12-モリブドリン酸塩の一酸化炭素による還元

(1982 年 3 月 11 日 受理)

吉田 静夫*・宮田 靖・新山 浩雄・越後谷悦郎

種々の 12-モリブドリン酸塩の一酸化炭素 (CO) による還元機構について検討した。ニッケル塩、銅塩はきわめて易還元性であり、また還元初期に誘導期が存在することが見いだされた。銅塩の還元過程を ESR, CO の昇温脱離などにより検討し、初期過程においては銅イオンが優先的に還元されることが、還元された銅イオン上には CO が強く吸着することが明らかとなった。誘導期は CO 吸着座として銅イオンが自己触媒的に機能するためと理解された。

1 緒 言

ヘテロポリ酸は無機化学、分析化学の分野では古くから知られた物質であり、現在でも溶液中における酸化還元電位などに関する研究が行なわれている²⁾³⁾。さらに最近では、ヘテロポリ化合物の酸性質や、酸化能を応用した触媒作用に関する研究がさかんに行なわれるようになった^{2)~7)}。

著者らは、種々の対陽イオンの異なる 12-モリブドリン酸塩の酸化還元特性を TPR 法などを用いて検討してきた⁸⁾。その結果、CO や水素による触媒自体の初期還元速度と、接触酸化反応の速度が対応することを見いだした。そこで触媒自体の還元過程を検討することは、接触酸化反応を理解する手法として有効であると考え、水素による 12-モリブドリン酸塩の還元過程を詳しく検討した。その結果、銀塩、銅塩がいちじるしく還元されやすいことを見だし、還元されやすい理由は、対陽イオン (Ag(I), Cu(II)) の水素活性能が大きいためであることを明らかにした⁹⁾。

本報告においては対陽イオンの異なる各種 12-モリブドリン酸塩の一酸化炭素 (CO) による還元過程を検討し、対陽イオンの役割が、水素による還元、CO による還元でどのように異なるかを考察した。CO を還元剤として選んだ理由は、第一に水素による還元では、還元消費された水素量と、生成する水の量は必ず

しも一致せず陰イオンの還元度を明確に規定できない場合があるが、CO による還元では、生成物が脱離しやすい CO₂ であるため、還元度を明確に規定できるからである¹⁰⁾。第二に、反応系に水が存在しないため、意識的に反応系に水を加えることにより、ヘテロポリ化合物の触媒作用においてしばしば問題となる水の添加効果を明確にできることを期待したからである。

2 実 験

2.1 12-モリブドリン酸塩の調製

12-モリブドリン酸塩は Tsigdinos らの手法にしたがって調製した¹¹⁾。すなわち市販品の 12-モリブドリン酸 (和光純薬工業 (株) 製、特級) と対応する金属イオンを含む炭酸塩、塩基性炭酸塩、あるいは硝酸塩との複分解により調製した。対陽イオンとポリ陰イオンの量論比が微量ずれると、反応の活性が変化することが指摘されている¹²⁾が、本研究においてはそのような微量なずれの影響は認められなかった。

2.2 実験装置

2.2.1 昇温還元法 (TPR): 水素による昇温還元装置⁸⁾と基本的には同じであるが、還元剤としてヘリウムで希釈した 10% の CO を用いた。還元により生成した CO₂ は液体窒素温度のトラップ管で捕集し、消費された CO 量を濃度の減少量として熱伝導度セルにより検知した。

2.2.2 閉鎖循環系反応装置: 通常の閉鎖循環系反応装置を用いて行なった。分析にはガスクロマトグラフおよび四極子質量分析計 (Shimadzu Maspepue 007) を使用した。触媒の前処理として 350°C で 1 時間排気した。CO 吸着量は室温において測定した。

2.2.3 昇温脱離 (TPD): 各種金属塩上への CO の吸着-脱離挙動を TPD 法により検討した。酸化状態での TPD の測定は

東京工業大学工学部化学工学科, 152 東京都目黒区大岡山

- 1) J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 144, 75(1934).
- 2) M. T. Pope, G. M. Varga, *Inorg. Chem.*, 5, 1249 (1966).
- 3) G. A. Tsigdinos, C. T. Hallada, *ibid.*, 9, 2488(1970).
- 4) S. Nakamura, H. Ichihashi, *Proc. 7th Intern. Congr. Catal.*, p.755(1980).
- 5) Y. Ono, T. Baba, J. Sakai, T. Keii, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 400.
- 6) M. Ai, *J. Catal.*, 67, 110(1981).
- 7) M. Ai, *ibid.*, 71, 89(1981).
- 8) 新山浩雄, 常木英昭, 越後谷悦郎, *日化*, 1979, 996.
- 9) S. Yoshida, H. Niiyama, E. Echigoya, *J. Phys. Chem.*, 86, 3150(1982).

- 10) M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, W. Y. Lee, *Proc. 7th Intern. Congr. Catal.*, p.1047(1980).
- 11) G. A. Tsigdinos, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 13, 260(1974).
- 12) 御園生 誠, 奥原敏夫, 日比卓男, 水野哲孝, 駒谷隆志, 米田幸夫, 小討論会「ヘテロポリ酸およびその関連化合物の触媒作用」予稿集, p.28(1981).

Fig. 1 Temperature programmed reduction profile of 12-molybdophosphates

Sample : 0.5 g, Pretreatment : 300°C in He flow for 1 h

Feed gas : CO/He 10 vol%, 14.8 ml/min

Rate of temperature rise : 10°C/min

— : $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, - - - : $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$,

..... : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

つぎの手順で行なった。吸着容積 675 ml の真空系反応装置を用い、触媒 1.0 g を 320°C で排気後、室温まで冷却し約 100 Torr の CO を 30 分間接触させ、同温度で 30 分間排気した。その後 10°C/min で試料を昇温し、脱離物を適当な速度で排気しながら全圧変化を Pirani 真空計で測定し、同時に質量分析計によりその成分を分析した。還元状態の TPD は、触媒を 300°C でポリ陰イオンあたり約 0.8 個の酸素が取り除かれるまで CO により還元し、その後は酸化状態と同様の操作により測定した。

2.2.4 ESR 測定：試料 30 mg を石英製二重管の試料管に入れ、350°C で排気後、300°C 100 Torr の CO により還元した。生成した CO_2 を液体窒素温度の U 字管でトラップし還元度を求めた。CO 中に含まれる微量の酸素により還元度が影響されるのを防ぐために還元した $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ カラム¹³⁾を用いて十分脱酸素を行なった。

3 結 果

3.1 TPR 法による還元特性の検討

12-モリブドリン酸塩を触媒として用いて CO の接触酸化反応を行なうと反応は触媒の格子酸素を経るレドックス機構で進行する¹⁴⁾。本報告においては、接触酸化反応の一つの素過程である触媒自体の還元反応をおもに検討した。

12-モリブドリン酸塩を CO により還元したときの TPR プロフィールを図 1 に示した。ニッケル塩、銅塩が酸型に比較し還元されやすいことが示された。 Ag^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} を対陽イオンとする塩の還元特性も検討したが、Keggin 構造の破壊の起こる温度より低温においては還元に基づ

Fig. 2 Reduction of $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ with CO

Sample : $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 1.0 g, Reaction temperature : 300°C

Initial pressure of CO (Torr) :

○ ; 100, □ ; 200, △ ; 300

く、CO の消費は認められなかった。各塩の Keggin 構造の破壊が生じる温度については江口¹⁵⁾, Tsigdinos¹⁶⁾らによって報告されている。著者らも示差熱分析により熱安定性について検討した¹⁶⁾が、彼らとほぼ同じ結果を得た。以後の議論は Keggin 構造の保持されている温度 (400°C) 以下の現象について行なう。

CO による 12-モリブドリン酸塩の還元の際やすさの序列は、対陽イオンによって表示すると

となる。カッコ内は 300°C で窒素処理した場合の表面積を示す。単位は m^2/g である。なぜ対陽イオンの違いにより還元の際やすさが異なるかについては考察の項で検討する。

3.2 銅塩、ニッケル塩の還元

3.2.1 還元過程における誘導期：12-モリブドリン酸銅を初期の CO 圧を変化させて還元したさいに生成する CO_2 量を時間に対してプロットした結果を図 2 に示した。なお生成した CO_2 量と、減少した CO 量は分析誤差範囲で一致しており CO 不均化反応は生じないと考えられる。還元速度は反応時間の経過とともに大きくなっており、CO による還元が誘導期をもって進行することが認められた。還元速度を図 2 の接線から求め、還元度に対してプロットしたものが図 3 である。還元度は生成した CO_2 量から求め、ポリ陰イオンあたり取り除かれた酸素原子数によって表示した (ポリ陰イオンは K.U. と略記した)。還元度 1.0 とは 1.0 g の試料あたり $5.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ の酸素原子が取り除かれたことを意味する。還元度 1.5 までは還元速度は還元度の増加とともに大きくなり、それ以上の還元度では還元速度は小さくなった。また、CO 圧が高いほど、還元速度の最大値は低還元度側にシフトする傾向が認められた。

13) C. R. McIlwrich, *J. Phys.*, 6, 1208(1973).

14) CO の接触酸化反応を $^{18}\text{O}_2$ を酸化剤として用いると、反応初期には ^{18}O を含まない CO_2 が生成した。また反応後の触媒中には気相の $^{18}\text{O}_2$ が取り込まれることを確認した。詳しくは別報で述べる。

15) 江口浩一, 山添 昇, 清山哲郎, 日化, 1981, 336.

16) 新山浩雄, 斎藤吉則, 吉田静夫, 越後谷悦郎, 日化, 1982, 569.

Fig. 3 Effect of degree of reduction on the rate of reduction

Sample: $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 1.0 g, Reaction temperature: 300°C

Pressure of CO (Torr):

○: 50, △: 100, □: 150

このような誘導期は、銅塩を 350°C で還元した場合には認められず、またニッケル塩では 170°C という低温においてわずかに観測された¹⁷⁾。また酸型の場合にはいずれの温度においても認められなかった。

3.2.2 還元過程の ESR による検討: 12-モリブドリン酸銅を 300°C で還元したさいの Cu(II), Mo(V) の ESR 強度を測定した結果を図 4 に示した。還元度の増加とともに Cu(II) は減少し、還元度 1.0 では未還元の場合の 10% 以下となった。Cu(II) のシグナルがほとんど観測されなくなる還元度以上で Mo(V) の強度が増加した。Cu(II) と Mo(V) の強度と還元度について類似の関係は水素により銅塩を還元したさいにも認められた。

3.2.3 CO の吸着量: 未還元銅塩に CO はほとんど吸着しないが還元することにより CO の吸着量は増大し、還元度 2.0 で最大値をとる (図 4)。CO の吸着量はポリ陰イオン中の Mo(V) 量と相関しているようにみえるが、Cu(II) の減少と対応していると見なすことも可能である。ESR による測定量は固相内部の Mo(V), Cu(II) をも含むものであり表面において起こる CO 吸着量と定量的な対比を行なうためにはより詳細な検討が必要と思われる。

そこで CO の吸着サイトが、還元され低原子価となった対陽イオン、ポリ陰イオンのいずれであるかを明らかにする目的で、酸化状態および還元状態における CO 昇温脱離 (TPD) の結果を図 5 に示した。酸型の場合には、還元、酸化いずれの状態においても、CO および CO_2 の脱離は認められないので、ポリ陰イオンは還元状態においても、CO 吸着能がないことが示唆される。一方銅塩、ニッケル塩の場合は、還元状態において CO, CO_2 の脱離が認められた。銅塩の場合脱離物はほとんど CO であり、 250°C 以上の温度で、わずかに CO_2 が観測された。また塩に比較し還元されやすいニッケル塩においては、CO とともに

Fig. 4 Effect of degree of reduction on the Mo(V) Cu(II) intensity and amount of adsorbed CO

Reduction temperature: 300°C

○: Cu(II), □: Mo(V), △: Amount of adsorbed CO

Fig. 5 Temperature programmed desorption profile of adsorbed CO on the 12-molybdophosphates

a: $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, b: $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, c: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

----: Oxidized state, —: Reduced state

150°C 付近から CO_2 の脱離が認められた。

以上の結果は CO の吸着サイトが、還元され低原子価となった対陽イオンであることを強く示唆している。Cu(II) や Ni(II) は CO と安定な化合物はつくらない。しかし Ni(0) や Cu(I)¹⁸⁾ がカルボニル錯体をつくることはよく知られており、還元された対陽イオンを CO 吸着サイトと考えるのは妥当であると思われる。

3.3 水の添加効果

3.3.1 CO によるヘテロポリ酸塩の還元: CO によりヘテロポリ酸塩を還元したさいに、水を反応系に意識的に導入し、還元

17) ニッケル塩の場合においても銅塩と同様に、 300°C で還元したさいにも不均化反応は生じなかった。

18) Y. Souma, J. Iyoda, H. Sano, *Inorg. Chem.*, 15, 968 (1976).

Fig. 6 Reduction of $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ by CO; Effect of initially added water

Sample : 1.0 g, Reaction temperature : 300°C , Initial pressure of CO : 100 Torr

● : Water free, ○ : 10 Torr H_2O

Fig. 7 Reduction of 12-molybdophosphates by CO; Effect of initially added water

Sample : 1.0 g, Reduction temperature : 300°C , Initial pressure of CO : 100 Torr

○ : $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (H_2O free), □ : $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (H_2O 10 Torr), ● : $\text{Zn}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (H_2O free), ■ : $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (H_2O 10 Torr)

されやすさに対する効果を検討した。銅塩 (図6), 亜鉛塩 (図7) の場合, 水を添加することにより還元速度の増加が認められたが, ニッケル塩, 酸型の場合は水の有無は還元速度に影響を与えなかった。

水の添加効果のもっとも大きかった銅塩について詳しく検討した結果, CO_2 の生成速度は初期のみいちじるしく大きく, 初期の CO_2 の生成量は反応系に導入した水の量 $9 \times 10^{-5} \text{ mol}$ とほぼ同量であった。さらに気相の水は初期の急激な CO_2 の生成過程と対応して減少しており H_2O と CO とによる water-gas-shift

Fig. 8 Effect of water on the catalytic oxidation of CO

Catalyst : $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 1.0 g, Reaction temperature : 250°C

Initial condition :

Pressure of CO : 100 Torr, O_2 : 50 Torr

Pressure of H_2O (Torr) :

▽ : 10, □ : 5, △ : 1, ○ : 0

反応により初期のみ CO_2 が多量に生成するものと思われる。

3.3.2 CO の接触酸化反応 : 図8には, 銅塩を触媒として用い CO の接触酸化反応に対する水の効果を検討した結果を示した¹⁹⁾。反応速度は, 反応系に導入した水の量とともに増加しており, 1 Torr というわずかの水を添加しただけでも速度は2倍以上となった。このことは水が触媒的に反応に参与していることを示唆している。さらに, 接触酸化反応の場合には, 還元過程と異なり, 水の促進効果は, 初期のみではなく, 反応終了時まで認められた。

還元過程, 接触酸化反応において, 水の反応促進効果が認められたのは, 銅塩, 亜鉛塩のみであり, 12-モリブドリン酸塩に特有な現象ではなく, 銅イオン, 亜鉛イオンのソフト活性に基づくものと思われる。

4 考 察

4.1 還元機構

CO による銅塩の還元において ESR により得られた知見から還元機構を検討した。銅塩や, ニッケル塩を CO により還元した試料の IR スペクトルは水素で還元した場合と同様であり, さらにそれは酸型を還元したものともよく類似していた。水素による還元および $^{18}\text{O}_2$ による再酸化に関しては詳しく検討されており, モリブデンに結合した酸素が還元により取り除かれることが示されている²⁰⁾。

ESR により測定された $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Mo}(\text{V})$ の強度と還元度の関係から, CO による還元はつぎの二段ステップで進行すると考えられる。

19) センウム塩, 銀塩などでは水を添加しても反応速度はほとんど変化しなかった。

20) H. Tsuneki, H. Niiyama, E. Echigoya, *Chem. Lett.*, 1978, 645, 1183.

21) α は 0 か 1 である。 β は最大 1.5 である。

ステップ1は還元初期段階であり、還元により生成した電子は対陽イオン側にトラップされる。還元度1.5以上では対陽イオンはもはや還元されないため、ステップ2で示したように、ポリ陰イオン中のMo(VI)がMo(V)となる。還元初期において対陽イオンの原子価が低下するか、あるいはポリ陰イオン中のMo(VI)が還元されるかは対陽イオンの還元されやすさを示す酸化還元電位によって決定されると思われる。たとえば、アルカリ金属イオンのように容易にはイオンが還元されないものについては、還元初期からポリ陰イオンの還元が生じると考えられる。

4.2 誘導期の原因

酸化物を還元した場合には還元速度は還元度の増加とともに小さくなるのが普通である。これに対し銅塩やニッケル塩を還元したさいにみられる誘導期は、還元進行にともない新たな活性点が生じることを意味している。未還元銅塩やニッケル塩はCOを吸着しないが、還元するとCOの吸着サイトが生成するという事実、および、酸型との比較からCOの吸着サイトはポリ陰イオンではなく還元され低原子価となった対陽イオンであることから、銅塩などの金属塩においてみられた誘導期はつぎのように説明される。

還元がどのような形式で開始されるかは明らかではないが、たとえば気相からのCOの攻撃、あるいは触媒の前処理中に生成する微量な一部還元された対陽イオン上へ吸着したCOにより還元が開始されるものとしよう。いったん還元が開始されると、COの吸着サイト数が還元進行とともに増大し、加速度的に還元速度が大きくなるために誘導期が観測される。すなわち還元によるCOの吸着サイトの増加が誘導期の原因であり、吸着サイトの増加しない酸型では誘導期が認められないと考えられる。

また銅塩を350°Cで還元した場合や、ニッケル塩を250°Cで還元した場合には、誘導期は観測されなかった。この原因は、高温においては、COの反応性が高いこと、またニッケル塩の場合250°Cでも十分COの反応性が高いため、誘導期は反応の非常に初期に存在するため通常の測定手段では観測されないためと考えられる。実際TPDの結果によれば、ニッケル塩の場合150°C付近からCOが生成しており、ニッケル塩の場合COの反応性が高いことが示されている。

4.3 易還元性序列

対陽イオンの違いにより還元されやすさが異なる原因として先験的につぎの四つが考えられる。

- (1) 対陽イオンの違いにより比表面積が大きく異なる。
- (2) 塩を調製するさいにKeggin構造と異なった特殊な構造が生成する。
- (3) ポリ陰イオンの酸化力が対陽イオンの違いにより異なる²²⁾。
- (4) 対陽イオンが反応の素過程に直接関与する。

これらの可能性の中で実験事実から(1)や(2)の原因によって還元されやすさが異なるのではないことが示される。すな

わち還元されやすいニッケル塩の表面積は1.6 m²/gであり他の塩も同程度である。さらにセシウム塩などは100 m²/g以上と大きな表面積を有するにもかかわらず還元されにくいことから、還元されやすい塩が大きな表面積のためでないことは明らかである。またニッケル塩や銅塩のIRスペクトルは酸型と同じであり、塩を調製することにより特殊な構造あるいは特別に活性化された酸素が生じているとは考えにくい。

12-モリブドリン酸塩を触媒として用いたブタジエンの酸化反応やイソ酪酸の接触酸化脱水素反応に関する研究結果⁹⁾は(3)の可能性を示唆している。しかしCOによる触媒の還元されやすさや接触酸化反応の反応活性の序列は、炭化水素の活性序列と必ずしも一致しておらず、さらに水素による還元されやすさ⁹⁾は(2)式で示すような序列であり、COの場合と一致しない。

還元されやすさが、触媒の酸化力のみによって決定される場合には、被酸化物の違いにより触媒の還元されやすさの序列は異ならないはずである。しかしヘテロポリ酸塩の場合被酸化物の違いにより還元されやすさの序列が異なることから、還元されやすさを支配する因子がポリ陰イオンの酸化力のみではないことが示される。

したがって対陽イオンの違いによりCOにより還元されやすさが異なる原因は、(4)の反応の素過程に直接対陽イオンが関与することによると考えられる。すなわち還元されやすい塩においてはCOの吸着過程に対陽イオンが直接関与している。

4.4 水の反応促進効果

ヘテロポリ化合物の場合水が反応速度を促進する効果があることが指摘されており、その理由として格子酸素の移動度の増加²³⁾、反応阻害物の除去⁹⁾、反応の素過程に直接関与¹⁰⁾、などが考えられている。これらの水の反応促進効果はヘテロポリ酸塩一般に認められるものか、あるいは特殊なヘテロポリ化合物において観測されるのかを明らかにすることは、触媒作用を考察する上で重要である。

本報告のCOによる還元および接触酸化反応においては、水の反応促進効果が顕著に観測されるものは、銅塩、亜鉛塩のみであった。そこでこれらの塩における反応促進効果は水が直接反応に関与するシフト反応によると以下の理由により推察された。

(i) 銅や亜鉛の化合物はシフト反応の触媒として広く認められている。(ii) 水を共存させた還元においては初期にいちじるしく早く、CO₂の生成がみられる。その初期のCO₂生成量は加えた水の量にはほぼ等しい。以上から水共存下のヘテロポリ酸の還元は、もし水性ガス反応活性を有する対陽イオン(Cu(II), Zn(II))などが存在する場合は、以下の2段階過程によって起こるものと考えられる。

銅塩などにおいては水素による還元の方がCOによる還元よ

22) M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato, E. Echigoya, J. Catal., 72, 82(1981).

23) 吉田静夫, 新山浩雄, 越後谷悦郎, 日化, 1981, 1703.

りも容易である⁹⁾。したがって水が“触媒”として機能して“CO による還元”を促進する。このさい水素は(3)式で示すような水素分子になる必要はない。水性ガス反応中間体である水素原子で

あってもよい。実際実験中に水素分子の気相中への脱離は検知されてはいない。

Reduction of 12-Molybdophosphates by Carbon Monoxide

Shizuo YOSHIDA*, Yasushi MIYATA, Hiroo

NIHAMA and Etsuro ECHIGOYA

*Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology;
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan*

The reducibilities of heteropoly compounds with carbon monoxide (CO) was drastically affected by their counteranions. Among the following salts of $H_3PMo_{12}O_{40}$, *i.e.*, Ag^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} and Fe^{3+} , nickel salt was most readily reduced and copper salt was next (Fig.1). Other salts were less reducible than the two and showed almost the same or even lesser reducibility than $H_3PMo_{12}O_{40}$ itself. Silver salts, which was highly reducible by hydrogen, was hardly reduced by CO. It was found in Fig.4 that the reduction of copper salt occurred through two stage processes: in the first stage the counteranions, $Cu(II)$, were reduced to a lower valency state and in the second stage $Mo(V)$ in polyanions were reduced. Temperature programmed desorption of CO for a variety of oxidized and reduced 12-molybdophosphates revealed that the reduced salts of nickel and copper had an ability for CO adsorption while oxidized salts and reduced acid as well had no ability. These findings indicate that the role of counteranions in the reduction is to adsorb CO which then react with polyanions. This clearly explains the presence of induction period which was found in the low temperature reduction of copper salt.