

torialen Zonen der Erdkruste. Er führt Wassermengen, die 60000 Kubikmeter pro Sekunde erreichen können; dabei gelangen pro Jahr über 46 Megatonnen gelöster Substanzen in den Atlantik, davon ein erheblicher Teil an organischen Stoffen.

Topographisch kann das Becken des Kongostromes und seiner Zuläufe in 3 Abschnitte unterteilt werden: in den Oberlauf, der eine Hochebene durchfließt, in den Mittellauf, der eine alluviale, sehr ausgedehnte und sumpfreiche Senke, „Cuvette Centrale“ (Zentralbecken) genannt, durchquert, und den Unterlauf, der die Hügelketten einer bergigen Landschaft durchbricht, um dann in den Atlantik zu münden. Das Wasser der Zuläufe zum Mittellauf, von dem hier die Rede ist, ist wegen seines Gehaltes an huminartigen Säuren gefärbt; es enthält nur sehr geringe Mengen an mineralischen Salzen.

Um die Eigenheiten der Huminstoffe besser beurteilen zu können, haben wir die Wässer des Mittellaufes einer systematischen Untersuchung unterzogen. 80 l Wasser wurden bei 25 °C dem Bombofluß, einem kleinen Nebenfluß des Kongostromes 100 km östlich von Kinshasa, entnommen, in Polyäthylenflaschen gefüllt und in knapp 2 h zum Labor gebracht, wo sie sofort über Glasfaser gefiltert und anschließend auf 4°C abgekühlt wurden. Am darauffolgenden Tage wurde das Wasser durch Ausfrieren unter Umrühren konzentriert. Nach 140 h erhielt man 4 l einer schwarzen Flüssigkeit, die frei von Schwebstoffen ist. Der Sauerstoffverbrauch dieser konzentrierten Flüssigkeit beträgt 260 mg O<sub>2</sub>/l; sie ist also stark oxydierbar.

Eine Probe des Konzentrats wurde potentiometrisch unter Stickstoff bei 30 °C titriert (pH-Messer Radiometer PHM 4 C mit kombinierter Glaselektrode, 0,1 n HCl und NaOH in Gegenwart von 0,1 n NaCl, Eichung nach [1] mit 0,01 n Perchlorsäure und 0,1 n NaCl). Die Berechnung der elektrischen Ladung pro Volumeneinheit ergab einen pH-Wert von 3,8 für den Null-Ladungspunkt. Papierelektrophoretisch wurde beim isoelektrischen Punkt ein pH-Wert der Brauns substanz von 3,7 gefunden. Aus der Übereinstimmung der isoelektrischen Punkte der organischen Substanzen und der durch die H<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen eingestellten Null-Ladung geht hervor, daß das Gleichgewicht zwischen Säuren und Basen in den Wässern hauptsächlich durch die Brauns substanz eingestellt wird.

Die thermodynamische Stabilität der konzentrierten Lösungen ist groß. Das Aussalzen der organischen Substanzen geschieht erst, wenn die NaCl-Konzentration in der Lösung auf ca. 4 m erhöht wird.

Eine dritte Probe wurde in 8 mit Sephadex verschiedener Porositäten beschickten Säulen zerlegt. Als Lösungsmittel diente destilliertes Wasser. Die Extinktion der Fraktionen wurde spektrophotometrisch gemessen. Es konnten 5 Fraktionen nachgewiesen werden; sie ließen sich auf den Gelen G 25, G 75, G 150 und G 200 trennen. Die 4 Fraktionen, die zwischen dem vollständigen Ausschluß und der Permeation erscheinen, können als homogen angesehen werden. Der Tyndall-Effekt stimmt mit dem Ergebnis der Gelfiltration überein und ist somit der Beweis für den kolloidalen Zustand der Brauns substanz.

Über die chemische Natur dieser Kolloide ist noch wenig bekannt. Vorläufige Versuche mit dem Gefriertrocknungsrückstand der durch Dialyse konzentrierten Fraktionen haben gezeigt, daß sie nicht rein organisch sind, sondern auch Kiesel-erde enthalten.

Eingegangen am 27. März und 9. Juni 1975

I. Parks, G.A., De Bruyn, P.L.: J. Phys. Chem. 66, 967 (1962)

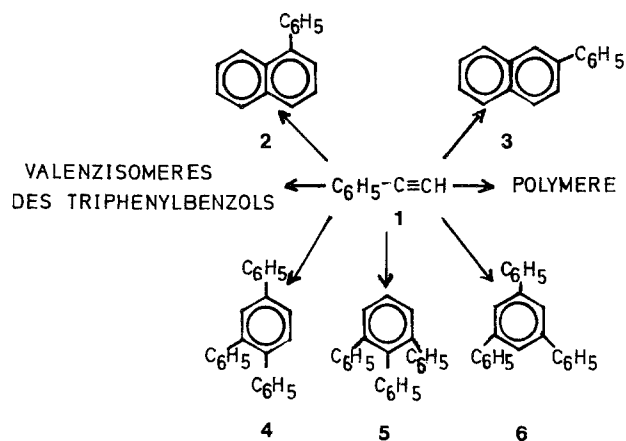
## Verhalten von Phenylacetylen unter hohem Druck Hochdruckreaktionen, XI [1]

W. Jarre, D. Bieniek und F. Korte

Institut für ökologische Chemie der Gesellschaft  
für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München,  
5205 St. Augustin, Schloß Birlinghoven

Phenylacetylen (1) reagiert in Gegenwart von metallorganischen Katalysatoren unter Normaldruck zu Di-, Tri-, Oligomeren bzw. Polymeren [2–4]. Photochemisch dimerisiert 1 zu 1-Phenyl-naphthalin (2) und 1-Phenylazulen im Verhältnis 5:1 [5]. Die Bildung weiterer Verbindungen wurde nicht beobachtet. Untersuchungen unter hohem Druck (6 kbar, 150°C) ergaben eine vollständige Polymerisation zu einer Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000–1200. Bei zu schneller Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches trat eine stark exotherme Polymerisation ein, die zu einer Verkohlung der Verbindung führte [6].

Um Aufschluß über den Verlauf der Reaktion unter hohem Druck zu erhalten, wurde das Verhalten von Phenylacetylen (1) in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. In 30–40%iger Lösung wurden unabhängig vom Lösungsmittel (Methanol, Äthanol, Benzol) bei 9 kbar und 220°C neben 75% Polymeren 25% niedermolekulare Verbindungen gefunden. Das Polymere entsprach in allen Eigenschaften dem beschriebenen Hochdruckprodukt [6].



Als niedermolekulare Verbindungen wurden identifiziert (Reaktionsschema): 1-Phenyl-naphthalin (2); 2-Phenyl-naphthalin (3); 1,2,3-Triphenylbenzol (5); 1,2,4-Triphenylbenzol (4) und 1,3,5-Triphenylbenzol (6). Die Ausbeuten, bezogen auf die niedermolekularen Produkte, betrugen: 10, 7, 5, 25 und 50%. Die Struktur dieser Verbindungen wurde durch Vergleich mit analytischen und spektroskopischen Daten authentischer Proben bestimmt. Daneben wurde ein viertes Trimeres beobachtet, dessen endgültige Aufklärung noch aussteht. Auch bei früheren Polymerisationsversuchen von Phenylacetylen (1) unter Normaldruck wurde ein nicht identifiziertes Trimeres gefunden, für welches eine lineare ungesättigte Struktur vermutet wird [7]. Aufgrund massenspektroskopischer Untersuchungen kann für das vierte Trimeres eine offenkettige Struktur ausgeschlossen werden. Bei der Darstellung von 1,2,4-Triphenylbenzol (4) wurde ebenfalls ein Trimeres gefunden, dessen Struktur nicht bestimmt werden konnte [8]. Unsere vorläufigen Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß es sich bei dem vierten Trimeren um ein valenzisomeres Benzolderivat handelt.

Die Lösungsmittelunabhängigkeit des Reaktionsverlaufs und die Entstehung der niedermolekularen Produkte lassen auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus schließen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Eingegangen am 14. Mai 1975

1. 10. Mitteilung: Jarre, W., Bieniek, D., Korte, F.: *Angew. Chem.* 87, 201 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 181 (1975)
2. Reppe, W.: *Liebigs Ann. Chem.* 560, 104 (1948)
3. Natta, G., *et al.*: *Gazz. chim. ital.* 89, 465 (1959)
4. Shantarovich, P.S., Shlyapnikova, I.A.: *Hochmolek. Verb.* 3, 363 (1961); 1495 (1961)
5. Bruce-Smith, D., Lodge, J.E.: *J. Chem. Soc.* 1963, 695
6. Korschak, W.W., Poljakowa, A.M., Sutschkova, M.D.: *Hochmolek. Verb.* 2, 1246 (1960)
7. Luttinger, L.B.: *J. Org. Chem.* 27, 1591 (1962)
8. Overberger, C.G., Whelan, J.M.: *ibid.* 24, 1155 (1959)

## Van Vleck Paramagnetism of Charge-transfer Compound

M. Ghosh and R. Basu

Department of Chemistry, University College of Science, Calcutta-9, India

The directionally averaged magnetic susceptibility [1] of a polyatomic molecule is equal to the trace of the susceptibility tensor, i.e.

$$= -\frac{Ne^2}{6mC^2} \sum (k|r_i^2|k) + \frac{2}{3} N \sum_{i \neq k} \frac{\left| \left( k \left| \sum_i \frac{e_i}{2m_i C} M_i \right|^2 l \right) \right|}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

The first term of the above expression corresponds to the Larmor precession of the electron clouds in the molecule and describes the "pure" diamagnetism of the molecule. The second term gives the quantum mechanical effect of virtual deformation of the electron clouds: this effect arises in the molecule because of an external magnetic field.

Table 1. Magnetic susceptibilities of charge-transfer complex and individual components  $\times 10^6$

| Acceptors          | Donors       | Complexes | $\Delta$ | $\nu_{CT}$ [cm <sup>-1</sup> ] [2] |
|--------------------|--------------|-----------|----------|------------------------------------|
| Chloranil<br>73.23 | Biphenyl     | 100.88    | 137.81   | 36.30                              |
|                    | Naphthalene  | 93.22     | 120.40   | 46.05                              |
|                    | Phenanthrene | 126.12    | 130.48   | 68.87                              |
|                    | Triphenylene | 168.66    | 169.13   | 72.76                              |
|                    | Pyrene       | 142.91    | 135.96   | 80.18                              |
|                    | Anthracene   | 132.04    | 120.87   | 84.40                              |
| Bromanil<br>123.68 | Biphenyl     | 211.81    | 12.75    | 23809                              |
|                    | Naphthalene  | 181.32    | 35.58    | 20920                              |
|                    | Phenanthrene | 166.85    | 82.95    | 20576                              |
|                    | Triphenylene | 205.00    | 87.34    | 20325*                             |
|                    | Pyrene       | 177.49    | 89.10    | 16207                              |
|                    | Anthracene   | 164.02    | 91.70    | 15625                              |
| Iodanil<br>169.93  | Biphenyl     | 236.61    | 34.20    | 25316                              |
|                    | Naphthalene  | 202.66    | 60.49    | 21739                              |
|                    | Phenanthrene | 211.94    | 84.11    | 20920                              |
|                    | Triphenylene | 248.61    | 89.98    | 20242*                             |
|                    | Pyrene       | 211.10    | 101.74   | 16529                              |
|                    | Anthracene   | 193.18    | 108.79   | 15949                              |

\* Our own data.

Since this term is positive it is often called Van Vleck paramagnetism. Because of the appearance of the  $E_l - E_k$  term in the denominator, it is evident that the Van Vleck paramagnetic term will be larger for systems having low-lying excited states. We know that complexes formed between two non-polar molecules may be of two types — Vander Waals and charge transfer. In the second case the Van Vleck term should be large, as the systems show quite a strong absorption band in the longer-wavelength side. Further, this paramagnetic contribution will be in the same sequence as the position of the charge-transfer band. A direct linear relationship is not expected because of the numerator which is difficult to evaluate. To test this suggestion, magnetic susceptibility of a number of aromatic hydrocarbon and tetrahaloquinone complexes were measured by the Gouy method. The experimental diamagnetic susceptibility was always found to be less than the sum of the constituent molecules (Table 1).

If we associate the susceptibility lowering ( $\Delta$ ) in 1:1 complexes with Van Vleck paramagnetism, then we find  $\Delta$  to follow the same sequence as  $\nu_{CT}$ , as expected.

Received March 25, 1975

1. Van Vleck, J.H.: *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford
2. C.S. Kumar, B. Sadhan: *Trans. Faraday Soc.* 60, 456 (1964)

## On the Regulation of Tetradecane Oxidation

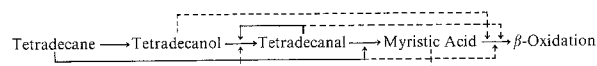
A. Dalhoff and H.J. Rehm

Institut für Mikrobiologie, Universität Münster

*Pseudomonadaceae* are able to oxidize long-chain alkanes [1]. Although several results on the regulation of the microbial oxidation of short-chain alkanes have been reported [2] the regulation of the oxidation of long-chain alkanes is largely unknown.

With a mutant strain of *Pseudomonas aeruginosa*, which is able to oxidize tetradecane quickly and completely [3], we investigated using primarily the Warburg technique the regulation of tetradecane oxidation. Tetradecanal inhibits the utilization of tetradecanol completely. Tetradecane also completely inhibits the utilization of tetradecanal. Tetradecane, tetradecanol and tetradecanal partly inhibit the further oxidation of myristic acid (see Scheme 1). In addition, acetate, succinate, fumarate, glycolate, and malonate severely decrease the utilization of tetradecane and all of the primary oxidation products, including myristic acid. The  $Q_{O_2}$  values in the presence or absence of chloramphenicol do not differ significantly. By this fact secondary adaptations can be excluded and it can be supposed that the inhibitory effects of the various substrates are due to repressions.

Scheme 1. Regulation of the first steps in tetradecane oxidation by *Pseudomonas aeruginosa*. —→ total inhibition. --→ partial inhibition



The microbial tetradecane oxidation therefore is regulated by a mode other than octane oxidation in which octanol severely inhibits growth on octane [4].

The complete inhibitory effect of acetate on tetradecane, tetradecanol, tetradecanal, and myristic acid oxidation shows that  $C_2$  units which are produced by the terminal oxidation pathways (the tetradecane oxidation in *Pseudomonas aeruginosa* is mainly monoterminally by sufficient oxygen support [1]) have a key function in the regulation of the tetradecane oxidation.