

Die Entstehung der optischen Asymmetrie.

Von FRANZ ROST.

(Eingeg. 26. Nov. 1934.)

Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München.

Das Auftreten optisch-aktiver Verbindungen, die uns bekanntlich die belebte Natur in großer Zahl liefert, ist erstmals von *van't Hoff* und *Pasteur* in seiner wahren Bedeutung für den lebenden Organismus klargelegt worden. Nur an einige Verbindungen von hervorragender physiologischer Wichtigkeit sei hier erinnert: Milchsäure, Weinsäure, Kohlenhydrate, Alkaloide und Eiweißstoffe. Lange glaubte man, optisch-aktive Verbindungen könnten nur in der belebten Natur entstehen. *Pasteur* kennzeichnete ihre Entstehung als besondere Eigenart des Chemismus der lebenden Zelle. Es war nun schon lange ein wichtiges Problem der Chemie, speziell der Biochemie, derartige Stoffe auch im Laboratorium herzustellen. Mit der Verwirklichung und Erforschung optisch-aktiver und spezifischer Reaktionen außerhalb der lebenden Zelle glaubte man mit Recht, zu tieferem Verständnis der biologischen Prozesse im lebenden Organismus zu kommen.

Theorie der natürlichen optischen Aktivierung. Grundlegend ist die Frage nach Entstehung der ersten optischen Asymmetrie in der organischen Welt. Da das organische Leben erst im Laufe der Erdgeschichte auftrat, mußte man hier zu einer Erklärung durch von außen wirkende, physikalische Kräfte greifen.

Allgemein weiß man, daß im Magnetfeld der Erde eine Kraft vorhanden ist, die sich asymmetrisch betätigen kann. Die Experimentalphysik zeigt nämlich, daß z. B. Licht durch Reflexion an spiegelnden Flächen in einem Magnetfeld elliptisch polarisiert wird. Dementsprechend vermochte man den Ursprung des auf der Erde tatsächlich in geringem Maße asymmetrisch elliptisch polarisierten Lichtes festzustellen, nämlich durch Reflexion des Sonnenlichtes an den Wasserflächen der Ozeane im erdmagnetischen Feld. Einen weiteren Schritt über diese Überlegungen hinaus hat *Byk* (1) damit getan, daß er aus der Asymmetrie des Lichtes Folgerungen auf die Asymmetrie der in dem lebenden Organismus gebildeten Stoffe zog, vorläufig rein hypothetisch. Schon verschiedene Autoren hatten neben *Byk* die spezifische Einwirkung von einseitig zirkularpolarisiertem Licht auf chemische Prozesse zu verwirklichen gesucht. *Byk* selbst konnte nur verschieden starke Absorption solchen Lichtes in optisch-aktiven Salzlösungen nachweisen, nicht aber diesen Einfluß irgendwie zu einer asymmetrischen Reaktion ausnützen. Die künstliche optische Aktivierung ist erst *W. Kuhn* und Mitarbeitern (2) gelungen, indem sie die erste totale asymmetrische Analyse unter folgenden Voraussetzungen durchführten: Die optische Drehung einer asymmetrischen Molekel beruht auf der Verschiedenheit des Absorptionskoeffizienten innerhalb einer Absorptionsbande für rechts- bzw. links-zirkulare Licht. Bei einer photochemischen Zersetzung soll diese Differenz in der Absorption bewirken, daß bei Bestrahlung des Racemgemisches mit nur einer Lichtart die beiden Antipoden mit verschiedener Geschwindigkeit zersetzt werden. Wegen der Einzelheiten vgl. Zitat 3.) *Kuhn* erhielt tatsächlich bei der Zersetzung von α -Brom-propionsäure-äthylester eine Drehung der Restsubstanz; je nachdem er rechts- oder links-zirkulare Licht angewandt hatte, war die Drehung positiv (+0,05°) oder negativ (-0,05°). Bei Versuchen mit dem stärker drehenden Azido-propionsäure-dimethylamid wurde sogar eine positive oder negative Drehung von über 1° erhalten.

Sowohl *Byk* wie auch *Kuhn* stellen die Entstehung der optischen Spezifität der organischen Welt durch einseitig zirkulare Licht nur in den Bereich der Möglichkeit.

Auch auf Synthesen optisch aktiver Verbindungen läßt sich die ungleiche Absorption zirkularpolarisierten Lichtes durch die beiden Antipoden eines Racemgemisches anwenden, wie erst kürzlich *G. Karagunis* und *G. Drikos* (4) zeigten. Bei Halogenanlagerung an Triaryl-methylradikale unter gleichzeitiger Einwirkung von zirkular polarisiertem Licht beobachteten sie das Auftreten einer optischen Aktivität. Die optische Aktivierung beruht auf der Bildung der einen der beiden Formen des dl-Triaryl-methyl-halogennids aus dem Radikal in etwas überwiegender Menge, also auf einer totalen asymmetrischen Synthese.

Zur Nomenklatur sei bemerkt: Man hat zunächst bei optisch auswählenden Reaktionen zwischen asymmetrischer Analyse und Synthese zu unterscheiden. Bei asymmetrischer Analyse wird ein bereits vorhandener asymmetrischer Stoff, der im Racemgemisch vorliegt, durch vollständige oder unvollständige Spaltung in seine Antipoden optisch aktiviert. Auch der Abbau fertig gebildeter Diastereomerer, wobei vorzugsweise der eine Antipode frei gemacht wird, gehört hierher.

Unter asymmetrischer Synthese versteht man die Entstehung neuer, optisch aktiver Moleküle aus bisher optisch indifferenten Molekülen.

Die Begriffe „total“ und „partiell“ hat *E. Fischer* präzisiert, indem er für eine totale asymmetrische Analyse (beziehungsweise Synthese) fordert, daß lediglich durch äußere physikalische Kräfte eine optische Aktivität verursacht werden soll, während bei einer partiellen Analyse die optische Aktivität durch Zuhilfenahme eines schon vorhandenen, asymmetrischen Kohlenstoffatoms hervorgerufen oder besser gesagt übertragen wird.

Die Möglichkeit einer Trennung eines Racemgemisches durch partielle asymmetrische Analyse hatte schon *van't Hoff* gefordert. Seine Ansclauungen über optische Aktivität verlangten, daß Antipoden in einem optisch aktiven Lösungsmittel verschiedenen großen Löslichkeit zeigen müssen. Die Verbindungsgeschwindigkeiten oder Spaltungs geschwindigkeiten

$$\text{Opt. akt. Solvens} + \text{d-Komponente} = \text{d-Solvat}$$

$$\text{Opt. akt. Solvens} + \text{l-Komponente} = \text{l-Solvat}$$

müssen verschieden sein.

In Nachprüfung früherer, ergebnisloser Versuche *St. Tolloczkos* (6) ist es *E. Schröer* durch weitgehende Verfeinerung der Methoden gelungen, diesen Effekt nachzuweisen. Er löste racemische Mandelsäure in d- beziehungsweise l-Carvon. Als man die Lösung mit Wasser als indifferentem Lösungsmittel fraktioniert extrahierte, zeigte sich tatsächlich die erwartete Drehung sowohl an dem ins Wasser übergegangenen Teil der Mandelsäure wie auch dem im Carvon gebliebenen Teil. Die Werte waren entgegengesetzt gleich. Die Löslichkeitsdifferenz zwischen den Antipoden betrug 0,6 % der mittleren Löslichkeit. *Schröers* Ergebnis stellt eine zweite physikalische Trennung eines Racemgemisches dar, die aber, im Unterschied von *Kuhns* Lichtaktivierung, partiell genannt werden muß, da sie die Asymmetrie des Carvons zur Voraussetzung hat.

Auch Unterschiede der Verbindungsaffinitäten und im Zusammenhang damit besonders Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten zweier Antipoden bei Umsatz mit einem optisch aktiven Reagens sollten sich in bevorzugtem Verbrauch eines Antipoden zeigen. Eine derartige spezifische Kombination eines Racemgemisches mit optisch aktivem Reagens haben *W. Marckwald* und *McKenzie* schon im Jahre 1901 mit Erfolg als partielle asymmetrische Analyse ausgeführt (7). Bei der unvollständigen Veresterung einer optisch aktiven Base mit d, l-Säure betrug der Unterschied in den Veresterungsgeschwindigkeiten zwischen den beiden Antipoden annähernd 10%.

Diese grundlegenden Versuche von *Marckwald* und *McKenzie* konnten in der Folgezeit auch andere Autoren oft bestätigen.

In prinzipiell ähnlicher Weise wie die letztgenannten Verfasser führte *C. W. Porter* eine auswählende chemische Adsorption von racemischem Farbstoff an optisch aktiver Wollfaser aus, benutzte also statt der Verbindungsaffinität die ihr wesensgleiche Affinität der Adsorption beziehungsweise Chemosorption (8). Nach genügend langer Einwirkung der Faser war der eine Antipode nahezu völlig adsorbiert, während der antilog gebaute Antipode in Lösung zurückblieb.

Die zahlreichen statischen Spaltungsmethoden, die sich auf völlige Bindung eines Racemgemisches an optisch aktive Stoffe und Zersetzung der fertig gebildeten Diastereomeren gründen, sind heute allgemein bekannte Laboratoriumsverfahren, von denen hier abgesehen werden soll.

Katalytische optische Aktivierung. Eine Zusammenfassung der bisher angeführten Ergebnisse chemischer Spaltungsmethoden zeigt, daß der entstehenden Menge asymmetrischer Verbindung stets eine — mindestens äquimolekulare Menge bereits vorhandenen optisch aktiven Stoffes zugrunde liegt. Ein Vergleich mit der organischen Natur lehrt aber sofort, daß der lebende Organismus beliebig große Stoffmengen umzusetzen und optisch zu aktivieren vermag, ohne selbst dabei verbraucht zu werden. Es liegt diesen Lebensvorgängen also ein katalytischer Mechanismus zugrunde.

Dies zeigt uns das klassische Beispiel der auswählenden Vergärung von Weinsäure durch den Pilz *penicillium glaucum*. Bekannt sind auch die Untersuchungen *E. Fischer*, nach denen Hefe nur die d-Formen von Glucose, Mannose, Fructose und Galaktose vergärt.

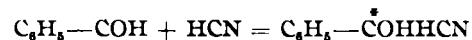
Diese katalytische asymmetrische Synthese und spezifische Auslese zwischen d- und l-Form ist, wie die moderne Enzymforschung gezeigt hat, nicht an die lebende Zelle selbst gebunden. Man konnte die Enzyme von der Zelle isolieren und mit ihnen „*in vitro*“ ähnliche spezifische Reaktionen durchführen wie der Organismus „*in vivo*“. Viele Untersuchungen sind so über die Spezifität pflanzlicher und tierischer Enzyme gegenüber asymmetrischen Verbindungen erfolgreich ausgeführt worden. (Einzelheiten und Literaturangaben s. bei Zitat 9).

Die stereochemische Spezifität der Enzyme ist so zu verstehen, daß ein Antipode in bevorzugter Weise umgesetzt wird. Nach Untersuchungen von *R. Willstätter*, *R. Kuhn* und *E. Bamann* (10) kann man den Vorgang asymmetrischer Spaltung in zwei Stufen teilen: In der ersten Stufe bildet sich zwischen Enzym und optisch aktivem Substrat eine intermediäre Verbindung, die dann in der zweiten Reaktionsstufe hydrolytisch zerfällt. Die Erscheinung der optischen Aktivität bei der Reaktion erklärt *E. Bamann* aus der Verschiedenheit der Dissoziationskonstanten (= Gleichgewichtskonstanten der Bildung) und andererseits

der Zerfallsgeschwindigkeiten der intermediären, diastereomeren Verbindungen. Eine genaue Analyse dieser oft verwickelten Zusammenhänge geben *Schwab*, *Bamann* und *Laeverenz* (10).

Es war ein wesentlicher Fortschritt, als es *G. Bredig* und *K. Fajans* (11) gelang, die asymmetrischen Enzymwirkungen mit Katalysatoren genau bekannter chemischer Zusammensetzung und Struktur nachzuahmen. Der unter CO_2 -Abspaltung erfolgende Abbau racemischer Campho-carbonsäure zu inaktivem Campher erfährt durch organische Basen, wie z. B. Anilin, eine katalytische Beschleunigung. Mit einer optisch aktiven Base, wie Chinin bzw. Chinidin, als Katalysator jedoch erfolgte der Abbau asymmetrisch. Wichtig und in unserem Zusammenhang neu war die automatische Regeneration des Katalysators in einer für die optische Aktivierung immer wieder wirksamen Form durch die Reaktion selbst. Aufschlußreich sind hier noch verschiedene Untersuchungen, speziell der Schule *Bredig* (12, 13, s. a. Zitate 9 und 14).

Von wesentlich größerem Interesse als asymmetrische Analysen war für die Erforschung der spezifisch verlaufenden Vorgänge im Organismus das Gelingen einer katalytischen asymmetrischen Synthese, und zwar erstmalig durch *L. Rosenthaler* (15), der die asymmetrische Wirkung von Enzymen auf aufbauende Reaktionen feststellte. Er untersuchte den spezifischen Einfluß von Emulsin auf die Bildung von Benzaldehyd-cyanhydrin und Cyanhydrinen anderer Aldehyde:



und gibt für den Reaktionsmechanismus folgende Vorstellung: Die Blausäure geht eine leicht hydrolysierbare intermediäre Verbindung mit dem optisch aktiven Emulsin ein, an deren HCN-Gruppe sich der Benzaldehyd unter Bildung von Benzaldehyd-cyanhydrin asymmetrisch anlagert. Die dem Benzaldehyd-cyanhydrin dadurch aufgezwungene Konfiguration bleibt auch nach dessen Los-trennung vom optisch aktiven Komplex erhalten. Neben der rein katalytischen Wirkung ist also eine spezifisch dirigierende Kraft vorhanden, die beide nach *Rosenthaler* an verschiedenen Stellen des Enzymkomplexes zu suchen sind.

Bredig und Mitarbeiter ahmten auch die synthetisierende Wirkung der Enzyme durch Katalysatoren bekannter Zusammensetzung nach. Es konnte gezeigt werden, daß optisch aktive Katalysatoren, wie z. B. Chinin und Chinidin, die Cyanhydrinreaktion ebenfalls asymmetrisch katalysierten (16).

Wie spätere Untersuchungen jedoch gezeigt haben, ist nicht bewiesen, daß die Synthese optisch aktiver Reaktionsprodukte direkt verläuft. *K. Fajans* (17) stellte eine andere Theorie auf, nach der „die Aktivierung indirekt vor sich geht, insofern als sie im wesentlichen auf Unterschieden in der katalytischen Spaltungsgeschwindigkeit des zunächst gebildeten Racemgemisches beruht.“ Versuche von *Bayliss* (18), *Feist* (19) und *Rosenthaler* (20) haben unabhängig voneinander gezeigt, daß durch Emulsin wie auch durch andere optisch aktive Katalysatoren racemisches Mandelsäurenitril asymmetrischen Abbau erleidet. Die Möglichkeit einer direkten asymmetrischen Synthese scheint danach in Frage gestellt zu sein. *Rosenthalers* Enzymmodell ist aber trotzdem aufrechtzuerhalten, da die Annahme von getrenntem asymmetrierenden und synthetisierenden, besser reaktionsbeschleunigenden Anteil den tatsächlichen Verhältnissen bei Enzymen nahekommt. Nach *Willstätters* bekannten Untersuchungen (21, 23) nimmt man ja für das Enzym allgemein eine derartige Zweiteilung an: in einen optisch aktiven, kolloidalen Träger und eine

katalytisch wirksame „prosthetische“ Gruppe, denen oben genannter asymmetrierender und synthetisierender Anteil entsprechen würde.

Die spezifische katalytische Wirksamkeit der Alkaloide kann insofern nicht mit dem Wirken der Enzyme verglichen werden, als jene in homogener Lösung vor sich geht. Diese Katalysatoren haben also nicht die Eigenschaften des „biologischen Komplexes“. Eine glückliche Verbindung zwischen beiden konnte hier wieder *G. Bredig* finden. Mit *F. Gerstner* (22) ersetzte er den homogen gelösten Katalysator durch natürliche organische Faser als kolloiden Träger, in welchem er eine aktive Gruppe — die Aminogruppe oder deren Derivat, die Diäthylaminogruppe — verankerte (22). Dieses neue Enzymmodell besaß genau die geforderten Eigenschaften: Es bestand „nur aus organischen Stoffen bekannter Zusammensetzung, einem katalytisch aktiven Molekülteil, der an einem optisch aktiven Träger verankert war“. Daß die asymmetrierende Wirkung dieses Faserkatalysators der Faser selbst eigentümlich ist, hatte schon *Porter* mit seiner spezifischen Adsorption gezeigt (s. o.). Die Faser überträgt nun ihre Asymmetrie auf die katalytisch wirksame, auf ihr verankerte Gruppe, die selbständig nur symmetrisch reaktionsbeschleunigend wirken könnte. Sie konnten mit diesem Faserkatalysator fast alle asymmetrischen Synthesen und Analysen wiederholen, die bisher mit Enzymen und organischen Katalysatoren durchgeführt worden waren.

Über die Spaltung von Racemgemischen oder über asymmetrische Synthesen durch rein heterogene Katalyse, also mit festen Katalysatoren, war bis vor kurzem nichts bekannt. Ferner sind bisher als asymmetrische Katalysatoren stets Stoffe mit asymmetrischen C-Atomen verwandt worden, so daß die für die Genese der asymmetrischen Erscheinungen wichtige Frage offen blieb, ob auch Katalysatoren, die nicht im Molekülbau, sondern nur im Gitterbau, also in der gegenseitigen Anordnung der Moleküle, asymmetrisch sind, optisch spezifische Katalysatoren oder Träger sein können.

Daß ein solches Gitter einseitig richtunggebend wirken kann, hatte schon *Ostromisslensky* (24) gefunden. Nach seinen Versuchen verursachen Kristalle von Glykokoll, das in zwei hemiedrischen Modifikationen kristallisiert, in einer übersättigten Asparaginlösung Abscheidung reinen, optisch aktiven d- bzw. l-Asparagins.

Neben dieser selektiven Keimbildungskatalyse *Ostromisslensky* nahmen *G.-M. Schwab* und *L. Rudolph* auch eine echte, heterogene selektive Aktivierungskatalyse als möglich an, wobei unter „Aktivierungskatalyse“ eine echte Katalyse unter Herabsetzung der Aktivierungswärme einer chemischen Reaktion verstanden wird, im Gegensatz zur bloßen Aufhebung einer Übersättigung durch Impfen. Es ist den Verfassern gelungen, durch einen Katalysator mit optisch aktivem Quarz als Träger aus einem Racemgemisch eine Komponente bevorzugt abzubauen (25).

Sie haben nämlich gezeigt, daß die Spaltung von racemischem sekundärem Butylalkohol an Kupfer, das auf dem optisch-aktiven Quarzgitter lokalisiert ist, optisch auswählenden Charakter erhält. Auch die Dehydrierung desselben Alkohols durch Luftsauerstoff wurde optisch selektiv katalysiert. Die Asymmetrie des Trägers teilt sich dennoch (l. c.) mindestens noch der Berührungszone zwischen Träger und Katalysatormetall mit. Das System: Quarz als Träger und Metall als Aktivierungsschicht stellt ein ähnliches Enzymmodell dar, wie es schon *Bredig* und *Gerstner* beschrieben haben. Hiermit wurde erstmals eine asymmetrische Analyse durch heterogene Katalyse (Kontaktaktivierung) und ohne Zuhilfenahme einer an sich asymmetrischen Molekel durchgeführt, so daß man in

gewissem Sinne von totaler asymmetrischer Analyse sprechen kann.

Auf die Frage nach der Entstehung des ersten asymmetrischen Kohlenstoffatoms ergibt sich aus der neuen Sachlage eine neue, wenigstens hypothetische Antwort. Wenn die Entstehung der ersten asymmetrischen organischen Verbindung auf heterogener Katalyse an asymmetrischen Kristallen beruht, und wenn ferner infolge des erdmagnetischen Feldes die Bildung einer Form hemiedrisch auftretender Kristalle, z. B. die Bildung von Rechtsquarz, vorwiegend erfolgte, so könnte auf diesem Wege die optische Asymmetrie in die Natur hineingetragen worden sein. Ein Einfluß von Magnetfeldern auf Kristallisierungsvorgänge ist ja bereits wiederholt nachgewiesen worden (*G. Roasio* und *St. Meyer* (26), *Lester W. Strock* (27)).

Schwab, *Rost* und *Rudolph* (28) haben die zuletzt besprochene Arbeit fortgesetzt und sind zu Ergebnissen gekommen, die die bisherigen Versuche bestätigen und erweitern: Auch andere Metalle (Ni, Pt), als Aktivierungsschicht auf optisch-aktivem Quarz niedergeschlagen, zeigen gegenüber der Dehydratation und der Dehydrierung (teilweise verschieden gerichtete) katalytische Spezifität. Die optimale spezifische Wirksamkeit des Quarz-Metall-Systems lag bei einer lockeren noch nicht uniatomaren Bedeckung, was für die Annahme der aktiv wirksamen Grenzzone (25) zwischen Metall und Quarzträger spricht.

Eine Reihe von Versuchen befaßte sich endlich mit einer direkten heterogenen katalytischen asymmetrischen Synthese, die aber vorläufig noch kein Ergebnis lieferte.

Grundsätzlich ist aber das Vorhandensein des gesuchten Effektes der asymmetrischen Synthese glaubhaft und seine Verwirklichung nur eine Frage der Bedingungen.

Schrifttum.

- (1) *A. Byk*, Z. physik. Chem. **49**, 641 [1904]. Naturwiss. **13**, 17 [1925]. — (2) *W. Kuhn* u. *E. Braun*, Naturwiss. **17**, 227 [1929] u. *E. Knopf*, Z. physik. Chem. Abt. B **7**, 292 [1930]. — (3) *G. Kortüm*, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge (*F. B. Ahrens*), Neue Folge Heft 10 [1932]. — (4) *G. Karunis* u. *G. Drikos*, Z. physik. Chem. Abt. B **26**, 428 [1934]. — (5) *E. Schröer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 966 [1932]. — (6) *St. Tollaczko*, Z. physik. Chem. **20**, 412 [1896]. — (7) *W. Marchwald* u. *A. McKenzie*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 469 [1901]. — (8) *C. W. Porter*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1990 [1932]. — (9) *G. Bredig* u. *M. Minaeff*, Festschrift zur 100-Jahr-Feier der Techn. Hochschule Karlsruhe 1925. — (10) *G.-M. Schwab*, *E. Bamann* u. *P. Laeverenz*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **215**, 121 [1933]. Hier weitere Literaturangaben für die von *Willstätter*, *Kuhn* u. *Bamann* begonnene Versuchsreihe: Über asymmetrische Esterhydrolyse durch Enzyme. — (11) *G. Bredig* u. *K. Fajans*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 752 [1908]. — (12) *G. Bredig* u. *H. Creighton*, Z. physik. Chem. **81**, 543 [1913]. — (13) *W. Pastaganoff*, Z. physik. Chem. **112**, 448 [1924]. — (14) *R. Wegler*, Liebigs Ann. Chem. **498**, 62 [1932]. — (15) *L. Rosenthaler*, Biochem. Z. **14**, 238 [1908] **17**, 257 [1909]. — (16) *G. Bredig* u. *Fiske*, Biochem. Z. **46**, 7 [1912]. — (17) *K. Fajans*, Z. physik. Chem. **73**, 25 [1910]; **75**, 232 [1911]. — (18) *W. M. Bayliss*, Das Wesen der Enzymwirkung, deutsch von *Schorr*. Dresden 1910. — (19) *H. Feist*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **246**, 706 [1908]; **247**, 542 [1909]; **248**, 101 [1910]. — (20) *L. Rosenthaler*, Biochem. Z. **19**, 186 [1909]; **26**, 7 [1910]. — (21) *R. Willstätter*, Zur Lehre von den Katalysatoren. Vortrag Darmstadt 1927. — (22) *G. Bredig* u. *E. Gerstner*, Biochem. Z. **250**, 414 [1932]. — (23) *G. Bredig*, Colloid Chemistry vol. 2, New York 1928. — (24) *I. Ostromisslensky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3035 [1908]. — (25) *G.-M. Schwab* u. *L. Rudolph*, Naturwiss. **20**, 362 [1932]. — (26) *G. Roasio* u. *St. Meyer*, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **59**, 88 [1924]. — (27) *Lester W. Strock*, Z. physik. Chem. Abt. B **23**, 235 [1933]. — (28) *G.-M. Schwab*, *F. Rost* u. *L. Rudolph*, Kolloid-Z. **68**, 157 [1934].