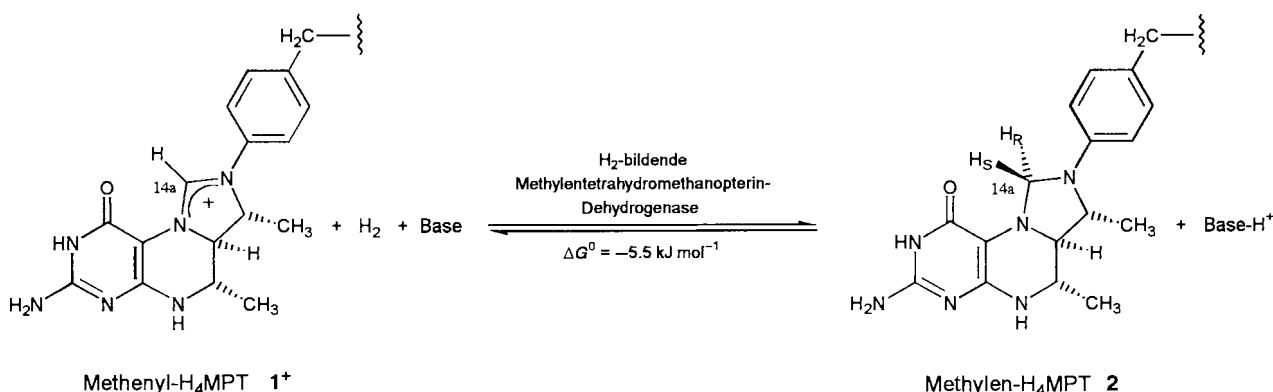


# Konformationsgesteuerte Lewis-Acidität von Amidinium-Ionen und ihre Bedeutung für die Redoxreaktionen der Thauerschen metallfreien Hydrogenase – eine theoretische Studie\*\*

Jerzy Cioslowski\* und Gernot Boche\*

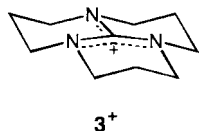
Professor Waldemar Adam zum 60. Geburtstag gewidmet

Die erste metallfreie Hydrogenase – ein überraschender Befund – wurde von Thauer et al. entdeckt.<sup>[1]</sup> Da alle anderen bekannten Hydrogenasen Wasserstoff metallkatalysiert über einen M-H<sub>2</sub>-Komplex mit M = Ni oder Fe/S aktivieren,<sup>[2]</sup> muß dieser neuartige Redoxprozeß einen völlig anderen Verlauf nehmen. Der von Berkessel und Thauer vorgeschlagene Mechanismus<sup>[3]</sup> ist in Schema 1 dargestellt. In der Rückreaktion, die



Schema 1. Die reversible Redoxreaktion der Thauerschen metallfreien Hydrogenase (für die vollständigen Strukturen siehe Lit. [4]).

zweifelloos von der Resonanzstabilisierung des planaren Amidinium-Ions 1<sup>+</sup> profitiert, wird H<sub>R</sub> von 2 als Hydrid H<sub>R</sub><sup>-</sup> auf H<sup>+</sup> übertragen.<sup>[4, 5]</sup> Diese Reaktion verläuft analog zur Protonierung (mit HCl oder HBF<sub>4</sub>, 110 °C, 23 h) eines verwandten Orthoamids zum Guanidinium-Ion 3<sup>+</sup>.<sup>[6]</sup>

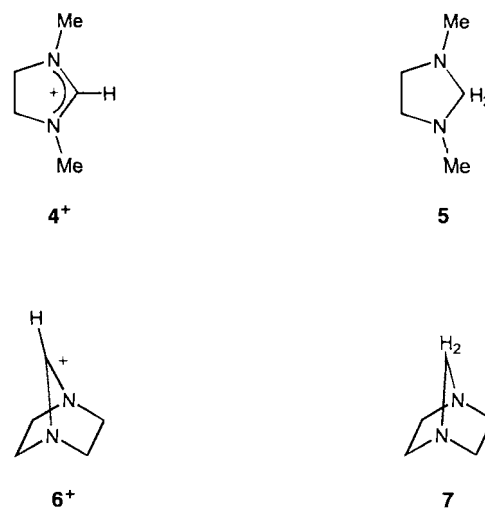


Die Reaktion des Guanidinium-Ions 3<sup>+</sup> mit H<sub>2</sub> zum Orthoamid und H<sup>+</sup> findet allerdings nicht statt. Amidinium-Ionen reagieren ebenfalls nicht mit H<sub>2</sub>. Somit muß das enzymgebundene 1<sup>+</sup>

destabilisiert werden, so daß seine Lewis-Acidität erhöht wird und es mit H<sub>2</sub> reagieren kann. Berkessel und Thauer schlugen vor, daß dies durch ein Herausbiegen von C-14a aus der Ebene der anderen vier Atome des Fünfringes erzielt wird.<sup>[3]</sup> Diese

trachtet, könnte aber auch die (primäre) Protonierung des Stickstoffatoms eines Amins (R<sub>3</sub>N als allgemeine Formel) zu R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> bedeutsam sein. Wir berichten hier, wie mit theoretischen Methoden<sup>[10]</sup> anhand der Modellverbindungen 4<sup>+</sup>, 5, 6<sup>+</sup> und 7 sowie der Modellreaktionen (1) bis (6) (Tabelle 1) überprüft wurde, ob der Berkessel-Thauer-Mechanismus für die metallfreie Hydrogenase energetisch plausibel ist.

Bei den Reaktionen (1) und (2) wird das entstehende Proton – wie ursprünglich formuliert<sup>[3]</sup> – nicht von einer Base abgefangen. Der Einfluß von H<sub>2</sub>O als Base und als Solvens<sup>[11]</sup> auf die Energetik der Modellreaktionen kann anhand von (3) und (4)



[\*] Prof. J. Cioslowski  
Department of Chemistry and  
Supercomputer Computations Research Institute  
The Florida State University  
Tallahassee, FL 32306-3006 (USA)  
Telefax: Int. + 904/644-8281  
E-mail: Jerzy@kyoko.chem.fsu.edu  
Prof. Dr. G. Boche  
Fachbereich Chemie der Universität  
D-35032 Marburg  
Telefax: Int + 6421/288917  
E-mail: Boche@ps1514.chemie.uni-marburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9224806), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. J. C. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. R. K. Thauer und A. Berkessel danken wir für hilfreiche Diskussionen.

Tabelle 1. Modellreaktionen [10–12] der Amidinium-Ionen  $4^+$  ( $6^+$ ) mit  $H_2$ : (1) und (2): ohne Base; (3) und (4): mit  $H_2O$ ; (5) und (6): mit  $NH_3$ .

	$\Delta E$ [kcal mol $^{-1}$ ]	Reaktion
$4^+ + H_2 \rightarrow 5 + H^+$	244	(1)
$6^+ + H_2 \rightarrow 7 + H^+$	149	(2)
$4^+ + H_2 + H_2O \rightarrow 5 + H_3O^+$	33	(3)
$6^+ + H_2 + H_2O \rightarrow 7 + H_3O^+$	-57	(4)
$4^+ + H_2 + NH_3 \rightarrow 5 + NH_4^+$	4	(5)
$6^+ + H_2 + NH_3 \rightarrow 7 + NH_4^+$	-87	(6)

studiert werden, der Effekt von  $NH_3$  (solvatisiert in  $H_2O$ )<sup>[11]</sup> als Modell für Amin-Basen anhand von (5) und (6).

Das Modell-Amidinium-Ion  $4^+$  ist wie das enzymfreie  $1^+$  planar. Dagegen ist im bicyclischen Amidinium-Ion  $6^+$  eine parallele Anordnung der freien Elektronenpaare an den beiden N-Atomen mit dem leeren  $p_z$ -Orbital des kationischen C-Atoms nicht möglich, so daß hiermit ein Modell für die Konformationsänderung des enzymgebundenen  $1^+$ <sup>[3]</sup> zur Verfügung steht. Das Kation  $6^+$  weist  $C_s$ - und nicht  $C_{2v}$ -Symmetrie auf. Diese Symmetrierniedrigung ergibt sich aus der Optimierung einerseits von Elektronendelokalisierung, für die eine koplanare Anordnung der Ebenen A (N-CH $^+$ -N) und B (C) (eine der beiden N-CH $_2$ -CH $_2$ -N-Ketten) günstiger ist, und andererseits von sterischen Effekten, die am geringsten sind, wenn die Neigungswinkel zwischen den Ebenen in den Fünfringen ( $\varphi_{AB}$  und  $\varphi_{AC}$ ) gleich groß sind. Das Energieminimum von  $6^+$  wird bei  $\varphi_{AB} = 30.2^\circ$  und  $\varphi_{AC} = 67.7^\circ$  erreicht. Das bicyclische Aminoal 7 weist  $C_{2v}$ -Symmetrie auf, weil Elektronendelokalisierung hier keine Rolle spielt. Im Modell-Aminoal 5 führen konformative Effekte (Ringdeformation und Rotation der  $CH_3$ -Gruppen) zu einer Twist-Konformation mit  $C_1$ -Symmetrie.

Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, sind die basenfreien Reaktionen (1) und (2) mit 244 bzw. 149 kcal mol $^{-1}$  sehr stark endotherm,<sup>[12]</sup> so daß weder von  $6^+$  mit „Envelope“-Konformation, geschweige denn vom planaren  $4^+$  eine Reaktion allein mit  $H_2$  erwartet werden kann. Wird allerdings das Proton von einer Base ( $H_2O$ ) abgefangen,<sup>[13]</sup> verläuft die Reaktion zwischen dem planaren  $4^+$  und  $H_2$  mit 33 kcal mol $^{-1}$  zwar noch endotherm [Reaktion (3)], die analoge Reaktion des Amidinium-Ions  $6^+$  ist mit 57 kcal mol $^{-1}$  dagegen deutlich exotherm [Reaktion (4)]. Somit ist zu erwarten, daß bei der Reaktion eines Amidinium-Ions mit  $H_2$  und  $H_2O$  zu einem Aminoal und  $H_3O^+$  eine Thermoneutralität durch Konformationsänderung der Fünfringe des Amidinium-Ions sowie des Aminoals erreicht werden kann. Anhand der beschriebenen Daten läßt sich abschätzen,<sup>[14]</sup> daß dies bei der Redoxreaktion  $1^+ + H_2 + H_2O \rightleftharpoons 2 + H_3O^+$  dann der Fall ist, wenn die Ebenen N-CH $^+$ -N (N-CH $_2$ -N) und N-CH $_2$ -CH $_2$ -N in den Fünfringen von  $1^+$  und 2 einen Neigungswinkel von  $18^\circ$  aufweisen.

Mit der Modell-Base  $NH_3$  ist die Reaktion des planaren  $4^+$  nur um 4 kcal mol $^{-1}$  endotherm [Reaktion (5)], während die analoge Reaktion von  $6^+$  [Reaktion (6)] mit 87 kcal mol $^{-1}$  deutlich exotherm ist. Eine Abschätzung<sup>[14]</sup> ergibt hier, daß die Redoxreaktion  $1^+ + H_2 + NH_3 \rightleftharpoons 2 + NH_4^+$  thermoneutral wird, wenn der Neigungswinkel in  $1^+$  und 2  $6^\circ$  beträgt.<sup>[15]</sup>

Nach diesen Modellrechnungen sind die thermodynamischen Voraussetzungen für den Berkessel-Thauer-Mechanismus<sup>[3]</sup> somit dann gegeben, wenn eine Base das Proton aufnimmt und die Lewis-Acidität von  $1^+$  sowie die Basizität der  $H^+$ -Acceptoren  $H_2O$  oder  $NH_3$  aufeinander abgestimmt sind: Die beiden N-Atome in  $1^+$  bewirken, daß die Lewis-Acidität von  $1^+$  in der richtigen Größenordnung liegt (vgl. die Lewis-Aciditäten von  $6^+$  und  $CH_3^+$ <sup>[10, 12]</sup>), während durch Änderung des Neigungs-

winkels im Fünfring die Feinabstimmung stattfindet. Die konformative Änderung um  $6^\circ$ , wie sie sich für  $1^+$  und 2 in der Redoxreaktion  $1^+ + H_2 + NH_3 \rightleftharpoons 2 + NH_4^+$  abschätzen läßt, sollte auch in einer enzymatischen Reaktion möglich sein.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die vorliegenden Rechnungen keine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeiten, d. h. die Aktivierungsenergien liefern. Diese sollten in besonderem Maße von der Struktur des Enzyms abhängen. Modellreaktionen hierzu können derzeit nicht durchgeführt werden, weil die Enzymstruktur noch unbekannt ist.

Eingegangen am 10. Juni 1996 [Z 9207]

**Stichworte:** Carbokationen · Enzyme · Hydrogenasen · Thermodynamik

- [1] a) C. Zirngibl, R. Hedderich, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1990**, *261*, 112–116; b) C. Zirngibl, W. van Dongen, B. Schwörer, R. von Büna, M. Richter, A. Klein, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *208*, 511–520, zit. Lit.
- [2] S. P. Albracht, *J. Biochem. Biophys. Acta* **1994**, *1188*, 167–204.
- [3] a) A. Berkessel, R. K. Thauer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2418–2421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2247; b) *Chem. Eng. News* **1995**, Oct. 30, 7; c) L. Jaenicke, *Chem. unserer Zeit* **1995**, *29*, 276–277; d) R. K. Thauer, A. R. Klein, G. C. Hartmann, *Chem. Rev.* **1996**, im Druck.
- [4] a) J. Schleucher, B. Schwörer, C. Zirngibl, U. Koch, W. Weber, E. Egert, R. K. Thauer, C. Griesinger, *FEBS Lett.* **1992**, *314*, 440–444; b) J. Schleucher, C. Griesinger, B. Schwörer, R. K. Thauer, *Biochemistry* **1994**, *33*, 3986–3993.
- [5] J. Schleucher, B. Schwörer, R. K. Thauer, C. Griesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2941–2942.
- [6] a) J. M. Erhardt, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6363–6364; b) T. J. Atkins, *ibid.* **1980**, *102*, 6364–6365; c) J. M. Erhardt, E. R. Grover, J. D. Wuest, *ibid.* **1980**, *102*, 6365–6369; P. Brunet, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2020–2026.
- [7] A. F. Bickel, C. J. Gaasbeck, H. Hogeveen, J. M. Oelderik, J. C. Platteeuw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 634–635.
- [8] a) *Carbonium Ions*, Vol. 1–5 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von Ragué Schleyer), Wiley, New York, **1968–1976**; b) G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985**; c) P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**; d) G. A. Olah in *The Chemistry of Alkenes and Cycloalkanes* (Hrsg.: S. A. Patai), Wiley, New York, **1992**, S. 609–652; e) *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805–827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767–788; f) *ibid.* **1995**, *107*, 1519–1532 bzw. **1995**, *34*, 1393–1405.
- [9] H. Hogeveen, C. J. Gaasbeck, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, *87*, 319–320.
- [10] Alle Daten in dieser Arbeit wurden auf dem BLYP/6-311G(2d,2p)-Niveau berechnet. Daß dieses Verfahren für Reaktionen zwischen Carbokationen und  $H_2$  geeignet ist, ergibt sich aus dem Vergleich unterschiedlich berechneter Energien der Reaktion  $CH_3^+ + H_2 \rightarrow CH_4 + H^+$  (bei 0 K): 88.3 (G1), 88.5 (G2), 88.9 (G2MP2), 86.2 (CBS-4) sowie 88.3 kcal mol $^{-1}$  (siehe diese Arbeit). Zur großen Genauigkeit der G1-, G2-, G2MP2- und CBS-4-Verfahren siehe J. W. Ochterski, G. A. Peterson, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11299–11308.
- [11] Die Solvenseffekte wurden mit SCI-PCM (Self-Consistent Isodensity Polarized Continuum Model) modelliert mit einer Dielektrizitätskonstante von 80 und dem Standardwert für die Oberflächenisodichte (default isodensity value). Alle Geometrien wurden mit SCI-PCM optimiert. Die Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN-94-Programmpaket durchgeführt: GAUSSIAN 94; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh, PA, **1995**.
- [12] Diese Zahlen enthalten keine ZPE-Korrekturen, die für die Reaktion  $CH_3^+ + H_2 \rightarrow CH_4 + H^+$  klein sind (ca. 2 kcal mol $^{-1}$ ). Außerdem sind die Werte  $\Delta E$  bei 0 K,  $\Delta E^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta G^\circ$  für diese Reaktion auf dem G2-Niveau sehr ähnlich (88.5, 87.9, 87.9 bzw. 89.5 kcal mol $^{-1}$ ). Somit können anhand der Energieunterschiede die jeweiligen Richtungen der Reaktionen abgeschätzt werden, an denen  $4^+$  und  $6^+$  beteiligt sind.
- [13] Die große Bedeutung der Stabilisierung lokalisierter Ladungen bei Enzymreaktionen haben kürzlich hervorgehoben: J. A. Gerlt, P. G. Gassman, *Biochemistry* **1993**, *32*, 11943–11952; G. L. Kenyon, J. A. Gerlt, G. A. Petsko, J. W. Kozarich, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 178–180, zit. Lit.

- [14] Die Lewis-Acidität von  $1^+$  und damit die Energie  $\Delta E$  der Reaktion  $1^+ + H_2 + H_2O \rightarrow 2 + H_3O^+$  hängt in erster Näherung vom Neigungswinkel  $\varphi$  des Fünfrings ab. Unter der Annahme, daß alle anderen Faktoren gleich bleiben, kann die Abhängigkeit der Energie  $\Delta E$  von  $\varphi$  aus den Energien der Reaktionen, an denen  $4^+$  und  $6^+$  beteiligt sind, abgeleitet werden. Für die  $\Delta E$ -Abhängigkeit von  $\varphi$  lautet die Interpolationsfunktion  $\Delta E(\varphi) \approx A + B(1 - \cos\varphi)$  mit  $A = 33$  und  $B = -671 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Aus  $\Delta E(\varphi) = 0$  erhält man den angegebenen Wert.
- [15] Die Ergebnisse von Rechnungen für  $H_2O$  und  $NH_3$  als Basen sind in Einklang mit den experimentellen Befunden, wonach die Enzymreaktion  $1^+ + H_2 \rightarrow 2 + H^+$  exergonischer ist, wenn die  $H^+$ -Konzentration gesenkt wird (höherer pH-Wert), R. K. Thauer, private Mitteilung, 21. August 1996. Der unterschiedliche Einfluß der Basen  $H_2O$  und  $NH_3$  könnte auch bei Überlegungen zum Übergangszustand dieser Hydrogenase-Reaktionen von Bedeutung sein.

## Laserchemie in Suspensionen: neue Produkte und ungewöhnliche Reaktionsbedingungen der Kohlenstoff-Wasserdampf-Reaktion\*\*

Huxiong Chen, Thomas Mc Grath und Gerald Diebold\*

Kleine Teilchen können Querschnitte der optischen Absorption aufweisen, die so groß sind, daß bei Bestrahlung einer Suspension mit einem Laserpuls einer Energie von einigen Hundert mJ extrem hohe Temperaturen erzeugt werden, ungeachtet des starken Einflusses der Wärmeleitfähigkeit der umgebenden Flüssigkeit.<sup>[1,2]</sup> Hier beschreiben wir die chemischen Reaktionen in Ruß-Wasser-Suspensionen bei Bestrahlung mit einem gütemodulierten Laser sowie die Morphologieänderungen in den Teilchen bei dieser Umsetzung.

Das vielleicht eindrucksvollste Merkmal der laserinduzierten Reaktion von Ruß mit Wasser ist die Veränderung der optischen Absorption der Suspension nach einigen Minuten Bestrahlung: Einige mL einer Ruß-Wasser-Suspension, die anfangs für das Auge vollständig trüb erscheint, wird nach dem Bestrahlen mit 6000 Blitzen einer Strahlung der Wellenlänge  $1.06 \mu\text{m}$  aus einem gütemodulierten Nd:YAG-Laser nahezu vollständig transparent. Die Herstellung der Suspensionen erfolgt durch Einbringen trockener Ruß-Partikel von 25 nm Durchmesser<sup>[3]</sup> in ein Becherglas mit destilliertem Wasser in einer Konzentration von  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; zur Dispergierung der Teilchen wird dieses anschließend ungefähr 30 s in ein Ultraschallbad gestellt. Ein Teil der Suspension, 7,5 mL, wird dann in eine Injektionsspritze aufgezogen, die am Ende mit einem Gummiseptum versehen ist. Der Laser, der in einem 22 ns langen Puls 700 mJ erzeugt und mit 10 Hz betrieben wird, bestrahlt auf der Seite der Spritze einen Fleck mit ungefähr 1 cm Durchmesser. Nach einigen Laserblitzen sieht man Hunderte äußerst kleiner Bläschen an die Flüssigkeitsoberfläche aufsteigen;<sup>[4]</sup> nach 10 min Bestrahlung erscheint die Suspension nahezu vollständig transparent, mit einem leichten Stich ins Graue, und oben in der Spritze befindet sich ungefähr  $1 \text{ cm}^3$  Gas; nach einigen Tagen bildet sich in der Suspension langsam ein Niederschlag.<sup>[5]</sup>

[\*] Prof. Dr. G. J. Diebold, H. Chen, T. Mc Grath  
Department of Chemistry, Brown University  
Providence, RI 02912 (USA)  
E-mail: GeraldDiebold@Brown.edu.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem US Department of Energy, Office of Basic Energy Studies (Grant ER 13235) gefördert. Wir danken Prof. J. Calo, Prof. R. Dobbins, Prof. E. Suuberg, Prof. D. Sweigart und Prof. W. Suggs für zahlreiche Diskussionen sowie Dr. T. Sun, Dr. M. Antxustegi und D. Walther für Messungen.

Messungen der dynamischen Lichtstreuung zeigten, daß die Teilchen mit 25 nm Durchmesser vor der Bestrahlung zu großen Gruppen<sup>[6]</sup> mit einem mittleren Durchmesser von 500 nm agglomeriert sind. Nach der Bestrahlung ergaben die Messungen der Lichtstreuung der Suspension einen hydrodynamischen Durchmesser von 100 nm. Obwohl in der Lösung etwas Kohlenstoff verbraucht wird, ist die Größenabnahme der Teilchen durch die Einwirkung des Laserlichts nach der Mie-Theorie<sup>[1,2]</sup> der vorherrschende Faktor bei der Änderung der optischen Absorption.

Das durch das Septum entnommene Gas über der Suspension wurde durch Gaschromatographie mit Flammenionisations- und Wärmeleitfähigkeitsdetektion analysiert. Die in den Chromatographen detektierten Gase wurden als  $CO$  ( $630 \text{ mL g}^{-1}$ ),  $H_2$  ( $260 \text{ mL g}^{-1}$ ),  $C_2H_2$  ( $20 \text{ mL g}^{-1}$ ),  $CH_4$  ( $8.9 \text{ mL g}^{-1}$ ) und  $C_2H_4$  ( $2.8 \text{ mL g}^{-1}$ ) identifiziert; In Klammern ist das Volumen pro Masseneinheit Kohlenstoff in der Suspension aufgeführt. Ebenso wurden  $O_2$ ,  $N_2$  sowie kleine Mengen  $CO_2$  und  $C_2H_6$  gefunden. Die Erzeugung von  $CO$ ,  $H_2$  und  $CO_2$  kann der gut bekannten Reaktionen (a) und (b) zugeschrieben werden, die



die Primärreaktionen der Kohlevergasung darstellen.<sup>[7]</sup> Es ist bekannt, daß in Reaktoren, die Kohlenstoff und Wasserdampf bei hohem Druck enthalten, geringe Mengen an  $CH_4$  erzeugt werden;<sup>[7]</sup>  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  wurden als Reaktionsprodukte nicht erwähnt.<sup>[8]</sup>

Der in den Experimenten verwendete Ruß war nicht rein genug, um die Möglichkeit auszuschließen, daß die nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe als Folge der durch Absorption der Laserstrahlung erzeugten hohen Temperaturen einfach aus dem Inneren der Teilchen desorbiert wurden. Eine chemische Standardanalyse<sup>[5]</sup> des Rußes ergab für die ursprüngliche Probe die in Klammern aufgeführten Gewichtsanteile an H (0.30%), N (0.39%) und O (2.20%), womit die im Ruß enthaltene Wasserstoffmenge ausreichen würde, um alle chromatographisch nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe zu bilden. Um die Möglichkeit der einfachen Desorption von Kohlenwasserstoffen von dem Ruß zu untersuchen, wurde der Ruß in deuteriertem Wasser präpariert und die Gasprodukte durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert. Das gesamte im Massenspektrometer<sup>[9]</sup> detektierte Acetylen trat als  $C_2D_2$  auf, was stark gegen eine einfache Desorption als Mechanismus der Acetylenherzeugung spricht: dennoch erweist sich die Interpretation dieses Ergebnisses in Bezug auf eine chemische Reaktion als Acetylenquelle aufgrund der Möglichkeit eines H-D-Austauschs im Anschluß an eine Desorption bei hohen Temperaturen als fragwürdig. Schließlich wurde aus einer Graphitpulverprobe mit  $1 \mu\text{m}$  Teilchendurchmesser, deren Analyse<sup>[10]</sup> 0.0038 Gew.-% H ergab, eine etwas instabile Suspension hergestellt und wie oben beschrieben bestrahlt. Die chromatographische Analyse ergab, daß der H-Gehalt der Kohlenwasserstoffe über der Suspension denjenigen im Graphitpulver um einen Faktor 200 überstieg, was eine chemische Reaktion als Kohlenwasserstoffquelle bestätigt.

Bei Experimenten mit unterschiedlichen Teilchengrößen wurde festgestellt, daß sich die Bildung von Kohlenwasserstoffen mit dem Teilchendurchmesser ändert. Die Daten in den Abbildungen 1 und 2 zeigen, daß die Erzeugung aller Gase, bei Normierung auf die Masse von C in der Suspension, mit zunehmendem Teilchendurchmesser ansteigt. Die optische Absorption der Suspensionen nach der Bestrahlung nimmt mit zunehmendem