

78. Robert Fricke und Marianne Kimmerle: Über die Reduzierbarkeit von α -Fe₂O₃ durch Fettdämpfe und Spuren anderer organischer Stoffe (XXVI. Mitteil. von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe¹⁾).

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 26. Januar 1938.)

Wiederholt findet man in der Literatur Angaben über eine Zersetzung aktiver Präparate des hexagonalen α -Fe₂O₃ im Hochvakuum bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. So fand H. W. Kohlschütter²⁾ eine Zersetzung schon bei Temperaturen von über 300° an aufwärts. Die Zersetzung wurde dadurch nachgewiesen, daß die Präparate nachträglich unter Farbänderung wieder meßbare Mengen Sauerstoff aufnahmen. E. Wedekind und V. Jessen³⁾ fanden dementsprechend für Eisenoxyde, welche bei 440° im Hochvakuum aus Eisenhydroxyd gewonnen waren, Ferromagnetismus (Bildung von Fe₃O₄). Berger⁴⁾ fand beim Erhitzen von Fe₂O₃ im Vakuum schon bei viel niedrigeren Temperaturen (600°) einen Übergang in sauerstoffärmere Zustände, als sich auf Grund der durch andere Autoren direkt gemessenen Sauerstoffzersetzungsdrucke⁵⁾ erklären läßt. G. F. Hüttig und E. Strotzer⁶⁾ fanden für im Vakuum (Tensieudiometer) durch Entwässerung von α -FeOOH gewonnenes aktives α -Fe₂O₃ bei Entwässerungstemperaturen von 390—1000° Ferromagnetismus. Die Autoren deuten den gefundenen Ferromagnetismus mit der hohen Aktivität der Präparate. Hierbei ist auffallend, daß der Ferromagnetismus nach Entwässerung oberhalb 400° mit steigender Entwässerungstemperatur meist noch zunimmt⁶⁾, während der Gehalt an Gesamtenergie, als Maßstab der Aktivität betrachtet, sowie der Grad der Gitterstörungen von der niedrigsten Temperatur weitgehender Entwässerung an (bei R. Fricke und P. Ackermann 240°) in der gleichen Richtung abnehmen⁷⁾. Präparate, die nach Fricke und Ackermann⁷⁾ noch recht hohen Energieinhalt und starke Gitterstörungen besitzen müssen (nach weitgehender Entwässerung bei ~300°), zeigen bei Hüttig und Strotzer noch keinen Ferromagnetismus. Da ferner ein im offenen Platintiegel über dem Teclubrenner geglühtes Präparat bei Hüttig und Strotzer auch keinen Ferromagnetismus zeigte, trotzdem man in dieser Weise ohne Wärmeschutz schwerlich höhere Temperaturen als 1000° erreicht, und da W. Albrecht⁸⁾ nach der thermischen Entwässerung von α -FeOOH bei Temperaturen bis 600° im trocknen Luftstrom auch keinen Ferromagnetismus fand, so lag die Frage nahe, ob in den anderen oben geschilderten Fällen eine Fe₃O₄-Bildung durch die Gegenwart von reduzierenden Stoffen, insbesondere auch von Fettdampf aus Hähnen oder Schliffen oder von Öldampf aus der Pumpe usw., eine Rolle mitspiele.

1) XXV. Mitteil. von R. Fricke u. F. R. Meyer (Über den Wärmehalt verschiedener Zerteilungszustände des Goldes), Ztschr. physik. Chem. (A), 1938, im Druck.

2) Ztschr. physik. Chem. (A) **170**, 20 [1934].

3) zitiert bei Kohlschütter, l. c. 4) Bei F. Wüst, Metallurgie **5**, 9 [1908].

5) A. Simon u. Th. Schmidt, Kolloid-Ztschr. **36**, Ergänz.-Bd. S. 75ff. [1925]. Dort die Zitate der zu den von Simon u. Schmidt ähnlichen Ergebnissen führenden Arbeiten von P. T. Walden, S. Hilpert, W. Hempel, R. Ruer u. a.

6) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **226**, 97 [1936].

7) Ztschr. Elektrochem. **40**, 630 [1934].

8) B. **62**, 1475 [1929].

Einige zwecks Klärung angestellte Versuche, über die wir sogleich berichten, erwiesen denn auch bald eine enorm leichte Reduzierbarkeit des $\alpha\text{-FeIII-Oxydes}$ in dem genannten Sinne.

Es sei hier aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß trotzdem nicht etwa behauptet werden soll, daß aktive $\alpha\text{-FeIII-Oxyde}$ u. U. Sauerstoff nicht schon bei solchen Temperaturen ins Vakuum abgeben können, bei denen ein normales $\alpha\text{-FeIII-Oxyd}$ noch vollkommen beständig ist. Denn der Mehrgehalt gerade der aktiven $\alpha\text{-FeIII-Oxyde}$ an Wärme kann ein recht beträchtlicher sein⁹⁾, woraus ein entsprechend höherer Sauerstoffdruck folgt, ganz besonders, wenn man berücksichtigt, daß die calorimetrisch gefundenen Mehrgehalte an Wärme⁹⁾ Mittelwerte aus einer statistischen Verteilung sind, deren Vorhandensein wir nachweisen konnten¹⁰⁾.

Auch die magnetischen Zustände aktiver Stoffe sind bisher noch viel zu wenig geklärt, als daß wir über die genannten Versuche von Hüttig und Strotzer hier irgendein Urteil abgeben möchten. Es könnte ja z. B. durchaus sein, daß Gitterstörungsgrad und Gitterstörungsart in komplizierterer Weise mit dem Grad des Ferromagnetismus zusammenhängen. Vielleicht ist es hier auch nicht gleichgültig, ob man in Glas, Porzellan oder Platin erhitzt (?) usw.

Die enorm leichte Bildung von Fe_3O_4 aus Fe_2O_3 durch Fettdämpfe und geringste Mengen organischer Substanz ist aber bestimmt eine Fehlerquelle, auf die es sich lohnt etwas näher einzugehen.

Wir machten hierzu folgende Versuche:

Es wurden nach der Vorschrift von Fricke und Ackermann vier verschiedene Präparate von $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethit) hergestellt¹¹⁾.

Die Darstellung von Präparat I geschah unter Ausgehen von gewöhnlichem kristallisierten EisenIII-nitrat (Merck) ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, aber unter Vermeidung von Papierfiltern und in mit Chromschwefelsäure gereinigten Gefäßen.

Präparat II gewannen wir in entsprechender Weise. Nur wurde hier durch besondere Vorsichtsmaßregeln die Annäherung von Luftstaub an das Präparat während der verschiedenen Darstellungsoperationen sehr erschwert. Insbesondere wurde beim Absaugen auf die Glassinter-Nutsche (Jena G 4) statt des einfachen ein durchlochtetes Uhrglas gelegt, welches mit ständig feucht gehaltener Glaswolle bedeckt war. Auch wurde besonders darauf geachtet, daß mit den Fingern berührte Oberflächen mit dem Präparat nicht mehr in Berührung kamen.

Für die Herstellung von Präparat III wurden nur Chemikalien benutzt, welche vorher darauf geprüft waren, daß sie kein Permanganat verbrauchten. Statt des gewöhnlichen kristallisierten EisenIII-nitrat verwandten wir hier deshalb $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pro analysi Merck. Im übrigen wurde dasselbe beachtet wie zu Präparat II.

Präparat IV gewannen wir ganz entsprechend. Nur wurde hier das ganze für die Darstellung und Reinigung benutzte destillierte Wasser unter Verwendung einer fettfreien Schliffapparatur aus Quarzglas neu destilliert. In den Siedekolben wurden auf 1 l H_2O 0.1 g KMnO_4 und 0.1 g KOH , beides pro analysi, gegeben. Die jeweils ersten 50 ccm Destillat wurden verworfen. Das weitere Destillat wurde unter Staub-

⁹⁾ R. Fricke u. L. Klenk, *Ztschr. Elektrochem.* **41**, 617 [1935]; R. Fricke u. P. Ackermann, l. c.; betr. den Wärmeinhalt der normalen Eisenoxyde vergl. W. A. Roth, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 981 [1929].

¹⁰⁾ Unveröffentlichte Versuche von R. Fricke u. H. Pfau, 1935.

¹¹⁾ *Ztschr. Elektrochem.* **40**, 630 [1934]. Eine bequemere Darstellungsart siehe bei O. Glemser, *B.* **70**, 2117 [1937].

ausschluß in einem mit Chromschwefelsäure und fettfreiem Wasser gereinigten Gefäß aufzufangen.

Alle Präparate wurden gut abgedeckt im elektrischen Trockenofen an der Luft bei 60° getrocknet.

Proben der so erhaltenen Präparate I—IV wurden nun bei verschiedenen Temperaturen unter sehr verschiedenen Bedingungen entwässert, und zwar zunächst in aus Supremaxglas bestehenden Vakuumtrockenpistolen neben kaltem P_2O_5 (pro analysi) im Hochvakuum, im Ölpumpenvakuum und unter Argon. Die Substanz befand sich dabei in der Trockenpistole jedesmal in einem besonderen Schutzhöhrchen aus Glas. Schliff und Hahn der Trockenpistole waren das eine Mal mit normalem Ramsay- oder Kautschukfett (Dampfdruck bei Zimmertemperatur $\sim 10^{-4}$ mm), das andere Mal mit Apiezonfett der Firma E. Leybolds Nachfolger, Köln a. Rh. (Dampfdruck $< 10^{-7}$ mm) gefettet.

Weiter wurden Entwässerungen in einer vollkommen verblasenen Apparatur im Hochvakuum gemacht und schließlich noch solche im offenen Platintiegel über dem Teclubrenner und im elektrischen Ofen. Wenn Hochvakuum (10^{-4} mm Hg) verwandt wurde, wurden die vom Pumpenaggregat kommenden Hg-Dämpfe und damit auch u. U. von dort herkommende Spuren Fettdampf in einer Gasfalle mit fester Kohlensäure ausgefroren. Bei Verwendung von Ölpumpenvakuum (10^{-1} mm Hg) wurde nicht ausgefroren.

Das Hochvakuumaggregat arbeitete meist während der ganzen Entwässerungszeit, während wir mit der Ölpumpe stets nur einmal gut auspumpten (etwa 3 Min.), worauf der Hahn der Trockenpistole geschlossen wurde.

Es war zweckmäßig, die Trockenpistole stets zuerst anzuheizen und erst danach langsam Vakuum darauf zu geben, weil sonst der Wasserdampf so stürmisch entwich, daß das EisenIII-oxyd in die ganze Apparatur verstäubte. Die Entwässerungen geschahen mit Proben von je 3 g. Die Entwässerungsdauer betrug im Durchschnitt $2\frac{1}{2}$ Stdn. Zu den Versuchen Nr. 14—19 erhielt die verwandte zweistufige „Röntgenölpumpe“ von Pfeiffer, Wetzlar, eine neue Ölfüllung.

Alle Präparate wurden auf ihren Permanganatverbrauch untersucht. Dazu wurden Portionen von je 1 g unter CO_2 in reiner sauerstoff-freier 25-proz. Schwefelsäure in der Hitze gelöst. Bei den unter 500° entwässerten Präparaten dauerte die Auflösung 10—15, bei den höher geglühten bis zu 50 Min. Anschließend wurde unter CO_2 mit $n/20$ -Permanganatlösung aus einer Mikrobürette bis zur eben erkennbaren bleibenden Rosafärbung titriert. Die Farbe der Ferri-Ionen wurde vorher durch Zugabe von reiner Phosphorsäure weggebracht. Auch alle zur Titration verwandten Reagenzien und das dest. Wasser wurden besonders auf ihren Permanganatverbrauch untersucht.

Die Ergebnisse finden sich in Tafel 1.

Man erkennt aus der Tafel zunächst, daß die verwandten Hydroxyde alle Permanganat verbrauchten. Offenbar enthielten also alle diese Präparate etwas organische Substanz. Doch ist der Permanganatverbrauch, wie aus seiner Abnahme in Richtung Präparat I—IV hervorgeht, um so geringer, je sauberer gearbeitet wird.

Tafel 1.

Hydroxyd-Präparat Nr.	Nr. des Versuches	Entwässerungstemperatur	Art des verwandten Schliff- und Hahnfettes, des Vakuums usw.	Permanganatverbrauch, umgerechnet in Gehalt an Fe_3O_4 %
I. Wassergehalt 13.80 %	1	500—600°	Ausgangsmaterial	0.383 ¹²⁾
			{ Ramsay-Fett Ölpumpenvakuum	0.957
	2	500—560°	„	1.020
			{ Apiezonfett Ölpumpenvakuum	0.759
	3	510—580°	„	0.810
			{ Apiezonfett Hochvakuum	0.480
	4	500—540°	„	0.450
			{ verblasene Apparatur Hochvakuum	0.563
	5	540—560°	„	0.363
{ verblasene Apparatur, unter Argon, ganz kurze Benutzung der Ölpumpe			0.00	
6	890—910°	„	0.347 ¹²⁾	
		{ offener Platintiegel im bedeckten elektrischen Ofen	1.053	
7	480—600°	„	0.791	
		{ offener Platintiegel schräg über Teclubrenner	0.456	
II. Wassergehalt 12.66 %	10	450—470°	Ausgangsmaterial	0.262 ¹²⁾
			{ Ramsay-Fett Ölpumpenvakuum	1.013
	11	450—470°	„	0.460
{ Apiezonfett Ölpumpenvakuum			0.392	
12	460—470°	„	0.360	
		{ verblasene Apparatur Hochvakuum	0.173 ¹²⁾	
III. Wassergehalt 13.61 %	13	470°	Ausgangsmaterial	0.537
			{ Ramsay-Fett Ölpumpenvakuum	0.241
	14	470°	„	0.160
			{ Apiezonfett Ölpumpenvakuum	0.160
15	465—470°	„	0.173 ¹²⁾	
		{ verblasene Apparatur Hochvakuum	0.537	
16	465—470°	„	0.241	
		{ verblasene Apparatur Hochvakuum	0.160	
IV. Wassergehalt 13.71 %	17	460—470°	Ausgangsmaterial	0.173 ¹²⁾
			{ Ramsay-Fett Ölpumpenvakuum	0.537
	18	450—470°	„	0.241
{ Apiezonfett Ölpumpenvakuum			0.160	
19	465—470°	„	0.160	
		{ verblasene Apparatur Hochvakuum	0.160	

¹²⁾ Der Permanganatverbrauch des Ausgangshydroxydes läßt wohl kaum einen Schluß auf Fe_3O_4 , sondern nur den auf organische Substanz zu (vergl. den Text).

Beim Erhitzen muß diese organische Substanz einen kleinen Bruchteil des Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 reduzieren. Wie man aus den Versuchen mit vollkommen verblasener Apparatur und Hochvakuum erkennt, steigt hierbei für die benutzten Temperaturen der Reduktionswert der Präparate aber nicht stark an (Vers. 6, 12, 15, 16, 19).

Ein starker Anstieg des Reduktionswertes erfolgte aber bei allen den Versuchen unter den Nummern 1—13, wo die thermische Entwässerung unter kurzer (vergl. oben) Erzeugung des Vakuums mit der Ölpumpe ohne Ausfrieren des Öldampfes vor sich ging. Nach Ersatz des Pumpenöles (von Vers. 14 an) war der Einfluß des Ölpumpendampfes erheblich geringer.

Bei gleichem Pumpenöl lagerte sich über dessen Einfluß deutlich der Einfluß des für Schliff und Hahn verwandten Fettes: War mit Ramsay-Fett gedichtet (Vers. 1, 2, 10, 13, 17), so wurde stets ein wesentlich höherer Reduktionswert erhalten als bei Dichtung mit Apiezonfett (Vers. 3, 4, 11, 14, 18).

Verwendung einer mit Apiezonfett gedichteten Apparatur bei Ausfrieren des Öldampfes (Hochvakuumaggregat) lieferte bei der thermischen Entwässerung kaum höhere Reduktionswerte als die Entwässerung in der verblasenen Apparatur mit Hochvakuum (Vers. 5 und 6).

Die nur kurze Benutzung einer Ölpumpe zur verblasenen Apparatur ergab wieder höhere Reduktionswerte (Vers. 7).

Erhitzen im offenen, schräg über dem Brenner liegenden Platintiegel lieferte, wie ja auch analytisch bekannt, ein von Fe_3O_4 freies Präparat (Vers. 9). Dagegen ist die Autoxydation der reduzierenden Bestandteile des Präparates nach mäßigem Erhitzen in einem in den elektrischen Tiegelofen versenkten Platintiegel unvollständig (Vers. 8).

Aus den Versuchen geht hervor, wie schwierig es ist, von reduzierenden Bestandteilen vollkommen freie Präparate herzustellen, und wie infolge dieses Umstandes die Entwässerung von Eisen-III-hydroxyden bei höheren Temperaturen in geschlossenen Apparaturen zur Bildung Fe_3O_4 -haltiger Präparate führt, wobei der Reduktionsgrad durch die Dämpfe von etwa verwendetem Schliff- und Hahnfett sowie einer Ölpumpe (andere organische Verunreinigungen der Apparatur ausgeschlossen) noch erheblich vermehrt werden kann. Infolgedessen kann bei Entwässerung in geschlossener Apparatur ein von Fe_3O_4 ganz freies Fe_2O_3 nur dann erwartet werden, wenn das Ausgangshydroxyd vollkommen frei von reduzierenden Substanzen und außerdem die Entwässerungsapparatur peinlichst von organischen Verunreinigungen befreit und ohne jede Verwendung von Dichtungsfett zusammengestellt ist. Außerdem dürfen keine reduzierenden Dämpfe von der Pumpe her kommen.

Von diesen Forderungen wird am schwierigsten die des vollkommen reinen Ausgangsmaterials zu erfüllen sein. Denn die von uns in den Ausgangshydroxyden gefundenen, für die Tafel in die entsprechenden Mengen Fe_3O_4 umgerechneten Mengen organischer Substanz sind äußerst gering. Umgerechnet in reinen Kohlenstoff entsprechen sie zwischen 0.017 und 0.037 mg C pro g Ausgangshydroxyd! Dagegen läßt sich, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, die thermische Entwässerung leicht so leiten, daß weitere reduzierende Einflüsse vermieden werden.

Die gefundenen geringen Beimengungen von Fe_3O_4 werden für viele Untersuchungen praktisch bedeutungslos sein. Sie sind zu gering, um röntgenographische Messungen oder z. B. Messungen nach der Emaniermethode Otto Hahns merklich zu beeinflussen. Auch calorimetrisch werden sie erst bei kaum noch erfüllbaren Genauigkeitsansprüchen von Bedeutung. Dagegen können sie für andere Messungen sehr viel ausmachen, so z. B. für die Feststellung einer beginnenden Zersetzung des Fe_2O_3 in Fe_3O_4 und O_2 . Vor allem aber magnetische Messungen müssen wegen des Ferromagnetismus des Fe_3O_4 stark beeinflußt werden.

In all den Fällen, wo es auf vollkommene Freiheit der EisenIII-oxyde von reduzierender Substanz ankommt, wird die thermische Entwässerung an der Luft oder u. U. auch unter Sauerstoff das Gegebene sein. Hierbei wird nicht allein bereits gebildetes Fe_3O_4 aufoxydiert, sondern infolge der guten verbrennungskatalytischen Eigenschaften des Fe_2O_3 auch im Präparat in sehr geringen Mengen und feinsten Zerteilung befindliche organische Substanz schnell oxydativ zerstört.

Auf die leichte Reduzierbarkeit von γ - Fe_2O_3 durch Fettdämpfe usw. wurde schon von verschiedenen Autoren hingewiesen¹³⁾. Die wesentlich geringere reduktive Wirksamkeit des einen enorm niedrigen Dampfdruck besitzenden Apiezonfettes von Leybold gegenüber dem gewöhnlichen Kautschukfett konnten wir auch beim γ - Fe_2O_3 schon feststellen¹⁴⁾. Die Dämpfe von Apiezonfett reduzierten hier im Temperaturintervall von 200—400° praktisch nicht, während die Dämpfe des Ramsay-Fettes mindestens von 200° an aufwärts schon stark reduzierten.

Bei hoch aktivem α - Fe_2O_3 kann (nach dem Auftreten des Ferromagnetismus beurteilt) anscheinend auch schon bei 250° eine gewisse Reduktion zu Fe_3O_4 stattfinden, wenn entsprechend geeignete reduzierende Beimengungen vorhanden sind. Ein Hinweis hierauf ergab sich aus magnetochemischen Messungen, welche die HHrn. W. Klemm und W. Tilk Ende des Jahres 1934 liebenswürdigerweise für uns ausführen, und durch die wir erstmals auf die enorm leichte Reduzierbarkeit des aktiven α - Fe_2O_3 aufmerksam wurden. Die Temperatur, bei der die Reduktionen des α - Fe_2O_3 bzw. γ - Fe_2O_3 durch einen bestimmten reduzierenden Stoff merklich werden, wird natürlich stets von der gerade vorliegenden Aktivität dieser Oxyde abhängen¹⁵⁾.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß anscheinend auch beim Erhitzen von EisenIII-hydroxyd zusammen mit Alkalilauge oder Wasser im Autoklaven auf höhere Temperaturen durch anwesende kleine Mengen organischer Substanz Reduktionen zu Fe_3O_4 auftreten können¹⁶⁾.

¹³⁾ G. Hägg, Ztschr. physik. Chem. (B) **29**, 95 [1935]; A. Simon u. A. Landgraf, Kolloid-Ztschr. **74**, 296 [1936]; R. Fricke u. W. Zerrweck, Ztschr. Elektrochem. **43**, 54 [1937].

¹⁴⁾ R. Fricke u. W. Zerrweck, l. c.

¹⁵⁾ vergl. R. Fricke u. P. Ackermann, l. c.; R. Fricke u. L. Klenk, l. c.; R. Fricke u. W. Zerrweck, l. c.

¹⁶⁾ vergl. G. F. Hüttig u. E. Strotzer, l. c., S. 101, sowie E. Wedekind u. W. Albrecht, B. **59**, 1728 [1926].

Zusammenfassung.

α -Fe₂O₃ wird (ebenfalls wie γ -Fe₂O₃) beim Arbeiten in geschlossener Apparatur durch minimalste Mengen organischer Substanz, wie z. B. durch kleinste Fettresten, feinsten organischen Staub, den Dampf von Schliff- und Hahnfett, den Dampf von Ölpumpen usw., leicht unter Bildung von etwas Fe₃O₄ reduziert. Durch Entwässerung bei niedriger Temperatur aus Hydroxyd hergestelltes aktives α -Fe₂O₃ reagiert so schon bei Temperaturen von wenigen hundert Grad.

Die verschiedenen Reduktionseinflüsse werden für den Fall der thermischen Entwässerung von α -FeOOH an Hand des Permanganatverbrauches der Präparate nachgewiesen.

Es ist anzunehmen, daß die Ergebnisse einer Reihe von Arbeiten der Literatur, für welche die Bildung von kleinen Mengen Fe₃O₄ nicht gleichgültig ist, durch derartige Reduktionen beeinflußt wurden. Vor allem gilt das für solche Arbeiten, bei denen FeIII-Oxydhydrat unter Erhitzen im Vakuum entwässert wurde.

Stuttgart, den 31. Oktober 1937.

79. M. H. Palomaa: Studien über äther-artige Verbindungen, XIX. Mitteil.¹⁾: Über den Einfluß der Substituenten in einer normalen Atomkette auf die Reaktionsfähigkeit.

[Aus d. chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]
(Eingegangen am 19. Januar 1938.)

Die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen Y.[CH₂]_n.X, wo X und Y reaktionsfähige bzw. reaktionsbeeinflussende Atome oder Atomgruppen bedeuten, weist auf Grund der früheren Untersuchungen insofern allgemeine Züge auf, als bei zahlreichen Reaktionen ein ausgeprägtes relatives Minimum bei einer bestimmten gegenseitigen Entfernung der Liganden X und Y vorkommt. So ruft der Sauerstoff in jeder Form, als Hydroxyl-, Äther- und Carbonyl-Sauerstoff sowie in Kombinationen von diesen (Carboxyl- und Carboxyalkyl-Gruppe), ein solches Minimum der Veresterung von Säuren²⁾, der sauren Verseifung³⁾ und der Alkoho-

¹⁾ XVIII. Mitteil.: Palomaa u. Honkanen, B. **70**, 2199 [1937].

²⁾ a) Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. [A] **10**, Nr. 16 [1917] (C. **1918** I, 1144): Veresterung zweibasischer Säuren in wäßrig-methylalkoholischer Lösung; b) Kailan, Ztschr. physik. Chem. **85**, 758 [1913]: Veresterung derselben Säuren in äthylalkoholischer Lösung; c) Palomaa u. Tukkimäki, B. **68**, 887 [1935]: Veresterung der Äthersäuren in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (Mole 1:1).

³⁾ a) Palomaa, Ann. Acad. Scient. fenn. [A] **4**, Nr. 2 [1913] (C. **1913** II, 1956): Hydrolyse der [Äther-säure]-ester in wäßriger Lösung; b) Idem, ibid.: Hydrolyse der [Keton-alkohol]-ester in wäßriger Lösung; c) Idem, ibid.: Hydrolyse der [Keton-säure]-ester in wäßriger Lösung; d) Idem, ibid.: Hydrolyse der [Äther-alkohol]-ester und e) der Monoester der Glykole in wäßriger Lösung; f) Idem^{2a)}: Hydrolyse der Dimethyl-ester normaler zweibasischer Säuren in wäßrig-methylalkoholischer Lösung; g) Drushel u. Dean, Amer. Journ. Science [4] **34**, 293 [1912]; **35**, 486 [1913]; **39**, 113 [1915]: Dieselbe Reaktion; h) Palomaa u. Tukkimäki, l. c.: Hydrolyse der [Äther-säure]-ester in wäßrig-methylalkoholischer Lösung; i) Palomaa u. Siitonen, B. **69**, 1338 [1936]: Hydrolyse und Veresterung der Oxy- und Äther-säuren u. a. m. in wäßrig-methylalkoholischer Lösung.