 3-Nitro-2-amino-phenol wurde in einer Lösung von 1.6 g Ätznatron in 160 ccm Wasser gelöst, auf 60° erwärmt und langsam 3.5 g Natriumhyposulfit in 50 ccm Wasser zusetzt. Die anfangs bläulich-rote Lösung entfärbte sich sehr schnell und reagierte dann neutral. Man dampfte in einem großen Claisen-Kolben im Vak. zur Trockne (starkes Schäumen), extrahierte den Rückstand mit Äther und krystallisierte den Äther-Rest aus wenig Alkohol um. Im Gegensatz zur Angabe von Mailhe und Murat¹²⁾, die braune Blätter erhielten, entstehen farblose Würfel vom Schmp. 166°.

3.038 mg Sbst. (im Hochvak. bei 25° getrockn.): 0.576 ccm N (20°, 753 mm).

C₆H₈ON₂(124). Ber. N 21.6. Gef. N 21.9.

¹¹⁾ Shrirang M. Sane u. Shiam Sunder Joshi, C. 1932 II, 863. Beim Versuch der Chlorierung von 2.6-Dinitrophenol mittels PCl₅ trat heftige Explosion ein.

¹²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 7, 956 [1910].

3-Nitro-2-amino-phenol und Diazomethan.

5 g 3-Nitro-2-amino-phenol wurden in 300 ccm reinem, trockenem Aceton gelöst und unter Eiskühlung 2 g Diazomethan (in 80 ccm Äther) zutropft. Die stürmische Reaktion wurde durch Eiskühlung gemäßig. Trotzdem konnte nur eine geringe Menge 3-Nitro-2-amino-anisol gewonnen werden. Der Rest erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Es ist anzunehmen, daß das Diazomethan durch die Nitroverbindung katalytisch zersetzt wurde.

2,2'-Dinitro-6-äthoxy-diphenylamin (IX).

3 g 3-Nitro-2-amino-phenetol¹³⁾, 5 g *o*-Jod-nitrobenzol (ber. 4.12 g), 2 g K₂CO₃ und 0.1 g Kupferbronze C wurden 18 Stdn. zum Sieden erhitzt, mit Wasserdampf destilliert und der Kolbeninhalt, der aus einer dunkelbraunen wäßrigen Flüssigkeit und einem dunklen erstarrten Öl bestand, filtriert. Letzteres wurde mit Methanol im Soxhlet ausgezogen. Der Rückstand des Methanolextraktes und der Ätherauszug des wäßrigen Anteils des Destillationsrückstandes wurden vereinigt. Es waren gelbbraune Krystalle (Schmp. 80—100°, Ausb. 2 g). Die Reinigung kann durch Umkrystallisation aus Methanol, Äthanol, Propanol oder Eisessig vorgenommen werden. Man kann zweckmäßig vorher im Soxhlet mit Ligroin extrahieren, wobei ein Teil der Verunreinigungen zurückbleibt. Die letzte Krystallisation erfolgte aus Eisessig. Man isolierte auf diesem Wege lange gelbe Nadeln vom Schmp. 123—125°, Ausb. an reinem Produkt 600 mg.

4.763 mg Sbst.: 9.720 mg CO₂, 1.860 mg H₂O. — 3.229 mg Sbst.: 0.401 ccm N (26°, 758 mm).

C₁₄H₁₃O₅N₃ (303). Ber. C 55.44, H 4.29, N 13.86.

Gef. „ 55.68, „ 4.37, „ 14.14.

N-Methyl-2,2'-dinitro-6-äthoxy-diphenylamin (X).

In Anlehnung an eine Vorschrift von Storrie und Tuckner¹⁴⁾ erhitzte man 1 g IX, 1 g Ätzkali (trocken) und 10 ccm Aceton kurze Zeit zum Sieden. Die Lösung färbte sich dabei violett. Nach dem Erkalten tropfte man nach und nach 2 ccm Dimethylsulfat hinzu, erhitzte noch 5 Min. unter Rückfluß und goß in 200 ccm Wasser ein. Die alkalische wäßrige Flüssigkeit wurde vom ausgeschiedenen rotbraunen Öl abdekantiert, letzteres mit Ammoniak, dann mit Wasser gewaschen. Es trat bald Krystallisation ein. Ausb. an Rohprodukt 0.9 g, Schmp. 115—122°. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt man gelbe Blätter vom Schmp. 125—127° (X, 600 mg), deren Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial (IX) bei 90—100° lag.

4.698 mg Sbst.: 9.745 mg CO₂, 2.020 mg H₂O, 0.013 mg Rest. — 3.299 mg Sbst.: 0.382 ccm N (25.5°, 758 mm).

C₁₆H₁₅O₅N₃ (317). Ber. C 56.78, H 4.73, N 13.24.

Gef. „ 56.75, „ 4.83, „ 13.21.

Die Verseifung der Äthoxylgruppe in X lieferte bisher keine positiven Ergebnisse. Die Versuche wurden durchgeführt mit konz. H₂SO₄, 80-proz. H₂SO₄, konz. HCl, HBr (bei 0° gesättigt) und AlBr₃.

¹³⁾ J. Blanksma, C. 1908 II, 1826.

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 2260.

Reduktion von 2,2'-Dinitro-*N*-methyl-6-äthoxy-diphenylamin.

1 g X wurde in eine Lösung von Zinnchlorür in Eisessig eingetragen. Es fielen nach Selbsterwärmung hellgelbe Krystalle (Zers.-Pkt. 189—191°) aus, welche mit Natronlauge zersetzt und mit Chloroform extrahiert wurden. Der Chloroformrückstand war ein braunes Öl, das beim Anreiben mit Alkohol erstarrte und, aus Benzin umkrystallisiert, farblose, lange und breite Spieße vom Schmp. 103—105° ergab.

2.598, 1.983 mg Sbst.: 6.675, 5.100 mg CO₂, 1.920, 1.480 mg H₂O. — 4.540, 4.425 mg Sbst.: 0.666 ccm N (22°, 737 mm), 0.652 ccm N (24°, 737 mm).

C₁₆H₁₉ON₃. Ber. C 70.04, H 7.4, N 16.34.

Gef. „ 70.07, 70.14, „ 8.27, 8.35, „ 16.46, 16.42.

Die Reduktion mit alkohol. Ammoniak und die Reduktion nach Eckert und Steiner⁸⁾ führte ebenfalls nicht zum Phenazoniumsalz. Versuche, den Ringschluß beim *N*-Methyl-2,2'-diamino-6-äthoxy-diphenylamin mittels ZnCl₂ bzw. HBr durchzuführen, verliefen negativ.

9. Constantin Belcot: Über die Oberflächenspannung an der Grenzschicht zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten (V. Mitteil.).

[Aus d. Chem.-techn. Institut d. Universität Bukarest, Rumänien.]

(Eingegangen am 25. September 1937.)

Die Erscheinungen an der Oberfläche ölübergangenen Wassers wurden von Lord Rayleigh¹⁾, weiterhin von Devaux²⁾ und A. Marcelin³⁾ untersucht. Langmuir⁴⁾ versuchte als erster, die tiefere Ursache dieser Phänomene aufzudecken, indem er — fast gleichzeitig mit Harkins⁵⁾ — die Begriffe der „Polarisation“ oder Oberflächenorientierung und der „aktiven Gruppen“ einführte. Diese genialen und fruchtbaren Annahmen wurden seitdem durch die Krystallanalyse mit Hilfe von X-Strahlen zum Teil bestätigt [A. Müller⁶⁾, G. Shearer⁷⁾, Piper und Grindley⁸⁾, J. J. Trillat⁹⁾; vergl. auch P. Woog¹⁰⁾ und Lecomte de Nouy¹¹⁾].

N. K. Adam¹²⁾ setzte diese Untersuchungen fort und kam zu dem Schluß, daß den Molekülen der sich auf Wasser ausbreitenden Körper eine in die Länge gezogene, durch eine die aktive Gruppe enthaltende „Anschwellung“ begrenzte, Form zuzuschreiben sei.

A. Marcelin¹³⁾ schließlich nimmt an, daß die Oberflächenlösung ein physikalischer Übergangszustand ist zwischen dem gasförmigen und dem

1) Philos. Mag. **48**, 331 [1899]. 2) Rev. scient. **55**, 3 [1914]; **57**, 3 [1914].

3) Ann. Physique [9] **1**, 19 [1914].

4) Met. Chem. Eng. **15**, 468 [1916]; Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1898 [1917].

5) Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 354, 541 [1917].

6) Proceed. phys. Soc. **35**, 81 [1923]; Proceed. Roy. Soc. London (A) **105**, 500 [1924].

7) Proceed. phys. Soc. **35**, 81 [1923].

8) Proceed. phys. Soc. **35**, 269 [1923].

9) Thèse (Paris, 1926) u. „Les applications des rayons X“ (Presses univers. Paris 1930).
10) „Contribution à l'étude du graissage“ (Delagrave, Paris 1926).

11) „Equilibres superficielles des solutions colloïdales“ (Masson, Paris 1930).

12) Proceed. Roy. Soc. London (A) **101**, 452 [1922].

13) Bull. Soc. chim. France [4] **30**, 1119 [1921]; Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 381 [1921]; vergl. auch das Buch desselben Autors: „Solutions superficielles“ (Presses univers. Paris 1931).