

- [14] Die Lewis-Acidität von 1^+ und damit die Energie ΔE der Reaktion $1^+ + H_2 + H_2O \rightarrow 2 + H_3O^+$ hängt in erster Näherung vom Neigungswinkel φ des Fünfrings ab. Unter der Annahme, daß alle anderen Faktoren gleich bleiben, kann die Abhängigkeit der Energie ΔE von φ aus den Energien der Reaktionen, an denen 4^+ und 6^+ beteiligt sind, abgeleitet werden. Für die ΔE -Abhängigkeit von φ 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.^[1,2] 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^[3] in ein Becherglas mit destilliertem Wasser in einer Konzentration von 200 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;^[4] 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 cm^3 Gas; nach einigen Tagen bildet sich in der Suspension langsam ein Niederschlag.^[5]

[*] 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^[6] 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^[1,2] 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 mL g^{-1}), H_2 (260 mL g^{-1}), C_2H_2 (20 mL g^{-1}), CH_4 (8.9 mL g^{-1}) und C_2H_4 (2.8 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.^[7] Es ist bekannt, daß in Reaktoren, die Kohlenstoff und Wasserdampf bei hohem Druck enthalten, geringe Mengen an CH_4 erzeugt werden;^[7] C_2H_2 und C_2H_4 wurden als Reaktionsprodukte nicht erwähnt.^[8]

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^[5] 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^[9] 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^[10] 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

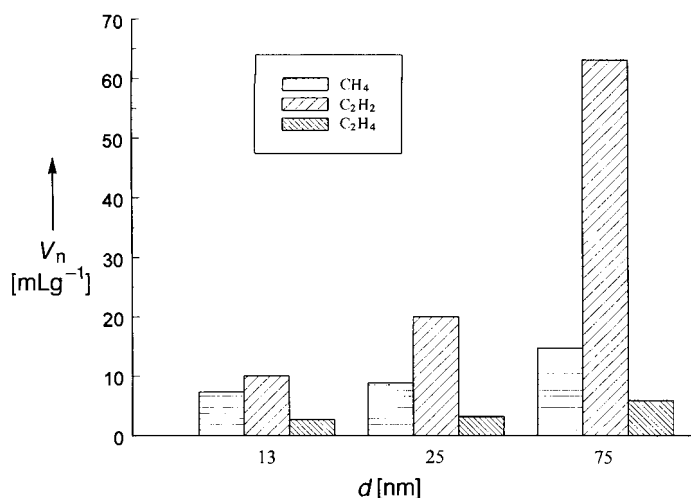


Abb. 1. Anteil an Kohlenwasserstoffen im Gas über der bestrahlten Suspension (normalisiertes Volumen V_n in mL Gas pro Gramm Kohlenstoff) in der Suspension in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser d . Die Suspensionen wurden mit 200 mg C pro L hergestellt und mit einem Laserstrahl der Energie 700 mJ unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Die Teilchengrößen beziehen sich auf die Durchmesser der nichtagglomerierten Teilchen.

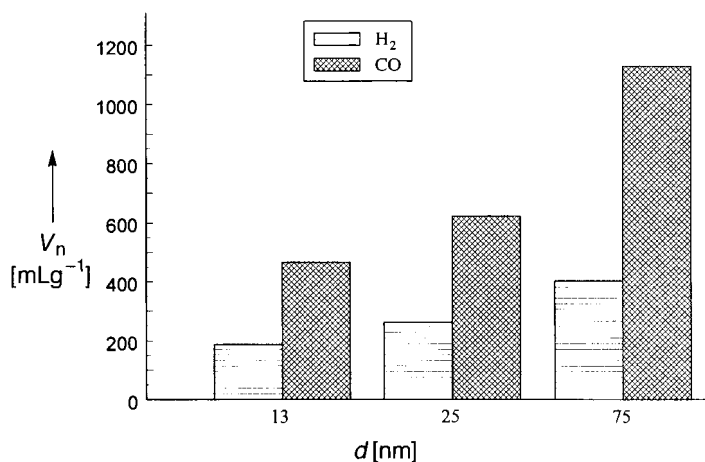


Abb. 2. H₂- und CO-Gehalt des freigesetzten Gases in mL des Gases pro Gramm Kohlenstoff in der Suspension in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser (siehe auch Abb. 1).

Teilchendurchmesser ab, was auf einen höheren C-Gesamtverbrauch in den Suspensionen der Teilchen mit großem Durchmesser hinweist. Eine grobe Berechnung des Temperaturprofils einer kleinen, gleichmäßig erhitzten Kugel in einem wärmeleitfähigen Medium zeigt, daß die Oberfläche einer Kugel auf um so höhere Temperaturen aufgeheizt wird, je größer ihr Teilchendurchmesser ist.^[11] Da C₂H₂ bei hoher Temperatur stabiler ist als andere Kohlenwasserstoffe^[8] ist der in Abbildung 1 gezeigte Trend steigender relativer C₂H₂-Erzeugung mit zunehmendem Teilchendurchmesser ein gewisser Hinweis für die Hypothese, daß die Oberflächentemperatur mit zunehmendem Teilchendurchmesser ansteigt. Ein Prozeß, bei dem die Verringerung des Teilchendurchmessers durch Reaktion bis zu einem Punkt erfolgt, an dem die Wärmeträgheit so klein und der Temperaturanstieg so begrenzt ist, daß auf die nachfolgende Absorption von Strahlung keine weitere Reaktion erfolgt, ist konsistent mit der Beobachtung, daß nach der Bestrahlung von Suspensionen aus großen Teilchen ein größeres Gasvolumen und eine kleinere optische Dichte auftreten als bei Suspensionen aus kleinen Teilchen. Die Daten in Abbildung 2 zeigen, ungeachtet der Teil-

chengröße, in den Reaktionsprodukten ein durchweg höheres CO/H₂-Verhältnis als das durch die Reaktion (a) vorgegebene 1:1-Verhältnis. Um die Möglichkeit zu untersuchen, daß ein Teil des CO aus anderen Quellen als der chemischen Reaktion hervorgeht, wurde ein Experiment mit Kohlenstoffteilchen von 25 nm Durchmesser in ¹⁸O-angereichertem Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse der GC-MS-Analyse ergaben eine signifikante Verdünnung des ¹⁸O in CO und CO₂, so daß wahrscheinlich der Sauerstoff in der ursprünglichen Rußprobe die Quelle^[12] von ¹⁶O ist.

Abgesehen von der chemischen Reaktion gibt es zwei hervorstechende Merkmale der Wechselwirkung von Laserstrahlung hoher Energie mit Kohlenstoffsuspensionen. Zum einen ist das die Ausbildung einer hörbaren Schallwelle über Suspensionen, die zur Atmosphäre hin offen sind,^[13] zum anderen die Erzeugung von diffusem weißem Licht entlang des Wegs des anregenden Laserstrahls.^[14] Experimente mit einem auf den bestrahlten Bereich einer Zelle gerichteten Photomultiplier zeigten, daß die Strahlung innerhalb der Zeitauflösung des Photomultipliers mit dem Laserpuls von 22 ns zeitlich zusammenfiel.^[15] Da Reaktionsgeschwindigkeiten typischerweise stark von der Temperatur abhängen, sollten die Produkte vorwiegend während der 22 ns langen Lichtemission gebildet werden. Obwohl es keine Berechnungen des Zeitprofils des Drucks um die lasererhitzten Teilchen zu geben scheint, weist das qualitative Verhalten des „riesigen“ photoakustischen Effekts^[13] zusammen mit der empirisch bestimmten Abhängigkeit der CH₄-Erzeugung vom Druck auf die Erzeugung hoher Drücke an den Teilchenoberflächen hin.

Zur Klärung der Morphogenese der Kohlenstoffteilchen unter Laserbestrahlung wurden Teilchen zu verschiedenen Zeitpunkten der Bestrahlung mit einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht.^[16] Hierzu ließ man Proben von einigen µL einer bestrahlten Suspension auf einem graphitbeschichteten Standardgitter eines Elektronenmikroskops trocknen. Abbildung 3 zeigt eine mikroskopische Aufnahme einer Probe einer

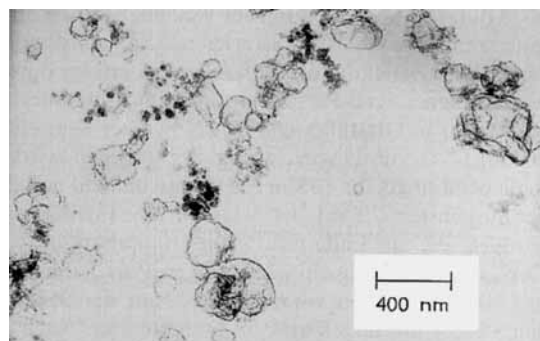


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe nach 15 Laserblitzen, die die Strukturen mit großem Durchmesser zeigt, die durch Laserbestrahlung einer Suspension von Rußteilchen mit 25 nm Durchmesser erzeugt wurden. Es sind auch mehrere Agglomerate aus Teilchen mit 25 nm zu sehen, wie sie typischerweise in Aufnahmen vor der Bestrahlung gefunden werden.

mit 15 Blitzen bestrahlten Suspension. Die Abbildung zeigt Agglomerate aus Teilchen mit 25 nm Durchmesser, wie sie typischerweise in der Ausgangssuspension zu sehen sind. Bei fortschreitender Bestrahlung treten mit abnehmender Zahl der Agglomerate aus kleinen Teilchen die in Abbildung 3 gezeigten großen, nahezu kugelförmigen Strukturen^[17] auf. Das einheitliche räumliche Profil der ursprünglichen kugelförmigen Teilchen mit 25 nm Durchmesser in der mikroskopischen Aufnahme

kann der schalenartigen Struktur der großen Teilchen gegenübergestellt werden. Ausgedehnte Strukturen mit Durchmessern bis zu 400 nm mit einer dichten Schale um einen Kern geringerer Dichte wurden mittels Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie gefunden.

Die durch die Laserbestrahlung von Kohlenstoffteilchen^[18] erzeugten Bedingungen können mit denen in intensiven Stoßwellen verglichen werden, wo kurze Pulse hoher Temperatur und hohen Drucks ebenfalls chemische Reaktionen auslösen.^[19] Dadurch, daß das Laserverfahren einen optischen Absorber erfordert, ist seine Anwendung eingeschränkter als die des ultraschallchemischen Verfahrens; es sollte jedoch auf jede Suspension^[20] anwendbar sein, in der eine Absorption der Teilchen mit der Wellenlänge eines Lasers zur Deckung gebracht werden kann. Da die Leistung des Lasers zusammen mit der Geschwindigkeit der Wärmeableitung von der Oberfläche des Teilchens durch das umgebende Medium das Ausmaß der Reaktion und die Zu- und Abnahme der Zustandsvariablen in der Nähe der Teilchen bestimmt, stellt die Veränderung der Laserleistung und -pulslänge ein etwas ungewöhnliches, aber direktes Mittel zur Kontrolle der Reaktionsbedingungen da. Die leichte Erzeugung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Acetylen und Ethylen, in wäßrigen Kohlenstoffsuspensionen weist auf ungewöhnliche Reaktionsbedingungen an der Kohlenstoff-Wasser-Grenzfläche hin, die durch hohe Temperaturen und Drücke äußerst kurzer Dauer und eine kohlenstoffreiche chemische Umgebung gekennzeichnet sind.

Eingegangen am 29. Juli 1996 [Z 9390]

Stichworte: Kohlenstoff · Kohlenwasserstoffe · Laserchemie · Ruß · Suspensionen

- [1] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, 1957.
- [2] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York, 1969.
- [3] Bei den von der Firma Cabot freundlicherweise überlassenen Kohlenstoffteilchen handelt es sich um „Black Pearls“ 1300, 470 und 130 mit Einzelteilchendurchmessern von 12, 25 bzw. 75 nm und Agglomeratdurchmessern von 36, 94 bzw. 236 nm.
- [4] Über die Freisetzung von Gas aus laserbestrahltem Ruß wurde im Zusammenhang mit transienten Gittern berichtet: K. J. McEwan, P. A. Madden, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 8748–8759. Arbeiten zur optischen Begrenzung siehe: K. M. Nashold, D. P. Walter, *J. Opt. Soc. Am. B* **1995**, 12, 1228–1237, zit. Lit.
- [5] Die oxidative Standard-Elementaranalyse des Gehalts des Rußes an C, H, N und O wurde von National Chemical Consulting, Tenafly, NJ, USA, durchgeführt. Die Analyse des Niederschlags ergab Gehalte (in Gewichtsprozenten) von C (71.59%), H (3.01%), N (1.62%) und O (21.23%).
- [6] Die Transmissionselektronenmikroskopie bestätigte die Agglomeration der 25 nm-Teilchen in wäßriger Lösung zu großen Gruppen (siehe Lit. [16]). Die Kohlenstoff-Wasser-Suspensionen waren einige Stunden stabil. Zur Stabilisierung der Suspensionen in Wasser können Tenside verwendet werden; die dabei entstehende Tusche verhält sich bei Bestrahlung qualitativ wie die Ruß-Suspensionen. Um die Einschleppung von H und/oder O möglichst gering zu halten, wurde in den hier beschriebenen Experimenten jedoch keine Tusche verwendet.
- [7] C. G. von Fredersdorff, M. A. Elliott in *Chemistry of Coal Utilization, Supplementary Volume*, Wiley, New York, 1963. Die an den Reaktionen tatsächlich beteiligten Spezies können reaktive Kohlenstoffcluster, beispielsweise C_2 - C_{200} , einschließen. Siehe: S. H. Yang, C. L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 139, 223–238; E. A. Rohlfing, D. M. Cos, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3322–3330; D. W. Arnold, S. E. Bradforth, T. N. Kitsopoulos, D. M. Neumark, *ibid.* **1991**, 95, 8753–8764.
- [8] C_2H_2 wurde bei der gelöschten Hochtemperaturplasmapyrolyse von Kohle gefunden; anders als der hier verwendete Kohlenstoff ist Kohle reich an einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen; siehe N. Berkowitz, *An Introduction to Coal Technology*, Academic Press, New York, 1994, Abschnitt 6.7.
- [9] Massenspektrometrisch konnte kein nicht-deutiertes Acetylen detektiert werden, wobei die Nachweisgrenze auf weniger als 1% der Peakhöhe des deuterierten Acetylens geschätzt wird. Signale für C_2D_4 und C_2D_6 wurden gefunden, außerdem kleine Peaks in der Nähe der für diese Spezies charakteristischen Peaks; die Spektren waren jedoch weder mit den reinen noch mit den einfach hydrierten Analoga dieser Spezies vereinbar.
- [10] Die hochempfindliche Analyse des Graphits auf Wasserstoff (unter Verwendung chromatographischer Verfahren) wurde von LECO Inc., Midland, MI, USA, durchgeführt. Obwohl bei der Bestrahlung der wäßrigen Lösung des Graphitpulvers mit dem Laser Gase gebildet wurden, war die Qualität der Suspension so schlecht, daß ein Vergleich der Gaszusammensetzung mit der bei den Rußsuspensionen gefundenen, wie sie in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt sind, für unangemessen gehalten wurde. Außerdem lag der Durchmesser der Teilchen mit $d = 1 \mu m$ nach dem in [11] diskutierten Kriterium außerhalb des Rayleigh-Bereichs.
- [11] Teilchen, deren Radien klein sind verglichen mit der Wellenlänge der anregenden Strahlung (Rayleigh-Bereich), erreichen bei Abwesenheit jeglicher Kühlmechanismen unabhängig vom Teilchendurchmesser dieselbe Endtemperatur. Die Berechnung der Temperatur beruht auf Gleichung 10.2.6 in H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2. Aufl., Oxford University Press, New York, 1965, für eine Kugel von derselben Wärmeleitfähigkeit wie das umgebende Medium. Neben der Wärmeleitung können noch einige andere Wärmeverlustmechanismen auftreten; z. B. Phasenübergänge, chemische Reaktionen und Strahlung. Die Zunahme der Wärmeträgheit einer Kugel mit zunehmendem Radius (der aber noch innerhalb des Rayleigh-Bereichs liegt) deutet jedoch für jeden von der Größe der Oberfläche abhängigen Verlustmechanismus auf eine höhere durchschnittliche Oberflächentemperatur für große Teilchen hin.
- [12] Die temperaturkontrollierte Desorption von trockenem Ruß mit einem Teilchendurchmesser von 25 nm zwischen 30 und 1250 °C zeigte, daß Gas mit einem Ladungs-Masse-Verhältnis von 28 freigesetzt wurde. Dieses Ergebnis ist mit der beobachteten Abschwächung des ^{18}O -Signals im CO konsistent.
- [13] Siehe H. X. Chen, G. J. Diebold, *Science* **1995**, 270, 963–966. Die Schallwellen können so stark sein, daß sie bei den hier verwendeten Konzentrationen und Leistungen die Glaswand der Spritze zerbrechen.
- [14] In Untersuchungen zur optischen Umsetzung in Ruß-Suspensionen wird die Emission von Licht beobachtet; siehe beispielsweise: K. Mansour, M. J. Soileau, E. W. Van Stryland, *J. Opt. Soc. Am.* **1992**, 9, 1100–1109. Bezüglich Lichtemission und Ionisation siehe auch: W. Robers, H. Schröder, K. L. Kompa, R. Nießner, *Z. Phys. Chem.* **1988**, 159, 129–148.
- [15] Die Breite des weißen Lichtpulses gleicht innerhalb der Zeitauflösung der Apparatur der des Lasers. Hierbei wurden ein 1 P28-Photomultiplier mit einer Ansprechzeit von 2.2 ns und ein Oszilloskop mit einer Bandbreite von 350 MHz verwendet.
- [16] Zwischen den Ergebnissen aus der Transmissionselektronenmikroskopie und den Ergebnissen der Lichtstreuung besteht eine gewisse Diskrepanz. Nach 10 min Bestrahlung konnte bei Verwendung des ersten Verfahrens keine aus Einzelteilchen bestehende Materie gefunden werden, während das letztere Teilchen mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 100 nm zeigte. Diese Ungleichheit könnte von dem Trocknen herrühren, das für die Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie erforderlich ist und zur Bildung von Niederschlägen führen kann. Die Ermittlung der Teilchendurchmesser aus den Lichtstreuadaten beruht auf der Annahme, daß ausschließlich kugelförmige Teilchen auftreten, was für die Agglomeratdurchmesser etwas größere Werte zu ergeben scheint als sie mittels Elektronenmikroskopie bestimmt wurden.
- [17] Bei der Laserbestrahlung von Ruß in Flammen wurde von kleineren, aber in gewisser Weise ähnlichen Strukturen berichtet: R. L. Vander Wal, M. Y. Choe, K. O. Lee, *Combustion Flame* **1995**, 102, 200–294.
- [18] Auch absorbierende Feststoffe können chemische Reaktionen eingehen, wenn sie mit einem Laser auf hohe Temperaturen gebracht werden. Siehe S. Möhr, H. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 691–697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 634–640.
- [19] K. S. Suslick, P. Boudjouk in *Ultrasound, Its Chemical, Physical and Biological Effects* (Hrsg.: K. S. Suslick), VCH, New York, 1988.
- [20] Vorläufige Experimente und Lampenruß in Toluol ergaben eine Anzahl von Produkten einschließlich C_2H_2 und C_2H_4 , die bei der Sonolyse in Toluol nicht beobachtet werden [19].