

ÜBER DIE THERMISCHE POLYKONDENSATION VON KALIUMMONO- UND DIAMIDOPHOSPHAT

K. KADIČ und W. WANĚK

*Forschungsinstitut für anorganische Chemie und
Chemisches Institut, Pädagogische Fakultät, Ústi nad Labem*

Eingegangen am 21. Januar 1971

Es wurde nachgewiesen, daß bei 120°C isothermale Kondensation von Kaliummonoamidophosphat nur zur Bildung des Kaliumimidodiphosphats führt. Bei der thermischen Polykondensation des Kaliumdiamidophosphates entsteht in Abhängigkeit von der Temperatur und Erwärmungsdauer ein Gemisch linearer Kalium—Diamidopolyimidophosphate. Das Kettenwachstum der Polyimidophosphate vollzieht sich hauptsächlich durch Kondensationsreaktionen des monomeren Diamidophosphats mit dessen Kondensationsprodukten. Gemeinsame Erwärmung von Kaliummonoamido- und Diamidophosphat führt zu keiner gegenseitigen Kondensationsreaktion, beide Komponenten kondensieren in solchen Gemischen selbstständig und unabhängig voneinander.

Die thermische Kondensation der Natriumamidophosphate untersuchten Klement und Mitarbeiter¹⁻⁴. Sie fanden¹ eine träge Reaktionsneigung des Monoamidophosphats zum Imidodiphosphat. Durch thermische Polykondensation des Natriumdiamidophosphats im Vakuum entstehen in Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionsdauer² Gemische linearer Diamidopolyimidophosphate



mit durchschnittlichem Polykondensationsgrad $n = 3$ (160°C); $n = 6$ (200°C); $n = 16$ (250°C); $n = 40-50$ (>250°C). In einem isothermal in Vakuum bei 160°C dargestellten Kondensationsprodukt konnte Bieberacher⁵ die Anwesenheit der Glieder der homologen Reihe $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{2n} \cdot (\text{NH})_{n-1}(\text{NH}_2)_2$ mit $n = 2$ bis 6 nachweisen. Es gelang jedoch nicht, diese Verbindungen zu isolieren⁴.

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Mechanismus der thermischen Polykondensationsreaktionen der Amidophosphate besonders in Hinblick auf die Möglichkeit ihrer gemeinsamen Reaktionen, der Einstellung von Gleichgewichten in den Kondensationssystemen mit bevorzugter Ausbildung definierter Diamidopolyimidophosphate, bzw. die Ausbildung reorganisierter Schmelzensysteme.

Über den Mechanismus und die Kinetik der thermischen Polykondensationsreaktionen der Diamidophosphate finden sich in der Literatur bisher keinerlei Angaben. Aus den über diese Reaktionen bekannten Tatsachen ist jedoch ersichtlich, daß es sich offensichtlich um Polykondensationen bifunktioneller Moleküle unter Aus-

bildung linearer Polykondensate handelt. Für die Gleichgewichtskonstante K einer solchen Polykondensation gilt

$$K = pq/(1 - p)^2, \quad (1)$$

wo q den Anteil des bei der Reaktion freigesetzten Ammoniaks und p den kondensierten Anteil des monomeren Diamidophosphats darstellen. Für p kann dann

$$p = \frac{1 + 2K/q \pm \sqrt{(1 + 4K/q)}}{2K/q} \quad (2)$$

abgeleitet werden.

Jedes Molekül des Monomers sowie auch die Moleküle der Polykondensate enthalten zwei endständige Funktionsgruppen $-\text{NH}_2$. Die Differenz $(1 - p)$ erfaßt deshalb den Anteil der einzelnen Amidgruppen und gleichzeitig den Anteil der anwesenden Monomermoleküle – des Diamidophosphats. Bei $(1 - p)$ gleich 1 ($p = 0$) trat noch keine Polykondensation ein; bei kleinem Wert dieser Differenz ($p \rightarrow 1$) ist der Kondensationsvorgang bereits weit fortgeschritten. Der Kondensationsgrad \overline{SP} ist deshalb umgekehrt proportional zum Wert dieser Differenz

$$\overline{SP} = p/(1 - p) \quad (3)$$

und damit auch zur Gleichung (2)

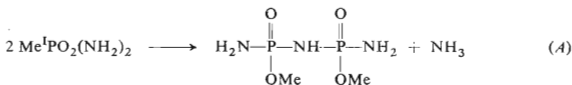
$$\overline{SP} = \frac{2K/q}{\sqrt{[(1 + 4K/q) - 1]}} \quad (4)$$

Im Vakuum ist wegen der geringen Konzentration des entstehenden Ammoniaks über dem reagierenden System der Wert des Ausdrucks $4K/q$ groß gegenüber eins. Das ermöglicht die Vereinfachung des Nenners in Gleichung (4) zu $2(K/q)^{1/2}$ und die Vereinfachung der Beziehung für den Polykondensationsgrad zu

$$\overline{SP} = \sqrt{(K/q)}. \quad (5)$$

Druckverminderung über dem System (Verkleinerung von q) sollte demnach eindeutig zur Ausbildung höheren Polykondensationsgrades führen. Neben diesen thermodynamischen Beziehungen können jedoch auch kinetische Faktoren den Verlauf der Kondensationsreaktionen stark beeinflussen.

Es sei nun die Kondensationsreaktion eines Diamidophosphats der Konzentration C_0 vorausgesetzt. Im Hinblick darauf, daß diese Reaktion



bimolekular ist (dasselbe gilt dann auch für die Reaktionen zwischen Kondensationsprodukt und Monomer, bzw. zwischen zwei Kondensationsprodukten) ist zu erwarten, daß die Reaktion nach einer kinetischen Gleichung zumindest zweiter Ordnung

$$dc/dt = k_2 c^2 \quad (6)$$

mit der Lösung

$$k_2 = 1/t(1/c - 1/c_0) \quad (7)$$

verlaufen wird.

Da für die Konzentration c

$$c = c_0(1 - p) \quad (8)$$

eingesetzt werden kann, gilt

$$k_2 = 1/t/c_0(1/(1 - p) - 1) \quad (9)$$

und für den Polykondensationsgrad ergibt sich

$$\bar{S}\bar{P} = 1/(1 - p) = \text{konst. } t + 1. \quad (10)$$

Für einen Reaktionsverlauf nach Gleichung zweiter Ordnung verändert sich demnach der Polykondensationsgrad linear mit der Zeit. Für einen Reaktionsverlauf nach Gleichung dritter Ordnung können folgende Beziehungen abgeleitet werden

$$dc/dt = k_3 c^3, \quad (11)$$

$$k_3 = 1/2t(1/c^2 - 1/c_0^2), \quad (12)$$

$$k_3 = 1/2tc_0^2(1/(1 - p)^2 - 1), \quad (13)$$

$$\bar{S}\bar{P} = (\text{konst. } t + 1)^{1/2}. \quad (14)$$

Diese Lösung besitzt jedoch nur approximativen Charakter, da die thermische Polykondensation ein System von Folgereaktionen mit bedeutend komplizierteren Beziehungen darstellt.

Für das Studium des Verlaufs der isothermalen Polykondensation kam wegen seines geringeren Reaktionsvermögens das Kaliumdiamidophosphat zur Anwendung. Im Gegensatz zur entsprechenden Natriumverbindung ist hier die thermische Polykondensation im Vakuum bei 160°C auch nach 25 Stunden noch nicht beendet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Wasserfreies Kaliummono- und Diamidophosphat wurden durch Neutralisation wäßriger Lösungen von Kaliumhydrogenamidophosphat KHPO_3NH_2 und Diamidophosphorsäure HPO_2 .

$(\text{NH}_2)_2$ mit Kaliumhydroxidlösungen, Abdampfen und Trocknen (über P_4O_{10}) bei 20°C im Vakuum dargestellt. Beide Ausgangssubstanzen wurden nach Klement und Bieberacher^{1,2} über die entsprechenden Phenylester hergestellt. Die chemische Analyse wurde nach saurer Hydrolyse durch Kochen mit 50%iger H_2SO_4 durchgeführt.

Der Gesamt-Stickstoff wurde volumetrisch mit NaOCl-Maßlösung unter dead-stop Indikation⁶, der Phosphor nach der modifizierten Lorentzchen Methode⁷ und das Kalium gravimetrisch als Kaliumtetraphenylbor⁸ bestimmt. Die Reinheit der Präparate wurde papierchromatographisch nach Bieberacher⁵ kontrolliert. Die chemischen Analysenwerte sind in Tabelle I zusammengefaßt. Die qualitativen Papierchromatogramme wurden nach Bieberacher nach der Absteigenden Methode auf Papier Whatman Nr. 1 mit Weglänge 40 cm und Entwicklungsdauer von 15—20 Stunden bei 20°C hergestellt. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgte durch Neutronenaktivierung des Phosphors auf den Chromatogrammen und Ausmessung der β -Emission des ^{32}P . Die thermische Polykondensation der wasserfreien Präparate wurde in der auf Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur durchgeführt. Die Einrichtung besteht aus dem Stahlgefäß A, das mit Woodschem Metall gefüllt und mittels einer an der Gefäßwand angebrachten elektrischen Heizspirale aufgeheizt wurde. Die konstante Temperatur dieses Heizbades wurde mittels einer Infralampe B, die durch ein in das geschmolzene Woodsche Metall eintauchendes Kontaktthermometer gesteuert wurde, mit einer Genauigkeit von $\pm 1,5^\circ\text{C}$ aufrechterhalten. Die eigentlichen Kondensationsversuche wurden in Glasampullen mit verlängertem Hals durchgeführt, die mit Vakuumschlauch über ein Vakuumeter an eine Ölpumpe angeschlossen waren. Die Verfolgung des Kondensationsverlaufs durch kontinuierliche Bestimmung des freigesetzten Ammoniaks erfolgte mittels einer in das System eingebauten Absorptionseinrichtung C. Das Ammoniak wurde in 0,1N- H_2SO_4 -Lösungen absorbiert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Ergebnisse der chromatographischen Analysen der Produkte der thermischen Polykondensation von Kaliummono- und Diamidophosphat gibt Abb. 2* wieder. Die R_F -Werte der einzelnen Produkte entsprechen den analogen Kondensationsprodukten der Natriumamidophosphate⁵. Charakteristisch ist für das Kaliumsalz nur die bei 160°C zur Darstellung chromatographisch nachweisbarer Mengen des

TABELLE I

Chemische Analysenwerte der verfolgten Verbindungen und der Zwischenprodukte

Verbindung	Gefunden			Berechnet		
	% N	% P	% K	% N	% P	% K
KHPO_3NH_2	10,11	22,42	28,77	10,37	22,93	28,94
$\text{K}_2\text{PO}_3\text{NH}_2$	8,12	17,32	45,41	8,10	17,90	45,15
$\text{HPO}_2(\text{NH}_2)_2$	28,85	32,27	—	29,18	32,26	—
$\text{KPO}_2(\text{NH}_2)_2$	20,60	22,85	29,55	20,89	23,10	29,15

* Siehe Beilage nach Seite 742.

Oligomers $n = 6$ notwendige Zeit. Während beim Natriumdiamidophosphat dieses Oligomer bereits nach 2 Stunden Erwärmung (160°C) auftritt, konnte es beim Kaliumsalz erst nach 16–18 Stunden im Kondensationsprodukt nachgewiesen werden. Das Auftreten der einzelnen Oligomere im isothermalen Kondensationsprodukt zeigen die in Tabelle II zusammengefaßten chromatographischen Analysen der in einstündigen Intervallen entnommenen Proben des Kondensationsproduktes. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Kondensation weder durch die Anwesenheit von KOH, noch durch den Druck über dem System nachweislich beeinflusst wird.

Die Chromatogramme auf Abb. 3* zeigen die Ergebnisse der chromatographischen Analyse der Kondensationsprodukte äquimolekularer Gemische von Kaliummono- und Diamidophosphat bei 162°C und 214°C . Diese gemeinsame Kondensation wurde auch bei 360°C durchgeführt, die hier entstandenen Kondensationsprodukte sind jedoch nicht mehr chromatographisch trennbar. Aus den Chromatogrammen ist ersichtlich, daß zwischen beiden Komponenten keine Reaktion eintritt. Bei 162°C erfolgt lediglich Polykondensation des Diamidophosphats, während das Monoamidophosphat unverändert bleibt. Bei 214°C kondensierte das Diamidophosphat zu Diamidophosphat-Oligomeren mit $n > 6$ und das Monoamidophosphat ging teilweise in das Imididophosphat über. Ähnliche Ergebnisse ergeben auch Versuche mit anderen Gemischen beider Verbindungen (Mol. Verhältnis Mono : Di = 1 : 0,8 und 1 : 3,5).

TABELLE II

Zeitabhängigkeit des Auftretens der einzelnen Oligomere bei der thermischen Polykondensation des Kaliumdiamidophosphats (160°C , 5 Torr)

n Probe	Kondensationsdauer, Std.		
	A	B	C
2	2	2	2
3	4	4	3
4	5	5	5
5	16	12	16
6	18	16	18

TABELLE III

Quantitative Auswertung der Chromatogramme der Kondensationsprodukte des Kaliumdiamidophosphats (170°C , 5 Torr, Probe B 22 Stunden, Probe C 30 Stunden)

n Probe	Gehalt der einzelnen Oligomere, %	
	B	C
1	30,4	18,1
2	27,0	23,5
3	8,9	6,3
4	6,0	3,8
5	1,3	12,6
6	2,8	10,1
>6	23,5	25,5

* Siehe Beilage nach Seite 742.

Den kinetischen Verlauf der Polykondensation des Kaliumdiamidophosphates als Funktion des freigesetzten Ammoniaks zeigt die Kurve auf Abb. 4. Auf der Hilfsachse (oben) ist die Zeitabhängigkeit des Auftretens der einzelnen Oligomeren (Tab. II) aufgetragen. Aus der Kurve ist ersichtlich, daß die intensivste Ammoniakfreigabe im Zeitintervall des Auftretens der Oligomere mit $n = 2, 3$, evtl. auch 4, auftritt und daß die Reaktion nicht mit der Ausbildung des Oligomers $n = 6$ beendet ist. Dies beweist auch die quantitative Auswertung der Chromatogramme zweier Kondensate (Tab. III). Offensichtlich ist die Ausbildung höherer Oligomere unter gleichzeitigem Rückgang des Monomer-Gehalts ($n = 1$) im System.

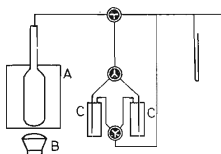


ABB. 1

Schema der Apparatur für die thermische Polykondensation in Vakuum

Der Kondensationsverlauf des Kaliumdiamidophosphats ist aus Abb. 5 und Tabelle IV ersichtlich. Im System wiegt zu Beginn eine heftige gegenseitige Reaktion der Monomermoleküle vor. Bei 160°C bleibt der Wert der Geschwindigkeitskonstante

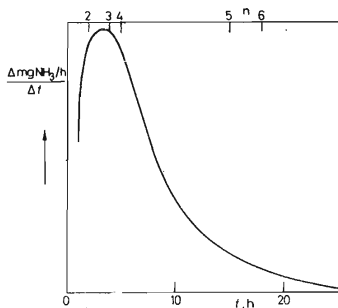


ABB. 4

Kurve der NH_3 -Freisetzung bei der thermischen Polykondensation von Kaliumdiamidophosphat (170°C , 5 Torr)

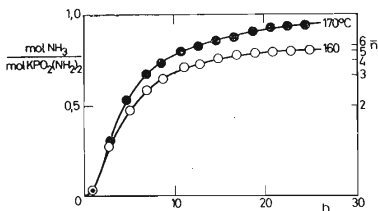
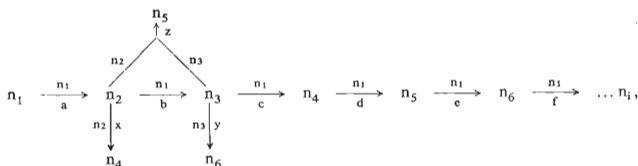


ABB. 5

Verlauf der thermischen Polykondensation von Kaliumdiamidophosphat im Vakuum (5 Torr)

K_2 während des gesamten Reaktionsverlaufs praktisch unverändert. Die Reaktion besitzt dabei Tendenz, beim Polykondensationsgrad $n = 5$ zum Stehen zu kommen. Bei 170°C lassen sich zwei deutlich verschiedene Reaktionsetappen unterscheiden. In der ersten Etappe, annähernd während der Zeit von 15–17 Stunden, verläuft die Reaktion analog wie bei 160°C , in der weiteren Phase (bis zu 25 Stunden) zeigt sie einen deutlich verschiedenen Mechanismus. Der Kondensationsverlauf wurde chromatographisch verfolgt und die erzielten Ergebnisse weisen darauf hin, daß der Reaktion bei 160°C und in der ersten Etappe bei 170°C Kondensationsreaktionen Monomer–Monomer (I) und Monomer–niedere Oligomere (II) (aus I) zu Grunde liegen. Die zweite Etappe der Reaktion bei 170°C kann bedeutend langsamer ablaufenden Kondensationsreaktionen der oligomeren Ketten (aus II) untereinander zugeschrieben werden.

Auf Grund der erzielten Ergebnisse lassen sich die Polykondensationsreaktionen des Kaliumdiamidophosphats qualitativ schematisch darstellen:



n_1 bis n_i bezeichnen die einzelnen Oligomere der homologen Reihe $K_nP_nO_{2n}(NH)_{n-1} \cdot (NH_2)_2$, die Kleinbuchstaben bezeichnen die in alphabetischer Reihenfolge a b c d e f ... absinkenden Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Teilreaktionen. Die nur einen Ausschnitt der möglichen Kombinationen darstellenden – im Reaktionsschema mit den Reaktionsgeschwindigkeiten x, y, z bezeichneten Oligomer–Oligomer-Reaktionen treten (Tab. II) bei 160°C offensichtlich kaum in Erscheinung. Das läßt sich dadurch erklären, daß der Verlauf der isothermalen Polykondensationsreaktionen vor allem von der Reaktivität der Amidogruppen bestimmt wird; diese Reaktivität sinkt jedoch mit der Anzahl der am gleichen Phosphoratom gebundenen Amidogruppen (scharfer Aktivitätsabfall von $n = 1$ zu $n = 2$) und mit der Kettenlänge. Das allmähliche Abklingen der isothermal geführten Reaktion ist proportional zum allmählichen Absinken der Gesamtkonzentration der reaktionsfähigen Amidogruppen. Die quantitative Untersuchung der Reaktivität der Amidogruppen, besonders in Abhängigkeit von der Länge der homologen Ketten —P—NH—P—NH— erfordert die Reindarstellung wenigstens einiger Glieder dieser homologen Reihe.

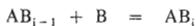
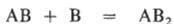
TABELLE IV

Isothermaler Verlauf der Polykondensation des Kaliumdiamidophosphats bei zwei Temperaturen im Vakuum (5 Torr) (Durchschnittliche Streuung der Werte $p = \pm 0,01$)

t Std.	160°C					170°C				
	p	$\frac{1}{(1-p)}$	k_2	$\frac{1}{(1-p)^2}$	k_3	p	$\frac{1}{(1-p)}$	k_2	$\frac{1}{(1-p)^2}$	k_3
1	0,02	0,0204	0,0204	0,0412	0,0206	0,02	0,0204	0,0204	0,0412	0,0206
3	0,27	0,3699	0,1233	0,8765	0,1461	0,31	0,4493	0,1498	1,1004	0,1834
5	0,47	0,8868	0,1774	2,5600	0,2560	0,53	1,1277	0,2255	3,5269	0,3527
7	0,59	1,4390	0,2056	4,9588	0,3535	0,68	2,1250	0,3036	8,7656	0,6261
9	0,64	1,7778	0,1975	6,7160	0,3731	0,73	2,7037	0,3004	12,7174	0,7065
11	0,71	2,4483	0,2226	10,8906	0,4950	0,80	4,0000	0,3636	24,0000	1,0909
13	0,72	2,5714	0,1978	11,7551	0,4521	0,82	4,5556	0,3504	29,8642	1,1486
15	0,74	2,8462	0,1897	13,7929	0,4598	0,84	5,2500	0,3500	38,0625	1,2688
17	0,77	3,3478	0,1969	17,9036	0,5266	0,87	6,6923	0,3937	58,1716	1,7109
19	0,78	3,5455	0,1866	19,6612	0,5174	0,92	11,5000	0,6053	155,2500	4,0855
21	0,79	3,7619	0,1791	21,6757	0,5161	0,93	13,2857	0,6327	203,0816	4,8353
23	0,79	3,7619	0,1636	21,6757	0,4712	0,93	13,2857	0,5776	203,0816	4,4148
25	0,80	4,0000	0,2000	25,0000	0,5000	0,94	15,6667	0,6267	276,7778	5,5356

ZUSAMMENFASSUNG

Die durchgeführten Versuche ergaben, daß Kaliummono- und Diamidophosphat ein den entsprechenden Natriumverbindungen analoges thermisches Polykondensationsverhalten aufweisen. Die Kondensation des Kaliumdiamidophosphats verläuft jedoch im Temperaturbereich von 160–170°C bedeutend langsamer als bei der Natriumverbindung, die einzelnen Oligomere der homologen Reihe $K_nP_nO_{2n}(NH_2)_2$ werden schrittweise und offensichtlich überwiegend durch Reaktion der bereits ausgebildeten kettenförmigen Oligomere mit Monomer (Diamidophosphat) gebildet. Bei verlängerter Reaktionszeit erfolgt mit stark verringerter Geschwindigkeit die Ausbildung höherer Oligomere durch Oligomer–Oligomer-Kondensationen. Aus dem Verlauf der Ausbildung der Oligomere kann abgeleitet werden, daß diese Polykondensationsreaktionen einer Reaktionsfolge vom Typ



Polykondensation von Kaliummono- und Diamidophosphat



ABB. 2

Chromatogramme von $K_2PO_3NH_2$ und $KPO_2(NH_2)_2$ und der Produkte ihrer thermischen Polykondensation

Bahn: I Produkt der thermischen Polykondensation von $K_2PO_3NH_2$ ($210^\circ C$, 5 Torr, 7 Tage), Fleck $(P_2O_6NH)^{4-}$; II Produkte der thermischen Polykondensation von $KPO_2(NH_2)_2$ ($170^\circ C$, 5 Torr, 18 Stunden), Flecken von unten: $PO_2(NH_2)_2^-$ ($n = 1$), $n = 2, 3, 4, 5, 6, > 6$; III $KPO_2 \cdot (NH_2)_2$; IV $K_2PO_3NH_2$; V KH_2PO_4 .

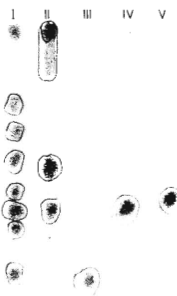


ABB. 3

Chromatogramme der Produkte der thermischen Polykondensation molarer Gemische (1 : 1) von Kaliummono- und Diamidophosphat

Bahn: I Produkte der thermischen Polykondensation von $KPO_2(NH_2)_2$ und $KPO_3 \cdot NH_2$ bei $214^\circ C$ (5 Torr, 48 Stunden), Flecken von unten: $PO_2(NH_2)_2^-$ ($n = 1$), $n = 2, PO_3NH_2^{2-}$, $n = 3, 4, 5, 6, > 6$; II Produkte siehe I bei $162^\circ C$ (5 Torr 18 Std.), Flecken von unten: $PO_3NH_2^{2-}$, $(P_2O_6NH)^{4-}$ $n > 6$; III $KPO_2(NH_2)_2$; IV $K_2PO_3NH_2$; V KH_2PO_4 .

entsprechen. Die kinetische Lösung dieses Systems ist deshalb sehr schwierig und erfordert die Kenntnis der quantitativen Verteilung der einzelnen Oligomere im Produkt⁹. Die gewonnenen Ergebnisse gestatten jedoch den Schluß, daß der Verlauf der Polykondensation der Amidophosphate und ihrer Kondensationsprodukte vor allem von der Reaktivität der Amido-Endgruppen bestimmt wird und daß die Reaktivität dieser Gruppen mit steigender Kettenlänge absinkt. Durch Kettenverlängerung verlieren die Diamidoimidopolyphosphatmoleküle allmählich ihren bifunktionalen Charakter und damit auch ihre Reaktionsfähigkeit. Gegenseitige Reaktionen von Diamidoimidopolyphosphaten treten erst bei Temperaturen oberhalb 170°C nachweisbar in Erscheinung.

Es konnte nachgewiesen werden, daß unter den angeführten Versuchsbedingungen zwischen Kaliummono- und Diamidophosphat keine gegenseitigen Kondensationsreaktionen ablaufen. Die Unabhängigkeit der Polykondensation vom K : P-Verhältnis im System weist darauf hin, daß die Reaktionsprodukte nicht den Charakter reorganisierter Systeme besitzen.

Die Autoren danken Dipl.-Ing. K. Haas für die Auswertung der Radiochromatogramme.

LITERATUR

1. Klement R., Bieberacher G.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 282, 246 (1956).
2. Klement R., Bieberacher G.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 285, 74 (1956).
3. Klement R., Bär H.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 300, 221 (1959).
4. Klement R., Gassner K.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 320, 235 (1963).
5. Bieberacher G., Z. Anorg. Allgem. Chem. 285, 86 (1956).
6. Řezáč Z., Figarová M.: Z. Anal. Chem. 176, 115 (1960).
7. Spengler W.: Z. Anal. Chem. 110, 321 (1937).
8. Tomiček O.: *Kvantitativní analýsa*. Herausgegeben von Státní zdravotnické nakladatelství, Prag 1954.
9. Natta G., Mantica E.: J. Am. Chem. Soc. 74, 3152 (1952).

Übersetzt vom Autor (W. W.).