$V_2O_5-\alpha-Al_2O_3$ (1 mol%) 0.2 g, 流速 62.7 cc/min,
 $P_{O_2}=121\text{ mmHg}$,
 □: 425°C, △: 450°C, ○: 475°C

図 6 $V_2O_5-\alpha-Al_2O_3$ (1 mol%) 触媒による CO 酸化
 $1/V_O \sim 1/P_{CO}$ の plot

表 5 $V_2O_5-MoO_3$ (1 mol%), $V_2O_5-\alpha-Al_2O_3$ (1 mol%)
 触媒に対する k', K_{CO}, k の値

触 媒	温度 (°C)	k'	K_{CO} (1/mmHg)	$k\left(\frac{\text{cc}}{\text{g}\cdot\text{min}}\right)$
$V_2O_5-MoO_3$	390	6.05	1.28×10^{-2}	12.9
	415	10.5	1.01×10^{-2}	25.2
	440	16.9	8.00×10^{-3}	45.6
$V_2O_5-\alpha-Al_2O_3$	425	9.82	1.98×10^{-2}	32.5
	450	15.3	1.35×10^{-2}	62.3
	475	23.6	9.62×10^{-3}	118

$$\left. \begin{aligned}
 &V_2O_5-MoO_3(1\text{ mol}\%); \\
 &K_{CO}=1.87 \times 10^{-5} e^{8600/RT} (1/\text{mmHg}), \\
 &q_{CO}=8.60 \text{ kcal/mol} \\
 &V_2O_5-\alpha-Al_2O_3(1\text{ mol}\%); \\
 &K_{CO}=3.19 \times 10^{-7} e^{15300/RT} (1/\text{mmHg}), \\
 &q_{CO}=15.3 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

の関係式がえられる。

一方 $V_2O_5-MoO_3$ (1 mol%), $V_2O_5-\alpha-Al_2O_3$ (1 mol%) 触媒に
 対する酸素の吸着平衡定数 K_O はさきの吸着実験から表 2 に与え
 られており、この値と k' の値から表面反応速度定数 k , 活性化熱
 E がつぎのように算出される。

$$\left. \begin{aligned}
 &V_2O_5-MoO_3(1\text{ mol}\%); \\
 &k=3.33 \times 10^8 e^{-22400/RT} (\text{cc/g}\cdot\text{min}), \\
 &E=22.4 \text{ kcal/mol} \\
 &V_2O_5-\alpha-Al_2O_3(1\text{ mol}\%); \\
 &k=4.94 \times 10^9 e^{-26100/RT} (\text{cc/g}\cdot\text{min}), \\
 &E=26.1 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

このようにして求められた q_O, q_{CO}, K_O, K_{CO} の値を用いて
 (12') 式により一酸化炭素酸化の見かけの活性化熱 E_A を計算し
 た結果は表 6 に示したが、これらは $\log V_O \sim 1/T$ の作図から求
 めた E_A に近い値を示している。

表 6 $V_2O_5-MoO_3$ (1 mol%), $V_2O_5-\alpha-Al_2O_3$ (1 mol%)
 触媒による一酸化炭素酸化の見かけの活性化熱 E_A

触 媒	P_{O_2} (mmHg)	P_{CO} (mmHg)	$E_{A\text{ obs}}$ (kcal/mol)	$E_{A\text{ calcs}}$ (kcal/mol)
$V_2O_5-MoO_3$ (1 mol%)	121	76	14.5	13.1
	"	152	15.7	14.6
	"	304	16.0	15.9
$V_2O_5-\alpha-Al_2O_3$ (1 mol%)	121	76	12.1	10.0
	"	152	12.6	12.5
	"	304	13.7	14.5

以上の取り扱いで明らかなように酸化モリブデン(Ⅵ), α -酸化
 アルミニウムを添加した触媒では表面反応の活性化熱 E が酸化バ
 ナジウム(Ⅴ)単独の場合の値に比較してそれぞれ 6.0 kcal/mol,
 2.3 kcal/mol 減少していることがわかる。したがって酸化バナ
 ジウムに対する少量の酸化モリブデン(Ⅵ), α -酸化アルミニウム
 の作用についてはつぎのように考えることができる。すなわち酸
 化モリブデン(Ⅵ)の添加は酸素、一酸化炭素の吸着熱が酸化バ
 ナジウム(Ⅴ)単独に対するものよりやや小さい方向に作用して
 いることから θ_O, θ_{CO} の減少をきたすが、表面反応の過程の活
 性化熱のかなりの低下がそれを十分におぎなって助触媒として有
 効に働いているわけである。一方 α -酸化アルミニウムの添加で
 は一酸化炭素、酸素の吸着熱が増すことにより θ_O, θ_{CO} の増加
 をきたし、また表面反応の過程の少量の活性化熱の低下と相まっ
 て助触媒作用を営んでいるとみることができよう。

(1955 年 4 月, 日本化学会第 8 年会; 1956 年 4 月, 触媒化学討
 論会講演)

酸素、一酸化炭素、炭酸ガスの吸着にともなう酸化バナジウム (V)

の電気伝導度の変化

(昭 和 35 年 2 月 20 日 受 理)

多 羅 間 公 雄†・寺 西 士 一 郎†・服 部 研 太 郎†・安 井 昭 夫††

触媒へのガス吸着の機構を明らかにする目的で、酸素、一酸化炭素、炭酸ガス導入にともなう酸化バナジウム (V) の電気伝導
 度の変化を追跡した。酸素導入にともなう酸化バナジウム (V) の伝導度 (σ) は減少し、その減少速度は酸素吸着初期においては、
 $-d\sigma/dt=k(\sigma-\sigma_e)$ の関係式で表わされ、また k と酸素圧力 p との間には Langmuir 型の関係が存在することが見いだされ
 た。一酸化炭素の導入にともなう伝導度は増加し、またこの変化が非可逆的であること、および吸着初期の伝導度の増加は、
 $d\sigma/dt=k(\sigma_e-\sigma)$ で表わされることが見いだされた。炭酸ガス導入にともなう伝導度は減少し、またこの変化はきわめて小
 さく、これは吸着量のきわめて少ないためであることが、吸着実験からも確かめられた。また炭酸ガス導入にともなう伝導度の変
 化の方向は振動容量法による表面電位の測定結果とも定性的に一致した。

† 京都大学工学部燃料化学教室, 京都市左京区吉田

†† 現在倉敷レイヨン株式会社, 倉敷市酒津

1 緒 論

金属酸化物触媒の作用を物性論的な立場から検討しようとする試みが種々なされているが, これらの中で触媒の電気伝導度, ガス吸着にともなう伝導度の変化の測定を行なうことにより触媒活性の本質, 反応機構の究明に役立てようとする努力がなされている。

酸化バナジウム(V)についてのこの方面の研究としては, その電気伝導度を測定した報文^{2)~6)}は二, 三みられるが, 触媒活性との関連性を明らかにする目的で行なわれたものはない。

われわれは酸化バナジウム(V)触媒についてその物理的, 化学的諸性質と触媒作用の関連性についてくわしく検討する目的で一連の研究⁷⁾を行なっており, 前報⁸⁾では酸化バナジウム(V)単独, および少量の不純物(MoO_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)添加触媒による一酸化炭素酸化機構について速度論的に研究した結果を報告したが, 本報では酸化バナジウム(V)単独触媒による酸素, 一酸化炭素, 炭酸ガスのガス導入にともなう酸化バナジウム(V)の電気伝導度の変化を追跡することにより, 触媒の表面状態, ガス吸着機構について検討を加えた。

2 試料および実験法

実験に使用した酸化バナジウム(V)試料は精製したバナジン酸アンモニウムを, 450°C で3時間加熱分解してつくったものでその表面積は $2.57\text{ m}^2/\text{g}$ であった(炭酸ガスを用いて -78°C で BET 法により測定)。

粉体の電気伝導度の測定には Griffith ら⁹⁾が用いたものと類似の装置によった。両白金電極 (2.5 cm^2) 間に酸化バナジウム(V) 1 g を挿入し, 一定荷重 (50 g)の錘を加え, ブリッジを組むことにより伝導度の測定を行なった。粉体試料はいったん 550°C で2時間真空中で加熱することにより再現性のある安定な抵抗測定試料となった。

酸素, 一酸化炭素, 炭酸ガスなどのガス吸着にともなう伝導度の変化の測定には, 容器を $1 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$ に引き, これに一定圧力のガスを導入し, 時間的に抵抗値の変化を直流ブリッジで測定した。このときガス吸着にともなう圧力変化はきわめて小さく, このためとくに圧力変化の測定は行なわなかった。

酸素, 一酸化炭素, 炭酸ガスはそれぞれ常法により精製したものをを用いた。

3 実験結果および考察

3.1 酸化バナジウム(V)の電気伝導度

酸化バナジウム(V)の空気中ならびに真空中($1 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$)における伝導度と温度の関係は図1に示した。測定値はいずれも高温側より温度を下げた場合, すなわち, 冷却曲線に対応するも

1: in Vacuum ($1 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$), 2: in air

図1 V_2O_5 の電気伝導度 $\log \sigma \sim 1/T$ のplot

のであり, この方法による粉体の抵抗値はその再現性が良好であった。

伝導度 σ と温度との関係は,

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

σ_0 : 定数

で与えられる。空気中における測定結果では $\log \sigma \sim 1/T$ の関係は二つの直線部分からなっている。また高温域の伝導の活性化熱は低温域のその約 $1/2$ に等しい。多数の凍結した伝導中心をもつ半導体では上記の現象に類似の挙動を示すことが Nijboer¹⁰⁾の理論から予想されるが, われわれの用いた試料は高温処理のためこのような状態にあると考えられる。低温域, 高温域における伝導の活性化熱, 臨界温度 T_c は表1に示した。

表1 酸化バナジウム(V)の電気伝導度の活性化熱 E_a

試料	高温域 ($>350^\circ\text{C}$)	低温域 ($<350^\circ\text{C}$)	$T_c (^\circ\text{C})$
V_2O_5	0.090 eV	0.175 eV	350

真空中 ($1 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$)における伝導度は図1から明らかのように, 酸素圧力の減少にともなって伝導度は増加し, n 型半導体の特徴を示している。この場合の伝導の活性化熱は空気中のそれとほぼ同一で, またこの低温域の E_a は単結晶を用いて測定された Boros²⁾の値 0.2 eV と大体一致している。

3.2 酸素吸着にともなう伝導度の変化

一定圧力の酸素を導入したときの伝導度の変化は図2, 3に一部示した。酸素導入にともなって酸化バナジウム(V)の伝導度は減少するが, これは酸素が電子受容体となっていることを示すものである。またこのときの伝導度の変化の過程は可逆的で, 実験終了後真空中に排気することによりもとの伝導度の値にもどった。図2にも示したように比較的低温度 (384°C)においては抵抗変化 ΔR と時間との関係は, 吸着初期における比較的急激な変化の部分, つづいて直線的に変化する部分, および抵抗値の変化の少ない準平衡状態に達した部分からなっている。温度が上昇するにしたがって上記の直線部分に相当する期間が短くなる傾向を示した。吸着初期の部分はいずれの温度でも,

$$-\frac{d\sigma}{dt} = k(\sigma - \sigma_e) \quad (2)$$

10) B. R. A. Nijboer, *Proc. Phys. Soc.* **51**, 575 (1939).

1) たとえば T. J. Gray, P. W. Darby, *J. Phys. Chem.* **60**, 201 (1956).

2) J. Boros, *Z. Phys.* **126**, 721 (1949).

3) B. M. Hoxbbery, M. S. Somminski, *Chem. Abst.* **32**, 1644(1938).

4) 河口, 日化 **75**, 94, 835 (1954).

5) 河口, 硫酸 **7**, 403 (1954).

6) H. Clark, D. J. Berets, *Advances in Catalysis* **9**, 204 (1957).

7) 多羅間, 寺西, 安井, 服部, “昭和31年度触媒化学討論会講演集”, p. 52 (1956); 多羅間, 寺西, 安井, 工化 **80**, 1222 (1957).

8) 多羅間, 寺西, 安井, 日化 **81**, 1034(1960).

9) R. H. Griffith, P. R. Chapman, J. D. F. Marsh, *Proc. Roy. Soc. A* **224**, 412 (1954).

1: 27.4mmHg, 2: 13.0mmHg, 3: 6.6mmHg
 図 2 酸素吸着にともなう V_2O_5 の抵抗変化 $\Delta R(\Omega)$
 (温度 384°C)

1: 19.3mmHg, 2: 8.9mmHg, 3: 4.0mmHg, 4: 2.0mmHg,
 図 3 酸素吸着にともなう V_2O_5 の抵抗変化 $\Delta R(\Omega)$
 (温度 448°C)

1: 2.0mmHg, 2: 8.9mmHg, 3: 19.3mmHg
 図 4 酸素吸着にともなう V_2O_5 の伝導度の変化
 (温度 448°C) $\log(\sigma - \sigma_e) \sim t$ の plot

$$\ln(\sigma - \sigma_e) = \ln(\sigma_0 - \sigma_e) - kt \quad (2')$$

σ_e : 準平衡時における伝導度
 σ_0 : $t=0$ における伝導度

なる関係式を満足している。図 4 は (2') 式にしたがって $\ln(\sigma - \sigma_e)$ と t との関係を示したものである。この直線の傾きから k が求められる。

図 5 はこのようにして求められた k の値と酸素圧力との関係を示したものである。 k と P_{O_2} の間には Langmuir Isotherm に類似した関係、すなわち $1/k$ と $1/P_{O_2}$ との作図に直線関係の存在することが見いだされた (P_{O_2} 酸素の圧力 4~32mmHg の範囲)。

1: 418°C, 2: 448°C, 3: 452°C, 4: 384°C
 図 5 酸素吸着にともなう V_2O_5 の伝導度の変化
 $k \sim P_{O_2}$ の関係

3.3 一酸化炭素吸着にともなう伝導度の変化

一酸化炭素導入にともなう伝導度の変化は図 6 に一部示した。このとき一酸化炭素の吸着にともなって伝導度は増加するが、実験終了後装置を真空中に引いても伝導度は変わらず、もとの値にもどらない。すなわち一酸化炭素吸着による伝導度の変化は非可逆的である。このことは吸着した一酸化炭素が粉体表面で安定な化学結合をつくっているか、表面酸素と反応して炭酸ガスとなり脱離したためと考えられる。

1: 19.0mmHg, 2: 9.0mmHg, 3: 4.3mmHg
 図 6 一酸化炭素吸着にともなう V_2O_5 の伝導度の変化(温度 442°C)

吸着初期の部分については酸素吸着の場合と同様に、

$$\frac{d\sigma}{dt} = k(\sigma_e - \sigma) \quad (3)$$

σ_e : 準平衡時における伝導度

(3) 式が適用される。図 7 は (3) 式を積分した式による

○: 4.3mmHg, □: 9.0mmHg, △: 19.0mmHg

図7 一酸化炭素吸着にともなう V_2O_5 の伝導度の変化 (温度 442°C) $\log(\sigma_e - \sigma) \sim t$ の plot

$\log(\sigma_e - \sigma)$ と t との関係を示したものである。この直線の傾きから k が算出されるが、各温度において k と P_{CO} との関係を示したのが図8である。同図から明らかなように k の温度による変化はわずかであり、また P_{CO} との関係も測定圧力範囲ではほぼ一定であるが、 P_{CO} の小さい部分では k は漸次低下する傾向がある (442°C)。

○: 442°C , △: 426°C , □: 380°C

図8 一酸化炭素吸着にともなう V_2O_5 の伝導度の変化 $k \sim P_{CO}$ の関係

3.4 炭酸ガス吸着にともなう伝導度の変化

炭酸ガス導入にともなう伝導度の変化は表2に示した。

表2 炭酸ガス吸着による抵抗値の変化

温度 ($^\circ\text{C}$)	P_{CO_2} (mmHg)	$\Delta R(\Omega)$ ($\Delta R = R_f - R_i^{(a)}$)
456	23.9	+2.5
"	22.2	+2.2
"	16.5	+0.7
396	36.5	+1.7
	20.0	+0.8

注 a) R_f , R_i はそれぞれ最終と最初の抵抗値 R を示す。

この場合伝導度の変化はきわめて少ないが、炭酸ガス吸着にともなう伝導度は減少する。すなわち炭酸ガスは電子受容体になっていることを示すもので、このことは振動容量法による炭酸ガス吸着にともなう表面電位変化の方向からも確かめることができた。別に酸化バナジウム (V) に対する炭酸ガスの吸着を測定し

たところ、伝導度の測定条件下の温度範囲では、炭酸ガスの吸着はほとんど起らず、これは上記の伝導度に対する変化がきわめて少ないことと定性的に一致している。

3.5 酸素, 一酸化炭素, 炭酸ガスの吸着機構

酸化バナジウム (V) に対する酸素の吸着は解離吸着であることが前報¹¹⁾の吸着実験から明らかにされたが、このことと上述の酸素吸着にともなう伝導度が減少する模様から、吸着の機構としてつぎのようなものが考えられる。

まず (4) 式のように酸素分子が表面に物理吸着に近い形で吸着するが、この過程はきわめて早く平衡状態になる。ついで $O_2^-(ad)$ は解離して O^- イオンとなる。この吸着分子の解離が律速段階とすると、酸素吸着による伝導度の変化は、

$$\frac{d\sigma}{dt} = k'[O_2^-(ad)][\sigma_e - \sigma] \quad (6)$$

(6) 式で表わされる。

$$[O_2^-(ad)] = \frac{SK_1P_{O_2}}{1 + K_1 \cdot P_{O_2}} \quad (7)$$

K_1 : 平衡定数

S : 有効吸着表面積 (最大吸着可能量)

(7) 式の関係をも (6) 式に代入して、

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\sigma}{dt} &= k(\sigma_e - \sigma) \\ k &= \frac{k'K_1 \cdot P_{O_2} S}{1 + K_1 \cdot P_{O_2}} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

(8) 式が得られ、これから $\log(\sigma - \sigma_e) \sim t$ の直線関係および k と P_{O_2} との間に Langmuir 型の関係があるという実験結果を説明することができる。

一酸化炭素吸着では吸着により伝導度は増加し、またこの過程が非可逆的であることから考えて吸着一酸化炭素は一部炭酸ガスとして脱離するが、一部は表面で安定な CO_3^{2-} をつくるとも考えられる¹¹⁾。ところで一酸化炭素吸着の機構として、

または、

$O^{2-}(L)$: 表面の格子点 O^{2-} イオン

$[O_v^{2+}]$: 酸素原子の抜けた anion vacancy

を考え (10) 式が律速段階とすれば吸着による伝導度の変化は、

$$\frac{d\sigma}{dt} = k'[CO(ad)][\sigma_e - \sigma] \quad (11)$$

となり酸素吸着の場合と同様に吸着による伝導度の変化を説明することができる。

炭酸ガスについては吸着により伝導度がわずかに減少することから酸素の場合と同じく単に電子受容体として働いているのであろう。

本研究の費用の一部は文部省科学研究助成金によった。

(1955 年 4 月, 日本化学会第 8 年会講演)

11) W. E. Garner, T. J. Gray, F. S. Stone, *Discuss. Faraday Soc.* 8, 246 (1950).

VII. Structural Viscosity and Spinnability. Part. 3

(pp. 1020~1025)

The spinnability and structural viscosity of acetyl cellulose (15, 20, 21, 24, 25%)-acetone-water mixtures are investigated. The conclusion is the same as the previous one (VI), *i. e.*, the spinnability of the solutions (20, 21, 24, 25%) depends mainly on the viscoelastic relaxation phenomena. But the spinnability of 15% solution is in the mediate region between the viscous flow and the relaxation phenomena, because the relaxation time of 15% solution is smaller (10^{-2} ~ 10^{-3} sec.) than the others (10^{-1} ~ 10^{-2} sec.). The results obtained in VI and VII show that the elementary process of spinning in the authors' experiment has the characteristic period of order of 10^{-2} sec., though it is much smaller than the actual interval of spinning (spinning length/spinning velocity~1 sec.).

Faculty of Science, Niigata University; Niigata-shi, Niigata, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1025~1028 (1960)

NMR Study on the Solvent Effect of the Fatty Acid-Aromatic Compound System

by Hiroshi SHIMIZU

The dilution shifts of the proton magnetic resonance of the fatty acid-benzene and fatty acid-pyridine systems were measured. The fatty acids used in this experiment were acetic acid, dichloroacetic acid, propionic acid, *n*-butyric acid, *iso*-butyric acid, and *iso*-valeric acid. From the results of the experiment, it was found that; (1) a sort of bond was formed between the π electron in the benzene ring and the methyl hydrogen of the fatty acid, (2) the strength of this bond seemed to depend on the chemical activity of the methyl hydrogen, (3) in the system of a basic solvent such as pyridine, the active methyl hydrogen was considered to behave as a weak acid, (4) $\pi\cdots\text{H-O}$ type bond was found to be formed between the carboxylic hydrogen and the π electron system, (5) benzene was found to behave as a polar solvent for the fatty acid, (6) the fatty acids except dichloroacetic acid depolymerized stepwise as polymer→dimer→monomer when diluted by benzene, however, dichloroacetic acid depolymerized monomer in one step, and (7) the signals of β , γ -hydrogens of the pyridine molecule showed the lower field shifts of the magnitude of 0.6~0.85 p. p. m., whereas those of α -hydrogen did not show such a large shift. This phenomenon can be attributed to the change of the electronic distribution in the pyridine molecule due to the formation of the $\text{N}\cdots\text{H-O}$ bond.

Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo; Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1028~1034 (1960)

Characteristic Frequencies in the Infrared Spectra of Orthoaliphatic Acid Esters

by Kenkichi NUKADA

Infrared spectra of compounds having C(OR)_3 skeleton (trimethyl orthoformate, trimethyl orthoacetate, trimethyl ortho-*n*-valerate, triethyl orthoformate, tri-*n*-butyl orthoformate and triethyl orthopropionate) were obtained in LiF and NaCl prism regions. From the comparison of these spectra with each others, vibrational modes of

functional groups were assigned as follows in liquid state: $2996\pm 3\text{ cm}^{-1}$ (CH_3O , CH_3 asym. stretch.), $2979\pm 2\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, CH_3 asym. stretch.), 2960 cm^{-1} ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ C-O, $n=2,3$, CH_3 asym. stretch.), $2943\pm 5\text{ cm}^{-1}$ (CH_3O), $2933\pm 1\text{ cm}^{-1}$ (C-O- CH_2 , CH_2 asym. stretch.), $2881\pm 8\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ C-O, $n=1,2,3$, CH_3 sym. stretch.), $2838\pm 1\text{ cm}^{-1}$ (CH_3O), $1455\pm 22\text{ cm}^{-1}$ (CH_3 asym. deform.), $1369\pm 16\text{ cm}^{-1}$ (CH_3 sym. deform. CH_2 scissoring and wag., and CH deform.), $1342\sim 1258\text{ cm}^{-1}$ (CH_2 wag. and twist.), 1230 ± 9 , $1170\sim 1100$ and $1070\sim 1035\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C}(\text{OCH}_3)_3$ skeletal), $1100\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ ($\text{HC}(\text{OCH}_2)_3$ skeletal), 1050 and $1010\sim 980\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_2)_3$ skeletal), $903\pm 23\text{ cm}^{-1}$ (CH_3O , CH_3 rocking) and below 890 cm^{-1} (CH_2 rocking). This assignment is consistent with that of formals and acetals discussed in the preceding paper.

The Government Chemical Industrial Research Institute of Tokyo; Shibuya-ku, Tokyo, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1034~1038 (1960)

Oxidation Mechanism of Carbon Monoxide on V_2O_5 Catalysts

by Kimio TARAMA, Shiichiro TERANISHI and Teruo YASUI

A kinetic investigation was conducted on the V_2O_5 -catalysed oxidation of carbon monoxide and on the promotor action of MoO_3 and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on the catalyst. The adsorption isotherms of oxygen on the catalyst satisfied the Langmuir's equation of dissociative adsorption, and values of 20.3, 15.3 and 22.7 kcal./mol. were obtained for the heat of adsorption for oxygen on V_2O_5 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ (1 mol.%), and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1 mol.%) respectively. The rate-determining step in the oxidation was found to be the surface reaction between the adsorbed carbon monoxide and the adsorbed oxygen. Values of 28.4, 22.4 and 26.1 kcal/mol. were obtained for the activation energy of this process on V_2O_5 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectively. The results, being kinetically analyzed, showed that the promotor action of MoO_3 on V_2O_5 consisted in the decrease in the activation energy of surface reaction, and that addition of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on V_2O_5 increased θ_{CO} , $\theta_{\text{O}}(\theta_{\text{CO}}$, θ_{O} are defined as fraction of surface covered by adsorbed carbon monoxide and oxygen respectively) and made the activation energy of the surface reaction slightly lower.

Department of Fuel Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University; Sakyo-ku, Kyoto, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1038~1041 (1960)

Changes of Electric Conductivity of V_2O_5 Accompanied with Adsorption of Oxygen, Carbon Monoxide and Carbon Dioxide

by Kimio TARAMA, Shiichiro TERANISHI, Kentaro HATTORI and Teruo YASUI

The changes of electric conductivity of V_2O_5 accompanied with the adsorption of oxygen, carbon monoxide and carbon dioxide were measured to elucidate the adsorption processes of these gases. The conductivity of V_2O_5 decreased as the adsorption of oxygen proceeded, and it was found that the rate of this initial process satisfied the equation $-\text{d}\sigma/\text{d}t = (k\sigma - \sigma_e)$ and that the linear relation existed between $1/k$ and $1/p$ (p ; oxygen pressure). On the other hand, the conductivity increased

for the adsorption of carbon monoxide. The experimental results showed that this adsorption belonged to an irreversible process and that the rate to this initial process satisfied the equation $\frac{d\sigma}{dt} = k(\sigma_0 - \sigma)$. The conductivity of V_2O_5 decreased as the adsorption of carbon dioxide proceeded. In this case only a very little change was observed, and this is attributed to the small amount of carbon dioxide to be adsorbed. The surface potential of V_2O_5 was measured by the vibrating condenser method to follow the adsorption process of carbon dioxide. The change in the surface potential was found to be of the same sign as that in the conductivity.

Department of Fuel Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1042~1047 (1960)

Infrared Spectra of *tert*-Butanol and its Deuterium Substituted Derivatives

by Chizuko TANAKA

The infrared spectra of *tert*-butanol $(CH_3)_3COH$ and its deuterium substituted derivatives $(CH_3)_3COD$, $(CD_3)_3COH$, $(CD_3)_3COD$ have been observed in the liquid and gaseous states, and the Raman spectra of $(CH_3)_3COH$ and $(CD_3)_3COH$ have been observed in the liquid state. From these data, an assignment of the observed bands has been made to the normal modes of *tert*-butanol, and the result is in good agreement with the requirements of the product rule. On the deuteration of a hydroxyl group of *tert*-butanol, bands at 1330 and 1140 cm^{-1} of gaseous $(CH_3)_3COH$ disappear and new bands appear at 1250 and 876 cm^{-1} . Similar changes in the spectrum are observed on the deuteration of $(CD_3)_3COH$. The bands at 876 and 1250 cm^{-1} of gaseous $(CH_3)_3COD$ have been assigned respectively to the in-plane $\delta(OD)$ vibration and to one of the skeletal stretching vibrations. It has been concluded that the in-plane $\delta(OH)$ mode of *tert*-butanol $(CH_3)_3COH$ is coupled with one of the ν (skeletal) modes, giving rise to the two mixed vibrations with the frequencies 1330 and 1140 cm^{-1} .

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1047~1049 (1960)

Difference between Anionic and Cationic Surfactants in Electroconductivity Behavior

by Tamotsu KONDO and Kenjiro MEGURO

A series of anionic surfactants with various gegenions arranged in the magnitude of their electroconductivity remains unchanged, while the series for cationic surfactants changes to reversed one, when the measurements were done above and below their C. M. C. These facts were explained taking account of the mobility and the amount of fixed gegenions on the micelle surface. The estimation on the amount of fixed gegenions was done with the consideration on two kinds of interaction; one is between micelle ions and dipoles which are induced in gegenions by the micelle ions and the other is the coulombic interaction between micelle ions and gegenions. It was found that the interaction between micelle ions and dipoles can not be neglected in the case of cationic surfactants because of large polarizability of

gegen anions and that the amount of fixed gegenions increases as the ion-dipole interaction becomes stronger. It was concluded, therefore, that the electroconductivity of anionic surfactants with the same surface active ion is mainly determined by the mobility of gegenions, while that of cationic surfactants is determined by the amount of gegenions which is free from the micelle.

Nezu Chemical Laboratory, Musashi University, Nerima-ku, Tokyo, Japan

2. Inorganic Chemistry and Geochemistry

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1049~1055 (1960)

Chemical Studies on Minerals Containing Rarer Elements from the Far East Districts. XLVIII~LI.

by Teikichi KAWAI

XLVIII. A Mineral of the Ishikawaite Category, Belonging to the Samarskite Series, from Iriyama, Ishikawa-machi, Fukushima Prefecture (pp. 1049~1051)

On minerals containing rarer elements, differences in their occurrence and localities at which they are found make a considerable difference in their composition, especially in the amount of rarer elements contained, even though these minerals may belong to the same category and bear the same mineralogical name. Thus if a mineral of the same category is found in a different locality, it is necessary, and at the same time geochemically interesting, to make chemical and mineralogical determination of its composition and nature. On the subject mineral were carried out chemical and spectrochemical analyses together with mineralogical determinations such as specific gravity, radioactivity, X-ray diffraction, etc.

The results of the chemical analyses are as follows: MgO 0.70%, CaO 0.00%, MnO 1.10%, FeO 12.17%, ΣY_2O_3 7.21%, CaO_2 0.00%, ThO_2 0.00%, TiO_2 0.68%, SnO_2 etc. 0.00%, UO_2 23.14%, UO_3 5.15%, $(Nb, Ta)_2O_5$ 49.35%, H_2O 1.11%. According to X-ray diffraction patterns, this mineral appears to be samarskite but the chemical analyses show its composition to be slightly different. The ratio of uranium to rare earths is higher in the ishikawaite than in the samarskite and this is one of the properties by which the two can be distinguished. As the ratio of uranium to rare earths is higher than that in the ishikawaite, the subject mineral can be considered to be the uranium rich member of the samarskite series.

XLIX. Ilmenorutile from Uzumine, Sukagawa-shi, Fukushima Prefecture (p. 1052)

The results of the chemical analyses are as follows: MgO 2.43%, CaO 1.52%, MnO 15.96%, FeO 19.12%, Al_2O_3 5.12%, TiO_2 37.10%, $(Nb, Ta)_2O_5$ 15.43%, SiO_2 2.27%, H_2O 0.87%. The chemical analyses do not show strict coincidence with those of the ilmenorutile from Teshirogi, Fukushima Prefecture, but upon consideration of the results of other studies and the fact that ilmenorutile or strüverite is a mixture of crystal of mossite and rutile, this mineral may be determined as ilmenorutile. When compared with that from Teshirogi, the content of manganese is a little higher, so this may be called manganoilmenorutile.