

309.026

2

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
KÖZLEMÉNYEI

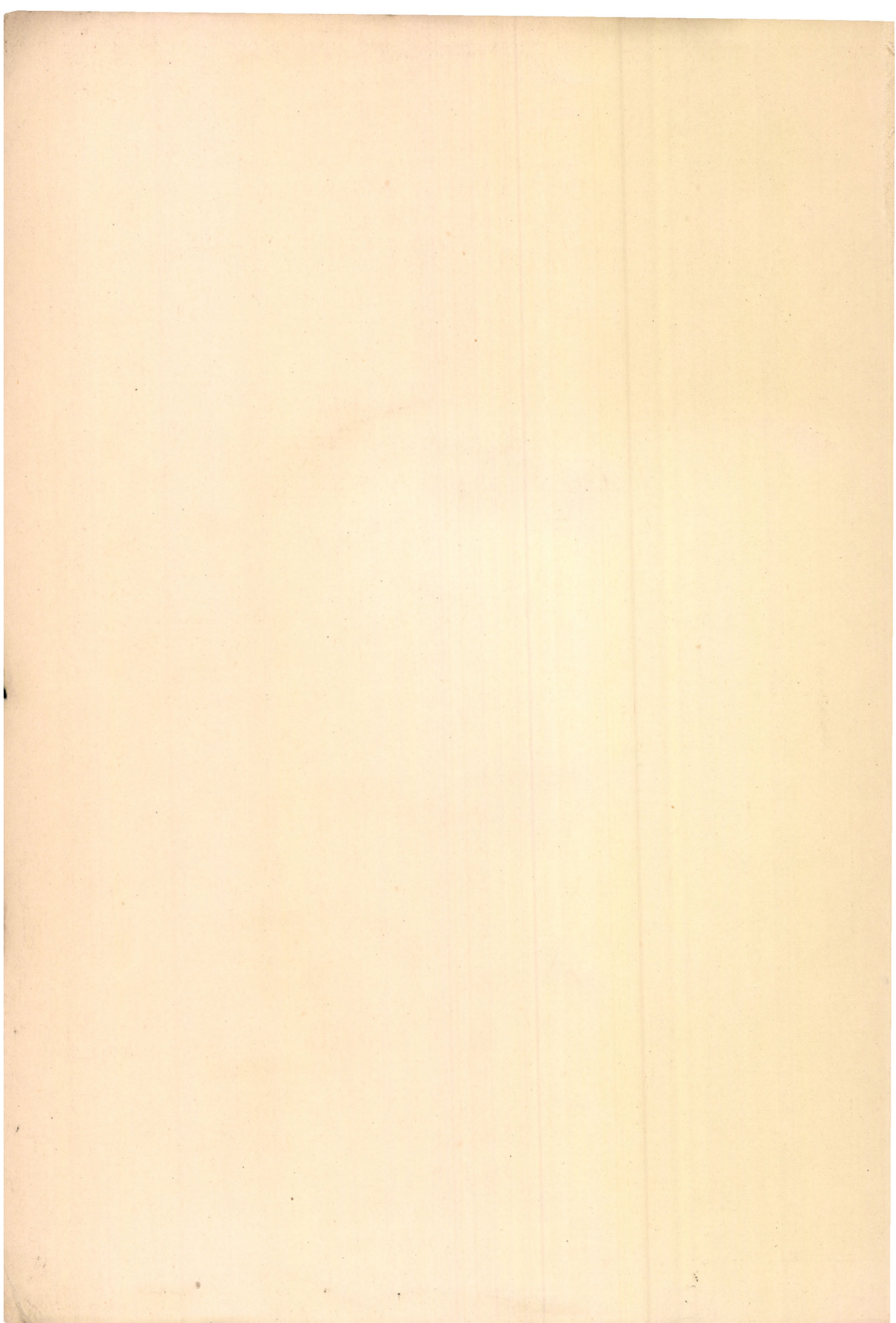
REPORTS OF THE CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR CHEMISTRY
OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES

9. ÉVFOLYAM 1966

1.—4. SZÁM

BUDAPEST

1966



A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
K Ö Z L E M É N Y E I

9.évfolyam 1.-4.szám

1966
B U D A P E S T

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

A kiadásért felelős: Dr. Schay Géza akadémikus,
intézeti igazgató

Szerkesztő: Dr. Radics Lajos

66829 MTA KESZ Sokszorosító Üzeme

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
K Ö Z L E M É N Y E I

9.ÉVFOLYAM

1966

1.-4.SZÁM

T A R T A L O M J E G Y Z É K

	Oldal
Radics, L. and Ugarova, N.N.: Hydrogen Bonding in Aqueous Solutions of t-Butanol. Results Obtained by Proton Resonance Spectroscopy	5
Ladik, J., Biczó, G. and Elek, G.: Theoretical Estimation of the Conductivity of Different Periodic DNA Models	13
Argay, Gy.: Kristallographische Daten des Hexobarbitals /1,5-Dimethyl-5/1-Cyklohexenyl/-Barbitursäure/	17
Argay, Gy. und Náray-Szabó, I.: Neubestimmung der Kristallstruktur des Silbersubfluorids, Ag_2F	19
Neszmélyi, A., Simonyi, M. and Tüdős, F.: The Determination of the Equilibrium Constant of Isotope Exchange by NMR Measurements	23
Simonyi, M., Tüdős, F. and Pospíšil J.: Kinetics of the Radical Polymerization XIX The Study of the Reactivity of Phenols with Polyvinyl Acetate Radicals	25
Tüdős, F. and Boros-Gyevi, E.: Kinetics of the Solid State Polymerization of N-vinyl Carbazole	29
Mlinkó, S., Gács, I. and Szarvas, T.: Gas Analysis of Sulphur-35 in the Form of Hydrogen Sulphide	33

Mlinkó, S., Gács, I. and Szarvas, T.: Production of Carbon Dioxide Counter Gas for the Gas Analysis of ^{14}C -Labelled Organic Compounds in the Proportional Region	37
Mlinkó, S. und Kerecsényi-Hermann, M.: Untersuchungen über die Quantitative Umsetzung des Organischen Wasserstoffes in Schwefelsäure . .	41
Telcs, I.: Beszámoló a Katalizis II. Csoport munkájáról	45
Vértes, G. and Nagy, F.: Investigation of Platinum Catalyst Ageing in Aqueous Solutions . . .	71
Telcs, I. and Jáky, M.: Investigation of a Mode of Ageing of the Platinum Catalyst	75
Telcs, I. and Nagy, F.: Application of the Hydrogen Sorption Capacity of Palladium to Kinetic Investigations	77
Neszmélyi, A.: Matrikák sajátértékproblémájának megoldása Jacobi módszerével. Forrásprogram készítése az LGP-21 számítógépre	81

HYDROGEN BONDING IN AQUEOUS SOLUTIONS OF *t*-BUTANOL.
RESULTS OBTAINED BY PROTON RESONANCE SPECTROSCOPY

L. Radics and N.N. Ugarova^X

Proton resonance spectroscopy has been widely used to obtain quantitative informations on association phenomena in liquid systems [1, 2]. This technique appeared to be particularly useful in studies of hydrogen bonding. The concentration and temperature dependence of chemical shift of H-bonded protons can be used in many cases to evaluate the appropriate association constants and H-bond energies [3, 4].

In systems where complicated multiple association may occur between solute and solvent molecules - such as are usually encountered with aqueous-alcoholic mixtures - the determination of association constants from the chemical shift vs. concentration curves requires reliable experimental data taken in a possibly wide range of concentrations.

Investigations carried out by one of us (N.N.U.) on aqueous-alcoholic mixtures, required a quantitative knowledge of the association parameters in the system water-*t*-butanol. There appeared, however, only a few scattered proton resonance data available on this particular system [5]. Due to the single measuring temperature, limited concentration range covered, and poor reproducibility at molar ratios of *t*-butanol higher than 0,5, these data turned

^X On leave from the Dept. of Chemical Kinetics, Moscow State University, Moscow, USSR

out to be unadequate for quantitative treatment. We have, therefore, undertaken a 60Mc/s proton resonance study over a wide range of alcohol concentrations and at three different temperatures.

The experimental results and their brief discussion are presented in this paper.

EXPERIMENTALS

Samples. Carefully purified (thrice-distilled) water and analytical grade abs. t-butanol were used. The purity of latter was controlled by G.L.C. runs. Before preparation of samples, traces of sulphuric acid were added to butanol in order to avoid line broadening of OH protons associated with intermediate exchange rates. Standard 4,6 mm O.D. analytical sample tubes were used and sealed without previous degassing.

Proton resonance spectra were taken at 60 Mc/s with an AEI RS2 type high resolution instrument. Resolution and short-term stability during measurements were of the order of 10^{-8} . Chemical shifts were determined by the usual side-band technique. Side bands were generated by the incorporated MUIRHEAD D-880A type decade oscillator possessing a long-term stability $\pm 0,05$ cps for the given frequency range. The side-band frequencies were calibrated by means of a frequency counter and corrected to $\pm 0,05$ cps. In obtaining the correct chemical shift value, the side band frequency was set such that the side band from the reference line appeared a few c/s before the line to be measured. As soon as the side band signal had been traced, the frequency was changed by 10 c/s in such a way as to place the new side band signal after the line to be measured. At least 5 - 7 such records were made in both directions. The arithmetic means of the interpolated line positions were taken as the chemical shift for the given proton. These shift values, with a few exceptions, are correct to $\pm 0,15$ c/s, or 0,0025 ppm (c.f. TABLE 2).

TABLE 2

N	A ₀	Δν	t°C	Δν	t°C	Δν	t°C	δ _{24°C}	δ _{68°C}	δ _{98°C}
1.	1,0000	213,132 ± 0,094	22,9	158,515 ± 0,114 159,053 ± 0,256	67,4 66,6			3,530	2,630 2,623	
2.	0,9998	211,162 ± 0,124	24,4	-	-	120,188 ± 0,135	97,8	3,526	-	1,999
3.	0,9988	211,021 ± 0,131	24,2	156,916 ± 0,090	66,8			3,521	2,591	
4.	0,9931	210,849 ± 0,126	24,0	-	-			3,514		
5.	0,9772	212,321 ± 0,121	23,0	156,405 ± 0,064	67,0			3,520	2,587	
6.	0,9612	209,430 ± 0,151	23,7	156,525 ± 0,127	67,2	121,480 ± 0,081	99,0	3,485	2,592	2,045
7.	0,9360	210,751 ± 0,145	23,2	153,974 ± 0,129	69,2	121,660 ± 0,884	97,6	3,496	2,590	2,020
8.	0,8126	205,490 ± 0,083	23,9	157,393 ± 0,177	67,4	123,564 ± 0,107	97,4	3,420	2,611	2,047
9.	0,8012	206,621 ± 0,101	23,3	157,262 ± 0,081	67,5			3,431	2,611	
10.	0,5014	203,691 ± 0,171	23,5	162,528 ± 0,125	67,8	134,816 ± 0,123	97,4	3,385	2,705	2,235
11.		202,451 ± 0,124	23,4					3,361		
11.	0,3652	205,390 ± 0,087	23,6	167,359 ± 0,094	68,0			3,416	2,789	
12.	0,2497	208,328 ± 0,110	23,7	-	-			3,466		
		207,572 ± 0,077	23,5					3,441		
13.	0,1903	210,605 ± 0,052	23,8	174,239 ± 0,062	68,8	152,547 ± 0,148	97,8	3,505	2,920	2,538
14.	0,0783	215,396 ± 0,175	23,8	182,498 ± 0,103	68,1	162844 ± 0,127	98,2	3,587	3,043	2,718
15.	0,0241	216,810 ± 0,067	23,9	186,362 ± 0,039	67,0	167,524 ± 0,111	98,5	3,612	3,086	2,802
16.	0,0060	215,105 ± 0,125	24,0	-	-			3,585		
17.	0,0024	214,104 ± 0,142	24,0	187,741 ± 0,092	66,6			3,569	3,101	
18.	0,0009	213,233 ± 0,072	24,5	-	-	170,275 ± 0,162	98,7	3,565		2,852
19.	0,0004	212,961 ± 0,096	24,7	187,668 ± 2,54	67,0	169,840 ± 0,112	99,0	3,563	3,129	2,841
20.	0,0002	212,770 ± 0,047	24,8	187,472 ± 0,125	68,0	169,734 ± 0,427	98,9	3,562	3,124	2,847
21.	0,0001	212,905 ± 0,105	24,8	186,680 ± 0,151	67,5			3,563	3,101	
22.	0,00004	212,939 ± 0,137	24,7	-	-			3,563		
1	2	3		4		5		6	7	8

A₀ Molar ratio of alcoholic OH protons

Δν Chemical shift of OH protons in c/s relative methyl protons of t-butanol at the actual probe temperatures

δ Chemical shift of OH protons in ppm units related to the mean temperature

The temperatures of samples were determined through the temperature dependent chemical shift difference between methylene and hydroxyl protons of ethyleneglycole [6] using the above technique. The temperatures were checked before and after each measurement. This permitted the determination of the relative temperature of samples to $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. During one series of measurements the probe temperature showed only slow variations and remained constant within $\pm 1^{\circ}\text{C}$. For a number of samples it has been found that within the limits of temperature variations the chemical shift of OH protons changes linearly with probe temperature. Using the measured temperature coefficient ($0,002$ ppm per $0,1^{\circ}\text{C}$) the chemical shift values were related to a mean (nominal) temperature (see columns 6,7 and 8 in TABLE 2). The overall error of the chemical shift determinations is less than $0,01$ ppm. The actual values of sample temperature were obtained by calibrating the ethyleneglycol shifts against a copper-constantan thermocouple placed in the sample tube filled with glycerine.

The methyl proton line of t-butanol has been used as internal reference. It has been found that, within a good approximation, the chemical shift of these protons, as related to tetramethylsilane, can be taken as independent on alcohol concentration (c.f. TABLE 1).

TABLE 1

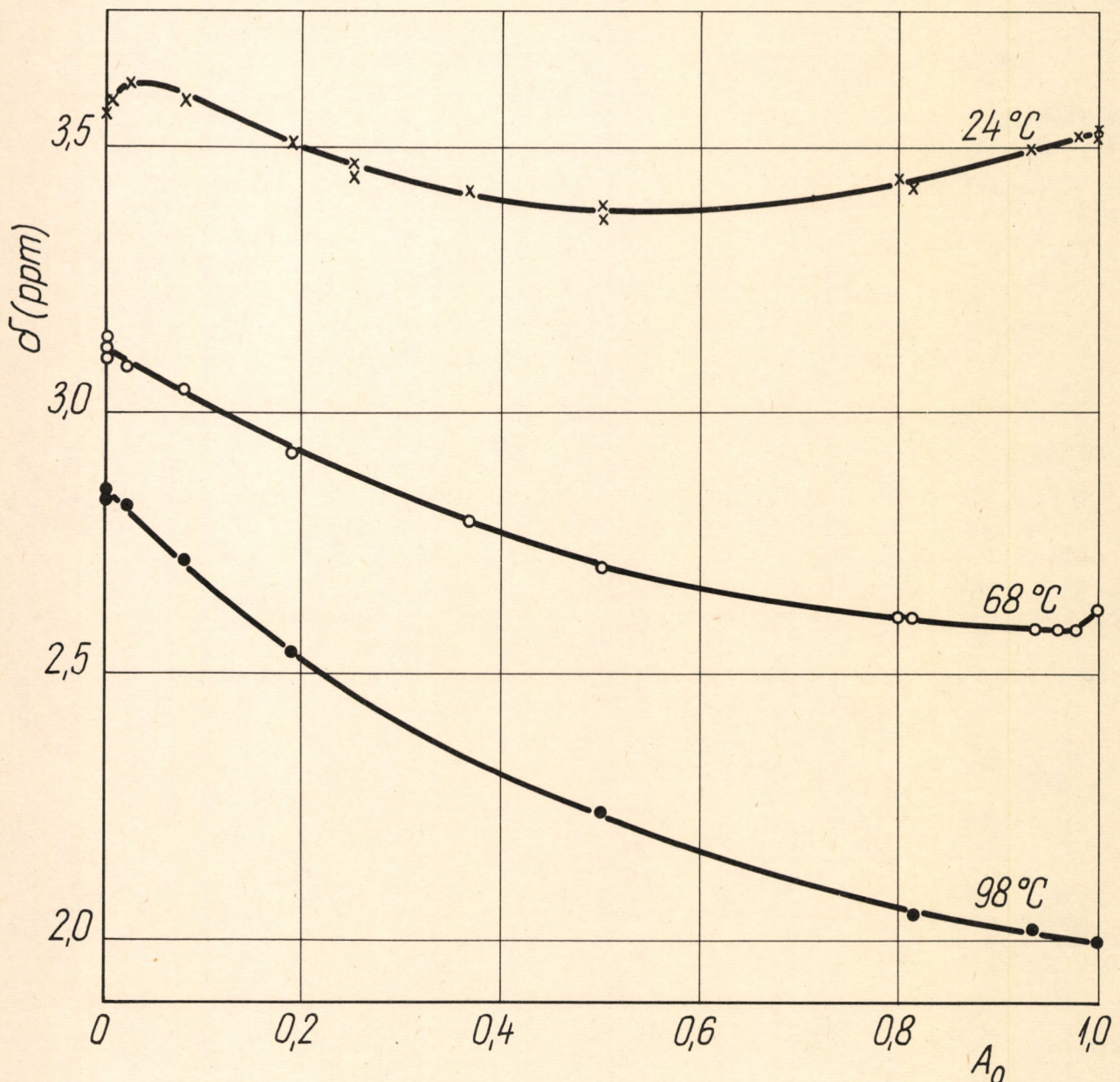
t-Butanol (neat)	8,78
50% v/v t-butanol in water	8,77
1 - 10% v/v t-butanol in water	8,78

Methyl Proton Shifts of t-Butanol relative
to TMS in ppm (τ)

RESULTS AND DISCUSSION

The experimental results are presented in TABLE 2 and Fig.1. The concentrations of t-butanol given in column 2 are expressed in units of apparent molar ratios of hydroxylic protons. Since each molecule of water contains two, and each

of t-butanol one proton attached to oxygen, the overall number of hydroxylic protons is equal to $2n + m$ where n and m are, respectively, the mole numbers of water and t-butanol in the solution. Thus, the concentrations given in column 2 are defined as $m/(2n + m)$. Columns 3,4 and 5 show the chemical shifts of hydroxylic protons in c/s relative to internal standard, as well as the temperatures of measurements. The corresponding chemical shifts expressed in ppm units and related to mean (nominal) temperatures (24° , 68° and 98°C) are given in columns 6, 7 and 8 respectively.



As it can be seen the chemical shift of OH protons, δ_{OH} , shows a rather complex dependence upon concentration and temperature. At 24° , when going from neat water in the direction of increasing alcohol concentrations, the chemical shift vs. concentration curve exhibits two extrema: a maximum in the range of small concentrations, and a minimum at approximately $A_0 = 0,5$. It is worth noting that at this temperature δ_{OH} has almost equal magnitudes for neat water and alcohol. This finding is in significant contrast with earlier measurements, giving a difference of 0,6 ppm /7/. The fairly good linearity observable at both ends of our experimental curve, however, supports the correctness of our data. As the temperature is raised from 24° to 68° , the extrema move towards very low alcohol and water concentrations; at 98° no extrema are observable at all.

The increase of temperature causes the chemical shift for neat t-butanol to decrease much faster, than for pure water. This could be explained by a greater H-bond energy for t-butanol as compared with that in water, supposed that the screening constants do not differ significantly in the two liquids.

The evaluation of the association constants and the corresponding energies from the data presented in this paper will be published elsewhere [7].

REFERENCES

1. J.A.Pople, W.G.Schneider and H.J.Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, chap. 15. McGraw-Hill, N.Y. (1959)
2. J.W.Emsley, J.Feeney and L.H.Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol.1., chap. 9,4. Pergamon Press, Oxford, (1965)
3. G.C.Pimentel and A.L.McLellan, The Hydrogen Bond, chap.4. Freeman and Co. San Francisco, (1960)
4. G.Lussan, J.Chim.Phys., 60, 1100 (1963)
5. M.G.Mavel, Comptes Rendues, 250, 1477 (1962)
6. Varian Ass. Technical Bulletin, Vol.3. No.3. (1962)
7. N.N.Ugarova, L.Radics and I.Nemes, Zhurn.Fiz.Khim. In press.

Received 10. Dec. 1965.

THEORETICAL ESTIMATION OF THE CONDUCTIVITY OF
DIFFERENT PERIODIC DNA MODELS^x

J. Ladik, G. Biczó and G. Elek

Using the deformation potential approximation /1/ in this paper we have estimated the conductivity of some complicated periodic DNA models. The necessary band structures we have determined previously /2/ with the aid of the tight binding approximation. For the constant \mathcal{G}_0 of the specific conductivity we have used the expression obtained in a previous paper /3/ for the one-dimensional case. In the calculations we have taken for the elastic constant of the longitudinal acoustic waves the appropriate value found for graphite /4/. For the determination of the deformation potentials of the electrons and of the positive holes we have calculated the change of the lower limit of the conduction band and that of the upper limit of the valence band in the case of the longitudinal dilatation

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{0,17 \overset{\circ}{\text{Å}}}{3,36 \overset{\circ}{\text{Å}}} = 0,05$$

of the lattice /a is the distance between the planes of the superimposed bases/. Since all the elements of the interaction part of the matrix, whose eigenvalues give the band structure, are very small, we have not repeated the energy band calculations for the changed internuclear distance.

^xA short form preprint. The complete paper appeared in J. Chem. Phys. 44, 485 /1966/. To be published in Hungarian in Magyar Kémiai Folyóirat.

Instead of this we have performed only a first order perturbation treatment.

Table I

The band widths of the conduction and valence bands /in eV/, the corresponding effective masses of the electron and the positive hole /in electronic masses/ and the specific conductivities / σ , in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ / of different periodic DNA models.

	ΔW_c	ΔW_v	m_e^*	m_h^*	σ_e	σ_{oh}	σ_o
poly/T/	0,073	0,276	115	30	$1,16 \cdot 10^3$	$3,06 \cdot 10^3$	$4,22 \cdot 10^3$
poly/A/	0,246	0,320	34	26	$9,73 \cdot 10^3$	$2,04 \cdot 10^4$	$3,01 \cdot 10^4$
poly/A-T/	0,250	0,256	34	33	$4,87 \cdot 10^3$	$2,62 \cdot 10^3$	$7,49 \cdot 10^3$
poly/G-C/	0,143	0,250	59	34	$1,30 \cdot 10^4$	$1,86 \cdot 10^3$	$1,49 \cdot 10^4$
poly $\begin{pmatrix} T \\ C \end{pmatrix}$	0,007	0,057	1200	147	$2,87 \cdot 10^4$	$7,21 \cdot 10^2$	$2,94 \cdot 10^4$
poly $\begin{pmatrix} G \\ A \end{pmatrix}$	0,010	0,043	838	195	$1,72 \cdot 10^4$	$1,04 \cdot 10^3$	$1,82 \cdot 10^4$
poly $\begin{pmatrix} G \\ T \end{pmatrix}$	0,003	0,020	2790	419	$1,19 \cdot 10^5$	$8,83 \cdot 10^2$	$1,20 \cdot 10^5$

In Table I we give the results for the homopoly-nucleotides poly/T/ and poly/A/, for the poly/A-T/and poly/G-C/ systems, and for three heteropolynucleotides. The widths ΔW_c and ΔW_v of the conductivity and of the valence band, respectively, we have taken from our previous calculations /2/. The calculated σ_o values fall in the range between 10^3 and $10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. At the same time with the exception of the first three models we have obtained much larger values for the electronic contribution, than for the contribution of the positive holes. These results are in contradiction with the fact, that in the mentioned cases /when the conduction band are rather narrow/ the ΔW_c values are considerably smaller than the ΔW_v values /the effective mass m_e^* of the electrons is considerably larger, than the effective mass m_h^*

of the positive holes/. This discrepancy can be interpreted within the framework of the deformation potential approximation but it makes questionable the applicability of this method for narrow bands.

To be able to compare our first rough theoretical results with the existing experimental data for the d.c. /5/ and a.c. /6/ conductivity of DNA, it would be highly desirable to apply to DNA the more complicated methods worked out for the theoretical calculation of the conductivity of semiconductors with low mobility /7/ and to use band structure obtained for the yet more complicated periodic models. Finally all the band structure calculations should be repeated with the aid of the semiempirical SCF method /8/ and the SCF functions obtained in this way should be used in the calculations of the conductivity. We intend to perform this work, but in consequence of the extreme intricateness of the problem, we can do this only step by step.

L I T E R A T U R E

1. Shockley, W., *Electrons and Holes in Semiconductors*
/D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1950./
p. 278.
2. Ladik, J. and Appel, K., *J.Chem.Phys.*, 40, 2470 /1964/
Ladik, J. and Biczó, G., *J.Chem.Phys.*, 42, 1658 /1965/
Ladik, J., *Electronic Aspects of Biochemistry*, edited by
B. Pullman /Academic Press, Inc., New York,
1964./ p. 203.
3. Beleznay, F., Biczó, G. and Ladik, J., *Phys.Letters*, 11,
234 /1964/; *Acta Phys.Hung.*, 17, 213 /1965/.
4. Komatsu, K. and Nagamya, T., *J.Phys.Soc. Japan*, 6, 438
/1951/
5. Eley, D.D. and Spivey, D., *Trans.Farad.Soc.*, 58, 411
/1962/;
O'Konski, C.T., Moser, P. and Shirai, M., *Biopolymers*, 1,
557 /1963/.
6. O'Konski, C.T., Moser, P. and Shirai, M., *Quantum Effects
of Polypeptides*, edited by Weissbluth, M.
/Interscience Publ., Stanford, 1964./ p. 479.
7. Klinger, M.M.J., *Report of the International Conference
on the Physics of Semiconductors*, edited by
Stickland, A.C. /Adlird and Son Ltd., Bartholo-
mew Press, England, 1962./ p. 205.
8. Ladik, J., *Acta Phys. Hung.*, 18, 185 /1965/.

Received 16 May 1966.

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN DES HEXOBARBITALS
/1,5-DIMETHYL-5/1 CYKLOHEXENYL/-BARBITURSÄURE/

Gyula Argay

Obzwar in der pharmazeutischen Industrie zahlreiche Barbitursäurederivate Verwendung finden, sind die kristallographische Daten bzw. Struktur bloss einiger Derivate bekannt.

Zum Zwecke unserer röntgenographischen Untersuchungen von Hexobarbital wurde die Substanz in abs. Äthanol bei Zimmertemperatur umkristallisiert und sodann die analytische Reinheit der Kristalle durch infrarote Spektralanalyse kontrolliert. /1./

Die Bestimmung der Elementarzelle erfolgte mit $\text{CuK}\alpha$ - Röntgenstrahlung hergestellten Weissenberg-Aufnahme /die folgende Reflexionen enthielten: $h\ 0\ l$, $h\ 1\ l$, $h\ 2\ l$./. Die erhaltenen Werte wurden mittels eines Diffraktogrammes verfeinert.

Es konnte festgestellt werden, dass die Kristallsymmetrie monoklin ist und für die Elementarzelle ergaben sich folgende Daten:

$$\begin{aligned} a &= 11,13_5 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 6,670 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 16,92_4 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta &= 109^\circ \pm 5' \end{aligned}$$

Als Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle erhielten wir 4, wobei $d_x \sim 1,27 \text{ gcm}^{-3}$.

Auf Grund der systematischen Auslöschungen der

Auf Grund der systematischen Auslöschungen der Weissenberg-Aufnahmen /h 0 l nur für $h+l=2n$ vorhanden/ ergab sich als Raumgruppe des Kristalles: $P2_1/n$.

Für die Herstellung des Versuchsmaterials und für die Ausführung der Kontrollmessungen bin ich Ernő Orbán /Institut für Arzneimittelforschung, Budapest/ zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

/1/Sohár, P.-Orbán, E.-Tóth, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. /in Vorbereitung/

Eingegangen 12. Nov. 1966.

NEUBESTIMMUNG DER KRISTALLSTRUKTUR DES
SILBERSUBFLUORIDS, Ag_2F^x

Gy. Argay und I. Náray-Szabó

Silbersubfluorid ist in Hinsicht auf seine chemische Zusammensetzung und auf seinen physikalischen Eigenschaften eine sonderbare Verbindung. Seine Kristallstruktur wurde vor etwa 40 Jahren von OTT und SEYFARTH /1928/, weiterhin von TERREY und DIAMOND /1928/ bestimmt. Ihre Arbeiten beruhen aber auf sehr ungenügenden experimentellen Daten und der Parameter z wird von ihnen nur ungefähr angegeben. Es schien daher wünschenswert, die Kristallstruktur auf Grund breiterer experimenteller Grundlage erneut zu bestimmen.

Einkristalle von Ag_2F wurden durch Elektrolyse von konzentrierter Silberfluoridlösung mit geringer Stromdichte dargestellt. Das Verfahren wurde in einer Platinschale ausgeführt, die zur Kathode diente; bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ schieden winzige, drei- oder sechseckige Kriställchen an der Kathode ab. Von einem solchen, guten Kristall haben wir Weissenberg-Diagramme mit MoK_α -Strahlung um die Achse a verfertigt; die Schichtlinien 0., 1., 2. und 3. wurden aufgenommen. Insgesamt erhielten wir 340 Reflexionen von den möglichen 509. Die Kanten der Elementarzelle sind:

$$a = 2,996 \pm 0,001 \text{ \AA} \quad c = 5,691 \pm 0,001 \text{ \AA}; \quad c/a = 1.940.$$

Die hexagonale Zelle enthält ein Formelgewicht Ag_2F , die röntgenographische Dichte ist $d_x = 8,815 \text{ g.cm}^{-3}$.

^xKurze Vormitteilung. Die ausführliche Mitteilung wird in Acta Chim. Ac. Sci. Hung. erscheinen

Systematische Auslöschungen wurden nicht gefunden. Aus der Zahl der Atomen in der Zelle und aus ihrer Größe folgt, daß die Raumgruppe $C\bar{3}m$ ist; ein Atom F liegt in der Punktlage 000, zwei Atome Ag in $\frac{1}{3} \frac{2}{3}$ z. Das entspricht dem Bekannten Typ C 6 /CdI₂/, genauer gesagt einem Anti-CdI₂-Typ. In dieser Hinsicht wurde also das Ergebnis der älteren Bestimmungen bestätigt, allerdings auf einer viel breiteren und zuverlässigeren Grundlage.

Die Intensität der Reflexionen wurde mit einem Photometer bestimmt; aus ihnen erhielten wir mit anisotropen thermischen Parametern für \underline{z} den Wert 0,305. Die Berechnung des Standardfehlers war infolge mangels eines elektronischen Programms sehr langwierig und ergab für $\sigma = 0,0002$. Somit ist der Abstand Ag-F 2,451 Å /im AgF 2,46 Å/. Unsere Verbindung gleicht also betreffend dieses Abstandes den Ionenverbindungen, da die Summe der Radien von Ag⁺ und F⁻ 2,46 Å ist. Für den Abstand Ag-Ag erhalten wir zwei Werte: in der selben Schicht liegen 6 Ag-Nachbarn im Abstand von 2,996 Å, in der benachbarten Schicht 3 weitere Ag-Nachbarn im Abstand von 2,814 Å. Die letzteren sind also näher als der Abstand im metallischen Silber und Silbersubfluorid ist in dieser Hinsicht metallisch.

Es ist interessant, die Eigenschaften des AgF, Ag₂F^F und Ag zu vergleichen:

	AgF	Ag ₂ F ^F	Ag
Abstand Ag-Ag, Å	3,48	2,996 } 2,814 }	2,889
" Ag-F, Å	2,46	2,451	--
Schmelzpunkt, °C	435	zerfällt bei 90°C	961
Härte	weich	hart	weich
Farbe	farblos od. gelblich	Messingfarben	Silber- weiß
Durchsichtigkeit	durchsichtig	opak	opak
Glanz	glasartig	metallisch	metallisch
Elektronenleitfähigkeit	0	bedeutend	sehr groß

- Man sieht daraus, daß die Eigenschaften des Ag₂F^F teils den Ionengittern, teils den metallischen Gittern nahe

stehen. - Die Bildung des Ag_2F bei der Elektrolyse können wir so deuten, daß an der Kathode zunächst eine dichtest gepackte Silberschicht entsteht, daran lehnen sich die in der sehr konzentrierten AgF -Lösung in genügender Zahl vorhandenen AgF -Molekel, wodurch eine Ag_2F -Schicht entsteht, die selbst metallisch leitet; daran kann also wieder Ag abscheiden usw. - Man könnte auch die Entstehung eines Gitters vom Fluorittyp /C 1/ oder vom Cu_2O -Typ /C 3/ sich vorstellen, diese würden aber infolge der geringeren Zahl von Ag-Ag Nachbarn keine Gelegenheit zur Entstehung von freien Elektronen bzw. zu ihrer Bewegungsmöglichkeit geben. - Aus Leitfähigkeitsmessungen und aus der Messung des HALL-Effekts ergab sich, daß im Silber auf jedes Atom ein Leitfähigkeitselektron kommt; im Ag_2F ist pro zwei Atome Silber ein Leitfähigkeitselektron vorhanden. Man kann also sagen, daß im Ag_2F doppelte Ag -Atomschichten vorliegen, in welchen auf zwei Silberatome ein Leitfähigkeitselektron kommt, welcher in zwei Dimensionen sich frei bewegen kann; zu diesen Ag_2^+ -Doppelschichten gesellt sich eine einfache F^- -Schicht. Durch diese Schichten können Elektronen nur mit entsprechender Aktivierungsenergie treten.

L I T E R A T U R

1. Ott, H., Seyfarth, H., Z. Krist. 68, 239 /1928/
2. Terrey, H., Diamond, H., J. Chem. Soc. 1928, 2820

Eingegangen: 3. April 1966

THE DETERMINATION OF THE EQUILIBRIUM CONSTANT
OF ISOTOPE EXCHANGE BY NMR MEASUREMENTS^X

A. Neszemélyi, M. Simonyi and F. Tüdős

Proton exchange between phenol and traces of moisture hindered for long the determination of kinetic isotope effects in reactions having the abstraction of phenolic hydrogen as the rate controlling step. Isotope effect determinations with compounds containing such mobile hydrogens were successful in the last few years only after saturating the whole system with D₂O. For studying further the problem the NMR method was used. In the hydroquinone /HQ/ - water - acetone system of appropriate concentration the proton concentration of both the HQ and the water are measurable simultaneously in the NMR spectrum. From the width of the OH-absorption-lines we estimated a lifetime of about 10⁻¹ sec for the individual states, consequently the proton exchange took place rapidly. In the HQ-D₂O-acetone system the isotope equilibrium developed sooner than ten minutes at room temperature. In each experiment the concentrations of two OH containing components participating in the equilibrium are measurable which give two independent values for the equilibrium conversion. They are only slightly different due to experimental errors. From measurements at three different concentrations we got for the equilibrium constant:

$$k = \frac{[\text{HQ}] [\text{D}_2\text{O}]}{[\text{DHQ}] [\text{H}_2\text{O}]} = 0,90 \pm 0,11$$

where DHQ means dideuterohydroquinone.

^X A short form preprint. The complete paper will be appeared in Acta Chim Hung. and in Magyar Kémiai Folyóirat /in Hung./

In the limit of low deuterium concentration the deuterium partition-ratio of the phenol-water system /1,08/ - determined by C.K.Ingold with classical methods in 1936 - is the same as the reciprocal equilibrium constant. The agreement between the reciprocal of Ingold's value and our one is better than it could be expected on the basis of the experimental errors.

Received: 22 July 1966

KINETICS OF THE RADICAL POLYMERIZATION XIX

The Study of the Reactivity of Phenols with
Polyvinyl acetate Radicals^xM. Simonyi, F. Tüdős and J. Pospíšil^{x x/}

The complete reaction of phenols with a radical involves several elementary steps. Among the usually the first step i.e. the abstraction of the phenolic hydrogen is the rate controlling one, as it has been proved by the experimental evidence of large kinetic isotope effect measured by different authors. The characterization of the phenolic reactivity consequently may be given by the rate constant of the mentioned elementary step.

The rate constant of the inhibition elementary step in the radical polymerization of vinyl acetate has the same feature. Because of the slight reactivity of the phenolic inhibitors /they are generally retarders/ the rate constant of the inhibitory step is directly not measurable, only the complex constant β can be obtained. This constant is proportional to the product of the stoichiometric number and the rate constant of the inhibitory step. In the case of the highest reactive phenols a direct determination of the stoichiometric coefficient μ can be done by a method has been published

^x A short form preprint. The complete paper will be appeared in European Chem. J. and in Magyar Kémiai Folyóirat /in Hungarian/

^{x x/} Institute of Macromolecular Chemistry of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague.

earlier. The μ is constant within some experimental errors and independent against alkyl and hydroxy substituents. Therefore the complex constant β becomes directly proportional to the reactivity of the phenols.

A comparison of the measured reactivity of several substituted phenols with the redox potential values published in the literature shows a very rough correlation. Comparing the kinetic data with the Hammett σ values the linearity is fairly good, but the correlation with electrophilic substituent constants is excellent by the following equation:

$$\log c \beta = 0,34 - 1,52 \sigma^+ , \quad /1/$$

where c is the factor of equivalence for those phenols which have more than one reaction centre. Electron-repelling substituents in the phenols increase the reactivity.

The equation /1/ is valid in many but not in every case. An appreciable steric hindrance decreases the reactivity of phenols substituted in both ortho positions by *t*-butyl groups. The following equation is valid for these compounds:

$$\log c \beta = -0,19 - 1,10 \Sigma \sigma . \quad /2/$$

The steric hindrance is the sum of two different effects. The changed steric factors decrease the preexponent of the rate constant to such an extent, that it has stronger influence, than the decrease of the activation energy of the same reaction due to the changed electronic structure.

The equation /1/ also can not describe the behaviour of halogen-phenols which have higher reactivity than it would be expected according to this equation. The deviation from equation /1/ increases with increasing numbers of halogen substituents. In order to explain this anomaly the possibility of addition on the aromatic ring and the transfer by halogens have been experimentally studied. While the former can be limited to approximately the one tenth of the total reactivity, the latter can be completely excluded. A possible change of μ can only slightly disturb the proportionality of β to the reactivity. The hydrogen bond formation by halogen atoms is

also possible but it may occur by intramolecular way in ortho-halogenphenols only /the intermolecular mode is unprobable due to the small concentration/ therefore it can not give any interpretation for the role of meta and parahalogen substituents. We suppose the invalidity of the electrophilic substituent constants for halogens determined by Brown and Okamoto in ionic reaction, at least in this experimental system. The corrected electrophilic substituent constants are for ortho- and para-fluorine:

$\sigma_{\text{corr}}^+ = -0,14$; ortho- and para-chlorine: $-0,10$; meta-chlorine: $+0,17$; ortho- and para-bromine: $-0,15$ and meta-bromine: $+0,10$.

Using these values the validity of the equation /1/ can be extended to the halogen-phenols too. Comparing our results with the data can be found in the literature the transition state and even the extent of its polarity seems to be very similar for reactions of phenols with carbon and peroxy radicals respectively.

The influence of the phenols on the radical polymerization can be considered as an inhibition rather than chain transfer because of the reduced reactivity of the phenoxy radicals compared to the chain-carrying ones.

Received: 18. June 1966

KINETICS OF THE SOLID STATE POLYMERIZATION
OF N-VINYL CARBAZOLE^x

F. Tüdős and E. Boros-Gyevi

The research in the field of solid state polymerization is going on with increasing intensity in the last years, but however several important problems regarding the kinetics and the mechanism of the solid state polymerization are still unsolved. It seems to be especially complex to elucidate the kinetic relations existing in autocatalytic reactions. The object of our present investigations N-vinyl carbazole polymerizes according such kinetics too.

The conversion time relation in the case of solid state polymerization of N-vinyl carbazole initiated by γ -rays was found to be an S-shaped curve of autocatalytic character. Studying the curves two periods clearly differing in character, can be distinguished. During the initial stage /induction period t_i / the formation of the polymer has a very slow constant rate. This rate begins to increase when the amount of polymer attains 2,5 to 3 %, thereafter the increase becomes very rapid assuming an exponential character.

On the basis of our experimental data we have determined the rate equation of the polymerization empirically.

We have used the general equation of the autocatalysis:

$W_2 = \frac{dx}{dt} = K \cdot x^m / 1-x^n$. It should be noted that solid state

^x Abstract of a lecture held at the 2nd International Conference on Radiation Chemistry, Tihany, 1966. To be published in a complete form in Magyar Kémiai Folyóirat /in Hungarian/.

polymerization was considered as a physical autocatalysis, the physicommechanical properties of the solid matrix must be influenced by the polymer formed in a manner favouring for the further reaction. The constants of the equation m and n were calculated from the values W_2 determined by using the relations $\log W_2 - \log x$ /small conversion/ and $\log W_2 - \log/1-x/$ /high conversion/. As a further control $W_{\text{calc}} = x^m/1-x/n$ values were calculated and from these the ratios of W_2/W_{calc} were obtained for several $m - n$ combinations, and then it was controlled which of the combinations yielded the best constants. On this basis the following values were obtained for m and n : $m = 1,2 \pm 0,2$ and $n = 1,9 \pm 0,3$.

The integration of the rate equation was performed in the case of several $m-n$ combination assuming that $K' = \text{const.}$, that is $K' = K''t$. The conversion time relations were linearized by using the diagrams of these integrals, the values of the rate constants K' were determined and the dose-rate dependence of the different K' values were analysed. From these considerations the rate equation of the solid state polymerization of *N*-vinyl carbazole can be given as

$$\frac{dx}{dt} = K \text{ It } x^{1,2} /1-x/2, \text{ where}$$

$$x = \xi/\xi_{\infty} \text{ and } \xi = \text{conversion.}$$

The degree of polymerization as a function of the conversion changes according to a maximum curve, but it does not depend on the dose-rate. The degree of polymerization determined experimentally is not identical to $\bar{P}/x/$ the actual degree of polymerization but rather to its integral mean value $\bar{P}/x/$:

$$\bar{P}/x/ = \frac{1}{x} \int_0^x \bar{P}/x/dx \text{ and from this } \bar{P}/x/ = \bar{P}/x/+ x \frac{d\bar{P}/x/}{dx}.$$

The dependence of the degree of polymerization can be well approximated by the following empirical relationship: $\bar{P}/x/ = P_0 x^{\beta}/1-x/$ where P_0 is a constant, depending on the temperature only; the value of β was found to be $0,2 = \pm 0,1$.

The rapid increase of the degree of polymerization and of kinetic chain-length during the initial period can be interpreted by the increase of the rate constant of chain propagation. The ordered structure of the starting monomer crystal is unfavourable for the chain propagation. But during the course of polymerization the disorder of the matrix gradually increases resulting an increase of the mobility of the monomer molecules and as a consequence of this effect increases the rate of chain propagation. The decrease of the degree of polymerization during the second period of the reaction might be interpreted by the decrease of the number of monomer molecules available for polymerization.

Supposing that the kinetic chain length ν is equal or at least proportional to the degree of polymerization, the rate of initiation can be described as: $W_1 = W_2 / \bar{P}/x/$. Using the relations obtained for the rate and degree of polymerization the following equation can be derived:

$$W_1 = W_1^0 x/1-x/ \quad \text{where} \quad W_1^0 = K I t/P_0 .$$

This relationship can be interpreted if we assume that the initiation takes place in the interface between the polymer and monomer phases. The size of this interface is proportional to $x/1-x/$. According to our observations the rate was proportional to the total dose absorbed by the system and not to the dose-rate which indicates that primary active centres produced by the irradiation are trapped by the lattice and begin to grow only when they are reached by the polymerization front.

The dependence of the degree of polymerization on the conversion indicates that in the given system also a termination reaction has to be taken into account. The chain termination can be interpreted by the "burial" mechanism, in which the active centres are gradually buried by the polymer formed recently; due to this process the diffusion of the monomer to the active centres is hindered and further propagation of the chains stop.

According to investigations performed with chemical initiation, the kinetics of polymerization and the change of the degree of polymerization agree generally with those found for radiation induced initiation. Consequently it may be concluded, that N-vinyl carbazole polymerizes by a radical mechanism in the solid state.

Received: 19. June 1966

GAS ANALYSIS OF SULPHUR-35 IN THE FORM OF HYDROGEN SULPHIDE

S. Mlinkó, I. Gács and T. Szarvas^X

Two papers are known to deal with the activity measurement of ^{35}S in gas phase. Merritt and Hawkins have measured ^{35}S activity in SO_2 gas in the proportional region, using methane as counting gas. The counter tube these authors developed, can be filled up to 7,5 torr pressure by sulphur dioxide gas at a total operating pressure of 1 atmosphere, without any loss in counting efficiency. At 10 torr pressure of the SO_2 gas, the measured activity will already be diminished by 1 % compared to the expected value, the plateau practically disappearing above 20 torr. It was shown by Bernstein and Ballentine that hydrogen sulphide can be introduced into a proportional counter at much higher partial pressures than sulphur dioxide. Nevertheless, hydrogen sulphide up to now, has not been utilized as a medium for the gas phase activity measurement of ^{35}S .

In this paper a new method and a simple apparatus for the preparation and gas phase activity measurement of ^{35}S labelled organic compounds is described. Organic compounds are destructively hydrogenated and the sulphur products of pyrolysis are quantitatively converted into hydrogen sulphide over a platinum catalyst.

In the course of the pyrolytic process the carbon content of organic compounds decomposes into elementary carbon, carbon oxides, hydrocarbons and hydrogen cyanide. Furthermore, oxygen combines not only to carbon oxide, but also forms water,

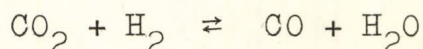
^X Isotope Institute of the National Atomic Energy Commission, Budapest, Hungary.

and halogens form hydrogen halides. Nitrogen is formed partly in the elementary state, nitrogen oxides are reduced and ammonia decomposed on the platinum surface. Subsisting traces of ammonia are removed by calcium chloride placed into the water absorber, in which the ammonia, owing to the formation of molar compounds, will be fixed.

Hydrocarbons, containing more carbon atoms than methane at the temperature of pyrolysis are cracked to elementary carbon and methane. Methane is also formed in the reaction of hydrogen with the carbon deposited temporarily on the catalyst surface. In presence of the finely distributed platinum, the reaction rate may be high enough to cause the partial pressure of methane in the gas mixture to attain that of the equilibrium composition. Thus the durable deposition of carbon on the catalyst surface by which its activity could be reduced, is prevented. Carbon is also used up by the water gas reaction.

The traces of hydrogen cyanide formed, hydrolyse in presence of platinum and water through formation of formic acid to carbon oxides and ammonia. The water needed in the hydrolysis is provided by the oxygen contaminant of the hydrogen gas.

The relative partial pressures of carbon oxides and water vapour are given by the water gas equilibrium:



The onset of the reaction equilibrium is accelerated by the platinum catalyst. The equilibrium constant may be shifted to the right by raising the temperature. Equilibrium displacement is favoured by excess of hydrogen. Carbon dioxide concentration has to be reduced for the analysis since, by the simultaneous freezing out of this gas and of hydrogen sulphide the counter tube capacity for the latter is reduced. It is not easy to separate selectively the gases either by physical or by chemical methods. Water produced by hydrogenation is absorbed by calcium chloride, while the hydrogen halides are removed by calcium sulphide or hydrosulphide.

In the presence of halogen elements the sample gas capacity of the counter is also reduced.

Above 600 °C hydrogen sulphide begins to decompose thermally to its elements but, on the other hand, the total pyrolysis of organic compounds can not be achieved at 600 °C. To complete the reaction, hydrogen has to be applied in excess and the reaction chamber constructed in such a way that 1/3 of the platinum catalyst should protrude from the furnace. The temperature gradient thus caused to arise, the quantitative course of the reaction is assured.

No vacuum apparatus is needed for the analysis which is similar to the procedure used for carbon-14 and tritium. Hydrogen sulphide is frozen out at atmospheric pressure from the hydrogen carrier gas in a cooling trap connected to the counter tube. Following the reduction of pressure in the latter, hydrogen sulphide is allowed to expand and the counter is filled with methane up to atmospheric pressure. The characteristics of the counter tubes filled with mixtures of methane and hydrogen sulfide, are given by the authors. The characteristics of the counter tubes filled with mixtures of methane and hydrogen sulfide, are given by the authors. The characteristics are plotted for active and inactive methionine mixtures of various known concentrations. The sulphur content of the mixtures was converted into hydrogen sulphide. The partial pressure of hydrogen sulphide gas in the counter was calculated from the tube volume and the measured value of the sample. The calculated values thus obtained were corrected according to the ambient temperature and atmospheric pressure. The characteristics are similar in shape to those of methane-carbon-dioxide filled counters with the difference, that the decrease in plateau length is slower, while the increase in plateau length is slower, while the increase in plateau slope is faster as the partial pressure of hydrogen sulphide increases. Up to a concentration of about 13 % for hydrogen sulphide, the operating point in the region of 3,2 kV applied voltage lies in the linear range, the stability of the counter tube not being affected by the variations in hydrogen sulphide

concentration. In a simple assembly the analysis of a sample takes 20-25 minutes and a counting efficiency of about 95-96% can be achieved.

REFERENCES

1. W.F.Meritt and R.C. Hawkings, Anal.Chem. 32, 308 /1960/
2. W.Bernstein and R.Ballentine, Rev. Sci. Instruments 21, 550 /1950/.

Received 12. Aug. 1966

PRODUCTION OF CARBON DIOXIDE COUNTER GAS FOR THE GAS ANALYSIS
OF ^{14}C -LABELLED ORGANIC COMPOUNDS IN THE PROPORTIONAL REGION

S. Mlinkó, I. Gács and T. Szarvas^X

Carbon dioxide seems to be the counter gas best suited for gas phase activity measurements of carbon-14, since it is the direct oxidation product of organic compounds. Combustions can be performed by the usual procedures applied in the organic microanalysis using either dry or wet techniques.

In the literature carbon dioxide is generally considered to be unsuited to serve as counter gas. Several workers attempted its use, but no satisfactory characteristics could be obtained in the proportional region.

Owing to the seemingly unfavourable counting characteristics of carbon dioxide, it is usual to mix the latter with methane. If methane is used as counter gas, not more than 15-20 % carbon dioxide sample gas can be introduced at atmospheric pressure and with constant operating point into the proportional counters. The relative positions of the characteristics, the plateau length and slope vary with the carbon dioxide concentration in this case. These effects, even if to a small extent only, involve a decrease in measuring accuracy. Measuring of carbon dioxide gas with a hydrocarbon possessing a higher number of carbon atoms than methane, is even less satisfactory, since the activity values cannot be compared

^X Isotope Institute of the National Atomic Energy Commission, Budapest, Hungary.

unless the relative partial pressures of the gases involved are kept at constant values.

The advantages of carbon dioxide counter gas over methane, and methane-carbon-dioxide-mixtures consist in the greater slope of the voltage gas amplification curve, and in the greater gas amplification coefficient, permitting the use of less powerful electronic amplifiers. The electronic amplification of the signals is in fact equivalent to and can be compensated by the increased multiplication of electrons within the counter, on increasing the applied voltage. With less external amplifying the counting characteristics at the upper end of the plateau become less steep, thus the plateau length increases. At the same time the amplifier noise can be filtered out at a lower discriminating threshold voltage owing to the lower input sensitivity of the amplifier. Lower discriminating threshold, in turn, leads to improved counting probability and counting efficiency.

A satisfactory use of carbon dioxide, as counter gas has first been reported by De Vries and Barendsen. From their work it eventually appeared that carbon dioxide is an excellent counter gas, provided the electronegative impurities - primarily oxygen and water vapour traces - had been previously removed. Satisfactory counting characteristics are to be attained only if at the very most, one single oxygen molecule is present per 10^6 carbon dioxide molecules. The carbon dioxide to be used, is subjected to long and laborious purifying procedures. The gas is first absorbed on calcium oxide at $700-750^\circ\text{C}$, hereupon desorbed at 900°C . For radiocarbon dating carbon dioxide is used thus purified.

In the experiments to be described, performed by the authors - within the framework of the carbon-14 analysis programme - manganous oxide was utilised for production of carbon dioxide counter gas. Instead of the laborious purifying procedure, reported by de Vries and Barendsen, a simple absorption tube proved to be sufficient. The affinity of manganous oxide to oxygen is namely high enough to meet the maximum purity requirements for the counter gas.

Besides in ^{14}C analysis, carbon dioxide counter gas plays also an important part in radiocarbon dating. The method described by the authors permits to produce carbon dioxide counter gas by a continuous operation in a single step, including combustion.

The samples are combusted in air flow in the presence of cobaltic-oxide catalyst. The oxygen is absorbed from the air by copper placed in the combustion tube. The carbon dioxide is passed by nitrogen carrier gas through a manganous oxide absorber before its use as counter gas. The active carbon dioxide gas is frozen out in the trap connected to the counter tube at atmospheric pressure. Nitrogen contained in the counter is pumped away, the gas is evaporated, and the counter is filled up to atmospheric pressure from a carbon dioxide supply tank. The results of activity measurements are reproducible to microanalytical accuracy. No vacuum apparatus is required and the analysis can be performed in a simple combustion apparatus as usual for the analysis of organic elements.

LITERATURE

1. De Vries, Hl., Barendsen, G.W., *Physica* 18, 652 /1952/.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE QUANTITATIVE UMSETZUNG DES
ORGANISCHEN WASSERSTOFFES IN SCHWEFELSAURE.

Von

S.Mlinkó und M.Kerecsényi-Hermann.

Kurze Mitteilung

Der Wasserstoffgehalt von organischen Verbindungen kann in Mikromastab volumetrisch bestimmt werden, wenn man die Substanzen in Gegenwart von Schwefel-, Schwefeldioxid- oder Schwefelkohlenstoffüberschuss verbrennt. Das bei den Verbrennungen entsandene oder vorhandene Schwefeldioxid wird über einem in dem Verbrennungsrohr untergebrachten Platinkatalysator quantitativ zu Schwefeltrioxid umgesetzt, woraus sich mit dem anwesenden Wasser konzentrierte Schwefelsäure bildet. Die Schwefelsäure kondensiert in einem dem Verbrennungsrohr angeschlossenen Absorptionsrohr. Der in der Schwefelsäure gelöste Schwefeltrioxidüberschuss wird während der Spülungsperiode - unter Ausschaltung der Schwefelquelle durch Erhitzung der Schwefelsäure - entfernt. Die konzentrierte Schwefelsäure, die dem Wasserstoffgehalt der Proben equivalent ist, wird azidimetrisch bestimmt.

/a/ Verbrennungen in Gegenwart von elementarem Schwefel

Die Analyse kann am einfachsten durchgeführt werden, wenn ein Schwefelüberschuss neben die Proben eingewogen wird.

Die zu untersuchende Probe wird in einem Quarzgefäß eingewogen und mit wenig Schwefelpulver zusammengeschüttelt. Das Schwefelpulver wird aus einem Wägerörchen mit Stiel beschickt. Die beigefügte Schwefelmenge wird durch Rückwaage des Gefäßes bestimmt, da das Gewicht des Schwefels zur Ermittlung des Blindwertes benötigt wird. Bei Beginn der Verbrennungen wird an der Gefäßöffnung mit einer Gebläseflamme

eine "Flammenzunge" aus brennendem Schwefel erzeugt. Die Verbrennungsgeschwindigkeit des Schwefels wird so geregelt, dass die Flammenzunge bis zur Beendigung der Pyrolyse der Proben brennen soll. Durch die Flamme geleitet, werden die wasserstoffhaltigen Pyrolyseprodukte zu Wasser verbrannt. Der Schwefelsäureabsorber besteht aus einem mit Mikroschliff versehenen Glasrohr, in dessen ersten Drittel sich eine Quarzwollefüllung von etwa 10 mm Länge befindet. Die Schwefelsäure kondensiert grösstenteils in dem leeren Raum des Absorptionsrohres, so wird die Quarzwollefüllung nicht verstopft. Am Anfang der Spülungsperiode wird ein auf 100 °C eingestellte elektrische Heizkörper auf den Schwefelsäureabsorber gesetzt und das in der Schwefelsäure gelöste Schwefeltrioxyd entfernt. Nach einer Heizungs- und Spülungsperiode von 5-10 min wird das Oleum zu Schwefelsäure zersetzt, deren Konzentration seiner chemischen Zusammensetzung entspricht. Zum Titrieren wird die Schwefelsäure aus dem Absorber in einen Titrierkolben gespült und der Schwefelsäuregehalt der Lösung in Gegenwart von Methylrotindikator aus einer Mikrobürette mit 0,02 n NaOH-Lösung titriert.

/b/ Verbrennungen in Gegenwart von Schwefeldioxyd

Das Schwefeldioxydgas wird durch die Verschlusskappe in das Verbrennungsrohr eingeführt. Das Gas wird aus einem mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Druckregler dosiert und durch einen Blasenähler und ein Absorptionsrohr geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes und Schwefeldioxyds wird unabhängig von einander auf 24-24 ml/min eingestellt. Die Gase vermischen sich in dem Vorraum des Verbrennungsrohres und erzielen eine partielle Gasgeschwindigkeit von 12-12 ml. In schwefeldioxydhaltigem Sauerstoffgas werden die Verbrennungen auf ähnliche Weise vorgenommen, wie dies bei den CH-Bestimmungen üblich ist.

/c/ Verbrennungen in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff

Um eine kontinuierliche und gleichmässige Zufuhr des Schwefelkohlenstoffes in das Verbrennungsrohr - unter Aus-

schliessung der Explosionsgefahr - zu sichern, haben wir Quarzkapillare verwandert. Die Füllung des Verbrennungsrohres blieb unverändert. Der Schwefelkohlenstoff strömt mit Stickstofftragergas durch die Quarzkapillare in das Verbrennungsrohr. Das Ende des Kapillarrohres ist in etwa 10 mm Länge konisch ausgebildet. Dieser konische Abschnitt mündet in einen kugelformigen Hohlraum hinein, in dem sich die Flammzunge bei der Verbrennung des Schwefelkohlenstoffes bildet.

/d/ Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in zwei Tabellen zusammengefasst. Aus den Angaben der Tabelle ist eine Reproduzierbarkeit der Analysen von $\pm 0,3\%$ absolut anzunehmen. Die Einwaagen wurden in dem unteren Bereich der Mikroskale vorgenommen. Im Falle einiger Verbindungen kann man aus der identischen Streuung der Abweichungen auf Verunreinigung der Proben, auf deren adsorptiven Feuchtigkeitsgehalt und auf systematische methodische Fehler folgern.

Eingegangen 12. Aug. 1966

B e s z á m o l ó

a Katalizis II. Csoport munkájáról.

Összeállította: Telcs Iván, a kémiai tudományok kandidátusa.

Ez a beszámoló a Katalizis II. Csoport /azelőtt Reakciókinetikai Csoport/ előző, 1963 évi beszámolója [1] óta eltelt időszakot öleli fel.

A csoport új kutatókkal bővült, 1965-ben Mink György és Solt János, 1966-ben Budó Éva gyakornokkal, 1965 óta a Csoport kötelékében dolgozik König Péter függetlenített aspiráns is. Poós László 1965-ben kilépett az Intézetből. Ezzel a csoport kutatóinak száma 11-re emelkedett. A segéderők száma: 4 technikus /közülük egy részidőben/ és 2 laboráns /közülük egy csökkentett munkaidőben/.

A megnövekedett létszám következtében a csoportban spontán folyamatban kisebb munkaegységek alakultak ki, amelyek viszonylag önállóan dolgoznak.

A csoport általános tematikájában változás nem volt, a munka a homogén és heterogén katalitikus hidrogénezés kinetikájának és mechanizmusának területén folyt. Mielőtt áttérnénk az egyes munkák részletesebb ismertetésére, bevezetőben összefüggésükben vázoljuk fel őket.

Általános jellegénél fogva első helyre kívánkozik egy elméleti munka, amely a vizes fázisu hidrogénezés, egyéb redoxreakciók és a katalizátorfémek elektrokémiai reakcióinak az elektródpotenciálokban kifejeződő termodinamikai jellemzését tárgyalja.

A kísérleti munkák a kísérleti feltételek és az alkalmazott technika szerint három csoportba sorolhatók. Az előző beszámolóban is szereplő folyadékfázisu hidrogénezéshez, amely egyrészt homogén /oldott/, másrészt heterogén /szilárd/ katalizátorokkal folyik, ujabban a gázfázisu heterogén katalitikus hidrogénezés vizsgálata társult.

A homogén katalizis vizsgálata, amely korábban a hidrogén aktiválására szorítkozott, ujabban kiterjedt a tulajdonképpeni hidrogénezés vizsgálatára is. A téma felelőse

a beszámoló időszakában 15 hónapos tanulmányutat tett az USA-ban. Röviden érintjük ott végzett munkáját is.

A heterogén katalikus vizsgálatok, amelyeken a legnagyobb erővel folyt a munka, több irányban fejlődtek.

A platina és a palládium katalizátorokon vizesfázisú hidrogénezéskor végbemenő részreakciók közül behatóbban vizsgáltuk a hidrogén adszorpciójának és elektronátlépési reakciójának kinetikáját. A tulajdonképpeni hidrogénezési reakció kinetikájának és mechanizmusának vizsgálatát tovább mélyítettük. A reakciókomponensek adszorpcióját behatóbban tanulmányoztuk. A hidrogén adszorpció vizsgálata elektrokémiai módszerekkel a fent említett kinetikai vizsgálatokkal együtt a katalitikus folyamatról alkotott új elképzeléshez vezetett. A szubsztrátum és az egyéb komponensek adszorpciójának tanulmányozására bevezettük a radioaktív nyomjelzős módszert.

A nikkel hidrogénező katalizátor részben erősen eltérő sajátságait sikerült nagy vonásokban tisztázni.

A kutatás külön területét képezték azok a jelenségek, amelyek a palládium katalizátor hidrogén oldó és áteresztő tulajdonságain alapszanak.

Jelentkeztek az első eredmények a legújabb munkaterületen, a gázfázisú hidrogénezés vizsgálatában is, ahol a deutérium izotóp eloszlása a hidrogénezés alatt szolgáltatott felvilágosítást a folyamat mechanizmusáról.

Végezetül bemutatunk néhány elgondolást és eredményt a katalitikus oxidáció köréből.

Áttérünk az egyes munkák részletesebb ismertetésére.

A hidrogénezési folyamatok termodinamikai szemlélete.

A folyadék - vizes - fázisú heterogén katalitikus hidrogénezéssel kapcsolatos újabb vizsgálatokból elég egyértelműen következik, hogy az elektródpotenciál a szóban forgó folyamatok lényeges kinetikai paramétere.

Kevés figyelmet szentelnek azonban annak a ténynek, - mely más esetekben eléggé tudatosodott - hogy a hidrogénezés

egyensúlyi sajátságainak jellemzésére is kiválóan alkalmas az elektródpotenciál, mivel olyan rendszerekről van szó, melyekben elektródfolyamatok játszódnak le.

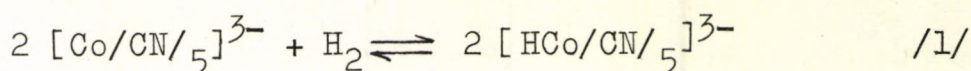
Az egyensúlyi elektródpotenciál értékek - melyek a valóságos hidrogénezés termodinamikai irreverzibilitása miatt számított értékek - hasznos támpontot nyújthatnak számos kérdésben. Arra vonatkozóan, hogy egy hidrogénezési folyamat adott potenciálon végbe mehet-e vagy sem, teljesen egyértelmű választ kaphatunk, de ezen túlmenően az egyensúlyi állapottól számított távolság alapján még a folyamat sebességére vonatkozóan is tehetünk - óvatos - becsléseket. Bebizonyosodott, hogy bizonyos kitüntetett potenciálértékek, melyek egyes hidrogénezési folyamatoknál szélső értéként jelentkeznek, jól értelmezhetők az egyensúlyi potenciálértékekkel /hidrogénezési-, dehidrogénezési reakciók szimultán jelenléte, oxo-, oxi-csoportok redox tulajdonságai/.

A termodinamikai szemléletmód az előbbieken túlmenően a katalizátor stabilitásával kapcsolatos kérdésekben is segítséget jelent, különösen a hidrogénezésnél kiterjedten használt nikkell katalizátor esetében. A nikkell-víz rendszer elektrokémiai stabilitásának elemzéséből kiderült, hogy a hidrogénezés - illetve a Raney-nikkell katalizátor hidrogéntartalmának vizsgálatára alkalmazott egyes eljárások - körülményei között olyan folyamatok játszhatnak szerepet, melyek a katalizátor kémiai átalakulását idézhetik elő.

[2-5]

Oldott hidrogén aktiválódási kinetikájának és mechanizmusának tanulmányozása

Az 1963 óta eltelt időben tovább foglalkoztunk a pentacianokobaltát/II/ katalitikus aktivitásának vizsgálatával. Ez az ion vizes oldatban hidrogéngázzal stabilis termék képződése közben reagál a következő sztöchiometriai egyenlet szerint



1963 végén lezárt vizsgálataink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a hidrogéntartalmú termék középponti ionjának oxidációs állapota változatlanul +2 marad, tehát az ionba került hidrogén nem hidridion, hanem a stabilizált hidrogénatom állapotát közelíti meg.

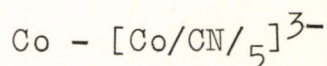
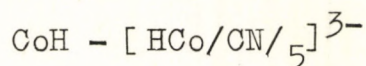
Az 1964 és 1965 évek során tanulmányoztuk az /1/ reakció kinetikáját és mechanizmust javasoltunk a folyamat leírására. Elvégeztük továbbá fahéjsav, mint modell-szubsztrátum, homogén katalitikus hidrogénezésének teljes kinetikai elemzését a fenti katalizátor jelenlétében. A kísérletek ilyen sorrendben történt elvégzése azt célozta, hogy az egyszerűbb rendszer /katalizátor + hidrogéngáz/ viselkedéséből leszűrt tapasztalatok az összetettebb rendszer /katalizátor + hidrogén + szubsztrátum/ vizsgálatánál felhasználhatók legyenek. Ezt a sorrendet megtartva a beszámolót két részre bontjuk:

1. A katalizátor + H_2 rendszer $[\text{Co/CN/5}]^{3-} + \text{H}_2$ vizsgálata;
2. A katalizátor + H_2 + szubsztrátum $[\text{Co/CN/5}]^{3-} + \text{H}_2 +$ + fahéjsav] rendszer vizsgálata.

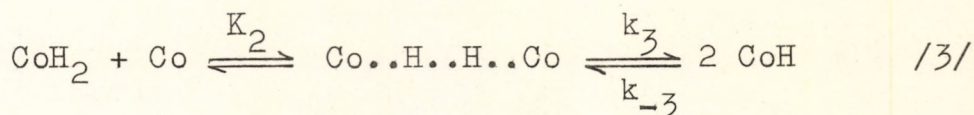
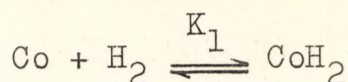
1. Volumetriás módszerrel igazoltuk, hogy az irodalommal összhangban az /1/ H_2 -felvételi reakció a következő sebességi egyenlet szerint játszódik le az egyensúlytól eléggé távol:

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{CoH}]}{dt} = k_a [\text{H}_2] [\text{Co}]^2 \quad /2/$$

ahol



A sebességi egyenlet értelmezésére az alábbi reakciómechanizmust tételteztük fel:



Ennek megfelelően a látszólagos sebességi állandó

$$k_a = K_1 K_2 k_3 = 2,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

A /3/ mechanizmus a hidrogén aktiválás tényét a komplexion párosítatlan d-elektronjának tulajdonítja. Kimutattuk, hogy az /1/ reakció során a $\text{Co}/\text{CN}/5^{3-}$ ion ESR jele megszűnik, ami ezt az elképzelést alátámasztja. Véleményünk szerint helytelen az irodalomban leírt felfogás, mely a H_2 -nel történő reakció előfeltételének a $\text{Co}/\text{CN}/5^{3-}$ dimerizálódását tekinti. Ez a folyamat ugyanis szintén a párosítatlan elektron megszűnésével jár és a dimer elektronszerkezete semmiképpen sem magyarázhatja a H_2 iránti reakcióképességet.

2. A fahéjsav homogén katalitikus hidrogénezésének mechanizmusát kinetikai módszerrel vizsgáltuk. Volumetriás méréseink körülményeit úgy választottuk meg, hogy a rendszerben kvázistacionárius állapot uralkodjék. A kvázistacionárius H_2 felvételi sebesség és a különböző koncentráció-változók összefüggésének meghatározása alapján a következő kinetikai egyenletet találtuk érvényesnek:

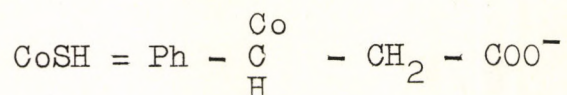
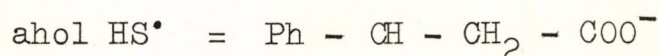
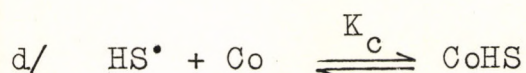
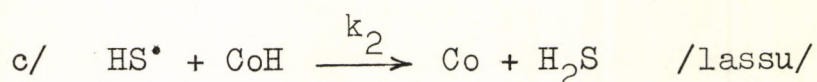
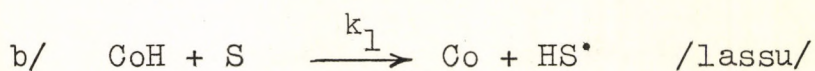
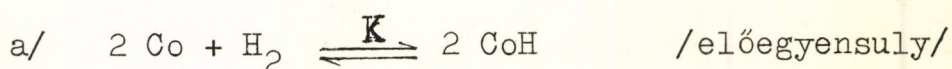
$$W_{st} = k_1 [\text{S}] [\text{Co}]_0 \frac{\sqrt{K[\text{H}_2]}}{1 + \frac{k_1}{k_2} K_c [\text{S}] + \sqrt{K[\text{H}_2]}} \quad /4/$$

ahol W_{st} - a hidrogénfelvétel sebessége kvázistacionárius állapotban, $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$

$[\text{S}]$ - a fahéjsav /gyakorlatilag változatlan/ koncentrációja, M

$[\text{H}_2]$ - az oldott hidrogéngáz koncentrációja, M

A /4/ kinetikai egyenlet értelmezésére az alábbi mechanizmust tételztük fel /amely egyuttal az egyenlet állandóit is definiálja/:



A mérésekből a következő állandók határozhatók meg:

$$k_1 = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$K = 1,55 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$$

$$\frac{K_c}{k_2} = 1,61 \cdot 10^5 \text{ s}$$

Az aktivitási paraméterek értéke k_1 hőmérsékletfüggéséből:

$$\Delta H^\ddagger = 21,7 \text{ kcal/mól}$$

$$\Delta S^\ddagger = -1,4 \text{ cal/mól.fok}$$

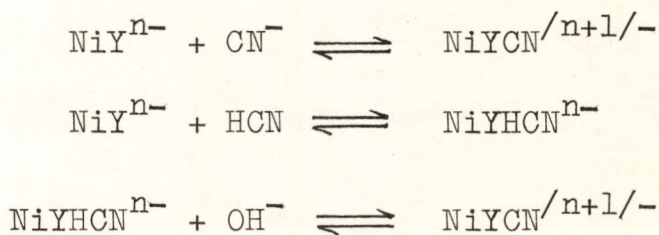
A javasolt mechanizmus a lehetséges alternatívák közül a kiegészítő spektrofotometriás mérések által szolgáltatott bizonyítékok felhasználásával került kiválasztásra.

A mechanizmus érdekessége, hogy a szubsztrátum katalitikus aktiválásával az eredmények értelmezéséhez nem kell számolni. A hidrogén aktivitása teljesen elegendő a hidrogéne-

zés lejátszódásához, amely az aktivált hidrogénatomnak a szubsztitutum kettős kötésére történő átvitele útján valósul meg.

A hidrogén homogén és heterogén aktiválása között kimutatható analógia bővülését jelenti, hogy a fenti mechanizmus bizonyos vonásaiban hasonlít a szilárd katalizátorokon megfigyelt Rideal-mechanizmusra.

Az itt ismertetett téma 1965-66-ban egy évig szünetelt Simándi László Egyesült Államokbeli tanulmányutja miatt. E tanulmányut alatt koordinációs kémiai szubsztitúciós reakciók mechanizmusának vizsgálata folyt /Purdue University, Department of Chemistry, Prof. D.W. Margerum/. A modell-reakciók gyorsasága miatt az ún. stopped-flow és a kémiai relaxáció módszere került alkalmazásra. E munka keretében sikerült kimutatni, hogy a cianidionnal képzett vegyeskomplexek keletkezése nemcsak a CN^- közvetlen reakciója, hanem a HCN molekula addíciója és ezt követő protonvesztése útján is lejátszódhat. A NiY^{n-}/Y - EDTA és származékai/ típusu komplexek esetében a következő mechanizmus érvényes:



Ebben az esetben sikerült tudomásunk szerint először kimutatni, hogy komplexek szubsztitúciós reakcióiban a disszociálatlan gyenge sav direkt reagens lehet, és a reakció ezen az uton sokkal gyorsabban mehet végbe, mint az anion részvételével. Puffer jelenlétében, amelynek anionja kitűnő protonakceptorként működik, a reakciósebesség további növekedése figyelhető meg.

E vizsgálatokról a 9. Nemzetközi Koordinációs Kémiai Szimpóziumon előadás hangzott el. Az eredmények a közeljövőben részleteikben is közlésre kerülnek /J. Am. Chem. Soc./ 2-3 dolgozatban.

Az atomosan adszorbeált hidrogénről.

A folyadékfázisú kontakt katalitikus hidrogénezés vizsgálata az előző beszámolókhöz képest ezuttal a felületi reakciók behatóbb tisztázásra irányult. Ezek a reakciók a hidrogén elektronátlépési reakciója és adszorpciója, továbbá az olefinek hidrogénezési reakciója. Miután ezek a reakciók mindig elkerülhetetlenül többlépcsős folyamatok részreakcióiként jelentkeznek, a főfeladat ezeknek a részreakcióknak az elkülönítése volt.

Közös vonása a reakcióknak, hogy egyik vagy egyetlen komponensük a feltevés szerint az atomosan adszorbeált hidrogén. Már korábban felhasználtuk azt a tényt, hogy a



reakció alatt észlelhető elektródpotenciál kvázi egyensúlyban, vagyis amikor a cseresebesség lényegesen meghaladta a netto reakciósebességet, az atomos adszorbeált hidrogén a_H aktivitásának mértékéül szolgál. a_H -t úgy definiáljuk, hogy

$$a_H = a_{H^+} e^{-\frac{F\varphi}{RT}} \quad /2/$$

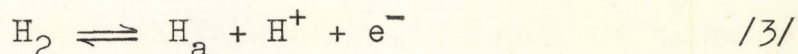
ahol a_{H^+} a hidrogénion-aktivitás és φ_e az egyensúlyi elektródpotenciál.

A kvázi egyensúly feltételének teljesülését nagyobb pontossági igények esetén célszerűnek tűnt ellenőrizni. Ez csak akkor lehetséges, hogyha /1/ az egyetlen elektronátlépési reakció, Ilyenkor stacionárius reakció csak úgy lehetséges, hogy a rendszeren áram folyik. Az áram megszakításakor – bizonyos tranziens jelenségek lezajlása után – a nettó reakció megszűnik és az egyensúly feltétele szigorúan teljesül, vagyis φ pontos mértéke lesz a_H -nak. Annak érdekében, hogy ezt a módszert hasznosíthassuk, meg kell tehát győződnünk arról, hogy /1/ valóban az egyetlen elektronátlépési reakció-e, továbbá biztosítanunk kell, hogy a_H az áram megszakítása után

ne változzék el és a meghatározott érték valóban megegyezzek a bennünket érdeklő, áramalatti, stacionárius értékkel.

Az /1/ reakción kívül elvben még a következő elektronátadási reakciók lehetségesek:

a/ a hidrogén adszorpció Heyrovsky-reakciója



b/ a szubsztrátum /S/ elektronkémiai redukciója



A Heyrovsky reakció kinetikai egyenlete

$$i_{\text{H}} = i_{\text{H}_0} \left[p_{\text{H}_2} \frac{1 - \theta_{\text{H}}}{1 - \theta_{\text{H}_0}} e^{\frac{\alpha F \varphi}{RT}} - \frac{\theta_{\text{H}}}{\theta_{\text{H}_0}} e^{-\frac{1 - \alpha}{F \varphi}} \right] \quad /5/$$

Látható, hogy ez a kinetika adott θ_{H} hidrogénboritottság mellett a φ potenciál növekedésével minden határon túl növelhető anódos áramot eredményez. Ezzel szemben később ismertetett kísérleteinkben a hidrogén adszorpció jól meghatározott határáramot mutatott [14]. Ezzel a 4. reakció lehetőségét kísérleti körülményeink között kizárhattuk.

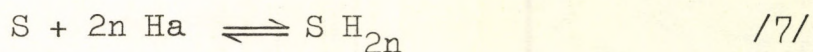
A szubsztrátum elektrokémiai redukciója előző beszámolónk szerint előfordul, de nem játszik szerepet az általunk alkalmazott körülmények között szén-szén kettőskötés hidrogénezésében. Ezt a megállapítást egy újabb módszerrel az eddigieknél közvetlenebbül is bizonyítottuk.

Palládium katalizátoron a hidrogénezést bizonyos ideig a fémbe oldott hidrogénből tudjuk fenntartani. Ha a hidrogénezés elektronátadás nélkül megy végbe, ilyenkor az egyetlen elektronátlépési reakció az /1/, amelyre nézve pedig egyensúly uralkodik, mivel áram nem folyik. Ezek szerint ebben az esetben a hidrogénnel töltött palládiumra jellemző egyensúlyi potenciált kell észlelnünk. Ezt a következtetést kísérletileg igazoltuk [11].

Visszatérve a_H meghatározására az áram megszakítása után észlelt potenciálból, meg kell még vizsgálnunk a_H elváltozásának kérdését, amely azáltal merül fel, hogy az áram megszakítása csak az /1/ reakciót állítja meg, de tovább folyik a_H változása akár a hidrogén adszorpció



akár a hidrogénezési reakció



utján. Platina elektródon ez az elváltozás viszonylag gyors és így a_H stacionárius értékének meghatározása, vagyis extrapolálása az áram megszakításának pillanatára bizonytalan. Ezzel szemben palládium katalizátoron, annak nagy hidrogénoldó képessége folytán a_H elváltozása lassu és így a mérés már viszonylag egyszerű eszközökkel jól elvégezhető [12].

Ilyen módon igazoltuk [14], hogy az /1/ reakció kinetikája a Volmer-féle egyenlettel

$$i = i_{V_0} \left[\frac{\theta_H}{\theta_H} e^{\frac{\alpha F \phi}{RT}} - a_{H^+} \frac{1 - \theta_H}{1 - \theta_{H_0}} e^{-\frac{1 - \alpha F \phi}{RT}} \right] \quad /8/$$

a /6/ reakcióé pedig a Tafel-féle egyenlettel

$$i = i_{T_0} \left[p_{H_2} \frac{1 - \theta_H}{1 - \theta_{H_0}} \right]^2 - \frac{\theta_H^2}{\theta_{H_0}^2} \right] \quad /9/$$

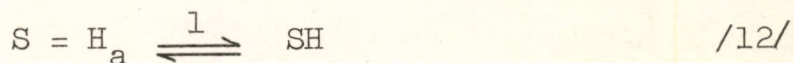
írható le azzal, hogy

$$\theta_H \sim a_H \quad /10/$$

és

$$1 - \theta_H \approx \text{konst.} \quad /11/$$

A szén-szén kettőskötés hidrogénezésének kinetikáját állandó c_s szubsztrátumkoncentráció mellett az



reakciószkémának megfelelő

$$w = \frac{k_1 k_2 c_s a_H^2}{k_1 + k_2 a_H} \quad /14/$$

kinetikai egyenlet írja le a legegyszerűbben.

A /10/ és /11/ feltételek, melyek a kinetikai vizsgálatokból származnak, érintik a hidrogén adszorpció egyensúlyáról alkotott elképzeléseinket is. Az adszorpció tapasztalati tényei [15] szerint a hidrogén boritottság a vizsgált tartományban jelentős, tehát a /11/ és /12/ feltétel nem teljesül. Az ellentmondás kiküszöbölésére két elméleti változatot dolgoztunk ki [16].

Kísérletet tettünk arra is, hogy meghatározzuk a méréseket befolyásoló katalizátor-öregedés természetét. Valószínűsíteni tudtuk, hogy az öregedés szennyező anyag adszorpciójából ered [13]. Ezzel a feltevéssel jó összhangban van az a megfigyelés is, hogy az a_H -ra nézve másodrendű /7/ reakció lassulása az öregedés folyamán nagyobb fokú, mint az elsőrendű reakcióé [14].

[11 - 16 , III - V,]

A hidrogénezés, elektrohidrogénezés során fellépő adszorpciós jelenségek vizsgálata.

A folyadékfázisú katalitikus hidrogénezés talán legkevésbé felderített részterületének az adszorpciós jelenségek

területét kell tekintenünk. Elektrokémiai módszerekkel - töltési és kikapcsolási görbék felvétele - lehetőség van arra, hogy a katalizátoron adszorbeált hidrogénmennyiséget meghatározzuk. Ezek a vizsgálataink arra engednek következtetni, hogy a hidrogénezés során a katalizátoron adszorbeált hidrogén mennyisége jelentős mértékben lecsökken, de hogy az a csökkenés minek tulajdonítható, - szubsztrátum, termék szennyezés, a szubsztrátum roncsolódásának termékei - azt elektrokémiai módszerekkel nem tudjuk eldönteni.

Igy olyan módszerek kidolgozása vált szükségessé, melyek közvetlen felvilágosítást tudnak nyújtani a katalizátorelektrod felületén lejátszódó folyamatokról.

Ilyen módszernek tűnik a radioaktív nyomjelzős technika. Ez utóbbi segítségével a szubsztrátum, a termékek és az ionok - anionok adszorpcióját tudjuk vizsgálni.

Az alkalmazott radioaktív nyomjelző technikának az alábbi követelményeket kellett kielégítenie.

1. Az adszorpciót folyamatosan a potenciál függvényében kell mérni, az elektrohidrogénezésnél alkalmazott kísérleti körülmények betartásával.

2. A szóban forgó komponensek - pl. a víz, szubsztrátum, H_2SO_4 - jelzésére többnyire csak lágy β sugárzó izotópok ^{35}S , ^{14}C , 3H , jöhetnek számításba s a berendezésnek alkalmasnak kell lennie ezek mérésére.

Az irodalmi tapasztalatokra támaszkodva sikerült olyan módszert kidolgozni, mely a fenti követelményeket kielégíti. Munkánk eddigi első szakaszában egy anion, a szulfátion, és ecetsav adszorpcióját vizsgáltuk. Az előbbi esetben elsősorban módszerünk használhatóságát vizsgáltuk, az irodalmi adatokkal való összevetés tükrében. Megállapítottuk, hogy a telítetlen vegyületek a szulfátion adszorpcióját jelentős mértékben lecsökkentik. Az ecetsav specifikus adszorpciójának mértéke a szulfátion adszorpciójával nagyjából megegyező mértékű. Szulfát és ecetsav szimultán adszorpciójakor a koncentrációktól függően vagy az egyik, vagy a másik adszorpciója lép az előtérbe.

A vizsgálatokat tovább folytatjuk, a telítetlen, telített szénvegyületek, anionok - kiindulási anyag, termék, közeg - együttes adszorpciójának tanulmányozása céljából.

[17]

A hidrogénezés kétféle mechanizmusának vizsgálata
nikkel katalizátoron

A hidrogénezés kétféle /ionos és gyökös/ mechanizmusáról alkotott nézeteink további alátámasztását eredményezték a kormozott és fényes nikkel elektródon végzett elektrohidrogénezések.

A nikkel elektród két lényeges szempontból tér el a korábban vizsgált platina vagy palládium elektródtól.

1. Nikkelen csak kb. 180 mV-ig terjedő potenciálértékekig létezhet adszorbeált hidrogén /szemben a platinával, ahol 300-400 mV a felső határ/, a hidrogénadszorpciót feltehetően a nikkel-víz rendszer instabilitása is korlátozza.

2. A nikkelen a hidrogén elektrokémiai folyamatai /hidrogénionizáció: $H \longrightarrow H^+ + e$ és hidrogénion kisülés: $H^+ + e \longrightarrow H$ / lényegesen lassubbak, mint a már előbb említett fémeken.

Ennek megfelelően:

1. A gyökös mechanizmus szerint reagáló szubsztrátumok elektrohidrogénezése kis pozitív potenciálokon játszódik le, mivel ilyen esetben a reakció a katalizátoron lévő adszorbeált hidrogénnel megy végbe. Az elektrohidrogénezés sebessége pedig valamely adott potenciálon sohasem haladhatja túl a hidrogén elektrokémiai folyamatainak sebességét, mivel az előbbi az utóbbiakkal soros folyamat.

2. Az ionos mechanizmus szerint hidrogéneződő szubsztrátumok elektrohidrogénezése olyan potenciálok is végbe mehet, melyeknél a katalizátor elektród felületén számottevő mennyiségű adszorbeált hidrogén már nem lehet.

Az elektrohidrogénezés sebessége nagyságrendekkel felülmúlhatja a hidrogén elektrokémiai folyamatainak sebességét, mivel párhuzamos reakciókról van szó.

A kísérleti eredmények összhangban állnak az elmondottakkal, bár a nikkel elektródok gyors öregedése egyes esetekben megakadályozza a kvantitatív elemzést.

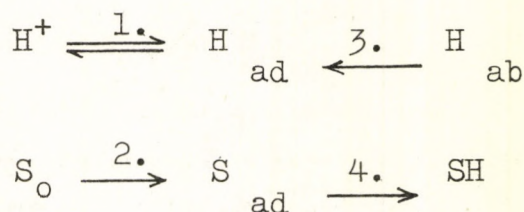
[18, VI]

Hidrogénezés hidrogénnel telített Pd-mal vizes fázisban.

A folyadékfázisu heterogén katalitikus hidrogénezés kutatása közben felmerült az igény a palládiummal kapcsolatos jelenségek vizsgálatára is. Mint ismeretes a fém-palládium nagymennyiségű hidrogént old szobahőmérsékleten $H/Pd = 0,6 - 0,7/$.

Az oldott hidrogén koncentrációjával a Pd-huzal ellenállása egyenes arányban változik. A koncentrációt az $\frac{R}{R_0}$ értékkel fejezik ki, ahol R_0 a kezdeti ellenállás. A Pd potenciálja töltés esetében először +50 mV-ig csökken / α fázis/ és ezen az értéken marad $0,45 \frac{R}{R_0}$ értékig / α, β keverékfázis/, majd fokozatosan 0 mV-ra csökken / β fázis/. Kisütéskor a Pd potenciálja nem a fenti görbén halad végig, hanem az 50 mV-os plató helyett 60-65 mV-os platón, azaz egy hiszterézis hurkot ír le.

A palládiumban oldott hidrogén ugyanugy reagál a szubsztrátummal, mint a gázalaku vagy katódos polarizációval leválasztott hidrogén. A különbség csupán az, hogy az oldott hidrogénnel való hidrogénezéskor a hidrogén transzportja a fémből a soros folyamat. Ha reakcióval hidrogéneződő szubsztrátumot használunk /pl. acetilén - dikarbonsav/, akkor a hidrogénezés részfolyamatait a következő séma szemlélteti:



A sémában a 2. és a 4. folyamat jelenti a szubsztrátum diffúzióját és a felületi reakciót. Az 1. folyamat az adszorbeált hidrogénatomok és az oldott hidrogén ionjai közötti egyensúlyt, a 3. folyamat pedig fémből való hidrogéntranszportot.

Hidrogénezéskor a hidrogén a 3-as és 4-es uton halad végig. Mindkét lépés lehet sebességmeghatározó. Ha a 4. folyamat a sebességmeghatározó, akkor az adszorbeált hidrogén nyomása alig különbözik az egyensúlyitól, azaz a potenciálgörbe a potenciálhiszterézis deszorpciós ágára esik. Mivel $\frac{\Delta R}{R_0}$ a hidrogénkoncentráció mértéke a fémbe, ezért $\frac{\Delta R}{R_0}$ változása a hidrogénezés mértéke:

$$[H] = K \frac{\Delta R}{R_0}, \quad \text{ahol} \quad \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0}$$

Ebből a reakciósebesség:

$$\frac{dH}{d\tau} = K \frac{d}{d\tau} \frac{\Delta R}{R_0}$$

ahol K konstans. Ha a 4. folyamat a sebességmeghatározó, akkor zérus rendű reakcióval van dolgunk, azaz a reakciósebesség:

$$- \frac{d}{d\tau} \frac{\Delta R}{R_0} = k_1$$

Ha a 3. folyamat a sebességmeghatározó, akkor az adszorbeált hidrogén nyomása már jelentősen különbözik az adszorbeált hidrogén nyomásától, azaz a reakció közben a katalizátor potenciálja nem az egyensúlyinak tekinthető 60–65 mV-os platón halad végig, hanem sokkal pozitívabb értékeken.

Ebben az esetben megváltozik a reakció rendüése is és elsőrendű reakcióval van dolgunk:

$$- \frac{d \frac{\Delta R}{R_0}}{d \tau} = k_2 \frac{\Delta R}{R_0}$$

H₂SO₄ oldatban végezve a vizsgálatokat, a katalizátor aktivitásától függően mindkét határesetet megtaláltuk. A szubsztrátum diffúziója /2. folyamat/ is lehet sebességmeghatározó, ezt a lehetőséget azonban munkánk során kizártuk.

[VII]

Hidrogénezés nem vizes közegben hidrogénnel
telített palládiummal

Első elgondolásunk szerint a vizes fázishoz hasonló méréseket szerettük volna megismételni nem vizes közegben, annak vizsgálatára, hogy kis dielektromos állandóju oldatok hogyan hatnak a reakció sebességére.

Először n-propilalkoholban végeztünk hidrogénezést. Az eredmény első rendű reakció a várt zéró rendű helyett. A kísérletet ecetsavban is megismételtük és az eredmény ugyanaz volt, mint propilalkohol esetében. Mivel ecetsavban és propilalkoholban a potenciál mérésére nem volt lehetőség, ezért a munkát ecetsav és víz elegyében folytattuk. /Lásd 5. ábra/ Az ecetsav víz elegyben hidrogénezéskor a reakció szintén első rendű és a potenciálgörbe az egyensulyinak tekinthető 60-65 mV-os plató felett halad.

A jelenségek arra utalnak, mintha a közegváltozás következtében az adszorbeált hidrogén transzportja a felületre gátolttá vált volna. Valójában erről szó sem lehet, hiszen a közegváltoztatás csak a felületi reakcióra tud hatni.

Ha acetilén-dikarbonsav desztillált vizes oldatában végzünk hidrogénezést, akkor az eredmény a hig ecetsavoldatban végzett méréshez hasonló.

Igen nagy a p_H értékeknél /4n KOH/ hasonló eredmények kaphatók, mint H₂SO₄-ban.

Az eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy a kis vezetőképességű oldatokban a katalizátor felületén lévő koromszemcsék közötti anyagátadás sebessége lecsökken, amit az is bizonyít, hogy a kis vezetőképességű oldatokban a görbék alakja függ a korom szerkezetétől.

Az eredményeknek az ad nagyobb jelentőséget, hogy cáfolják a Lewis iskola álláspontját. Szerintük kis vezetőképességű oldatokban kell dolgozni, mert így elkerülhető a mellékvezetés, amely az ellenállásmérést zavarja. Méréseink tanúsága szerint ilyenkor a reakció sebessége nem egyértelműen a felületi reakció sebessége, hanem többé-kevésbé a hidrogén átadásának sebességét is hozzámérjük. Ha viszont túl kis sebességeket választunk, akkor nem tudjuk kikerülni az öregedés zavaró hatását.

A hidrogéntranszport vizsgálata a fém tömegéből a felületre.

A hidrogénezés hidrogénnel telített palládiummal a hidrogéntranszport vizsgálatára ad lehetőséget abban az esetben, amikor a reakciósebesség tulajdonképpen a hidrogéntranszport sebessége. Ez nemcsak acetilén-dikarbonsav szubsztrátummal, hanem más szubsztrátumokkal, illetve anódos polarizációval is elérhető. Ha azonban a palládiumban oldott hidrogént ionos szubsztrátummal vagy árammal oxidáljuk, akkor a potenciál értékekből a felületi hidrogénnyomásra nem lehet következtetni.

Ha a fémbe oldott hidrogént konstans árammal oxidáljuk és az áramerősséget elég nagyra választjuk, akkor a palládium felületén oxigénleválás tapasztalható, annak ellenére, hogy a fémbe jelentős mennyiségű hidrogén van. Ebben az esetben $\frac{\Delta R}{R_0}$ időbeli változása nem más, mint a hidrogéntranszport sebessége. Ha az oxidációt H_2O_2 szubsztrátummal végezzük, akkor hasonló lefutású görbét kapunk, mint az árammal való oxidáció esetében.

Ha az eredményeket értelmezni akarjuk, akkor az egyik lehetőség az, hogy a hidrogéntranszportot diffúzióknak tekintjük. Ebben az esetben a hidrogén diffúzióállandója kiszámítható a mérési adatokból. A számítás eredménye a különféle mérések alapján $1,2 - 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Más kutatók mérése alapján végzett számítás szintén hasonló eredményt ad. Az irodalom a Pd esetében kétféle diffúzióállandót ismer. Az α fázisban a diffúzióállandó $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, a β fázisban $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ az irodalmi érték. A mérési módszerből következik, hogy $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ körüli értéket kellett volna kapnunk. Eredményünk azonban egy nagyságrenddel kisebb, ami arra utal, hogy valószínűleg nem diffúzióval van dolgunk.

Hidrogénezési vizsgálatok izotópos jelöléssel

Az etilén és ciklohexán katalitikus hidrogénezését mind gáz-, mind folyadékfázisban régóta vizsgálják.

A legegyszerűbb folyadékfázisu méréseknél az olefint és a hidrogéngázt vízben oldják. Ebben az esetben külön problémát jelent a transzportjelenség vizsgálata /hidrogéngáz, olefin oldódása vízben, diffúziós jelenségek, stb./ A fentiekén kívül a hidrogéngáz, valamint az olefin oldódása vízben korlátozott. A gázfázisu heterogén katalitikus hidrogénezés esetén a reakciófeltételek helyes megválasztásával az említett zavaró feltételek kiküszöbölhetők.

Az irodalmi adatok és saját tapasztalatok alapján a ciklohexén modellvegyület hidrogénezése az etilénnél könnyebben vizsgálható.

1963 óta foglalkozunk a ciklohexén hidrogénezésével /deuterálásával/ gázfázisban, Pt-katalizátoron, cirkulációs reaktorban.

Már említettük, hogy a ciklohexén hidrogénezésének kinetikai vizsgálata régóta foglalkoztatja a kutatókat. A tömegspektrometriás analízis elterjedése óta a ciklohexén deuterálásakor egy sor új jelenséget figyeltek meg és a mechanizmus kérdése ma is vitatott. Ismeretes, ha a ciklohexén kettős-

kötését deutériumgázzal telítjük, a keletkezett ciklohexánban a D-atomok száma 0-12 között változik.

A jelenséget sokan megfigyelték, ugyanakkor nem vizsgálták szisztematikusan az egyes reakcióparaméterek hatását /hőmérséklet, ciklohexán és deutérium parciális nyomása/ a deutériumeloszlásra.

Elvileg gázfázisú rendszerben, katalizátor jelenlétében a ciklohexán deuterálásakor a következő reakciók játszódhatnak le egymástól függetlenül:

1. H/D csere mehet végbe a gázfázisú deutériumgáz és az olefin vagy paraffin közt.
2. H/D csere történhet a már deutériumatomot, vagy atomokat tartalmazó szénhidrogének közt.
3. A ciklohexán telítéséért felelős elemi lépés vagy lépések is járhatnak H/D cserével.

Eddigi vizsgálatainkban a következőket állapítottuk meg:

1. Platinázott Pt-katalizátoron a ciklohexán deuterálásakor a termékben a deutériumeloszlás a kettőskötés telítődésével egyidőben alakul ki.
2. 0-60 C^o között az egy ciklohexánmolekulára jutó D-atomok száma kettő.
3. A deutériumatomok eloszlási spektruma a ciklohexánban 0 és 60 C^o között a hőmérséklettől, a deutériumgáz és ciklohexán parciális nyomásától függ.
4. Megfigyeltük, hogy a katalizátor aktivitásának változása azonos reakciófeltételek mellett erős D-atom spektrumváltozást eredményez a ciklohexánban.
5. A D-atomokkal jelzett ciklohexán hidrogénezésekor a keletkezett ciklohexán tömegspektruma a fentemlitett reakciófeltételektől függően változik.

Vizsgálatainkat a továbbiakban az etilénre is kiterjesztettük.

A ciklohexán és az etilén heterogén katalitikus hidrogénezésének a megfigyelések alapján sok közös sajátsága van. Ennek okát valószínűleg a két molekula hasonló szerkezetében

és egy adott katalizátoron az adszorpciós viszonyok hasonlóságában kell keresni.

A továbbiakban szeretnénk hasonló reakciófeltételek mellett összefüggéseket találni a ciklohexén és az etilén hidrogénezésének /deuterálásának/ mechanizmusa között.

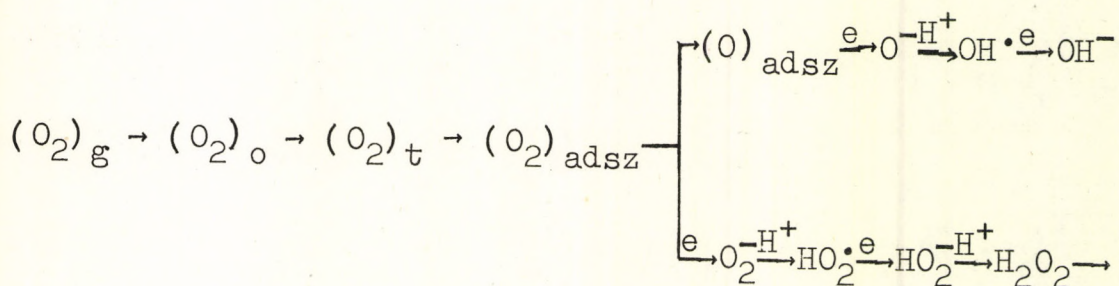
Munkánkat 1963-ban kezdtük. A vizsgálatokhoz szükséges vákuumkészüléket és egy gázkromatográfot építettünk.

1965-ben kaptunk egy szovjet MI-1305 típusu tömegspektrométert. A készülék üzembeállítása után azt tapasztaltuk, hogy a mérések megbízható végzéséhez az eredeti adagolórendszer átalakítást igényel. A megfelelő átalakítások után a készülék üzembiztosan dolgozik.

Elektrokémiai módszerek alkalmazása folyadékfázisú heterogén katalitikus oxidációnál.

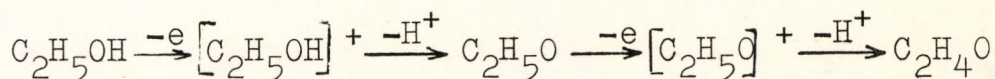
A hidrogénezési reakciók vizsgálata során felmerül az ellenkező irányú folyamatok lehetőségének és jelentőségének felderítésére vonatkozó igény. Az ionos mechanizmus szerint hidrogénezhető vegyületeknél az oxidációs ut lehetőségét nem lehet kizárni, mivel ezek többé-kevésbé definiált redoxipotenciállal rendelkeznek. A gyökös mechanizmussal reagáló anyagok esetében Podlovcsenko és Frumkin munkáiban találhatunk említést oxidációs - pontosabban dehidrogénezési - folyamatokról.

Az oxidáció vizsgálatánál, a hidrogénezéshez hasonlóan felírhatjuk az oxigén ionizációjának részfolyamatait:

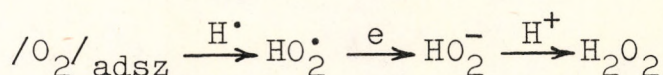


A sémában megadott első három lépés azonos a hidrogénionizációnál + lálhatóval. Az $/O_2/_{adsz}$ kifejezés értelmében azonban a különböző szerzőknél - márcsak a különböző kísérleti körülmények miatt is - jelentős eltérések találhatók, melyekre még visszatérünk. A felső sor szerinti reakció esetén egyes szerzők két OH^\bullet rekombinációjából képződő H_2O_2 elektronfelvételéről is beszélnek.

Az oxidációs reakció úgy írható fel, hogy a fenti sémához az oxidálandó anyaggal történő reakciót is beírjuk. Ha ez ionos mechanizmus szerint játszódik le, akkor ez adja az elektront és esetleg valamilyen anionnal kapcsolódik. Elektront adhat le azonban pl. az etanol is, amint ezt Slogin az "elektron - gyökös mechanizmus" esetén felírja:



Ugyanezen anyag vizsgálatánál Podlovcsenko és Frumkin hidrogénatomok lehasadásáról beszél, ami gyökös mechanizmust feltételez. A gyökösen oxidálódó reakciópartner - esetleg a fenti hidrogénatom - a sémában szereplő $/O_2/_{adsz}$, OH^\bullet vagy HO_2^\bullet val reagálhat. Kraszilscsikov szerint például az oxigén elektrokémiai ionizációjánál a következő folyamatok játszódnak le:



Több kutató folytatott katalizátorfémeken elektrooxidációs vizsgálatokat. Ezen vizsgálatoknál a potenciál pozitív irányban történő eltolásakor az oxidációs áram növekedése tapasztalható - különböző reagáló anyag esetén - kb. +600 mV-ig, ahol egy többnyire éles maximum után az áramerősség sokszor a maximális érték néhány százalékára esik le. A szerzők szerint ezt a reakció termékének, vagy az oxigénnek ezen a potenciálon jelentős adszorpciója okozza. Ismeretes azonban, hogy a hidrogén anódos határárama is körülbelül ebben a potenciáltartományban kezd csökkenni, ami arra utal, hogy a reakció sebesség-csökkenéséért egy ún. passzívált réteg kialakulása

a felelős. Sligin megállapítása szerint a platinán képződő oxidréteg több mint egy nagyságrenddel kisebb sebességgel oxidálja pl. az etanolt, mint egy +550 mV-on tartott platinaelektrod. /Az oxidáció sebessége az oxigénleválás potenciálja után ismét nő, mert az $\text{OH}^- \rightarrow \text{e} + \text{OH}^\cdot$ reakció során képződő gyök új reakcióutat nyit meg az "elektron - gyökös mechanizmus" helyett./

A katalizátorfémeken kialakuló oxidréteg tulajdonságai még elég kevésbé ismeretesek. Amíg a töltési görbén +300 mV alatt az adszorbeált hidrogén mennyisége és a potenciál között egyértelmű összefüggés található, addig ez az oxigén-szakasról egyáltalán nem mondható el. Pl. Laitinen és Enke megállapításai szerint ennek oka a fém belsejébe diffundáló oxigén, amely töltéscsere nélküli oxigénvesztést jelent. Platina esetében a töltési görbén tulajdonképpen több lépcsőt kellene kapni a Pt-Pt/OH/2 közötti 980 mV, a PtO-PtO₂ közötti 1100 mV és a PtO₂-PtO₃ közötti 1500 mV-nak megfelelően. A kutatók valóban találtak különböző viselkedésű platinafelületeket, melyeket különböző előkezelés után nyertek.

A katalizátorok között különleges helyet foglal el a nikkél. Már a hidrogénezési vizsgálatok során +200 mV-nál pozitívabb potenciálok felvetődött a fém stabilitásának kérdése. Fémés nikkelen történő oxidációról ezek szerint nem nagyon beszélhetünk. A nikkél-oxid oxidáló tulajdonságai azonban már részben ismertek, pl. a platina felületén képződő oxidrétegnél reakcióképesebb. Erre utalnak Nakagawa munkái, aki Ni/OH/2 hipokloritos kezeléssel állította elő az általa nikkelperoxidnak nevezett kb. NiO_{1,3} · xH₂O átlagos összetételű vegyületet, amellyel különböző alkoholok, aldehidek, aminok, stb. jelentős sebességgel reagálnak. Vizsgálataink szerint az ily módon előállított oxid csaknem sztöchiometrikus arányban reagál különféle alkoholokkal. Az elektrokémiai vizsgálatokhoz szükséges oxidréteg azonban közvetlen anódos kezeléssel - amint az pl. a platinán lehetséges - nem alakítható ki, de a fém hipokloritos kezeléssel, vagy enyhén lugos nikkelsóoldatban anódos és katódos kezelés váltogatásával egy fekete oxidréteg képződik, amely lugban - a lugos akkumulátor pozitív pólusához hasonlóan - reverzibilisen viselkedik.

Megvizsgáltuk az így elkészített elektród viselkedését oxidálható anyagok jelenlétében. Alkoholokkal, aldehidekkel az elektród kisüthető, a felület - a platinával ellentétben - nem passziválódott.

Vizsgálatainkat tovább folytatjuk a közvetlenül árammal történő oxidáció területén is.

KÖZLEMÉNYEK

1. Nagy Ferenc: Beszámoló a Reakciókinetikai Csoport munkájáról. KKKI közleményei 10, 23 /1963/
2. Nagy F. és Horányi Gy.: Az elektródpotenciál jelentősége folyadékfázisú kontakt katalitikus hidrogénezésnél és dehidrogénezésnél. M.K.F. 70. 486 /1964/
3. Horányi Gy. és Nagy F.: Nikkelkatalizátorok vizes közegben észlelhető stabilitásáról. M.K.F. 70. 475. /1964/
4. Nagy F. és Horányi Gy.: Acta Chimica 49. 243 /1966/
5. Nagy F. és Horányi Gy.: KKKI Közlemények 8, 9. /1965/
6. Simándi L. és Nagy F.: Fahéjsav homogén katalitikus hidrogénezésének kinetikai vizsgálata vizes oldatban pentaciano-kobaltát/II/ion jelenlétében. Magyar Kémiai Folyóirat, 71, 6 /1965/
7. Simándi L.: Pentaciano-kobaltát/II/ hidrogénfelvételi reakciójának polarográfiás vizsgálata. Magyar Kémiai Folyóirat, 71, 141 /1965/
8. L. Simándi and F. Nagy: Homogeneous Catalytic Activators of the H₂ Molecule, III. Kinetic and Polarographic Studies on the Reaction of the Pentacyanocobaltate/II/ Ion with Molecular Hydrogen, Acta Chim. Hung. 46, 101 /1965/
9. L. Simándi and F. Nagy: Homogeneous Catalytic Activators of the H₂ Molecule, IV. Kinetics and Mechanism of the Homogeneous Hydrogenation of Cinnamic Acid Catalyzed by Pentacyanocobaltate/II/, Acta Chim. Hung. 46, 137 /1965/
10. F. Nagy, L. Simándi: Analogija mezsdu geterogennümi i homogennümi aktivatorami molekulü H₂, Kinetika i Kataliz, 7, 11 /1966/
11. Telcs I., Szabó S. és Nagy F.: A heterogén katalitikus hidrogénezés mechanizmusáról vizes oldatban. Magyar Kémiai Folyóirat, 71, 468 /1965/
12. Telcs I. és Nagy F.: A palládium hidrogén-adszorbeáló kapacitásának felhasználása kinetikai vizsgálatoknál. Magyar Kémiai Folyóirat /sajtó alatt/
13. Telcs I. és Jáky M.: A platinakatalizátor egyik öregedési módjának vizsgálata. Magyar Kémiai Folyóirat /sajtó alatt/
14. Telcs I.: A hidrogén tulfeszültségéről. Acta Chim. Hung. /sajtó alatt/
15. Telcs I. és Jáky M.: A hidrogén adszorpciója platina elektródon. Acta Chim. Hung. /sajtó alatt/

16. Telcs I.: A hidrogén reakcióinak kinetikája platina elektródon. Acta Chim. Hung. /sajtó alatt/
17. Horányi Gy. és Nagy F.: A katalizátoron adszorbeált hidrogén szerepe az elektrohidrogénezésben. Magyar Kémiai Folyóirat, 72, 370 /1966/
18. Horányi Gy. és Nagy F.: A vizes fázisu heterogén katalitikus hidrogénezés vizsgálata nikkal katalizátoron. Magyar Kémiai Folyóirat, 72. 390 /1966/
19. F. Nagy, Á. Pethő and D. Móger: Rate Determining Steps in Contact Catalytic Hydrogenation in Aqueous Solution. I. Gas Absorption. J. Catalysis 5, 348 /1966/

ELŐADÁSOK

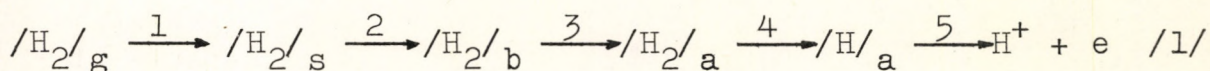
- I. L. Simándi and F. Nagy.: Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Cinnamic Acid Using Pentacyanocobaltate/II/. Proceedings of the Symposium on Coordination Chemistry, Tihany, Hungary, 1964.
- II. F. Nagy and L. Simándi.: Analogy between Homogeneous and Heterogeneous Hydrogenation in Aqueous Phase, Conference on Some Aspects of Physical Chemistry, Budapest, 1966.
- III. Telcs I.: A hidrogén reakciói palládium és platina elektródon. Conference on some aspects of physical chemistry, Budapest, 1966.
- IV. Telcs I.: L'hydrogénation catalytique en solution aqueuse et le potentiel d'électrode. III. Conférence nationale de Chimie, Timisoara, 1966.
- V. Vértés Gy.: Ageing of Platinum Catalysts. Conference on Some Aspects of Physical Chemistry, Budapest 1966.
- VI. Horányi Gy.: Electrochemical hydrogenation on nickel electrodes. Conference on Some Aspects of Physical Chemistry, Budapest, 1966. 209.
- VII. S. Szabó.: Hydrogenation by Hydrogen-Saturated Palladium in the Aqueous Phase. Conference on Some Aspects of Physical Chemistry.
- VIII. Nagy Ferenc akadémiai levelező tag székfoglaló előadása: A hidrogénezés mechanizmusa vizes fázisban fémkatalizátoron.
- IX. Nagy F.: Elementary Steps in Aqueous-Phase Contact-Catalytic Hydrogenation. Conference on Some Aspects of Physical Chemistry, Budapest 1966.

Érkezett: 1966. okt. 10.

INVESTIGATION OF PLATINUM CATALYST AGEING
IN AQUEOUS SOLUTIONS^x

G. Vértés and F. Nagy

Previous papers /1,2/ dealt with the mechanism of hydrogenation on Pt, Pd and Ni catalysts in aqueous solutions. The existence of two mechanisms was established with the ionic mechanism leading to the following consecutive steps in the overall reaction



where indices g, s, b and a refer to the gas, solution, boundary layer and adsorption phases, respectively.

Chemisorbed hydrogen on platinum is present according to empirical evidence, in the atomic state, so that step four is the above scheme presumably is fast. By an adequate choice of experimental conditions steps 1. and 5. too can be accelerated so as not to be rate-determining.

The simultaneous investigation of steps 2. and 3. has also been treated in a previous paper /3/. In the present paper the causes, leading to catalyst ageing /the decrease with time of catalytic activity/ were examined by further dividing these steps.

The limiting current of hydrogen diffusion was measured on a rotating Pt disc electrode in n H₂SO₄ solution.

^x A short form preprint. The complete paper will be published in Magyar Kémiai Folyóirat /in Hungarian/

This limiting current remained constant and obeyed Levich's law /4/ on platinized electrodes for 20-30 hours, on bright electrodes for 1-5 hours after oxidative regeneration. For electrodes of lower activity, instead of the Levich rate law there has already been proposed a rate law, taking into consideration inhomogeneous diffusion in series with homogeneous diffusion /5/. A slowing down of step 3. would lead to a decrease of the limiting current similar to that caused by inhomogeneous diffusion.

As a further evidence the limiting current of the reaction $\text{Fe}^{3+} + e \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ was measured under the same conditions. The results showed that the limiting current of Fe^{3+} ion diffusion did not diminish with time. The rate of processes controlled purely by homogeneous diffusion is proportional to the diffusion constants, if all other conditions are equal and differences in concentration and valency are taken into consideration. The limiting currents of Fe^{3+} and of hydrogen to active electrodes were indeed proportional to the diffusion constants within the limits of error.

It was concluded that under the given conditions the ageing of the Pt catalyst is caused by the adsorption of some impurities on the catalyst surface, decreasing the number or activity of sites active in H_2 adsorption.

L I T E R A T U R E

- /1/ Nagy F. Telcs I. Acta Chim.Hung. 25 193. /1960/.
- /2/ Nagy F. Telcs I. Horányi Gy. Acta Chim.Hung. 37. 295.
/1963/.
- /3/ Nagy F. Móger D. Nyitray I. Acta Chim.Hung. 25. 177.
/1960/.
- /4/ Levich, V.G., Zhurn. Fiz. Khim. 18, 335 /1944/.
- /5/ Nagy F. Horányi Gy. Vértés Gy. Acta Chim.Hung. 34. 35.
/1962/.

Received May 11. 1966.

INVESTIGATION OF A MODE OF AGEING OF THE PLATINUM
CATALYST.^X

I. Telcs and M. Jáky

The investigation of liquid-phase hydrogenation kinetics on platinum catalysts is more or less influenced by the ageing of the catalyst, i.e. a progressive decrease of the rates of the different steps of the process. The picture is rather complex and a straightforward analysis seems out of the question. There exists, however, another feature of the platinum catalyst also subject to ageing, the hydrogen adsorption capacity. It seemed reasonable to expect some useful information from the investigation of this phenomenon.

In aqueous solutions hydrogen adsorption can be measured electrochemically by the potential sweep method. Polarizing the platinum electrode by enforcing a voltage changing at a constant rate

$$\frac{dE}{dt} = v = \text{const.} \quad /1/$$

a current

$$i = vC \quad /2/$$

is induced, where C denotes the overall capacity of the electrode. In the potential interval, where hydrogen adsorption occurs, this capacity is composed of the double-layer capacity

^X To appear in: Magyar Kémiai Folyóirat

and the hydrogen adsorption capacity. A repetitive oscillographic trace shows values of i and consequently of C gradually diminishing with time. As C is also a function of E , a complete analysis should extend to both variables; this, however, was an unnecessary complication for the present purpose. Instead, the change with time of the average capacity \bar{C} was examined.

This is accomplished by alternately polarizing the electrode between two potentials lying in the region of hydrogen adsorption and measuring the effective current during the positive /or negative/ half periods. This current corresponds to

$$i = f \cdot (E_2 - E_1) / \bar{C} \quad , \quad /3/$$

where f is the number of polarization cycles in unit time / $\sim 20 \text{ sec}^{-1}$ is convenient/, E_1 and E_2 are the polarization potentials during the half periods.

As experience has shown that the dependence of the hydrogen capacity on time is also a function of the flow of the electrolyte, a rotating disc electrode was employed, insuring a reproducible, uniform flow. Plots of the current i as a function of time and the speed of revolution of the electrode n showed, that on a transformed time scale $t' = \sqrt{nt}$ the plotted values of i fall on a single curve. As the rate of diffusion of any substance from the bulk of the solution to the electrode surface is proportional to \sqrt{n} , it follows, that the drop of i with time is caused by diffusion controlled contamination of the electrode.

The shape of the curve i vs. \sqrt{nt} did not suggest any simple relation between adsorption of the contaminating agent and hydrogen capacity. Thus the concentration of the contaminating agent could not be established. A rough estimate shows that $10^{-5} - 10^{-6}$ mole/l may be a reasonable value, a chemical analysis was not yet tried.

Received 8. June 1966

APPLICATION OF THE HYDROGEN SORPTION CAPACITY OF
PALLADIUM TO KINETIC INVESTIGATIONS.^x

I. Telcs and F. Nagy

The kinetic investigation of liquid phase contact catalytic hydrogenation is largely hindered by the poor solubility of hydrogen and the resultant restriction of hydrogen transport in series with the hydrogenation reaction proper.

One way of eliminating this difficulty consists in bypassing the slow steps by working in aqueous solutions and evolving hydrogen electrochemically on the very site of reaction. In this case there proceed two reactions in series:



and



where H_a designates adsorbed atomic hydrogen and S the reactant which is hydrogenated to the product SH_n .

If the rates of reactions /1/ by far exceed those of reactions /2/, i.e. there prevail near-equilibrium conditions with respect to reaction /1/, the activity a_{H} of adsorbed hydrogen defined as $a_{\text{H}} = \sqrt{p_{\text{H}_2}}$ can be found from the electrode potential of the catalyst by the Nerst equation

^x To appear in: Magyar Kémiai Folyóirat

$$\sqrt{p_{H_2}} = a_{H^+} e^{-\frac{F}{RT}(\varphi - \varphi^0)} \quad /3/$$

where φ is the electrode potential of the catalyst and φ^0 that of the standard hydrogen electrode. If the condition of quasi-equilibrium in reaction /1/ does not hold, an overvoltage η arises leading to an uncertainty in the value of a_H . The rate of the overall reaction is measured by the electrolytic current i .

There exists another method of eliminating restrictions in hydrogen transport. Using palladium as a hydrogenation catalyst, hydrogenation can be carried out with hydrogen dissolved in the catalyst. The reactions operative in series in this case are



and



where H_s refers to atomic hydrogen dissolved in the catalyst. As now reaction /1/, the electrodeposition of hydrogen is not in series with the overall reaction, there arises no overvoltage and the electrode potential of the catalyst is an exact measure of a_H . In this case, however, the rate measurement is inconvenient.

In order to profit of the advantages of both methods, a combination was employed. Current was applied intermittently to a palladium electrode in a solution of the reactand to be hydrogenated, the effective current serving as a measure of the reaction rate. Potential measurements were carried out synchronously either in the open circuit periods, giving the equilibrium value, or in the current period, giving the value containing the overvoltage. The rapidity of process /4/ insures practical constancy of a_H during both periods. This can be verified by oscilloscopic observation.

The parallel measurements provided the correct relation between reaction rate /expressed as the current i / and a_{H} /determined from the equilibrium value of φ / on the one hand and the influence of the overvoltage on the other.

In actual experiments on the hydrogenation of maleic acid and ethylene it appeared, that an overvoltage was present, the neglect of which would introduce a certain error into the relation between i and a_{H} . As, however, this overvoltage changes only weakly over the rate interval which can practically be measured, it does not introduce any serious error into the shape of this relation.

Received 8. June 1966

MÁTRIXOK SAJÁTÉRTÉKPROBLÉMÁJÁNAK MEGOLDÁSA JACOBI
MÓDSZERÉVEL. FORRÁSPROGRAM KÉSZÍTÉSE AZ LGP-21 SZÁMITÓGÉPRE

Irta: Neszmélyi András

Az ismertetésre kerülő diagonalizációs módszer valós, szimmetrikus mátrixok esetében alkalmazható. Elsőként C.G. Jacobi [1] közölte, elektronikus számítógépekre J.von Neumann alkalmazta.

A fizikai-kémiai alkalmazásoknál valós, szimmetrikus mátrixok sajátértékeit és sajátvektorait általában azoknál a feladatoknál kell meghatároznunk, ahol lineáris algebrát alkalmazhatunk: így pl. a kvantumkémiaiában a molekula energianívók, elektronsűrűség, kötéseerősség stb. meghatározására az LCAO módszer /az atomi elektronhullámfüggvények lineáris kombinációjaként előállított molekula hullámfüggvény közelítő módszer/ esetén, a nagyfelbontású magmágneses rezonanciában a spin-Hamilton operátor mátrix reprezentálásakor a várható, a feltételezett molekuláris paraméterek alapján elméletileg számítható spektrum meghatározására, valamint a feladat megfordításaképpen, adott kísérleti spektrumokból a molekuláris paraméterek valódi értékének meghatározására a legkisebb négyzetek módszerével. Hasonló feladat: szimmetrikus mátrixok szorzatának sajátértékproblémája, amely azonban visszavezethető két szimmetrikus mátrix diagonalizálására, merül fel az infravörös spektrumok elméletének egyik fontos fejezetében: a normál-koordináta analízisben.

A felsorolt problémák Intézetünk több kutatási témájánál rendszeresen előfordulnak, így szükségszerű volt megvizsgálni, hogy az újonnan beszerzett /1966/ intézeti szá-

szítógép: az Eurocomp cég /Minden, N.Sz.K./ LGP-21 típusu teljesen tranzisztorizált, a kis számítógépek családjába tartozó gyártmánya, mennyiben alkalmas a sajátértékfeladatok megoldására, illetve ki kellett dolgozni alkalmas gépi programot a feladat elvégzésére. A cég ugyanis az egyébként gazdag programkönyvtárral jelenleg még nem szállít mátrix-diagonizáló szubrutint.

Az alábbiakban először áttekintjük a feladat matematikai tárgyalását, majd a gépi jellemzők figyelembevételével kidolgozott forrásprogramot ismertetjük. Leírjuk a futtatásnál nyert tapasztalatokat és a kidolgozott program alkalmazhatóságának határait a szükséges gépi idő és memória kapacitás tekintetbevételével.

A matematikai tárgyalás előkészítésére idézünk néhány ismert definíciót. Valós, szimmetrikus az a_{ik} valós számok sík-négyzetben elrendezett A mátrixa

$$A = \{ a_{ik} \} \quad i, k = 1, 2, \dots, N$$

akkor, ha minden i, k értékpárra teljesül az

$$a_{ik} = a_{ki}$$

egyenlőség. Az N egész szám a mátrix rendje. Az A mátrix transzponáltja elemeinek a főátlón való tükrözésével nyerhető, tehát a valós, szimmetrikus mátrix azonos transzponáltjával.

A lineáris algebrából ismeretes /l.pl. [3] , hogy minden szimmetrikus, valós mátrixhoz rendelhető N darab valós szám, λ^i , és N darab valós vektor, v_j , a mátrix úgynevezett sajátmenyiségei: sajátértékek, illetve sajátvektorok, melyekre teljesül az alábbi N darab összefüggés:

$$A \cdot v_i = \lambda^i \cdot v_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad /1/$$

ahol az $A \cdot v_i$ mátrix-vektor szorzat /az u.n. skalár-szorzat/ komponensekben így fejezhető ki:

$$/A \cdot v_i /_j = \sum_{k=1}^N a_{jk} \cdot v_{ik} \quad /2/$$

ahol v_{ik} a v_i sajátvektor k -adik komponense, $/A \cdot v_i /_j$ pedig az A mátrix és v_i vektor szorzatvektorának j -edik komponense.

A valós szimmetrikus mátrixok sajátértékei nem szükségképpen mind különbözőek /többszörös sajátértékek esetén degenerációról beszélünk/, de még ekkor is található N ortonormált sajátvektor.

Az /1/ és /2/ egyenleteket szokás tömören, mátrixjelöléssel az alábbi formában írni:

$$A \cdot V = V \cdot \Lambda \quad /3/$$

ahol V a v_i sajátvektorokból, mint oszlopvektorokból összeállított mátrix. A V mátrix inverz mátrixával, V^{-1} -el balról szorozva kapjuk:

$$V^{-1} \cdot A \cdot V = \Lambda \quad /4/$$

Itt és /3/-ban Λ egy olyan diagonális mátrix, ahol a főátlóban a sajátértékek szerepelnek. /1/ az E egységmátrix bevezetésével így írható:

$$/A - \lambda^i \cdot E/ \cdot v_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad /5/$$

Megmutatható [3], hogy tetszőleges, valós, szimmetrikus A mátrixhoz mindig található olyan valós, ortogonális V mátrix, amely A -t a /4/-típusú, u.n. hasonlósági transzformációval diagonális mátrixszá transzformálja. Mivel pedig a valós ortogonális mátrixok sor-, vagy oszlopvektorai egységnyi "hosszusúak" és egymásra páronként merőlegesek, azaz ortonormáltak, látható, hogy az N -ed rendű valós szimmetrikus mátrixok sajátvektorai az N dimenziós, valós vektorok terében egy, a kiindulási koordinátarendszerhez képest elforgatott, derékszögű koordinátarendszer egyes tengelyeinek irányát jelölik ki, ha a geometriai szemléltetést alkalmazzuk. Ekkor V jelentése koordinátarendszer transzformáció.

1. Matematikai tárgyalás

Az A mátrix sajátértékproblémájának megoldásául tekintjük az

$$A \cdot V = V \cdot A$$

/3/

mátrixösszefüggés ismeretét. Mint láttuk, V az a keresett transzformáció, amely A-t hasonlósági transzformációval diagonális mátrix alakra hozza.

A sajátértékprobléma ezen megközelítésének legfőbb nehézsége tehát V megtalálása. Jacobi eredeti megoldása [1] az A mátrixra alkalmazott olyan ortogonális forgástranszformációk egymásutánjából áll, melyek A előre kiválasztott főátlón kívüli elemeit zérussá transzformálják.

Legyen A először másodrendű. Mivel V ortogonális /tehát inverz mátrixszá megegyezik transzponált mátrixával/, továbbá 2x2-es mátrix, /az ortonormáltság feltételei miatt a négy mátrixelem között három összefüggés írható fel és így V-ben például csak egy elem független/ a /3/-al egyenértékű /4/ egyenlet így írható:

$$\begin{aligned} V^{-1} \cdot A \cdot V &= \begin{pmatrix} \cos t & -\sin t \\ \sin t & \cos t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos t & \sin t \\ -\sin t & \cos t \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \alpha + \beta \cos 2t - a_{12} \sin t & \beta \sin 2t + a_{12} \cos 2t \\ \beta \sin 2t + a_{12} \cos 2t & \alpha - \beta \cos 2t + a_{12} \sin 2t \end{pmatrix} = \bar{A} \end{aligned}$$

/Itt V megválasztása a megkötéseken belül tetszőleges, az eredményeket nem érinti/.

α és β értéke:

$$\alpha = \frac{a_{11} + a_{22}}{2}$$

$$\beta = \frac{a_{11} - a_{22}}{2}$$

Mivel \bar{A} -ban a nem diagonális elemek megegyeznek, \bar{A} akkor lesz diagonális, ha

$$\operatorname{tg} 2t = - \frac{a_{12}}{\beta}$$

/6/

Ekkor

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} \alpha + \sqrt{a_{12}^2 + \beta^2} & 0 \\ 0 & -\sqrt{a_{12}^2 + \beta^2} \end{pmatrix}$$

V felírásához $\sin t$ és $\cos t$ kiszámítása szükséges. Értékük trigonometriai függvény kiszámítása nélkül, algebrai uton számítható /6/-ből kiindulva:

$$\operatorname{tg} 2t = \frac{-\operatorname{sign} \beta}{|\beta|} \cdot \frac{a_{12}}{1/2} = \omega$$

$$\sin 2t = \frac{-\operatorname{sign} \beta / \cdot a_{12}}{\sqrt{a_{12}^2 + \beta^2} / 1/2} = \omega$$

/Itt és a továbbiakban a négyzetgyök pozitív értékeit használjuk/

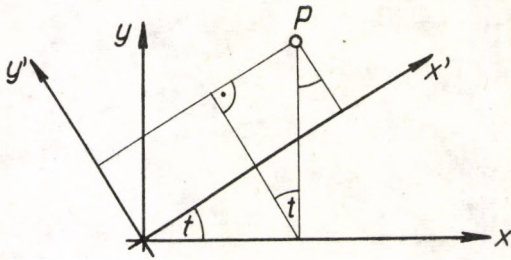
$$\sin t = \frac{\sin 2t}{2 \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \sin^2 2t}}} = \frac{\omega}{\sqrt{2(1 + \sqrt{1 - \omega^2})}} \quad /8/$$

$$\cos t = \sqrt{1 - \sin^2 t} \quad /9/$$

A /7/, /8/ és /9/ összefüggésekkel V felírható. Előnyük, hogy β zérus értéke esetén is alkalmazhatóak / $\operatorname{sign} 0 = +1$ /, továbbá megőrzi $\operatorname{tg} 2t$ előjelét. V geometriai jelentése: t szöggel való forgatás a síkban /1. ábra/. Megállapodhatunk abban, hogy /6/-ot az arctg függvény főértékére vonatkoztatjuk:

$$-\frac{\pi}{2} \leq 2t < \frac{\pi}{2}$$

tehát az előforduló maximális forgatás nem lépi túl a $\pm 45^\circ$ -ot. Látjuk egyuttal /8/-ből azt is, hogy ekkor az $a_{12} = 0$ és $a_{11} \neq a_{22}$ esetben, a várakozásnak megfelelően $t = 0$ adódik. /Ha a fenti megállapodást nem tesszük, $t = \pm 90^\circ$ is megengedett lenne, ami a sajátértékek felcseréléséhez vezet./



$$V = \begin{cases} x' = x \cos t + y \sin t \\ y' = -x \sin t + y \cos t \end{cases}$$

1. ábra.

Kettőnél nagyobb rendű mátrix esetén a fentiekhez hasonlóan járunk el. Rendre kiválasztjuk a nem diagonális elemeket és az eredeti mátrixból kiindulva a kiválasztott elemnek megfelelő koordinátákra forgástranszformációt alkalmazunk, majd az így nyert, most már egy zérus nem diagonális elem-párt tartalmazó mátrix újabb nem diagonális elemét transzformáljuk ki, stb.

Legyen az elsőként kiválasztott zérussá transzformálandó mátrixelem A_{pq} / $p \neq q$ /, az alkalmazandó transzformáció mátrixa F , ahol az elemeket válasszuk így meg:

$$F_{pp} = \cos t \quad F_{pq} = \sin t$$

$$F_{qp} = \sin t \quad F_{qq} = \cos t$$

/10/

$$F_{ii} = 1, \quad F_{pk} = F_{iq} = F_{ik} = 0$$

ahol $i \neq p, q$; és
 $k \neq p, q$

Legyen

$$\bar{A} = F^{-1} \cdot A \cdot F$$

/11a/

a transzformált mátrix. Elemeire kapjuk:

$$\left. \begin{aligned} \bar{A}_{pk} &= A_{pk} \cos t - A_{qk} \sin t \\ \bar{A}_{qk} &= A_{pk} \sin t + A_{qk} \cos t \end{aligned} \right\} \quad /11b/$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{A}_{ip} &= A_{ip} \cos t - A_{iq} \sin t \\ \bar{A}_{iq} &= A_{ip} \sin t + A_{iq} \cos t \end{aligned} \right\} \quad i, k \neq p, q \quad /11c/$$

$$\bar{A}_{ik} = A_{ik} \quad /11d/$$

$$\begin{aligned} \bar{A}_{pp} &= A_{pp} \cos^2 t + A_{qq} \sin^2 t - 2A_{pq} \sin t \cdot \cos t \\ \bar{A}_{qq} &= A_{pp} \sin^2 t + A_{qq} \cos^2 t + 2A_{pq} \sin t \cdot \cos t \quad /11e/ \\ \bar{A}_{pq} &= A_{pp} - A_{qq} \sin t \cdot \cos t + A_{pq} \cos 2t \end{aligned}$$

A kiszemelt helyen tehát akkor kaphatunk zérust, ha \bar{A}_{pq} zérus, azaz teljesül:

$$\operatorname{tg} 2t = \frac{-A_{pq}}{\frac{1}{2} (A_{pp} - A_{qq})} \quad /12/$$

Mivel /12/ tartalma megegyezik a /6/ összefüggéssel, $\sin t$ és $\cos t$ kiszámítása most is a /7/ - /9/ egyenletekkel történik.

Különbség a másodrendű esettel szemben az, hogy az elemi forgástranzformáció nem csupán a 2×2 -es mátrixban elrendezhető $A_{pp}, A_{pq}, A_{qp}, A_{qq}$ elemeket érinti, hanem a p -edik és q -edik sor és oszlop egészét. Emiatt a következő, a p' és q' indexpárral jellemzett nem-diagonális elem kitranszformálására végrehajtott forgástranzformáció esetleg elronthat kismértékben egy, vagy több, a megelőző, vagy egy korábbi tranzformáció által transzformált nem diagonális elemet. Ezért a Jacobi féle eljárás nem véges, hanem iterációs módszer, a forgástranzformációk egymásutánját addig kell folytatnunk, amíg minden nem-diagonális elem értéke az előre meghatározott korlát alá csökken. A módszer konvergenciáját arra az esetre, ha a transzformációkat a legnagyobb abszolút

értékű elemen kezdjük és az elemek csökkenő során végigmenve folytatjuk, maga Jacobi mutatta meg.

A gépi alkalmazásokat tekintve felvetődik két kérdés: mi a forgástranszformációk elvégzésének célszerű sorrendje, azaz, miként szervezzük meg a számítást, hogy a leggyorsabb gépi módszert kapjuk, valamint a kerekítési hibák, a korlátozott pontosságú számítások miatt nem halmozódnak-e fel és nem rontják-e el a módszer konvergenciáját? Az utóbbira vonatkozóan Goldstein, Murray és von Neumann [4] megmutatták, hogy a Jacobi módszer teljesen stabilis a kerekítési hibával szemben. Mások [7] viszont igazolták, hogy tetszőleges transzformációs sorrend esetén csak akkor konvergens a módszer, ha bizonyos, bár gyenge, feltételek teljesülnek.

A ma ismeretes egyik leggyorsabb módszer Pope és Tompkins [5] nevéhez fűződik. Az egyes nem-diagonális elemeket a gép mindig azonos rendszer szerint /pl. a növekvő indexek sorrendjében/ megvizsgálja nagyobbak-e egy meghatározott korlátnál. Ha igen, úgy a Jacobi transzformációnak veti őket alá. Az összes elemen végigmenve újra kezdi a vizsgálatot /hiszen egyes elemek el is romolhattak közben/. Ha minden nem diagonális elem az adott korlát alá csökkent, a gép szűkíti a korlátot és újra kezdi az eljárást. Ez ismétlődik addig, amíg az előírt korlátot elérjük.

A Pope-Tompkins módszer konvergenciáját a Jacobi által közölt konvergencia bizonyítás nyomán igazolják, amint azt az alábbiakban J.Greenstadt [2] dolgozatát követve bemutatjuk. Mindenekelőtt megjegyezzük, hogy a /9/ egyenletben a négyzetgyököt a lehető legpontosabban kell meghatározni, mivel az F forgástranszformáció ortogonalitása a

$$\sin^2 t + \cos^2 t = 1 \quad /13/$$

egyenlet pontosságán múlik. Ha ugyanis kiértékeljük minden $k \neq p, q$ esetre /11c/ és 11b/ felhasználásával az alábbi összegeket

$$\bar{A}_{pk}^2 + \bar{A}_{qk}^2 = A_{pk}^2 / \cos^2 t + \sin^2 t / + A_{qk}^2 / \sin^2 t + \cos^2 t / +$$

$$+ A_{pk} A_{qk} / -\cos t \cdot \sin t + \sin t \cdot \cos t /$$

és hasonlóan

$$\bar{A}_{kp}^2 + \bar{A}_{kq}^2$$

értékét, azt találjuk, hogy /13/ pontosságával fennáll:

$$\bar{A}_{pk}^2 + \bar{A}_{qk}^2 = A_{pk}^2 + A_{qk}^2$$

és

/14/

$$\bar{A}_{kp}^2 + \bar{A}_{kq}^2 = A_{kp}^2 + A_{kq}^2$$

Mivel a /11/ transzformáció az A mátrix többi nemdiagonális A_{ik} elemét /ahol $i, k \neq p, q$ / változatlanul hagyja, /14/ azt jelenti, hogy az $A_{pq} = A_{qp}$ elem kivételével a nem-diagonális elemek négyzetösszege a /11/ transzformáció során változatlan. A fentiekhez hasonlóan mutatható meg, hogy

$$\bar{A}_{pp}^2 + \bar{A}_{pq}^2 + \bar{A}_{qp}^2 + \bar{A}_{qq}^2 = A_{pp}^2 + A_{pq}^2 + A_{qp}^2 + A_{qq}^2 \quad /15/$$

Mivel a transzformáció éppen az \bar{A}_{pq} elem eltüntetésére irányult, /15/ szerint $2A_{qp}^2$ -val nőtt a transzformáció utáni diagonális elemek négyzetösszege és ez éppen egyenlő a nem-diagonális elemek négyzetösszegének csökkenésével.

A konvergencia megmutatásához definiáljuk a kiinduláskor az A mátrix $N/N-1$ / nem-diagonális elemének négyzetösszegeből vont gyököt:

$$n_o = \left(\begin{array}{c} N \\ \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}} A_{ik}^2 \end{array} \right)^{1/2} \quad /16/$$

Legyen az első korlát értéke:

$$n_1 = \frac{n_0}{r}$$

Ha r értéke nagyobb vagy egyenlő N -el, úgy mindig találhatunk legalább egy olyan nem-diagonális elemet melynek értéke nagyobb n_1 -nél. Ellenkező esetben ugyanis fennállna:

$$\sum_{i \neq k} A_{ik}^2 \leq \sum_{i \neq k} n_1^2 = N/N - 1/n_1^2 < N^2 n_1^2 \leq r^2 n_1^2 = n_0^2 \quad /17/$$

ami ellentmondana /16/-nak. Ha a /11/ szerinti Jacobi transzformációt elvégezzük minden, n_1 -nél nem kisebb elemre úgy a nem-diagonális elemek négyzetösszege /15/ tanúsága szerint legalább $2n_1^2$ -el csökken. Ha a forgástranszformációk elvégzése után nem marad több, a korlátnál nem kisebb elem, akkor a nem-diagonális elemek négyzetösszege / n_{nd}^2 / így határozható be:

$$n_{nd}^2 = n_0^2 - \sum_{|A_{ik}| \geq n_1} 2 |A_{ik}|^2 < n_0^2 - 2n_1^2 = /1 - \frac{2}{r^2}/ n_0^2$$

Ezután csökkentjük a korlátot:

$$n_2 = \frac{n_1}{r}$$

Ismét az előbbieik szerint járunk el amíg csak minden elem értéke kisebb lesz n_2 -nél, majd újra csökkentjük a korlátot r -rel való osztással. El fogjuk érni, mondjuk k korlát csökkentés után, azt a pontot, amikor

$$n_k \leq n_{nd}/r$$

A /16/-tal kapcsolatban mondottakkal megegyező érveléssel, n_{nd} -t képzelve n_0 helyébe, beláthatjuk, hogy legalább egy elem van még, melynek értéke n_{nd}/r -nél és így n_k -nál is nagyobb. Ismét elvégezve a szükséges Jacobi transzformációkat, a nem-

diagonális elemek n_k alá szoríthatók, amikor is négyzetössze-
gükre fennáll:

$$\begin{aligned} \left(\frac{n/2/}{n_{nd}}\right)^2 &= n_{nd}^2 - \sum_{|\bar{A}_{ik}| \geq n_k} 2|\bar{A}_{ik}|^2 < n_{nd}^2 - 2 \frac{n_{nd}^2}{r^2} = \\ &= /1 - \frac{2}{r^2}/ n_{nd}^2 < /1 - \frac{2}{r^2}/ n_0^2 \end{aligned}$$

A fentiekhez hasonló m lépéssel elérhető - amint azt indukció-
val igazolhatjuk - hogy biztonsággal fennáll:

$$\left(\frac{n/m/}{n_{nd}}\right)^2 \leq \left(1 - \frac{2}{r^2}\right)^m \cdot n_0^2 \quad /18/$$

Legyen a pontosság az elérendő

$$n_v = \frac{\vartheta}{N} n_0 \quad /19/$$

korláttal előírva. A konvergenciát úgy láthatjuk be, hogy /18/
alkalmazásával meghatározzuk m azon felső korlátját, amelynek
megfelelő számú lépés elvégzése után a korlát n_v alá csökkent-
hető a Jacobi transzformáció sorozatok egymásutáni alkalmazá-
sával. m ezen értéke, a legkedvezőtlenebb esetet számolva,
amikor is korlátfinomításonként csak egy Jacobi transzformációt
kell végezni, így írható:

$$\left(\frac{n/m/}{n_{nd}}\right)^2 < \left(1 - \frac{2}{r^2}\right)^m \cdot n_0^2 \leq \vartheta^2 \cdot n_0^2$$

Ebből kapjuk:

$$m < \frac{2 \ln \vartheta}{\ln/1 - \frac{2}{r^2}/} \quad /20/$$

Mivel ϑ értelemszerűen mindig egynél kisebb szám, /20/ m -re
véges felső korlátot ad, tehát eljárásunk konvergens.

Meg kell még beszélünk a V mátrix kiszámítását. Mivel az iteráció során mindig a megelőző lépés eredményeképpen kapott mátrixra alkalmazzuk az elemi forgástranszformációt, melynek egyenleteit /11/ rögzíti, látható, hogy a hasonlósági transzformációban A mindkét oldalán az alkalmazott F mátrixok szorzata fog szerepelni.

Jelöljük V -nek a k -adik forgástranszformáció utáni értékét /a k tényezőös mátrixszorzatot/ $V^{/k/}$ -val, valamint a forgástranszformáció mátrixát $F^{/k/}$ -val.

$$V^{/k/} = F^{/k-1/} \cdot F^{/k-2/} \dots F^{/1/}$$

$V^{/0/}$ értelemszerűen az egységmátrix, tehát írhatjuk:

$$V^{/k+1/} = V^{/k/} \cdot F^{/k/}$$

$F^{/1/}$ értékét a /10/ összefüggés adja. Fentiekből adódik a $V^{/k/}$ mátrix elemeire:

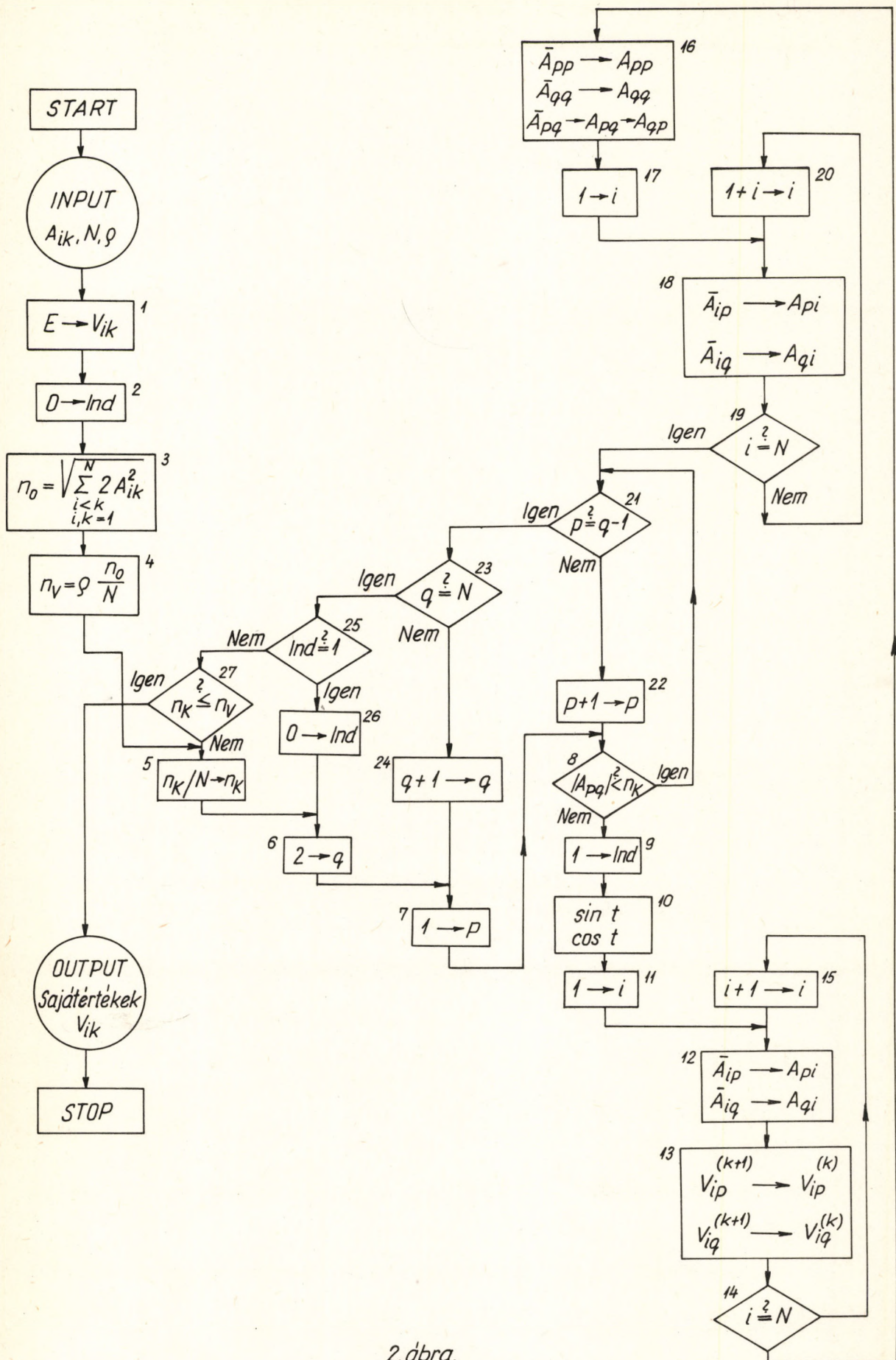
$$V_{ip}^{/k/} = V_{ip}^{/k-1/} \cos t^{/k/} - V_{iq}^{/k-1/} \sin t^{/k/}$$

$$V_{iq}^{/k/} = V_{ip}^{/k-1/} \sin t^{/k/} + V_{iq}^{/k-1/} \sin t^{/k/} \quad /21/$$

$$V_{ik}^{/k/} = V_{ik}^{/k-1/}, \text{ ha } k \neq p, q$$

ahol $t^{/k/}$ jelöli a k -adik Jacobi transzformáció forgásszögét.

Az eddigiek alapján a Jacobi módszer Pope-Tompkinson féle formájáról beláthattuk, hogy a nem diagonális elemek abszolút értékét véges m lépésben bármilyen kis pozitív ϵ szám alá képes csökkenteni. A transzformált mátrix m további növelésével egyre jobban megközelíti a diagonális alakot. A főátlóban lévő elemek ugyanekkor az igazi sajátértékekhez közelednek, $V^{/m/}$ pedig az igazi sajátvektorok által alkotott mátrixhoz. Az A mátrix sajátmenyiségeinek igazi értékét azonban csak akkor éri el, ha m minden határon túl növekszik. Erre soha sincs szükségünk, hiszen számításaink megkivánt korlátozott



2. ábra.

pontosságát véges lépésben biztosíthatjuk. Nevezetesen, ha a nem diagonális elemek adott ϵ korlátnál nem nagyobbak /ahol ϵ megválasztása biztosítja a főátló elemeinek a legnagyobb nem-diagonális elemnél nagyságrendekkel nagyobb voltát/, a már majdnem diagonális mátrixra alkalmazható a perturbációszámítás, amely a sajátértékek meghatározására a

$$\lambda_i = \bar{A}_{ii} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\bar{A}_{ij}^2}{\bar{A}_{ii} - \bar{A}_{jj}} \left(+ M / \epsilon^3 / \right) \quad /22/$$

kifejezést [6] szolgáltatja. Ki kell azonban kötnünk, hogy az \bar{A} mátrix főátlójában nem fordulhat elő két olyan elem, mely ϵ vagy annál nagyobb pontossággal megegyezik, azaz a mátrix nem rendelkezhet többszörös sajátértékekkel. Ekkor /22/-ből láthatjuk, hogy a sajátértékek pontossága ϵ^2 , mert \bar{A}_{ij} nagyságrendjére ϵ -t kötöttünk ki, az M maradéktagokról pedig a /22/ formula levezetése során megmutatható, hogy ϵ -nak három, vagy ennél nagyobb egész kitevőjű hatványait tartalmazák, azaz elhanyagolhatóak esetünkben.

A V sajátvektor mátrix pontosságára ϵ adódik. Többszörös sajátértékek esetén csak lényegesen több lépéssel érünk célt, a módszer lassabban konvergál.

2. A gépi számítás sorrendje, blokkdiagram.

Bemenő adatok a gép számára /input/

- a/ a mátrix rendje, N
- b/ az A_{ik} mátrixelemek /elég beolvastatni a főátlóban és felette elhelyezkedő $N(N+1)/2$ elemet/
- c/ a számítás megkívánt pontossága ϱ értékével kifejezve /lásd /19//

Gépi számítások

- d/ a soron következő nem-diagonális elem kijelölése
- e/ $\sin t$ és $\cos t$ kiszámítása a /7/ - /9/ egyenletek alapján. A /13/ egyenlőségnek a lehető legpontosabban kell teljesülnie.

- f/ az A mátrix transzformálása /llc/ szerint./llb/-t a h/ pont alatt végezzük el
- g/ az új diagonális mennyiségek kiszámítása /lle/ alapján
- h/ a szimmetria megőrzésének érdekében a kiszámított mennyiségeket transzponáljuk
- i/ V^k meghatározása /2l/-ből
- j/ a korlát csökkentése, ha nincs már több a korlátnál nagyobb elem. Ha van akkor d/-i/ ismétlődik. A korlát csökkentése után ellenőrzendő nem léptük-e már át a kívánt alsó korlátot.

Kimenő adatok /output/

k/ sajátértékek

m/ és a nekik megfelelő sorrendben a sajátvektorok.

A 2. ábra a számítás menetét blokk-diagramban teszi áttekinthetővé. Az egymás alatt ábrázolt blokkok műveletei azonos gyakorisággal kerülnek végrehajtásra, a gyakoriság azonban balról jobbra haladva ugrásszerűen növekszik. A baloldali oszlop műveleteit a számítás során csupán egyszer kell elvégezni, míg a jobb szélső oszlop blokkjai N^3 -szor kerülnek kiértékelésre. A rombusz alakú blokkok a számítást a beirt feltétel teljesülése vagy nem teljesülése alapján ágaztatják el.

Az adatok bevételezése után az 1. blokk a leendő saját vektor mátrix helyére egységmátrixot generál. A számítás során a gép egy celláját annak indikálására használjuk, hogy talált-e a gép a mindenkori küszöbnél nagyobb nem diagonális elemet. Ezt a cellát a számítás elején a 2. blokk utasítása kinullázza. A 3. és 4. blokkban a kezdeti normát n_0 és az elérendő n_v végső küszöböt számítjuk ki. Az 5. blokkban lépünk be a legkülső nagy ciklusba, amely a korlátcsökkenéseket végzi. A 6. és 7. blokkokban a q és p indexekre ciklust kezdeményezünk, amely a nem-diagonális elemeknek növekvő index szerinti sorravételével vezet a 8. blokkban jelölt nagyságszerinti vizsgálathoz. Ha A_{pq} abszolút értéke kisebb

a mindenkori korlátnál, a q és p ciklusokban haladunk tovább és új elemek vizsgálata következik /21. és 23. elágazásokon át/. Ha egyetlenegy elem sem lépne túl a korlátot, az indikátorcella értéke zérus maradna $p = q - 1$ és $q = N$ elérése után is, ezért a 25. elágazás a 27. blokkba irányítja a számítást, ahol arra történik vizsgálat, hogy a használt korlát nem érte-e még el a kívánt végső értéket. Ha igen, vége a számításnak és a gép kinyomtatja a mátrix sajátmenyiségeit. Ha nem, a korlátot szűkíti /az egyes korlátfinomítások N -el való osztással mennek végbe/ és itt lépünk be újra az 5. blokkba.

A korlát feletti elemek esetében az Indikátor értékül egyet adunk /9. blokk/, kiszámításra kerül $\sin t$ és $\cos t$ értéke, amelyekkel a 12. blokkban végbemegy p és q aktuális értékének megfelelően a p -edik és a q -edik oszlop elemeinek transzformációja az A mátrixban; a transzformált elemeket visszateszi a gép a transzformáció előtti helyükre, majd a 13. blokkban a $V^{/k/}$ mátrix p -edik és q -edik oszlopát transzformálja /21/ szerint. A 14. blokk megvizsgálja, hogy az oszlop transzformáció véget ért-e, ha nem, i értékét eggyel megnöveli és új oszlopelem kerül sorra. Ha igen, megkezdődik A_{pp} , A_{qq} , A_{pq} , és A_{qp} új értékeinek számítása /11e/ alapján. A 18. blokkban a transzformált p -edik és q -edik oszlop-elemeket tükrözzük és így a p -edik és q -edik sor elemeinek új értéket adunk. A forgástranszformáció ortogonalitása ugyanis megőrzi az \bar{A} mátrix szimmetriáját, így nem kell a sor elemeket külön kiszámítanunk. A tükrözés nem változtatja meg: A_{pq} , A_{qp} , A_{pp} és A_{qq} értékeit. Evvel befejeződik az A_{pq} elem kitranszformálása, a 19. blokk után a belső hurok zárul: következő nem-diagonális elem kerül vizsgálat alá.

Áttekintve a számítás egészét, nem említettük az esetleg előforduló többszörös gyökök, a degeneráció esetét, Ennek vizsgálata a 10. blokkban történik. Ha a gép A_{pp} és A_{qq} értékét a gépi pontosságon belül megegyezőnek találja, omega értékéül -1 -et ad, t pedig -45° lesz, azaz a gép a maximális forgásszöggel transzformálja az elemeket.

3. A forrásprogram kialakítása.

a/ A számítógép specifikációi.

Az LGP-21 típusu gép programvezérlésű, soros, egy-című rendszerben működik, számábrázolása fixpontos, kettes számrendszert használ. Memóriája forgó mágnesfilmen 128 nyomon 32 darab 31 bit-es szó rögzítésére alkalmas, összesen tehát 4096 szót használhatunk. Ezek elérési ideje minimálisan 6 msec, maximálisan 41 msec, a forgó tárcsa pillanatnyi helyzetétől függően. A műveleti idők: 0,32 msec összeadás és kivonás, 41 msec osztás és szorzás esetében, nem számítva a hozzáférést. A gép három regisztert használ: akkumulátort, utasítás regisztert és utasításszámlálót, ez utóbbinál kerül jelzésre a túlsordulás is.

A gép programozását legprecízebben az egyszerű gépi utasítások használatával, gépi kódban végezhetjük el. Ilyenkor lehetőségünk van a hozzáférési idő minimalizálására is, ami hosszabb számításoknál lényeges lehet. A gépi kód használata azonban hosszadalmas és nem is szükséges, mert tömörebb, szimbolikus nyelven is programozható a gép: ezt az ACT-I compiler fordítja le gépi programmá.

Lebegőpontos aritmetika megfelelő szubrutinok alkalmazásával válik lehetségessé. Ennek árát idővel fizetjük: egy-egy lebegőpontos művelet ideje 1 sec körül van; a műveletek 6 tizedes jegyre pontosak.

A memória egy részében futtatáskor a standard input/output eljárások és a program által használt egyéb eljárások vannak: ez limitálja a felhasználható program nagyságát és a változóul használt cellák számát.

A számítógép két perifériával rendelkezik: egy Flexowriterrel /on-line írógépként, vezérlésre, valamint lyukszalag preparálásra használható/ és egy lyukszalag olvasólyukasztó egységgel.

b/ A gép fenti adottságait tekintetbe véve a diagonalizációs program ma használatos formáját /Jacobi-9 szubrutin/ több lépésben, bizonyos mértékben kísérleti uton lehetett csak kialakítani:

1. Az ACT-I szimbolikus nyelven megírva az előző pontban bemutatott programot először is - mint minden programban - ki kellett gyomlálni a szintaktikus és szemantikus hibákat. A compiler csupán kilenc hibát jelez ki. A többi próbafuttatásokkal kellett kitalálni. Ezt némileg enyhítette a trace-rendszer /trace módusban fordítva a compiler tetszés szerinti művelet eredményét kiiratja/. Az első sikeres futtatás a negyedik programváltozatnál sikerült.

2. A helyes nyomtatási kép kialakítása után a program hatékonyabbá tétele volt a cél. Az időigény elemzésével kellett foglalkozni tehát, az ismeretlen műveleti időket /fixpontos-lebegőpontos átalakítás, lebegőpontos műveletek ideje, az indexes változók használatánál az indexkeresés által megnövelt hozzáférés, stb./ méréssel meghatározni és így kijelölni a leggyakrabban használt blokkok "szük-keresztmetszeteit". Ezeknél gépi kód alkalmazása vált szükségessé.

3. A programmal szemben támasztott követelmény volt, hogy más programokba szubrutinként beilleszthető legyen, ugyanakkor lehetőleg kis helyet foglaljon el. Ehhez a memóriafelosztást kellett tanulmányozni, majd megváltoztatni. Lényeges rövidítést eredményezett - igaz, a pontosság rovására - a program egy részében a fixpontos aritmetikára való áttérés /8. program-változat, mintegy kétszer gyorsabb a 9.-nél/.

Az elmondottakon kívül számtalan apró programozási fogás is kiderül a gép reakcióinak elemzéséből, melyeket a programba beépítve megrövidíthető a program és a futási idő. A cél természetesen - a félempirikus megközelítés mellett - a gép által szabott határok elérése és felderítése volt. Ugy tűnik, az alább ismertetésre kerülő JACOBI-9 Szubrutin jellemzői nincsenek messze a határoktól.

4. A Jacobi-9 Szubrutin.

A program legfeljebb 30-ad rendű szimmetrikus mátrix diagonalizálására szolgál.

Szövegét a Függelék tartalmazza /ACT-I forrásprogramként./

A bemenő adatok: a mátrix rendje /fixpontos/, megkivánt pontosság: rho /lebegő pontos/, A_{ik} mátrixelemek /lebegő p./sorszerinti bontásban, felső háromszög beolvasás, összesen $1/2 N(N+1)$ elem. Az adatbeolvasás kivánságra letiltatható /PS32 kapcsoló/. Erre szubrutinként alkalmazva lehet szükség.

A diagonalizálás maximális megkivánható pontossága 5 tizedes jegy.

Felhasznált idegen szubrutinok: az ACT-I rendszer lebegőpontos gyökvonó programja és standard input/output eljárásai, valamint lebegőpontos-fixpontos átalakító szubrutinja.

Fordítási igény: nincs, a szalag a gépi programot tartalmazza az említett szubrutinokkal együtt. Beolvasási idő: 6 perc.

A program működésének követésére a mindenkori korlát értékét a géppel ki lehet iratni /PST kapcsoló/.

Kimenő adatok: sajátértékek és vektorok /lebegőpontos, féllogaritmikus alakban, minden számozott sajátértéket a megfelelő sajátvektor követ/.

Memóriaigény: $2N^2 + 800$ cella /idegen szubrutinok nélkül/. Futási idő:

$0,2 \cdot N^3$ perc, ha $4 \leq N \leq 12$. Ha N négynél kisebb, hosszabb a tényleges futási idő / $N = 3$ -nál 8 perc/. A megadott összefüggés jellege / N^3 -ös függés/ a blokk diagram alapján következtethető az arányossági tényező kísérlettel nyert megállapítást.

A PS 16 kapcsoló használatával a futási idő rövidíthető /a pontosság rovására/.

A program használhatóságát az elmondottakból megítélhetjük. Elkészülte óta több mint száz esetben alkalmaztuk tizenkét, vagy annál kisebb rendű mátrixok diagonalizálására.

F Ü G G E L É K

JACOBI - 9 SZUBRUTIN

Szimmetrikus, valós mátrixok diagonalizálására

```

dim'comp'672''dim'a'901''dim'v'901''
index'pp'pq'qp'qq'pi'qi'iq'ip''
O'flo'l': 'one' O'flo'2': 'two' 32'flo'O': 'zero' 7'flo'l': 'zero2''
read'n'n'x'n': 'fh' O'flo'n': 'fen' finp'rho''
s0'l': 'i' zero': 'sum''
s1'i': 'j''
s2'n'x'['p'-l']+'q': 'pq' n'x'['q'-l']+'p': 'qp' PS32's3''
    finp'a'pq' a'pq': 'a'qp' O'print['100'x'p'+q]''
s3'when'p'equal'q'trn's4' zero': 'v'pq': 'v'qp''
    sum'f+'two'fx'a'pq'fx'a'pq': 'sum' use's5''
s4'one': 'v'pq''
s5'iter'q'l'n's2''iter'p'l'n's1''
    sqrt'sum': 'no' no'f+'zero2': 'nk''
    ['no'fx'rho']f/'fen'f+'two'fx'zero2': 'nv''trace''
    0': 'ind''
s6'nk'f/'fen': 'nk''trace''
s7'l': 'p' 2': 'q''
s8'n'x'['p'-l']+'p': 'pp' n'x'['p'-l']+'q': 'pq''
    n'x'['q'-l']+'p': 'qp' n'x'['q'-l']+'q': 'qq''
    ['fabs'a'pq']f-'nk''trn's17''
    l': 'ind''
    a'pp': 'v1' a'pq': 'v2' a'qq': 'v3''
    v1'f-'v3': 'tau' tau'f/'two': 'beta''trn's9''
    one': 'sigbe' use's10''
s9'0'f-'one': 'sigbe''
s10'zero2'f-['fabs'beta]''trn's11''
    0'f-'one': 'tetha' use's12''
s11'v2'fx'['0'f-'sigbe']f/['sqrt'['v2'fx'v2'f+'beta'fx'beta']]': 'tetha''
s12'tetha'f/['sqrt'['two'fx'['one'f+'sqrt'['one'f-'tetha'fx'tetha']]']']']': 'sint''
    sqrt['one'f-'sint'fx'sint']': 'cost''
    p': 'ip' l+'n'x'['p'-l]': 'pi' q': 'iq' l+'n'x'['q'-l]': 'qi''

```



```
s14'v'ip': 'vip' 'v'iq': 'viq' 'when'ip'equal'pp'trn's15' 'when'iq'equal'qq'trn's15'
  a'ip': 'aip' 'a'iq': 'aiq'
  aip'fx'cost'f-'aiq'fx'sint': 'cl'
  aip'fx'sint'f+'aiq'fx'cost': 'a'iq'
  cl': 'a'ip': 'a'pi'
s15'vip'fx'cost'f-'viq'fx'sint': 'cl'
  vip'fx'sint'f+'viq'fx'cost': 'v'iq'
  cl': 'v'ip'
  n+'ip': 'ip' 'when'ip'grt'fh'trn's16'
  n+'iq': 'iq' 'pi'+ 'l': 'pi' 'qi'+ 'l': 'qi' 'use's14'
s16'v1'fx'cost'fx'cost'f+'v3'fx'sint'fx'sint'f-'two'fx'v2'fx'sint'fx'cost': 'a'pp'
  v1'fx'sint'fx'sint'f+'v3'fx'cost'fx'cost'f+'two'fx'v2'fx'sint'fx'cost': 'a'qq'
  tau'fx'sint'fx'cost'f+'v2'fx['cost'fx'cost'f-'sint'fx'sint']': 'a'pq': 'a'qp'
s17'q'- 'l': 'qme'
  iter'p'l'qme's8'
  l': 'p' 'iter'q'l'n's8'
  when'ind'equal'l'trn's19'
s18'PS16's20' 'nv'f-'nk' 'trn's6' 'use's20'
s19'O': 'ind' 'use's7'
s20'l': 'p': 'q'
s21'n'x['q'- 'l']+'q': 'qq' 'fprt'a'qq' 'tab''0' 'print'q' 'cr' 'cr'
s22'n'x['p'- 'l']+'q': 'pq' 'fprt'v'pq' 'tab''0' 'print'['100'x'p'+ 'q'] 'cr'
  iter'p'l'n's22' 'l': 'p' 'cr' 'cr' 'cr'
  iter'q'l'n's21'
  stop''
```


IRODALOM

- [1] C.G.J.Jacobi, J.reine angew.Math., vol.30,1946,51-95
- [2] A.Ralston and H.S.Wilf,Editors,Mathematical Methods for Digital Computers,Wiley 1960,p.84
- [3] I.M.Gelfand, Lectures on Linear Algebra English Translation, Interscience,1963
- [4] H.H.Goldstone, G.J.Murray and J.Neumann, J.Assoc.Comp.Mach., vol.6,1959,p.59.
- [5] D.A.Pope and C.Tompkins, J.Assoc.Comp.Mach., vol.4, 1957,p.459.
- [6] V.N.Faddeeva,Computational Methods of Linear Algebra, English Translation, Dover Publ., 1959.
- [7] G.E.Forsythe and P.Henrici,Techn.Report No.74,Appl.Math. and Statist.Lab.,Stanford Univ., 1958.

Érkezett: 1966. dec.29.

