

## INFRAROTSPEKTREN DES KOHLENMONOXIDS AUF EINEM Fe/MgO MISCHKATALYSATOR

H.KÖLBEL<sup>a</sup>, M.RÁLEK<sup>a</sup> und P.JÍRŮ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Technische Chemie,  
Technische Universität, Berlin und

<sup>b</sup> Institut für Physikalische Chemie,  
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 2

Eingegangen am 2. März 1970

Es wurden IR-Spektren der Adsorptionskomplexe des Kohlenmonoxids auf dem Eisen-Magnesiumoxidmischkatalysator im Frequenzbereich 2100 bis 1700  $\text{cm}^{-1}$  gemessen. Die Frequenzen einiger Banden (2010, 1925, 1885  $\text{cm}^{-1}$ ) werden durch die Rekristallisation bzw. durch die PräSORPTION von Wasserstoff nicht beeinflusst. Die Lage anderer Banden ist dagegen von der Rekristallisation und von der Anwesenheit des Wasserstoffs abhängig. Die Resultate wurden im Rahmen der Vorstellungen über die Chemisorption des Kohlenmonoxids auf Metallen diskutiert.

Die Infrarotspektren des am Eisen adsorbierten Kohlenmonoxids wurden von verschiedenen Autoren untersucht. Die Absorptionsspektren wurden entweder an Eisenpartikeln, die sich an der Oberfläche eines Ölfilms befanden<sup>1</sup>, oder an Eisenträgerkatalysatoren<sup>2-4</sup> gemessen. In Abhängigkeit von der Art der Probe (reines Metall bzw. Metall auf dem Träger) und von den Herstellungsbedingungen wurden unterschiedliche Ergebnisse in Bezug auf Zahl und Frequenz der Absorptionsbanden gefunden.

In dieser Arbeit haben wir die Infrarotspektren des adsorbierten Kohlenmonoxids an Fe/MgO Mischkatalysatoren im Frequenzbereich 2100 – 1700  $\text{cm}^{-1}$  studiert. Im Zusammenhang mit einer in Vorbereitung stehenden Studie über die Wechselwirkung des Kohlenmonoxids und des Wasserstoffs an diesen Mischkatalysatoren hat uns interessiert, wie die Bandenfrequenzen der Adsorptionskomplexe des Kohlenmonoxids durch den Wasserstoff beeinflusst werden und wie die Bandenfrequenz von strukturellen Änderungen in der Metalloberfläche abhängt.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Fe/MgO Mischkontaktes (26 Gew.% Fe) haben wir Eisen-Magnesium-Mischoxalat benutzt, das durch die Zusammenfällung aus einer Lösung der entsprechenden Nitrate mit Oxalsäure hergestellt wurde. Das Mischoxalat wurde mit Luftstrom bei einer Temperatur von 500°C in 24 Stunden zersetzt. Das in dieser Weise hergestellte Misch-

oxid wurde zu dünnen Plättchen ( $3 \times 1$  cm; 100 atm) gepreßt. Die Plättchen enthielten vor der Reduktion 8 mg Substanz pro  $\text{cm}^2$ . Sie wurden in einem Präparathalter aus reinem Gold befestigt und direkt in einer Küvette mit KBr-Fenstern im Wasserstoffstrom (18 l/h) bei  $410^\circ\text{C}$  120 Stunden lang reduziert. Der Wasserstoff wurde zuvor zur Reinigung durch ein Palladiumventil geleitet. Parallel dazu wurden röntgenographische Messungen durchgeführt.

Im Röntgenspektrum sind nur die Linien des Eisens und des Magnesiumoxyds zu sehen. Aus der Linienverbreitung wurde die mittlere Partikelgröße zu 90 bis  $100 \text{ \AA}$  geschätzt.

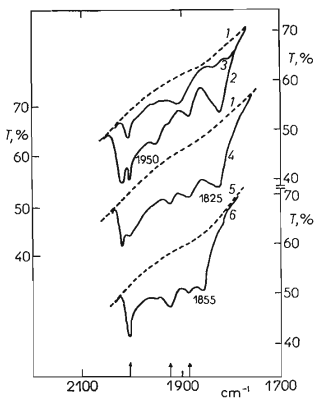
Die Infrarotspektren wurden in verschiedenen Zeitabständen zwischen 30 min bis 14 Stunden gemessen. In dieser Zeitspanne wurden keine Änderungen in den Spektren beobachtet. Darum sind weiter immer die zuletzt gemessenen Spektren angegeben.

Bei den Messungen wurde wie folgt verfahren: a) Da der Wasserstoff nach der Reduktion im Eisen stark gebunden sein kann, haben wir die Küvette bei  $410^\circ\text{C}$  45 min evakuiert und danach das Grundspektrum des Mischkatalysators gemessen (Abb. 1, Spektrum 1). b) Die Küvette wurde dann bis zu einem Druck von 120 Torr mit CO befüllt und nach 10 Stunden das Spektrum 2 aufgenommen. c) Danach wurde das Kohlenmonoxid bei Zimmertemperatur in 30 min abgepumpt und das Spektrum 3 aufgenommen. d) Bei  $410^\circ\text{C}$  wurde das Plättchen im Wasserstoffstrom 2 Tage reduziert, um die durch die vorangegangene Adsorption des Kohlenmonoxids entstandenen Karbonatkomplexe in der Oberfläche abzubauen. e) Nach dieser Reduktion wurde der Katalysator 22 Stunden bei  $410^\circ\text{C}$  in einem  $\text{H}_2/\text{N}_2$  Gemisch der Zusammensetzung  $3 \text{ H}_2 : 1 \text{ N}_2$ , welches durch die Zersetzung von Ammoniak hergestellt wurde, rekristallisiert (19) und nach Abpumpen der Gasphase bei  $410^\circ\text{C}$  das Grundspektrum wieder gemessen. Wir haben keine Unterschiede zum Grundspektrum (vgl. a) festgestellt. f) In die Küvette wurden 120 Torr Kohlenmonoxid gegeben und nach 10 Stunden das Spektrum 4 gemessen. g) Dann wurde die Gasphase in 45 min abgepumpt, wobei die Temperatur des Plättchens infolge Einwirkung des Infrarotstrahls über Zimmertemperatur lag. Das führte zum Verschwinden aller Banden im Frequenzbereich  $2100 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ . Weitere Experimente wurden mit einem neuen Plättchen

ABB. 1

Infrarotspektren der Adsorptionskomplexe des Kohlenmonoxids auf Eisenmagnesiumoxidmischkatalysatoren

1 Grundspektrum des Katalysators vor der Adsorption; 2 Spektrum nach der Adsorption des Kohlenmonoxids, ( $p = 120$  Torr); 3 Spektrum nach dem Abpumpen der Gasphase bei Zimmertemperatur aus der Küvette; 4 Spektrum nach der Adsorption des Kohlenmonoxids nach der Rekristallisation des Katalysators im  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Gemisch; 5 Grundspektrum des Katalysators vor der Adsorption; 6 Spektrum bei der Koadsorption des Kohlenmonoxids und des Wasserstoffs.



gemacht. *h*) Dieses Plättchen wurde 120 Stunden im Wasserstoffstrom reduziert, der Wasserstoff bei Zimmertemperatur nur 5 min lang abgepumpt und das Grundspektrum 5 gemessen. *i*) Danach wurde die Küvette mit einem CO/H<sub>2</sub>-Gemisch gefüllt (80 Torr CO und 20 Torr H<sub>2</sub>) und nach 14 Stunden das Absorptionsspektrum 6 aufgenommen. *k*) Die Gasphase wurde in 45 min abgepumpt, wobei sich das Plättchen auf der Temperatur befand, die es im IR-Strahl angenommen hatte. Die Absorptionsbanden im Bereich 2100 — 1700 cm<sup>-1</sup> sind jetzt auch bei diesem Plättchen verschwunden.

Die Infrarotspektren wurden mit dem Doppelstrahlspektrometer Perkin-Elmer 225 und Beckmann IR 12 gemessen. In den Vergleichsstrahl wurde eine Kammlende gegeben, um einen optischen Helligkeitsabgleich vornehmen zu können. Das Auflösungsvermögen im Bereich 2100 — 1700 cm<sup>-1</sup> war ca. 5 cm<sup>-1</sup>. In allen Fällen wurden die Infrarotspektren bei der Temperatur, des Plättchens gemessen, die es im Infrarotstrahl angenommen hatte.

### ERGEBNISSE

Bei allen 3 Proben entstehen nach der Adsorption des Kohlenmonoxids Absorptionsbanden 2010 cm<sup>-1</sup>, 1925 cm<sup>-1</sup> (Abb. 1, im Spektrum 2 als Schulter) und 1885 cm<sup>-1</sup>. Diese Banden werden nicht durch unterschiedliche Bedingungen bei der Herstellung der Proben beeinflusst. Die Bande 1950 cm<sup>-1</sup> tritt nur bei den Versuchen in Erscheinung, bei denen das CO auf einen Katalysator gegeben wurde, der nach der Reduktion mehr oder weniger stark von dem zur Reduktion benutzten Wasserstoff befreit wurde (vgl. *a*): 45 min Evakuieren bei 410°C und *h*): 5 min Evakuieren bei Zimmertemperatur). Die Bande 1950 cm<sup>-1</sup> tritt jedoch nicht auf, wenn der Katalysator zum Zwecke der Rekrystallisation vor der Zugabe des CO in einem N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisch thermisch behandelt wurde (vgl. *e*).

Ist in dem System präSORbierter Wasserstoff vorhanden, d.h. wurde der zur Reduktion verwendete Wasserstoff nur unvollständig entfernt (vgl. *h*), dann tritt im Gegensatz zu der Probe, aus der der Wasserstoff nahezu völlig entfernt wurde (vgl. *a* + *e*), bei 2040 cm<sup>-1</sup> keine Bande mehr auf, während die bei 1825 cm<sup>-1</sup> liegende Bande noch als kleine Schulter einer neu auftretenden Bande bei 1855 cm<sup>-1</sup> zu erkennen ist. Durch das Evakuieren bei Zimmertemperatur wird die Intensität aller Banden herabgesetzt und nur die Bande 2040 cm<sup>-1</sup> verschwindet völlig. Dabei kommt es zur gewissen Frequenzverschiebung einzelner Banden. Erfolgt das Evakuieren aber bei der Temperatur des Plättchens im Infrarotstrahl, dann verschwinden alle Banden.

### DISKUSSION

In Tabelle I sind in der Literatur angegebene Angaben über Zahl und Lage der Banden, die bei der Adsorption des Kohlenmonoxids an Eisen und Eisenträgerkatalysatoren gefunden wurden, zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in dieser Tabelle auch die Werte, die an Nickelfilmen und Nickelträgerkatalysatoren gefunden wurden, angeführt. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß es zwischen den Messungen der

einzelnen Autoren Differenzen in Anzahl und Frequenz der Adsorptionsbanden gibt. Die Zahl der Banden und deren Frequenz hängt vor allem von der Herstellungsweise der Proben ab. Die größten Differenzen findet man in den Spektren, die an reinen Metallen bzw. Metallträgerkatalysatoren gemessen wurden. Den Literaturangaben nach sind die Bandenfrequenzen des adsorbierten Kohlenmonoxids durch Sinterung der Mikrokristallite, unvollkommene Reduktion<sup>13</sup>, Vergiftung der Metalloberfläche mit präSORBIERTEN Gasen und durch weitere Prozesse, die die stereochemische Konfiguration der Oberfläche ändern können, beeinflusst. Als weiterer Faktor, der die Bandenfrequenz verschieben könnte, hat sich der Bedeckungsgrad erwiesen<sup>14</sup>. Um diese Differenzen zu erklären, wurden von den einzelnen Autoren verschiedene

TABELLE I  
Bandenfrequenzen der CO-Stretching-Schwingung ( $\text{cm}^{-1}$ )

System	Lit.	$\text{cm}^{-1}$	
Metalle ohne Träger			
Fe	1	1 950,	
Ni	6	2 060, 2 050, 2 030	
Ni	7	2 060	
Ni	5	2 080, 1 940,	
Ni	8	2 083, 2 058, 2 025–30, 1 960, 1 880, 1 880	1 620 <sup>a</sup> 1 620 <sup>b</sup>
Metallträgerkatalysatoren			
Fe/SiO <sub>2</sub>	2	2 019, 1 960	
Fe/SiO <sub>2</sub>	3, 4	2 019, 1 998–180, 1 886	
Ni/SiO <sub>2</sub>	9	2 074, 2 041, 1 926, 1 870	
Ni/SiO <sub>2</sub>	10	2 082, 2 057–55, 1 963, 1 915	
Ni/SiO <sub>2</sub>	11	2 080, 2 025–30, 1 900–30	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2 075, 2 025–30, 1 950–60	
Ni/TiO <sub>2</sub>		2 080, 2 040, 1 995, 1 915	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	2 075, 2 045, 1 960, 1 910	
Ni/SiO <sub>2</sub>	12		
$\bar{d}_{\text{Ni}} = 185 \text{ \AA}$		2 075, 2 050, 1 950, 1 925	
$d_{\text{Ni}} = 70 \text{ \AA}$		2 080, 2 057, 1 950, 1 930, 1 860	
$d_{\text{Ni}} = 70 \text{ \AA}$		2 080, 2 057, 2 030, 1 940	
$d_{\text{Ni}} = 20 \text{ \AA}$		2 082, 2 055, 2 035, 1 920, 1 820	
$d_{\text{Ni}} = 21 \text{ \AA}$		2 080, 2 057, 2 040, 2 020, 1 917, 1 810	

<sup>a</sup>  $p_{\text{CO}} = 2 \text{ mm}$ , <sup>b</sup>  $p_{\text{CO}} = 12 \text{ mm}$  bei Aufdampfen des Films.

Voraussetzungen über die Metallstruktur (kristallisches, semikristallisches und disperses Metall<sup>10</sup>) bzw. über die Bindungsart des Kohlenmonoxids (lineare und Brückenkcarbonylkomplexe<sup>2,9</sup>) eingeführt. Blyholder<sup>15</sup> hat gezeigt, daß die Unterschiede in der Bandenzahl und Bandenfrequenz mit Hilfe des Molekularorbital-Modells der Chemisorption des Kohlenmonoxids an Metallen einfacher zu klären sind, wobei die früher erwähnten Voraussetzungen entfallen können.

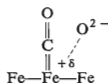
Diesen Vorstellungen nach nehmen an der Bindung der Adsorption des Kohlenmonoxids an Metallen die Elektronen des Metallorbitals teil und besetzen das  $\psi_2$ - $\pi$ -Molekularorbital im System Me—C—O. Dadurch entsteht die  $\pi$ -Bindung Metall—Kohlenstoff. Je nach der Koordinationszahl des Metalls in der Oberfläche, an welchem es zur Adsorption des Kohlenmonoxids kommt, nimmt an dieser  $\pi$ -Bindung eine unterschiedliche Zahl von Metallatomen teil. Durch die Verstärkung dieser  $\pi$ -Bindung kommt es zur Abschwächung der C—O Bindung und infolgedessen zu einer Verschiebung der Stretchingfrequenz des Kohlenmonoxids zu niedrigeren Frequenzen hin. Zur größten Frequenzverschiebung kommt es, wenn das Kohlenmonoxid an Atomen mit niedriger Koordinationszahl gebunden ist. D.h. an solchen Atomen, die an Kanten oder Ecken des Metallgitters liegen. Aus diesem Modell geht weiter hervor, daß solche Substanzen, die die Dichte der  $d$ -Elektronen im Metall vergrößern können (Kupfer in Kupfer—Nickel-Legierungen, chemisorbierter Wasserstoff), die Verschiebung des Kohlenmonoxidbandes zu niedrigen Frequenzen bewirken und umgekehrt solche Substanzen, welche die  $d$ -Elektronen vom Metall ziehen (chemisorbierter Sauerstoff) in entgegengesetzter Richtung wirken werden. Hardevel und Hertog<sup>12</sup> haben diese Modellvorstellungen bei der Interpretation ihrer Resultate, die die IR-Spektren des Kohlenmonoxids an Nickelträgerkatalysatoren betreffen, mit Erfolg benutzt. Diese Autoren haben auch gezeigt, daß nicht nur die Koordinationszahl der Metallatome in der Oberfläche, sondern auch die Anordnung der Metallatome in der Oberfläche die Bandenfrequenzen beeinflusst. Diese Konfiguration der Atome, welche sog. „B 5 sites“ entspricht, ist nur an Katalysatoren mit extrem kleinen Metallpartikeln mit größerer Häufigkeit vertreten.

In unserer Arbeit wollten wir ermitteln, wie durch Änderungen der Metallmikrostruktur und Präadsorption des Wasserstoffs die Bandenfrequenzen des an Eisen-trägerkatalysatoren adsorbierten Kohlenmonoxids, die von Blyholder vorausgesetzt worden sind, beeinflusst werden. Um eine möglichst vollkommene Reduktion des Katalysators zu erzielen und ein verstärktes Auftreten von kleinsten Eisenpartikeln zu beschränken, haben wir die Reduktion 120 Stunden durchgeführt. Es ist anzunehmen, daß in dieser Zeit eine solche Verteilung der Größe der Metallpartikel erreicht wurde, welche durch weitere Operationen nicht wesentlich verändert wurde. Die Adsorption des Kohlenmonoxids verlief bei verhältnismäßig hohen Partialdrucken, so daß die Bedeckung der Metalloberfläche beinahe vollständig war und somit die Bandenfrequenzen durch den Grad der Bedeckung nicht wesentlich beeinflusst sein konnten.

Wie wir schon erwähnt haben, hatten bei allen Proben die Banden 1885, 1925 und  $2010\text{ cm}^{-1}$  eine konstante Lage im Spektrum, die weder von der Koadsorption des Wasserstoffs noch von der Bearbeitung des Katalysators im Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch beeinflusst wurde. Im Rahmen der Modellvorstellungen ist daraus zu schließen, daß der Wasserstoff die Besetzung der *d*-Metallorbitals in Anwesenheit des Kohlenmonoxids nicht wesentlich beeinflusst, weil es sonst zur Frequenzverschiebung aller CO-Banden kommen sollte. Unsere Resultate sind mit den früheren Resultaten von Cukr und Mitarbeitern<sup>16</sup>, die bei Chemisorptionsmessungen gewonnen wurden, in Übereinstimmung. Diese Autoren haben gezeigt, daß durch die Chemisorption des Kohlenmonoxids an Eisenfilmen, welche mit Wasserstoff vorbelegt waren, die anfangs stark gebundene Form des Wasserstoffs in eine schwach gebundene Form überführt wird. Bei  $273^\circ\text{K}$  erfolgt die Verdrängung der stark gebundenen Form vollkommen, wobei der Wasserstoff in die Gasphase abgegeben wird.

Es bleibt noch die in Anwesenheit von Wasserstoff erfolgende Verschiebung der Bande  $1825\text{ cm}^{-1}$  auf den Wert  $1855\text{ cm}^{-1}$  zu klären. In einer früheren Mitteilung<sup>18</sup> haben wir gezeigt, daß auf dem Träger MgO die Boudouardsche Reaktion unter der Bildung von Kohlendioxid abläuft. Unter der Voraussetzung, daß das Kohlendioxid auf dem Eisen dissoziativ adsorbiert wird, führt dann diese dissoziative Adsorption zur Entstehung der Fe—O Bindungen in der Metalloberfläche.

In diesem Fall könnte der Oberflächenkomplex eine ähnliche Struktur haben, wie sie Hardevel und Hertog<sup>12</sup> bei der Adsorption des Kohlendioxids an Nickelträgerkatalysatoren vermutet haben.



Die formale positive Ladung des Metallatoms polarisiert die adsorbierte CO Molekel und zieht die Elektronen in die Bindung Metall-Kohlenstoff. Für diesen Fall ist eine Verstärkung dieser Bindung zu erwarten, und infolgedessen kommt es zu einer Abschwächung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung und zur Verschiebung der Bande zu niedrigen Frequenzen. Die Bande  $1825\text{ cm}^{-1}$  haben wir nur an solchen Proben beobachtet, von denen der Wasserstoff entfernt wurde. Es scheint wahrscheinlich zu sein, daß durch die Wasserstoffadsorption die negative Ladung des Sauerstoffs im Fe—O-Komplex neutralisiert wird und dadurch die Polarisation der Kohlenmonoxidmolekel schwächer wird. Deshalb wird auch die Verschiebung der Bande zur höheren Frequenz  $1855\text{ cm}^{-1}$  verursacht.

Aus diesen Gründen sind wir der Meinung, daß die Banden  $1825\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1855\text{ cm}^{-1}$  dem dissoziativ adsorbierten Kohlendioxid zugeordnet werden können. Es ist natürlich nicht auszuschließen, daß die Banden  $1825$  und  $1855\text{ cm}^{-1}$  durch die

Adsorption des Kohlenmonoxids auf den Atomen in der Grenzschicht zwischen dem Metall und dem Träger entstehen. In dieser Grenzschicht kann es zur Übertragung der Ladung vom Metall zum Träger und der oben erwähnten Polarisation der Kohlenmonoxidmolekeln kommen.

Wie es aus der Tabelle I hervorgeht, wurden die zu niedrigen Frequenzen verschobenen Banden an Trägerkatalysatoren beobachtet mit der Ausnahme der von Garland<sup>8</sup> an Ni-Filmen gemessenen Bandenfrequenzen. In diesem Fall wurden die Nickelfilme durch Verdampfen des Nickels in Kohlenmonoxidatmosphäre hergestellt, und es ist nicht auszuschließen, daß in der Umgebung des heißen Fadens die Disproportionierung des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid verlief und daß die beobachteten Banden mit kleineren Frequenzen zu dissoziativ chemisorbiertem Kohlendioxid gehören.

Die Bande  $2040\text{ cm}^{-1}$ , die nur in Abwesenheit von Wasserstoff entsteht, gehört zu einer sehr schwach gebundenen Kohlenoxidform, weil im Vergleich zu allen anderen Banden schon ein Abpumpen bei Zimmertemperatur zum Verschwinden der Bande führte.

Nach der Bearbeitung des Katalysators mit dem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch haben wir die Bande  $1950\text{ cm}^{-1}$  nicht beobachtet. Aus Literaturangaben<sup>19</sup> ist bekannt, daß es durch Einwirkung des Stickstoffs bei höheren Temperaturen zur Umkristallisierung des Eisens kommt. Damit wird auch die Koordinationszahl der Metallatome in den einzelnen kristallographischen Oberflächen verändert. Es ist zu vermuten, daß die Bande  $1950\text{ cm}^{-1}$ , welche nur nach einer der CO-Zugabe vorangegangenen Reduktion des Katalysators im Wasserstrom beobachtet wurde, an solchen Atomen der Metalloberfläche entsteht, deren Koordinationszahl durch die Rekrystallisation verändert wird.

*Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Finanzierung des Aufenthaltes von Dr M. Rálek in unserem Institut. Zu Dank verpflichtet sind wir auch Prof. Dr R. Brill für die Unterstützung unserer Arbeit durch Sachmittel, insbesondere durch Zurverfügungstellung des IR-Spektrographen im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, und Diskussion unserer Resultate.*

#### LITERATUR

1. Blyholder G.: J. Chem. Phys. 36, 2036 (1962).
2. Eischens R. P., Pliskin W. A.: *Advances Catalysis*, Vol. X, p. 1. Academic Press, New York 1958.
3. Blyholder G., Neff L. D.: J. Phys. Chem. 66, 1464 (1962).
4. Blyholder G., Neff L. D.: J. Phys. Chem. 66, 1664 (1962).
5. Blyholder G.: *Proceedings of the Third International Congress on Catalysis*, p. 657. North Holland, Amsterdam 1965.
6. Pickering H. L., Eckstrom H. C.: J. Phys. Chem. 63, 512 (1959).
7. Gardner R. A., Petrucci R. H.: J. Am. Chem. Soc. 82, 5051 (1960).
8. Garland C. W., Lord R. C., Troiano P. F.: J. Phys. Chem. 69, 1195 (1965).
9. Eischens R. P., Francis S. A., Pliskin W. A.: J. Phys. Chem. 60, 194 (1956).

10. Yates J. T., Garland C. W.: *J. Phys. Chem.* **65**, 617 (1961).
11. O'Neill C. E., Yates D. J. C.: *J. Phys. Chem.* **65**, 901 (1961).
12. van Hardevel R., Hertog F.: *Fourth International Congress on Catalysis, Moskau 1968*. Preprint No 70.
13. Perri J. B.: *Discussions Faraday Soc.* **41**, 121 (1966).
14. Little L. H.: *Infrared Spectra of Adsorbed Species*. Academic Press, New, York 1966.
15. Blyholder G.: *J. Phys. Chem.* **68**, 2772 (1964).
16. Cukr M., Merta R., Adámek J., Ponec V.: *This Journal* **30**, 2682 (1965).
17. Garland C. W.: *J. Phys. Chem.* **63**, 1423 (1959).
18. Kölbel H., Rálek M., Jirů P.: *Z. Naturforsch.* **25a**, 670 (1970).
19. Brill R., Richter E. L., Ruch E.: *Angew. Chem.* **79**, 905 (1967).