

Temperatur nicht weiter zunehmen. Wachsende Temperatur bedingt eine Abnahme der Zahl der O_2^- -Zentren infolge Desorption, ohne daß die $Zn^{2+}_{zw} - O^{2-}$ -Zentren schon in die Reaktion eintreten, der Umsatz geht etwas zurück, die scheinbar negative Aktivierungsenergie erscheint. Ab $300^\circ C$ ist die Summe von thermischer und Lichtenergie genügend groß, daß jetzt $Zn^{2+}_{zw} - O^{2-}$ nach (10) reagiert. Der Umsatz nimmt mit steigender Temperatur zu, die Aktivierungsenergie ist 17 kcal/mol .

Wir danken der Zinkweiß-Forschungsgesellschaft, Oberhausen, für die Überlassung des ZnO , Herrn Dr. E. WALL für die Bestimmung der BET-Oberfläche, Herrn Dr. H. BRAND von der Beckman-Instruments GmbH, München, für die Erlaubnis, das UV-Spektrum auf einem Spektrometer der Firma aufzunehmen, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Sach- und Geldbeihilfen.

Einer von uns (F.S.) ist der Studienstiftung des deutschen Volkes sowie der Fritz-Thyssen-Stiftung, einer (M.V.) der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für Stipendien zu Dank verpflichtet.

Studium des Mechanismus der katalytischen CO-Oxydation an NiO mittels ^{18}O -markierter Reaktionspartner

Von L. KÜCHLER und E.-G. SCHLOSSER

Farbwerke Hoechst A.G., vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Höchst

(Z. Naturforschg. **19 a**, 54—58 [1964]; eingegangen am 1. Oktober 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Während der bei $240^\circ C$ stationär geführten Reaktion zwischen CO und O_2 (Mischungsverhältnis 1 : 2) an NiO als Katalysator wurde entweder eine $C^{18}O$ - oder eine $^{18}O_2/^{18}O^{16}O$ -Markierung gesetzt und die Übergangsfunktion sowohl des in beiden Fällen entstehenden $C^{18}O^{16}O$ als auch der Markierungen gemessen. Hieraus geht hervor, daß die eigentliche Reaktion mit chemisorbiertem Sauerstoff stattfindet und daß die Desorption von CO_2 nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Ob an der Reaktion auch chemisorbiertes CO beteiligt ist, kann nicht entschieden werden.

Die Oxydation von Kohlenmonoxyd mit Sauerstoff an Nickeloxyd als Katalysator ist schon oft und eingehend untersucht worden. Bei Temperaturen oberhalb $200^\circ C$ (Hochtemperaturbereich) und Sauerstoff-Überschuß verläuft die Reaktion nach der ersten Ordnung in bezug auf CO und der nullten Ordnung in bezug auf O_2 ^{1,2}. Dies allein genügt nicht, den Reaktionsmechanismus mit sämtlichen Teilschritten aufzuklären. So ist z. B. ein Reaktionsmechanismus denkbar, bei dem in einem die Reaktion einleitenden Schritt CO am Katalysator chemisorbiert wird, das im eigentlichen Reaktionsschritt mit auf den Katalysator auftreffendem gasförmigem O_2 reagiert, gefolgt von der Desorption des gebildeten CO_2 als Endschritt (Mechanismus I). Aus der beobachteten Reaktionsordnung folgt dann, daß die CO-Chemisorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein müßte. Bei einem zweiten möglichen Mechanismus wird Sauerstoff chemisorbiert, der im eigentlichen Reaktionsschritt mit gasförmigem CO

reagiert (Mechanismus II). Hier würde die beobachtete Reaktionsordnung verlangen, daß eine vom O_2 -Partialdruck unabhängige Belegung der Oberfläche mit chemisorbiertem Sauerstoff vorliegt, und daß die eigentliche Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist. Schließlich ist es möglich, daß sowohl Sauerstoff als auch CO chemisorbiert werden, und die eigentliche Reaktion zwischen den beiden chemisorbierten Ausgangsstoffen eintritt (Mechanismus III). Auch für diesen Mechanismus folgt aus der beobachteten Reaktionsordnung, daß die Sauerstoff-Belegung unabhängig vom O_2 -Partialdruck, die CO-Belegung dagegen proportional dem CO-Partialdruck sein müßte.

Chemisorptionsmessungen haben gezeigt, daß Sauerstoff rasch und in beträchtlichen, vom O_2 -Druck schwach abhängigen Mengen (Belegung 5 bis 12 O_2 -Moleküle je 100 NiO-Moleküle der Katalysatoroberfläche) als Elektronenakzeptor mit elektrovalen-

¹ G.-M. SCHWAB u. J. BLOCK, Z. Phys. Chem., N. F. **1**, 42 [1954].

² M. E. DRY u. F. S. STONE, Disc. Faraday Soc. **28**, 192 [1959].



ter Bindung an NiO fest chemisorbiert wird³⁻⁵. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Mechanismen II und III sind somit zwar gegeben, jedoch kann man auf Grund der Befunde über die Sauerstoff-Chemisorption nicht den Mechanismus I ganz ausschließen.

CO-Chemisorptionsmessungen an NiO sind ebenfalls ausgeführt worden, liefern jedoch bei Temperaturen oberhalb 200 °C wenig zuverlässige Resultate für die Chemisorptionsgeschwindigkeit und die chemisorbierte Menge, da bei Abwesenheit von Sauerstoff eine Reduktion des Katalysators nicht ausgeschlossen werden kann. Aus diesem Grund sind auch die sich teilweise widersprechenden Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen, denen zufolge CO entweder als Elektronendonator mit elektrovalenter Bindung oder mit kovalenter Bindung chemisorbiert wird, nicht beweisend.

Aus Leitfähigkeitsmessungen während der Reaktion schloß man ferner, daß

1. die stationäre Belegung des Katalysators mit chemisorbiertem Sauerstoff nicht wesentlich geringer als im Gleichgewicht bei Abwesenheit von CO ist,
2. die stationäre Belegung mit CO klein ist und somit
3. die Reaktion wahrscheinlich nach dem Mechanismus II, möglicherweise auch nach dem Mechanismus III verläuft^{5, 6}.

Jedoch kann auf Grund auch dieser Ergebnisse weder die direkte Beteiligung von gasförmigem Sauerstoff nach Mechanismus I ausgeschlossen werden noch wegen des nicht endgültig bekannten Ladungszustandes des chemisorbierten CO bei nicht reduzierten NiO zwischen Mechanismus II und III entschieden werden.

An Nickeloxyd, das mit einwertigen (Li⁺) bzw. mit 3-wertigen (Cr⁺³, Ga⁺³) Kationen dotiert war, wurden verschiedene Aktivierungsenergien der Reaktion gemessen, und zwar war die Aktivierungsenergie erhöht, wenn die Defektelektronenkonzentration im Katalysator durch die Dotierung herabgesetzt war und umgekehrt^{1, 2, 7, 8}. Unter der Annahme, daß CO als Elektronendonator chemisorbiert wird,

wurde daraus geschlossen, daß die Reaktion nach dem Mechanismus III abläuft und die CO-Chemisorption der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist¹. Aber auch dieser Schluß erwies sich, abgesehen von der ungenügend fundierten Annahme über den Ladungszustand des chemisorbierten CO, als nicht beweiskräftig. Spätere Messungen haben vor allem gezeigt, daß zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Defektelektronenkonzentration nicht der entsprechende Zusammenhang besteht, wie aus der Messung der Aktivierungsenergie allein erwartet worden war^{2, 8}. Es war nicht auszuschließen, daß der zuerst beobachtete Effekt einer Dotierung wenigstens zum Teil durch andere, von der Präparation der Katalysatoren herrührende Eigenschaften hervorgerufen wurde.

Schließlich konnten auch Versuche mit ¹⁴C-markiertem CO keine eindeutige Klärung des Reaktionsmechanismus herbeiführen⁹. Nach der Reaktion wurde zwar kein ¹⁴C-haltiges Gas auf der Katalysatoroberfläche gefunden, was auf den Mechanismus II hinweist, jedoch stehen diese Untersuchungen im Widerspruch zu CO₂-Chemisorptionsmessungen^{3, 7, 10}, die gezeigt haben, daß auch während der Reaktion die Oberfläche eine merkliche CO₂-Belegung aufweisen muß.

Um weiteres experimentelles Material zu gewinnen, wurden Versuche mit ¹⁸O-markierten Reaktionspartnern vorgenommen, und zwar wurde während einer stationär bei etwa 240 °C ablaufenden Reaktion zu einem bestimmten Zeitpunkt in einem der beiden Reaktionspartner eine ¹⁸O-Markierung gesetzt und die Übergangsfunktion gemessen, mit der diese Markierung im Reaktionsprodukt erscheint. In einer Kreislaufapparatur wurde ein Gemisch von CO und O₂ (im Verhältnis 1 : 2) mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit über den Katalysator geleitet und hinter dem Reaktionsgefäß das gebildete CO₂ ausgefroren. Das reagierende Gasgemisch hatte zunächst die natürliche Isotopenzusammensetzung. Nach etwa 5 min war die Reaktionsgeschwindigkeit konstant, so daß nun die Markierung gesetzt werden konnte. Danach wurden in Abständen von 8 bzw. 10 sec die Ausfrierfallen gewechselt und der Isotopengehalt in

³ R. P. MARCELLINI, R. E. RANC u. S. J. TEICHNER, Actes 2^{me} congr. intern. catalyse, Paris 1960, S. 289. Technip, Paris 1961.

⁴ H. GOSSEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **65**, 98 [1961].

⁵ A. BIELANSKI, J. DEREN, J. HABER u. J. SLOCZYŃSKI, Z. Phys. Chem., N. F. **24**, 345 [1960].

⁶ C. WAGNER u. K. HAUFFE, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **44**, 172 [1938].

⁷ H. J. GRABKE, Diplomarbeit, Hamburg 1960.

⁸ H. J. GRABKE, Dissertation, Münster 1962.

⁹ J. A. FEIGHAN u. K. A. KRIEGER, Actes 2^{me} congr. intern. catalyse, Paris 1960, S. 1027, Technip, Paris 1961.

¹⁰ E.-G. SCHLOSSER, unveröffentlicht.

den zeitlich aufeinanderfolgenden Fraktionen mit dem Massenspektrometer bestimmt (Einzelheiten unten).

Bei der Beurteilung der dabei gewonnenen Ergebnisse ist vor allem zu berücksichtigen, daß der scharfe Sprung der Markierung an der Einlaßstelle infolge der starken Vermischung in Strömungsrichtung in den Fällen, in denen das Reaktionsprodukt aufgefangen wurde, auch ohne Reaktion verwaschen ankam. Dieser Effekt wurde durch plötzlichen Zusatz von 1,5% CO₂ zu einem N₂-Strom ausgemessen. Abb. 1 zeigt, daß auch die mit Re-

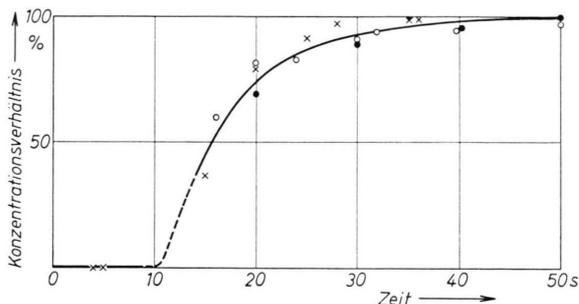


Abb. 1. Übergangsfunktion bei CO₂-Zusatz zum N₂-Strom (x) sowie Übergangsfunktionen der Isotopen-Markierung des Sauerstoffs (●) und des Kohlenmonoxyds (o), bezogen auf die vorgegebenen Konzentrationen.

aktion am Katalysator gewonnenen Übergangsfunktionen der *Isotopen-Markierung* sowohl des Sauerstoffs als auch des Kohlenmonoxyds innerhalb der Versuchsfehler die gleichen sind wie die bei CO₂-Zusatz zum N₂-Strom. Abb. 2 zeigt die be-

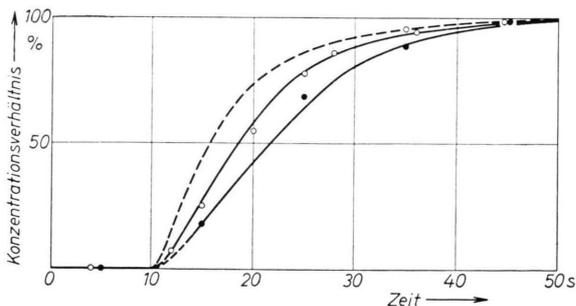


Abb. 2. Übergangsfunktionen des C¹⁸O¹⁶O bei Isotopenmarkierung des Sauerstoffs (●) und bei Isotopenmarkierung des Kohlenmonoxyds (o), bezogen auf die stationären Konzentrationen. Zum Vergleich ist die in Abb. 1 gewonnene Übergangsfunktion eingetragen (---).

obachteten Übergangsfunktionen, mit denen die Markierung im *Reaktionsprodukt* CO₂ erscheint. Hier zeigt sich ein geringer, aber doch außerhalb der Versuchsfehler liegender Unterschied, je nachdem, wel-

cher der Reaktionspartner markiert war. Bei einer Markierung des Kohlenmonoxyds ist bereits eine merkliche Verzögerung zu beobachten. Wenn dagegen der Sauerstoff markiert war, dann stellt sich der ¹⁸O-Gehalt im Kohlendioxyd noch langsamer ein.

Allein aus diesem qualitativen Befund können folgende Schlüsse bezüglich des Reaktionsmechanismus gezogen werden:

1. Die Desorption des Kohlendioxyds ist nicht der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt, denn in diesem Falle müßte der zeitliche Anstieg des C¹⁸O¹⁶O sowohl bei Markierung des Sauerstoffs als auch der bei Markierung des Kohlenmonoxyds im *gleichen* Maße verzögert erfolgen. Bei beiden Experimenten müßte dann nämlich in gleicher Weise nach dem Setzen der jeweiligen Markierung das noch adsorbierte C¹⁶O₂ desorbiert werden, bevor sich adsorbiertes C¹⁸O¹⁶O bilden kann und dieses im Reaktionsprodukt erscheint.

2. Der Reaktionsmechanismus I kann eindeutig ausgeschlossen werden. Bei Gültigkeit von Mechanismus I müßte der zeitliche Anstieg des C¹⁸O¹⁶O bei Markierung des Kohlenmonoxyds langsamer als bei Markierung des Sauerstoffs oder höchstens gleich schnell erfolgen. Das nach dem Setzen einer Kohlenmonoxyd-Markierung noch chemisorbierte C¹⁶O müßte nämlich zuerst abreagiert sein, bevor C¹⁸O chemisorbiert werden und reagieren kann; hingegen kann nach Mechanismus I bei Setzen einer Sauerstoff-Markierung eine derartige Verzögerung nicht auftreten.

3. Der merklich verlangsamte Anstieg des C¹⁸O¹⁶O bei Markierung des Sauerstoffs weist darauf hin, daß eine erhebliche Sauerstoffbelegung des Katalysators an der Reaktion *direkt* beteiligt ist. Aus den Kurven von Abb. 2 und der auf die Oberflächeneinheit bezogenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion ($5 \cdot 10^{-5}$ cm/s) kann man abschätzen, daß die Belegung während der Reaktion etwa 10 bis 15 O₂-Moleküle je 100 NiO-Moleküle der Oberfläche beträgt. Da dieser Wert größenordnungsmäßig mit dem bei Sauerstoff-Chemisorptionsmessungen gefundenen Gleichgewichtswert übereinstimmt, ist es naheliegend, anzunehmen, daß der gesamte chemisorbierte Sauerstoff an der Reaktion beteiligt ist, nicht dagegen Gitter-eigener Sauerstoff.

4. Die Versuchsergebnisse gestatten leider noch immer nicht, eine Entscheidung zwischen den Reaktionsmechanismen II und III zu fällen. Selbst wenn

es durch eine verfeinerte Versuchstechnik¹¹ gelänge, den Unterschied zwischen dem Anstieg des Isotopengehaltes im CO und im CO₂ bei Markierung des CO noch genauer zu erfassen, könnte nicht entschieden werden, ob diese Verzögerung durch die CO₂-Desorption oder durch eine CO-Chemisorption bedingt ist. Da der Unterschied zwischen den beiden Kurven auf alle Fälle geringer ist als der Unterschied im Verlauf des Isotopengehaltes im O₂ und im CO₂ bei Markierung des O₂, kann auch die CO₂-Belegung des Katalysators und eine etwaige CO-Belegung nur kleiner als die Belegung mit Sauerstoff sein. Bei extrem kleiner CO-Belegung werden übrigens die beiden Mechanismen II und III praktisch identisch.

5. Bei Markierung der Ausgangsstoffe wurden im Reaktionsprodukt nur außerordentlich kleine Mengen an C¹⁸O₂ gefunden, woraus hervorgeht, daß kein ¹⁶O-¹⁸O-Austausch auftritt, an dem CO oder CO₂ beteiligt ist.

Ausführung der Versuche

Herstellung von ¹⁸O-reichem Sauerstoff und Kohlenmonoxyd

Aus mit 91% ¹⁸O angereichertem Wasser (2 cm³) wurde der Sauerstoff durch Elektrolyse gewonnen. Hierzu wurde die in Abb. 3 dargestellte U-Rohr-Elektrolysezelle verwendet, mit der kleine Wassermengen elektrolisiert werden können ohne nennenswerte Verluste und

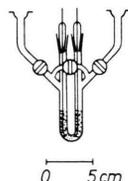


Abb. 3. Elektrolysezelle.

ohne daß eine Verdünnung des schweren Sauerstoffs mit leichtem Sauerstoff bzw. eine nennenswerte Vermischung mit Wasserstoff eintritt. Die Elektroden bestehen aus Pt-Draht und sind in Schliffstopfen eingeschmolzen; sie ragen von oben in die Schenkel der Zelle und reichen bis dicht an eine Glasfritte, die sich ganz unten in der Zelle befindet. Die Gasableitstutzen sind mit Absperrhähnen und Kugelschiffen zum Ansetzen der Zelle an

die Vorratskolben versehen. Die Zelle hat ferner eine absperrbare Verbindung zum Kurzschließen der Schenkel. Die Volumina der Vorratskolben zum Aufammeln von Wasserstoff und Sauerstoff haben das Verhältnis 2 : 1. Der Wasserstoff-Kolben ist mit einem Quecksilbermanometer verbunden, ferner sind absperrbare Stutzen zum Evakuieren der Kolben bzw. zum Einlassen kleiner Gasmengen und zum Ansetzen einer Toeplerpumpe an den Sauerstoff-Kolben vorhanden. Nach dem Einfüllen des mit 1% H₂SO₄ angesäuerten, mit ¹⁸O angereicherten Wassers durch einen der Schliffstopfen wurde bei offenem Kurzschluß und bei bis auf wenige °C gekühlter Zelle die Luft über dem Wasser rasch abgepumpt, sodann die Zelle gegen die Kolben abgesperrt und diese evakuiert. Anschließend wurde die Zelle wieder mit den Kolben verbunden und die gesamte Apparatur mit etwa 50 Torr N₂ gefüllt, sodann der Kurzschluß geschlossen und die Elektrolyse in Gang gesetzt. Bei Anlegen einer Gleichspannung von etwa 50 V betrug der Stromfluß durch die Zelle etwa 70 mA, und es konnten etwa 14 Ncm³/h Sauerstoff gewonnen werden. Während der Elektrolyse mußte die Zelle ständig mit Eis gekühlt werden, um den Wasserdampfdruck gering zu halten und die Joulesche Wärme abzuführen. Von Zeit zu Zeit mußten auf der Wasserstoffseite geringe Gasmengen abgepumpt bzw. zugegeben werden, um während der Elektrolyse entstehende kleine Druckdifferenzen zwischen den beiden Schenkeln der Zelle auszugleichen. Die Entfernung der geringen Wasserdampfmengen aus dem Sauerstoff erfolgte durch Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff.

Sehr reiner Elektrographit wurde in ¹⁸O-reichem Sauerstoff in einem auf 700 °C angeheizten Zirkondioxydrohr zu CO₂ verbrannt. Nachdem praktisch der gesamte Sauerstoff umgesetzt war, wurde die Temperatur auf 1000 °C erhöht¹² und bei dieser Temperatur das CO₂ innerhalb von 12 h durch wiederholtes Überleiten über den Graphit zum erheblichen Teil zu CO reduziert.

Herstellung des NiO-Katalysators

Das NiO wurde durch Zersetzen von basischem Nickelcarbonat (purissimum) gewonnen. Hierzu wurde die Ausgangssubstanz in einem Quarzgefäß mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit (100 °C/45 min) unter ständigem Evakuieren auf 840 °C gebracht und solange auf dieser Temperatur gehalten, bis keine Gasabgabe mehr festzustellen war. Dann wurde die Probe im Vakuum auf 500 °C abgekühlt, mit 300 Torr Sauerstoff beschickt und 20 h darin belassen. Nach dem Abkühlen im Sauerstoff wurde das NiO an Luft gebracht und zu

¹¹ Durch Verkleinerung des Apparatevolumens, Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit und Verkürzung der Zeitintervalle für die Probenentnahme wäre eine Steigerung der Auswertegenauigkeit erreichbar. Eine noch bessere zeitliche Auflösung könnte durch direkte, kontinuierliche Einströmung des Reaktionsproduktes in ein Massenspektrometer, das auf die Masse 46 eingestellt ist, und Registrierung des zeitlichen Verlaufs der C¹⁸O¹⁶O-Konzentration erreicht werden.

¹² Beim ersten Versuch, auf diese Weise ¹⁸O-reiches CO herzustellen, war die Temperatur auf 1300 °C erhöht worden. Es mußte aber festgestellt werden, daß bei dieser Temperatur bereits ein erheblicher Sauerstoff-Austausch mit dem im Zirkondioxyd vorhandenen Sauerstoff natürlichen Isotopengemischs eintrat und daher der ¹⁸O-Gehalt vermindert wurde. Bei 1000 °C blieb dieser Effekt in tragbaren Grenzen.

Tabletten verpreßt; diese wurden im Mörser wieder vorsichtig zerkleinert und dann eine Fraktion von 0,3 bis 1 mm Korndurchmesser ausgesiebt. Diese Fraktion wurde nochmals im Vakuum auf 500 °C erhitzt und 5 h lang 300 Torr Sauerstoff ausgesetzt. Nach dem Abkühlen in Sauerstoff wurde das NiO an Luft gebracht. BET-Messungen ergaben eine spezifische Oberfläche des Katalysators von 4,2 m²/g. Unmittelbar vor der Verwendung des Katalysators wurde er bei Reaktionstemperatur jeweils 2 h lang im Vakuum ausgeheizt.

Reaktionskinetische Messungen

Die Umlaufapparatur (s. Abb. 4) enthält zwei Kolben, von denen der eine (V₁, etwa 7 l Inhalt) zur Aufnahme des mit Stickstoff verdünnten CO-O₂-Gemisches von natürlicher Isotopenzusammensetzung ($p_{\text{CO}} = 50$ Torr, $p_{\text{O}_2} = 100$ Torr, $p_{\text{N}_2} = 90$ Torr), der andere (V₂, etwa 2 l Inhalt) zur Aufnahme eines gleichartigen Gemisches dient, in dem entweder der Sauerstoff oder das

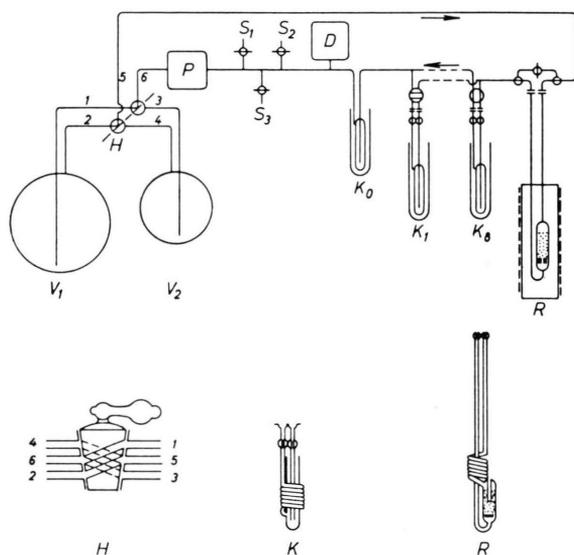


Abb. 4. Umlaufapparatur.

Kohlenmonoxyd mit ¹⁸O markiert ist. Über den Spezialhahn H kann wahlweise der eine oder andere Kolben in den Umlauf geschaltet werden. Das Gasgemisch strömt, gefördert durch eine Umwälzpumpe (P) (Tandem-Balgpumpe), mit einer Geschwindigkeit von 8 cm³/s über eine Kapillarleitung zunächst durch die Reaktionszelle (R), dann durch die jeweils eingeschaltete Ausfrierfalle (K₁ bis K₈) (die anderen Ausfrier-

fallen sind abgeschaltet) und schließlich über eine weitere, zur Gasreinigung eingebaute Ausfrierfalle (K₀) zurück zum Ausgangskolben; sämtliche Ausfrierfallen sind mit flüssigem Sauerstoff gekühlt. Zur Einstellung der Gas-Partialdrucke und zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit über die Druckabnahme dient ein Drucktransmitter (D) mit Schreiber. Die Stutzen (S₁ bis S₃) dienen zum Evakuieren der Apparatur, sowie zum Füllen und Entleeren, wofür bei den markierten Gasen eine TOEPLER-Pumpe verwendet wurde.

Die Reaktionszelle hat nur ein geringes Totvolumen; das Reaktionsgemisch durchströmt nach Passieren einer Aufheizstrecke die auf einer Fritte ruhende Katalysator-schüttung (1 g NiO, zur Verbesserung der Wärmeabführung gemischt mit feinen Glaskugeln); die im Katalysator herrschende Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen. Die Reaktionszelle ist außerdem zum Einbringen der Gase in die Apparatur abschließbar, kann durch eine Überbrückung kurzgeschlossen und ferner zum Einfüllen des Katalysators von der Apparatur abgetrennt werden. Die Ausfrierfallen sind ebenfalls klein und haben alle das gleiche Volumen; sie enthalten eine Vorkühlzone, einen Hauptkühler und eine Nachkühlstrecke. Die Fallen K₁ bis K₈ sind außerdem abschließbar und können zur Durchführung der Analyse von der Apparatur abgetrennt werden.

Bei dem ersten Versuch mit markiertem Sauerstoff enthielt der eingesetzte Sauerstoff etwa zu 70% das Isotop ¹⁸O, und beim ersten Versuch mit markiertem Kohlenmonoxyd betrug der Anteil des C¹⁸O etwa 50% des eingesetzten Kohlenmonoxyds. Da für die folgenden Versuche das beim jeweils vorausgehenden Versuch übriggebliebene nichtreagierte Gemisch nach Reinigung durch nochmaliges Ausfrieren wieder verwendet wurde, waren die Markierungskonzentrationen von Versuch zu Versuch geringer infolge der Vermischung mit nichtmarkiertem Gas sowie infolge der Gasverluste durch die Reaktion und das wiederholte Umfüllen. Nach jeweils 7 bis 8 Versuchen war die Markierung kleiner als 10%, worauf die Versuchsreihen wegen zu geringer Meßgenauigkeit abgebrochen wurden.

Die in Abb. 1 und 2 eingetragenen Meßpunkte sind die Mittelwerte von 5 bis 7 solcher Einzelversuche, die sich durch die Markierungskonzentration unterscheiden; diese Mittelwerte sind mit einem mittleren Fehler von ± 7% behaftet. Zur Mittelwertbildung mitverwendet wurden auch die (insgesamt 5) Versuche, die bei 210 bzw. 270 °C ausgeführt wurden, da in diesem Bereich ein Einfluß der Temperatur, der außerhalb der Versuchsfehler lag, nicht festgestellt werden konnte.