

77. Otto Ruff: Die Adsorption an festen Grenzflächen, II.: Spezifisches und Unspezifisches, besonders an Kohle¹⁾.

[Aus d. Anorgan.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1926.)

Jede, die Gesamtheit der Adsorptions-Erscheinungen an Kohle umfassende Theorie muß den beiden folgenden Umständen gerecht werden: Dem Spezifischen der Adsorption gegenüber molekular-dispers gelösten Stoffen und dem Unspezifischen gegenüber gasförmigen Stoffen — vor allem den Edelgasen. Zugleich hat sie zu berücksichtigen, daß beide Adsorptions-Formen durch Übergänge verbunden sind (z. B. durch die Adsorption von „Dämpfen“ nahe der Siedetemperatur)²⁾.

Welche Vorstellungen nach unserem Ermessen diesen Voraussetzungen am besten gerecht werden, schildern wir im Folgenden in Form eines Bildes. Dessen Vorteil ist die Anschaulichkeit, dessen Nachteil derjenige aller solcher Bilder, daß sie leicht zu Schlüssen verleiten, welche physikalisch exakt nicht begründet werden können.

Den Hintergrund bildet die heute allgemein geläufige Vorstellung über die Entstehung der chemischen Verbindung derart, daß diese letzten Endes die Folge der diskontinuierlichen Verteilung bewegter und in verschiedenem Grade verschiebbarer Elektrizitäts-Quanten in den von den Atomen und Molekülen erfüllten Räumen ist. Die Wirkung dieser Verteilung wird am anschaulichsten durch eine verschiedene Dichte und eine verschieden starke Streuung der Kraftlinien dargestellt, welche die Krafträume der Atome und Moleküle in der Richtung der dynamisch-polaren Kräfte durchziehen und die Niveauflächen der Räume (Flächen gleichen Potentials) senkrecht durchschneiden. Rechnerisch pflegt man mit dieser Vorstellung derart zu arbeiten, daß man die Moleküle als Di- bzw. Multipole betrachtet. Das Ergebnis der Rechnungen hat die generelle Zulässigkeit dieser Art Behandlung erwiesen, wird aber bei den Multipolen den Tatsachen nur teilweise gerecht, weil stets von einer allseitig-symmetrischen Verteilung der Pole ausgegangen wird.

Die Streuung der Kraftlinien bzw. ihr Streben nach Ausgleich mit solchen entgegengesetzter Richtung leitet die Bindung der Atome und Moleküle untereinander ein³⁾. Die Folge der Bindung ist eine Neu-orientierung aller beweglichen elektrischen Einheiten im Verband derart, daß die Stabilität ihrer Lage bzw. ihrer Bahnen die größtmögliche wird.

Man hat also von Atom und Molekül das Bild eines mehr oder weniger unregelmäßigen, evtl. sogar zerfetzten, von Niveauflächen umschlossenen und von Kraftlinien in verschiedener Dichte durchzogenen Kraftraums, dessen außerhalb der äußersten Elektronen-Bahnen gelegene, also gewissermaßen im Außenraum verlaufende Kraftlinien als gestreute bezeichnet werden. Notwendigerweise haben auch die gestreuten Linien verschiedene

¹⁾ Auszug aus einem am 8. XII. 1926 vor der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur in Breslau gehaltenen Vortrag.

²⁾ Nahe der Siedetemperatur ist auch das Adsorptionsvermögen für Gase ähnlicher Größenordnung, wie für molekular-dispers gelöste Stoffe (siehe voranstehende Arbeit).

³⁾ In ähnlicher Weise hat bereits J. Stark das Problem der chemischen Valenz behandelt („Prinzipien der Atomdynamik“, Leipzig 1915).

Dichte und erscheinen darum gewissermaßen in Bündelform und in einer durch die Symmetrie-Verhältnisse des Kraftraumes bedingten, für jedes Atom oder Molekül charakteristischen Symmetrie der Verteilung an der Außenseite; in ihr entspricht jedem Kraftlinien-Bündel der einen Richtung auch wieder ein solches der entgegengesetzten (Bündelpaar).

Die Dichte der Kraftlinien-Bündel ist nicht konstant, sondern bei der Annäherung fremder Kraftfelder (Atome oder Moleküle) der Influenz-Wirkung unterworfen, z. B. derart, daß sie an einer Kohle einem H' gegenüber größer wird als einem OH' gegenüber, und daß infolgedessen bei hydrolysierbaren Salzen in Wasser die Säure stärker adsorbiert wird als die Base⁴⁾.

Allgemeines zur Adsorption.

Die konsequente Weiterführung des Bildes liefert von selbst eine Umgrenzung des Umfanges, in welchem sich an einer festen Oberfläche bei der Adsorption von Fremdmolekülen spezifische Wirkungen geltend machen können. Die Möglichkeiten ihrer Entwicklung erweisen sich beschränkt, sowohl von Seiten des Adsorbens wie des Adsorbendums.

Das Adsorbens: Entsprechend den von Langmuir-Haber eingeführten Vorstellungen fällt für das in einer Oberfläche gebundene Atom oder Molekül, weil seine nach innen gerichteten Kraftlinien abgesättigt sind, eine Variationsmöglichkeit für die Zuordnung von Fremdmolekülen weg; deren Zuordnung ist nicht mehr nach allen 3 Richtungen des Raumes, nur noch in einer Fläche, also nach 2 Richtungen, möglich. Gegenüber den freigedachten Molekülen besteht somit eine Freiheits-Bedingung weniger.

Wie nun insbesondere Pfeiffer⁵⁾ gezeigt hat, verbinden sich Moleküle untereinander nicht auf Grund irgendeiner Massen-Anziehung, sondern durch die Restaffinitäten bestimmter Atome an den Molekülen. Das gleiche darf für die von einer Oberfläche her wirkende Anziehung auf Fremdmoleküle angenommen werden; auch hier sind es bestimmte, in der Oberfläche gelegene Atome, von denen die anziehende Wirkung ausgeht. Ihre Art und Lage bzw. die Dichte und Symmetrie der Verteilung ihrer Kraftlinien-Bündel bestimmen die Qualität der adsorbierenden Wirkung. Sind die wirksamen Atome alle gleicher Art wie bei der Kohle, so ist die Dichte der Bündelpaare überall dieselbe, und es kann gegebenenfalls nur noch die Symmetrie ihrer Verteilung spezifische Wirkungen auslösen.

Das Adsorbendum: Ob eine solche spezifische Wirkung möglich ist oder nicht, hängt von der Ausdehnung der Moleküle des Adsorbendums, sowie der Zahl und Lage der Kraftlinien-Bündel ab, welche sie einer Fläche gegenüber entwickeln. Also auch die Möglichkeiten ihrer Betätigung sind um eine Freiheits-Bedingung ärmer.

Alle Molekülarten, deren Ausdehnung nicht über mehrere Bündelpaare hinwegreicht, werden nur der Dichte ihrer Bündel entsprechend mehr oder weniger stark, aber sonst unterschiedslos, d. h. unspezifisch, festgehalten. Man hat das Bild der „Massen-Anziehung“. Für die anderen Moleküle, deren Ausdehnung die Inanspruchnahme mehrerer Bündelpaare gestattet, wird auch die Orientierung dieser zu den eigenen von Bedeutung.

⁴⁾ E. J. Miller, Journ. phys. Chem. **30**, 1162 [1926].

⁵⁾ Pfeiffer, Naturwiss. **14**, 1100 [1926].

Diese Bedeutung ist aber gering, wenn starke Wärmebewegung, wie bei den gasförmigen Stoffen, die Adsorption beeinträchtigt.

Alle gasförmigen Stoffe erscheinen hinreichend weit ab von der Kondensations-Temperatur dem Adsorbens gegenüber als qualitativ gleichwertig. Wie dies möglich ist, versuchen wir in den folgenden Zeilen klar zu legen.

Die Adsorption von Gasen.

Das erste Kennzeichen aller Gasmoleküle ist ihre weitgehende Unabhängigkeit voneinander, solange der Gaszustand besteht. Diese Unabhängigkeit ist unserem Bild zufolge bedingt durch die Unwirksamkeit oder das Fehlen gestreuter Kraftlinien-Bündel. Wir bezeichnen diesen Zustand eines Gasmoleküls als seine energetische Geschlossenheit.

Diese Geschlossenheit kann einmal durch den symmetrischen Bau und die homogene Verteilung der Elektrizität im Einzelatom unmittelbar gegeben sein (angenähert im Edelgas-Typus; ideal niemals zu verwirklichen).

Sie kann aber auch durch eine passende Verbindung weniger symmetrischer Atomformen zu einem höher symmetrischen Molekül weitgehend erstrebt sein (z. B. im unpolaren N_2 -, O_2 -; NH_3 -, CH_4 -, CO -Molekül).

Zum dritten wird sie durch die Wärmebewegung (und zwar durch die Rotation) gesichert.

Die Wirkung der Wärmebewegung kann in zweierlei Art erklärt werden, zunächst als eine solche sekundärer Art, indem sie, ohne die Streuung wesentlich zu verändern, nur die Wirkung des sog. Keesomschen Richt-Effekts⁶⁾ mindert. Was diesen Effekt angeht, so lehren statistische Überlegungen, daß zwischen Gasmolekülen diejenigen Lagen bevorzugt werden, in denen Anziehung herrscht. An die Stelle der reinen Rotation tritt deshalb bei abnehmender Wärmebewegung z. B. eine Kreiselbewegung, welche die ursprünglich sehr schwache Attraktion zu kräftigerer Wirkung steigert. Die Folge dieses ist eine Schwarmbildung, welche im Gesamtbild als eine Verdichtung des Gases erscheint.

Die Wirkung der Wärmebewegung kann aber auch eine solche primärer Art sein, indem sie direkt die atomare und molekulare Streuung beeinflußt, d. h. bei einer Steigerung der Bewegung sowohl das Molekül als auch seine Bausteine energetisch immer geschlossener macht. Es erscheint uns verfrüht, diesen Gedanken in Einzelheiten weiter zu verfolgen, weil wir zurzeit über die Lage der Kraftfelder, ihre gegenseitige Beeinflussung und ihre Abhängigkeit von der Wärmebewegung weder im Atom noch im Molekül etwas wissen.

Der Idealfall von Geschlossenheit wird bei allen Gasen also um so vollkommener erreicht, je höher ihre Temperatur ist. Die Beständigkeit der Geschlossenheit ist abhängig von der Symmetrie und Homogenität der Moleküle im Ruhezustand. Je unsymmetrischer und inhomogener das Molekül ist, eine um so stärkere Wärmebewegung ist erforderlich, um es zu schließen. Dies gilt insbesondere von den sog. heteropolaren Molekülen (z. B. $NaCl$, $AlCl_3$).

Setzt man solche heteropolaren Moleküle der Wirkung elektrischer Kraftfelder gleicher oder verschiedener Art aus, so erfahren sie infolge der Influenz-Wirkung eine einseitige Deformation der Elektronen-Bahnen derart,

⁶⁾ Keesom, Physikal. Ztschr. **22**, 129, 643 [1921].

daß die Stabilität der Geschlossenheit stark gemindert wird (Debyescher Influenz-Effekt)⁷⁾. Es ist dieselbe Unvollkommenheit der Geschlossenheit, welche die Bindung gleichartiger und ungleichartiger Atome zu Molekülen und der Moleküle wieder untereinander bewirkt, und welche die Adsorption veranlaßt.

Die Adsorption von idealen Gasen wird in erster Linie durch den Richt-Effekt der Kraftlinien-Bündel aus der Oberfläche herbeigeführt, und zwar besonders dann, wenn der Grad der Geschlossenheit der Gasmoleküle keine beträchtliche Deformation durch Influenz ermöglicht, und wenn die Dichte der Bündel nur klein ist, wie z. B. bei den nicht-aktivierten, mit einer graphitischen Haut umkleideten Kohlen.

Einen Maßstab für die Wirkung des Richt-Effekts bzw. Influenz-Effekts bietet die van der Waalssche Größe a aus der Zustandsgleichung. In ihr stecken eben alle Anziehungs- und Abstoßungs-Momente (Dipol-Moment, Trägheits-Moment der Moleküle); sie ist dementsprechend ein Maß der Molekular-Attraktion und zeigt auch die unseren Überlegungen entsprechende Temperatur-Abhängigkeit. Bezüglich dieser Größe a hat Eucken gezeigt, daß der Umfang der Adsorption verschiedener Gase an einem und demselben Adsorbens durch sie bestimmt wird — entsprechend den Forderungen unseres Bildes.

Verschiedene Adsorbentien wirken nach Eucken ungefähr $1/T_s$ entsprechend verschieden, wenn T_s die absolute Siedetemperatur des Adsorbens ist. Die Siedetemperatur bzw. Temperatur-Beständigkeit erscheint hier als ein Maß für die Dichte der an der Oberfläche wirksamen Kraftlinien. Wäre die Voraussetzung richtig, so müßten die Oberflächen der temperaturbeständigen Atom- und Ionen-Gitter besonders stark adsorbieren, bzw. die Dichte ihrer Kraftlinien-Bündel müßte besonders groß sein. Weder theoretisch noch experimentell erscheint dieser Schluß haltbar. Ein Teil der Kraftlinien, welche bei völlig starrer Bindung der Außenatome an die Innenatome zu erheblicher Streuung Veranlassung geben müßten, wird, eben weil keine Atombindung völlig starr ist, infolge einer Verschiebung der Elektronen-Bahnen nach innen gezogen — und zwar je nach der Art der Bindung in verschiedenem Umfange. Die Dichte der aus der Oberfläche austretenden Kraftlinien-Bündel ist deshalb durch die Temperatur-Beständigkeit des Adsorbens allein nicht zu definieren; sie bedarf noch einer Ergänzung. Dann steht aber auch fest, daß bei ähnlichem Umfange der Oberflächen-Entwicklung die Intensität des Adsorptionsvermögens bei Stoffen im kristallisierten Zustande eine viel geringere ist als im amorphen. Es ist für die Intensität der Wirkung eines Adsorbens (d. h. die Dichte seiner Kraftlinien) der Grad der Unordnung seiner Bausteine wichtiger als die Festigkeit ihres Zusammenhaltes. Für die Quantität der Wirkung ist, da die Unordnung höchstens auf molekulare Entfernung an der Oberfläche wirkt, der Hauptfaktor die Oberflächen-Entwicklung. Das Spezifische der Wirkung aber kommt, wie schon oben ausgeführt, nur unter bestimmten Voraussetzungen zur Geltung.

Alle Faktoren, welche die Unordnung der Bausteine des Adsorbens begünstigen bzw. ihre Beständigkeit vor allem bei höheren Temperaturen verbessern, verstärken die Intensität der Adsorption und ihre Folge-

⁷⁾ Debye, Physikal. Ztschr. **22**, 302 [1921], **21**, 178 [1920].

erscheinungen. Ein solcher Faktor ist z. B. das Vermischtsein der Moleküle des Adsorbens mit geeigneten Fremdmolekülen; auf ihn führen wir die Steigerung der katalytischen Wirkung mancher Oxyde durch andere Oxyde zurück, über welche zusammenfassend Mittasch⁸⁾ berichtet hat. Wir sind mit Versuchen zur Prüfung dieser These beschäftigt.

Die Adsorption von Flüssigkeiten und von festen Stoffen aus Lösungen.

Für die Adsorption von Flüssigkeiten gelten etwa dieselben Gesichtspunkte wie für diejenige von Gasen. Ihre Grenzfälle sind ähnlich. Auf der einen Seite einer fast unspezifischen Verdichtung der Flüssigkeits-Moleküle, verbunden mit einer mehr oder weniger starken Ausrichtung zur Oberfläche des Adsorbens und veranlaßt in erster Linie durch den Richt-Effekt. Auf der anderen Seite die Bildung von Adsorptions-Verbindungen.

Der erste Grenzfall führt zur Bildung von Flüssigkeitshüllen nebst deren Folgeerscheinungen, unter denen vor allem die Bildung plastischer Massen, z. B. aus ZrO_2 und H_2O ⁹⁾, und die Erhöhung des Schmier-Effektes, z. B. aus Graphit und Öl¹⁰⁾, genannt seien. Wir haben ihm unsere Arbeitsreihe über Plastizität¹¹⁾ gewidmet und können deshalb darauf verzichten, ihn hier eingehender zu behandeln.

Der zweite Grenzfall ist dem im Folgenden ausführlich behandelten Fall spezifischer Adsorption aus Lösungen ähnlich; seine Erörterung würde hier nur zur Wiederholung führen.

Die Adsorption von Lösungen muß den Gleichgewichts-Bedingungen genügen:

Mole im festen Verband + Lösungsmittel \rightleftharpoons Solvat-Mole.

Solvat-Mole + Adsorbens \rightleftharpoons Adsorptions-Verbindungen.

Sie setzt also voraus, daß die Festigkeit der Bindung in der Reihenfolge: Molverband des festen Stoffes \rightarrow Solvat-Mol \rightarrow Adsorptions-Verbindung zunimmt. Am Adsorbens ist die Bindung gleichartiger Mole untereinander bzw. ihre Anlagerung in mehreren Schichten übereinander deshalb unmöglich, solange die Lösung nicht gesättigt ist; nur einfach molekulare Schichten sind möglich.

Auch die Bildung dieser Schichten kann unspezifisch oder spezifisch erfolgen. Unspezifisch wieder bei Molekülen mit nur einem Bündelpaar und bei größeren Molekülen mit starker Wärmebewegung und bei einwertigen Ionen. Bei den Ionen mindert auch noch die gegenseitige Abstoßung den Effekt der Adsorption, und zwar um so stärker, je kleiner sie sind und je mehr Ladungen sie tragen¹²⁾.

Eine spezifische Verschiedenheit der Adsorption macht sich nur gegenüber ausgedehnteren Molekülen, d. h. solchen mit 2 und mehr Bündelpaaren (Attraktionsstellen), bemerkbar und bei einer Wärmebewegung, welche die Festigkeit ihrer Verbindung mit derjenigen des Adsorbens nicht wesentlich beeinträchtigt.

⁸⁾ A. Mittasch, B. **59**, 13 [1926].

⁹⁾ Ruff und Moczała, Ztschr. anorgan. Chem. **133**, 193 [1924].

¹⁰⁾ Bachmann und Brieger, Kolloid-Ztschr. **39**, 334 [1926].

¹¹⁾ Ruff und Goebel, Ztschr. anorgan. Chem. **133**, 220 [1924] und frühere Arbeiten.

¹²⁾ Die Adsorption von Ionen ist deshalb immer besonders bescheiden. Auf die stärkere Adsorption von H^+ gegenüber dem OH^+ ist schon S. 427 hingewiesen worden.

Bei der Bildung der Adsorptions-Verbindung werden immer alle Bündelpaare betätigt, deren Symmetrie-Verhältnisse es nur irgend gestatten. Es hat in dieser Beziehung stets maximale Absättigung statt. Die Folge davon ist, daß sich die ersten Moleküle des Adsorbendums entsprechend der Maximalzahl ihrer in einer Fläche wirksam werdenden Atome oder Bündelpaare (im allgemeinen kaum mehr als 3) der adsorbierenden Oberfläche so eng wie möglich anschmiegen und eine entsprechende Zahl von Kraftlinien aus der Oberfläche an sich ziehen. Moleküle mit mehreren Bündelpaaren werden dabei oft außerordentlich fest gebunden (z. B. Farbstoffe).

Mit der Erhöhung der Konzentration der Lösung schreitet die Adsorption weiter fort, bis die Oberfläche des Adsorbens in der geschilderten Weise mit Molekülen völlig bedeckt ist (Bildung der „Primärstruktur“).

Der Abschluß dieses Vorganges wird nur langsam erreicht, weil sich die zuerst gebundenen Moleküle nur an den nächst gelegenen Flächenteilen, aber noch nicht in der dichtest-möglichen Anordnung ansetzen, so daß am Schluß des Vorganges zur Vervollständigung des Belages eine Verschiebung vorher angelagerter Moleküle notwendig wird.

Bei vielen Molekülen mit größerer Ausdehnung und mehreren Bündelpaaren ist mit der Bildung der Primärstruktur die Adsorption gewöhnlich beendet¹³⁾ (Sacharin, Kaffein, Benzoesäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure). Andere Moleküle lösen sich bei immer weiterer Erhöhung ihrer Konzentration in der Lösung von einem oder mehreren der zunächst beanspruchten Bündelpaare wieder los, richten sich also z. B. in der längsten Kante auf und machen damit für die Anlagerung weiterer Moleküle Platz. So entsteht eine Sekundärstruktur (Sublimat, Phenol, Anilin).

Die Entwicklung noch einer 3. Adsorptionsstufe, ehe die Sättigung der Lösung erreicht ist — einer Tertiärstruktur —, ist sicher nicht häufig zu beobachten. Wir haben sie bis jetzt nur beim Thio-harnstoff festgestellt. In dieser Struktur werden die Moleküle des Adsorbendums nur noch mit dem dichtesten Bündelpaar am Adsorbens festgehalten und haben ihre größtmögliche Aufrichtung erfahren.

Die Beständigkeit und das Adsorptions-Potential werden mit jeder Folgestruktur natürlich immer kleiner, die Abhängigkeit der Strukturen von der Wärmebewegung immer größer und der Anstieg in der Adsorptionskurve in jeder Stufe flacher. Eine Kennzeichnung durch Röntgen-Interferenzen wird voraussichtlich nur bei den Folgestrukturen möglich sein; von der Primärstruktur auf amorpher Grundlage sind Interferenzen kaum zu erwarten. Diesbezügliche Versuche hat die Röntgen-Abteilung unseres Instituts aufgenommen.

Die von uns beobachteten stöchiometrischen Beziehungen an einer und derselben Oberfläche zwischen den verschiedenen Adsorptionsstufen und den verschiedenen Molarten werden bei dieser Darstellung der Adsorptions-Vorgänge fast zu einer Selbstverständlichkeit. Die Darstellung läßt gleichzeitig aber auch den Einfluß der räumlichen Ausdehnung der Moleküle für die Zahlenverhältnisse ihrer Bindung („Wertigkeit“) erkennen. Die stöchiometrischen Verhältnisse sind bedingt durch die Beschränkung der Zahl von Bündelpaaren an der Oberfläche und die Zahl der verfügbaren an dem Adsorbendum. Sie können, den Erfahrungen entsprechend, eine

¹³⁾ Ruff und Hohlfeld, Kolloid-Ztschr. 36, 23 [1925].

Störung erfahren, wenn die räumlichen und energetischen Verhältnisse der Oberfläche (ungleichmäßige Krümmung, Atomlücken, graphitische Haut — s. die voranstehende Arbeit) ihre an allen Orten gleichmäßige Entwicklung verhindern. Derartige Einflüsse müssen sich um so stärker geltend machen, je mehr man sich dem Endzustand nähert.

Wir sind bei der Arbeit, diesen Ideen folgend, unser Versuchsmaterial zu ergänzen, und werden dabei auch der Frage nach der Art der zuerst und zuletzt befestigten Atome der Moleküle des Adsorbendums unsere Aufmerksamkeit zuwenden. Läßt sich doch erwarten, daß diesbezügliche Erfahrungen unsere Kenntnis von der Festigkeit der einzelnen Molekülbindungen am Adsorbens und von dem Grad der Reaktionsfähigkeit einzelner Atome am Molekül des Adsorbendums in wertvoller Weise vermehren werden.

78. Richard Kuhn und Alfred Winterstein: Synthese des Terphenyls.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1926.)

Bei der Reduktion von Zimtaldehyd mit dem Zink-Kupfer-Paar erhielt J. Thiele¹⁾ das Hydro-cinnamoin. Die angenommene Konstitution dieses ungesättigten Diols ist von R. Kuhn und O. Rebel²⁾ bestätigt worden durch Abbau der Diacetylverbindung mit Ozon, der in glatter Weise zu *meso*-Weinsäure und Benzoesäure geführt hat. Neben dem Hydro-cinnamoin entsteht ein zäher Sirup, aus dem durch Destillation ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$ vom Schmp. 209° hervorgeht. Thiele vermutete in ihm ein 1-Phenyl-2- α -naphthyl-äthylen, das durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus 1 Mol. Hydro-cinnamoin entstanden sein konnte.

Gegen diese von J. Thiele erwogene Möglichkeit spricht jedoch, daß der Kohlenwasserstoff gegen Brom und gegen Kaliumpermanganat in soda-alkalischer Lösung beständig ist, und daß er sich bei der Destillation von reinem Hydro-cinnamoin nicht bildet. Es handelt sich um eine rein aromatische Verbindung, und die nähere Untersuchung hat ergeben, daß Terphenyl³⁾ (1,4-Diphenyl-benzol) vorliegt. Da die Verbindung frei von Homologen entsteht, bereitet ihre Reindarstellung keine Schwierigkeit.

Zur Frage des Reaktions-Mechanismus.

Die vorliegende Synthese des Terphenyls ist dadurch bemerkenswert, daß nur die flankierenden Phenylreste vorgebildet sind, die mittelständige Phenylengruppe aber durch Kondensation von 2 dreigliedrigen offenen Kohlenstoffketten entsteht. Der Reaktions-Mechanismus ist noch nicht aufgeklärt. Wir möchten jedoch einige Möglichkeiten erörtern, da unsere Beobachtung zur Synthese noch anderer aromatischer Ringsysteme einläßt.

¹⁾ B. 32, 1296 [1899].

²⁾ B. 60, im Druck [1927].

³⁾ Zur Nomenklatur vergl. R. Pummerer und K. Bittner, B. 57, 84 [1924].